

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2014-YL-041

SİLİCENE SENSÖRLER: TEORİK ARAŞTIRMA

Özlem ARSLANALP

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Ethem AKTÜRK

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Özlem ARSLANALP tarafından hazırlanan Silicene Sensörler: Teorik Araştırma başlıklı tez, 29.08.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan :	Prof. Dr. Cesur Ekiz	Adnan Menderes Üniv.	
Üye :	Doç. Dr. Gökhan Gökoğlu	Karabük Üniv.	
Üye :	Doç. Dr. Ethem Aktürk	Adnan Menderes Üniv.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun sayılı kararıyla .../.../2014 tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN
Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

29.08.2014

Özlem ARSLANALP

ÖZET**SİLİCENE SENSÖRLER: TEORİK ARAŞTIRMA**

Özlem ARSLANALP

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ethem AKTÜRK
2014, 57 sayfa

Silikon 'un iki boyutlu bal peteği yapısı olarak adlandırılan Silicene daha önce rapor edildiği gibi manyetik olmayan yarımetaldir. Silicene, ters örgü uzayında K ve K' simetri noktalarında Fermi seviyesi etrafında doğrusal dağılım nedeniyle kütleli Dirac fermiyonlarına sahiptir. Bunun bir sonucu olarak, yük taşıyıcıların titreme hareketi, Klein Tünellemesi, yüksek mobilite yük taşıyıcıları, ambipolar etki ve anormal Kuantum Hall etkisi Silicene 'de gözlemlenebilir. Silicene yapısı sp^2 - sp^3 hibritleşmesi nedeniyle düzlemsel geometrisi kararlı değildir. Bu yüzden 0.44 \AA bükülme parametresi ile bükülmüş balpeteği formu kararlıdır [1]. Grafen ile karşılaştırıldığında zayıf π bağları Silicene'in metallerle kuvvetli bağ yapabilir. Bu yüzden Silicene'in elektronik ve manyetik özellikleri ekatom tutunması ile modifiye edilebilir.

Bu tezde, Ag_n tutunmuş ve saf Silicene 'in elektronik ve manyetik özellikleri incelendi. Ayrıca Pt tutunmuş ve katılanmış Silicene yüzeyi incelendi. Son olarak Pt tutunmuş ve katılanmış yüzeyin C, H, O atomları ve CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 molekülleri ile etkileşimleri detaylı bir şekilde incelendi. Bir çok çalışmalar arasında Silicene yüzeyine tutunmuş Ag atomu ile ilgili hiçbir çalışmayla karşılaşılmadı. Gümüş ve Platin atomları, antibakteriyel aktiviteye, ısısız kararlılığa ve yüksek katalitik özelliğe sahiplerdir. Bu yüzden Pt ve Ag 'nin Silicene yüzeyi ile etkileşimlerini araştırmak önemlidir. Biz inanıyoruz ki, bizim sonuçlarımız Silicene ile gümüş ve platin atomlarının etkileşmesinin temel işleyişini anlamada çok önemlidir.

Anahtar Sözcükler

YFT (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi), Silicene, Sensör.

ABSTRACT**Silicene Sensors: Theoretical Investigations**

Özlem ARSLANALP

M.Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Doç. Dr. Ethem AKTÜRK

2014, 57 pages

Two dimensional hexagonal structure of silicon, namely, silicene is nonmagnetic semimetal as reported previously. Silicene has massless Dirac Fermions due to linear dispersion around Fermi level at symmetric point K and K' in the reciprocal lattice. As a result, trembling motion of charge carriers, Klein Tunneling, high mobility of charge carriers, ambipolar effect, and anomalous quantum Hall effect can be observed in silicene. The silicene structure is not stable in planar geometry due to mixed sp^2 - sp^3 hybridization, so its stable form is a buckled honeycomb structure with 0.44 Å buckling [1]. Due to weaker π coupling compared to graphene, silicene is able to form strong bonds with metal atoms. Therefore, electronic and magnetic properties of silicene can be modified through adatom adsorption.

In this thesis, we investigate the atomic and electronic properties of bare, Ag_n ($n=1-3$) adsorbed silicene structure in view of first principles calculations. Also, we investigate the atomic and electronic properties of Pt substitution and adsorption on silicene. After that interaction of Pt adsorbed and substituted on Silicene with C, H, O atoms and CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2 molecules is examined in detail. Among the several studies, we haven't encountered any study investigating the silver (Ag) adsorption on silicene sheet in detail. Silver atoms and Platinum atom have high degree of antimicrobial activity, thermal stability as well as high catalytic property. So it is important to examine the electronic changes in silicene upon interaction with Ag and Pt. We believe that our results are crucial for understanding the fundamental process of interaction between silver and silicene at atomic scale.

Key Words

DFT (Density Functional Theory), Silicene, Sensors.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve önerileriyle beni yönlendiren, her koşulda destekleyici ve teşvik edici olan danışmanım Sayın Doç. Dr. Ethem AKTÜRK 'e tüm hoşgörü ve iyi niyeti için teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardım ve katkıları ile çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan ve kullandığımız bilgisayar programlarının işleyişinde yardımcı olan Araş. Gör. Fatih ERSAN 'a ve Araş. Gör. Yelda KADIOĞLU 'na teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda yardım ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Gökhan GÖKOĞLU 'na (Karabük Üniversitesi) teşekkürlerimi sunarım.

Bu araştırmada yer alan nümerik hesaplamalar yapmamı sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi 'ne (TRUBA Kaynaklarında) teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Özlem ARSLANALP

İÇİNDEKİLER

KABUL ONAY SAYFASI	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE METOT	3
2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	3
2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	3
2.1.2. The Kohn-Sham Denklemleri	4
2.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	8
2.1.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)	9
2.1.5. Hellmann-Feynman Teoremi	9
2.1.6. Düzlem Dalga Metodu	11
2.1.7. Sanki Potansiyel Yöntemi	12
2.1.8. Varyasyon İlkesi	13
2.1.9. Atomların ve Moleküllerin Yüzeğe Tutunması	14
2.1.10. Teorik Modelleme	15
3. SİLİSEN SENSÖRLER	17
3.1. Gaz Sensörleri	18
3.2. Atomik Yapılar	18
3.2.1. Tek Tabakalı Yapılar	18
3.2.2. Silicene'in Birim Hücre Modellemesi	19
3.3. Örgü Sabitinin Belirlenmesi	19
3.3.1. E_{kesme} Parametresinin Belirlenmesi	20
3.3.2. Düzlem Dalga Çözümü için k değerlerinin Belirlenmesi	20
3.3.3. Silicene	21
4. SİLİSEN'İN FARKLI ATOMLAR İLE ETKİLEŞMELERİ	25
4.1. Ag, Ag ₂ ve Ag ₃ ekatom ve nanokümlerin Silicene'e Tutunması	25
4.1.1. Hesaplama Tekniği	25
4.1.2. Atomik Yapılar ve Elektronik Özellikler	25
4.2. Platin Atomunun Silicene'e Tutunması ve Katılanması	29

4.2.1. Pt ile Modifiye Edilmiş Silicene 'in Yüksek Hassasiyetli Molekül Sensörü	33
4.2.1.1. Hesaplama Tekniği	33
4.2.1.2. Çeşitli Atom ve Moleküllerin Pt Tutunmuş Silicene Yüzeyi ile Etkileşmesi	35
4.2.1.3. Çeşitli Atom ve Moleküllerin Pt Katkılanmış Silicene Yüzeyi ile Etkileşmesi	40
5. SONUÇ	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER DİZİNİ

YFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
$n(r)$	elektron yoğunluğu
$V_d(r)$	dış potansiyel
$\psi(r)$	Dalga Fonksiyonu
$E[n(r)]$	Enerji Fonksiyoneli
GEY	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
V_{dt}	Değiş-dokuş Potansiyeli
PWSCF	Düzlem Dalga Öz Uyumlu Alan
SCF	Öz Uyumlu Alan
E_F	Fermi Enerjisi
HF	Hartree Fock
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Toplam enerjiyi kendini doğrulama metodunu (SCF) kullanarak hesaplayan programın akış şeması	7
Şekil 2.2	Belirli bir kesme yarıçapında gerçek ve sanki dalga fonksiyonu ve potansiyeli.	13
Şekil 3.1	İki boyulu periyodik yapının, birim hücrede bulunan A ve B atomlarının gösterimi.	19
Şekil 3.2	İki boyutlu Silicene'in toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi	20
Şekil 3.3	Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi	21
Şekil 3.4	İki boyutlu Silicene'in toplam enerjisinin k nokta sayılarına göre değişimi	22
Şekil 3.5	İki boyutlu 4×4 Silicene'in Bant Grafiği ve Durum Yoğunluğu	22
Şekil 3.6	4×4 Silicene'in geometrik yapısının ve tutunma kısımlarının gösterimi. Hekzagonal yapının ortasındaki durum boşluk durumu (H), üst atomun üzerindeki durum tepe durumu (T), alt atomun üzerindeki durum alt tepe durumu (V), iki atomun arasındaki durum köprü durumu (B) olarak gösterilmiştir. . .	23
Şekil 4.1	Silicene'in ve Ag_n +Silicene'in yapıları, bağlanma enerjileri ve bağ uzunlukları.	30
Şekil 4.2	Silicene'in ve Ag_n +Silicene'in bant grafikleri ve atomlar arasında yük alışverişleri.	30
Şekil 4.3	Silicene'in ve Ag_n +Silicene'in durum yoğunlukları	31
Şekil 4.4	Pt tutunmuş ve katkılanmış Silicene'in kararlı durumları . . .	33
Şekil 4.5	Pt tutunmuş ve katkılanmış Silicene'in Bant ve Dos grafikleri	33
Şekil 4.6	C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ atom ve moleküllerin (Silicene+Pt) tutunmuş yüzeyi ile etkileşmesi sonucu enerjistik olarak minimum olan durumları, bağ uzunluğu ve yapısal gösterimi.	38
Şekil 4.7	C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ atom ve moleküllerin (Silicene+Pt) katkılanmış yüzeyi ile etkileşmesi sonucu enerjistik olarak minimum olan durumları, bağ uzunluğu ve yapısal gösterimi.	39
Şekil 4.8	(Silicene+Pt) yüzeyine tutunmuş C, O, H, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , O ₂ atom ve moleküllerin bant grafikleri	41
Şekil 4.9	(Silicene+Pt) tutunmuş yüzeyine C, O, H, CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , O ₂ atom ve moleküllerin bant grafikleri.	42
Şekil 4.10	Silicene+Pt (Pt tutunması) yapısı, sırasıyla C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin durum yoğunluğu grafikleri	43

Şekil 4.11	Silicene+Pt (Pt katkılanması) yapısı, sırasıyla C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin durum yoğunluğu grafikleri	44
Şekil 4.12	Silicene+Pt (Pt tutunması) yapısı sırasıyla C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin yük transferleri	45
Şekil 4.13	Silicene+Pt (Pt katkılanması) yapısı sırasıyla C, CH ₄ , CO ₂ , H, H ₂ , O, O ₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin yük transferleri	46

1. GİRİŞ

Elektronik cihazların boyutlarının giderek küçülmesi, nanoteknoloji ve nanobilimin araştırılmasını sağlamaktadır. Birçok teorik metotlar yalıtkanlar, yarıiletken ve iletken yüzeylerin atomik yapısını, elektronik yapısını ve kimyasal bağ yapısını belirlemek için kullanılmaktadır.

Üç boyuttan iki boyuta indikçe kuantum etkilerinin ortaya çıkması ile atom gruplarının üç boyutta sahip olmadığı özellikler ortaya çıkmaya başlar. Bu değişim nanoyapıların, elektrik manyetik ve iletkenlik gibi kendilerine özgü özelliklerinin olması sayesinde birçok alanda araştırma konusu haline gelmiştir. Bu araştırmaların ilerletilmesi ve atomik boyutlarda yapıların anlaşılması gerekmektedir.

Silicene, Silikon 'un elektronik cihazların alt yapısını oluşturmasından dolayı bu yapı son zamanlarda oldukça ilgi uyandırmıştır. Silicene 'nin elektronik özelliklerinden ileriki aşamalarda daha ayrıntılı değinilecektir. Silicene 'in özelliklerinden biri de etkin olarak, elektronlar ışık hızının $\sim 10^6$ m/s (fermi hızına kıyasla) kütsüz Dirac fermiyonları gibi davranırlar.

Bu tez çalışmasında iki boyutlu nano yüzey olan Silicene 'nin elektrik, manyetik ve atomik özelliklerinin yanısıra, bu yapının $Ag_n (n = 1, 3)$ atomu ve nanokümelere ile etkileşmesi sonucu manyetik, yapısal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda Silicene yüzeyin yarımetal bant yapısının Ag ekleyerek metal, Ag_2 ekleyerek yarı iletken ve Ag_3 ekleyerek ise metal bant yapısına dönüştüğü gözlemlendi.

Ayrıca Silicene 'e Pt tutunması ve katkılanması ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Silicene 'e Pt tutunması ile yarıiletken elektronik özellik sergilerken, Pt katkılanması sonucu yarıiletken özelliği yerini metale bırakmıştır. Pt katkılanması ve tutunması ile farklı elektronik özellikler sergilemiştir. Bu durumda Silicene

yüzeyine farklı atom ya da molekül tutunması sistemin farklı elektronik özellikler kazanabileceğini göstermektedir.

Pt'nin katalitik özelliğinin Silicene üzerindeki etkilerini anlamak amacıyla bu oluşturulan yapının C, H, O atomları ve CH₄, CO₂, O₂, H₂ molekülleri ile etkileşmeleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem Hohenberg-Kohn [2] ve Kohn-Sham [3] teoremlerine dayanır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durumundaki kuantum mekaniksel özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. YFT 'de temel değişken olarak bir sistemin temel durum elektron yoğunluğu ile sistemi tanımlayarak sistemin kuantum mekaniksel özelliklerini bulmaya çalışmaktadır. Bu bölümde hesaplamalarda kullanılan yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelleri anlatılacaktır.

2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı bir sistemin toplam dalga fonksiyonu, tüm elektronların koordinatları (r_i), çekirdeklerin koordinatları (R_j) ve spin (s) olmak üzere pek çok parametrenin fonksiyonu olan kompleks bir ifadedir.

$$H\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n, s) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_n, s) \quad (2.1.1)$$

Burada $R = R_i$ iyon koordinat kümesi gösterirken, $r = r_i$ sistemdeki tüm elektronların koordinat kümesini göstermektedir. Bu denklemi tam olarak çözmek mümkün değildir ancak yaklaşım yapılarak çözülebilir. İlk yapılan yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [4].

Born-Oppenheimer'ın temelini oluşturduğu bu yaklaşımda, çekirdeğin kütesinin elektronlardan çok daha büyük olduğu ve çekirdeğin elektronlara göre daha yavaş hareket ettiği kabul edilir. Bunun sonucu olarak, çekirdeği klasik bir parçacık gibi düşünüp tüm parçacıkların Schrödinger denklemi çözmek yerine

iyonları diziliminden ortaya çıkan potansiyelde hareket eden elektronlar için için Schrödinger denklemini çözmek yeterli olacaktır. Sistemin toplam dalga fonksiyonu iyonları tanımlayan bir dalga fonksiyonuyla iyonik pozisyonlara yalnızca parametrik olarak bağlı elektronlar için tanımlanan dalga fonksiyonun çarpımı biçiminde yazılabilir;

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(R) \psi_R(r) \quad (2.1.2)$$

Bu yaklaşım altında iyonik dalga fonksiyonu için Schrödinger dalga denklemi,

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + E(R) \right) = \epsilon \chi(R) \quad (2.1.3)$$

olarak yazılabilir [5]. Burada M_i i. iyonun kütlesi ve $E(R)$ ise iyonların sabir bir \mathbf{R} konfigürasyonunda, elektronik sistemin taban durum enerjisine karşılık gelen Born-Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Bu yaklaşım, katılarda titreşim modlarının hesaplanması için iyi bir yaklaşımdır [6].

2.1.2. The Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham (KS) yaklaşımı etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu, etkileşmeyen bir sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul eder [2]. Kohn-Sham toplam enerjiyi (E) elektron yoğunluğunun $n(\mathbf{r})$ bir fonksiyoneli olarak ifade eder. Taban durum yoğunluğunu etkileşmeyen sistem $\psi_i(\mathbf{r})$ için KS orbitalleri üzerinden toplam olarak tanımlanır.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.4)$$

ve dalga fonksiyonları ortogondir.

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.1.5)$$

Bu problemi çözmek için varyasyon metodundan yararlanılır. Toplam enerji ;

$$E[n] = \min_{\psi|n} \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.1.6)$$

$E[n]$ fonksiyonelinin yoğunluğa bağlı olarak minimize edilmesi sonucu çok elektronlu sistemlerin taban durum enerjisi elde edilir. Toplam elektron sayısı (N),

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad (2.1.7)$$

eşitliği ile verilir. Eğer Hamiltoniyeni H_0 homojen elektron gazı ve dış potansiyel V_d olmak üzere iki terime ayırırsak Hamiltoniyen;

$$H = H_0 + V_d(\mathbf{r}) \quad (2.1.8)$$

yazılır. Eğer Eşitlik 2.1.4 ve 2.1.5 birleştirilirse;

$$E[n] = \min_{\psi|n} \left[\langle \psi | H_0 | \psi \rangle + \int d^3r V_d n(\mathbf{r}) \right] \quad (2.1.9)$$

elde edilir. Eşitlik 2.1.9' deki 2. terim sabit olduğundan dolayı ayrı yazılabilir [7].

$$E[n] = F[n] + \int d^3r V_d n(\mathbf{r}) \quad (2.1.10)$$

$$F[n] = \min_{\psi|n} [\langle \psi | H_0 | \psi \rangle] \quad (2.1.11)$$

Etkileşen elektronlu sistemleri çözmek için taban durum yoğunluğu etkileşmeyen elektronların taban durum yoğunluğu ile ifade edilir. Hamiltoniyen genel kinetik enerji operatörüne ve etkin bir yerel potansiyele sahip olacak şekilde seçilir. Bu durumda $E[n]$ iki terim içerir. Bunlardan ilk terim kinetik enerjiyi, ikinci terim ise dış potansiyeli V_d ifade eder.

$$E[n] = T[n] + \int d^3r V_d n(\mathbf{r}) \quad (2.1.12)$$

Enerjinin yoğunluğa bağlı varyasyonu aşağıdaki gibidir,

$$\frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})} + V_d(\mathbf{r}) = \lambda n(\mathbf{r}) \quad (2.1.13)$$

burada λ Lagrange çarpanı, toplam elektron sayısını (N) vermek için yoğunluğu kısıtlayan bir parametredir. Yukarıdaki eşitliği daha açık bir şekilde ifade edersek;

$$E[n] = T[n] + E_H[n] + E_{di}[n] + \int d\mathbf{r} V_d n(\mathbf{r}) \quad (2.1.14)$$

$$T[n] = -\frac{\hbar^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.1.15)$$

Hartree enerjisi olan ikinci terim elektron bulutunun elektrostatik etkileşmelerini içerir.

$$E_H[n(r)] = -\frac{e^2}{2m} \sum_i \psi_i^* \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.16)$$

Aşağıdaki gibi varyasyonel işlemler yapıldığında;

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}')} = \psi_i(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (2.1.17)$$

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.18)$$

$$\frac{\delta E_H}{\delta \psi_r^*} = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.19)$$

elde edilen denklem;

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{dt}(n) + V_d(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \sum \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.1.20)$$

şeklindedir. Üçüncü terim olan değiş-tokuş enerjisi;

$$V_{dt}(n) = \frac{\delta E_{dt}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.1.21)$$

Eşitlik 2.1.18' te Lagrange çarpanı her iki tarafı ψ_{k^*} ile çarparak bulunur.

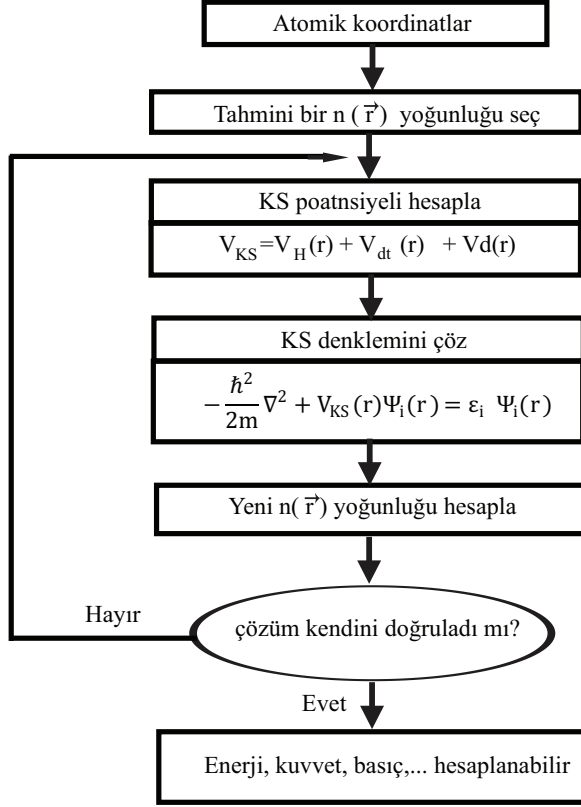
$$\lambda_{ij} = \int \psi_{k^*} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(r) + V_{dt}(n) + V_d(r) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.22)$$

KS denklemi Lagrange çarpan metodunu kullanılarak Schrödinger benzeri denkleme dönüşür.

$$(H_{KS} - \varepsilon_i) \psi_i(r) = 0 \quad (2.1.23)$$

$\lambda_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon_j$ ise KS operatörü H_{KS} olarak tanımlanır.

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{dt}(n) + V_d(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.1.24)$$



Şekil 2.1. Toplam enerjiyi kendini doğrulama metodunu (SCF) kullanarak hesaplayan programın akış şeması

Bu KS denklemleri herhangi bir yaklaşımdan bağımsız olan fonksiyonel V_{dt} biliniyorsa, etkileşen sistem için taban durum yoğunluğu ve enerjisinin bulunmasını sağlar.

2.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

KS denklemleri Ragleigh-Ritz varyasyon ilkesinden türetilmiştir. KS denklemlerinde değiş-tokuş ve kolerasyon enerjisi varken HF denklemlerinde sadece değiş-tokuş enerjisi vardır. Yerel yoğunluk yaklaşımı değiş-tokuş korelasyon enerjisi sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır [8, 9]. Yerel enerji terimi elektron yoğunluğu $n(r)$ olarak varsayılan durumda enerji yoğunluğu, bu değer in integrasyonu ile elde edilir.

$$E_{dt}[n(r)] = \int \epsilon_{dt}(n(r)) n(r) dr \quad (2.1.25)$$

$$\frac{\delta E_{dt}}{\delta n(r)} = \mu_{xdt}[n(r)] = \left(\epsilon_{dt}(n) + n \frac{d\epsilon_{dt}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)} \quad (2.1.26)$$

Kolerasyon kısmı için tam değerler mevcuttur ve Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperley ve Alder tarafından verilmiştir.

$$\epsilon_{dt}(n) = -0.9164/r_b - 0.2846 / (1 + 1.0529\sqrt{r_b} + 0.3334r_s), r_b \geq 1 \quad (2.1.27)$$

$$\epsilon_{dt}(n) = -0.9164/r_b - 0.00960 + 0.00622 \ln r_b - 0.0232r_s + 0.0040r_b \ln r_b, r_b \leq 1 \quad (2.1.28)$$

Burada r_b bohr yarıçapıdır. İlk terim HF değiş-tokuş katkısı, ikinci terim kolerasyon enerjisidir. YYY yaklaşımında sınırlamalar vardır. İlki yoğunluğun homojen olmamasını içermiyor. İkincisi yerel olmayan değiş-tokuş ve kolerasyon enerjilerini hesaba katmıyor. Son olarak; kolerasyon fonksiyoneli nedeniyle, güçlü yerel kolerasyon oluşturulamaz. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) bu sınırlamaların üstesinden gelebilir. YYY bazı sistemleri tanımlamada yeterli

olmadığından diğer bir yaklaşım olan GEY yaklaşımının geliştirilmesine imkan sağlamıştır.

2.1.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)'dan farklı olarak yoğunluk gradientinin büyüklüğünün $|\nabla n|$ fonksiyonelinin kullanılmasıdır. Bu durumda elektron yoğunluğundaki homojensizliği daha iyi tanımlamıştır. Fonksiyonel, genelleştirilmiş bir form olarak;

$$E_{dt} = \int n(r) \varepsilon_{dt}[n(r)] dr = \int n(r) \varepsilon[n(r)] F_{dt}[n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r), \dots] dr \quad (2.1.29)$$

şeklinde yazılır. Burada F_{dt} fonksiyonu geliştirme faktörüdür.

$$E_{dt} = \int A_{dt}[n] n(r^{4/3}) dr + \int C_x[n] |\nabla n(r)|^2 / n(r)^{4/3} dr \quad (2.1.30)$$

Bu denklem uzayda yavaş değişen yoğunluklar için geçerlidir. İzotropi durumunda değiş-tokuş ve kolerasyon enerjilerini karşılamak için normalizasyon koşulları dikkate alınır. Bu yöntem bir çok grup tarafından tanıtılmıştır. Bu gruplar sırasıyla, 1986 [10,11] ve 1991 [12]'de Perdew ve Wang [13], Becke, Lee, Yang ve Parr [14] ve sonra Perdew, Burke ve Enzerhof [15,16] 'dur.

2.1.5. Hellmann-Feynman Teoremi

Toplam enerjinin herhangi bir iyon koordinatına bağlı birinci türevi orada bulunan iyonun üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_\lambda = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (2.1.31)$$

λ iyon koordinatına bağlı KS Hamiltoniyeni $H(\lambda)$ olan bir sistemde $H(\lambda)$ 'nın özvektörü $|\psi(\lambda)\rangle$ ve özdeğeri $E(\lambda)$ 'dir.

$$H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \quad (2.1.32)$$

$|\psi(\lambda)\rangle$ normalize ise, bu durumda;

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1 \quad (2.1.33)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.1.34)$$

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle \quad (2.1.35)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \left| H(\lambda) \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| H(\lambda) \right| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.1.36)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (2.1.37)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + E(\lambda) \left[\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \right] \quad (2.1.38)$$

Burada normalizasyon koşulları doğrultusunda,

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1$$

ve

$$\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \left| \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle = 0$$

olur. Eşitlik 2.1.38'deki köşeli parantez içindeki terim yok olur ve Hellman Feynman teoremi elde edilir [17, 18].

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.1.39)$$

Sonuç olarak, enerjinin birinci türevi Hamiltoniyenin beklenen değerine eşittir. Böylece öncelikle kuvvetler belirlenerek Kohn-Sham dalga fonksiyonu ψ bulunur. Burada dalga fonksiyonun birinci türevini hesaplamaya gerek yoktur [19, 20].

2.1.6. Düzlem Dalga Metodu

Düzlem dalga metodu periyodik katların incelenmesi için ideal bir yöntemdir. Bloch Teoremi periyodik örgülerde periyodik potansiyele izin verir ve bu potansiyel yük yoğunluğunda da aynı periyodikliği gösterir. Aynı zamanda düzlem dalga kristallerin periyodikliğini de yansıtır. Bu durum açık bir şekilde düzlem dalga baz setlerini, rastgele seçilmiş düzlem dalgaları genişletmek için kullanılmasını önerir. Bloch Teoremini kullanarak dalga fonksiyonu, periyodik dalga fonksiyonu ile periyodikliği sağlayacak bir katsayı çarpımı ile yazılır.

$$\psi_{lk}(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_l(\mathbf{r}) \quad (2.1.40)$$

Burada \mathbf{k} birinci Brillion bölgesindeki vektördür. Periyodik olarak tekrarlanan dalga fonksiyonu düzlem dalgaların seti olarak aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$f_l(r) = \sum_G C_{l,G} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.1.41)$$

\mathbf{G} ters örgü vektörü ve elektronik dalga fonksiyonu açılımı;

$$\psi_{lk}(r) = \sum_G C_{l,G} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.1.42)$$

\mathbf{q} dalga vektörü ile tanımlanan düzlem dalga kinetik enerjisi;

$$E_q = \frac{\hbar^2 |q^2|}{2m} \quad (2.1.43)$$

gibidir. Pratik olarak Eşitlik 2.1.42 kullanılan düzlem dalgaların sayısı, $k + G$ en geniş dalga vektörü ile tanımlanır. Bu kinetik enerji kesme değerine

$$E_{kesme} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{kesme}^2$$

eşdeğerdir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < G_{kesme} \quad (2.1.44)$$

Bunun anlamı sadece düzlem dalga değil kinetik enerjinin maksimum E_{kesme} değerinden küçük olmalıdır.

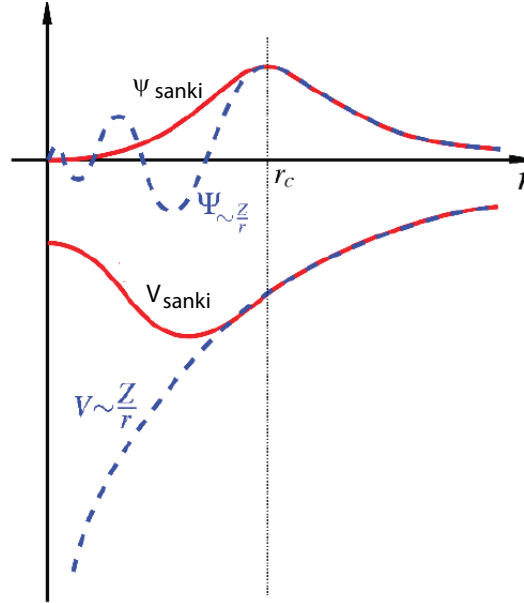
2.1.7. Sanki Potansiyel Yöntemi

İletkenlik elektronları dalga fonksiyonları genellikle iyon merkezlerinden uzakta düzgün, fakat iyon civarında karmaşık bir düğüm yapısına sahiptir. İyon merkezinden uzakta iletkenlik elektronlarına etkiyen potansiyel enerji zayıftır. Tek pozitif yüklü iyonun Coulomb potansiyeli diğer iletkenlik elektronlarının perdeleme etkisiyle oldukça zayıf kalır. Bu dış bölgede iletkenlik eletron dalga fonksiyonları düzlem dalga gibi düzgün değışirler [21].

1960'dan bu yana sanki potansiyel katıhal fiziğinde iyi bir yöntem olarak kullanılır. Sanki potansiyel verilen bir yarıçap, bu kor yarıçapı olarak da bilinen r_c 'yi alınarak gerçek potansiyel gibi üretilir. Kesme yarıçapı ötesinde gerçek dalga fonksiyonu ile uyumlu olmalıdır. Ayrıca çekirdeğe yakın bölge dışındaki yük yoğunluklarının da özdeş olması gerekmektedir. Bu yüzden çekirdeğe yakın elektron bölgesi dışında gerçek dalga fonsiyonun karesi ile sanki potansiyelinin genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu norm-koruma olarak bilinir.

Bir materyalin özellikleri atomun elektronları tarafından belirlenir. Örneğin; atom numarası 14 olan silisyum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ dir. Bu dağılımda $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlar iç bölge elektronları, $3s^2 3p^2$ yörüngesinde bulunan elektronlar ise değerlik(valans) elektronlarıdır. Sanki potansiyelinin temel açıklaması Şekil2.2' deki gibidir [22].

İç bölge elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine lokalize olurken değerlik elektronları bağı katılır. Çekirdekle iç bölge elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir. Hesaplamalara iç bölge elektronların dahil edilmesi genellikle düşünülmez. Materyalin özelliklerini belirlemek için iyonik potansiyel ve iç bölge elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coloumb iyonik potansiyel yerine geçen sanki potansiyel kullanılır. İç bölge elektronları çekirdeğin potansiyeline dahil edildiğinden dolayı bir kristalin



Şekil 2.2. Belirli bir kesme yarıçapında gerçek ve sanki dalga fonksiyonu ve potansiyeli.

elektronik özelliklerinin belirlenmesinde iyon korlarının hiçbir etkisi yoktur. Bu özelliklerinin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir.

2.1.8. Varyasyon İlkesi

Rayleigh-Ritz varyasyonel ilkesi, normalize edilmiş dalga fonksiyonlarına karşılık gelen taban durum enerjisinin Hamiltoniyenin beklenen değerine eşit yada büyük olduğunu ifade eder. Eğer bu enerji taban durum enerjisine eşit ise dalga fonksiyonu da sistemin taban durum dalga fonksiyonudur. Diğer bir deyişle taban durum enerjisinden daha düşük enerji değerlerine karşılık gelen normalize dalga fonksiyonlarının bulunması olası değildir. Rayleigh-Ritz varyasyonel prensibi öz-uyumlu eşitliklerin çözümü için yöntem önerir. Elektron enerji problemlerinde bu yöntem taban durum enerjisi E_0 ve taban durum dalga fonksiyonunu ψ_0 elde etmek için kullanılır. Çok elektronlu dalga fonksiyonunun bulunmasında taban durumunun beklenen değeri

$$\tilde{E} = \min \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.1.45)$$

Burada $\tilde{\Psi}$ 'nin antisimetrik ve normalizasyon koşulları ile sınırlıdır. Eğer enerji herhangi keyfi varyasyonuna göre sabit ise dalga fonksiyonu $\delta\tilde{\Psi}$

$$\delta\tilde{E} = 0 \quad (2.1.46)$$

sonra dalga fonksiyonu hamiltoniyenin öz fonksiyonudur.

$$H\tilde{\Psi} = \tilde{E}\tilde{\Psi} \quad (2.1.47)$$

ve en düşük özdeğer, \tilde{E}_0 sistemin gerçek taban durum enerjisi için üst sınır değeri;

$$\tilde{E}_0 \geq E_0 \quad (2.1.48)$$

Eğer tahmini iki tane $\tilde{\Psi}_1$ ve $\tilde{\Psi}_2$ varsa, bu tahmini değer Hamiltoniyenin en düşük beklenen değeri taban durum dalga fonksiyonuna yakın olmalıdır. Rayleigh-Ritz varyasyon metodunun direkt uygulaması, sistemde elektron sayısı ile orantılı dalga fonksiyonunun minimizasyonunu içerir [23].

2.1.9. Atomların ve Moleküllerin Yüzeğe Tutunması

Atom ya da molekül yüzeğe çarptığı zaman yüzeğe çarpan atom veya molekül enerji kaybetmeksizin yüzeğden yansıtılabilir ya da yüzeğdeki atomları uyararak enerji kaybedebilirler. Bu durumda, eğer molekül enerjisinin yalnızca küçük bir miktarını kaybederse ve yüzeğe bağlı duruma gelemese yüzeğden inelastik olarak yansıtılabilir. Diğer taraftan molekül yüzeğe etkin olarak bağlanmak için yeterli enerji kaybederek yüzeğe tutunabilir. Bu durum katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeğindeki konsantrasyon değişimine yol açar. Bu olaya tutunma (tutunma) denir. Konsantrasyonun artışı haline pozitif tutunma, azalması haline negatif tutunma denir. Katı yüzeğinde tutunan ve konsantrasyonu artmış olan maddeye tutunan (adsorplanan/adsorben), atom ya da molekülü tutan katıya tutucu

(adsorplayıcı/adsorbent), ve yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına salınım (desorpsiyon) adı verilir [24]. Tutunma olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Walls kuvvetlerinden ileri gelir. Tutunmanın tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal tutunma olarak ikiye ayrılır [25].

Fiziksel tutunma durumunda, yüzeye tutunan molekül, oldukça zayıf Van der Walls tipi bağlarla yüzeye bağlanır. Bu tip bağlar ekatom (adatom) veya tersi olacak şekilde herhangi bir yük transferi içermezler. Fiziksel tutunma tersinir olup, proses çok çabuk gerçekleşir. Fiziksel tutunmaya, asal gazların ve metanın tutunmasını örnek olarak verebiliriz. Sıcaklık arttıkça fiziksel tutunma genellikle azalmaktadır [26].

Kimyasal tutunma, kimyasal bağların oluşumunu içerir. Yüzey ve yüzeye tutunmuş molekül arasında bir yük transferi olması durumunda yüzey ile oldukça kuvvetli bir bağ yaratılır ve molekülün kimyasal olarak yüzeye tutunduğu söylenebilir. Kimyasal tutunmanın en uç örneği, çok sayıdaki elektronların yüzeye tutunan molekülden ayrılıp en yakın atomda kaldığı zaman ortaya çıkar (bunun terside olabilir.). Bu sırada yüzey ile molekül arasında saf iyonik bağ oluşur [26].

Kimyasal tutunmada yüzey ile yüzeye tutunan molekül arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan olay tersine çevrilmez. Bu tür tutunmada sıcaklık arttıkça tutunma hızının da arttığı tespit edilmiştir [26].

2.1.10. Teorik Modelleme

Bir yüzeyin teknolojik olarak kullanım alanlarını belirlemek için iki parametre iyi bilinmelidir. Bunlar, yüzeyin atomik ve elektronik yapısıdır. Böyle sistemlerin atomik ve elektronik yapılarını farklı açılarda incelemek için çok sayıda deneysel teknik gerekmektedir. Deneysel teknikler, araştırmacılara zaman ve maliyet açısından oldukça büyük zorluklar çıkarmaktadır. Ayrıca malzemenin hazırlanması

gibi, deneysel olarak yapılacak işlemler apayrı bir düzen gerektirmektedir. Bu bakış açısıyla, yüzeylerin teorik olarak incelenmesi, yüzey fiziğinde çok önemli bir rol oynar. Bir sistemi teorik olarak modelleyebilmek için, sistemle ilgili iki temel bilgiye ihtiyacımız vardır;

- 1) Yüzeyin yapısal gösterimi
- 2) Sistemdeki elektron ve çekirdeklerin birbirleriyle olan etkin etkileşimleri

Bu iki bilgiye sahip olduğumuz taktirde herhangi bir yüzeyin tüm yapısal ve elektronik durumları deney yapmaya gerek kalmadan çözümlenebiliriz.

Yüzeyin teorik modelleme şekillerinden biri de tekrarlanan katman yapısı (Süper hücre geometrisi) 'dir. Teorik modelleme ile ilgili literatürde görülen çoğu çalışmalar süper hücre (supercell) geometrisine göre yapılmıştır. Bu teknik, düzlem dalgalar ve üç-boyutlu periyodik sınır koşullarının uygulanabileceği yüzeyin yapay periyodikliğine izin verir.

Bu hücreye periyodik sınır koşulları uygulandığı zaman bu etki her biri sonlu kalınlıkta ve birbirinden sonlu boşluk bölgeleri ile ayrılmış yüzey dilimlerin sonsuz yığılmından oluşan bir sistemle tanımlanabilir. Eğer boşluk tabakaları yeterince genişse komşu dilimlerin yüzeyleri birbiri ile etkileşmez. Bu durumda yüzeyler izole edilmiş yüzey gibi davranmaz.

3. SİLİSEN SENSÖRLER

Grafen, karbon nanotüpleri gibi diğer önemli karbon bazlı malzemelerin ortaya çıkmasına neden olan balpeteği şeklinde iki boyutlu düzlemsel tabakadır. Grafen gibi iki boyutlu (2B) yapılar, ortam koşulları altında kararlı olmasından [27] ve onun yük taşıyıcılarının kütsüz Dirac fermiyonları gibi davrandığından [28] dolayı nanoteknoloji de en önemli malzemelerden biri haline gelmiştir. Brillouin bölgesinde K noktası etrafında lineer olan enerji dispersiyon ilişkisi, bu konik bölgede elektronların davranışlarını açıklar. Bu Dirac fermiyonları kütsüz olarak bilinir. K noktasındaki lineer bölgede bu parçacığın etkin kütsesi sıfıra yaklaştığını Novoselov [29] ve grubu deneysel olarak göstermiştir. Çalışmasında gösterdiği yüksek elektron hareketliliği ve oda sıcaklığında çok düşük direnç gibi çarpıcı özellikleri olması nedeniyle bir çok yeni uygulama olanağı sağlamıştır [30–32].

Silikon, karbon ile periyodik tablonun aynı sütununda olması aynı özellikleri taşıyıp taşımadığı sorusunu beraberinde getirdi [33]. Elektronik cihazların altyapısında önemli rol oynayan Silikon(Si), iki boyutlu yapısı olan Silicene 'nin sentezinden sonra malzeme bilimi bilim adamlarının dikkatini çekmeye başlamıştır [34]. Silikon tabanlı kristal malzemelerin sentezlenmesinde kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde mevcut yarı iletkenler ile uygulama yolu açar.

Silikon 'un allotroplarından olan Silicene uzun zaman teorik olarak çalışıldı. 1994 yılında K. Takeda, vd. tarafından Silisyum (Si) ve Germenyum (Ge)'un 2B 'li yapıları çalışılmış ve buna iki boyutlu aromatik aşama adını vermişlerdir. Çalışmalarında yerel yoğunluk fonksiyonu hesaplama metodunu kullanarak örgü sabiti $3,885 \text{ \AA}$, bağ uzunluğunu $2,247 \text{ \AA}$ olarak elde etmişlerdir [35]. Periyodik cetvelde IV. grup elementlerinin atomları arasındaki mesafe kısa olması 2B 'lu yapıların olabirliğini sunmuştur. 2009 yılında Cahangirov vd. 'nin yaptıkları çalışmada düzlemsel (planar), düşük (low) ve yüksek (high) bükülmelere (buckled)

bakılmıştır. Sonucunda ise Si ve Ge 'un buckling (bükülme) uzunluğu 2Å olan yüksek bükülme durumunda bulk yapısına yönelimi olduğu görülmüştür. Bundan dolayı düşük bükülme (low-buckled) yapısının kararlı olduğunu gösterilmiştir.

3.1. Gaz Sensörleri

Silicene 'in küçük boyutları dış etkenlere karşı hassastır. Silicene 'e Ag atomu tutunması ile yarımetal özelliğini kaybedip metalik özellik kazanması örnek olarak verilebilir. Bunun gibi hassaslıklar sensör uygulamaları için 2B 'li Silicene' i uygun hale getirir.

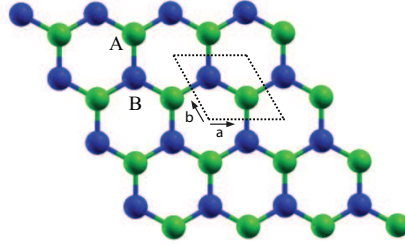
Yeni nesil gaz sensörleri karbon nanotüpler ve yarıiletken nanoteller gibi metaryellerin gelişi ile ortaya çıkmıştır. Bu metaryellerin kullanılma nedeni, tutunan gas molekülleri sayesinde yük taşıyıcı kontrasyonunda saptanabilir verilere neden olabilir. Silicene 'e molekül ya da atom tutunması ile yük taşıyıcılarının konsantrasyonu, sistemin iletkenlik özelliklerinin değişimine neden olabilir [36].

Silicene 'in gaz sensörü olarak kullanılabilirliği söz konusu ancak araştırmaların daha iyi algılanması dahil tüm süreçlerin anlaşılması gereklidir. Bu tezin büyük bir bölümü ekatom ve moleküller ile Silicene arasındaki etkileşiminin kuramsal oluşturulması ile ilgilidir.

3.2. Atomik Yapılar

3.2.1. Tek Tabakalı Yapılar

İki boyutlu bal peteği yapısındaki Silicene Şekil 3.1'de kesikli çizgilerle gösterilen ilkel hücrenin iki boyutta tekrarlanması ile oluşur. Üç boyutlu sistemlerde ise z yönünde diğer eksenlere dik bir eksen eklenmesi gerekir. Sistemin tanımlanması için a, b ve c ters örgü vektörleri gösterilir. c, iki tabaka arasındaki kristal aralığına karar verir. Hesaplarımızda bu değer iki tabaka arası etkileşimleri minimuma



Şekil 3.1. İki boyulu periyodik yapının, birim hücrede bulunan A ve B atomlarının gösterimi.

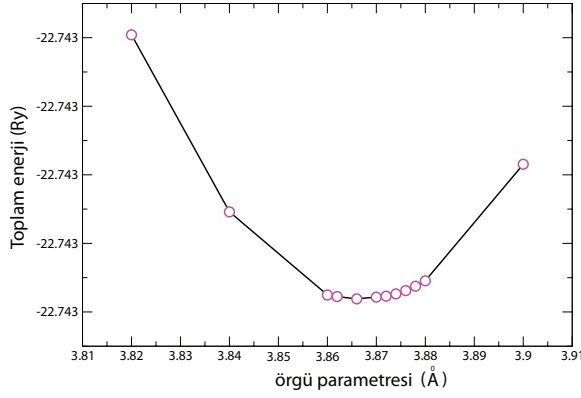
indirmek için yeterli büyüklükte alınmıştır. Bir bükülme olduğunda ilkel hücrede bulunan iki atom olan A ve B atomu aynı z-düzleminde değildir.

3.2.2. Silicene'in Birim Hücre Modellemesi

Sistemleri tanımlayan sonsuz sayıda düzlem dalga baz setleri vardır. Ancak sistemi tanımlayan uygun sayıda düzlem dalga baz setlerini bularak hesaplama süresi azaltılabilir. Bunun için aşağıdaki parametreleri belirlemek gerekir.

3.3. Örgü Sabitinin Belirlenmesi

Silicene bal peteği yapısının birim hücre modellemesi yapılırken, öncelikle literatür çalışması yapılmıştır. Bu yapının örgü sabiti $a = 3.83 \text{ \AA}$, en yakın Si atomları arası uzaklık ise $d = 2.25 \text{ \AA}$ ve bükülme miktarı $\Delta z = 0.44 \text{ \AA}$ teorik olarak Çıracı vd. tarafından elde edilmiştir [37]. Bu örgü sabitinin altında bir değerden başlanıp belirli değerler ile arttırılarak, sistemin taban durumundaki minimum toplam enerjisini veren k sayıları ve E_{kesme} değeri aranmıştır. Bu işlem için her bir



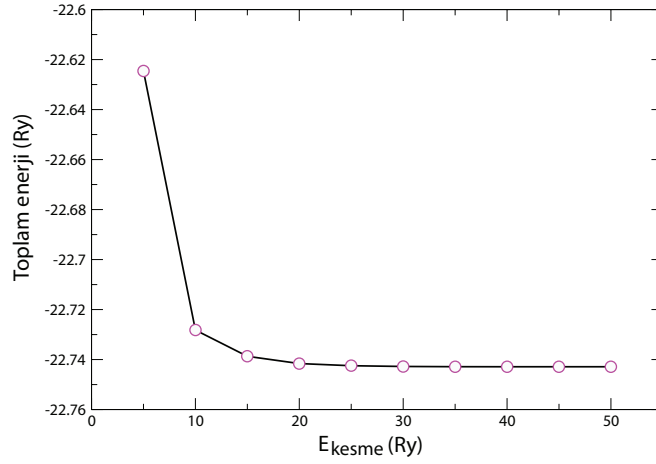
Şekil 3.2. İki boyutlu Silicene'in toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi örgü sabiti değeri için toplam enerjisi hesaplanmış, toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.

3.3.1. E_{kesme} Parametresinin Belirlenmesi

En uygun kesme enerjisi parametresini belirlemek için E_{kesme} değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler birim hücre kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda sistemin örgü sabiti $a=3.866 \text{ \AA}$ ve k nokta seti $(25 \times 25 \times 1)$ değerlerinde sabit tutulmuştur. Toplam enerjinin, kesme enerjisine göre değişimi Şekil 3.3 'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 25 Ry 'den sonra enerjinin sabit olduğu (değişimin ihmal edilebilir düzeyde olduğu) görülmektedir. Ancak farklı atomlar ile etkileşimleri inceleneceğinden dolayı bu değer 50 Ry olarak alınmıştır.

3.3.2. Düzlem Dalga Çözümü için k değerlerinin Belirlenmesi

Bir sistemin çözümünde kullanılacak k nokta sayısı veya düzlem dalga sayısı sonsuzdur. Ancak belirli k değerinden sonra enerjide herhangi bir değişim olmamaktadır. Bu nedenle hesaplamalarda kullanılacak olan k nokta sayısının en uygun değeri belirlenmelidir. Bunun için bir önceki aşamada bulunan örgü sabiti ($a = 3.866 \text{ \AA}$) ve kinetik enerji değeri ($E_{kesme}=50 \text{ Ry}$) alınarak, farklı k nokta setleri



Şekil 3.3. Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi

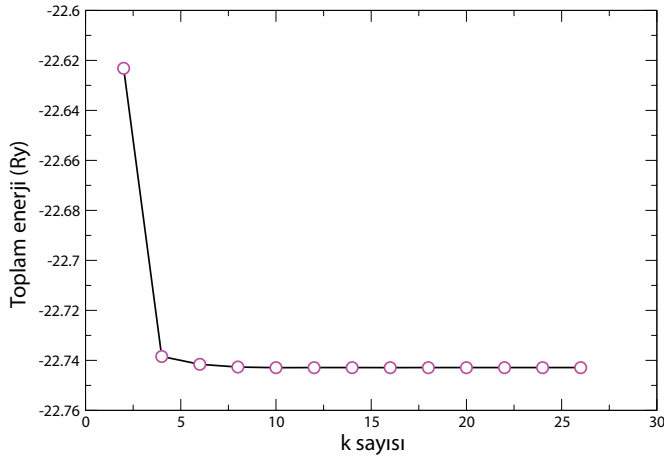
için toplam enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 3.4 'de verilmiştir.

Şekil incelendiğinde k noktasının 2 değerinden sonra ani bir düşüş gözlenmiştir. Ancak incelenecek sistemi daha iyi tanımlamak için bundan enerjinin neredeyse değişmediği $25 \times 25 \times 1$ k nokta değeri uygun olacaktır.

Sonuç olarak, yapılan bu yakınsama çalışmalarından elde edilen verilerde, örgü sabiti 3.866 \AA , kesme enerjisi 50 Ry , k noktaları $(25 \times 25 \times 1)$ ve bu değerlere karşılık gelen toplam enerji -22.7433 Ry olarak elde edilmiştir.

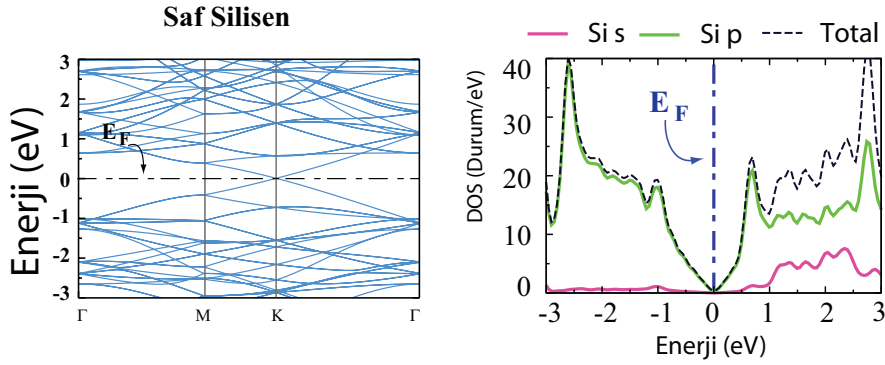
3.3.3. Silicene

Birim hücrede bulunan iki atomdan oluşan (1×1) Silicene yapısının örgü sabiti 3.886 \AA ve Si-Si bağ uzunluğu 2.275 \AA olarak bulundu. Bu parametreler bulunurken basınç ve kuvvet toleransı ve ayrıca k sayılatrı değeri minimum alındı. Ayrıca bant yapısı ve Durum Yoğunluğu (DOS, Density of State) hesaplandı. Hesaplamalarda Yoğunluk fonksiyonel teorisi ve değiş-tokuş ve kolerasyon enerjisini hesaba katmak için GEY kullanıldı.

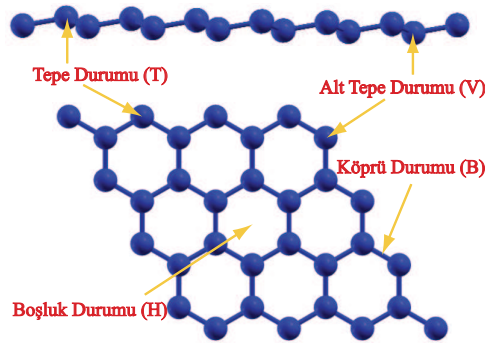


Şekil 3.4. İki boyutlu Silicene'in toplam enerjisinin k nokta sayılarına göre değişimi

Bu veriler elde edildikten sonra periyodikliğin etkisiyle ortaya çıkacak etkileşmeleri ihmal edebilecek mertebede olması amacıyla (4x4) süper hücre elde edildi. Hesaplamalar (4x4) süper hücre üzerinden yapılmıştır. Hesaplamalarda yine değiş-tokuş enerjisi iyi tanımlamak için GEY potansiyeli kullanılmış ve k noktaları değeri $9 \times 9 \times 1$ olarak alınmıştır. Bu değerler kullanılarak saf Silicene tek tabakalı yapının bant ve DOS grafikleri Şekil 3.5 'de verilmiştir. Bu bant yapısı literatürde verilen diğer sonuçlar ile benzerdir [37–39]. Ters örgüde K doğrultusunda bant



Şekil 3.5. İki boyutlu 4×4 Silicene'in Bant Grafiği ve Durum Yoğunluğu



Şekil 3.6. 4×4 Silicene'in geometrik yapısının ve tutunma kısımlarının gösterimi. Hekzagonal yapının ortasındaki durum boşluk durumu (H), üst atomun üzerindeki durum tepe durumu (T), alt atomun üzerindeki durum alt tepe durumu (V), iki atomun arasındaki durum köprü durumu (B) olarak gösterilmiştir.

aralığının olmaması tek tabakalı Silicene'in yarımetal elektronik özelliğe sahip olduğunu gösterir. Silicene'in K doğrultusunda Fermi enerjisi civarında enerjinin k 'ya lineer bağımlı olması nedeniyle elektronların Fermi hızı yaklaşık 10^6 m/s 'dir. Ayrıca Silicene $sp^2 - sp^3$ hibritleşmesi sayesinde tek tabakalı yapısı düzlemsel değildir. Bu hibritleşme sayesinde Silicene'in Grafen' den farklı olarak bükülme parametresi vardır. Bu değer yani bükülme uzunluğu 0.44 \AA 'dur [37, 38].

Yarımetal özellikteki Silicene ve Grafen gibi malzemelere dışarıdan bir elektrik alan uygulanarak bant aralığı oluşturabilir [3]. Bu durumda Silicene yarı-metal özelliğini kaybedip metalik özellik göstermeye başlar. Silicene'in yarı-metal özelliği farklı atomlar, nanokümler ya da moleküller ile etkileşimleri sonucunda değişmektedir. Dolayısıyla bu tezde elektriksel ve manyetik özelliklerin nasıl değiştiği ele alınacaktır.

Hesaplamalarda Silicene yüzeyinin üzerine gönderilen dış atomlar ya da nanokümlerin nasıl bağlandığının bulunabilmesi için dört olası durumlar Şekil 3.6 'de ele alınmıştır. Dış atomlar ya da nanokümler ile Silicene arasındaki etkileşmelere bakıldığında olası tutunma durumları ayrı ayrı incelendi ve enerjistik olarak en düşük enerjiye sahip olduğu bulundu.

4. SİLİSEN'İN FARKLI ATOMLAR İLE ETKİLEŞMELERİ

4.1. Ag, Ag₂ ve Ag₃ ekatom ve nanokümlerin Silicene'e Tutunması

4.1.1. Hesaplama Tekniği

Hesaplamalar Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) altında düzlem dalga baz setleri ile ultrasoft sanki potansiyeli kullanılarak yapılmıştır. Atomların valans durumları şöyledir; Si : $3s^23p^2$, Ag : $4d^{10}5s^1$. Değiş tokuş fonksiyoneli genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır. Bu yaklaşımı ifade eden sanki potansiyeller Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonu ile yazılmıştır [15, 16]. Nümerik hesaplamalar Quantum Espresso yazılımı kullanılarak yürütülmektedir. Silicene'in öz uyumlu alan potansiyelleri ve toplam enerji hesaplamalarında Brillouin Bölgesi $9 \times 9 \times 1$ k nokta sayısı ile örneklendirilmiştir [40].

Düzlem dalga baz setleri $\hbar^2 |k + G|^2 / 2m = 50$ Ry kinetik kesme enerjisi ile ayarlanır. Toplam enerji ve atomlar üzerindeki kuvvetler minimize edilirken [41], tüm atom pozisyonları ve örgü sabitleri BFGS yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. İki ardışık adımdaki enerji için yakınsama kıstası 10^{-7} Ry seçilmiş ve maksimum Hellmann-Feynman kuvveti atom başına 0.002 Ry/au 'den daha az olduğu belirlenmiştir. Birim hücre üzerindeki maksimum basınç 1 kbar 'dan daha azdır. İki Silicene tabaka arası etkileşimleri önlemek için vakum bölgesi 20 Å olarak alınmıştır. Löwdin analizi atomlar üzerindeki yükleri belirlemek için kullanılacaktır [42].

4.1.2. Atomik Yapılar ve Elektronik Özellikler

İlk olarak hesaplamalarda kullanılan Ag atomu, iki (Ag₂) ve üç (Ag₃) atomlu nano kümlerinin farklı konfigürasyonları arasından enerjistik olarak kararlı durumları

bulundu. Bu nano-kümeler kendi fiziksel özelliklerini kaybetmedi ancak bağ uzunlukları değişerek yeni bir sistem elde edildi.

Silicene'in fiziksel özelliklerinin Ag atomları ile etkilerini ortaya çıkarmak amacıyla, Silicene üzerine tek Ag tutunması, Ag₂ dimer ve Ag₃ trimer optimizasyonu incelendi. Bu veriler kapsamında Ag atomları arasındaki mesafe birbirleri arasında bağ yapmasını önlemek için yeterlidir. Bunu önlemek için çeşitli adsorbsiyon yerleri kabul edilir ve bu durumlar Şekil 4.1 'de verilir. Tutunma enerjisi;

$$E_{ads} = E_{Si+ekatom} - E_{Si} - E_{ekatom} \quad (4.1.1)$$

ile hesaplanır. Burada sırasıyla toplam sistemin enerjisi $E_{Si+ekatom}$, sadece Silicene yüzeyin enerjisi E_{Si} , Ag, Ag₂ ve Ag₃ 'ün enerjisi E_{ekatom} 'dir. Atomik yapılarının optimizasyonu sonucu oluşan yapıları, ortalama bağ uzunlukları ve buna karşılık gelen Ag, Ag₂ ve Ag₃ bağlanma enerjileri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ag atomunun tutunmasında tepe durumu , alt tepe ve köprü durumlarının tutunma enerjileri sırasıyla -1.26 eV, -1.55 eV ve -1.55 eV olarak hesaplanmıştır. Ag atomu başlangıçta alt tepe durumu(V) 'na yerleştirildiğinde, Ag atomu köprü durumu (B)'na hareket eder. Boşluk durumunda bulunan Ag atomunun alt tepe durumunda bulunan Si atomuna uzaklığı 1,379 Å ve enerjilik olarak tercih edilen olan konfigürasyon $E_{ads} = -1.90$ eV enerjili boşluk durumu belirlendi. Bu yapısal parametreler Ni ve arkadaşlarının çalışmaları ile uyum içindedir [43].

Ag-Ag dimer tutunmasında sistemin kararlı atomik pozisyonları, iki Ag atomundan biri tepe durumunda olan Si atomunun 3.277 Å yukarısında, diğeri ise boşluk durumundadır. Ayrıca alt tepe durumunda bulunan Si atomunun 1.836 Å yukarısındadır. Dimer uzunluğu 2.574 Å 'dan 2.747 Å 'ya genişler. Trimer Ag nano-kümesinin tutunmasını incelemek için, her bir Ag atomu alt tepe durumu, Si düzleminde 1,880 Å olan mesafede üçgen oluşturularak altıgen yapının ortasında (H) bulunur. Etkileşme olmadan Ag atomlarının birbirine olan

ortalama bağ uzunluğu 2.711 Å iken, 2.969 Å 'a genişledi. Ag-Ag arasında bağ uzunluğundaki genişleme Ag atomları arasında zayıf kovalent bağı sonucu Ag 'den Silicene 'e yük transferinden kaynaklanmaktadır. Tutunma sonucu Silicene'in bükülme parametresi Ag atomlarının bulunduğu bölgede farklılıklar gösterir. Ag tutulmasında ortalama değer $\Delta Z = 0.35 \text{ \AA}$, dimer Ag₂ tutunması durumunda boşluk durumunda olan Ag atomunun $\Delta Z = 0.12 \text{ \AA}$, Si tepe durumunda bulunan Ag atomu için $\Delta Z = 1.35 \text{ \AA}$ olarak ölçülmektedir. Trimer Ag₃ tutunması sonucu bükülme parametresi Ag₃ kümesinin altında $\Delta Z = 1.34 \text{ \AA}$ sonucunu verir. Bu Ag atomu üst Si atomun yerinde bulunduğu için Silicene levhanın deforme mümkün olduğu sonucuna varılabilir.

Sadece Silicene yüzeyin ve Ag tutunmuş Silicene yüzeyin elektronik bant yapıları, Ag tutunmuş durumları ve bu yapıların yük yoğunlukları Şekil 4.2 gösterilmiştir. Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi K doğrultusunda E_F seviyesinde çapraz bantlar ve bu durum grafenin bant yapısı ile benzerlik göstermektedir. Bu bant yapısı katılanma olmadığındaki Silicene'in yarımetal özellik sergilediğini gösterir. Silicene'in K noktasındaki bu doğrusal bantlardan kütleli Dirac Fermiyonları sorumludur. Genel bant yapısı önceki çalışmalar ile uyumludur [37,44]. Yük farkı ;

$$\Delta\rho = \rho_{toplam} - \rho_{Si} - \rho_{ekatom} \quad (4.1.2)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada ρ_{total} Silicene+ektomun toplam yük yoğunluğu, ρ_{Si} tek Silicene'in yük yoğunluğu, $\rho_{ekatoms}$ ise Ag, Ag₂ ya da Ag₃ 'ün yük yoğunluklarıdır. Yük yoğunlukları VESTA programı kullanılarak çizilmiştir [45]. Tüm sistemlerin yük farkı olan $\Delta\rho$ Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Şekil 4.2-(a)'da gösterildiği gibi Si atomları üzerinde yük yoğunlukları, Si atomları arasında kovalent bağ olduğunu gösterir.

Ag tutunmuş Silicene'e ait enerji bant hesapları Şekil4.2-(b)'de gösterilmiştir. Silicene yüzeyin bant yapısı ile Ag katılanmış Silicene'in bant yapısı karşılaştırılırsa dejenere bantları bölünmüş ve aşağı yaklaşık 0.35 eV kadar kaymış

olarak görüyoruz. Boş olan π^* bantları işgal edilebilir ve bozulabilir. π^* bantlarının işgali yarımetal sistemi metalleştirmesine yol açmaktadır. K noktasının doğrusal olan bantları yaklaşık -0.35 eV 'de hala bulunmaktadır. Ag atomunun bantları iletkenlik bantlarının alt kısmında ve valans bantlarının üst kısmındaki hareketi, Fermi seviyesi etrafında doğrusal geçiş bantlarında etkili değildir. Löwdin analizi yapılarak Ag atomundan Silicene'e 0.75 elektron transfer edilir. Ag-s orbitalinden 0.55 elektron ve Ag-d orbitalinden 0.20 elektron aktarılır. Bu yük transferi bantların Fermi seviyesinin altına kaymasına yol açar.

Ag dimer tutunmuş Silicene Şekil 4.2-(c)'de gösterilmiştir. Bu yapının en önemli farkı E_F seviyesi civarında doğrusal geçiş bantları 0.112 eV kadarlık bant aralığı oluşturmaktadır. Bu bant aralığı sistemi manyetik olmayan yarı iletken metaryel haline getirir. Löwdin analizi sonucunda boşluk durumundaki Ag atomundan Si atomuna 0.58 elektron ve diğer Ag atomu ile Si atomları arasında 0.42 elektron transfer edilir. Yük transferindeki bu fark Ag atomunu koordinasyon numaralarından kaynaklanmaktadır. Çünkü boşluk durumundaki Ag atomunun en yakın komşu Si atom sayısı 5 tane iken, diğer Ag atomunun en yakın komşu Si atom sayısı 4 tanedir. Bu yüzden Ag atomlarında biri diğerine göre daha fazla elektron kaybetmiştir.

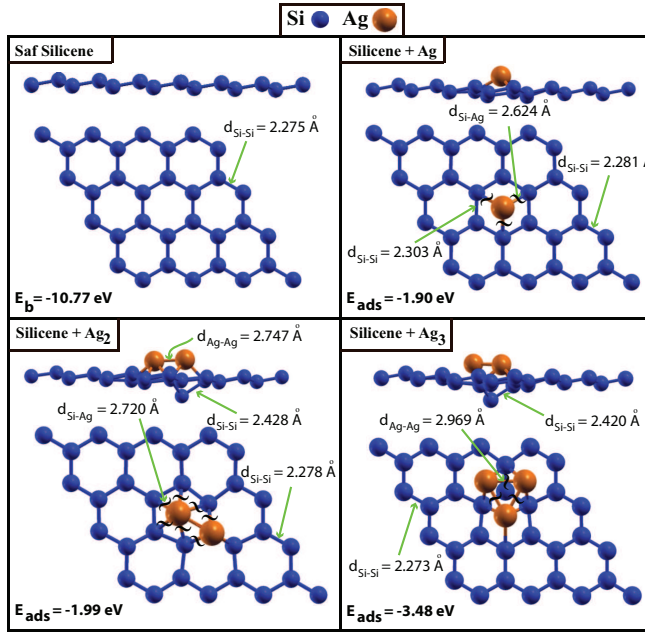
Ag_3 tutunmuş Silicene Şekil 4.2-(d) 'de gösterilmiştir. Bantların genel özellikleri Ag_2 adsorbe edilmiş bant yapısı ile benzerdir. Bantlar saf Silicene'e kıyasla 0.3 eV kadar aşağıya kaymış olarak elde edilir. Sistem aşağı kaymış bantlar nedeniyle metalik karakter gösterir. Löwdin analizinde her bir Ag atomu Silicene'e 0.50 elektron verir ve pozitif yüklü hale gelir. Bu yük transferi Ag_2 'nin yük transferine oldukça yakındır. Muhtemelen Ag_2 ve Ag_3 katkılanmış Silicene'in ΔZ 'nin büyük değerinde olmasından dolayı, Fermi seviyesindeki doğrusal bantların birbirinden ayrıldığını ve bant aralığı oluşturduğu söylenilebilir.

Silicene'in ve Ag_n tutunmuş Silicene'in durum yoğunlukları Şekil 4.3 'de sırasıyla verilmiştir. Şekil 4.3 (a) 'da görüldüğü gibi Si-p orbitali baskındır. Şekil 4.3 (b) 'de Ag-s ve Si-p orbitallerinden gelen katkı sayesinde Fermi seviyesi üzerindeki bantları işgal ettiği görülmektedir. Bu bantların kayması sistemi metal bir yapıya dönüştürür. Benzer şekilde Şekil 4.3 (c) 'de Ag-s orbitallerinde gelen katkı ile sistem yarı iletken hale gelir. Şekil 4.3 (d) 'de gösterildiği gibi dimer Ag ile hemen hemen aynı ancak farklı olarak 2 eV etrafında Ag-s ve Si-s orbitallerinden katkı görülmektedir. Bu katkılar bantları aşağı kaydırarak tekrar manyetik olmayan metalik sistem yapıldığı tahmin edilir. Ag-d orbitali tüm sistemlerde Fermi seviyesi altında katkı sağlamaktadır. Sonuç olarak; Ag atom sayısı arttıkça Silicene ile etkileşimi sonucunda bant yapılarının nasıl değiştiği incelendi. Silicene yüzeyin yarımetal bant yapısını Ag ekleyerek metal Ag_2 ekleyerek yarı iletken ve Ag_3 ekleyerek ise metal bant yapısına dönüştüğü Şekil 4.2'de gözlendi. Ag ile etkileşimi saf Silicene ile karşılaştırıldığında bantların dejenerasyonu sonucu yaklaşık 0.4 eV kadar aşağı kaydığı gözlendi. Bu durumda π^* bantları işgal edilir.

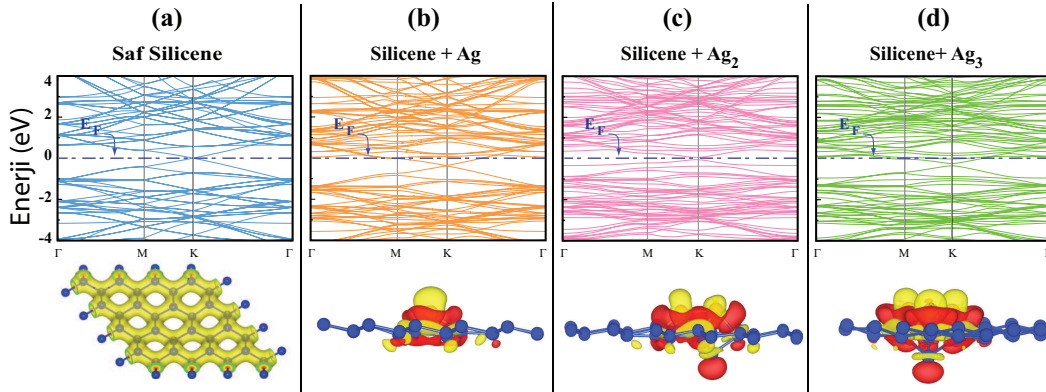
Ag_2 ve Ag_3 tutunmasında Ag-Ag arasında zayıf kovalent bağ olması bağ uzunluğunu genişletir. Ag_2 0.012 eV bant aralığı ile yarı iletken özelliğine sahipken, Ag_3 ve Ag manyetik olmayan metalik özelliğe sahiptir. Bu teorik sonuçlar ilerde mikroelektrik endüstrisinde yeni metalik ve yarı iletken malzemelerin tasarımı için yararlı olacağı düşünülmektedir.

4.2. Platin Atomunun Silicene'e Tutunması ve Katkılanması

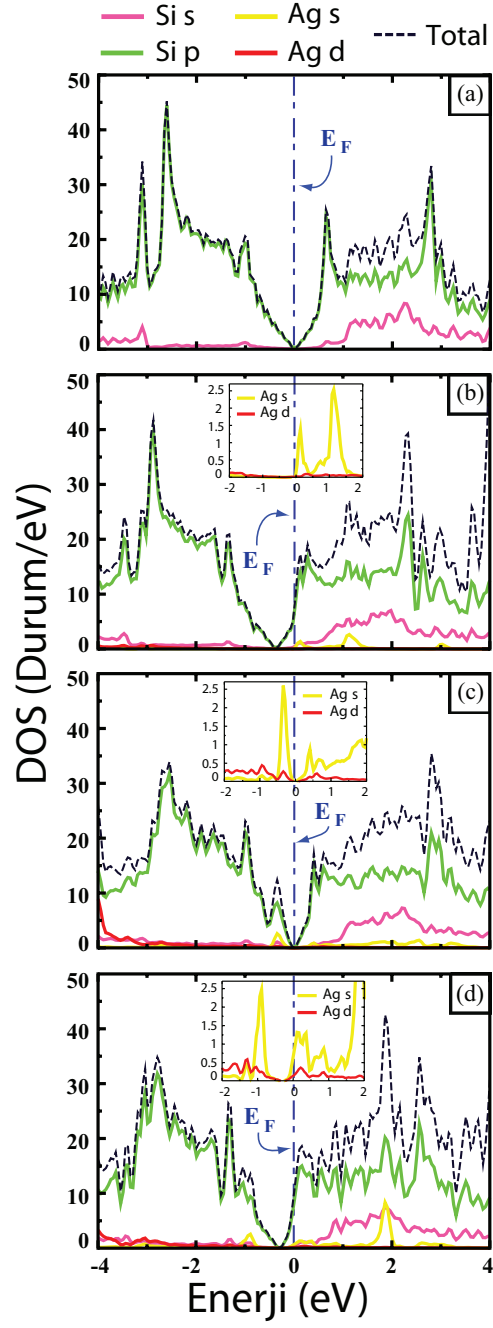
Katkılandırılmış yüzeyler elektronik özelliklerinin belirlenmesindeki kritik rollerinden dolayı yarıiletken fiziği ve uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Katkılılandırılmış yarıiletkenler yaygın olarak incelenmesine rağmen atomik boyutta bu atomların elektronik yapı üzerindeki etkileri hala anlamıyla anlaşılmamıştır [46].



Şekil 4.1. Silicene'in ve Ag_n +Silicene'in yapıları, bağlanma enerjileri ve bağ uzunlukları.



Şekil 4.2. Silicene'in ve Ag_n +Silicene'in bant grafikleri ve atomlar arasında yük alışverişleri.



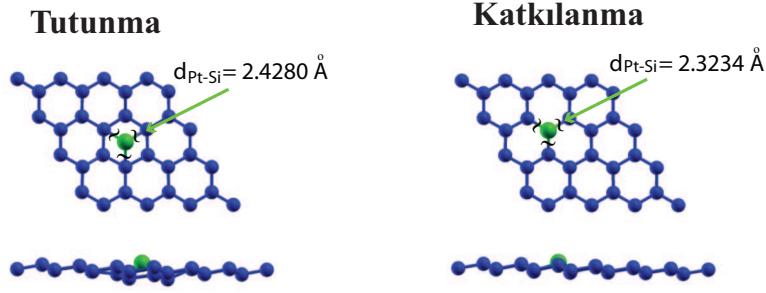
Şekil 4.3. Silicene'in ve Ag_n+Silicene'in durum yoğunlukları

Pt atomunun yüksek bir katalitik aktifliğe sahip olduğu bilinmektedir [47, 48]. Pt atomunun bu özelliğinden yola çıkılarak Silicene yüzeyine yapılan katkılama ile elektronik özellikleri incelendi. Bu katkılama iki türlü yapıldı. Birinde Pt atomu Silicene yüzeydeki herhangi bir Si atomu ile bağ yapabilecek şekilde belirtilen dört farklı durumlarda incelenerek en uygun konfigürasyon bulundu. Diğerinde ise Silicene yüzeyinde bulunan Si atomlarından biri Pt atomu ile yer değiştirilerek en uygun atomik pozisyonlar bulundu. Enerjistik olarak minimum olan durumlar Şekil 4.4 'da gösterilmiştir.

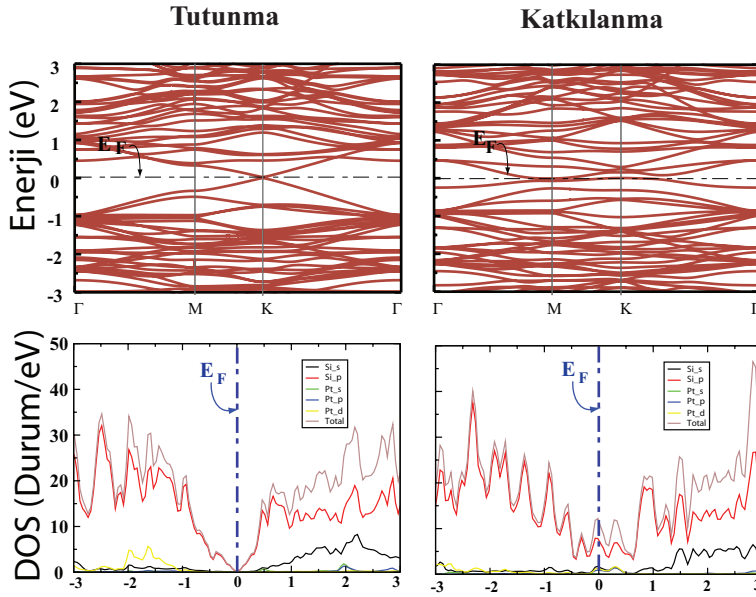
Pt tutunması sonucunda Silicene'in K ve K' doğrultusundaki sahip olduğu 0.035 eV bant aralığı ile yarı iletken bant yapısı ve durum yoğunluğu (Bkz. Şekil 4.5) görülmektedir. Fakat Pt katkılanmış Silicene yarımetalik elektronik özelliğini kaybetmiş ve sistem metalik bant yapısına sahip olmuştur. Fermi seviyesi yakınlarında oluşan bantlar birbiri içerisine kaydığından metallerin bant yapısıyla benzer özellikler sergilemektedir. Metalik bant yapısı ve oluşan yeni yapının durum yoğunluğu Şekil 4.5 'de gösterilmiştir. Pt katkılanmış Silicene'in durum yoğunluğu incelendiğinde, Fermi seviyesi etrafında elektron yoğunluğu olduğu görülmektedir. Bu durum Pt atomunun katalitik özelliğinin bir sonucudur ve Silicene'in iletkenlik özelliğini arttırmıştır.

Pt tutunmuş Silicene için; Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali almış, Pt atomunun s orbitali elektron verirken p ve d orbitali elektron almıştır. Ancak Pt katkılanmış Silicene için Si atomu için değerler aynıyken Pt atomu için bu değerler geçerli değildir. Pt tutunmuş edilmiş Silicene'den farklı olarak Pt atomun d orbitali elektron vermektedir.

Pt tutunmuş ve Pt katkılanmış Silicene sistemleri için yük yoğunluklarına bakıldığında ise her iki durum için de Si atomlarından Pt atomuna yük geçişi olduğu hesaplandı. Böylece Pt tutunmuş Silicene p-türü dopinge sahip olmuştur.



Şekil 4.4. Pt tutunmuş ve katkılanmış Silicene 'in kararlı durumları



Şekil 4.5. Pt tutunmuş ve katkılanmış Silicene'in Bant ve Dos grafikleri

Löwdin analiz sonuçları ve her iki atomun iyonizasyon enerjileri bu sonucun doğru olduğunu göstermektedir.

4.2.1. Pt ile Modifiye Edilmiş Silicene 'in Yüksek Hassasiyetli Molekül Sensörü

4.2.1.1. Hesaplama Tekniği

Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) altında düzlem dalga baz setleri ile ultrasoft sanki potansiyeli kullanılarak yapılmıştır. Atomların valans

durumları şöyledir; Si: $3s^23p^2$, Pt: $5d^9 6s^1$, C: $2s^2p^2$, O: $2s^2p^4$, H: $1s^1$. Değiş tokuş fonksiyoneli için genelleştirilmiş eğim yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımı ifade eden sanki potansiyeller Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrizasyonu ile yazılmıştır [15, 16]. Nümerik hesaplamalar Quantum Espresso yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Silicene'in öz uyumlu alan (SCF) potansiyelleri ve toplam enerji hesaplamalarında Brillouin Bölgesi $9 \times 9 \times 1$ k-noktaları sayısı kullanılmıştır. [40].

Kinetik enerji kesme parametresi $\hbar^2 |k + G|^2 / 2m = 50$ Ry olarak alınmıştır. Toplam enerji ve atomlar üzerindeki kuvvetleri minimize edilirken [41], tüm atom pozisyonları ve örgü sabitleri BFGS yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. İki ardışık adım arasındaki enerji için yakınsama kıstası 10^{-7} Ry seçilmiş ve maksimum Hellmann-Feynman kuvveti atom başına 0.002 Ry/au 'den daha az olacak şekilde ayarlanır. Birim hücre üzerindeki maksimum basınç 1 kbar 'dan aza indirgenir. İki Silicene tabakası arasında etkileşimleri önlemek için vakum bölgesi 20 Å olarak alınmıştır. Atomlar üzerindeki yükleri ve yük geçişlerini belirlemek için Löwdin analizi kullanılmıştır [42].

Tutunma ve katılanma enerjisi bu sistemler için;

$$E_{ads} = E_{sistem} - E_{Si+Pt_{1,2}} - E_{ekatoms,mol} \quad (4.2.3)$$

ile hesaplanır. Burada E_{sistem} atom ya da moleküllerle etkileşen toplam sistemin enerjisi, E_{Si+Pt_1} Silicene yüzeyine Pt tutunma sonucunda oluşan yapının enerjisi, E_{Si+Pt_2} Silicene yüzeyine Pt substitute edilmesi sonucunda oluşan yapının enerjisi, $E_{ekatoms,mol}$ ise molekül yada ekatomun enerjisidir.

Yük farkları ise,

$$\Delta\rho = \rho_{sistem} - \rho_{Si+Pt_{1,2}} - \rho_{ekatom,mol} \quad (4.2.4)$$

formülüyle hesaplanır. Burada ρ_{sistem} sistemin toplam yükü, ρ_{Si+Pt_1} Silicene yüzeyine Pt tutunma sonucunda oluşan yapının yükü, ρ_{Si+Pt_2} Silicene yüzeyine Pt substitute edilmesi sonucunda oluşan yapının yükü, $\rho_{ekatom,mol}$ ise molekül yada ekatomun yüküdür. $\Delta\rho > 0$ ise, o bölgede yük birikimi olmuştur. Eğer $\Delta\rho < 0$ azalması söz konusudur.

4.2.1.2. Çeşitli Atom ve Moleküllerin Pt Tutunmuş Silicene Yüzeyi ile Etkileşmesi

İlk olarak Pt atomuyla modifiye edilmiş Silicene 'in C atomuyla etkileşmesi ele alınmıştır. C tutunması sonucunda enerjistik olarak minimum olan bağlanma konumu Şekil 4.6 (a) 'da gösterilmektedir. C-Pt arası uzaklık 1.7805 Å ve Pt-Si arası uzaklık ise 2.5210 Å 'dur. Tutunma enerjisi -4.4659 eV değerindedir ve bu değer Pt-C arasında kuvvetli bir bağ oluştuğunu gösterir. Pt tutunmuş Silicene yapısında Si-Pt arası uzaklığı değiştirmiştir. Sistemde Fermi seviyesini kesen bantlar olduğundan oluşan yeni yapı metalik karakter sergilemektedir. Şekil 4.8 (a) 'da gösterildiği gibi Silicene'in K doğrultusundaki gibi çapraz bantlar bu sistemde de görülmektedir. Ancak K doğrultusunda Fermi seviyesinin yaklaşık 0.125 eV aşağısındadır. Dejenere olan bantlar ayrıştığından bant yapısında daha fazla bant görülmektedir. Fermi seviyesine yakın olan katkı bantları sayesinde o bölgelerde Şekil 4.10 (a) 'da olduğu gibi elektron yoğunluğu oluşmaktadır. Durum yoğunluğuna en çok katkı silikon atomunun p orbitalinden gelmektedir.

Silicene+Platin 'e tutunmuş C atomun yük farklılıklarına bakıldı. Pt ile C arasında negatif ve pozitif yükler görülmüştür. Bu durum atomlar arasında yük geçişlerinin olduğunu gösterir. Pt ve C arasında bağ oluşmuştur ve güçlü bir etkileşme de vardır.

Löwdin analiz sonuçlarına göre Si atomlarının s orbitalindeki elektronlar azalırken p orbitalindeki elektronlar artmıştır. Pt atomunun s ve d orbitallerindeki elektronlar azalırken p orbitalindeki elektronlar artmıştır. C atomunun ise s orbitalindeki

elektronlar azalırken p orbitalindeki elektronlar artmıştır. Genel olarak Si atomları elektron verirken, Pt ve C atomları elektron almıştır.

CH₄, CO₂ ve H₂ tutunma sonucunda kararlı konfigürasyon Şekil 4.6 (b), (c), (e) 'de görülmektedir. C-H, C-O ve H-H arasındaki kovalent bağ baskın olduğundan sistemin enerjisi bu bağı koparmaya yetmemiştir. Bu yüzden sistem ile CH₄ ve H₂ arasında fiziksel etkileşim söz konusudur. C-H arası uzaklık ortalama 1.1 Å civarındadır. C-O ve H-H arası uzaklıklar sırasıyla 1.1714 Å ve 0.7669 Å 'dur. CH₄, CO₂ ve H₂ tutunma enerjileri -0.0667, -1.8101 ve -0.1186 eV 'dir. Şekil 4.8 (b), (c), (e) 'de CH₄, CO₂ ve H₂ tutunması sonrası elektronik özellikleri ve sırasıyla 0.036 eV, 0.035 eV ve 0.029 eV bant aralıkları gösterilmektedir. Durum yoğunlukları ise Şekil 4.10 (b), (c), (e) 'de görülmektedir. CH₄, CO₂ ve H₂ tutunmalarında toplam durum yoğunluğuna en fazla katkı yine silikonun p orbitalindedir.

Löwdin analiz sonuçlarına göre CH₄ için; Si atomlarının s orbitalindeki elektronlar azalırken p orbitalindeki elektronlar artmıştır. Pt atomunun s orbitalindeki elektronlar azalırken p ve d orbitallerindeki elektronlar artmıştır. C atomunun ise s orbitalindeki elektronlar azalırken p orbitalindeki elektronlar artmıştır. H atomunun s orbitalindeki elektronlar ise azalmıştır. Toplam yük geçişlerinde Si ve H atomları elektron verirken, Pt ve C atomları elektron almıştır.

CO₂ için; Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Pt atomunun s orbitali elektron verirken d ve p orbitalleri elektron almaktadır. C atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali almaktadır. O atomunu ise s orbitali verirken p orbitali elektron almıştır. Sistemin genel yük geçişlerinde ise Si ve C elektron verirken Pt ve O elektron almıştır.

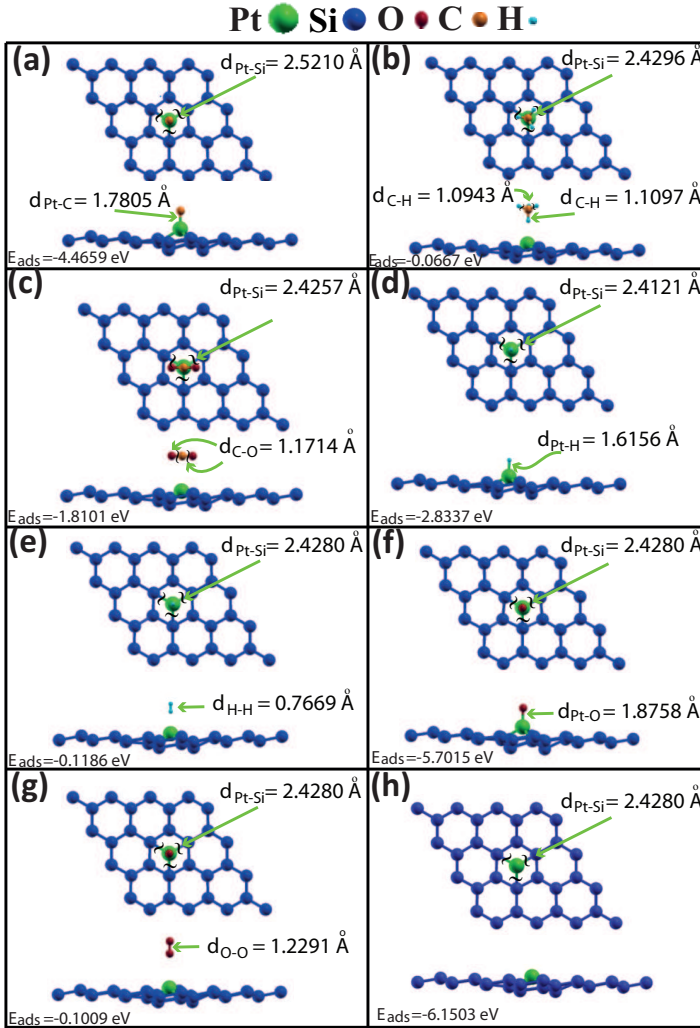
H₂ için ise; Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Pt atomunun s orbitali elektron verirken p ve d orbitali elektron almıştır. H atomlarında bir H atomu elektron alırken diğer H atomu ise elektron vermektedir.

Toplam yük geçişlerinde ise Si atomları elektron vermiş ve Pt atomu elektron almıştır. Ancak sistemde fiziksel tutunma söz konusu olduğundan Silicene+Pt ile H₂ arasında yük geçişi minimumdur. Bu yüzden H atomları arasında elektron alışverişi olmuştur.

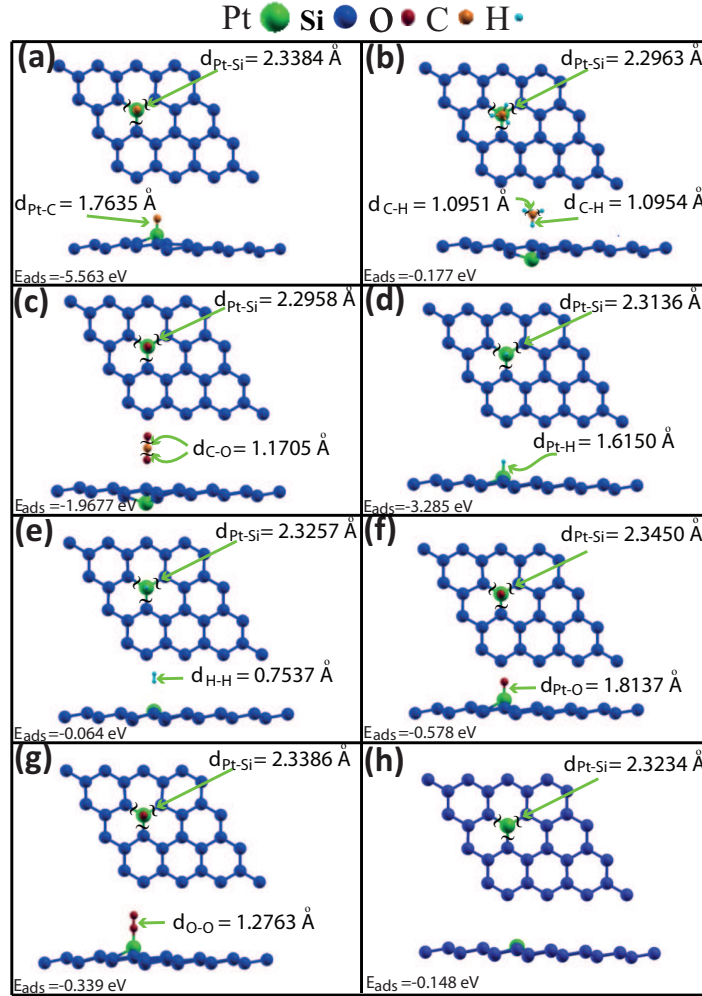
Hidrojen (H) tutunmasında oluşan atom dizilimleri Şekil 4.6 (d)' de verilmiştir. Pt-H arası bağ uzunluğu 1.6156 Å ve Pt atomuna en yakın Si atomu ile bağ uzunluğu 2.4121 Å 'dur. Silicene'e Pt tutunması sonucu 2.4280 Å olan bağ uzunluğunu küçük oranda düşürmüştür. Bu yapı Pt-H arası güçlü kovalent bağ sayesinde -2.8337 eV değerinde tutunma enerjisine sahiptir. Şekil 4.8 (d) 'de verilen bant grafiğine göre sistemde bant aralığı oluşmamaktadır. Bu durum metalik sistemlere karşılık gelmektedir. K doğrultusundaki çapraz bant yaklaşık olarak Fermi seviyesinin 0.2 eV kadar yukarısında oluşmaktadır. Ayrıca Fermi seviyesinin yakınında H atomu tutunması sonucu katkı bantı görülmektedir. Bu katkı bantı Şekil 4.10 (d)' de görüldüğü gibi Fermi seviyesi yakınında durum yoğunluğunda piklere neden olmaktadır. Durum yoğunluğuna en çok katkı Silikon atomunun p orbitalindedir.

Löwdin analizi ile Si atomunun s orbitalinde elektron yoğunluğu azalırken p orbitalinde elektron yoğunluğu artmıştır. Pt atomunun s ve d orbitali elektron yoğunluğu azalırken p orbitalinde elektron yoğunluğu artmıştır. Son olarak H atomunun s orbitali ise elektron almıştır. Toplam yük farklılıklarına bakıldığında Si elektron verirken Pt ve H elektron almıştır.

Oksijen (O) tutunması ile sistem farklı elektriksel ve manyetik özellikler kazanmıştır. C, CH₄, CO₂ ve H₂ ile manyetik karakter göstermeyen sistem O adsorbe edilmesi ile total manyetizasyon 1.91 Bohr mg/cell değerini almaktadır. Bu manyetizasyon değeri Pt-O arasındaki manyetik özellikten kaynaklanmaktadır [49, 50]. Silicene+Pt oksidasyonu spin yukarı durumu için metal, spin aşağı durumu için yarı iletkendir. Yani sistem metal bant yapısına sahiptir. Spin durumları



Şekil 4.6. C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ atom ve moleküllerin (Silicene+Pt) tutunmuş yüzeyi ile etkileşmesi sonucu enerjistik olarak minimum olan durumları, bağ uzunluğu ve yapısal gösterimi.



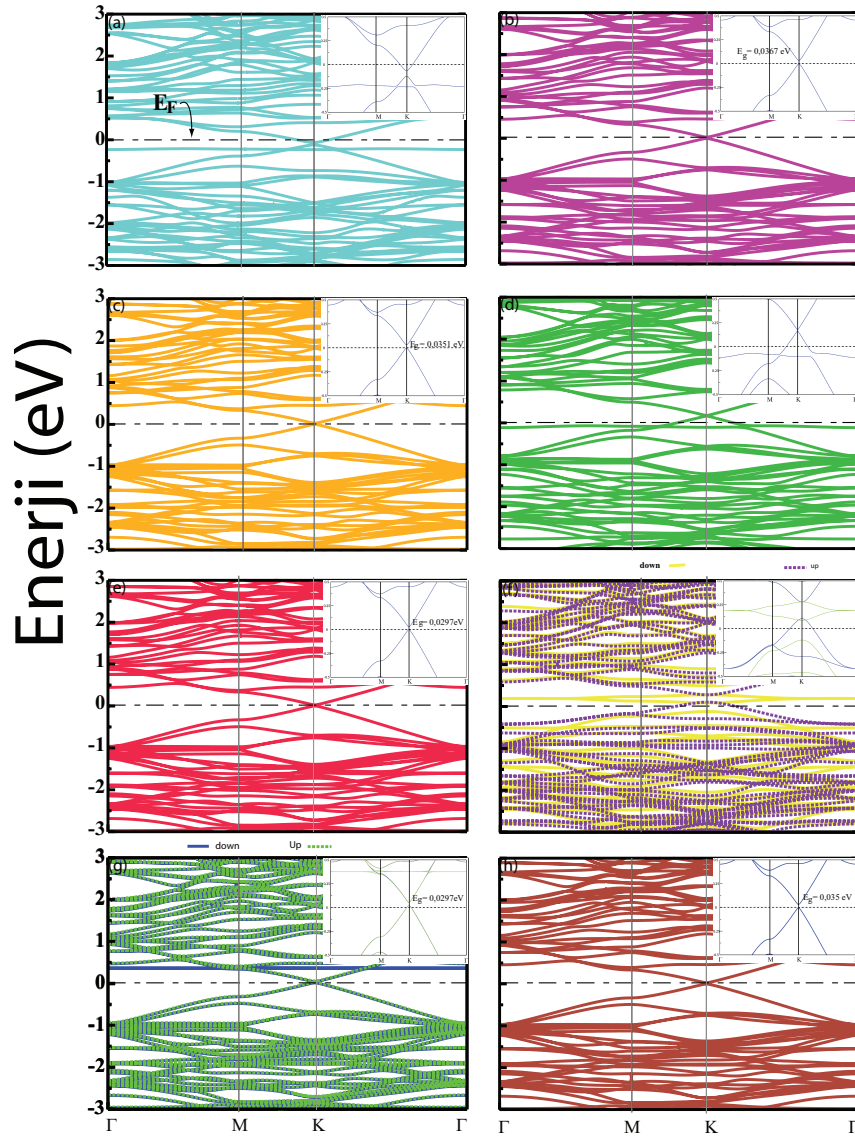
Şekil 4.7. C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ atom ve moleküllerin (Silicene+Pt) katkılanmış yüzeyi ile etkileşmesi sonucu enerjistik olarak minimum olan durumları, bağ uzunluğu ve yapısal gösterimi.

gözetilerek durum yoğunluğu grafiğine bakıldığında Şekil 4.10 (f) 'de görüldüğü gibi Fermi seviyesi etrafında katkı bantlarından gelen durum yoğunlukları O atomunun spin aşağı durumunda p orbitalinden, Si atomunun spin aşağı durumunda p orbitalinden, Pt atomunun spin aşağı durumunda d orbitalinden gelmektedir. Sistemin genelinde spin yukarı ve aşağı durumunda en çok katkı Si atomunun p orbitalinden gelmektedir.

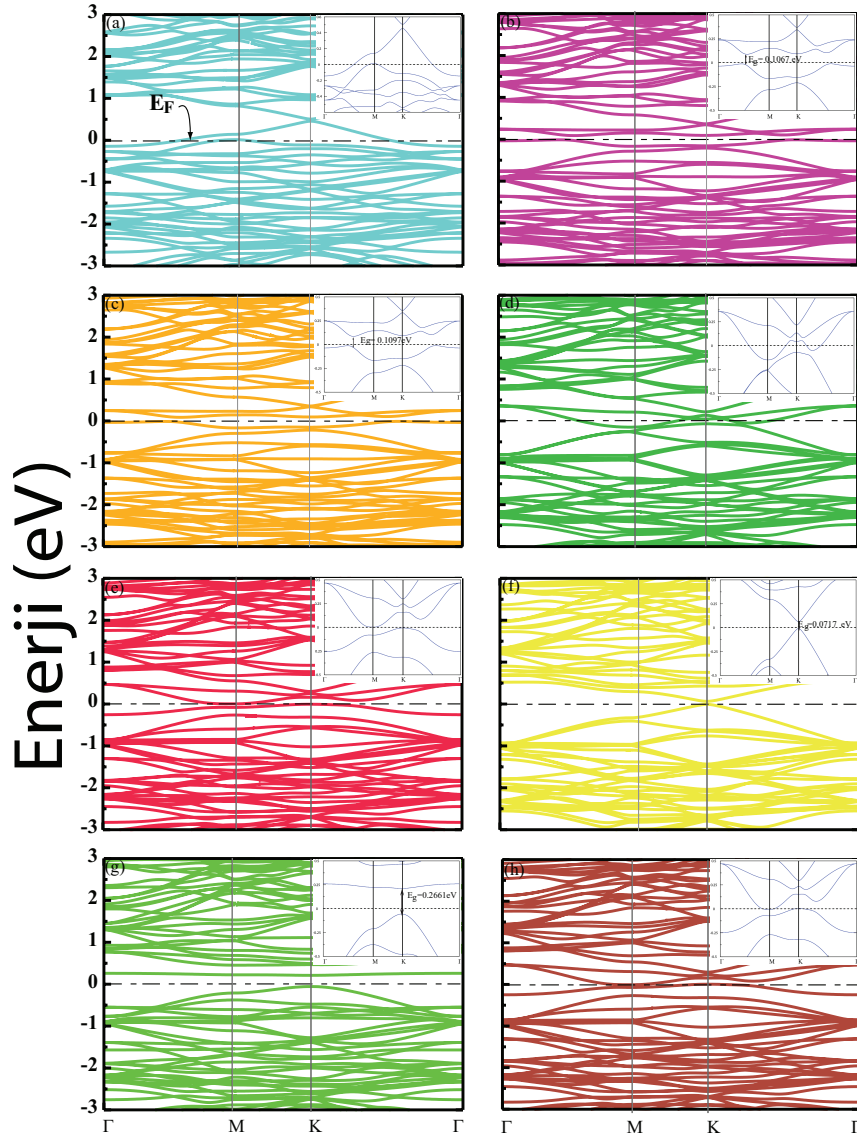
O₂ tutunması sonucunda yeni oluşan sistemin kararlı atomik pozisyonu Şekil 4.6 (g) ' de gösterilmektedir. Pt-Si arası bağ uzunluğu 2.4280 Å ve oksidasyon bağ uzunluğunu değiştirmemiştir. O-O arası uzaklık 1.2291 Å ve çok katlı kovalent bağa sahiptir. Çünkü O₂ bileşiği birden fazla ortaklaşa elektron kullanmaktadır. Sistemin manyetik özellikleri incelendiğinde toplam manyetizasyon değeri 1.98 Bohr mg/cell 'dir. Bu manyetizasyon sistemde oluşan platin dioksit yapısından kaynaklanmaktadır [49, 50]. Tutunma enerjisi -0.1009 eV 'dir. Sistemin enerjisi oksijenler arası çok katlı kovalent bağı ayıramamıştır. Bant yapıları Şekil 4.8 (g) 'de spin aşağı ve yukarı konumlarına göre çizilmiştir. Her iki spin durumu için sistem metalik karakterdedir. Dejenere olan bantlar ayrılmış ve oksijen atomundan kaynaklanan katkı bantları oluşmuştur. Durum yoğunluğu grafiğinde Şekil 4.10 (g) 'de görüldüğü gibi sistemin genelinde her iki durum için de Si atomunun p orbitalinden katkı en fazladır.

4.2.1.3. Çeşitli Atom ve Moleküllerin Pt Katkılanmış Silicene Yüzeyi ile Etkileşmesi

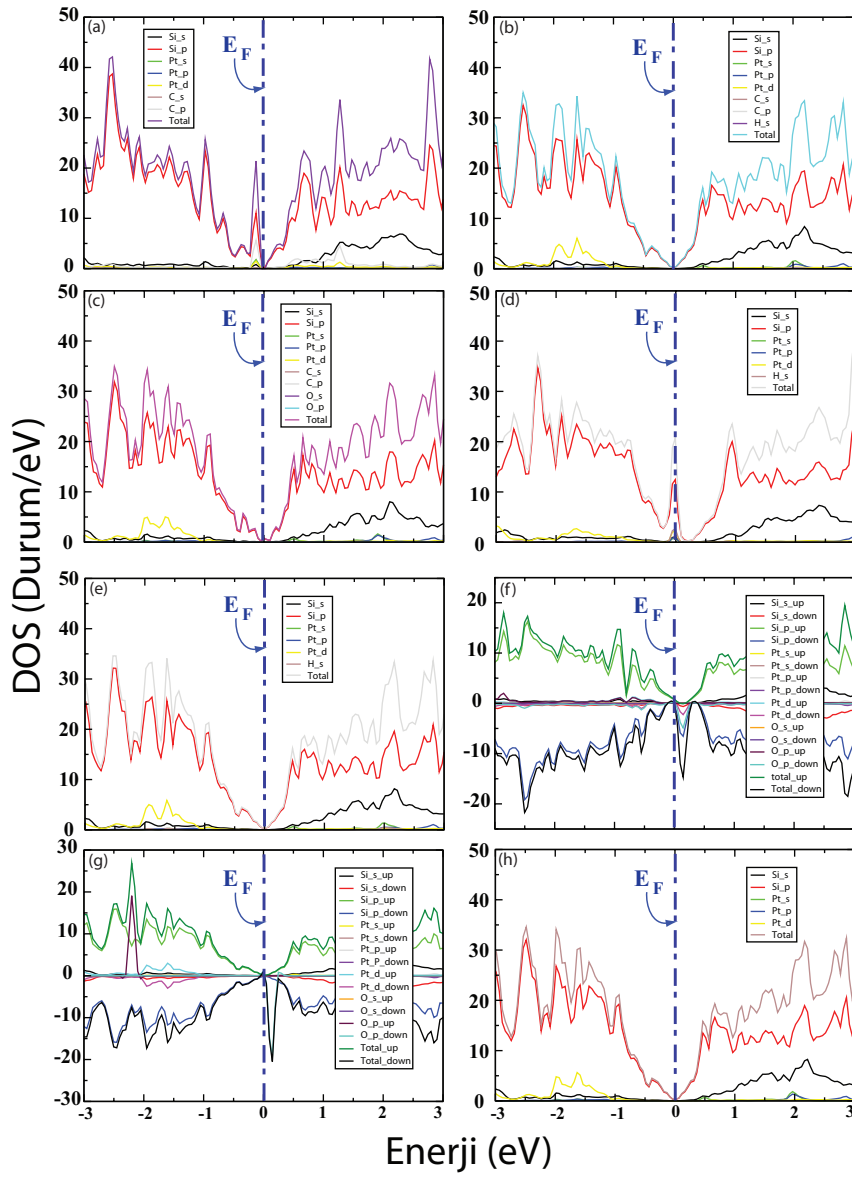
Bu bölümde Pt atomuyla modifiye edilmiş Silicene 'in C tutunması sonucu enerjistik olarak minimum durumu Şekil 4.7 (a) 'da gösterilmektedir. Pt-Si arası uzaklık 2.3384 Å değerindedir. C tutunması sonucunda Pt ile en yakın Si atomları arası uzaklık değişmiştir. Silicene+Pt yapısındaki Pt-Si arası uzaklıktan büyüktür. Pt-C arası uzaklık 1.7635 Å ' dur. Tutunma enerjisi -5.5628 eV olup bu değer sistemle C arasında kuvvetli bağ oluşturduğunu gösterir. Şekil 4.9 (a) grafiğine bakıldığında



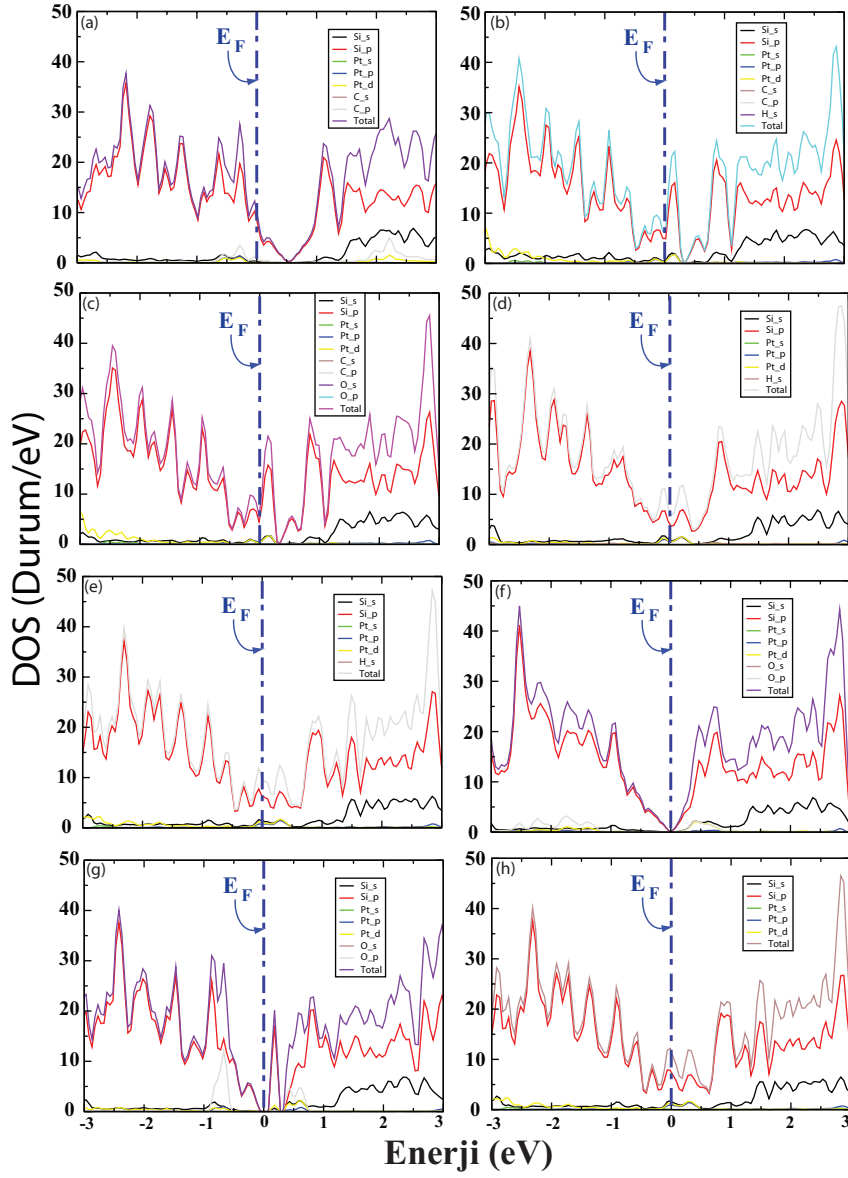
Şekil 4.8. (Silicene+Pt) yüzeyine tutunmuş C, O, H, CH₄, CO₂, H₂, O₂ atom ve moleküllerin bant grafikleri



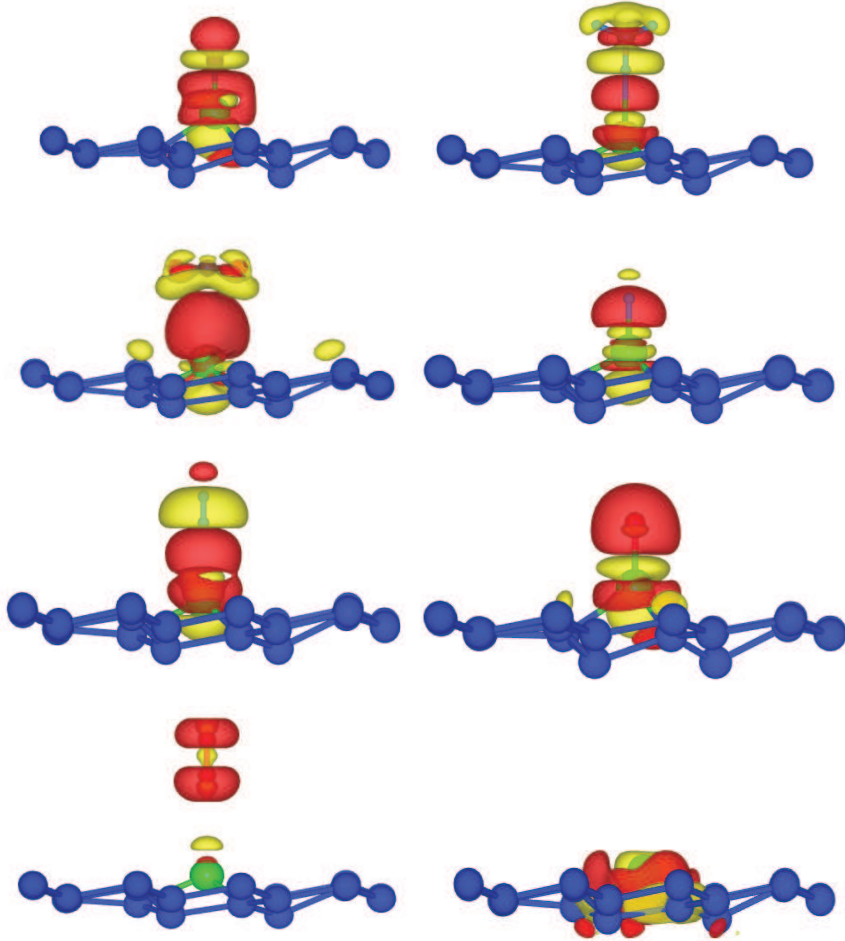
Şekil 4.9. (Silicene+Pt) tutunmuş yüzeyine C, O, H, CH₄, CO₂, H₂, O₂ atom ve moleküllerin bant grafikleri.



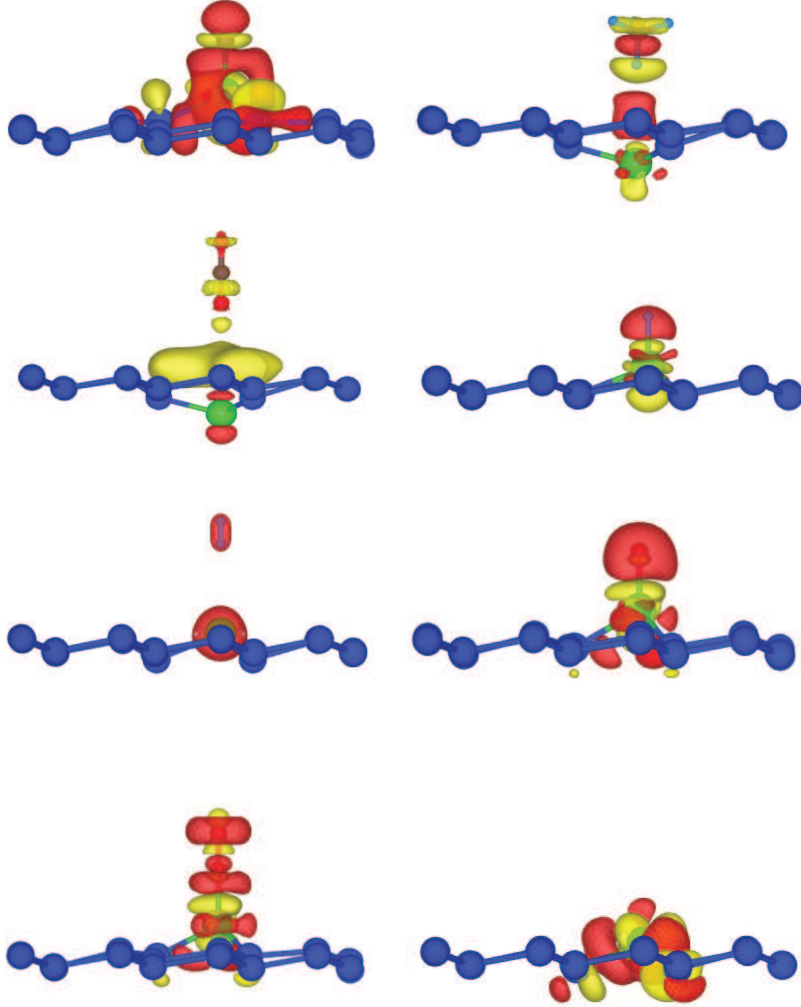
Şekil 4.10. Silicene+Pt (Pt tutunması) yapısı, sırasıyla C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin durum yoğunluğu grafikleri



Şekil 4.11. Silicene+Pt (Pt katkılanması) yapısı, sırasıyla C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin durum yoğunluğu grafikleri



Şekil 4.12. Silicene+Pt (Pt tutunması) yapısı sırasıyla C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin yük transferleri



Şekil 4.13. Silicene+Pt (Pt katkılanması) yapısı sırasıyla C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ ile etkileşimi sonucunda oluşan sistemin yük transferleri

sistem metalik karakter sergilemektedir. Çapraz bantlar Fermi seviyesinin yaklaşık 0.5 eV yukarisındadır. Durum yoğunluğunda Şekil 4.11 (a) 'da görüldüğü gibi Fermi seviyesinde elektron yoğunluğuna sahiptir. Si atomunun s orbitalinin etkisi sistemde diğer atomlara göre daha fazladır.

Platin katkılanmış Silicene'e tutunmuş C atomunun yük farklılıkları incelendi. Pt atomunun s ve d orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Si atomunda ise s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. C atomunun da s elektron verirken p elektron almıştır.

CH₄, CO₂ ve H₂ tutunması ile Şekil 4.7 (b), (c), (e) 'de gösterildiği gibi sistemle moleküller arasında fiziksel tutunma söz konusudur. Fiziksel tutunmada çok zayıf vander walls kuvveti olduğundan yük geçişleri yoktur. C-H, C-O ve H-H arası bağ uzunlukları sırasıyla 1.0954 Å , 1.1705 Å ve 0.7537 Å değerindedir. Tutunma enerjileri sırasıyla -0.1772 eV, -1.9677 eV, -0.0641 eV 'dir. H₂' nin enejisi diğerlerine göre çok küçüktür. Bu moleküllerdeki atomlar kendi aralarında kuvvetli bağa sahiptir ve yüzeyle kimyasal tutunmaya eğilimleri yoktur. Bant grafiğinde Şekil 4.9 (b), (c), (e) 'de Silicene'e Pt katkılanması ile olan metalik elektronik özelliğini korumaktadır. Dejenere olan bantlarda ayrışmalar olmuştur. Durum yoğunluklarında Fermi seviyesinde elektron yoğunluklarına sahiptirler ve herhangi bir bant aralığı oluşmamıştır. Sistemde silisyum atomlarının fazla olması durum yoğunluğuna en fazla katkının Si atomunun p orbitalinden olmasını sağlar.

CH₄ 'de H elektron verip C alırken, CO₂ de ise C elektron verirken O almıştır. İyonizasyon enerjileri diğer etkileşen atomlara göre küçük olan atomlar elektron verirler. Löwdin analizi ile iyonizasyon enerjileri küçük olan atomların elektron verdiği doğrulandı. H₂ 'de ise H atomları kendi arasında yük geçişi ve Si-Pt kendi arasında yük geçişi olduğu görülmektedir. Bu sistemlerde fiziksel tutunma olduğundan yük geçişleri sistemdeki farklı atom grupları arasında gerçekleşmiştir.

Hidrojen (H) tutunması sonucunda oluşan sistemin enerjistik olarak minimum konfigürasyonu Şekil 4.7 (d) ' de gösterilmiştir. Pt-H arası bağ uzunluğu 1.6150 Å ve Platinin en yakın silisyum atomları ile olan bağ uzunluğu ise 2.3136 Å 'dur. Tutunma enerjisi 3.2854 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.9 (d) 'de bant grafiğinde sistem H tutunması öncesinde metalik bant yapısını kaybetmemiştir. Bazı çakışan bantlarda H tutunması sonucunda ayrışmalar meydana gelmiştir. DOS grafiğinde Şekil 4.11 (d) 'de sistem Fermi seviyesinde durum yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Fermi seviyesinde durum yoğunluğunun olamsı bant grafiğine karşılık gelen metalik karakterin bir sonucudur. Durum yoğunluğuna en çok katkı ise yine silisyum (Si) atomlarının p orbitalindedir.

Löwdin analizi ile Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Pt atomunun s ve d orbitali elektron verirken p orbitalinde elektron yoğunluğu artmıştır. Son olarak H atomunun s orbitali ise elektron vermiştir. Toplam yük farklılıklarına bakıldığında Si ve H elektron verirken Pt elektron almıştır.

Oksijen (O) tutunması sonucunda yeni oluşan sistemin kararlı durumu Şekil 4.7 (f) ' da verilmiştir. Burada Pt 'nin en yakın silisyum atomları ile yaptığı bağ uzunluğu 2.3450 Å 'dur. Pt ve O 1.8137 Å değerinde bağ uzunluğuna sahiplerdir. Tutunma enerjisi -0.5780 eV olarak hesaplandı. Küçük tutunma enerjisine sahip olmasına rağmen Pt ile O arasında kimyasal bağ oluşmuştur. Silicene'e Pt tutunması sonucunda üzerine bağ yapabilecek şekilde konulan O atomunun ile oluşan sistem manyetik özelliğe sahiptir. Ancak Pt katkılanmış sistemde manyetik özellik görülmemektedir. Bant grafiğinde de görüldüğü gibi Şekil 4.9 (f) ' de Fermi seviyesinde yaklaşık 0.11 eV değerinde bant aralığı olduğu gözlenmektedir. Ancak Fermi seviyesi valans bantın en üst kısmında bantlardan birini kesmektedir. Bu durumda sistemde oluşan bant aralığı yarı iletkenin aksine metalik bant özelliğine

neden olmaktadır. Şekil 4.11 (f) durum yoğunluğu grafiğinde en çok katkı Si atomunun p orbitalindedir.

Yük geçişlerinde sistemde Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Pt atomunun s ve d orbitali elektron verirken p orbitalinde elektron yoğunluğu artmıştır. O atomunun ise s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Toplam yük geçişlerine bakıldığında Si elektron verirken Pt ve O elektron almıştır.

O₂ oksidasyonu atomik pozisyonları Şekil 4.7 (g)' de gösterilmiştir. Pt-Si ve O-O bağ uzunlukları sırasıyla 2.3386 Å , 1.2763 Å ' dur. Tutunma enerjisi -0.3392 eV olarak hesaplandı. O₂ gazı tutunması sonucu sistemde manyetiklik oluşmamıştır. Ancak bant grafiğinde Şekil 4.9 (g) 'de bant aralığı görülmektedir. Fermi enerjisi bu bant aralığının ortasında kaldığı için tutunma öncesinde metalik olan yapı tutunma sonrasında yarı iletken elektronik yapıya dönüşür. Sistemde 0.2661 eV kadarlık bant aralığı oluşmuştur. O₂ gazı tutunma sonucunda Fermi seviyesine yakın katkı bantları oluşmuştur. Durum yoğunluğunda Şekil 4.11 (g) 'de bant aralığı açıkça belli olmaktadır. Bant aralığında elektron yoğunluğu söz konusu değildir. Silisyum atomlarının fazla olmasından dolayı yine durum yoğunluğuna en çok katkı silisyumun p orbitalindedir.

Si atomunun s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. O atomunun ise s orbitali elektron verirken p orbitali elektron almıştır. Pt atomunun s ve d orbitali elektron verirken p orbitalinde elektron yoğunluğu artmıştır. Sistemin genel yük geçişlerine bakıldığında Si elektron verirken Pt ve O elektron almıştır.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, öncelikle 4x4 Silicene yüzeyinin kararlı konfigürasyonu, atomik ve elektronik özellikleri sanki potansiyele ve yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan hesaplama tekniği kullanılarak incelenmiştir. Bağ uzunlukları, adsorpsiyon enerjileri, manyetizasyon değerleri ve yük transferleri incelenmiştir.

Öncelikle saf Silicene yüzeyinin atomik yapısı, elektronik ve manyetik özellikleri göz önüne alındı. Saf Silicenein (0.33, 0.66, 0.00) atomik pozisyonun yani buckled yapısının düzlemsel yapıya göre daha kararlı olduğu tekrar incelendi. Ayrıca bu kararlı durumun yüzey elektronik bant hesabı yapıldığında yüzeyin fermi seviyesinde çapraz bantlara sahip olmak üzere valans ve iletkenlik bandını K doğrultusunda birleştiren yüzeyin yarımetal özellik sergilediği belirlendi.

Silicene iki boyutlu yüzeyine Ag, Ag₂ ve Ag₃ adatom ve nano-kümlerin tutunması incelendi. Öncelikle Ag₂ ve Ag₃ nano-kümlerin kararlı atomik pozisyonlarına bakıldı. Silicene yüzeyinde Ag atomunu dört farklı konfigürasyon arasından en düşük enerjili olanı hollow durumu olduğu saptandı. Bu kararlı durumun atomik, elektronik özellikleri ve yük geçişleri incelendi. π^* bantlarının işgali yarımetal olan yapıyı metalleştirdiği belirlendi. Sistem fermi seviyesinde doğrusal geçiş bantlarına sahip olmadığı görüldü. Yük transferi Ag atomundan Silicenee doğru olduğu belirlendi. Bu yük transferi bantların fermi seviyesinin altına kaymasına neden olduğu saptandı.

Ag₂ katkılanmış Silicenein fermi seviyesinde bant aralığına sahip olduğu belirlendi. Bu bant aralığı sayesinde sistem manyetik olmayan yarı iletken olduğu belirlendi. Löwdin analizi sonucunda iki Ag atomunun Silicenee farklı değerlerde yük geçişlerinin olduğu saptandı. Bu fark iki Ag atomunun en yakın Si atomlarının sayısının farklı olmasından kaynaklandığı belirlendi.

Ag₃ katkılanmış Silicene Ag₂ katkılanmış Silicene ile benzer özellikler sergilendiği görüldü. Yalnız bantların yaklaşık 0.3 eV kadar aşağı kaydığı belirlendi. bu yüzden matalik karakter sergilediği saptandı.

Yük yoğunluklarına bakıldığında ise Ag atomundan Si atomlarına yük geçişi olduğunu belirledi. Bunu Löwdin analiz sonuçları ve her iki atomun iyonizasyon enerjileri ile karşılaştırarak Ag atomundan Si atomuna doğru yük geçmesi gerektiği çalışmalarla doğrulandı.

Silicene yüzeyine Pt katkılanması durumunda sistemden bir Si atomu çıkarılarak yerine Pt atomu konularak rıde edildi. Pt atomu bükülmenin olduğu $\Delta Z'$ si farklı iki atomik pozisyon içinde denendi ve kararlı durum enerjilerinin çok yakın değerde olduğu görüldü.

Pt tutunmuş yapının Si ile boşluk durumunda bağ yapan geometrinin diğer geometrilere göre daha kararlı olduğu ve geometrik optimizasyonu sonucunda yine boşluk durumunda kaldığı belirlendi. Bu kararlı yapı baz alınarak yapının C, CH₄, CO₂, H, H₂, O, O₂ atom ve moleküllerle etkileşimi incelendi. Etkileşme sonucunda CH₄, H₂ arasında fiziksel bağlanma olduğu görüldü. Ancak C, H, O, O₂ ile etkileşimi sonucu kimyasal bağ yaptığı tespit edildi. Tutunma enerjileri büyük olanlar tek kullanımlık gaz sensörleri, küçük olanlar ise yenilenebilir gaz sensörü olarak tanımlanabilir.

İncelediğimiz özelliklerin teknoloji uygulamalara ve gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilebilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

- [1] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Ciraci, S. 2009. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. **Phys. Rev. Lett.**, 102: 236804.
- [2] Springborg, M. 1997. Density Functional Methods in Chemistry and Materials Science, John Willey and Sons, Ltd., Chichester.
- [3] Kohn, W., Sham, L.J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys., Rev. A**, 140: 1133-1138.
- [4] Bohn, M., Openheimer, J.R. 1972. Zur Quantentheorie der Molekulan. **Ann. Physik**, 84: 457-484.
- [5] Baroni, S., de Gironcoli, S., Corso, A., Giannozzi, P. 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Rev. Mod. Phys.**, 73: 515-562.
- [6] Aktürk, E. 2008. Analitik Simülasyon Yöntemler Kullanılarak Protein Katlanmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- [7] Thijssen, J. 2007. Computational Physics, Cambridge University Press.
- [8] Kohanoff, J. 2006. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules Theory and Computational Methods, Cambridge University Press.
- [9] Burke, K. and friends. 2007. The ABC of DFT, <https://archive.org/details/Kieron-Burke-and-friends-The-ABC-of-DFT>.
- [10] Perdew, J. P. and Wang, Y. 1986a. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, 33: 8800-8802.
- [11] Perdew, J. P. 1986b. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, 33: 8822-8824.
- [12] Wang, Y., Perdew, J. 1991. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Phys. Rev. B**, 44: 13298-13307.
- [13] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, 37: 785-789.

- [14] Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, 38: 3098-3100.
- [15] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865.
- [16] Perdew, J. P., Burke K., and Ernzerhof, M. 1997. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, 78: 1396.
- [17] Hellmann, H. 1937. Einführung in die Quantenchemie, Deticke, Leipzig. **Physik**, 78: 75-155.
- [18] Feynman, R.P. 1939. Forces in Molecules. **Phys. Rev.**, 56: 340-343.
- [19] Soyalp, F. 2002. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının Ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [20] Erkişi, A. 2007. Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [21] Kittel, C. 1996. Katıhal Fizigine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti., 434s. İstanbul.
- [22] Seo, D. H., Kim, H. Y., Ryu, J. H., Lee, H. M. 2009. Molecular Dynamics Simulation of the Diffusion of Au and Pt Nanoclusters on Carbon Nanotubes. **Phys. Chem. C**, 113: 10416-10421.
- [23] Neugebauer, J. 2009. DFT Study Alkanethiol Self assembled Monolayers on Gold (111) Surfaces. **J. Phys. Chem. C**, 113: 19601-19608.
- [24] Ayduğan, Z. 2009. Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 133s., Ankara.
- [25] Atkins, P.W. 2006. Physical Chemistry. Oxford University Press. 1000s., İngiltere.
- [26] Demirbaş, Ö. 2006. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin Immobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı, 186s., Balıkesir.
- [27] Wintterlin, J. L. and Bocquet, M.L. Graphene on metal surfaces. **Surf. Sci.**, 603: 1841-1859.

- [28] Kane, C.L. 2006. Erasing Electron Mass. **Nature** 438: 168-170.
- [29] Novoselov, K.S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, 438: 197-200.
- [30] Guzman-Verri. 2006. Electronic Properties of Silicon Based Nanostructures, Wright State University.
- [31] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306: 666-669.
- [32] Geim, A. K., Novoselov, K. S. 2007. The rise of graphene. **Nature Mater.**, 6: 183-191.
- [33] Sheka, E.F. 2009. May Silicene Exist?. **Mater. Sci.**, <http://arXiv.org/abs/0901.3663>.
- [34] Léandri, C., Le Lay, G., Aufray, B., Girardeaux, C., Avila, J., Davila, M. E., Asensio, M. C., Ottaviani, C., Cricenti, A. 2005. Self-aligned silicon quantum wires on Ag (110). **Surf. Sci.**, 574: L9-L15.
- [35] Ruiping, Zhou. 2010. Structural and Electronic Properties of Two-Dimensional Silicene, Graphene, and Related Structures, Master of Science in Engineering, Wright State University, ABD.
- [36] Feng, J.-W., Liu, Y.-J., Wang, H.-X., Zha, J.-X., Cai, Q.-H., Wang, X.-Z. 2014. Gas adsorption on silicene: A theoretical study. **Computational Materials Science**, 87: 218-226.
- [37] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Çıracı, S. 2009. Two and One Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. **Physical Review Letters**, 102: 236804.
- [38] Drummond, N. D., Zolyomi, V., Falko, V. I. 2012. Electrically tunable band gap in silicene. **Physical Review B**, 85: 1-7.
- [39] Guzmán-Verri, G. G., Lew Yan Voon, L. C. 2007. Electronic structure of silicon-based nanostructures. **Physical Review B**, 76: 075131.
- [40] Monkhorst, H.J., Pack, J.D. 1976. On Special Points for Brillouin Zone Integrations. **Phys. Rev. B**, 13: 5188- 5192.
- [41] Broyden, C.G. 1970. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations, **Journal of Institute of Mathematics and Its Applications**, 6: 76-90.

- [42] The calculations of ΔQ have been carried out by using PWSCF software.
- [43] Ni, Z., Zhong, H., Jiang, X., Quhe, R., Wang, Y., Shi, J., Lu, J. 2013. Tunable Band Gap and Doping Type in Silicene by Surface Adsorption: towards Tunneling Transistors arXiv: 1312.4226.
- [44] Osborn, T.H., Farajian A.A. 2012. Stability of lithiated silicene from first principles. **J. Phys. Chem. C**, 116: 22916-22920.
- [45] Momma, K., Izumi, F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.**, 44: 1272-1276.
- [46] Trappmann, T., Sürgers, C., Löneysen, H.V. 1997. Observation of P donors on the Si (111) surface by scanning tunneling microscopy. **Europhys. Lett.**, 38: 177-182.
- [47] Kumar, V., Kawazoe, Y. 2008. Evolution of Atomic and Electronic Structure of Pt clusters: planar, layered, pyramidal, cage, cubic and octahedral growth. **Phys. Rev. B**, 77: 205418.
- [48] Bhattacharyya, K., Majumder, C. 2007. Growth pattern and bonding trends in Pt_n ($n = 2 - 13$) clusters : theoretical investigation based on first principle calculations. **Chem. Phys. Lett.**, 446: 374-379.
- [49] Ye Xu, Shelton, A., Schneider, F. 2006. Thermodynamic Equilibrium Compositions, Structures, and Reaction Energies of Pt_xO_y ($x = 1 - 3$) Clusters Predicted from First Principles. **J. Phys. Chem. B**, 110: 16591-16599.
- [50] Ye Xu, Shelton A., Schneider F. 2006. Effect of Particle Size on the Oxidizability of Platinum Clusters. **Phys. Chem. A**, 110: 5839-5846.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özlem ARSLANALP
Doğum Yeri ve Tarihi : YALOVA 06/03/1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fak., Fizik Böl.
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fak., Fizik Böl.
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar
-SCI

1. F. Ersan, Ö. Arslanalp, G. Gökoğlu, E. Aktürk, (2014). Effects of silver adatoms on the electronic structure of silicene, Applied Surface Science, 311: 9-13 (Basımda).

b) Bildiriler

-Ulusal

1. Ö.Arslanalp., Y. Kadioğlu., O.Üzengi Aktürk., H. Yaraneri., Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile Ag Kümelerinin İncelenmesi ,İzmir, Poster Bildiri, 2012.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ozlemarslanalp@gmail.com
Tarih : 29.08.2014