

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU MALZEMELERDE NOKTA KUSURLAR

DOĞUKAN BOZKURT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU MALZEMELERDE
NOKTA KUSURLAR

DOĞUKAN BOZKURT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**POINT DEFECTS IN TWO DIMENSIONAL
MATERIALS**

DOĞUKAN BOZKURT
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan DOĞUKAN BOZKURT'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Savaş BERBER



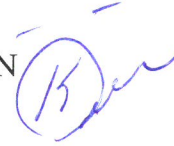
ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE



ÜYE

: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Yarı iletkenler bilim ve teknoloji açısından çok önemli olmakla beraber birçok alanda da yarı iletken teknolojisinin uygulaması mevcuttur.

Bu çalışmada phosphorene yapısındaki boşluk kusurunun merkezden kenara hareket ettirilmesi sırasında phosphorene şeritlerdeki elektronik yapı enerji değişimi ve yapının yeniden yapılanması üzerinde durulmuştur. Phosphorene yapısı armchair, zigzag ve cliff olmak üzere üç farklı kenar geometrisine sahiptir. Bu çalışmada tüm hesaplamalar SIESTA üzerinde yapılmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, Perdew-Burke-Ernzerhof'un (PBE) genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) ile tanımlandı. SIESTA üzerindeki tüm hesaplamalar non-spin polarize olarak yapılmıştır. Boşluğun yeniden yapılandığı görülmüştür. Kusur bir sonraki bölgeye kaydırıldığında toplam enerjinin alternatif bir davranış sergilediği görüldü bu da yeniden yapılanmanın kusurun yönüne bağlı olduğunu göstermektedir. Kenara yaklaşırken toplam enerji armchair ve zigzag yapılar için ~ 1.5 eV azalırken cliff geometrisi için bu enerji kazanımını ihmal edildi ve bu durum cliff geometrisinin yapısal kararsızlığından kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Phosphorene, Armchair, Zigzag, Cliff, SIESTA, GGA, PBE, Boşluk, Kusur, Yarı İletken.

SUMMARY

Semiconductors have large importance for science and technology. They have wide application potential for several areas.

I have investigated the reconstruction, energetic and electronic structure of monovacancy in phosphorene ribbons as the monovacancy moves from the ribbon center to the edge. I considered three type of ribbons with armchair, zigzag and cliff geometries. In this work all calculations were performed in Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA). The generalized gradient approximation (GGA) in the form of the Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) functional was used. All calculations which we performed in SIESTA are non-spin polarized. I find that monovacancy reconstructs and shows four-coordinated P atoms. The total energy exhibits an alternating behavior when the defect is shifted to next atomic site, revealing that the reconstruction strength depends on the defect orientation with respect to ribbon axis. Approaching the edge, total energy is reduced by ~ 1.5 eV in symmetric and asymmetric ribbons while energy gain by moving to edge for cliff ribbons is negligible. This is partly because of the structural instability of the cliff shaped ribbons.

Key Words: Phosphorene, Armchair, Zigzag, Cliff, SIESTA, GGA, PBE, Monovacany, Semiconductor.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma esnasındaki sonsuz yardımları ve anlayışından dolayı, bütün bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan sayın hocam Prof. Dr. Savaş BERBER'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım esnasında, benden manevi desteğini asla esirgemeyen, her konuda elinden geldiğince destek olan arkadaşlarıma ve aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPILARDA NOKTASAL KUSURALAR	3
2.1. Kimyasal Kusur	3
2.2. Boşyer ve Arayer Kusuru	3
2.3. Frenkel ve Schottky Kusurları	4
3. METOD	5
3.1. Siesta	5
3.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	11
3.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)	12
3.4. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri	13
3.4.1. Band Yapısı	14
3.4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)	15
4. PHOSPHORENE	16
4.1. Boşluk Kusurunun Konumuna Bağlı Olarak Enerjideki Değişim	17
4.2. Boşluk Kusurunun Konumuna Bağlı Olarak Elektronik Yapıdaki Değişim	24
4.3. Katkıya Bağlı Olarak Elektronik Yapıdaki Değişim	29
5. SONUÇLAR	32
KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ	35

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Å	: 1×10^{-10} metre
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
eV	: Elektron-Volt cinsinden enerji
SIESTA	: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
P	: Fosfor
2D	: 2 Boyutlu
3D	: 3 Boyutlu
E_f	: Fermi Enerjisi
E_g	: Yasak Enerji Aralığı
VBM	: Valans Band Maksimum
CBM	: İletkenlik Bandı Minimum
DOS	: Durum Yoğunluğu
PDOS	: İz Düşüm Durum Yoğunluğu
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
FDF	: Flexible Data Format
MD	: Moleküler Dinamik
LCAO	: Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi Metodu
LMTO	: Lineerleştirilmiş Muffin Tin Orbital Metodu
VE	: Enerjideki Değişim

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Boşluk ve arayer kusurları.	4
2.2: Frenkel ve Schottky Kusurları.	4
4.1: Phosphorene şeritlerin atomik yapılarının top ve çubuk metoduyla üstten ve yandan görünüşleri (a) Zigzag, (b) Armchair, (c) Cliff.	16
4.2: Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Armchair kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 56. atom b) boşluk kusuru 58 atom c) boşluk kusuru 60. atom d) boşluk kusuru 64. atom e) boşluk kusuru 65. Atom.	18
4.3: Armchair kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.	19
4.4: Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Zigzag kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 60. atom b) boşluk kusuru 62. atom c) boşluk kusuru 64. atom d) boşluk kusuru 66. atom e) boşluk kusuru 68. atom f) boşluk kusuru 70. atom g) boşluk kusuru 72. Atom.	20
4.5: Zigzag kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.	21
4.6: Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Cliff kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 47. atom b) boşluk kusuru 49. atom c) boşluk kusuru 51. atom d) boşluk kusuru 53. atom e) boşluk kusuru 55. atom f) boşluk kusuru 57. atom g) boşluk kusuru 59. Atom.	22
4.7: Cliff kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.	23
4.8: Kenar türlerine göre kusursuz yapıdaki band diyagramları.	24
4.9: Zigzag kenar türünde boşluk kusurunun konumuna bağlı olarak band diyagramındaki değişim 1) boşluk kusuru 60. atom 2) boşluk kusuru 62. atom 3) boşluk kusuru 64. atom 4) boşluk kusuru 66. atom 5) boşluk kusuru 68. atom 6) boşluk kusuru 70. atom 7) boşluk kusuru 72. Atom.	26

4.10:	Armchair kenar türünde boşluk kusurunun konumuna bağlı olarak band diyagramındaki değişim 1) boşluk kusuru 56. atom 2) boşluk kusuru 58 atom 3) boşluk kusuru 60. atom 4) boşluk kusuru 64. atom 5) boşluk kusuru 65. Atom.	27
4.11:	Cliff kenar türünde boşluk kusurunun konumuna bağlı olarak band diyagramındaki değişim 1) boşluk kusuru 47. atom 2) boşluk kusuru 49. atom 3) boşluk kusuru 51. atom 4) boşluk kusuru 53. atom 5) boşluk kusuru 55. atom 6) boşluk kusuru 57. atom 7) boşluk kusuru 59. Atom.	28
4.12:	Zigzag kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.	29
4.13:	Armchair kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.	30
4.14:	Cliff kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.	31

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Dosya adı tanımlama	7
3.2: Çözüm metodu belirleme.	7
3.3: Kullanılacak atomun tanımlanması.	8
3.4: Değiş-tokuş fonksiyonunun tanımlanması.	8
3.5: Örgü sabitinin tanımlanması.	8
3.6: Koordinat dosyasının oluşturulması.	9
3.7: Spin polarizasyonu tanımlanması.	9
3.8: Grid noktalarının belirlenmesi.	9
3.9: Monkhorst Pack.	10
3.10: Enerji band diyagramlarının ölçülerinin tanımlanması.	10
3.11: 1x1 Phosphorene koordinatlarının tanımlanması.	11
4.1: Armchair kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim	17
4.2: Zigzag kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.	19
4.3: Cliff kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.	21

1. GİRİŞ

Yarı iletken teknolojisinin gelişmesi sonrasında düşük boyutlu sistemler dikkat çekmeye başlamıştır [1].

1970'in sonlarında ve 1980'lerin başlarında, kuantum Hall etkisi ve iletken polimerler gibi önemli keşiflerden sonra katıhal fiziği ana ilgi alanı haline geldi [2], [3]. Sırasıyla, 2D ve 1D sistemler. 0D'de (fullerenler), 1D'de (karbon nanotüpleri) ve 2D'de (grafen) stabil yapılar gösteren yeni karbon allotroplarının daha sonra keşfedilmesi, bu alanı daha heyecan verici bir hale getirdi [4]. Bu yüzyılın ilk yıllarında kesinlikle bir atom kalınlığında tabakanın izolasyonu hem temel fizik hem de cihaz uygulamaları için daha geniş bir pencere açtı [5].

Nano malzemeler, nanometre ölçeğinde en az bir boyutu olan malzemelerdir. Bu ölçekte malzemelerin özellikleri malzemeyi oluşturan atom ve moleküllerin sayısına bağlıdır. Örneğin metal nano partiküllerde yüzey plazmon rezonansı, yarı iletken malzemelerde kuantum hapsi ve manyetik nano malzemelerde süper paramanyetizma gibi boyut-etki özellikleri gözlemlenebilir.

Sadece bir boyut kısıtlanmışsa katmanlı bir şekle veya 2D [6] malzemeye sahip olacağız. İki boyutun boyut olarak sınırlı olması durumunda 1D bir malzememiz olacak. Eğer tüm boyutlar birkaç nanometre aralığında ise genellikle 0D malzemelerden bahsederiz.

Farklı malzemelerin en iyisini nihai bir malzemedede birleştirmenin şu an için genel bir çözümü yoktur. Bununla birlikte, çizmemiz gereken bazı başarılı örneklerimiz var: Kompozit malzemeler ve III-V heteroyapıları [7] hayatımızın birçok yönünü değiştirdi.

2D malzemeler çeşitli özelliklere sahip hetero-yapıların oluşturulmasına izin veren bir platform sunar. Bu aileye dahil edilecek ilk malzeme grafendir [8]. Grafenin 2004 yılında grafitten izole edilmesinden sonra iki boyutlu (2D) materyaller aktif bir araştırma alanı olmuştur [9]. 2D ailesi grafenin izole edilmesinden sonra metalleri, yarı iletkenleri ve yalıtıcıları içerek şekilde büyüdü.

Şaşırtıcı bir şekilde, bu 2D malzemelerin özellikleri genellikle 3D emsallerinden çok farklıdır. Ayrıca, uzun vadeli bir düzenin olmadığı 2D vakada bilinen fenomenler

(süper iletkenlik veya ferromanyetizma gibi) alışmaları bile, düşündürücü birçok soruyu gündeme getirmektedir.

2. KRİSTAL YAPILARDA NOKTASAL KUSURLAR

Kristal yapılar kusursuz değildir ve bu kusurların varlığı çoğu kez malzemenin davranışını belirleyici rol oynar.

Noktasal kusurlar

- Kimyasal kusur
- Boşluk ve arayer kusuru
- Frenkel ve Schottky kusurları

olmak üzere gruplandırılabilir.

2.1. Kimyasal Kusur

Bir metale ait örgüde farklı atomların bulunması bir kusur olarak düşünülebilir. Bu durum metal alaşımlarda söz konusudur.

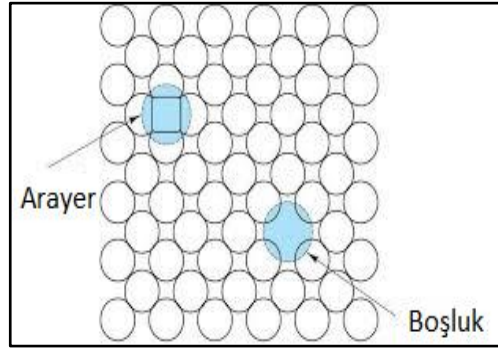
Bu tür kusurlar örgü içindeki bir atomun yerini farklı bir atomun almasıyla, örgü içerisindeki boşluklara farklı atomların yerleşmesiyle ya da örgü içerisine giren atomun elektriksel yükünün diğer atomdan yüksek olmasıyla oluşabilir.

Örgü içerisinde bir atomun yerini başka bir atomun alması için aşağıdaki şartların sağlanması gerekmektedir.

- Kristal örgüler aynı olmalıdır.
- Atom yarıçapları arasındaki fark fazla olmamalı
- Aynı sayıda valans elektronları bulunmalı
- Benzer elektro-negatiflik olmalıdır.

2.2. Boşyer ve Arayer Kusurları

Boşyer kusuru, atom olması gereken yerde atomun eksikliğidir, arayer kusuru ise olması gereken yerde fazladan atom olması durumudur.

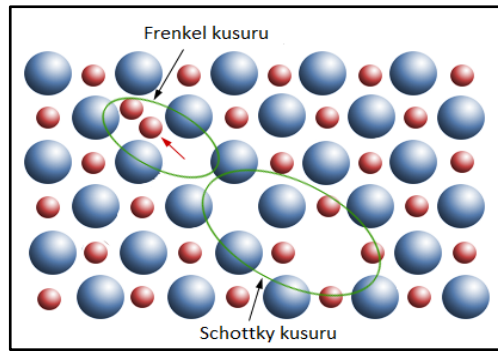


Şekil 2.1 Boşluk ve arayer kusurları.

2.3. Frenkel ve Schottky Kusurları

Schottky kusuru, ters elektriksel yükte kristal örgü içerisinde iki iyonun olması gereken yerde olmaması durumudur. Bu boşlukların çift olmasının nedeni ise elektrik yükündeki nötrlüğün korunması gereğidir.

Frenkel kusuru ise, örgü yapısında bulunan bir atomun her hangi bir arayer bölgesine geçmesi ve orjinal pozisyonundaki eski yerinde boşluk bırakması ve bu bırakılan boşluğun yerine her hangi başka bir atomun gelmemesi haline denir.



Şekil 2.2 – Frenkel ve Schottky Kusurları.

3. METOD

Bu tezdeki tüm elektronik yapı hesaplamaları ve geometri optimizasyonu SIESTA kullanılarak yapılmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, Perdew-Burke-Ernzerhof'un (PBE) [10] genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) ile tanımlandı. Armchair, zigzag ve cliff geometrileri için 120, 110 ve 100 atom kullanıldı. Tüm hesaplamalar non-spin polarize olarak yapıldı. Boşluğun yeniden yapılandığı görüldü. Kusur bir sonraki bölgeye kaydırıldığında toplam enerjinin alternatif bir davranış sergilediği görüldü bu da yeniden yapılanmanın kusurun yönüne bağlı olduğunu göstermektedir. Kenara yaklaşırken toplam enerji armchair ve zigzag yapılar için ~ 1.5 eV azalırken cliff geometrisi için bu enerji kazanımını ihmal edildi.

3.1. SIESTA

Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir ab initio metottur [11]. SIESTA, yerel yoğunluk (LDA–LSD) veya genelleştirilmiş gradian yaklaşımındaki (GGA) standart Kohn-Sham öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemini, norm-koruyucu pseudopotansiyeller ve çok genel sayısal atomik orbitallerin lineer birleşimi ile kullanır.

Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri ve bunların matris elemanları gerçek uzayda yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Programda tüm hesaplamalar spin polarize ve non-spin polarize olarak yapılabilir. Programda bir sistem için, toplam ve kısmi enerjiler, bant yapısı, durum yoğunluğu (PDOS ve DOS), atomik kuvvet, stress, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan popülasyonu gibi hesaplamalar yapılabilir. Aynı zamanda basınca ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesaplamalarda yapılabilir. Atomik konumlar, süper hücre, örgü sabitleri, atomik pozisyonlar ve ab initio simülasyonlarının diğer şartları .fdf (flexible data format) dosyasından okunur.

SIESTA programının temel özellikleri aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Elektronik Hamiltonyen: Kohn – Sham denklemleri için [12]

$$H = T + \sum_i V_I^{KB}(\mathbf{r}) + \sum_i V_I^{NA}(\mathbf{r}) + dV_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Bu formülde $V_I^{NA}(\mathbf{r})$ Kleinman Bylander [13] formunda olan pseudo-potansiyellerin yerel kısmı, $V_I^{KB}(\mathbf{r})$ kısmı ise yerel olmayan kısmıdır. $V_I^{NA}(\mathbf{r})$ nötr atom potansiyeli, $dV_H(\mathbf{r})$ ise toplam atomik yük yoğunluğu ve öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelidir.

İfadede yer alan T ve V^{KB} terimleri ters uzayda hesaplanır. İfadenin son üç terimi ise potansiye içeren matris elemanlarıdır ve bu değerler gerçek uzayda sayısal olarak hesaplanır. Grid-cutoff, grid üzerinde temsil edilebilen düzlem dalgaların maksimum kinetik enerjileri tarafından ayarlanır. Kohn-Sham denklemleri standart metod ve liner saçılma metodu olmak üzere iki farklı yöntem ile çözülebilir.

Pseudopotansiyel: Pseudopotansiyeller, Siesta paket içerisinde yer alan atom programı kullanılarak bileşiği oluşturan her element için oluşturulur. İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşme norm-koruyucu pseudo-potansiyeller ile tanımlanır. Rölativistik ve rölativistik olmayan durumlar için farklı değiş-tokuş fonksiyonları ile pseudo-potansiyel dosyaları oluşturulabilir.

Basis Set: Düzlem dalgalardan farklı olarak ortogonal değildir. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller yerleştirilir. Sayısal atomik orbitaller, pseudo-atom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözülerek bulunur. Kullanıcı ya da program tarafından otomatik olarak oluşturulan basis setler ne kadar iyiye elde edilen sonuçlar da o derece iyi olur.

XC Fonksiyonu: Kullanılacak olan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin belirtildiği alandır. GGA veya LDA yaklaşımları kullanılır

XC authors: XC(Exchange-Corelation) Fonksiyonunun parametizasyonu için LDA yaklaşımlarında CA (Ceperley-Alder) [14] veya PW92 (Perdew-Wang-92) [15], GGA yaklaşımlarında ise PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [10] kullanılır.

Kuvvetler: Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

Moleküler Dinamik (MD): Yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir

Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- CG (Koordinat Optimizasyonu)
- Nose (Sıcaklık Kontrolü)
- Parrinello (Basınç Kontrolü)

Bu çalışma esnasında kullanılan Siesta koduna ilişkin örnek kod parçaları ve özet açıklamalar aşağıdaki gibidir.

Aşağıdaki kod parçacığında bulunan SystemName satırı kullandığımız yapıyı ifade eden bir string iken, SystemLabel satırı hesaplama sonucu oluşan tüm dosyaların adlarını ifade etmektedir. Oluşan tüm dosya isimleri “*BP-monolayer.dosyaUzantisi*” şeklinde olacaktır.

Tablo 3.1: Dosya adı tanımlama.

SystemName	BP-monolayer
SystemLabel	BP-monolayer

Kohn – Sham denklemleri için çözüm metodunun belirtildiği kod satırıdır. Bu satırda metod olarak diagonal, OMM ve OrderN seçenekleri seçilebilir.

Tablo 3.2: Çözüm metodu belirleme.

SolutionMethod	diagonal
----------------	----------

Bu kod bloğunda kullanılan atom türleri ve bu atoma ilişkin atom numarası belirtilmiştir. Aşağıdaki kod bloğunda da görüleceği üzere hesaplama tek tür atom kullanılmıştır ve kullanılan bu atom, atom numarası 15 olan fosfor atomudur. Burada fosfor atomu daha sonraki satırlarda kullanılmak üzere 1 olarak etiketlenmiştir.

Tablo 3 3: Kullanılacak atomun tanımlanması.

NumberOfSpecies	1
%block ChemicalSpeciesLabel	
1	15 P
%endblock ChemicalSpeciesLabel	

Aşağıda hesaplama esnasında kullanılacak olan değiş-tokuş fonksiyonu belirtilmiştir. GGA metodu kullanılacağı belirtilmiştir.

Tablo 3.4: Değiş-tokuş fonksiyonunun tanımlanması.

xc.functional	GGA
xc.authors	revPBE

Örgü vektörleri aşağıdaki kod bloğunda koordinat düzlemi üzerinde belirtilmiştir.

Tablo 3.5: Örgü sabitinin tanımlanması.

LatticeConstant	1.0 Ang	
%block LatticeVectors		
3.313	0	0
0	4.417	0
0.00000	0.000000	20.000000
%endblock LatticeVectors		

Burada yapı optimizasyonu sırasındaki hesaplamalar sonucunda bulunan tüm koordinatları içeren bir dosya yazılacağı belirtilmiştir. Oluşacak bu dosyanın adı SystemLabel.ANI şeklinde olacaktır. Yani bu çalışma esnasında oluşacak olan dosya adı BP-monolayer.ANI olacaktır.

Tablo 3.6: Koordinat dosyasının oluşturulması.

WriteMDXmol. true.

Aşağıdaki kod parçası tüm hesaplamaların non-spin polarize yapıldığını göstermektedir.

Tablo 3.7: Spin polarizasyonu tanımlanması.

SpinPolarized. false.

Simetri örnekleme için grid hücresindeki noktaları belirler. Başlangıçtaki klavuz noktası her zaman hesaplanır. Bu blok örnekleme için istenilen ilave yer değiştirmeleri verir.

Tablo 3.8: Grid noktalarının belirlenmesi.

%block GridCellSampling

0.5 0.0 0.0

0.0 0.5 0.0

0.0 0.0 0.5

0.5 0.5 0.5

%endblock GridCellSampling

Bu blok 3x3'lük integer bir matris ve bir vektörden oluşmaktadır. Bloktaki dördüncü sütun vektör değerini içermektedir. Bu değer 0 ya da 0.5 olabilir. Burada matris indislerinin ters çevrildiğine dikkat etmeliyiz.

Tablo 3.9: Monkhorst Pack.

%block kgrid_Monkhorst_Pack				
8	0	0	0.5	
0	8	0	0.5	
0	0	1	0.0	
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack				

Aşağıdaki blok band enerjilerinin hesaplandığı çizgileri belirtir. Enerji band diyagramları bu bloğa bağlı olarak çizdirilebilir.

Tablo 3.10: Enerji band diyagramlarının ölçülerinin tanımlanması.

BandLinesScale ReciprocalLatticeVectors				
%block BandLines				
1	0.0	0.0	0.0	
101	0.0	0.5	0.0	
101	0.5	0.5	0.0	
101	0.0	0.0	0.0	
%endblock BandLines				

Aşağıdaki kod bloğunda 1x1 phosphorene şeridin 4 atomdan oluştuğunu ve bu atomların koordinatlarını görmekteyiz. Ayrıca kullanılan bu atomların hangi atomlar olacağı koordinatlar sonrasındaki ifade ile fosfor atomu olacağı ifade edilmiştir. Burada belirtilmiş olan koordinatlar eşliğinde yapılan hesaplamalar sonucu optimize

edilmiş olan koordinatlar elde edilecektir. Koordinatlardan da anlaşılacağı üzere phosphorene şerit x ve y eksenleri üzerinde periyodik olarak kendini tekrar etmektedir.

Tablo 3.11: 1x1 Phosphorene koordinatlarının tanımlanması.

NumberOfAtoms	4
AtomicCoordinatesFormat	Ang
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies	
1.65649998	0.33735201 6.33241892 1
0.00000000	2.52431989 4.13714504 1
0.00000000	1.84964800 6.33241892 1
1.65649998	4.03668022 4.13714504 1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies	

3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Moleküllerin veya katıların yapılarının anlaşılmasında, kuantum mekaniğinin insanı hayrete düşürecek bir biçimde hızlı gelişimine karşın, elde edilmiş olan denklemlerin analitik veya sayısal çözümlerinde birçok zorluklarla karşılaşmıştır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin (DFT) temelleri Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır 1964 yılında ortaya atılmıştır [16]. Hohenberg ve Kohn katı veya moleküllerin enerjisini hesaplarken temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını almanın, problemi çözmeyi zorlaştırdığını öne sürerek, yer ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu çok parçacık dalga fonksiyonunun yerine temel değişken olarak almışlardır.

Genel bir dış $V(\vec{r})$ potansiyeli içinde etkileşen N-elektron sistemi için taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ 'yi belirler.

DFT'de temel değişken olarak bir sistemin temel durum elektron yoğunluğu dikkate alınmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli karakteristikler, temel durum elektron yoğunluğu ve E toplam enerjisidir [17].

Böylece, yaklaşımda sistemin diğer bütün taban durum özellikleri, Hartree-Fock Teorisinde kullanılan tek elektron dalga fonksiyonunun yerine temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edilir. Teorinin formülasyonu Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiştir.

Elektronik sistemin taban durum enerjisi

$$E_{el}[V_{ext}, n(r)] = F[n(r)] + \int V_{ext} n(r) d^3r \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemde doğru $n(r)$ kullanılır ise minimum taban durum enerjisi elde edilir.

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (3.3)$$

Bu denklemde $T_0[n(\vec{r})]$ etkileşmeyen elektronların sisteminin kinetik enerjisini $E_H[n(\vec{r})]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve $E_{XC}[n(\vec{r})]$ terimi ise $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder.

Burada E_{XC} iki yaklaşım ile ifade edilmektedir. Bu yaklaşımlardan biri olan “Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı” aşağıda anlatılmıştır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Orijinal DFT, bir taban durum teorisidir.
- DFT, açık durumlu sistemlere ve manyetik özellikli katılara da uygulanabilmektedir.
- DFT, uyarlanmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir. Hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonların her ikisini de kullanabilmektedir.

3.3. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmıştır. Dolayısıyla durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacaktır. E_{XC} enerjisi durum yoğunluğu ve gradyanına bağlı olarak ele alınır. Diğer bir deyişle yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılır ve

böylece homojensizlik iyi bir şekilde tanımlanmış olur. GGA ile yapılan hesaplamalarda, teorik olarak bulunan örgü parametresi deneysel örgü parametresinden daha büyük çıkar [18].

GGA'da E_{XC} korelasyon değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) \equiv \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) F_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) \quad (3.4)$$

Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplamalarında bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır. DFT temel durum seviyesini baz aldığı için LDA ve GGA ile yapılan hesaplamalarda yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak bant aralıkları gerçek değerinin altında çıkar.

3.4. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Malzemeler elektriksel özellikleri açısından iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olarak üç gruba ayrılır.

Orbitaller bir atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturmaktadır. Orbitaller ise elektronlar tarafından doldurulur. Bant yapılarındaki hesaplamaların geneli “tek-elektron sistemi” üzerine kurulmuştur [19]. Yani malzemenin özelliklerinin seçilen periyodik potansiyel içinde hareket eden tek bir elektronun davranışlarının incelenerek anlaşılacağı varsayımı üzerine kuruludur. Tek bir elektron için problemi daima potansiyel ve potansiyel içindeki elektron seviyelerine “öz-uyumlu” olarak alınarak çözülür. Hesaplamaların boyutu ise parçacık sayısının üssü şeklindedir. Örnek olarak atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşecek şekilde bir kutuya konulduğu düşünüldüğünde, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki “pseudopotansiyel” kavramı ile hesaplamalara dahil edilmektedir. Pseudopotansiyeller, aynı anda iki ayrı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların hemen hemen serbest elektron modelinin doğrulanmasını sağlayıp iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirir böylece daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar.

Diğer bir yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde arttıran bir araç görevi yapar.

Band yapısını hesaplamak için geliştirilen bazı yöntemler şunlardır.

- Düzlem dalga (Plane Wave) metodu,
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW),
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu,
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu,
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu,
- Hubbard modeli

3.4.1. Bant Yapısı

Atom veya moleküllerdeki enerji seviyeleri ayrık veya bant adı verilen seviyelere bölünebilir. Bu enerji bantları dolu, boş, karışık veya yasak bantlar olarak sınıflandırılır. Enerji seviyeleri en düşük enerji değeri seviyesinden başlayarak (Pauli İlkesine bağlı olarak) elektronlar tarafından doldurulur. Elektriksel iletkenliğe katkıda bulunan elektronlar daha yüksek enerji bantlarını doldurur. Valans (değerlik) bandı, elektron içeren en yüksek enerji bandına karşılık gelir. Valans bandı tamamen ya da kısmen dolu olabilir. Valans bandındanki izinli durumlar elektrik akımına katkıda bulunur. İletkenlik bandı ise en düşük enerji bandıdır. Bir katının elektronik bant yapısı “yasak” ve “izinli” enerji bantlarına sahiptir [20].

Valans ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkına bant aralığı adı verilir. Bant aralığının genişliği malzemenin türünü belirler.

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığıyla ayrılan bantlardan biri elektronlarla tamamen doludur, üstteki bant ise tamamen boştur. Fermi enerjisi “ E_f ” yasak enerji aralığında bulunur. Bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi bulunmadığı için yalıtkanlarda elektrik iletkenliği olmaz. Metallerde pek çok izinli enerji düzeyi bulunur bundan dolayı metallerde elektrik iletkenliği olur, aynı zamanda Fermi enerjisi seviyesi de bu izinli enerji düzeyi içinde bulunur. Yarıiletken ile yalıtkanın bant yapısı aynıdır fakat yalıtkanların yasak enerji aralığı daha küçük olduğu için değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilirler. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunur bundan dolayı elektrikçe iletkenidir.

Bir malzemenin band yapısı o malzemenin,

- Optik özellikleri,
- Mekanik ve manyetik özellikleri,
- Elektronik iletkenlik,
- Elektronik özelliğinden kaynaklanan yapısal bozulmalar

gibi özelliklerin belirlenmesinde yardımcı olur.

3.4.2. Durum Yoğunluğu (DOS)

Uygun her bir enerji seviyesindeki enerji aralığı başına durum sayısını tanımlar. Yani Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\mathbf{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir. Durum yoğunluğu

$$D(\omega) = \frac{1}{n\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.5)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

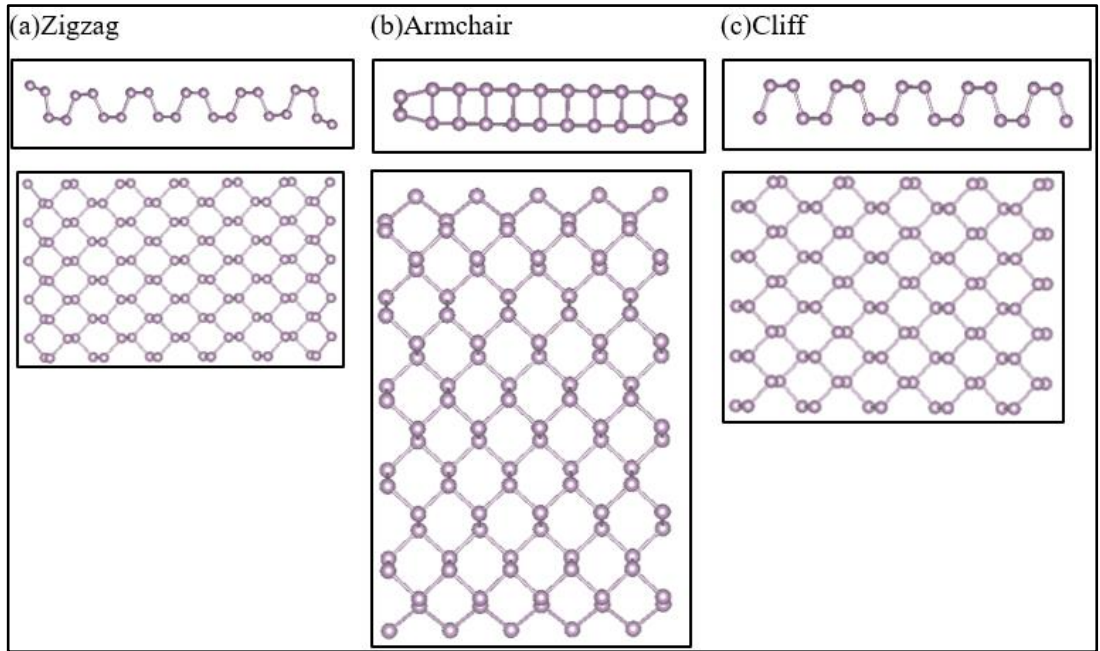
$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \end{cases} \quad (3.6)$$

Şeklindedir. $\omega(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm $\mathbf{k}$ dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

4. PHOSPHORENE

Bu bölümde phosphorene [21] yapısı üzerinde oluşturulan boşluk kusurları ve boşluk kusurlarının kenar tiplerine göre yapı üzerindeki etkisi üzerinde durulacaktır. Phosphorene fosfor elementinin bir allotropudur. Boşluk yapı merkezinden kenarlara doğru hareket ettirildikçe kenar tiplerine göre yapı üzerinde farklı etkiler oluşturacaktır.

Kenar tiplerine göre phosphorene yapısı üçe ayrılmaktadır. Aşağıdaki görsel (Şekil 4.1) kusursuz phosphorene şeritlerin üstten ve yandan görüntülerini belirtmektedir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere şerit x ve y ekseninde kendini periyodik olarak tekrar etmektedir. Kusursuz yapımız oluşturulurken Armchair, zigzag ve cliff geometrileri için sırasıyla 120, 110 ve 100 atom kullanıldı. Bu kenar türlerinden zigzag metalik, armchair yarı iletken özellik gösterirken Cliff kenar türü kararsızdır.



Şekil 4.1 – Phosphorene şeritlerin atomik yapılarının top ve çubuk metoduyla üstten ve yandan görüntüleri (a) Zigzag, (b) Armchair, (c) Cliff.

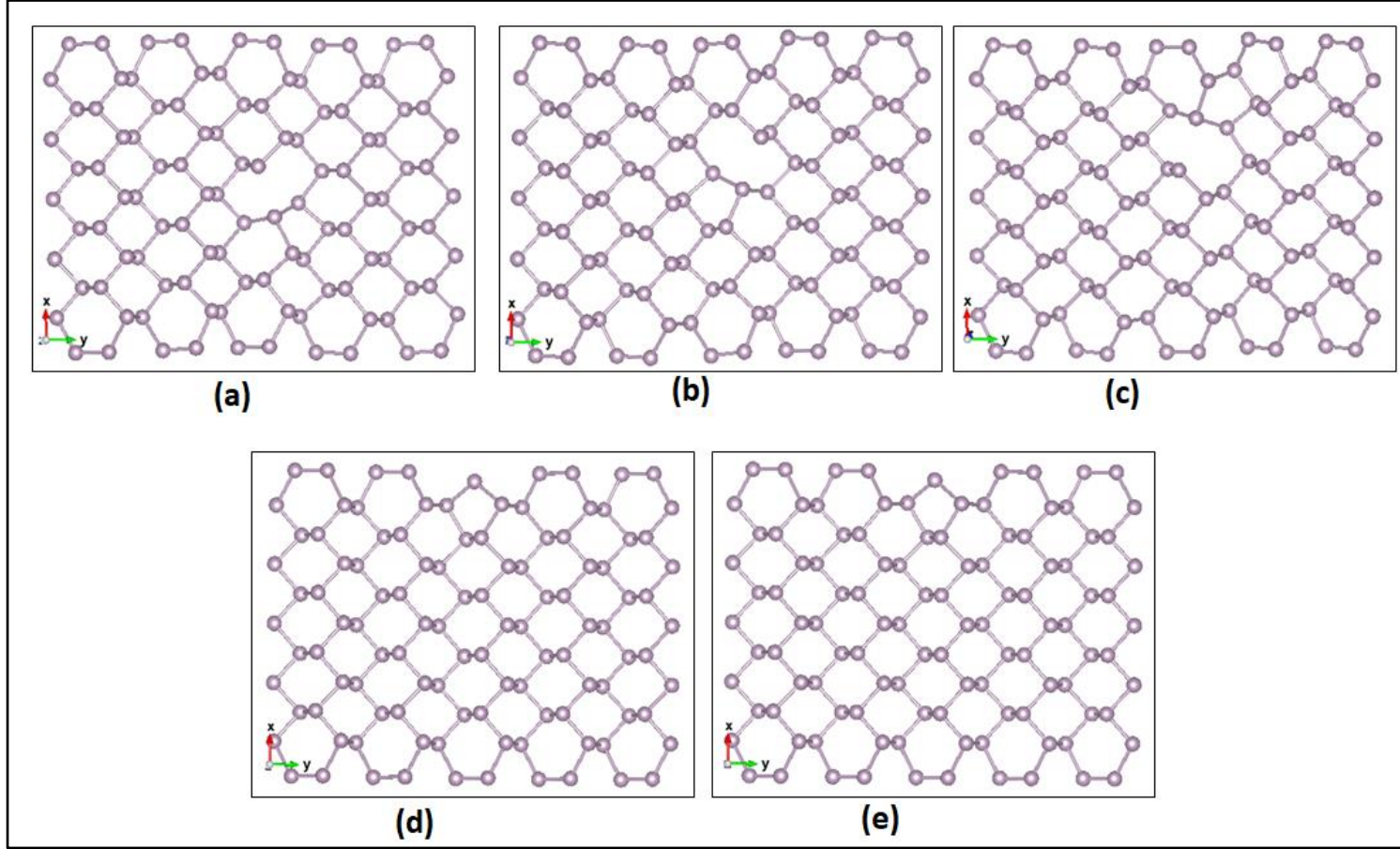
Aşağıdaki bölümlerde boşluk kusuru ve katkılama nedeniyle üç kenar türünde phosphorene şeritlerdeki enerji ve elektronik yapıdaki değişimleri inceleyeceğiz.

4.1. Boşluk Kusurunun Konumuna Bağlı Olarak Enerjideki Değişim

Boşluk kusurunun konumu yapı üzerindeki enerji değişimine etki etmektedir. Armchair ve zigzag kenar tipleri için boşluk merkezden kenara doğru yaklaştıkça yapının toplam enerjisi azalmaktadır. Cliff kenar türünde ise yapının kararsızlığı nedeniyle enerji değişimi boşluğun konumuna bağlı olarak çok büyük farklılıklar gösterebilir. Dolayısıyla Cliff kenar yapısı için enerji değişimi tahmin edilemeyebilir. SIESTA [11] üzerinde yapılan hesaplamalarda üç kenar türünde boşluğun konumuna göre toplam enerjideki değişim aşağıdaki tablolar ve şekillerde gösterilmiştir.

Yapılan tüm non-spin polarize hesaplamalar sonucunda phosphorene şeritler boşluk kusuruna karşı zayıf direnç göstermektedir. Özellikle Cliff kenar türü boşluk kusuru sonucu çok sayıda yeniden yapılanma nedeniyle tüm temel elektronik özelliklerini kaybetmektedir. Bu bölümde üç kenar türünde de boşluk kusuru ve kusurun ilerleyişi neticesinde enerji değişimi ve yapı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Metalik ve yarı iletken özellik gösteren zigzag ve armchair kenar türlerinde daha başarılı sonuçlar alınmıştır.



Şekil 4.2 - Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Armchair kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 56. atom b) boşluk kusuru 58 atom c) boşluk kusuru 60. atom d) boşluk kusuru 64. atom e) boşluk kusuru 65. Atom.

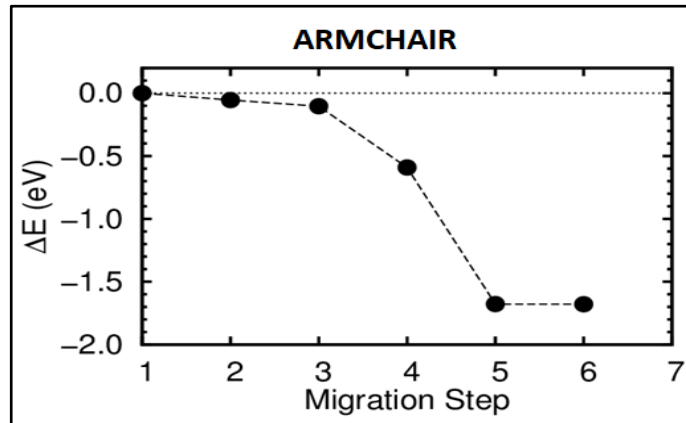
Tablo 4.1 ve Şekil 4.3'ten anlaşılacağı üzere Armchair kenar tipinde boşluk kusuru merkezden kenara doğru ilerledikçe yapımızdaki toplam enerji azalmaktadır.

Tablo 4.1: Armchair kenar yapısında boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.

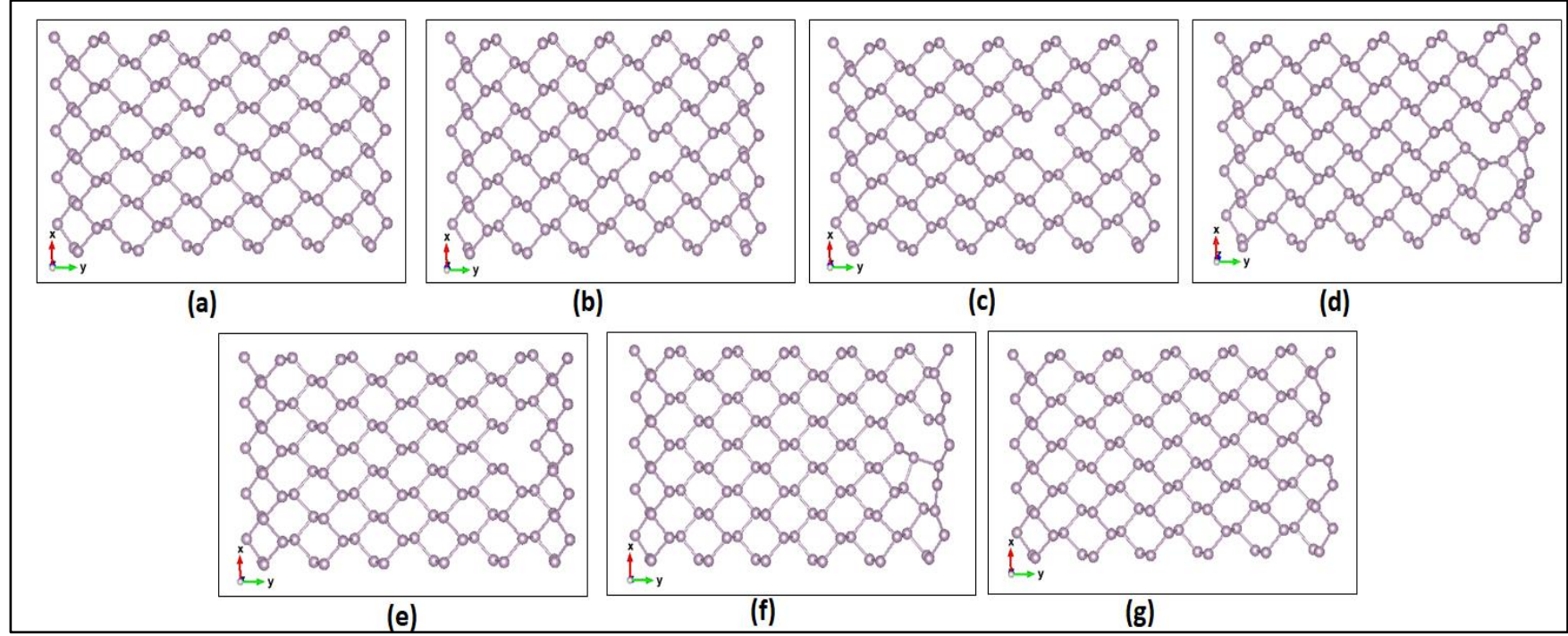
İşlem Adımı	Enerji (eV)	∇E (eV)
1	-19517.776758	0.0
2	-19517.831143	-0.0543849
3	-19517.880388	-0.049245
4	-19518.3677	-0.4873119
5	-19519.454734	-1.087034
6	-19519.456144	-0.00141

Yapıdaki toplam enerji değişimi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır. Enerjideki toplam değişim yaklaşık olarak 1,7 eV kadardır. Kusur kenarlarda yeniden yapılanmaktadır. Armchair kenar türünde yeniden yapılanma sonrası bir adet tamamlanmamış bağ kalmıştır.

$$\nabla E = E_6 - E_1 \cong (-19517.77) - (-19519.45) \cong 1.7 \text{ eV} \quad (4.1)$$



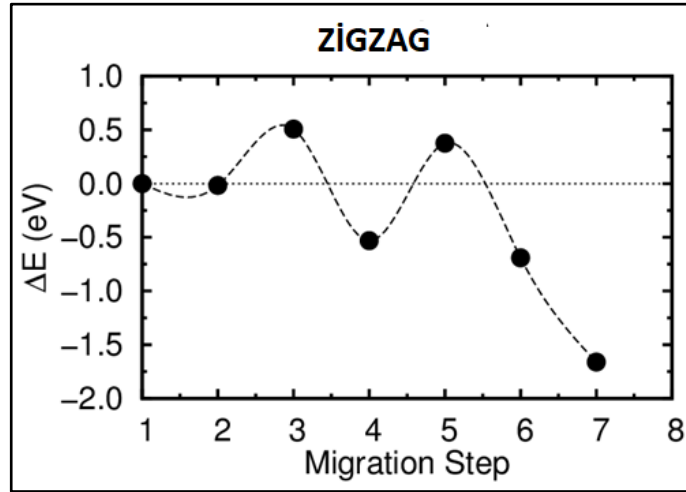
Şekil 4.3: Armchair kenar yapısında boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim



Şekil 4.4: Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Zigzag kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 60. atom b) boşluk kusuru 62. atom c) boşluk kusuru 64. atom d) boşluk kusuru 66. atom e) boşluk kusuru 68. atom f) boşluk kusuru 70. atom g) boşluk kusuru 72. Atom.

Tablo 4.2: Zigzag kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.

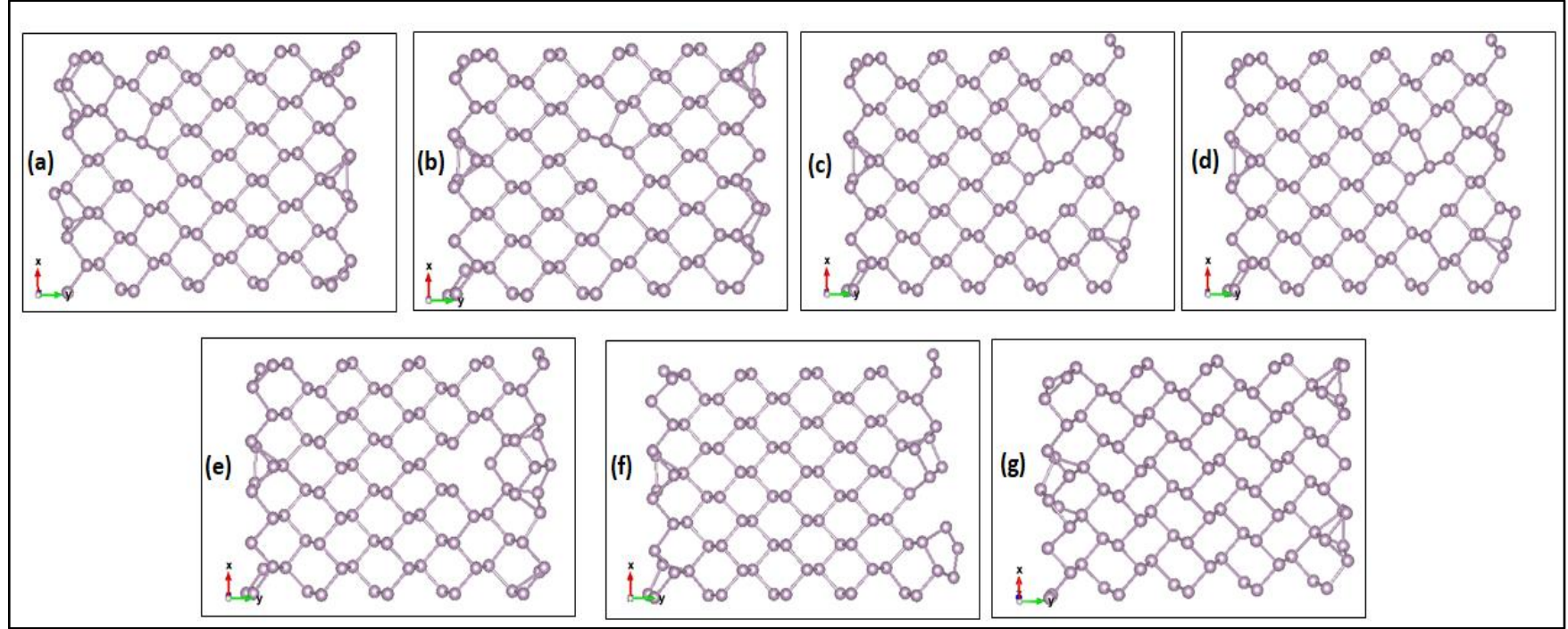
İşlem Adımı	Enerji (eV)	∇E (eV)
1	-21314.058892	0.0
2	-21314.076324	-0.017432
3	-21313.551190	0.525134
4	-21314.590585	-1.039395
5	-21313.683448	0.907137
6	-21314.749406	-1.065958
7	-21315.719828	-0.970422



Şekil 4.5: Zigzag kenar yapısında boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.

Zigzag kenar türünde boşluk kusuru merkezden kenarlara yaklaştıkça enerji azalmakta ve yapı kararlı sonuç vermektedir. Şekil 4.5'te bunu açıkça görmekteyiz. Toplam enerjideki değişim ise yaklaşık 1,7 olarak hesaplanmıştır.

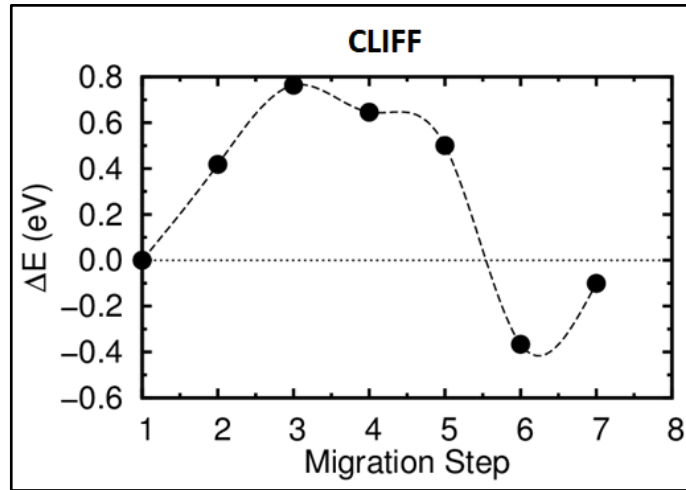
$$\nabla E = E_7 - E_1 \cong (-21315.72) - (-21314.06) \cong 1.66 \text{ eV} \quad (4.2)$$



Şekil 4.6: Top ve çubuk modelinde boşluğun konumuna bağlı olarak Cliff kenar türünün atomik yapısındaki değişikliğin üstten görünümü sırasıyla a) boşluk kusuru 47. atom b) boşluk kusuru 49. atom c) boşluk kusuru 51. atom d) boşluk kusuru 53. atom e) boşluk kusuru 55. atom f) boşluk kusuru 57. atom g) boşluk kusuru 59. Atom.

Tablo 4.3: Cliff kenar yapısında merkezdeki boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.

İşlem Adımı	Enerji (eV)	∇E (eV)
1	-17730.680944	0.0
2	-17730.263039	0.4179049
3	-17729.917622	0.345417
4	-17730.035073	-0.1174509
5	-17730.180362	-0.145289
6	-17731.047412	-0.86705
7	-17730.781760	0.2656519



Şekil 4.7: Cliff kenar yapısında boşluğun kenara doğru ilerlemesine bağlı olarak enerjideki değişim.

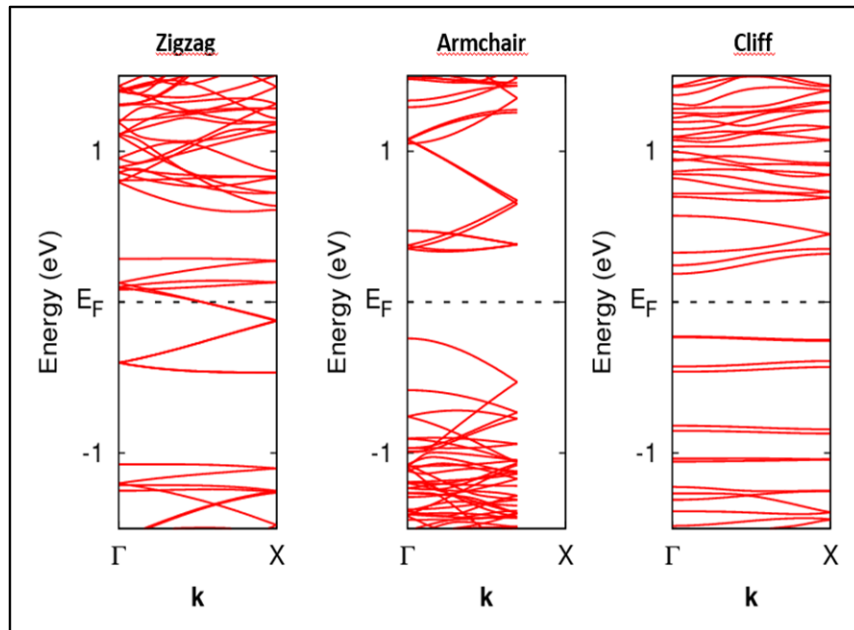
Cliff kenar türü boşluk kusuruna karşı zayıftır. Şekil 4.6'te de görüleceği üzere boşluk kusuru uzak bölgeleri de etkilemekte olup yapımızı kararsızlaştırır. Tablo 4.3 ve Şekil 4.7'te de görüleceği üzere yapı kararsızlığı nedeniyle enerji durumu tahmin edilemez. Toplam enerji değişimi ihmal edilebilir düzeydedir. Toplam enerji değişimi 0.1 eV düzeyindedir.

4.2. Boşluk Kusurunun Konumuna Bağlı Olarak Elektronik Yapıdaki Değişim

Maddelerin elektriksel özellikleri bu maddelerin elektronik band yapısı ile yakından ilgilidir. Bir maddenin band yapısı, o maddenin elektrik, manyetik ve optik özelliklerini tanımlar. Atomlar arası mesafe azaltılırsa, dış elektronik yörüngeler üst üste gelmeye başlar ve artık atomlar bağımsız olarak düşünülemez. Uygun bir mesafede, yörüngelerin üst üste gelmesi daha büyük oranda olur ve dış yörüngeler bir enerji bandı oluşturmak için birleşirler.

Boşluk kusurunun yapımız üzerindeki konumu elektronik yapıyı da etkilemektedir. Band diyagramları yardımıyla yapımızın iletken, yalıtkan ya da yarı iletken olduğunu anlayabiliriz.

Önceki bölümde kusurun konumuna bağlı olarak toplam enerjideki değişimi gördük. Kusurun konumu elektronik yapının da değişimine sebep olacaktır. Şekil 4.8’de kusursuz yapıda kenar durumlarına göre yapımızın davranışlarını görmekteyiz. Band diyagramlarından da anlayacağımız üzere Zigzag kenar türü metalik yapıda, armchair kenar türünde yarı iletken ve cliff kenar türü kararsız yapıdadır.



Şekil 4.8: Kenar türlerine göre kusursuz yapıdaki band diyagramları.

Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 sırasıyla Zigzag, Armchair ve Cliff kenar türlerine göre boşluk kusurunun ve kusurun merkezden kenara doğru ilerleyişinin elektronik yapı üzerindeki yapmış olduğu etkileri göstermektedir.

Şekil 4.9’da zigzag kenar türünde yapımızın boşluk kusuru sonrasında da metalik özellik gösterdiğini görmekteyiz. Armchair kenar türü gibi zigzag kenar türünde de kenar durumlarından kaynaklanan düz bandları Fermi seviyesi yakınlarında görmekteyiz. Phosphorene şerit merkezine yakın bölgelerde derin kusur seviyeleri oluşurken, kenarlarda sığ kusur seviyeleri oluşmaktadır.

Safsızlık ya da kusurdan kaynaklanan potansiyel aşağıdaki gibi hesaplanabilmektedir.

$$V \equiv V_{LR} + V_{SR} \quad (4.3)$$

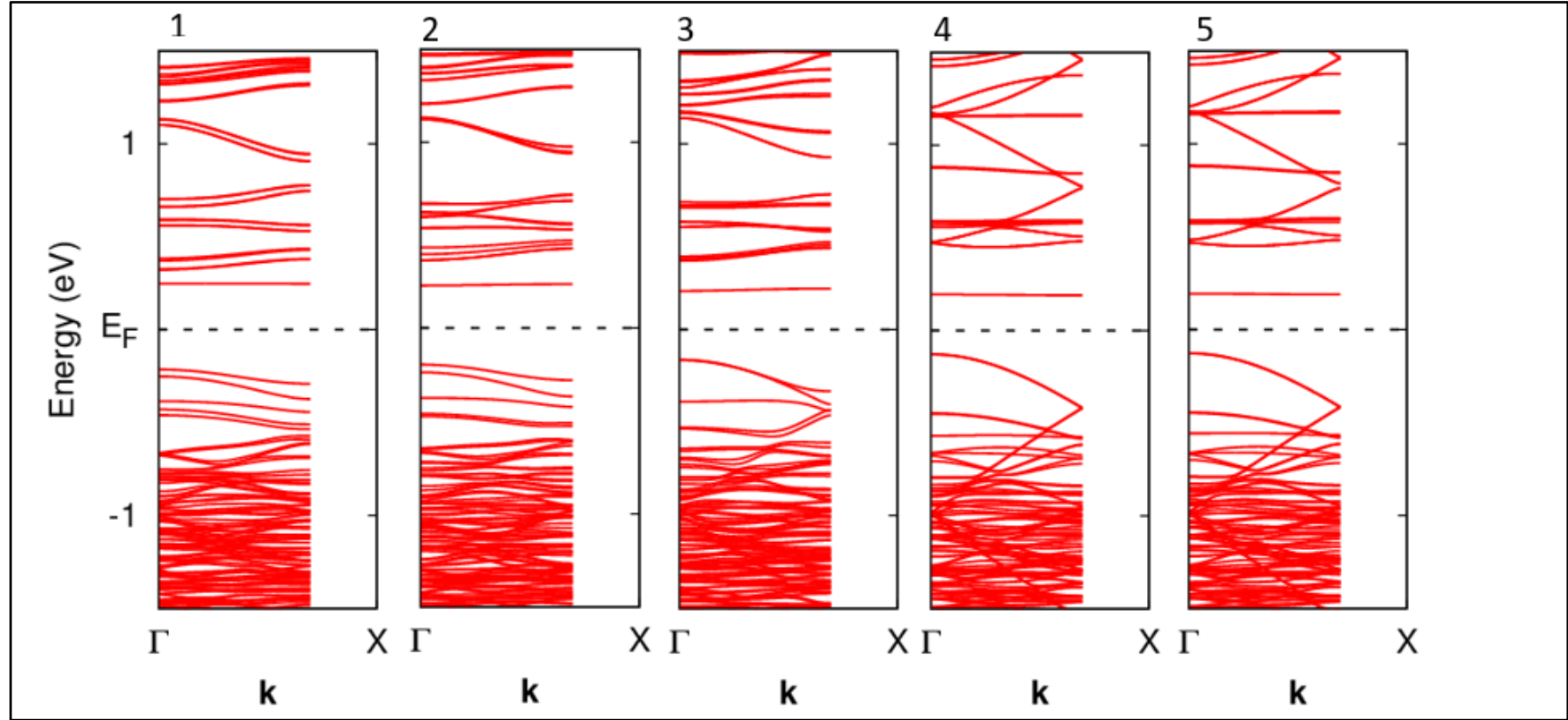
Burada;

V_{LR} Sığ donör akseptör seviyelerine sebep olmaktadır.

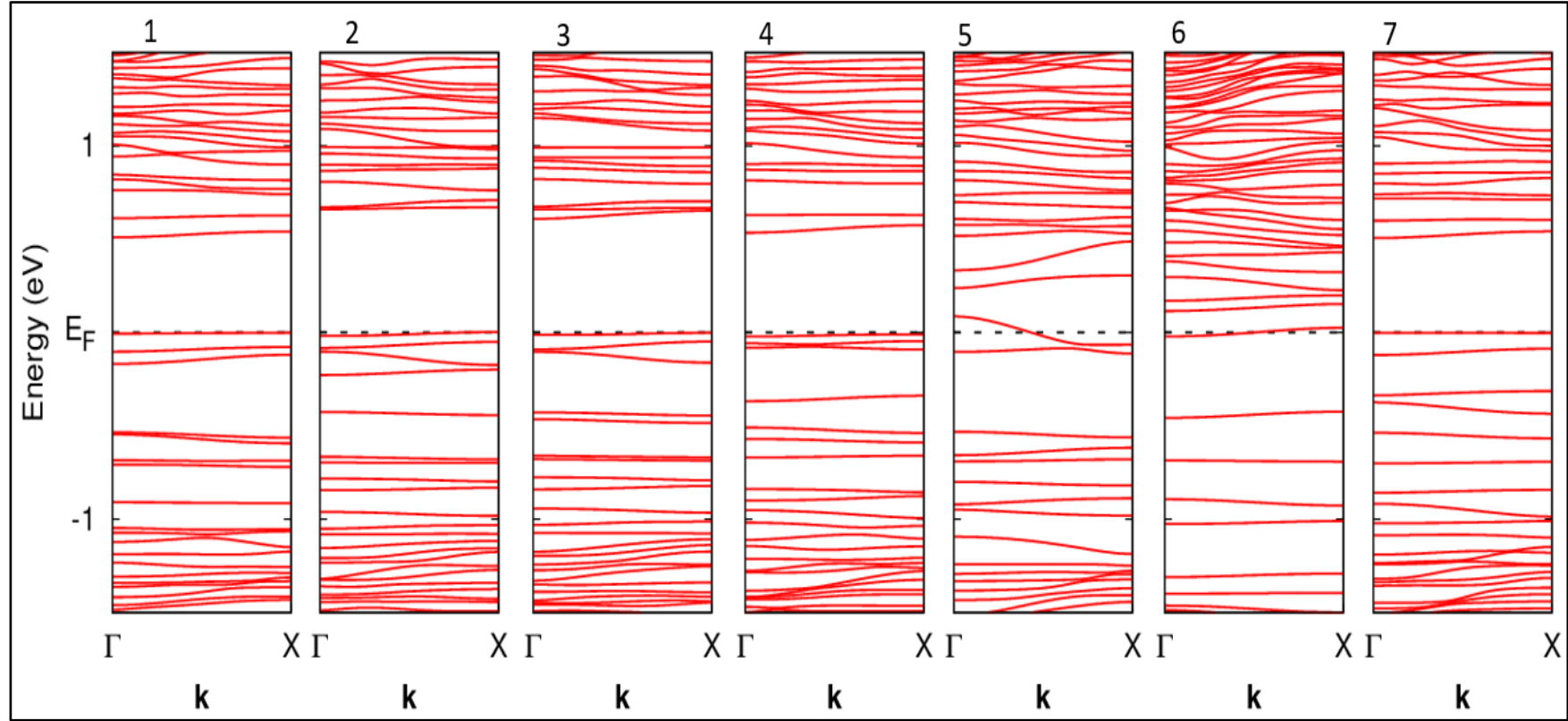
V_{SR} Safsızlığın ve atomun örgüsündeki bozulmaların kimyasal farklılıklarını içermektedir.

Armchair kenar türünde boşluk kusurunun ilerleyişine göre çizilen band diyagramları Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Yapımız başlangıçtaki yarı iletken özelliğini korumuştur. Kusura bağlı enerji seviyeleri Fermi seviyesi üzerinde olup, kenar durumlarından dolayı Fermi seviyesi yakınlarında düz bandlar bulunmaktadır. Kenarlara yaklaştıkça band yapısının iyileştiği görülmektedir.

Şekil 4.11’de de görüleceği üzere Cliff kenar türlü phosphorene şeritler boşluk kusuruna karşı oldukça zayıftır. Çok fazla yeniden yapılanma neticesinde yapı temel elektronik özelliklerini kaybetmektedir. Fermi seviyesindeki yarı dolu düz bandlar ise elektronik yapıdaki kararsızlıkları göstermektedir. Bu sonuçlar non-spin polarize hesaplamalar sonucu alınmış olup, spin polarize hesaplar yapılmış olsaydı yapıya ilişkin daha farklı sonuçlar elde edilebilirdi.



Şekil 4.10: Armchair kenar türünde boşluk kusurunun konumuna bağlı olarak band diyagramındaki değişim 1) boşluk kusuru 56. atom 2) boşluk kusuru 58 atom 3) boşluk kusuru 60. atom 4) boşluk kusuru 64. atom 5) boşluk kusuru 65. Atom.

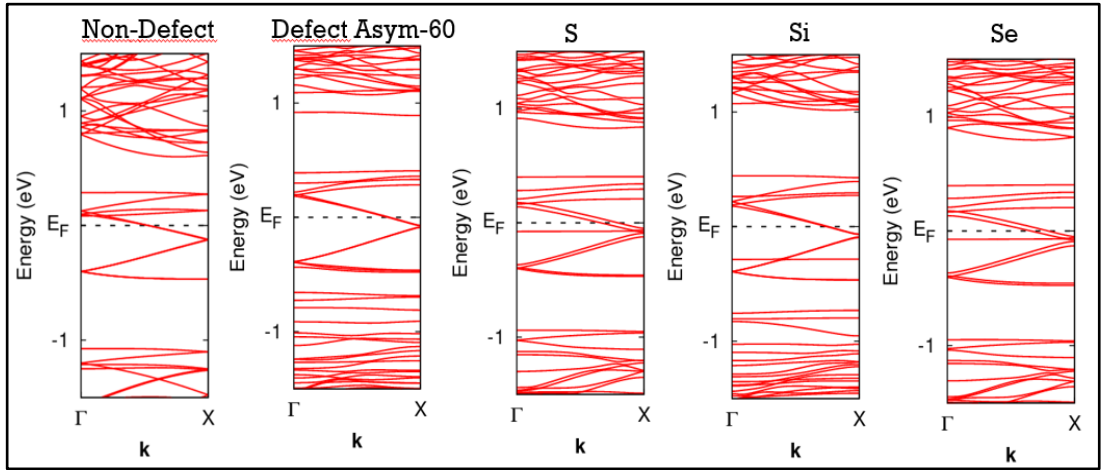


Şekil 4.11: Armchair kenar türünde boşluk kusurunun konumuna bağlı olarak band diyagramındaki değişim 1) boşluk kusuru 56. Atom 2) boşluk kusuru 58 atom 3) boşluk kusuru 60. atom 4) boşluk kusuru 64. atom 5) boşluk kusuru 65. Atom.

4.3. Katkıya Bağlı Olarak Elektronik Yapıdaki Değişim

Yapıda boşluk yerine farklı atomlar yerleştirilerek non-spin polarize hesaplamalar tekrar yapılmıştır.

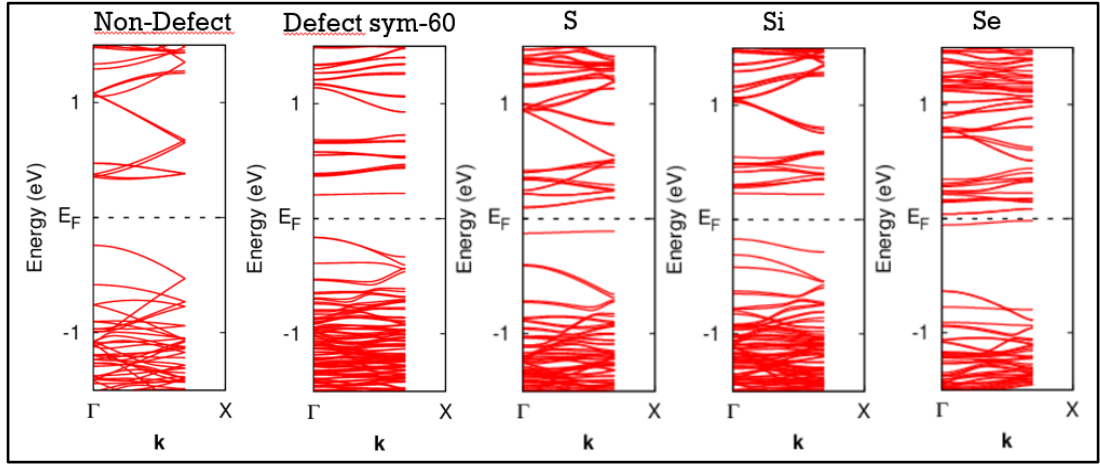
Üç farklı kenar türü için yapılan hesaplamalarda, daha önce korunduğunu belirtmiş olduğumuz elektronik yapı armchair kenar türünde kullanılan yabancı atoma bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.



Şekil 4.12: Zigzag kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.

Zigzag kenar türünde yapımızın metalik olduğu daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Yapıdaki boşluk kusuru da bu ilk durumu değiştirmemiştir. Daha sonraki adımlarda boşluk kusuru yerine yapılan katkılamalarda da bu durum zigzag kenar türü için tam anlamıyla bir değişkenlik göstermemiştir. Yani metalik yapı tekrar tekrar korunmuştur.

Kükürt, silisyum ve selenyum atomları ile yapılan katkılamalar nedeniyle boşluk kusurundan kaynaklanan bandlar kaybolmuş olsa da Fermi seviyesi yakınlarında safsızlık bandları oluşmaya başlamıştır. Bu durum katkılanmış olan yapının non-spin polarize hesaplamalar neticesinde boşluk kusuruna sahip yapıdan daha iyi sonuçlar vermediğini göstermiştir.



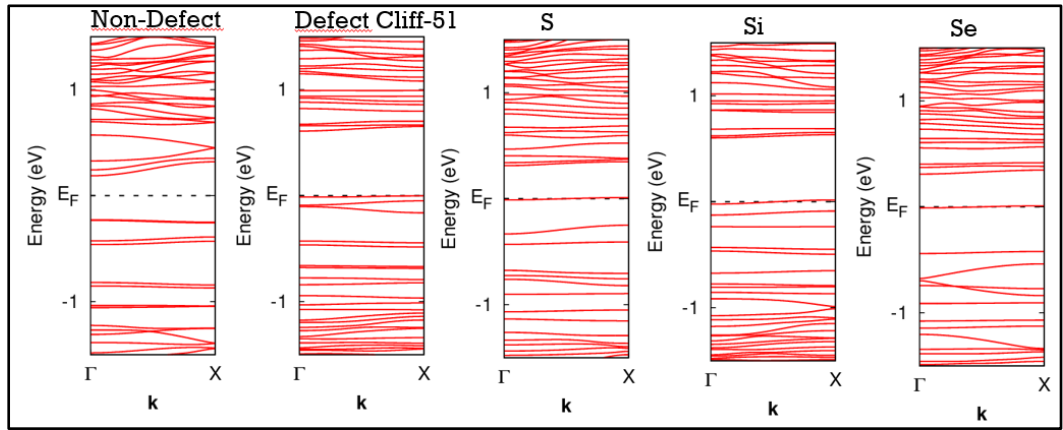
Şekil 4.13: Armchair kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.

Armchair kenar türünde yapımızın yarı iletken olduğu ve bu durumun korunduğu daha önceki bölümlerde belirtilmiştir. Fakat boşluk kusuru yerine yerleştirilen yabancı atomlar ile yapılan non-spin polarize hesaplamalarda bu durumun değişkenlik gösterebileceği tespit edilmiştir. Katkılamada kullanılan atomun atom numarası arttıkça elektronik band diyagramında da göreceğimiz üzere yapımızdaki band aralığı azalmaktadır. 34 atom numaralı selenyum ile katkılanan yapımız ilk durumu olan yarı iletken halini koruyamadığı görülmüştür. Selenyum atomu ile katkılanan yapımız metalik hal almıştır.

Bu durumda yapımızın her koşulda önceki durumunu koruduğunu söyleyemeyiz. Yapılmış olan bu hesaplamalar neticesinde yarı iletken malzeme olarak kullanılabilecek olan armchair kenar türündeki phosphorene şeritlerin kullanıma uygun şekilde katkılanması gerekmektedir.

Katkılamalar sonrası boşluk kusurundan kaynaklı olan bazı bantların kaybolduğu band diyagramlarında görülebilmektedir. Buna rağmen Fermi seviyesi civarında yarı dolu bantlar mevcuttur. Yapılan tüm hesaplamalar neticesinde Cliff kenar türünün kararsız olduğu görülmüştür.

Yapıdaki en küçük bir değişiklik tüm yapıyı etkilemekte olup fazla sayıdaki yeniden yapılanma neticesinde phosphorene şerit temel elektronik özelliklerini kolayca kaybetmektedir.



Şekil 4.14: Cliff kenar türündeki yapının kusursuz, boşluk kusurlu ve katkılanmış elektronik band diyagramındaki değişim.

5. SONUÇLAR

Boşluk kusuru phosphorene şeritlerde zayıf yeniden yapılanma göstermektedir ve yeniden yapılanma sonrası tamamlanmamış bir bağ kalmaktadır. Armchair kenar türünde total enerjide yaklaşık 1,7 eV'lik bir değişim görülmüştür. Zigzag kenar türü metalik, armchair kenar türü ise yarı-iletken yapıdadır. İki kenar türünde başlangıçta olan temel elektronik yapı korunmuştur. Elektronik band diyagramında kusurdan kaynaklı olan band seviyeleri Fermi seviyesi civarında bulunmaktadır. Kusur kenara yaklaştıkça toplam enerji azalmaktadır. Cliff kenar durumunda ise çok küçük olan toplam enerji değişimi ihmal edilebilir olup yapı kararsızdır.

Cliff kenar türünde çok fazla sayıda yeniden yapılanma olması nedeniyle phosphorene şerit temel elektronik özelliklerini kaybetmektedir.

Katkılamalar sonrasında yapımızda küçük de olsa değişiklikler tespit edilmiştir. Kükürt, silisyum ve selenyum atomları ile katkılanan zigzag kenar türündeki şerit metalik özelliğini korumuş olsa da 34 atom numaralı selenyum atomuyla katkılanan armchair kenar türündeki phosphorene şerit metalik özellik göstermeye başlamıştır. Yapılan non-spin polarize hesaplamalar neticesinde katkılamanın phosphorene şeritler için daha iyi sonuçlar vermediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Esaki L., Tsu R., (1970), “Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors”, IBM Journal of Research and Development, 14, 61–65.
- [2] Klitzing K., Dorda G., Pepper M., (1980), “New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance”, Physical Review Letters, 45, 494–497.
- [3] Hirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J., (1977), “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ”, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 578–580.
- [4] Hirsch A., (2010), “The era of carbon allotropes”, Nature Materials, 9, 868–871.
- [5] Novoselov K. S., Fal’ko V. I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K., (2012) “A roadmap for graphene”, Nature, 490, 192–200.
- [6] Novoselov K. S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A. H., (2016), “2D materials and van der Waals heterostructures”, Science, 353, 6298-9439.
- [7] Peresi M., Binggeli N., Baldereschi A., (1998), “Band engineering at interfaces: theory and numerical experiments”, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 1273.
- [8] Wallace P. R. (1947). "The Band Theory of Graphite", Physical Review 71, 622–634.
- [9] Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), “The rise of graphene”, Nature Materials, 6,183–191.
- [10] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Physical Review Letters, 77, 3865-3868.
- [11] José M. S., Emilio A., Julian D. G., Alberto G., Javier J., Pablo O., Daniel S.-P., (2002), “The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation”, Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 2745-2779.
- [12] Kohn S, Sham L.J., (1965), “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Physical Review, 140, A1133- A1138.
- [13] Kleinman L., Bylander D. M., (1982), “Efficacious Form for Model Pseudopotentials”, Physical Review Letters, 48,1425-1428.
- [14] Ceperley D. M, Alder B. J., (1980), “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, Physical Review Letters, 45, 566 – 569.

- [15] Perdew J. P., Wang Y., (1992), “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, 45, 13244–13249.
- [16] Hohenberg P., Kohn W., (1964), “Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, 136, B864-870.
- [17] Hohenberg P., Kohn W., (1964), “Inhomogeneous electron gas”, *Physical review*, 136, B864.
- [18] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V. N., Scuseria G. E., Csonka G. I., (2005), “Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits”, *The Journal of Chemical Physics*, 123, 062201.
- [19] Troullier N., Martins J. L., (1991), “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
- [20] Martin R. M., (2004), “Electronic structure: basic theory and practical methods”, 1st Edition, Cambridge University Press.
- [21] Kiho Cho, Jiong Yang, Yuerui Lu, (2017), “Phosphorene: An emerging 2D material”, *Materials Research Society*, 15, 2839-2847.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul’da doğdu. 2010 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünü 2015 yılında başarı ile tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı.