T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MXENE KRİSTALLERİ TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİYLE (DFT) İNCELENMESİ

ERDEM BALCI
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MXENE KRİSTALLERİ TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİYLE (DFT) İNCELENMESİ

ERDEM BALCI
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF MXENE CRYSTALS BASED TWO DIMENSIONAL MATERIALS

ERDEM BALCI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

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 ERDEM BALCI'nın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Savaş BERBER

ÜYE : Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE : Prof. Dr. F. Necati ECEVİT

ÜYE : Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Semran İPEK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ……. Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
……/……/…… tarih ve ……/…… sayılı kararı.

ÖZET

Topolojik yalıtkanlar ve MXenes, fizikte son zamanların en dikkat çeken konularındandır. Gelecek teknolojilerin malzemeleri olarak düşünülen bu materyallerin fiziksel olarak araştırılmasının önemi yakın zamanda anlaşıldı. Malzemelerin elektronik özelliklerinin sınıflandırılmasında topolojik özelliklerin kullanılması, bu alanda hem kavrayış açısından hem de ilginç fiziksel özellikleriyle devrim yarattı. Topolojik özellikler içermesi ve zengin elektronik yapısıyla MXenes, gelecek vaadeden önemli bir malzeme ailesidir. Bu tez çalışmasında $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının topolojik elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi yardımıyla araştırıldı. Bu sistemde topolojik karakter çeşitli yöntemler ile ortaya çıkarıldı. Bu yöntemler sırasıyla: Si veya Ge atomlarının C ile yer değiştirme kusuruyla, yapıya elektrik alan veya yük transferiyle ve malzemenin dipol yüzeyler ile etkileşmesidir. İlk defa s-pd orbital değiş-tokuşuna dayanan topolojik yalıtkan $Sc_2C(OH)_2$ MXene'de bulundu.

Tezin diğer aşamasında günümüz teknolojisinin en önemli bileşenlerinden olan manyetik tünelleme eklemlerinden geçen spin akımlarının oranına bağlı olarak değişen tünelleme manyetik direnç (TMR), MXenes heteroyapıları açısından incelendi. Oluşturulan $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminde kenarlardaki Mn_2CF_2 elektrotların manyetik yönelimlerine, uygulanan voltaja ve üç ayrı ara yalıtkan tabaka Ti_2CO_2 kalınlığına göre sistemden geçen spin akımları araştırıldı. Üç bariyer kalınlığında akım değerleri değişmektedir ama TMR en yüksek 10^6 ve 0-1 V aralığında 10^3'ün üzerinde kalmaktadır. MXenes temelli bu yapılar teknolojik uygulamalar açısından umut vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Topolojik Yalıtkanlar, MXenes, 2D Malzemeler, Heteroyapılar, TMR, Manyetik eklemler.

SUMMARY

Topological insulators and MXenes are one of the most notable topics in physics lately. The importance of the physical investigation of these materials, which are considered to be the materials of future technologies, has recently been realized. The use of topological properties to classify the electronic properties of materials revolutionized this area, both in terms of insight and with interesting physical properties. MXenes is a promising material family with its topological features and rich electronic structure. In this thesis study, the topological electronic properties of $Sc_2C(OH)_2$ MXene layer were investigated with the help of density functional theory. In this system, the topological character was revealed in various methods. These methods are as follows: Si or Ge atoms with C subsitution defect, electric field or charge transfer to the structure and the interaction of the material with dipole surfaces. For the first time, the topological insulator $Sc_2C(OH)_2$ based on s-pd orbital exchange was found in MXene.

In the other stage of the thesis, the tunneling magnetic resistance (TMR), which changes according to the ratio of spin currents passing through the magnetic tunneling joints, which is one of the most important components of today's technology, is examined in terms of MXenes heterostructures. In the $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ junction, the spin currents passing through the system were investigated according to the magnetic orientations of the electrodes at the edges, the applied voltage and the thickness of the three separate insulating layers Ti_2CO_2. The current values vary with the thickness of the three barriers, but the TMR, which is maximum 10^6, remains above up to of 10^3 for between 0 to 1 V bias voltage. These MXenes-based structures are promising for technological applications.

Key Words: Topological Insulators, MXenes, 2D Materials, Hetrostructures, TMR, Magnetic Junctions.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve imkânı sunan, yol gösteren, ofisini benimle paylaşan, fikir dünyamda ufuklar açan ve en önemlisi bilimsel özgürlük tanıyan değerli danışmanım Prof. Dr. Savaş Berber'e çok teşekkür ederim.

Tez jürisi hocalarım Prof. Dr. Faik Mikailzade, Prof. Dr. Necati Ecevit, Prof. Dr. Kemal Özdoğan ve Dr. Öğr. Üyesi Semran İpek'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktoram süresince aynı ofisi paylaştığım akademik çalışmalarıma önemli katkılar sunan dostum Ünal Özden Akkuş'a, değerli grup arkadaşlarım Bayram Kocaman, Zeynep Şahan ve Doğukan Bozkurt'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımın tüm aşamaları boyunca beni destekleyen ve hayatımın her anında dualarını her zaman yanımda hissettiğim değerli anneme ve babama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve sıkıntılarımı paylaşan sevgili eşim Meltem'e, ayrıca teşekkürü bir borç bilirim. Dünyamıza gelmesini sabırsızlıkla beklediğimiz, bana babalık heyecanını yaşatan biricik kızıma teşekkür ederim.

Doktora sırasındaki çalışmalarım, TÜBİTAK "BİDEB 2211/A Genel Yurt içi Doktora Burs Programı" ve TÜBİTAK 118F043 numaralı araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir. Bu süreç içinde yapmış oldukları destekten dolayı TÜBİTAK BİDEB 2211/A programı ve Temel Bilimler Araştırma Grubu'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TERMİNOLOJİ	4
2.1. MAX ve MXene Kristalleri	4
2.2. Topolojik Yalıtkanlar	6
2.2.1. Topolojik Bant Teori	8
2.2.2. Kuantum Hall Etkisi	10
2.2.3. TKNN İnvariyant	11
2.2.4. Graphene, Dirac Elektronlar ve Haldane Model	12
2.2.5. Kenar Durumları ve Hacimsel-Sınır Uygunluğu	14
2.2.6. Z_2 Topolojik Yalıtkan	15
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	19
2.4. Wannier Fonksiyonları	25
2.5. Transport Hesaplamalarında Green Fonksiyonları	29
2.5.1. Spektral Fonksiyon	31
2.5.2. Gelen Dalgaya Yanıt	32
2.5.3. Yük Yoğunluk Matrisi	33
2.5.4. Olasılık Akımı	34
2.5.5. Elektriksel Akım	35
3. KATKILANDIRILMIŞ MXENE : YENİ TİP s-pd BANT İNVERSİYON TOPOLOJİK YALITKAN	37
3.1. Giriş	37

3.2. Hesaplama Yöntemi 38
3.3. Sonuçlar ve Yorumlar 39
3.4. Özet 54
4. ÇOK FONKSİYONLU MXENE TABAKASININ TOPOLOJİK ELEKTRONİK YAPISININ KONTROLÜ 55
4.1. Giriş 55
4.2. Hesaplama Yöntemi 57
4.3. Sonuçlar ve Yorumlar 57
4.4 Özet 66
4.5. Yardımcı Materyal 66
5. MXENE PRATİK TOPOLOJİK FAZ İNDÜKLEME MEKANİZMASI 70
5.2. Giriş 70
5.2. Hesaplama Yöntemi 72
5.3. Sonuçlar ve Yorumlar 73
5.4. Özet 83
6. MXENE TEMELLİ $MN_2CF_2/Ti_2CO_2/MN_2CF_2$ MANYETİK TÜNELLEME EKLEMİNDE YÜKSEK TMR 84
6.1. Giriş 84
6.2. Hesaplama Yöntemi 86
6.3. Sonuçlar ve Yorumlar 87
6.4. Özet 97
6.5. Yardımcı Materyal 98
7. SONUÇ VE YORUMLAR 105
KAYNAKLAR 108
ÖZGEÇMİŞ 120
EKLER 121

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Z_2	:	Topolojik düzen parametresi
ω_c	:	Siklotron frekansı
σ_{xy}	:	Kuantum Hall iletkenliği
ν	:	Topolojik invariyant
Θ	:	Antiunitary operatör
E_F	:	Fermi enerji seviyesi
V^{ext}	:	Dış potansiyel
$V_{H(r)}$	:	Hartree potansiyeli
V_{XC}	:	Değiş-tokuş potansiyeli
n(r)	:	Elektron yoğunluğu
$U_{mn}(k)$	:	Unitary matris
I	:	Akım
$\vec{J}$	:	Akım yoğunluğu
$\delta(Ki)$	:	Net parite
E_b	:	Bağlanma enerjisi
E_{vac}	:	Atomik boşluk enerjisi
E_{top}	:	Toplam enerji
E_{subs}	:	Yer değiştirme enerjisi
μ_C	:	Kimyasal potansiyel
V_b	:	Bias voltaj
$f_{L(R)}$	:	Sol ve sağ elektrotlar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
$I_\uparrow$	:	Spin up akım
$I_\downarrow$	:	Spin down akım
I_{PC}	:	Paralel konfigürasyon toplam akım
I_{APC}	:	Antiparalel konfigürasyon toplam akım
$T(E,V_b)$	:	Transmission fonksiyon
APC	:	Antiparalel konfigürayon
BZ	:	Brillioun bölgesi

CBM	:	İletkenlik bant minimum
DFT	:	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	:	Durum yoğunluğu
FET	:	Alan etkili transistör
GGA	:	Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı
GauPBE	:	Gausian- Perdew-Burke-Ernzerhof
HXC	:	Hibrit değiş tokuş fonksiyoneli
LDA	:	Yerel yük yoğunluğu yaklaşımı
MLWF	:	Maksimum lokalize wannier fonksiyonları
MR	:	Manyeto-direnç
MRAM	:	Manyetik RAM
MTJ	:	Manyetik tünelleme eklemleri
NEGF	:	Nonequlibrium green fonksiyonu
NFE	:	Serbest elektron durumları
PBE	:	Perdew-burke-ernzerhof
PC	:	Paralel konfigürasyon
QHE	:	Kuantum Hall etkisi
QSHE	:	Kuantum spin Hall etkisi
QW	:	Kuantum kuyusu
SCF	:	Öz tutarlılık döngüsü
SOC	:	Spin-orbit çiftlenimi
TFT	:	Topolojik alan teorisi
TKNN	:	Thouless, Kohmoto, Nightingale, Nijst
TMD	:	Transition-metal dichalcogenides
TMR	:	Dev manyeto-direnç
TR	:	Zamanın tersinirliği
TRIM	:	Zaman tersinirliği invariyant moment
VBM	:	Valans bant maksimum
WFs	:	Wannier fonksiyonları
WFC	:	Wannier function center
2D	:	İki boyutlu
3D	:	Üç boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	a) Üç boyutlu tabakalı malzeme graphite, b) tek tabaka graphene, c) üç boyutlu ve d) iki boyutlu graphene band yapısı	1
2.1:	Bugüne kadar bilinen MAX fazı yapılarında kullanılan elementler.	4
2.2:	Soldan sağa $M_{n+1}AX_n$ gösterimindeki n değerlerine göre sırasıyla 211, 312 ve 413 faz kristalleri.	5
2.3:	$M_{n+1}AX_n$ kristallerinin MXene iki boyutlu yapılara dönüşümü.	5
2.4:	Çeşitli yalıtkan durumlarının gösterimi.	9
2.5:	Landau seviyeleri ve enerji diyagramı.	10
2.6:	a) Integer kuantum Hall etkisi (IQHE) ve b) kuantum spin Hall etkisi (QSHE).	15
2.7:	İki Kramer dejenere noktaları arasındaki elektronik dağılım: a) E_F seviyesini çift sayıda kesen, b) tek sayıda kesen yüzey durumları. Tek sayıda kesen durum topolojik olarak korumalı metalik sınır durumlarıdır.	16
2.8:	Tam dalga fonksiyonu ve pseudo dalga fonksiyonu (üstte) ve gerçek potansiyel ve pseudo-potansiyelin (altta) karşılaştırılması.	23
2.9:	Bloch dalga fonksiyonlarının Wannier fonksiyonlarına dönüşümü. Sol tarafta bir boyutta tek bir bant ile ilişkili üç Bloch dalga fonksiyonunun üç farklı $\vec{k}$ dalga vektörü için reel uzayda temsili. Dolu çemberler örgü vektörlerini, ince hatlar her bir Bloch fonksiyonunun $e^{-i\vec{k}x}$ kapsamasını göstermektedir. Sağ tarafta WFs ile ilişkili aynı bant biri diğerinin periyodik görüntüsünden oluşmaktadır.	26
2.10:	Wannier fonksiyonları; a) ve b) rastgele oluşturulmuş, c) optimize edilmiş.	28
3.1:	$Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin a) yandan, b) üstten görünümü; c) hekzagonal Brilliouin bölgesi, d) atomik orbital elektronik bant yapısı. Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak ayarlandı ve yatay kesik çizgilerle gösterildi.	40

3.2: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Kırmızı hatlar GGA, mavi hatlar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir. 41

3.3: Katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının a) üstten, b) yandan görünümü. Turkuaz, siyah, kırmızı, gri ve sarı küreler sırasıyla Sc, C, O, H ve X= Si, Ge atomlarını temsil etmektedir. 42

3.4: 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. 43

3.5: Si katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının SOC olmadan (üst panel), SOC dahil edilmiş (alt panel) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. 44

3.6: Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının SOC olmadan (üst panel), SOC dahil edilmiş (alt panel) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. 45

3.7: a) Si ve b) Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının GGA (kırmızı çizgi), HXC (mavi nokta) fonksiyonelleriyle Quantum Espresso'da yapılan elektronik bant yapısının gösterimi. 46

3.8: Si ve Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının LDA , GGA fonksiyonelleriyle elektronik bant yapısının kıyaslanması. 46

3.9: Si, Ge katkılı $Sc_2C(OH)_2$ tek tabaka hekzagonal TRIM noktalarında valans durumlarının net pariteleri. 47

3.10: Simetri analizine göre bant inversiyon mekanizması. CBM ve VBM bantlarının paritelerinin gösterimi. 49

3.11: Katkısız, Si ve Ge katkılı sistemlerin enerji diyagramları. Dikey kesikli hatlar atomik enerji seviyelerini göstermektedir. Kesikli dikey hattın solunda katkısız sistem, sağında ise katkılı sistemin enerji seviyeleri Fermi seviyesine göre çizilmiştir. 49

3.12: Katkısız (en üstte), Si katkılı (ortada), Ge katkılı (en altta) tabakalarda zamana göre sıcaklık dalgalanmaları ve 4 ps ve 10 ps için anlık yapısal görünümleri. 51

3.13: Mükemmel ve katkılandırılmış $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakalarının elektron yoğunluk farkı a) yandan, b) üstten 3D kontur görünümü. Açık yeşil bölgede elektron yoğunluğunun artışını ve pembe renk ise azalışını gösterir. 52

3.14: Si veya Ge katkılı 5x5x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının elektronik bant yapısı. 53

4.1: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasının a) yandan ve b) üstten görünümü, e) hekzagonal Brilliouin bölgesi ve sisteme c) uygulanan testere-dişli potansiyel, d) elektron transferi gösterilmektedir. Bej, gri, kırmızı ve beyaz küreler sırasıyla Sc, C, O ve H atomlarını temsil etmektedir. 58

4.2: $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasına a) elektrik alan uygulanmadan, b) 4 V/nm elektrik alanla ve c) 0.2 e yük transfer edilmiş elektronik bant yapısı ve bu bantların dalga fonksiyonlarının karelerinin gösterimi. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. Bant numaraları en düşük enerjiden başlanarak verilmiştir. Dalga fonksiyonunun kareleri elektrik alan uygulanmadan önceki duruma kıyasla renklendirilmiştir. 59

4.3: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 1, 2, 3, 4, 5 V/nm elektrik alan değerlerinin uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar mavi ile gösterilirken altındaki bantlar kırmızı ile gösterilmiştir. 61

4.4: k_y'nin <ra>'ya bağlılığıyla Wannier fonksiyon merkezlerinin (WFC) değişimi. 62

4.5: $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının elektrik alan uygulanmadan (üst kesim), 5 V/nm elektrik alanla (orta kesim) ve 0.2 e yük transfer edilmiş (alt kesim) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Çemberlerin çapları orbital katkılarının büyüklüğü ile doğru orantılıdır. 63

4.6: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e yük transferiyle değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine 64

göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar mavi ile gösterilirken altındaki bantlar kırmızı ile gösterilmiştir.

4.7: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Siyah hatlar GGA, sarı hatlar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir. 67

4.8: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 1'den 10 V/nm'ye kadar elektrik alan uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir. 67

4.9: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına -1'den -10 V/nm'ye kadar elektrik alan uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir. 68

4.10: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasına 4 V/nm elektrik alan uygulanmasıyla GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Siyah hatlar GGA, sarı noktalar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir 68

4.11: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 0.1'den 1 e'ye kadar yük transferiyle değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir. 69

5.1: $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapılarının yandan ve üstten modelleri. Yüzeydeki H atomu ara yüzeyde a) N atom dış yüzeyi veya b) Al atom dış yüzeyi üstünde. 74

5.2: N dış yüzeyli $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapının spin-orbit çiftlenim (SOC) etkisi a) olmadan, b) SOC ile genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıyla (GGA) dahilinde hesaplanan elektronik bant yapısı. Al dış yüzeyli heteroyapının SOC etkisi c) olmadan, d) SOC ile GGA'da hesaplanan elektronik yapısı. 75

5.3: N dış yüzeyli $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapının orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü 0'dan 1'e grafiğin en sağında renkler ile kodlanmıştır. 76

5.4: Wannier fonksiyon merkezlerinin (WFCs) <ra> k_y'nin bir fonksiyonu olarak değişimi. 78

5.5: 1D heteroyapının elektronik bant yapısı üzerine elektronik yoğunluk durumlarının (DOS) gösterilmesi. Bant hatları DOS katkısına göre renklendirilmiştir. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü grafiğin en sağında renklerle kodlanmıştır. 79

5.6: $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyine adsorpsiyon modelinin a) yandan ve b) üstten görünümü. c) Hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyin tepeden görünümü. Sözde-hidrojenler ($H_{1.25}$) ile kullanılan bir tabaka modeli. 81

5.7: a) İzole $Sc_2C(OH)_2$ MXene, b) hidrojenleştirilmiş AlN tabakası üzerine adsorbe olmuş $Sc_2C(OH)_2$ MXene orbital bant çözünürlüklü elektronik yapısı. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü 0'dan 1'e grafiğin en sağında renklerle kodlanmıştır. 83

6.1: Mn_2CF_2 birim hücresinin a) üstten ve b) yandan görünümü, $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminin c) yandan ve d) üstten görünümü. Sarı, yeşil, siyah, turkuaz ve kırmızı küreler sırasıyla Mn, Ti, C, F ve O atomlarını temsil etmektedir. 89

6.2: a) Sol ve sağ elektrotlarının mıknatıslanmaları paralel konfigürasyon (PC) ve antiparalel konfigürasyon (APC) durumlarındaki akım-voltaj karakteristikleri. b) Tünelleme manyetik direnç (TMR) oranın uygulanan gerilime göre değişimi. 91

6.3: Spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır. c) Spin-up durumlarının daha dar enerji aralığı olan Fermi seviyesi civarındaki 1 eV çerçevesindeki transmisyon spekturumu. Enerjiler Fermi seviyesine (0 eV) göre ayarlanmıştır. 93

6.4: Transmisyon değerinin, enerjiye ve momentum bileşenlerine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. 96

Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde renk ile kodlanmıştır. Transmisyon pikleri uygulanan gerilim değerleri çerçevesinde kırmızı ile renklendirilmiştir.

6.5: E=0.155 eV ve $k_{||}$=0.376 momentumundaki transmisyon piki birinci transmisyon kanalının a) yandan b) üstten görünümü. 1 V gerilim altında E=0.085 eV ve $k_{||}$=0.02 momentumundaki transmisyon piki birinci transmisyon kanalının c) yandan d) üstten görünümü. 97

6.6: a) Ti_2CO_2 ve b) M_2CF_2 MXenes PBE+U ile hesaplanan bant yapıları. Enerjiler Fermi seviyesine (0 eV) göre ayarlanmıştır. 100

6.7: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için cihazın a) akım-voltaj karakteristiği, b) voltaja göre TMR oranının değişimi, n=7 için cihazın c) akım-voltaj karakteristiği, d) voltaja göre TMR oranının değişimi. 100

6.8: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır. 101

6.9: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=7 için spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır. 102

6.10: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere a) n=3, b) n=7 için spin-up durumlarının daha dar enerji aralığı olan Fermi seviyesi civarında 1 eV çerçevesindeki transmisyon spektrumu. Enerjiler Fermi seviyesine göre ayarlanmıştır. 102

6.11: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için transmission değerinin enerjiye ve momentum bileşenlerine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde kırmızı renk ile kodlanmıştır. 103

6.12: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=7 için transmisyon değerinin enerjiye ve momentum bileşenlerine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde kırmızı renk ile kodlanmıştır. 103

6.13: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomları için herhangi bir spin polarizasyon verilmeden hesabın başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü. 104

6.14: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomlarının kenar elektrotlardaki spin polarizasyonunun aynısıyla başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü. 104

6.15: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomlarının kenar elektrotlardaki spin polarizasyonunun tersiyle başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü. 104

6.16: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için PC ve APC durumunda Mn ve Ti atomları üzerindeki net manyetik momentin tabaka numarasına göre değişimi. 105

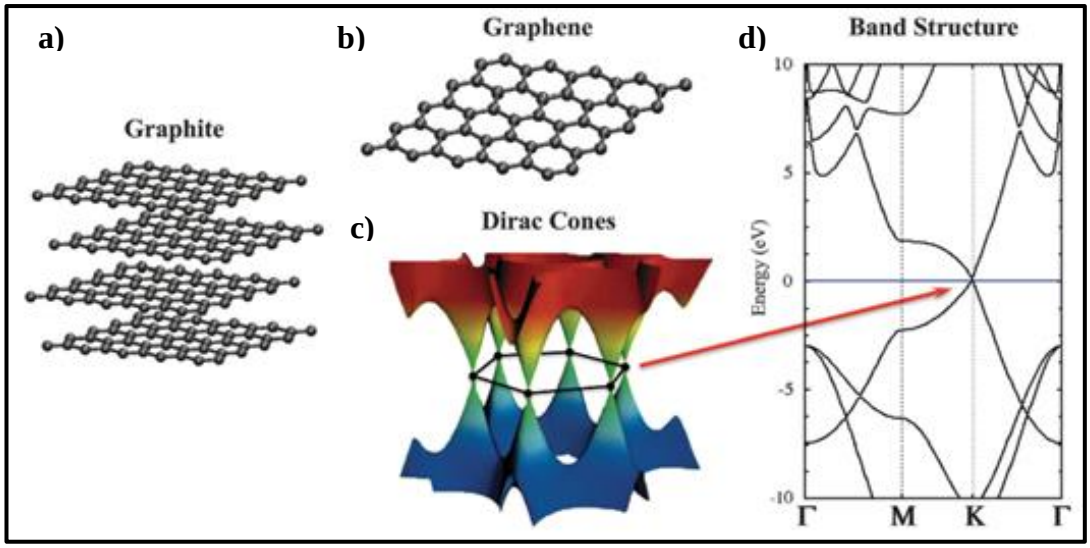
TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No: **Sayfa**

3.1: TRIM noktalarında valans dalga fonksiyonlarının parite değerleri. 53

1. GİRİŞ

İki boyutlu (2D) malzemeler günümüz teknolojisinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Oysaki yirminci yüzyılın başlarında 2D malzemelerin varlığı bilim dünyasında son derece tartışmalı bir konuydu. Klasik fiziğe göre 2D malzemelerin kristal yapısındaki termal dalgalanmalardan dolayı bu yapıların termodinamik olarak stabil kalamayacağı öngörülmekteydi. Bu düşünceyi ince filmlerin kalınlığı azaldıkça erime noktasının düşmesi de desteklemekteydi. Modern spektroskopinin gelişmesiyle tabakalı üç boyutlu malzemelerin varlığı ortaya çıkarıldı. Bu yapılardan tek tabaka elde edilmesinin ilk örneği 2004'de graphite yapısından alınan tek tabaka olan graphene yapısıdır [1]. Şekil 1.1.a)'da [2] görülen graphite yapısının tabakaları arasındaki bağ zayıf iken Şekil 1.1.b) [2] görülen graphene yapısının düzlem içinde bağı çok kuvvetlidir. Bu da bu tür kristallerden tek tabaka alınmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca Şekil 1.1.c) [2] 3 boyutlu ve Şekil 1.1.d) [2] iki boyutlu bant yapısından anlaşılacağı üzere ilginç bir biçimde valans bant ve iletkenlik bandı arasında enerji farkı yoktur. Bu başarı 2010 yılında Novoselov ve Geim'e Nobel ödülünü kazandırdı [2].



Şekil 1.1: a) Üç boyutlu tabakalı malzeme graphite, b) tek tabaka graphene, c) üç boyutlu ve d) iki boyutlu graphene bant yapısı.

Graphene'nin bulunmasıyla iki boyutlu malzemelerin teknolojideki uygulama alanlarının araştırılması olağanüstü biçimde hızlanmıştır. Her tabakalı malzeme en ince olduğu fiziksel limite gelince 3 boyutlu yapısına kıyasla fiziksel özellikleri

oldukça farklılaşmaktadır. Sıra dışı elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal, biyomedikal uygulamaları olduğu için bu limitte en çok çalışılan graphene malzemesidir [2].

Doğada graphite benzer birçok tabakalı kristal bulunmaktadır. Son zamanlarda tabakalı yapıları ayırma teknikleri ve teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak çeşitli iki boyutlu malzemeler ortaya çıkmıştır. Bunlar tabakalı oksitler, kalkojenler, halojenler, karbitlar, nitratlar … İki boyutlu yeni malzemeler metal, yarı iletken, yarı metal, yarım metal, süperiletken gibi geniş bir aralıkta elektronik özellikler içermektedir [3, 4].

İki boyutlu malzemelerin çeşitli yöntemlerle elektronik yapısının modifiye edilmesi ve uygulamalara yönelik değiştirilmesi günümüz bilimsel araştırmaların temel amaçlarından biri haline gelmiştir. Örneğin; bu kapsamda en önemlilerinden biri spintronikten kuantum bilgisayara kadar birçok alanı etkileyen topolojik yalıtkanların bulunmasıdır. Kısaca topolojik yalıtkanlar, iki boyutlu malzemeler için kenar durumları iletken iken temelde yalıtkan malzemedir. En önemlisi bu yapılarda kenarlardan spin polarize akım geçerken manyetik olmayan kusurlardan dolayı saçılma ve enerji kaybı gerçekleşmemektedir [5-8]. Ayrıca iki boyutlu malzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan heteroyapılar, içinde barındırdığı fiziksel özelliklerden dolayı çok önemlidir. Literatürde kendine yeni yeni yer bulmaya başlayan iki boyutlu malzeme ailesinden “MXene” ve bu yapıların benzeri “Double MXene” bilimsel araştırmaların ilgi odağı haline gelmeye başladı. MXene yapıları kendi içinde metal, yarı iletken, yarım metal, yarı metal özellikleri gösterdiğinden hem elektronik yapılarının modifiye edilmesi hem de heteroyapılarda kullanılmak için uygun bir malzemedir. Bu yapıların temel özelliklerini atomik ölçekte incelemek ve teknolojide kullanımını araştırmak yeni nesil cihazların üretimi için çok önemlidir.

2.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Günümüz teknolojisinde malzemelere atomik ölçekte müdahale yapılabilmektedir. 2D malzemeler geniş yüzey alanlarına sahip olduğundan en çok yapısıyla oynanabilecek materyallerin başında gelmektedir. Bu kristallerin elektronik yapısı dış etkenlerle ilginç karaktere sahip malzemelere dönüşebilmektedir. Bu kapsamda tez çalışmasında çeşitli dış etkenlerle MXene yapılarında en popüler

bilimsel araştırma konularından topolojik yalıtkanların nasıl indüklenebileceği incelendi. Ayrıca MXene temelli manyetik tünelleme eklemlerinin yüksek tünelleme oranlarına sahip olabileceği gösterildi.

Tezde çeşitli modifikasyonlar ile topolojik özellikler gösteren $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının fiziksel özellikleri araştırıldı. Yeni bir bant inversiyon mekanizması bulundu. MXene tabanlı manyetik tünelleme eklemleri boyut, uygulanan voltaj gibi farklı özellikler değiştirilerek incelendi. Yüksek tünelleme oranlarına sahip bu eklemlerin yeni cihaz teknolojileri için kullanılabileceği ortaya konuldu.

Tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır. İkinci bölüm tez kapsamında MAX ve MXene kristalleri, topolojik yalıtkanlar, yoğunluk fonksiyoneli, Wannier fonksiyonları ve transport hesaplamalarında Green fonksiyonları kavramları açıklandı.

Üçüncü bölümde 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ yapısında C atomunun Si veya Ge ile yer değiştirmeyle oluşturulan kusurların sistemin topolojik bant yapısını nasıl tetiklediği, s ve pd orbitallerinin bu mekanizmaya nasıl katıldığı araştırıldı.

Dördüncü bölümde $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasına uygulanan dış elektrik alan veya yük transferiyle elektronik yapısının topolojik değişimi ve çok fonksiyonlu bir malzeme olduğu gösterildi.

Beşinci bölümde iki boyutlu $Sc_2C(OH)_2$ malzemesinin elektriksel dipole sahip yüzeylerden etkilenerek topolojik bant fazına geçişi yüzeylerin özelliklerine göre incelendi.

Altıncı bölümde MXene-MXene $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ heteroyapılardan oluşturulan manyetik tünelleme eklemlerinin sahip olduğu yüksek tünelleme oranları araştırıldı.

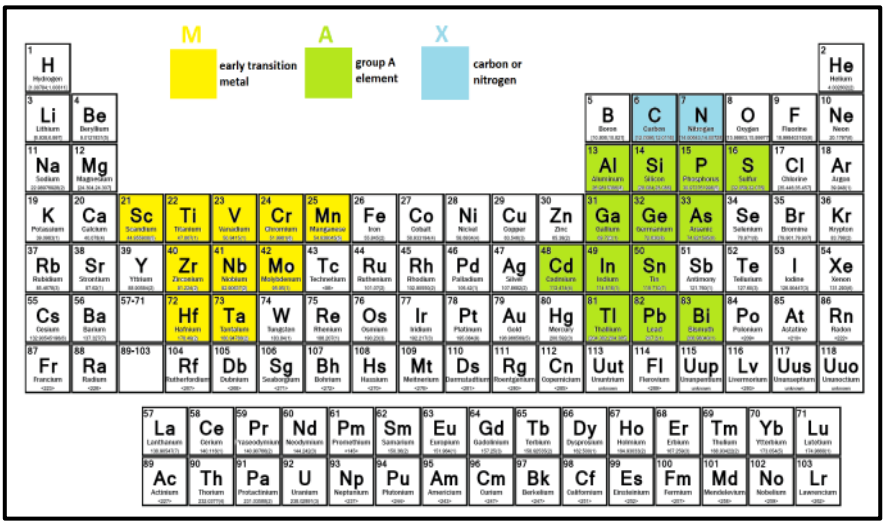
Son bölümde tüm sonuçlar değerlendirildi ve tezin olası etkileri tartışıldı.

2. TERMİNOLOJİ

Bu bölümde tezde kullanılan MAX ve MXene kristalleri, topolojik yalıtkanlar, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Wannier fonksiyonları ve Green fonksiyonları konuları kısaca açıklanacaktır.

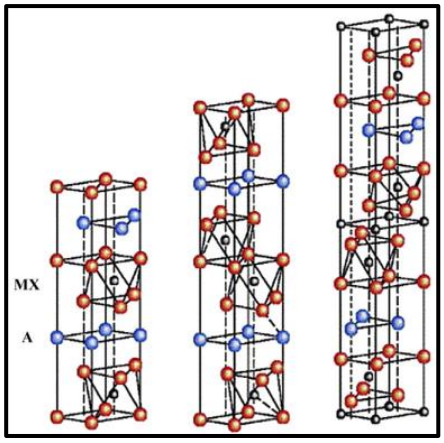
2.1. MAX ve MXene Kristalleri

MAX kristalleri, metal ve seramik özelliklerini barındıran üç boyutlu tabakalı malzemelerdir. MAX kısaltmasında “M” geçiş metali örneğin; Ti, Sc, V; “A” A grubu elementleri örneğin, Al, Ga, In; “X” ise C veya N atomlarını temsil etmektedir [9]. MAX fazı yapısının genel formülü $M_{n+1}AX_n$ ve n=1, 2, 3 değerlerini almaktadır. Şekil 2.1’de [10] bugüne kadar sentezlenen MAX fazlarında kullanılan elementler gösterilmektedir.



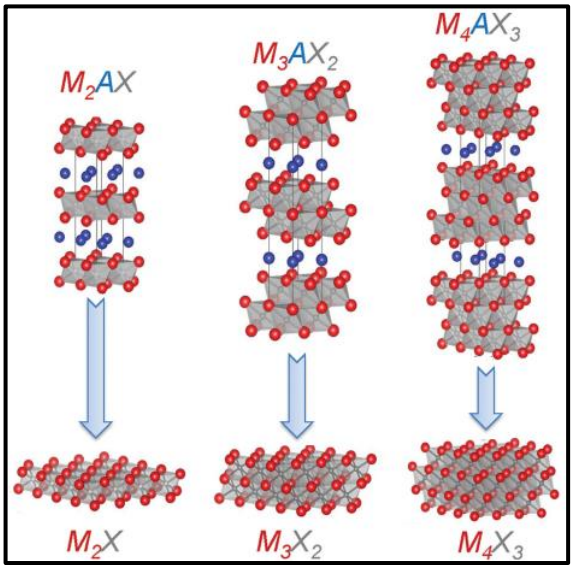
Şekil 2.1: Bugüne kadar bilinen MAX fazı yapılarında kullanılan elementler.

MAX kristalleri hekzagonal birim hücreye sahiptir. Şekil 2.2’de [11] görüldüğü üzere üç faza sahiptirler. Bu fazlar $M_{n+1}AX_n$ kimyasal formülündeki n değerine bağlı olarak 211, 312, 413 fazları biçiminde adlandırılırlar. Atomlar arasındaki bağlar kovalent ve metal bağı karışımıdır. M-X bağının doğası baskın olarak kovalent ve güçlüyken, M-A bağı metalik ve M-X bağına kıyasla oldukça zayıftır. A tabakası ayna düzlemi oluşturmaktadır.



Şekil 2.2: Soldan sağa $M_{n+1}AX_n$ gösterimindeki n değerlerine göre sırasıyla 211, 312 ve 413 faz kristalleri.

Tabakalı MAX kristallerine zayıf bağlı A katmanları Şekil 2.3'te [12] verildiği gibi asidik çözeltiler ile yapıdan ayrılmaktadır. Oluşan yeni iki boyutlu malzemelere MXene denir. Bu yüzeyler kullanılan kimyasala bağlı olarak genelde O, OH veya F ile sonlanmaktadır. Sonlandırmaya bağlı olarak oluşan malzemeler metal, yarı iletken, yalıtkan, topolojik yalıtkan, yarı metal, yarım metal gibi oldukça geniş malzeme çeşitliliğine sahip bir aileyi oluşturmaktadır.



Şekil 2.3: $M_{n+1}AX_n$ kristallerinin MXene iki boyutlu yapılara dönüşümü.

2.2. Topolojik Yalıtkanlar

Atom kavramı icat edildiğinden bu yana temel bilim maddenin daha küçük yapı taşlarını bulmaya odaklanmıştır. 20. yüzyıl boyunca elde edilen başarılar, temel parçacıkların araştırılmasını ön plana çıkardı. Yoğun madde fiziği ise yeni keşfedilecek madde yapı taşlarının aksine yüzyıllar önce keşfedilen aynı atom ve elektronlarla uğraşmaktadır. Bu alan parçacıkların nasıl bir araya gelip yeni madde durumlarını oluşturduklarıyla ilgilenir. Kuantum dünyasında elektronlar ve atomlar maddenin birçok halini oluşturabilir: Örneğin; katı kristaller, magnetler ve süperiletkenler. Son yüzyılda yoğun madde fiziğinin en büyük başarısı, bu kuantum durumlarını prensipte rastgele simetri kırılmasıyla sınıflandırmasıdır. Örneğin; bir magnette temel etkileşim izotropik olmasına rağmen rotasyon simetrisi kırılmaktadır. Simetri kırılması eşsiz bir düzen parametresinin ortaya çıkmasına neden olur. Temel olarak bu düzen parametresi genel bir efektif alan teorisiyle formüle edilir. Bu teori genellikle Landau-Ginzburg teorisi adıyla da bilinir. Bu teoride düzen parametresinin boyutu ve simetrisi gibi genel özellikleri, maddenin kuantum durumlarının evrensel bir tanımını verir.

1980'de efektif alan teorisine uymayan yeni bir kuantum durumu keşfedildi. Kuantum Hall (QH) durumunda, iki boyutlu örnek hacimsel olarak yalıtkan ve elektrik akımı sadece kenarlar boyunca akmaktadır. Bu tek yönlü akım, kayıpsız ve kesikli Hall etkisi göstermektedir. QH, bugüne kadar bilinen maddenin tüm diğer durumlarından topolojik olarak farklı ilk örneğidir. Hall iletkenliğinin kesikliliği topolojik invariyant ile açıklanır. Bu değer malzeme detaylarından bağımsız olarak sadece $\frac{e^2}{h}$ tam katlarını alabilir.

Matematikte topolojik invariyant kavramı farklı geometrik nesneleri geniş bir sınıflandırma için kullanılır. Örneğin, iki boyutlu yüzeyler sahip olduğu boşlukların (hollerin) sayısına göre ayrıştırılırlar. Mükemmel bir küre ile elipsoit topolojik olarak aynıdır çünkü herhangi bir boşluk yaratmadan birinden diğerine düzgün bir şekilde dönüştürülebilir. Benzer biçimde bir kahve kupası ve simitte tek bir boşluğa sahip olduklarından topolojik olarak denktirler. Bu sınıflandırma küçük detayları göz ardı eder ve şekillerin temel farklarına odaklanır. Fizikte, Hall iletkenliği gibi kesin biçimde kesikli kuantum nicelikleri de topolojik bir orijine sahiptir ve örnekteki küçük değişikliklerden etkilenmeden aynı kalmaktadırlar.

Fizik ve topoloji arasındaki bağlantı spesifik QH durumundan daha genel olması gerekir ve buradaki anahtar kavram düzgün deformasyondur. Matematikte düzgün deformasyonlar, şekilde yeni bir boşluk yaratmadan oluşan bir dönüşümdür. Fizikte çoklu-parçacık sistemlerinin Hamiltonyenleri temel durum ve uyarılmış durum arasındaki enerji aralığı genel olarak göz önüne alınabilir. Bu durumda hacimsel enerji aralığı kapanmadan Hamiltonyen düzgün bir biçimde değiştirilebilir. Böylelikle topoloji kavramı yalıtkanlara böylece uygulanabilirken enerji aralıksız metaller, katkılı süperiletkenler veya nodal süperiletkenlere uygulanamaz. Bu genel tanıma göre bir aralıklı sistem diğer bir aralıklı topolojik sınıftaki sisteme kuantum faz geçişi olmadıkça deforme olamaz. Bu faz geçişinde sistem enerji aralıksız olmaktadır.

Bu basit kavramlar yoğun madde fiziğinde bir enerji aralığına sahip sistemlere uygulanabilir ve düzgün deformasyonlar belirlenebilir. Böyle topolojik düzen parametresi ve topolojik alan teorisi (TFT) ile maddenin kuantum durumlarının topolojisi belirlenebilir. Matematikte topolojik invariyant, yüzeyin lokal eğrisi üzerinden alınan integral ile hesaplanır, bu integral yüzey detaylarına bağlı ancak integralin değeri bu detaylardan bağımsızdır, sadece sistemin global topolojisine bağlıdır. Fizikte topolojik olarak kesikli fiziksel niceliklerde benzer biçimde ifade edilebilir. Bu niceliklerin topolojik invariyantlara bağlı ifadeleri de maddenin kuantum durumlarını eşsiz biçimde belirler. Ek olarak uzun-dalga boyunda ve düşük-enerji fiziği TFT ile tamamıyla belirlenebilir. TFT, deneysel olarak ölçülebilir, topolojik etkileri tahmin etmede güçlü bir araçtır. Topolojik kuantum durumları için topolojik düzen parametresi ve TFT, geleneksel simetri-kırılması düzen parametresi ve efektif alan teorileri için olan kırılan-simetri durumlarının rolünü oynar.

QH durumları, manyetik alan ile açıkça kırılan zaman tersinirliği (TR) simetrisine sahip topolojik bir sınıftadır. Son yıllarda yeni topolojik sınıflara sahip malzemeler teorik olarak tahmin edildi ve deneysel olarak gözlemlendi. Bu yeni kuantum durumlarının sahip olduğu sınıfta TR simetri altında invariyant olmaları ve spin-orbit çiftlenim (SOC) önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaç ile iki boyutlu (2D) topolojik yalıtkan veya kuantum spin Hall (QSH) durumu çalışmaları doruğa ulaştı. Bu çalışmalarda geliştirilen teoriksel kavramlar hemen 3D topolojik yalıtkanlara genelleştirildi. Bütün TR invariyant yalıtkanların doğasında (temel durum dejenerasyonu olmadan) iki farklı sınıfa ayrılma vardır. Bu sınıflandırma $\mathbb{Z}_2$ topolojik düzen parametresiyle yapılır. Topolojik nontrivial durumda, sistem hacimsel halinde tam bir yalıtkan fakat tek sayıdaki Dirac fermiyonları enerji aralıksız kenar veya yüzey

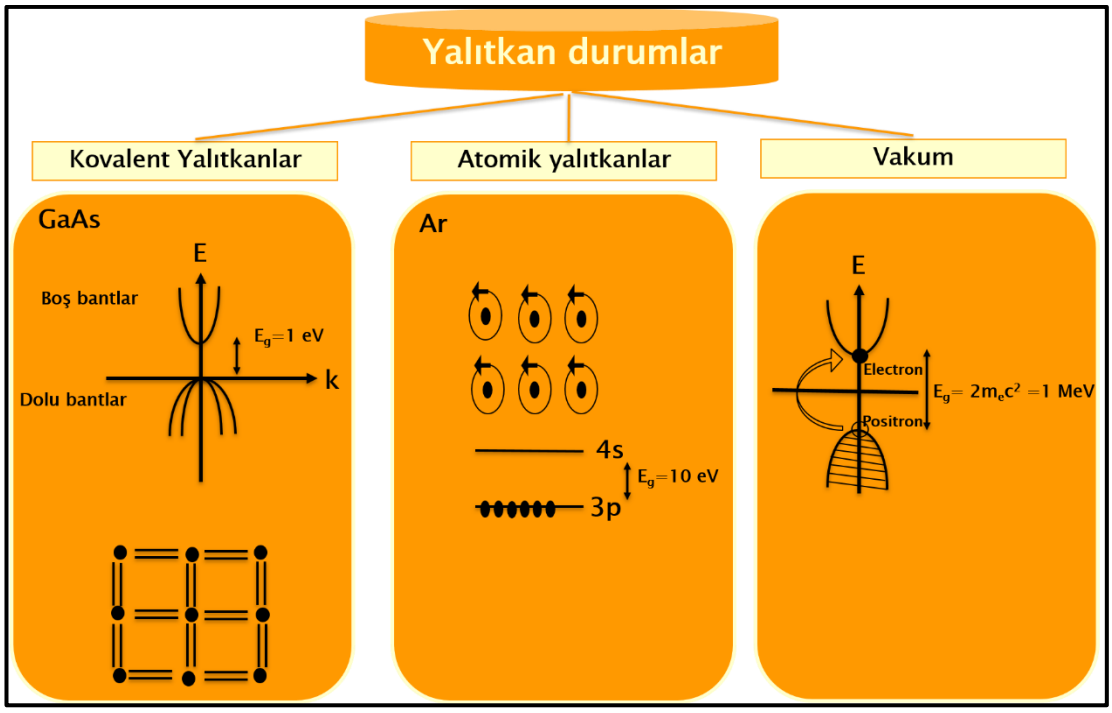
durumlarını oluşturur. TR simetrinin hacimsel yapıda korunması, fakat yüzeyde kırılması ile topolojik özelliğin kendisi daha dramatik olarak ortaya çıkarır. Bu durumda materyal hem hacimsel hem de yüzeyde tamamıyla yalıtkan kalmaktadır. QH etkisi durumuna benzer kesin olarak kesikli katsayılı bir topolojik terim, Maxwell'in elektrodinamik yasalarını çarpıcı bir şekilde değiştirir.

2D topolojik yalıtkan materyal, eş anlamlısı QSH yalıtkan, teorik olarak ilk defa 2006'da tahmin edildi ve deneysel olarak HgTe/CdTe kuantum kuyularında (QWs) bulundu. QW belirli bir kritik kalınlıktan daha az olunca topolojik trivial durum, kalınlık kritik değeri aştığında ise topolojik nontrivial durum sağlanmaktadır. Topolojik nontrivial durumda bir çift kenar durumu tersine spinler tersine yönlerde ilerler. 2D topolojik yalıtkan ile QSH yalıtkanın eş anlamlı olmasının sebebi onların kenar durumlarının tek yönlü spin akımlarını içermesindendir. Daha sonra 3D topolojik yalıtkanlar örneğin; Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 ve Bi_2Se_3 bulundu. Bu tür malzemelerin keşfiyle topolojik özellikler yoğun madde fiziğinde ana akım konularından biri haline geldi. Bu bölümün devamında topolojik özelliklerin belirlemede kullanılan bazı kavramlar tanıtılacaktır [13].

2.2.1. Topolojik Bant Teori

Yalıtkan durum maddenin en temel durumudur. En basit yalıtkan, bir atomik yalıtkandır. Elektronlar, atomların kapalı kabuklarına bağlı ve elektriksel olarak tepkisizdir. Çünkü atomdan bir elektron çıkarmak için belirli bir enerji verilmesi gerekir. Bir kristaldeki atomlar arasındaki daha güçlü etkileşim kovalent bağlanmaya neden olur. Yoğun madde fiziğinin 20. yüzyıldaki en büyük başarılarından biri de katıların bant teorisini geliştirmektir. Bu teori elektronik yapının tanımlanması için gerekli dili sağlamıştır. Öteleme simetrisi kullanılarak kristallerdeki elektronik durumlar, periyodik Brillouin bölgesinde onların kristal momentumları $\vec{k}$ açısından sınıflandırılır. Kristalin tek bir birim hücresinde belirlenen Bloch durumları $|u_m(\vec{k})\rangle$, Bloch Hamiltonyeninin $H(\vec{k})$ öz durumlarıdır. Öz değerler $E_m(\vec{k})$, enerji bantlarını belirler ve bu bantlarda toplam olarak sistemin bant yapısını oluşturur. Bir yalıtkanda dolu valans durumları ile boş iletkenlik durumlarını bir enerji aralığı ayırır. Atomik yalıtkandaki enerji aralığı yarı iletkenden çok daha büyük olmasına rağmen her iki durum da aynı faza sahiptir. Hamiltonyen sürekli olarak deforme edilerek iki durum

arasındaki enerji aralığının kapanmadan Hamiltonyenin sürekli ayarlanabileceğini hayal edilerek farklı yalıtkan durumlarının topolojik olarak eş değer olduğu anlaşılabilir. Aslında vakum ile yalıtkanlardaki durumda aynı diyebiliriz. Dirac rölativistik kuantum teorisine göre vakum bir enerji aralığına sahip (çift üretim mekanizması elektron-pozitron), bir yalıtkan içinde iletkenlik bant (elektronlar) ve valans bant (pozitronlar) enerji aralığına sahip olması benzetimi yapılabilir. Bu üç benzetim durumunun gösterimi Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4: Çeşitli yalıtkan durumlarının gösterimi.

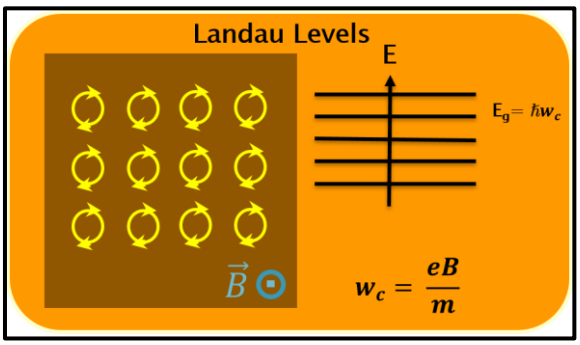
Bir enerji aralığına sahip tüm elektronik durumlar topolojik olarak vakuma eş değer mi? Cevap: Hayır ve karşı örnekler maddenin heyecan verici halleridir [7]. Bu hallere en güzel örneklerden biri integer kuantum Hall etkisidir.

2.2.2. Kuantum Hall Etkisi

En basit karşı örnek integer kuantum Hall etkisidir. Bu etki elektronların iki boyutlu bir yapıda sınırlandırılmaları ve güçlü bir manyetik alana maruz kaldıklarında oluşur. Çembersel yörüngelerdeki elektronların siklotron frekansının ω_c kesikliliği Landau seviyeleri (Şekil 2.5) ile enerjilerinin kesikliliğine neden olur: $E_m = \hbar\omega_c\left(m + \frac{1}{2}\right)$. Şayet N Landau seviyesi dolu ve kalan boşsa, o zaman bu dolu ve boş seviyeler tıpkı bir yalıtkan gibi bir enerji aralığıyla ayrılırlar. Bir yalıtkanın aksine elektrik alan etkisiyle bu siklotron orbitalleri kayar ve kesikli Hall iletkenliği tarafından karakterize edilen Hall akımına neden olur. Kuantum Hall iletkenliği:

$$\sigma_{xy} = N\frac{e^2}{h} \tag{2.1}$$

N tam sayı olmak üzere, ölçülen kesiklilik 10^9'da 1'dir. Bu kesinlik iletkenliğin σ_{xy} topolojik doğasını ortaya çıkarır. Landau seviyeleri bir bant yapısı olarak görülebilir. Bir manyetik alanda üretilen ötelemeler biri diğeriyle değiş tokuş edilemediğinden, elektronik durumlar momentum ile etiketlendirilemez. Ama bir birim hücre bir $2\pi\hbar c/eB$ kuantum akısı ile alanı çevrelenirse, o zaman örgü ötelemeleri değiş tokuş yapılabilir. Böylece Bloch teoremi 2D kristal $\vec{k}$ momentum ile etiketlemeye izin verir. Periyodik bir potansiyel olmadan Landau seviyeleri $\vec{k}$'dan bağımsızdır. Örgü periyodikliğiyle aynı periyodik bir potansiyel sunulunca, enerji seviyeleri $\vec{k}$'ya bağlı bir dağılım gösterir. Bu dağılım sistemin normal yalıtkan bant yapısında görünmesine yol açar.



Şekil 2.5: Landau seviyeleri ve enerji diyagramı.

2.2.3. TKNN İnvariyant

Kuantum Hall durumu ile sıradan bir yalıtkan arasındaki fark nedir? Bu sorunun cevabı Thouless, Kohmoto, Nightingale ve den Nijs (TKNN) tarafından bir maddenin topolojisiyle açıklandı. 2D bant yapısı, kristal momentum $\vec{k}$'dan Bloch Hamiltonyene $H(\vec{k})$ haritalandırılmasıyla oluşur. Enerji aralıklı bant yapıları topolojik olarak $H(\vec{k})$'nın eş değer sınıfları olduğu göz önüne alınabilir. Hamiltonyen, enerji aralığı kapanmadan birinden diğerine sürekli deforme edilebilir. Bu sınıflar topolojik invariyant (Chern invariyant adıyla da anılır) $n \in \mathbb{Z}$ ($\mathbb{Z}$ tam sayı) ile ayırt edilir.

Chern invariyant kökeni, "fiber bundles" matematik teorisinden gelmektedir. Fakat onun fiziksel anlamı, Bloch dalga fonksiyonları $|u_m(\vec{k})\rangle$ ile ilişkili Berry faz açısından anlaşılabilir. Kazara bir dejenerelik yoksa, $\vec{k}$ kristal momentumunda kapalı bir yol boyunca geçildiğinde, $|u_m(\vec{k})\rangle$ ile bu hattın integralinden Berry faz iyi bir biçimde belirlenir $A_m = i\langle u_m|\nabla_k|u_m\rangle$. Aynı hat integrali yüzey integrali olan Berry akısıyla da ifade edilebilir $F_m = \nabla \times A_m$. Chern invariyant, Brillouin bölgesindeki toplam Berry akısıdır (bkz: Ek C: Berry faz),

$$n_m = \frac{1}{2\pi}\int d^2\vec{k}\, F_m \tag{2.2}$$

n_m tamsayı olmak üzere toplam Chern sayısı tüm dolu bantlar üzerinden toplamdır: $n = \sum_{m=1}^{N} n_m$. n sayısı dolu ve boş bantlar arasında aralık kaldıkça, dolu bantlar arasında dejenerelik olsa bile değişmeden kalır.

Chern invariyant basit bir analojiyle açıklanabilir. 2D yüzeyler topolojik olarak sahip oldukları deşik sayılarına (g) göre sınıflandırılırlar. Örneğin bir küre için g=0 iken, bir çörek için g=1. Bu sınıflandırma matematikte Gauss-Bonnet teoremiyle kapalı bir yüzey eğrisi üzerinden alınan integralin sonucunun kesikli topolojik invariyant olmasından kaynaklanır. Ayrıca bu değer g ile ilişkilidir. Chern invariyant, ilişkili eğrinin bir integralidir.

2.2.4. Graphene, Dirac Elektronlar ve Haldane Model

Bant teorisindeki kuantum Hall etkisinin basit bir örneği Haldane tarafından sunulan, periyodik bir manyetik alan altındaki graphene modelidir. Burada graphene tanıtımı amacıyla kısaca konudan biraz sapılacak çünkü 2D kuantum spin Hall etkisi kavramı için görüş sağlanacaktır. Graphene'deki elektronların Dirac fiziği, topolojik yalıtkanlardakiler ile paralellik göstermektedir.

Graphene, iki boyutlu karbondan oluşan düz bir yapıdır. Graphene yapısını bu kadar ilginç yapan ise Brillouin bölgesinin iki noktasında iletkenlik ve valans bantlarının dokunduğu elektronik yapısıdır. Bu iki noktaya yakından bakıldığında elektronik dağılımları, Dirac eşitliğinde tanımlanan kütlesiz rölativistik parçacıkların lineer dağılımına benzemektedir. Graphene elektronik yapısını tarif etmek için kullanılan en basit model olan iki bant model, graphene'nin bal peteği örgüsünün birim hücresinde iki eşit atomun p_z orbitallerini kullanır. Bloch Hamiltonyen o zaman 2x2 matriste:

$$H(\vec{k}) = h(\vec{k}) \cdot \vec{\sigma} \tag{2.3}$$

Formülde, $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ Pauli matrisleri ve $\vec{h}(\vec{k}) = \left(h_x(\vec{k}), h_y(\vec{k}), h_z(\vec{k})\right)$. Inversiyon (P) ve zamanın tersinirliği (TR) simetrisi kombinasyonuyla $h_z(\vec{k}) = 0$ bulunur. Çünkü P ile $h_z(\vec{k}), -h_z(-\vec{k})$ olur iken TR ile $h_z(\vec{k}), +h_z(-\vec{k})$ olmaktadır. İki boyutta $\vec{h}(\vec{k})$'nın iki bileşeni sıfıra sahip olduğundan Dirac noktaları oluşur. Graphene yapısında bu iki nokta $\vec{K}$ ve $\vec{K}' = -\vec{K}$, bu yerler Brillouin bölgesinin köşeleri ve graphene dönme simetrisi tarafından sabittir. Küçük $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$ için, $\vec{h}(\vec{q}) = \hbar v_F \vec{q}$, v_F Fermi hızı, böylece $H(\vec{q}) = \hbar v_F \vec{q} \cdot \vec{\sigma}$ 2D kütlesiz Dirac Hamiltonyen oluşturulur.

Dirac noktasındaki dejenerelik P ve TR ile korunur. Bu simetriler kırılarak dejenerelik ayrılabilir. Örneğin P simetri, şayet iki atom birim hücrede eş değer pozisyonda olmazsa kırılabilir. Bu durumda $h_z(\vec{k})$ küçük bir değer alırsa o zaman $\vec{K}$ yakınında Dirac Hamiltonyen bir kütle eklenir:

$$\vec{h}(\vec{q}) = \hbar v_F \vec{q} + m\sigma_z \tag{2.4}$$

$m = h_z(\vec{K})$ ve enerji $E(\vec{q}) = \pm\sqrt{|\hbar v_F \vec{q}|^2 + m^2}$, enerji aralığıysa $2|m|$ olur. TR simetri, $\vec{K}'$ Dirac noktasının $m' = h_z(\vec{K}')$ ve m=m' değerini alması için gerekir. Bu durum sıradan bir yalıtkanı tanımlar.

Haldane, ortalaması sıfır ama örgüde tamamıyla simetrik bir manyetik alan hayal ederek TR simetrinin kırılmasını böylece dejeneriliğin ayrılmasını düşündü. Bu pertürbasyon sıfır olmayan $h_z(\vec{k})$'ye izin verir ve Dirac noktasında bir kütle tanımlar. Yine de P simetri K ve K' noktalarında kütlelerin zıt işaretli m=-m' olmasını gerektirir. Haldane bu aralıklı durumun bir yalıtkandan daha çok kuantum Hall durumu olduğunu gösterdi.

Bu sıfır olmayan Hall iletkenliği Chern sayısından anlaşılabilir. Eşitlik 2.4 iki seviye Hamiltonyen için Berry akısı birim vektör $\hat{h}(\vec{k}) = \frac{\vec{h}(\vec{k})}{|\vec{h}(\vec{k})|}$ katı açıya ile ilişkilidir, Chern numarası:

$$n = \frac{1}{4\pi}\int d^2\,\vec{k}\left(\partial_{kx}\hat{h} \times \partial_{ky}\hat{h}\right) \cdot \hat{h} \tag{2.5}$$

Bu basitçe $\hat{h}(\vec{k})$ birim vektörünün birim küre üzerinde kaç kez dolandığını $\vec{k}$'nın fonksiyonu olarak verir. Kütleler m=m'=0 ise, $\hat{h}(\vec{k})$ ekvator ile sınırlanır $h_z(\vec{k}) = 0$ bulunur, Dirac noktalarında: $|\vec{h}| = 0$ ve her birinin birim küre etrafındaki dolanım yönü zıttır. Küçük fakat belirli bir m için $|\vec{h}| \neq 0$ ve $\hat{h}(\vec{k})$ birim kürenin kuzey veya güney kutubunu ziyaret eder. Her bir Dirac noktası iletkenliğe $\sigma_{xy} = \pm\frac{e^2}{2h}$ katkıda bulunur. Yalıtkan halde m=m' için iki durum birbirini iptal eder böylece: $\sigma_{xy} = 0$. Kuantum Hall durumunda ise bu durumların katkıları iletkenliğe eklenir. Çift sayıda Dirac noktası olması temeldir çünkü aksi halde Hall iletkenliği yarım kuantumlanmış olur.

2.2.5. Kenar Durumları ve Hacimsel-Sınır Uygunluğu

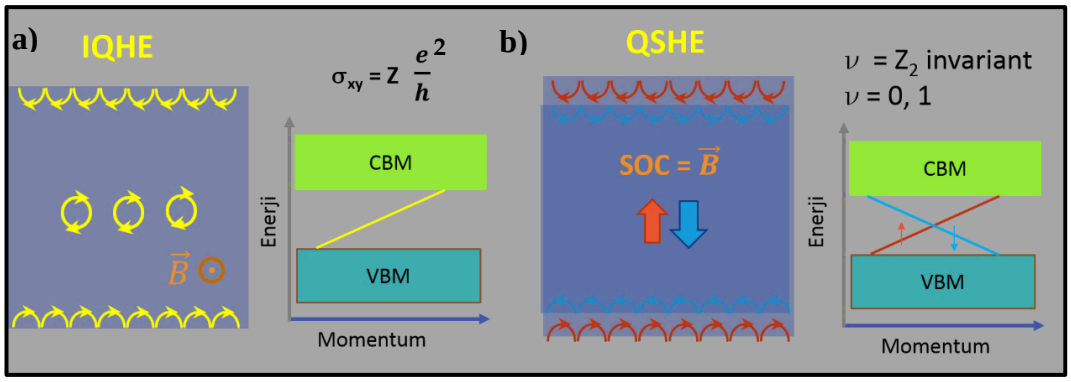
Ara yüzeydeki topolojik invariyantı ve aralıksız iletkenlik durumlarını oluşturan bant, aralıklı bant yapılarının topolojik sınıflandırmasının temel bir sonucudur. Integer kuantum Hall durumu ve vakum arasındaki bu ara yüzey kenar durumları iyi bir şekilde bilinmektedir. Kenarlardaki siklotron orbitallerindeki elektronların aralarındaki sekmeleri açısından Şekil 2.6.a)'da gösterildiği gibi anlaşılabilir. Önemli olarak, bu hareketten sorumlu elektronik durumlar yalnızca bir kenar boyunca ve bir yönde yayılma anlamında kiraldır. Bu durumlar düzensizliğe karşı duyarsızlardır çünkü geri saçılacak bir elektronik durum yoktur; böylece kuantum Hall etkisindeki mükemmel bir şekilde kuantize elektronik transportun temelini oluştururlar.

Kenar durumlarında tek bir yolun varlığı hacimsel kuantum Hall durumunun topolojisiyle derinden ilişkilidir. Bir kuantum Hall durumu (n=1) ve sıradan yalıtkan (n=0) arasındaki y mesafesine bağlı fonksiyonla değişen ve araya giren bir kristaldeki ara yüzeyi hayal edelim. Enerji aralığı yolu boyunca bazı yerlerde sıfır değilse topolojik invariyantın değişmesi mümkün değildir. Fizikte topolojik ve aralıksız modlar birçok içerikte açıkça ortaya konmuştur. Orijinal olarak Jackiw and Rebbi 1D alan teori analizlerinde bulunmuştur. Benzer fikirler Su, Schrieffer ve Heeger tarafından poly-asetilen elektronik durumlarının tanımlanmasında kullanıldı.

Kiral kenar durumları temelde Jackiw and Rebbi teoremi ile basitçe iki bant Dirac modeliyle açıklanabilir. Bir ara yüzey göz önüne alalım, burada kütle m işareti, Dirac noktalarının birinde y'nin fonksiyonu olarak değişmektedir (m → m(y)). Yalıtkan durum y > 0 için m(y) > 0 ve y < 0 için m(y) < 0 kuantum Hall durumunu verir. Varsayalım ki m' > 0 sabit. Eşitlik 2.4'te $\vec{q}, -i\vec{\nabla}$ ile yer değiştirirse Schrödinger eşitliği basit ve zarif biçimde çözülür:

$$\Psi_{q_x}(x,y)\ \alpha\ e^{iq_x x}\, exp\left(-\int_0^y dy' m(y') dy'/v_F\right)\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Pozitif grup hızı $dE/dq_x = \hbar v_F$ ile Fermi enerji seviyesinde kesişen bu bant durumları sağa doğru hareket eden kiral kenar modunu tanımlar. 1980'li yıllarda 3D büyük Dirac Hamiltonyen kullanılarak dar bant aralığına sahip yarı iletkenlerde bu fikirler uygulandı. Bir ara yüzeyde Dirac kütlesinin işareti, 2D aralıksız Dirac fermiyon durumlarıyla ilişkili olarak değişmektedir.



Şekil 2.6: a) Integer kuantum Hall etkisi (IQHE) ve b) kuantum spin Hall etkisi (QSHE).

Kuantum Hall etkisindeki kiral kenar durumları Haldane modelindeki bir yarı-sonsuz geometride bir y=0 kenarı için çözülebilir. Şekil 2.6.a)'de gösterildiği gibi Enerji seviyeleri kenar boyunca momentum k_x'nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Dolu bölgeler hacimsel yapının iletkenlik ve valans bantlarını göstermektedir. Enerji aralığı $\vec{K}$ ve $\vec{K}'$ noktalarında yakınlaşmaktadır. Kenara bağlı durumları tanımlayan tek bir bant, valans bandını iletken bant ile pozitif grup hızına bağlar.

Yüzeyin yakınlarındaki kenar durumlarının Hamiltonyeni değiştirilerek bu kenar durumlarının dağılımı modifiye edilebilir. Örneğin, $E(q_x)$ bükülerek geliştirilebilir, böylece kenar durumları ara yüzey E_F'de üç kez kesişir: İki kez pozitif grup hızı bir kez negatif grup hızı. Sağ ve sola hareket eden bu modların farkı N_R-N_L yine de hacimsel durumların topolojik yapısını değiştirmez. Bu hacim-sınır uygunluğu tanımlar: $N_R - N_L = \Delta n$. Bu fark Δn ara yüzeyde kesişen Chern sayısıdır.

2.2.6. Z_2 Topolojik Yalıtkan

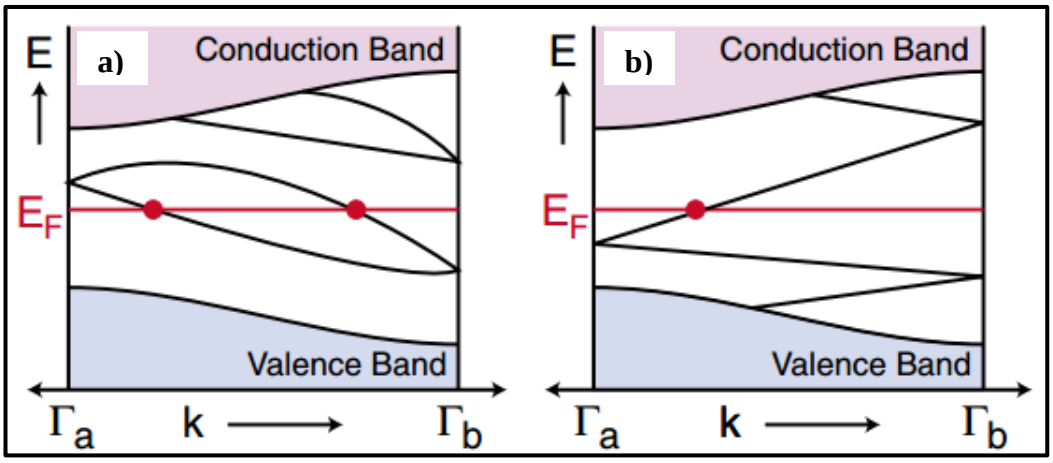
Hall iletkenliği, TR simetri altında tek olduğundan, topolojik nontrivial durumlar TR simetri kırıldığında oluşabilir. Fakat TR simetri kırılmadan yalıtkan bant yapılarının topolojik sınıflandırması spin-orbit etkileşimi sayesinde mümkün olmaktadır. Bu etkileşim spini ½ parçacıklarda TR simetrinin rolünü anlamada yeni topolojik sınıflandırma için anahtardır.

TR simetri bir antiuniatry operatör $\Theta = exp\left(\frac{i\pi S_y}{\hbar}\right) K$ ile temsil edilir. Formülde S_y spin operatör ve K kompleks eşleniktir. Spini ½ elektronlar için Θ, $\Theta^2 = -1$ özelliğine sahiptir. Bu özellik Kramer teoremi olarak bilinen önemli bir kısıtlamaya neden olmaktadır. Bir TR invariyant Hamiltonyenin bütün öz durumları en az iki katlı

dejenereliğe sahiptir. Dejenere olmayan bir durum $|X\rangle$ olduğunda, o zaman bazı c sabitler için $\Theta|X\rangle = c|X\rangle$. Bu $\Theta^2|X\rangle = |c|^2|X\rangle$ olmasını gerektirir ki bu $|c|^2 \neq -1$ eşitsizliğini meydana getirir. Spin-orbit etkileşmeleri olmadan, Kramer dejenereliği basitçe spin-up ve spin-down dejenere olduğunu ifade eder. Spin-orbit etkileşimleri dahil edildiğinde ise halen nontrivial sonuca sahiptir. Bir TR invariyant Bloch Hamiltonyen aşağıdaki eşitliği sağlamalıdır:

$$\Theta H(\vec{k})\Theta^{-1} = H(-\vec{k}) \tag{2.7}$$

Enerji aralığı kapanmadan düzgün biçimde deforme edilen eş değer Hamiltonyen grupları bir sınıf oluşturulabilir. TKNN invariyant n=0 ama bu durumda ek bir invariyant ile iki mümkün değer v=0 veya 1 değerini alabilir. Aslında iki sistem arasındaki topolojik fark hacim-sınır uygunluğuna göre anlaşılabilir.



Şekil 2.7: a) İki Kramer dejenere noktaları arasındaki elektronik dağılım: a) E_F seviyesini çift sayıda kesen, b) tek sayıda kesen yüzey durumları. Tek sayıda kesen durum topolojik olarak korumalı metalik sınır durumlarıdır.

Şekil 2.7‘de [7], Şekil 2.6.a)'dakine benzer biçimde elektronik durumlar ile ilişkili TR invariyant 2D yalıtkanın kristal momentumun kenar boyunca fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Brillouin bölgesinin yarısı $0 < kx < \frac{\pi}{a}$ gösterilmektedir çünkü TR gereğince diğer yarısı $\frac{-\pi}{a} < kx < 0$ ayna görüntüsüdür. Şekil 2.6’daki gibi enerji aralığına sahip gölgeli alanlar hacimsel iletkenlik ve valans bantları tasvir eder. Kenar yakınlarındaki Hamiltonyenin detaylarına bağlı olarak kenar durumları enerji aralığının içinde olabilir veya olmayabilir. Şayet aralıkta iseler Kramer teoremi

gereğince iki katlı dejenerelik TR invariyant momentum nokları k_x=0 ve π/a (tıpkı -π/a) için sağlanmalıdır. Şekil 2.7'de [7] $\Gamma_{a,b}$ ile gösterilen bu özel noktalardan ayrı olarak, bir spin-orbit etkileşimi dejeneriliği bozacaktır. k_x=0 ve π/a durumlarını bağlayabilecek iki yol vardır. Şekil 2.7.a)'da [7] bu noktalar çifterli bağlıdır. Bu durumda kenar durumları, bütün kenar durumlarının enerji aralığının dışına itilmesiyle ortadan kaldırılabilir. k_x=0 ve π/a arasında E_F'de kesişen bantlar çift sayıdadır. Bu durumun aksine Şekil 2.7.b)'de [7] kenar durumları iptal edilemez. E_F'de kesişen bantlar tek sayıda kesişmektedir. Bu da Şekil 2.6.b)'de gösterilen spin kuantum Hall durumlarını oluşturur.

Hacimsel bant yapısına bağlı olarak topolojik sınıflandırılmada hangi alternatifler oluşur? k_x momentum noktalarında E_F seviyesinde kesişen her bir bant -k_x'te bir Kramer partnerine sahip olduğundan, hacim-sınır uygunluğu ile ilişkili sayı NK Kramer çiftleri kenar modları E_F kesiştiğinde Z_2 invariyantlarını ara yüzeyde değiştirir.

$$NK = \Delta v \, mod \, 2 \tag{2.8}$$

Sonuç olarak 2D topolojik yalıtkanda kenar durumları topolojik olarak korunmaktadır. Bu özelikler 3D topolojik yalıtkanlarda yüzey durumları için genelleştirilebilir. Z_2 invariyantı belirlemek için bazı matematiksel formüller türetilmiştir. Bunlardan Fu ve Kane 2006 yaklaşımında bir unitary matrix $w_{mn}(\vec{k}) = \langle u_m(\vec{k})|\Theta|u_m(-\vec{k})\rangle$ dolu Bloch fonksiyonlarından $|u_m(\vec{k})\rangle$ inşa edilir. Θ antiunitary ve $\Theta^2 = -1$, $w^T(\vec{k}) = -w(-\vec{k})$. Hacimsel 2D Brillouin bölgesinde k ve -k rastgelen, dört özel nokta Λ_a vardır. Bu yüzden $w(\Lambda_a)$ antisimetriktir. Bir antisimetrik matrisin determinantı, onun Pfaffian karesidir. Bu da $\delta_a = \frac{Pf[w(\Lambda_a)]}{\sqrt{Det[w(\Lambda_a)]}} = \pm 1$. Brillouin bölgesinde baştan sona sürekli olarak seçilen $|u_m(\vec{k})\rangle$ bunu sağlar. Eşitlikte kare köke bölümü genel olarak belirlenebilir ve Z_2 invariyant:

$$(-1)^v = \prod_{a=1}^{4} \delta_a \tag{2.9}$$

Bu formül 3D topolojik yalıtkanlara genelleştirilebilir ve 3D Brillioun bölgesinde sekiz özel nokta vardır. Şayet kristal ek bir simetriye sahipse v hesabı daha basitleşir. Örneğin, 2D sistemde dik spin S_z korunursa, up ve down spin bağımsız Chern tam saylarına $n_\uparrow, n_\downarrow$ sahiptir. TR, $n_\uparrow + n_\downarrow = 0$ olmasını gerektirir fakat farkı $n_\sigma = \frac{(n_\uparrow - n_\downarrow)}{2}$ kuantum spin Hall iletkenliğini sağlar. Z_2 invariyant basitçe:

$$v = n_\sigma \, mod \, 2 \tag{2.10}$$

S_z korunmayan terimler eklendiğinde $n_\uparrow$, $n_\downarrow$ anlamlarını kaybederken, v aynı kalmaktadır. Kristal inversiyon simetriye sahip ise v yi hesaplamak için diğer kısa bir yol ortaya çıkar. Özel noktalarda Λ_a Bloch durumları $u_m(\Lambda_a)$ ek parite öz değerleri ve öz durumlarına sahip olur $\xi_m(\Lambda_a) = \pm 1$. Z_2 invariyant o zaman eşitlik 2.10'u takiben daha da basitleşir:

$$\delta_a = \prod_m \xi_m(\Lambda_a) \tag{2.11}$$

Formülde çarpım Kramer çiftleri üzerinden dolu durumlar içindir. Bu bant yapısı hesaplamalarından topolojik yalıtkanları tanımlamak için oldukça faydalıdır [7].

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Doğada keşfedilmeyi bekleyen iki boyutlu tabaka olmaya aday çok fazla malzeme bulunmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) bu aday malzemelerin varlığını ve stabilitelerini tahmin etmede çok önemli rol oynamaktadır. Örneğin; yarı-stabil silicene ve graphene DFT yöntemiyle tahmin edildi ve deneysel olarak sentezlendi [14, 15]. DFT, iki boyutlu malzemelerin stabil kalıp kalamayacağı, boyutlarının azalmasından dolayı elektronik özelliklerinin nasıl değişeceği ile ilgili çok değerli bilgiler sunmaktadır [16, 17].

DFT atomik ölçekte yapıların kuantum özelliklerini belirleyen Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için oldukça başarılı bir yöntemdir. DFT fizik, kimya, malzeme bilimi gibi birçok disiplin tarafından kullanılan yöntemdir [18]. Atomik ölçekte yapıyı tanımlamak için elektronların ve çekirdeklerin etkileşmelerini gösteren ĤΨ = EΨ Schrödinger dalga denkleminde Hamiltonyen:

$$\hat{H} = \sum_{i} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \sum_{i} -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} - \sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r_i}-\overrightarrow{R_\alpha}|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\overrightarrow{R_\alpha}-\overrightarrow{R_\beta}|} \tag{2.12}$$

formülde sırasıyla elektronlar için kinetik enerji operatörü, çekirdekler için kinetik enerji operatörü, elektron-elektron etkileşmesi, çekirdek ve elektronlar arası potansiyel etkileşmesi, çekirdek-çekirdek etkileşmesidir. Birçok sistem ve uygulama için elektron ve çekirdek sayısı çok olduğundan bu denklem tam olarak çözülmez. Bu eşitliği çözmek için bazı yaklaşımlarda bulunabilir. İlk olarak elektron ve çekirdeklerin hareketlerini ayrı ayrı inceleyebiliriz. Çekirdeklerin kütlesi elektronlardan çok büyük olduğundan elektronlar çekirdeklerden daha hızlı hareket etmektedir, yani elektronlar çevrelerindeki değişikliklere çekirdeklerden daha hızlı yanıt vermektedirler. Bu yüzden denklemi çözmek için çekirdeklerin pozisyonları sabit alınabilir. O zaman aşağıdaki denklemde gösterilmekte olan çekirdeklerin kinetik enerji operatörü yok edilebilir ve son iki terimde elektron için sabit potansiyel etkileşmesi (V^{ext}) olarak alınabilir. Böylelikle elektron ve çekirdek sistemleri ayrı ayrı incelenebilir. Bu yönteme Born-Oppenheimer yaklaşımı denir.

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}$$
$$\underbrace{-\sum_{i,\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r_i}-\overrightarrow{R_\alpha}|} + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\overrightarrow{R_\alpha}-\overrightarrow{R_\beta}|}}_{V^{ext}_{\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}(\{\vec{r_i}\})} + \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2}_{ihmal} \tag{2.13}$$

Böylece elektronlar için Hamiltonyen:

$$\hat{H}^{el}_{\{\overrightarrow{R_\alpha}\}} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} + V^{ext}_{\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}(\{\vec{r_i}\})$$
$$\hat{H}^{el}_{\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}\Psi^{el}_{n,\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}(\{\vec{r_i}\}) = E^{el}_{\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}\Psi^{el}_{n,\{\overrightarrow{R_\alpha}\}}(\{\vec{r_i}\}) \tag{2.14}$$

ve çekirdekler için Hamiltonyen:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + E_n^{el}\{\overrightarrow{R_\alpha}\} \tag{2.15}$$

Elektron için yukarıdaki denklemler sadece H veya H_2^+ gibi tek elektronlu sistemler için tam çözüm bulunabilir. Ana problem çok karmaşık olan elektron-elektron etkileşmesidir. Bu probleme önerilen çözümlerden biri yoğunluk fonksiyoneli teorisidir. Bu teoriye göre temel durumda sistemin çözümünü veren tek bir fonksiyonel vardır. Bu fonksiyonel tüm karmaşık 3N tane dalga fonksiyonunun temel durumdaki çözümlerini içerir. Bu fonksiyonel tek elektron sisteminden elde edilen sadece üç koordinata bağlı elektron yoğunluğu fonksiyonelidir. Fonksiyona bir sayı verildiğinde başka bir sayı üretirken, fonksiyonel bir fonksiyondan sayı üretir.

DFT, Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan 2 teoreme bağlı olarak 1960'larda türettikleri denklemler üzerine kurulmuştur. Hohenberg-Kohn teoremleri:

- Schrödinger dalga denkleminden elde edilen taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyonelidir. Buna göre taban durum dalga fonksiyoneli, taban-durum elektron yoğunluğunun bire bir haritasıdır. Taban durum elektron yoğunluğu: Taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu dahil olmak üzere fiziksel özellikleri benzersiz bir şekilde belirler.

- Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur.

Doğru fonksiyoneli bulmak için tek elektron dalga fonksiyonları kullanılabilir.

$$n(\vec{r}) = 2\sum_{i} \Psi_i^* (\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.16}$$

n(r) elektron yoğunluğu elektronlar tarafından işgal edilen bütün bireysel dalga fonksiyonları üzerinden alınır. Enerji fonksiyoneli:

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{known}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \tag{2.17}$$

Enerji fonksiyoneli iki kısma ayrılmıştır, basit formda yazılabilen tüm terimler E_{known} ve geriye kalan her şey ise E_{XC} ile simgelendirilmiştir.

$$\begin{aligned} E_{known}[\{\Psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i}\int \Psi_i^*\nabla^2\Psi_i dr^3 + \int V(\vec{r})n(\vec{r})dr^3 \\ + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}dr^3 dr'^3 + E_{ion} \end{aligned} \tag{2.18}$$

Sırasıyla elektronların kinetik enerjileri, elektron-çekirdek Coulomb etkileşmesi, elektron-elektron Coulomb etkileşmesi, çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşmesi. E_{XC} bilinen terimleri içermeyen bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri içeren korelasyon enerjisidir. Doğru elektron yoğunluğunun bulunması için tek-elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir.

Kohn-Sham denklemleri:

$$\left[\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.19}$$

V(r) elektron-çekirdek etkileşime enerjisi, V_{XC} değiş-tokuş korelasyon katkısı, $V_H(r)$ Hartree potansiyelini tanımlar. $V_H(r)$ denklemdeki tek elektron ve diğer elektronlar tarafından tanımlanan elektron yoğunluğu arasındaki itmeyi tanımlar.

Burada incelenen elektron kendi kendisiyle etkileşme hatası içerir ancak V_{XC} içinde düzeltilir. $V_H(r)$ ve n(r) birbirine bağlı olduğundan burada kısır bir döngü ortaya çıkar. Bunu aşmak için iteratif bir yöntem uygulanır:

- Başlangıç deneme elektron yoğunluğu tanımlanır n(r)
- Tek parçacık dalga fonksiyonlarını bulmak için verilen deneme elektron yoğunluğuyla Kohn-Sham denklemleri çözülür.
- İkinci adımdan elde edilen dalga fonksiyonlarından tanımlanan $n_{KS}(r)$ hesaplanır.

$$n_{KS}(\vec{r}) = 2\sum_{i} \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.20}$$

n(r) ve $n_{KS}(r)$ aynı bulunuyorsa bu doğru fonksiyoneldir ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir. Eşleşmiyorsa bu deneme yoğunluk güncellenerek doğru sonuca ulaşıncaya kadar iterasyon devam eder.

Düzgün elektron gazı yardımıyla korelasyon terimi türetilebilir. Düzgün elektron gazında n(r) sabit ancak kimyasal bağlar ve malzemeleri ilginç yapan elektron yoğunluklarındaki değişimlerdir. Bu yüzden bu yoğunluk sınırlı bir değere sahip olabilir.

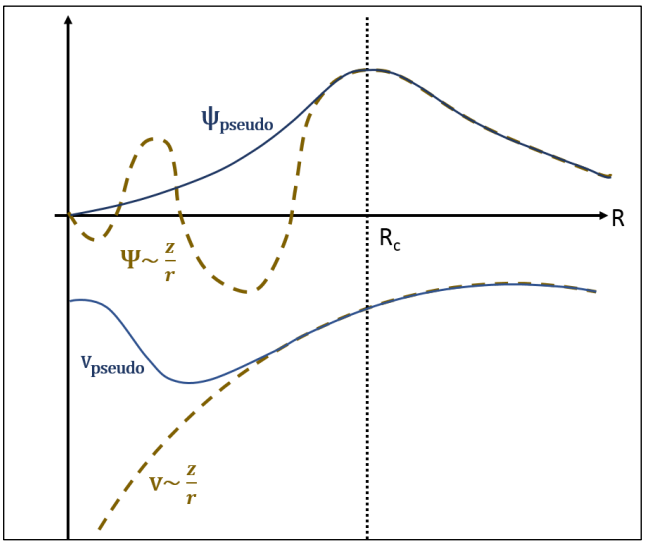
$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{electrongas}[n(\vec{r})] \tag{2.21}$$

Bu yüzden her noktadaki değiş-tokuş korelasyon potansiyelini o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak ayarlarız. Yerel yük yoğunluğu yaklaşımı (LDA); yaklaşık korelasyon fonksiyonelini tanımlamak için sadece yerel yoğunluğu kullanır. LDA, Kohn-Sham denklemlerini tam olarak tanımlayabilir ancak tam korelasyon olmadığından gerçek Schrödinger dalga denkleminin çözümü değildir.

$$V_{XC}[n] \approx V_{XC}[n(\vec{r})] \tag{2.22}$$

Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA); yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradiyent hakkındaki değişimler kullanılır. GGA içerisine yerel yük yoğunluğu gradiyenti çeşitli yollarla eklenebileceğinden çok sayıda GGA fonksiyoneli vardır. Örneğin; Perdew–Wang fonksiyoneli (PW91), Perdew–Burke–Ernzerhof fonksiyoneli (PBE) bunlardan bazılarıdır.

Eşitlik 2.12'de hem kabuk hem de valans elektronların çekirdekle etkileşmesi verilmektedir. Fakat kabuk elektronlarının enerji seviyeleri derinde olduğu için kimyasal olarak bağlanmaya katılmamaktadır. Ayrıca kabuk elektronlarının hesaplanması oldukça zordur. Kabuk elektronlarının temel etkisi nükleer potansiyeli ekranlamaktır. Kabuk elektronlarının dinamik etkilerini görmezden gelinmesi ve geri kalan etkileri de efektif bir potansiyelle yer değiştirilerek hesap yükün azaltılabilir. Kabuk elektronlarının etkilerinin efektif potansiyel altında kimyasal bağlanmaya katılan valans elektronlarının üzerine etkimesiyle hesaplamanın yapılmasına pseudo-potansiyel yaklaşımı denir. Şekil 2.8'de gösterildiği pseudo-potansiyel ve gerçek potansiyel, belirli bir kesilim mesafesinden sonra aynı olmalıdır. Böylelikle kabuk elektronlarının ağır olan hesaplama yükü azaltılır.



Şekil 2.8: Tam dalga fonksiyonu ve pseudo dalga fonksiyonu (üstte) ve gerçek potansiyel ve pseudo-potansiyelin (altta) karşılaştırılması.

Hesaplamalarda SIESTA, OPENMX ve QUANTUM ESPRESSO, Wanneir90 ücretsiz paket programları kullanıldı. Temelde DFT hesaplamaları SIESTA ve OpenMX'de pseudo-atomik orbital basis yöntemiyle gerçekleştirildi ve sağlaması düzlem dalga kodu QUANTUM ESPRESSO ile yapıldı. Wannier90 programı topolojik özelliklerin çözümlenmesinde faydalanıldı.

2.4. Wannier Fonksiyonları

Bağımsız parçacık yaklaşımında sistemin temel elektronik durumu, tek parçacık orbitallerinin spesifik bir seti tarafından belirlenir. Periyodik sistem durumunda, tek parçacık orbitalleri normal olarak $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ Bloch fonksiyonlarından Bloch teoremine göre bulunur. Burada $\vec{k}$ Brillouin bölgesinde (BZ) bir kristal momentum ve n bant indekstir. Her ne kadar bu seçim elektronik yapı hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılsada alternatif temsiller mümkündür. Özellikle Wannier temsili ele alındığında, Bloch fonksiyonlarının unitary dönüşümünden oluşan lokalize bir setten oluşan -Wannier fonksiyonları- (WFs) R hücre indeksi ve bant benzeri n indeksi ile gösterilmektedir. Bloch dalga fonksiyonlarının aksine WFs Hamiltonyenin öz durumları değildir, WFs lokalize uzay için lokalize enerjiyi verir.

Elektronik yapı hesaplamaları sıklıkla periyodik bağ şartları kullanılarak hesaplanır. Mükemmel kristal çalışmaları için bu en doğal şeçimdir. Ayrıca periyodik süper hücreler örneğin sıvılar, ara yüzeyler ve kusur çalışmaları içinde genel olarak bu şartlar uygulanabilir. Tek parçacık efektif Hamiltonyen H, lattice-translation operatör T_R ile commute olduğunda Bloch orbitalleri $|\Psi_{nk}\rangle$ öz durumlarının genel bir seçimine izin verir:

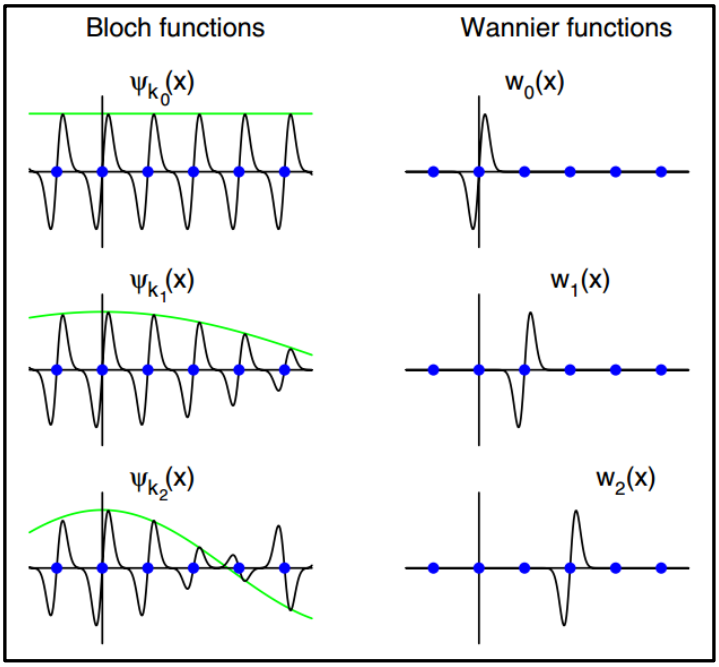
$$\left[H, T_{\vec{R}}\right] = 0 \;\; \Rightarrow \;\; \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}\left|\Psi_{n\vec{k}}\right\rangle e^{i\vec{k}\vec{r}} \tag{2.23}$$

burada $u_{n\vec{k}}$ Hamiltonyenin periyodikliğini gösterir.

Şekil 2.9 [19] sol tarafta birkaç Bloch dalga fonksiyonunun modelleri gösterildi. Bu modelde ilgilenilen bant her bir atom merkezi üzerinde p-benzeri orbitallerden oluşmaktadır. Bu bandın izole bir bant olduğu varsayıldı, yani bütün $\vec{k}$ noktalarının altında ve üstünde bantlar arasında bir enerji aralığı bulunmaktadır. Farklı $\vec{k}$ noktalarındaki Bloch dalga fonksiyonları farklı zarf fonksiyonlarına $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ sahiptir. Farklı $\vec{k}$ noktalarındaki Bloch dalga fonksiyonlarının süper pozisyonlarından lokalize "dalga paketi" inşa edilmesi beklenebilir. Lokalize dalga paketini reel uzayda elde etmek için $\vec{k}$ uzayında çok geniş bir süper pozisyon gereklidir. Fakat $\vec{k}$ periyodik Brillouin bölgesinde bulunmaktadır bu yüzden yapılabileceğin en iyisi Brillouin bölgesinde baştan sona eşit genlikler seçmektir. Böylece oluşturulan fonksiyon:

$$w_0(\vec{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} d\vec{k}\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \tag{2.24}$$

V, reel uzayda ilkel hücrenin hacmi ve integral BZ üzerinden alınmaktadır. Bu eşitlikten Wannier fonksiyonlarının birim hücre içinde içinde lokalize olduğu yorumu çıkarılabilir ve Şekil 2.9 [19] sağ paneldeki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.9: Bloch dalga fonksiyonlarının Wannier fonksiyonlarına dönüşümü. Sol tarafta bir boyutta tek bir bant ile ilişkili üç Bloch dalga fonksiyonunun üç farklı k dalga vektörü için reel uzayda temsili. Dolu çemberler örgü vektörlerini, ince hatlar her bir Bloch fonksiyonunun $e^{-i\vec{k}x}$ kapsamasını göstermektedir. Sağ tarafta WFs ile ilişkili aynı bant biri diğerinin periyodik görüntüsünden oluşmaktadır.

Daha genel olarak bu integralin içine bir faz faktörü dahil edilirse $e^{-i\vec{k}\vec{R}}$, $\vec{R}$ reel uzayda örgü vektörü olmak üzere, bu WFs reel uzayda farklı örgü noktalarına transfer ederek WF örneğin: Şekil 2.9'daki [19] w_1 ve w_2 üretilebilir. Buna göre WFs oluşturulabilir:

$$|\vec{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} d\vec{k}e^{-ikR}|\Psi_{n\vec{k}}\rangle \tag{2.25}$$

$\vec{R}$n gösterimi, hücredeki R ile ilişkili n bandındaki WF (w_{nR}) yi temsil etmektedir. WFs orthonormal setlerden oluşur ve iki WF $|\vec{R}n\rangle$ ve $|\vec{R}'n\rangle$ translation $\vec{R} - \vec{R}'$ örgü vektörüyle birbirlerine dönüşebilirler. Eşitlik 2.25 bir Fourier transform biçimini alır ve ters dönüşümle:

$$|\Psi_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} |\vec{R}n\rangle \tag{2.26}$$

Şekil 2.9'de [19] gösterilen herhangi Bloch fonksiyonları uygun $e^{-\vec{k}\vec{R}}$ fazlar kullanıldığında WFs lineer süper pozisyonlarıyla inşaa edilebilir., Bloch ve Wannier fonksiyonları arasındaki dönüşümleri gösteren eşitlik 2.25 ve 2.26 bir unitary dönüşümdür. WFs Hamiltonyen öz durumlarına olmamasına rağmen, unitary dönüşümünden dolayı her iki sette bant alt uzayında eşit olarak geçerli bir tanımı sağlamalıdır. Örneğin, yük yoğunluğu Bloch dalga fonksiyonlarının karelerinin toplamıyla veya WFs benzer biçimde sağlamalıdır. Bloch ve Wannier temsilleri arasındaki eşitlik bant projeksiyon operatör P ile de ortaya konulabilir.

$$P = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} |\Psi_{n\vec{k}}\rangle \langle \Psi_{n\vec{k}}| = \sum_{\vec{R}} |\vec{R}n\rangle\langle\vec{R}n| \tag{2.27}$$

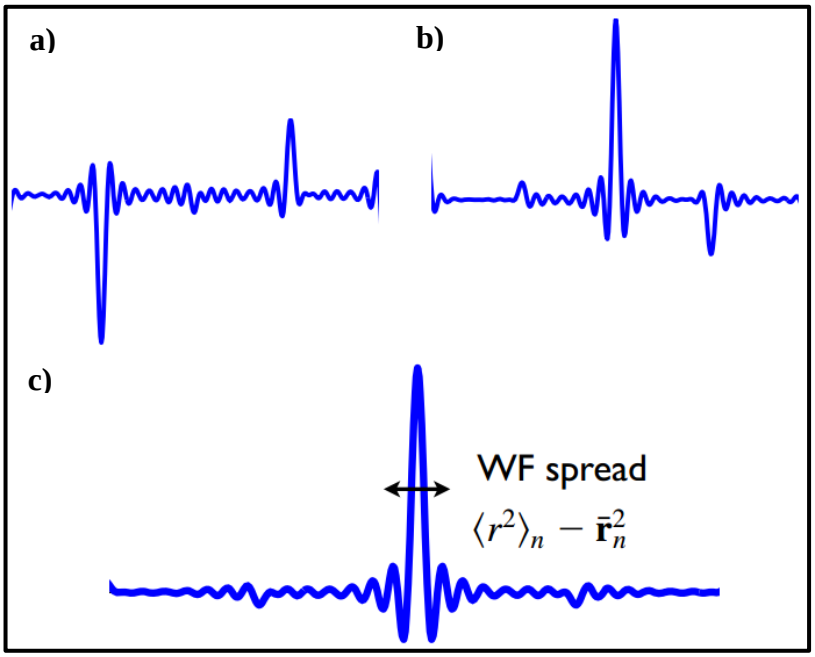
WFs, lokalize ancak Bloch fonksiyonlarıyla aynı bilgiyi içermesinden dolayı, kristalde yayılmış bir Bloch bandını temsil etmede bu yüzden çekici bir opsiyondur [19].

Genel olarak Bloch fonksiyonlarının Wannier fonksiyonlara dönüşümü:

$$|\vec{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} e^{-i\vec{k}\vec{R}} \sum_{\vec{R}} U_{mn}^{(\vec{k})} |\Psi_{m\vec{k}}\rangle \tag{2.28}$$

Unitary matrisin $U_{mn}(k)$ katsayılarının manipülasyonu Bloch-benzeri reel uzayda lokalize orbitaller oluşturmaya izin vermektedir. Şekil 2.10.a) [20] ve Şekil 2.10.b)'de [20] rastgele faza sahip tek olmayan Wannier fonksiyonları gösterilirken Şekil 2.10.c)'de [20] optimize faz $U_{mn}(k)$ ile oluşturulan WFs gösterilmektedir.

Optimize bu fonksiyonlara “Maksimum Lokalize Wannier Fonksiyonları” MLWFs denir.



Şekil 2.10: Wannier fonksiyonları; a) ve b) rastgele oluşturulmuş, c) optimize edilmiş.

WF yayılımı $\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2$ ile temsil edilir. Her bir bant için bu yayılım:

$$\Omega = \sum_n [\langle 0n|r^2|0n\rangle - \langle 0n|\vec{r}|0n\rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2] \tag{2.29}$$

ile gösterilir. Pozisyon operatör $\hat{r} = i\nabla_k$ ve $\langle 0n|\vec{r}|0n\rangle$ Wannier merkezinin pozisyonu olmak üzere $\langle 0n|\vec{r}|0n\rangle = i\frac{V}{(2\pi)^3}\int dk\langle u_{nk}|\nabla_k|u_{nk}\rangle$ Berry faza götürür.

Berry faz kesikliliğinden $d\Phi_n = -i\langle u_{nk}|\nabla_k|u_{nk}\rangle dk = -iIn\langle u_{nk}|\nabla_k|u_{n(k+dk)}\rangle$ elektronik polarizasyon ve maddenin elektronik yapısının topolojik özellikleri elde edilerek malzemenin sınıflandırılması yapılabilir.

2.5. Transport Hesaplamalarında Green Fonksiyonları

Dengede olmayan Green fonksiyonları akım ve yük yoğunluklarını gerilim altında nano mertebede hesaplamak için genel olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu bölümdeki amaç tek parçacık Green fonksiyonlarını kullanarak akım ve yük yoğunluğu ifadelerinin nasıl türetildiğine yönelik ön bilgi vermektir.

Kesikli Schrödinger denklemi:

$$H|n\rangle = E|n\rangle \tag{2.30}$$

Kontaklar $(H_{1,2}, |\Psi_{1,2}\rangle)$ ve cihazın $(H_d, |\Psi_d\rangle)$ oluşturduğu bölünmüş sistemin Hamiltonyenleri ve dalga fonksiyonları:

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_d\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_d\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} \tag{2.31}$$

Burada $\tau_{1,2}$ kontakt ve cihaz arasındaki etkileşmeyi temsil eder. Burada kontaktların birbirinden bağımsız olduğu varsayıldı. Green fonksiyonu sistemi aşağıda gösterildiği biçimde tanımlar:

$$(E - H)G(E) = I \tag{2.32}$$

Green fonksiyonu, sabit bir pertürbasyon altındaki sistemin tepkisini $|\nu\rangle$ Schrödinger eşitliği için vermektedir. Pertürbasyon terimi:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\nu\rangle \tag{2.33}$$

Bu pertürbasyona yanıt ve Green fonksiyonuyla dalga fonksiyonunun temsili:

$$(E - H)|\Psi\rangle = -|\nu\rangle\,; \quad |\Psi\rangle = -G(E)|\nu\rangle \tag{2.34}$$

Green fonksiyonları ile sistemin tüm öz değer problemleri ve çoğu özellikleri kolaylıkla hesaplanabilir. Şayet cihazın dalga fonksiyonu ($|\Psi_d\rangle$) biliniyorsa, kontağın dalga fonksiyonu (örneğin $|\Psi_2\rangle$) hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} H_2|\Psi_2\rangle + \tau_2|\Psi_d\rangle &= E|\Psi_2\rangle \\ (E - H_2)|\Psi_2\rangle &= \tau_2|\Psi_d\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= g_2(E)\tau_2|\Psi_d\rangle \end{aligned} \tag{2.35}$$

Formülde g_2 izole kontakta ikinin Green fonksiyonudur ($(E - H_2)g_2 = I$). Sonlu bir sisteme sahip olduğumuzdan bu çözüm oldukça önemlidir. Kontaklara gelen ve giden dalgalara uygun Green fonksiyonları için iki tip (geciktirilmiş ve ilerletilmiş) çözüm sağlanabilir. Geciktirilmiş G ve ilerletilmiş $G^\dagger$ Green fonksiyonlarını temsil etmektedir. Büyük G sistemin tam Green fonksiyonunu, G_1, G_d, G_{1d} ise alt matrislerini belirtmektedir. İkinci izole kontaktan giden dalganın çözümü geciktirilmiş (g_2), gelen dalganın ise ilerletilmiş ($g_2^\dagger$) Green fonksiyonuyla çözülür. Green fonksiyonlarının hesaplanmasının nedeni Schrödinger dalga denkleminin çözümünün kolay olmasıdır. Ek olarak cihazın Green fonksiyonu (G_d), bütün sistemin Green fonksiyonunu (G) hesaplamadan çözülebilir. Green fonksiyonunun tanımından:

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^\dagger & E - H_d & -\tau_2^\dagger \\ 0 & -\tau_2 & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 & G_{1d} & G_{12} \\ G_{d1} & G_d & G_{d2} \\ G_{21} & G_{2d} & G_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \tag{2.36}$$

Üç eşitliği, ikinci kolondan seçerek aşağıdaki denklemler elde edilir:

$$\begin{aligned} (E - H_1)G_{1d} - \tau_1 G_d &= 0 \\ -\tau_1^\dagger G_{1d} + (E - H_d)G_d - \tau_2^\dagger G_{2d} &= I \\ (E - H_2)G_{2d} - \tau_2 G_d &= 0 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Bu denklemlerin çözümü sunucunda G_{1d} ve G_{2d} :

$$\begin{aligned} G_{1d} &= g_1\tau_1 G_d \\ G_{2d} &= g_2\tau_2 G_d \end{aligned} \tag{2.38}$$

Daha sonra eşitlikten 2.37'den:

$$
\begin{gathered}
-\tau_1^\dagger g_1 \tau_1 G_d + (E - H_d) G_d - \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d = I \\
birinci\ kontakt \text{ öz enerji (C1)} \sum_1 = -\tau_1^\dagger g_1 \tau_1 \\
ikinci\ kontakt \text{ öz enerji (C2)} \sum_2 = -\tau_2^\dagger g_2 \tau_2 \\
G_d = (E - H_d - \sum_1 C1 - \sum_2 C2)^{-1}
\end{gathered}
\tag{2.39}
$$

Genel olarak kontakların cihaza etkisi Hamiltonyene öz değerlerin eklenmesi olduğu söylenebilir. Cihazın Green fonksiyonunu hesapladığımızda sadece Green fonksiyonu ile efektif Hamiltonyen ($H_{effective} = H_d + \sum_1 C1 + \sum_2 C2$) hesaplanır. Kontakların yüzey Green fonksiyonları g_1 ve g_2 genellikle kontakların periyodik öz-enerji hesaplarından belirlenir.

2.5.1. Spektral Fonksiyon

Green fonksiyonunun diğer önemli bir kullanımı spektral fonksiyondur:

$$A = i(G - G^\dagger) \tag{2.40}$$

Bu fonksiyon durum yoğunluğu (DOS) ve bütün Schrödinger denkleminin çözümlerini verir. Bunu görmek için Schrödinger denkleminde herhangi pertürbasyonda $|\nu\rangle$ iki çözüm ($|\Psi\rangle^R$ ve $|\Psi\rangle^A$) alırız. Bu iki çözüm geciktirilmiş ve ilerletilmiş Green fonksiyonları elde edilir.

$$
\begin{gathered}
(E - H)|\Psi\rangle = -|\nu\rangle\,; \quad |\Psi^R\rangle = -G|\nu\rangle; \quad |\Psi^A\rangle = -G^\dagger|\nu\rangle \\
(|\Psi^R\rangle - |\Psi^A\rangle) = (G - G^\dagger)|\nu\rangle = -iA|\nu\rangle \\
(E - H)(|\Psi^R\rangle - |\Psi^A\rangle) = (E - H)(G - G^\dagger)|\nu\rangle = (I - I)|\nu\rangle = 0
\end{gathered}
\tag{2.41}
$$

Bu çözümün anlamı Schrödinger denkleminde herhangi bir $|\nu\rangle$ vektörü için $|\Psi\rangle = A|\nu\rangle$ bir çözümdür. Spektral fonksiyonunun tüm Schrödinger denkleminin

çözümlerini verdiğini göstermek için Green fonksiyonlarının öz değer setlerde genişletilmesine ihtiyaç vardır.

$$G = \frac{1}{E + i\delta - H} = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E + i\delta - \varepsilon_k} \text{ ; } \delta \text{ küçük bir imaginer}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &= \mathrm{i}\left(\frac{1}{E + i\delta - H} - \frac{1}{E - i\delta - H}\right) \\ \mathrm{A} &= \mathrm{i}\sum_k |k\rangle\langle k| \left(\frac{1}{E + i\delta - \varepsilon_k} - \frac{1}{E - i\delta - \varepsilon_k}\right) \\ \mathrm{A} &= \sum_k |k\rangle\langle k| \frac{2\delta}{(E - \varepsilon_k)^2 + \delta^2} \end{aligned} \tag{2.42}$$

δ, enerjinin imaginer kısmının sonsuz küçük parçasıdır ve sıfıra yaklaştırılırsa spektral fonksiyon:

$$\mathrm{A} = 2\pi \sum_k \underbrace{\delta(E - \varepsilon_k)}_{\substack{\text{delta} \\ \text{fonksiyon}}} |k\rangle\langle k| \tag{2.43}$$

Bu eşitlik $E=\varepsilon_k$ dışındaki her noktada sıfıra gider, Schrödinger denkleminin tüm çözümlerini içerir.

2.5.2. Gelen Dalgaya Yanıt

Dengede olmayan durumda kontakların kimyasal potansiyeli farklıdır. Kontaklardan gelen dalganın çözümleri bulunmalıdır. Cihaz ve diğer kontaklardan izole durumdaki kontak 1 durumunu göz önüne alalım. Belirli enerji düzeyindeki gelen dalgaların tamamı kontağın sonunda yansımaktadır. Bu çözümlere $|\Psi_{1,n}\rangle$ diyelim, burada n bir kuantum numarasıdır. Bu izole kontağın bütün çözümleri spektral fonksiyondan bulunabilir. Kontakları cihaza bağlanmasıyla birinci kontaktan gelen dalgayla bütün sistemin dalga fonksiyonu hesaplanabilir. Bunu yapabilmek için dalga fonksiyonu $|\Psi_{1,n}\rangle + |\Psi^R\rangle$ yazılmalıdır. $|\Psi^R\rangle$ tüm sistemin geciktirilmiş cevabıdır. Schrödinger eşitliğine bu yazılırsa:

$$\begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} \left(\left|\Psi_{1,n}\right\rangle + |\Psi^R\rangle\right) = E\left(\left|\Psi_{1,n}\right\rangle + |\Psi^R\rangle\right)$$

$$\begin{pmatrix} E\left|\Psi_{1,n}\right\rangle + \\ \tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,n}\right\rangle + \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} |\Psi^R\rangle = E\left(\left|\Psi_{1,n}\right\rangle + |\Psi^R\rangle\right) \tag{2.44}$$

$$H|\Psi^R\rangle = E|\Psi^R\rangle - \tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,n}\right\rangle; \quad |\Psi^R\rangle = G\tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,n}\right\rangle$$

Saçılan durumlar, gelen dalgalardan üretilebileceğinin farkına varılması önemlidir. Gelen dalganın geciktirilmiş kısmı (gelen dalganın cihaza doğru ilerleyen) seçilirse cihaz ve kontakların dalga fonksiyonlarının çözümü elde edilir.

$$\begin{aligned} |\Psi_d\rangle &= G_d\tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,n}\right\rangle \\ |\Psi_2\rangle &= g_2\tau_2 G_d\tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,n}\right\rangle \\ |\Psi_1\rangle &= \left(1 + g_1\tau_1 G_d\tau_1^\dagger\right)\left|\Psi_{1,n}\right\rangle \end{aligned} \tag{2.45}$$

2.5.3. Yük Yoğunluk Matrisi

Dengede olmayan durumda sıklıkla iki nicelikle ilgilenilir: akım ve yük yoğunluğu matrisi. İlk olarak yük yoğunluğunu göz önüne alalım. Yük yoğunluğu matrisi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_k f(k,\mu)|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \\ f(E_k,\mu) &= \frac{1}{1 + e^{\frac{(E_k-\mu_1)}{k_B T}}} \\ \left|\Psi_{d,k}\right\rangle &= G_d\tau_1^\dagger\left|\Psi_{1,k}\right\rangle \end{aligned} \tag{2.46}$$

Kontak 1'den gelen bütün durumları eklersek:

$$\rho_d[kontakt] = \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E,\mu_1)\delta(E-E_k)|\Psi_{d,k}\rangle\langle\Psi_{d,k}|$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE\ f(E,\mu_1) \sum_k \delta(E-E_k) G_d \tau_1^\dagger |\Psi_{1,k}\rangle\langle\Psi_{1,k}|\, \tau_1 G_d^\dagger$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE\ f(E,\mu_1) G_d \tau_1^\dagger \left(\sum_k \delta(E-E_k)|\Psi_{1,k}\rangle\langle\Psi_{1,k}| \right) \tau_1 G_d^\dagger \tag{2.47}$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE\ f(E,\mu_1) G_d \tau_1^\dagger \underbrace{\frac{a_1}{2\pi}}_{\substack{spectral \\ function}} \tau_1 G_d^\dagger$$

Yeni bir nicelik tanıtılarak $\Gamma_1 = \tau_1^\dagger a_1 \tau_1 = i\left(\sum_1 C1 - \sum_1^\dagger C1\right)$ daha basit bir formül sağlanabilir:

$$\rho[kontakt\ 1\text{'den}] = \frac{1}{2\pi}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\ f(E,\mu_1) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger$$

Toplam yük yoğunluğu (2.48)

$$\rho = \frac{2(spin)}{2\pi}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E,\mu_i) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger$$

2.5.4. Olasılık Akımı

Kontaklara farklı kimyasal potansiyel eklendiğinde bu bir akıma neden olmaktadır. Akım dalga fonksiyonundan akımı hesaplayabilmek için bir ifadeye ihtiyaç vardır. Sürekli durumda akım hız operatöründen hesaplanabilir. Süreklilik eşitliğinden bu ihtiyaç karşılanabilir. Durağan durumda bir elektronun cihazda bulunma olasılığı $\sum_i |\Psi_i|^2$ korumalıdır.

$$
\begin{aligned}
0 = \frac{\partial \sum_i |\Psi_i|^2}{\partial t} &= \sum_i \frac{\partial \langle \Psi | i \rangle \langle i | \Psi \rangle}{\partial t} \\
&= \sum_i \left(\frac{\partial \langle \Psi | i \rangle}{\partial t} \langle i | \Psi \rangle + \langle \Psi | i \rangle \frac{\partial \langle i | \Psi \rangle}{\partial t} \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\langle \Psi | H_d + \tau_1 + \tau_2 | \Psi_d \rangle - \langle \Psi_d | H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \Psi \rangle \right) \\
&= \frac{i}{\hbar} \left(\left[\langle \Psi_1 | \tau_1 | \Psi_d \rangle - \langle \Psi_d | \tau_1^\dagger | \Psi_1 \rangle \right] + \left[\langle \Psi_2 | \tau_2 | \Psi_d \rangle - \langle \Psi_d | \tau_2^\dagger | \Psi_2 \rangle \right] \right)
\end{aligned}
\tag{2.49}
$$

Son ifadede birinci köşeli ayraç cihaz içine birinci kontaktan, ikinci köşeli ayraç ikinci kontaktan giden akım olasılığı olarak yorumlanabilir. Genel olarak rastgele bir kontak j bir enerjide elektrik akımını verir. Böylece olasılık akımı yük (-e) ile beraber olasılık akımını verir:

$$
i_j = -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_j | \tau_j | \Psi_d \rangle - \langle \Psi_d | \tau_j^\dagger | \Psi_j \rangle \right) \tag{2.50}
$$

2.5.5. Elektriksel Akım

Cihazdan geçen toplam akımı hesaplayabilmek için sadece cihaz ve kontakların dalga fonksiyonlarının yerine koyulması gerekir. Birinci kontaktan bir enerjiden gelen dalganın cihaz ile çiftlenimi ile oluşan akım:

$$
\begin{aligned}
i_{2\,from\,1} &= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_2 | \tau_2 | \Psi_d \rangle - \langle \Psi_d | \tau_2^\dagger | \Psi_2 \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \Psi_{1,n} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \Psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \Psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left(\langle \Psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger \left(g_2^\dagger - g_2 \right) \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \Psi_{1,n} \rangle \right) \\
&= \frac{ie}{\hbar} \langle \Psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \Psi_{1,n} \rangle
\end{aligned}
\tag{2.51}
$$

Kontak birdeki bütün dolu enerji seviyelerindeki n modları üzerinden (spin için 2) ifade aşağıdaki gibi verilir:

$$
\begin{aligned}
i_{2\,from\,1} &= 2\frac{e}{\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, f(E,\mu_1)\sum_n \delta(E \\
&\quad - E_n)\,\langle \Psi_{1,n}|\tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger|\Psi_{1,n}\rangle \\
&= 2\frac{e}{\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, f(E,\mu_1)\sum_n \delta(E \\
&\quad - E_n)\langle \Psi_{1,n}|\tau_1|m\rangle\,\langle m|G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger|\Psi_{1,n}\rangle \\
&= 2\frac{e}{\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, f(E,\mu_1)\sum_m \langle m|G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \sum_n \big(\delta(E \\
&\quad - E_n)|\Psi_{1,n}\rangle\langle \Psi_{1,n}|\big)\tau_1|m\rangle \\
&= 2\frac{e}{\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, f(E,\mu_1)\sum_m \langle m|G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi}\tau_1|m\rangle \\
&= 2\frac{e}{\pi\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, f(E,\mu_1)\, Tr\big(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1\big)
\end{aligned}
\tag{2.52}
$$

Kontaklardaki kimyasal potansiyel farkından dolayı cihazın üzerinden geçen toplam akım için Landauer formülüyle aynı ifade bulunur [21]:

$$
I = 2\frac{e}{\pi\hbar}\int_{E=-\infty}^{\infty} dE\, \big(f(E,\mu_1) - f(E,\mu_2)\big)\, Tr\big(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1\big) \tag{2.53}
$$

3. KATKILANDIRILMIŞ MXENE : YENİ TİP s-pd BANT İNVERSİYON TOPOLOJİK YALITKAN

Bu bölümde $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının Si veya Ge atomlarıyla katkılanması sonucunda ortaya çıkan topolojik elektronik özellikleri açıklanacaktır.

3.1. Giriş

İki boyutlu topolojik yalıtkanlar diğer bir deyişle kuantum spin Hall yalıtkanlar, hem hacimsel olarak enerji bant aralığına sahip hem de iletken kenar durumlarına sahip malzemelerdir. Zaman tersinirliği simetrisi ve spin-orbit çiftleniminin birleşimiyle bu kenar durumları, kusurlarla ilişkili zarar verici etkenlere örneğin; elastik geri saçılma ve manyetik olmayan safsızlıklara karşı korumalıdır [7]. Bu dayanıklı kenar durumlarının varlığı yeni fiziğin ve özellikle yeni kuantum fenomenleri [22]: Kuantum hesaplama, Majorana fermiyonları [8] ve kuantum anormal Hall etkisi [23] gibi önemli fiziksel sonuçların ortaya çıkmasına neden oldu.

MAX fazları veya geçiş metal karbitleri ve nitritleri, sıra dışı özelliklere sahip büyük bir materyal ailesidir. Tek tabaka MXenes, kimyasal formülü $M_{n+1}AX_n$ olan MAX yapısından "A" katmanının çıkarılmasıyla üretilir [9, 12, 24, 25]. Burada n = 1, 2, 3; "M" geçiş metali örneğin; Ti, Sc, Cr; "A" bir A grup elementi örneğin; Al, P, Ga ve "X" ise C veya N. MXenes yüzeyler genellikle F, O, OH gruplarıyla sonlanır.

MXenes hem topolojik yalıtkanlar hem de Dirac fiziği için potansiyel malzemelerdir [26-28]. İki boyutlu MXenes elektronik yapısı dış etkenlere karşı korumalı [26] ve sonuç olarak farklı elektronik özelliklere sahiptir [26, 29]. İlk prensip hesaplamalar sonucunda modifiye edilmiş W_2CO_2 MXene, 2D topolojik yalıtkan ve enerji bant aralığının yaklaşık 0.194 eV olduğu bulundu [28]. İkili geçiş metali karbitler, MXenes ailesinin diğer bir tipidir. Bu malzemelerin bazıları d-d orbitalleri bant inversiyon ile nontrivial (alışıldık olmayan) enerji bant aralığına sahiptir [30-32]. İkili geçiş metali karbit yapılarının katkılanmasının malzemede topolojik bant yapısının indüklenmesine neden olduğu gösterilmiştir [33].

Yarı iletken $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasıyla ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazılarına; yeni elektronik yapısı [34], nanotüpleri [35], termoelektrik özellikleri [36], termal iletkenlikleri ve mobilitesi [37], heteroeklemleri

[38], nano şeritleri [39] ve katkılanma ile değişen elektronik yapısı [40] gibi örnekler verilebilir. Son zamanlarda etkileyici elektronik özelliklere ve çok düşük iş fonksiyonlara sahip $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının dahil olduğu MXene yapıları rapor edildi [31, 41, 42]. Ek olarak $Sc_2C(OH)_2$ tabakasında yaklaşık serbest elektron durumları, yapıda bulunan dipol momentle ilişkilendirilmiştir [43].

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada $Sc_2C(OH)_2$ MXene katkılanarak bir nontrivial enerji bant aralığının oluştuğu ve yaklaşık serbest elektron durumlarının bant inversiyon mekanizmasına katıldığı bulundu. Genel olarak bant inversiyon mekanizması bantlardaki orbital karakterlerinin değiş tokuşuna göre sınıflandırılır. Önceki çalışmalarda HgTe/CdTe kuantum kuyusunda s-p orbital inversiyon [44], stanene dumbbell yapısında p-p orbital inversiyon [45], bizmut-tabanlı skutterudites d-p orbital inversiyon [46], actinites d-f orbital inversiyon [47] ve d-d orbital inversiyon [31] MXenes'de gösterildi. Biz bu çalışmada ilk defa üçlü orbital karışımı bant inversiyon öneriyoruz. Sistemimizde nontrivial bant aralığı Gama (Γ) noktasında s ve pd orbitallerinin değiş tokuşuyla inversiyon oluşmaktadır. İletkenlik bandı ve valans bandı Γ noktasında dokunmakta ve bantların pariteleri yer değiştirmektedir. Spin orbit çiftlenimi (SOC) ile bant aralığı açılır; fakat parite değişimi aynen kalır.

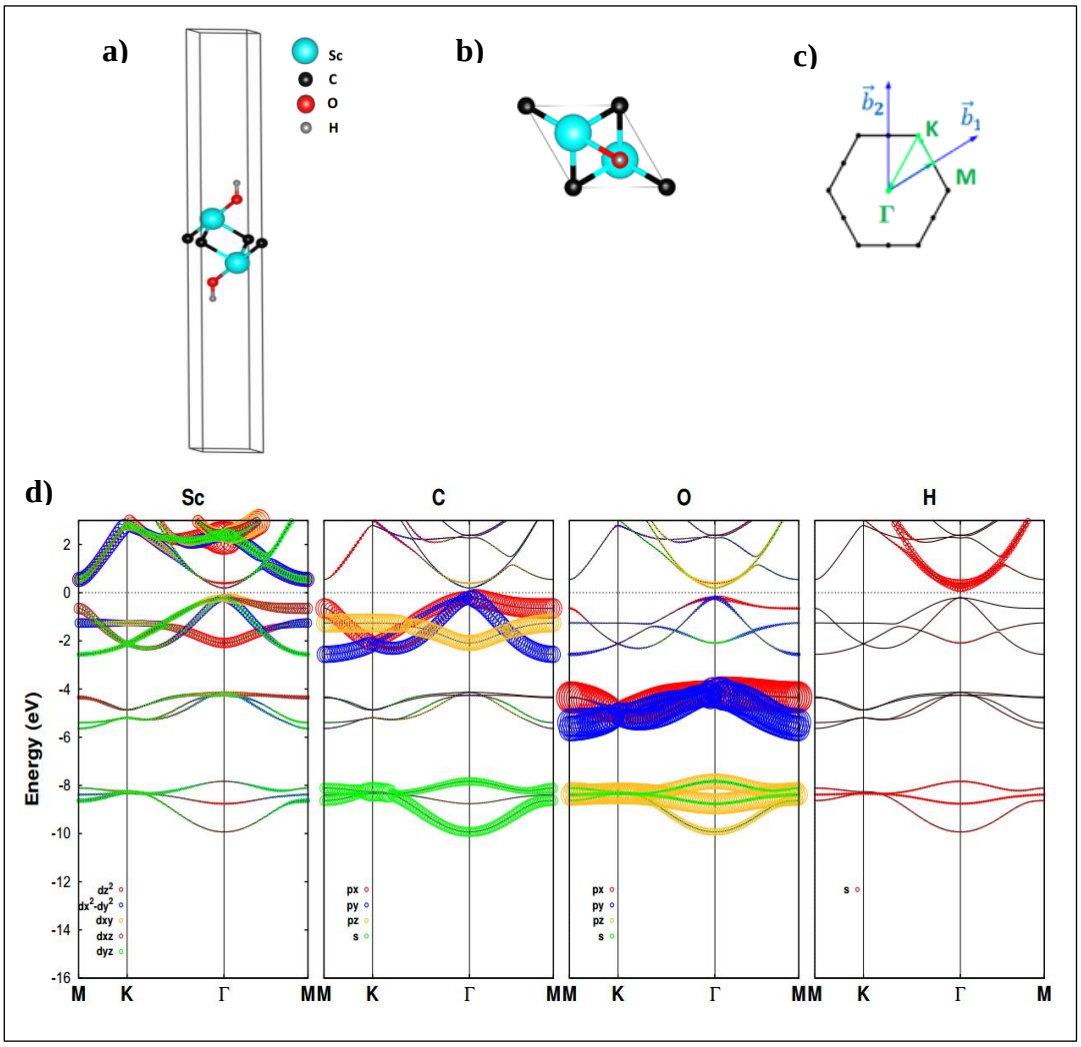
3.2. Hesaplama Yöntemi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi [48] hesaplamalarımız, norm-korumalı tam rölativistik pseudo-potansiyellerini [49-53] ve pseudo-baz fonksiyonlarını [54, 55] kullanan OpenMX kodunda gerçekleştirildi. Baz setinde optimize radyal fonksiyonlar sırasıyla kullanılan elementler için Sc s3p3d3, C s3p3, O s3p3, H s3, Si s3p3, Ge s3p3 ve kesilim yarıçapları 9, 6, 7, 7,7 ve 7 Å seçildi. Değiş tokuş korelasyon etkileşimi, Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (GGA) dahilinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli ile ele alındı [56]. Elektron yoğunluğu düzenli bir grid içinde düzlem dalga kesilim enerjisi 300 Ry olacak biçimde ayarlandı. Periyodik olmayan tabakalar arası etkileşimi önlemek ve izole tabaka simülasyonu için komşu tabakalar arasına 25 Å vakum yerleştirildi. Brillouin bölgesinde 5x5x1 k-noktası kullanıldı. Elektronik sıcaklık 300 K seçildi. Öz tutarlılık döngüsü (SCF) iki toplam enerji arasındaki fark 10^{-8} Ha'den daha az oluncaya kadar yapıldı. Yapılar, her atom üzerindeki kuvvet büyüklüğü 10^{-4} Ha/a_0'den küçük olana kadar optimize edildi. Spin

orbit çiftlenimi, optimize yapı üstünden SCF döngüsü içinde lineer olmayan spin hesaplamaları içinde göz önüne alındı. GGA, enerji bant aralığını daha düşük bulduğundan hesaplamalar düzlem dalga kodu olan Quantum Espresso'da [57] hibrit değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli Gaussian-Perdew-Burke-Ernzerhof (GauPBE) [58] ile tekrarlandı. Moleküler dinamik simülasyonları 10 ps için başlangıç sıcaklıkları 600 K ve 1200 K'de mikrokanonik topluluk içinde SIESTA [59] kodunda gerçekleştirildi.

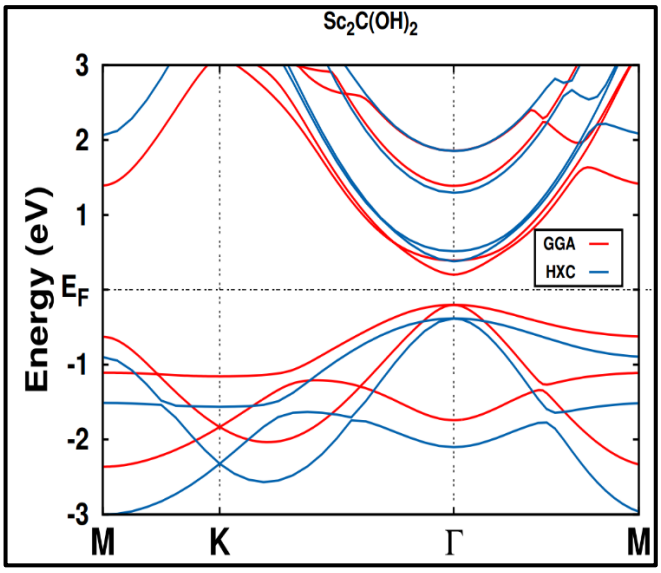
3.3. Sonuçlar ve Yorumlar

Şekil 3.1'de $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının hekzagonal birim hücresinin a) yandan ve b) üstten görünümü verildi. Birim hücre parametresi optimize edildi ve 3.29 Å bulundu. Hekzagonal birim hücrenin Brillouin bölgesinde (Şekil 3.1.c)) yüksek simetri noktaları üzerinden M-K-Γ-M yolu izlenerek orbital çözünürlüklü bant yapısı hesaplandı (Şekil 3.1.d)). Burada çember yarıçapları, dalga fonksiyonlarının atomik orbital fonksiyon açılımının katsayılarıyla doğru orantılıdır. İlk yapılan hesaplamalarda en düşük dolu olmayan seviyelerin (CBM) pozisyonlarının literatürdeki değerlerle uyuşmadığının, kullanılan lokalize orbital baz setinin yetersiz kaldığının farkına varıldı. Bu seviyeleri ayarlamak için H atomlarının üstüne ve aralarına simetrik biçimde çekirdeği ve elektronu olmayan (ghost) sadece H atomunun baz setinden oluşan lokalize orbitaller eklendi. Böylece sistem Γ noktasında 0.4 eV enerji bant aralığına sahip direkt yarı iletken ve sonuçların da literatürle oldukça uyumlu olduğu gösterildi [34]. Fermi seviyesi sıfıra ayarlanmış bant yapısından anlaşılacağı üzere (Şekil 3.1.d)) en yüksek üç dolu bantlar (VBM) Sc-C atomlarıyla ilişkiliyken, O atomuyla ilişkili bantlar daha derin seviyelerdedir. CBM seviyesini ise H atomlarından gelen katkılar oluştururken parabolik özelliklerinden dolayı yaklaşık serbest elektron bant yapısını hatırlatmaktadır.



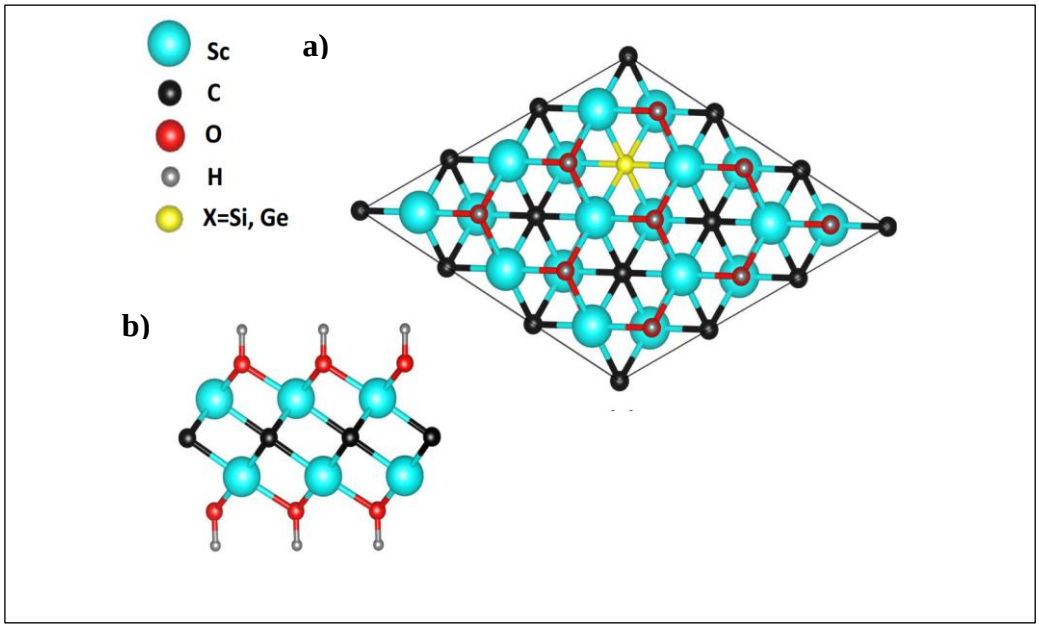
Şekil 3.1: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin a) yandan, b) üstten görünümü; c) hekzagonal Brilliouin bölgesi, d) atomik orbital elektronik bant yapısı. Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak ayarlandı ve yatay kesik çizgilerle gösterildi.

GGA fonksiyoneli enerji bant aralığını düşük verdiğinden bant yapısı düzlem dalga kodu olan Quantum Espresso'da GGA ve hibrit değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli GauPBE ile ayrı ayrı hesaplandı sonuçlar kıyaslandı. Şekil 3.2'de görüldüğü üzere bant yapısının biçimi aynı kalmakta fakat bant aralığı GauPBE ile yapılan hesapta 0.76 eV olmaktadır. Sonuçlar önceki çalışmaları doğrulamaktadır [34, 36, 38, 41, 60]. Bant şekli değiş tokuş korelasyon fonksiyoneline bağlı olmadığından ve OpenMX sonuçlarımız düzlem dalga sonuçlarıyla uyuştuğundan bundan sonra gösterilecek GGA elektronik yapı hesapları OpenMX kodunda yapılmıştır.



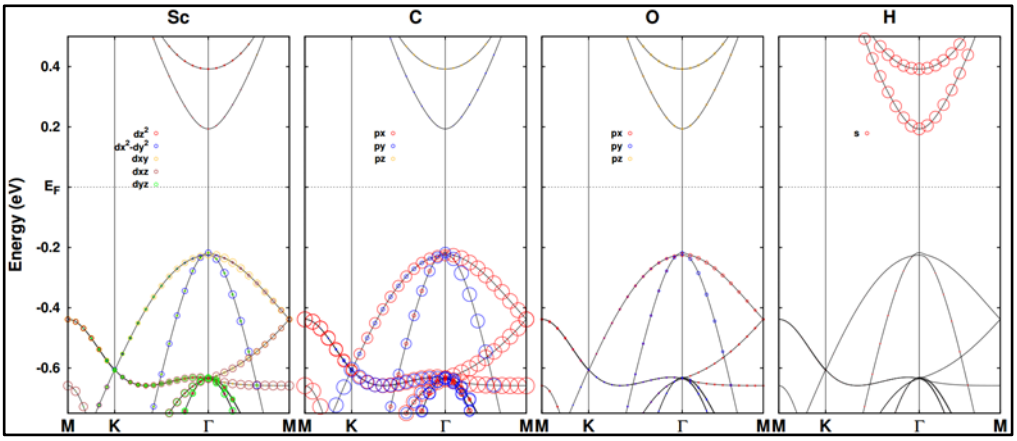
Şekil 3.2: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Kırmızı hatlar GGA, mavi hatlar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir.

Katkılandırılmış $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakayı simüle etmek için birim hücre 3x3x1 büyütüldü. Daha sonra yapıdan bir C atomu Si veya Ge atomuyla yer değiştirildi. Katkı atomu sarı küreyle gösterilen, katkılandırılmış 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ yapısı küre ve çubuk modeliyle a) üstten ve b) yandan görünümü Şekil 3.3'te verilmiştir. Katkı atomu olarak Si ve Ge seçilmesinin nedeni, bu atomların C ile aynı grupta olmasından dolayı valans elektron sayılarının eşit olması ve yapıyı optimizasyon sonucunda dağıtmamasıdır. Katkılandırılmamış sistemde Sc-C bağ uzunluğu 2.283 Å, Si veya Ge ile katkılanınca Si-Sc bağ uzunluğu 2.471 Å ve Ge-Sc bağ uzunluğu 2.483 Å bulundu. Bağ uzunluğundaki artış yaklaşık 0.2 Å ve katkı atomu küçük bir bükülmeye sahip olduğundan bu durum Şekil 3.3'de fark edilmemektedir. Katkı atomu X ile temsil edilmektedir. Katkılandırma küçük bir gerilmeye neden olmaktadır fakat geometri optimizasyonlarıyla bu durum giderildi. Yapısal değişiklikler elektronik yapıda önemli modifikasyon olacağını garanti etmez. Ancak yaptığımız önceki çalışmada Sc_2CF_2 tek tabakası katkılanarak enerji bant aralığının değiştirilebileceği rapor edildi [61]. Bu yüzden $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının enerji bant aralığının değiştirilebilmesi durumunda ilginç fiziksel özelliklerin ortaya çıkabileceği tahmin edildi.



Şekil 3.3: Katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının a) üstten, b) yandan görünümü. Turkuaz, siyah, kırmızı, gri ve sarı küreler sırasıyla Sc, C, O, H ve X= Si, Ge atomlarını temsil etmektedir.

3x3x1 büyütülmüş katkısız $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının bant yapısı, katkılı olan ile kıyaslamak için hesaplandı. Şekil 3.4'te her panel ayrı ayrı atomlar için orbital çözünürlüklü bant yapısını göstermektedir. Çemberlerin yarıçapları dalga fonksiyonunun orbital izdüşümleriyle doğru orantılıdır. Bant yapısı, birim hücrenin bant yapısının katlanmış halidir. Valans bant maksimum (VBM) Sc-d ve C-p orbitallerinin hibritinden oluşurken iletkenlik bant minimum (CBM) H-s orbitallerinden oluşmaktadır. Şekil 3.4'te enerji bant aralığı daha iyi çözünürlük elde etmek için dar kapsamda verilmiştir. Bu enerji aralığında O atomundan gelen katkılar oldukça düşük ancak daha derin seviyelerde Şekil 3.1.d)'deki gibi katkı vermektedir. Dolu olmayan CBM enerji durumları yüzey durumlarındır ve H-s orbitallerinden gelmektedir. Parabolik bir dağılım gösterdiklerinden bu durumlar elektrik alan, yük transferi gibi etkenlerle hareket ettirilebilir.

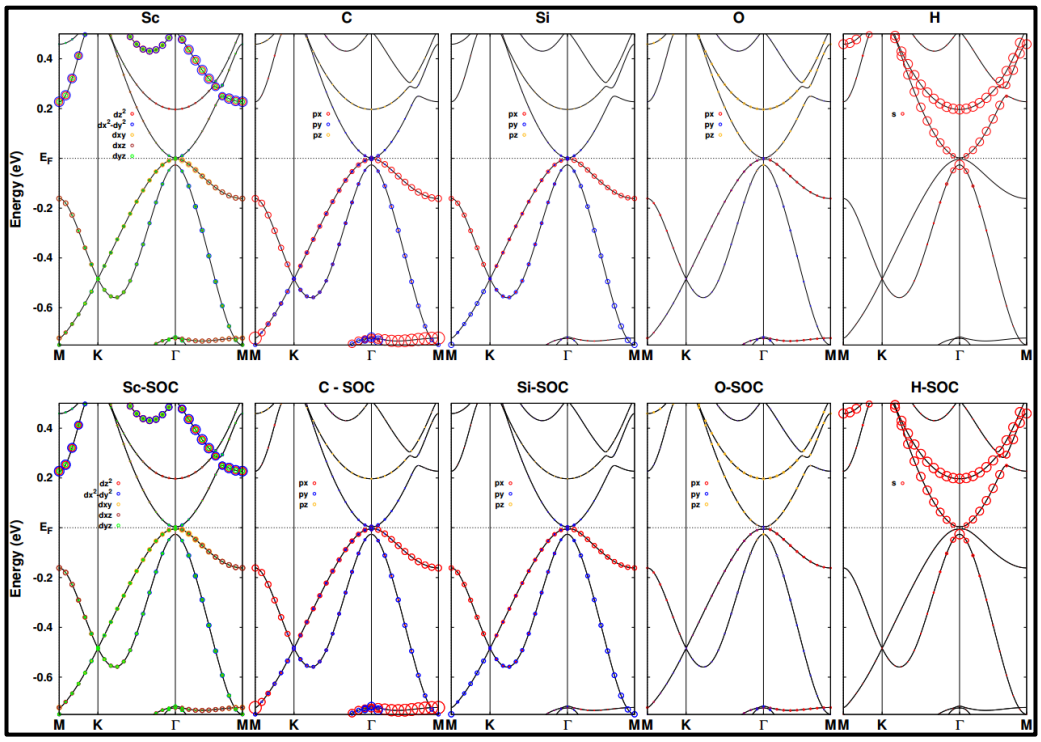


Şekil 3.4: 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır.

Si katkılanmış tek tabaka yapı optimize edildi ve bant yapısı hesaplandı. Şekil 3.5'te üst panelde Spin Orbit Çiftlenimi (SOC) olmadan hesaplanan bant yapısı gösterilirken, alt panelde SOC katkısı eklenerek hesaplanan bant yapısı gösterilmektedir. Bant yapılarında, çemberlerin yarıçapları dalga fonksiyonunun orbital izdüşümleriyle doğru orantılıdır. Her elementten gelen orbital katkıları ayrı ayrı bölmelerde gösterilmektedir. Si katkılanmış $Sc_2C(OH)_2$ tabakasında dolu bantlar ile boş bantlar Γ noktasında Fermi enerji seviyesinde temas etmektedirler. Bu sonuç beklenmekteydi çünkü Sc_2CF_2 sisteminde C yerine Si veya Ge atomu eklediğimizde bant aralığı, $Sc_2C(OH)_2$ MXene bant aralığı kadar düşmektedir [61].

CBM ve VBM bantların temas etmesi bir rastlantı mı veya daha temel fiziksel bir sebebi olup olmadığını kontrol etmek için dokunan bantların karakteri yakından incelendi. VBM durumlarını Sc-d, C-p, Si-p orbitalleri oluşmaktadır. Si katkılı ve katkısız 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakalarının elektronik bant yapılarını kıyaslayınca, Si-p orbitallerinin C-p orbitalleriyle benzer rolü oynadığı bulundu. Si atomik enerji seviyeleri C'dan daha yüksek olduğundan, VBM'de bulunan Si orbital seviyeleri enerjiyi yukarı kaydırmaktadır. Oksijen durumları daha derin seviyelerde olduğu için katkılanmamış sistemdeki gibi katkından etkilenmemiştir. En dikkat çeken değişim başlangıçta boş olan H-s durumları yapı katkılandıktan sonra Sc-d, C-p, Si-p tarafından doldurulmuştur. Şekil 3.5'te en sağda dolu olmayan H-s karakterindeki yüzey durumları ise katkılanınca ikinci en yüksek dolu banda geçiş yapmaktadır. Bu bant inversiyon Γ noktasında Fermi enerji seviyesinde gerçekleşmektedir. Sisteme SOC dahil edildiğinde bant inversiyon mekanizması değişmemekte ancak enerji aralığı açılarak 10 meV olmaktadır. Sistemimizde bant inversiyon mekanizmasının

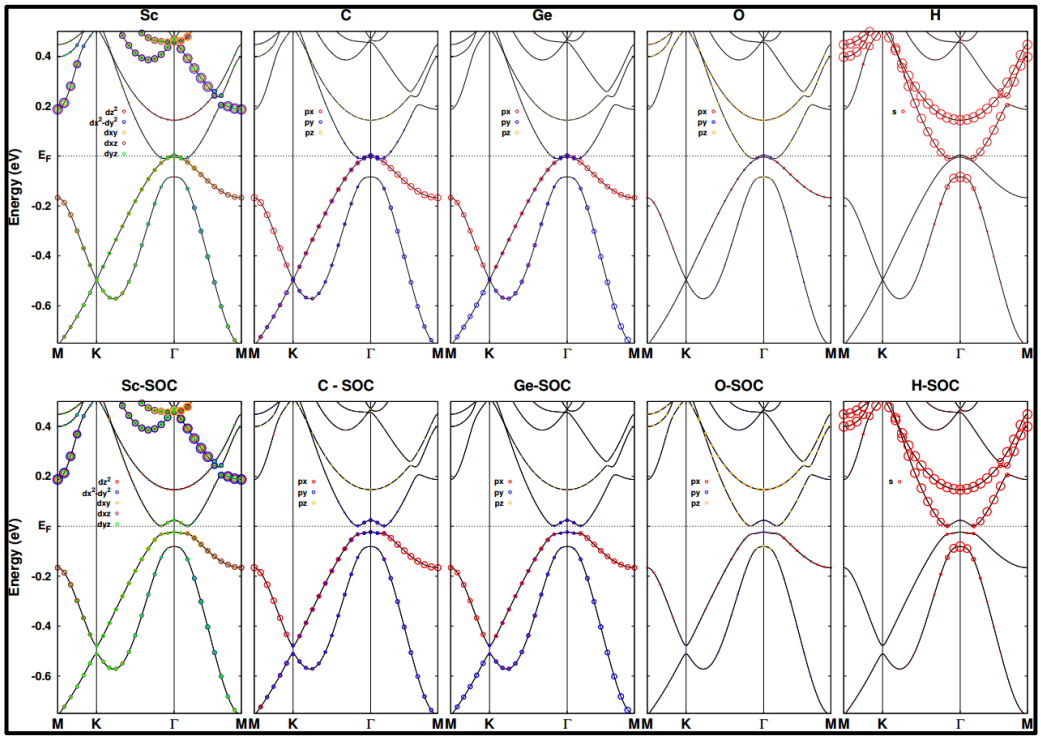
gerçekleşmesi için bantların birbirlerine dokunması veya çok yaklaşmasının gerektiği bulundu. Si/Ge temelli 2D sistemlerde valans ve iletkenlik bantları temas ettiğinde SOC enerji aralığı açıldığı rapor edildi [62]. Sonuç olarak önceden boş olan yüzey durumları şimdi dolu ve içteki elektronlar yüzeye transfer olmaktadır. Bu yüzey durumlarının ise tabaka içindeki elektronik durumlara bağlanması olarak görülebilir. Bu bağlantıdan dolayı bizim sistemimiz topolojik yalıtkan olabilir.



Şekil 3.5: Si katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının SOC olmadan (üst panel), SOC dahil edilmiş (alt panel) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır.

Si atomu yerine Ge atomu yerleştirdiğimizde sistemin enerji bant aralığının daha küçüleceği ama daha ağır atom olmasından dolayı SOC etkisiyle enerji bant aralığının daha da açılacağı beklenmektedir. Ge katkılı $Sc_2C(OH)_2$ tabakası SOC olmadan ve SOC ile hesaplandı. Şekil 3.6'da Ge katkılı tabakanın her elementine ait orbital çözünürlüklü bant yapısı çizdirildi. Ge-p durumları C-p durumlarından daha yüksek enerji seviyelerine sahip olduğundan yüzeydeki H-s durumlarına geçiş Si katkılanma durumuna göre daha fazladır. Bu yüzden bant inversiyon mekanizması Ge katkılandığında daha belirginleşmektir. Bu mekanizma yine Γ noktasında gerçekleşmekte ve Fermi seviyesi yakınlarındadır. SOC katkısı enerji bant aralığını 25

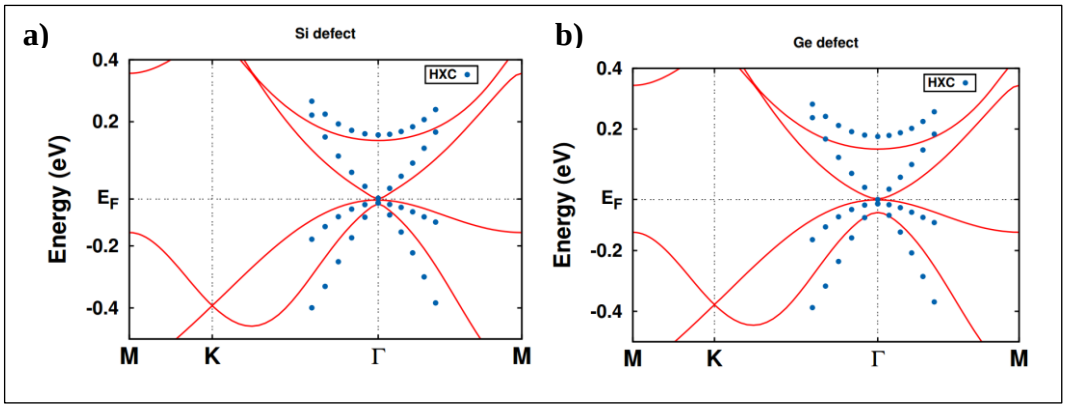
meV açmakta fakat bant inversiyon mekanizmasını değiştirmemektedir. Si ve Ge sonuçlarımız oldukça benzerdir.



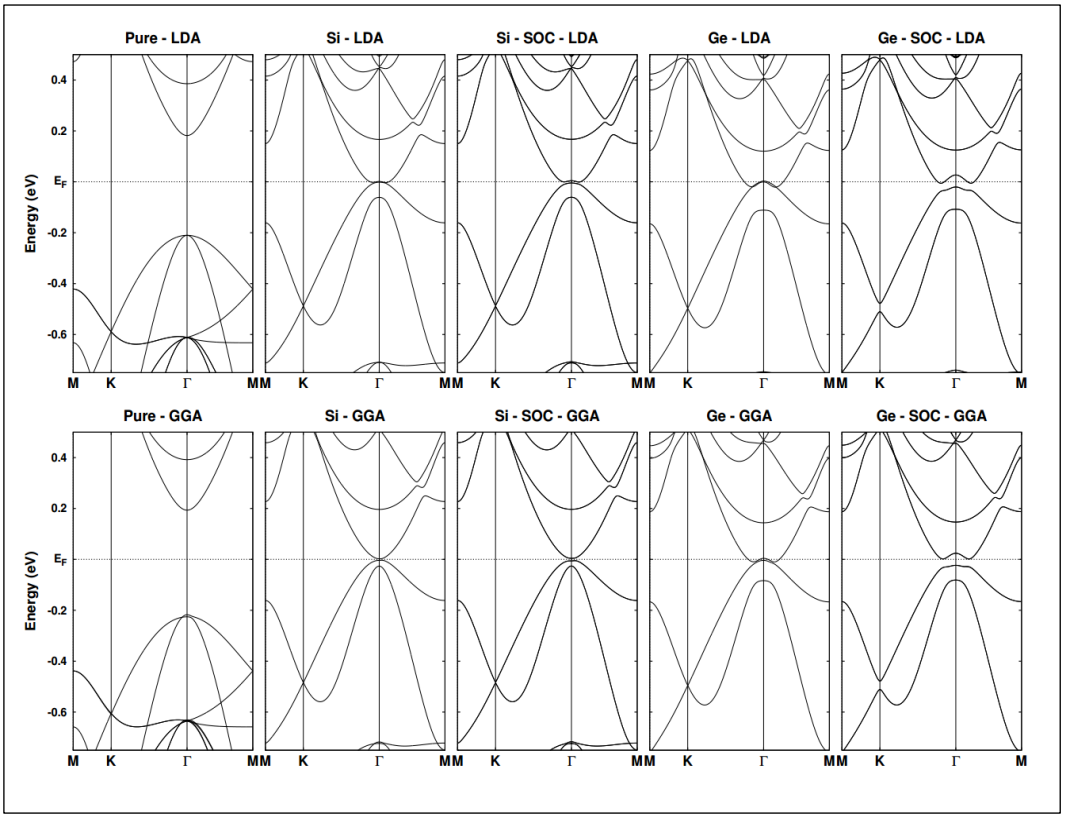
Şekil 3.6: Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının SOC olmadan (üst panel), SOC dahil edilmiş (alt panel) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır.

Si veya Ge katkılı $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasında tabakanın içinden yüzeye doğru transfer olan elektronlar sayesinde katkısız boş olan yüzey durumları artık doludur. Bu yüzden yüzey durumları tabaka içindeki durumlarla sıkı şekilde bağlıdır.

Elde edilen bant yapıları, Si veya Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının topolojik yalıtkan olabileceğine inanmamıza neden oldu. Bizim sistemimizde bant inversiyon mekanizması bantların yakınlaşmasına bağlıdır. Fakat GGA fonksiyoneli yarı iletken malzemeler için bant aralığını olması gerekenden daha düşük bulmaktadır. Hibrit değiş tokuş fonksiyonelleri (HXC) ise bant aralığını GGA'den daha büyük bulmaktadır. Sistemlerimizin gerçekten topolojik yalıtkan olup olmadığını ve değiş tokuş korelasyon fonksiyonuna bağımlılığını bulmak için GGA sonuçlarımız HXC ve lokalize elektron yük yoğunluğu yaklaşımıyla (LDA) kıyaslandı. Şekil 3.7 ve 3.8'de görüldüğü üzere bant dokunma mekanizması kullanılan değiş tokuş korelasyon fonksiyonuna bağlı değildir. Böylece yapılarımızın topolojik yalıtkan olduğuna dair kanıtlar güçlendirildi.



Şekil 3.7: a) Si ve b) Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının GGA (kırmızı çizgi), HXC (mavi nokta) fonksiyonelleriyle Quantum Espresso'da yapılan elektronik bant yapısının gösterimi.



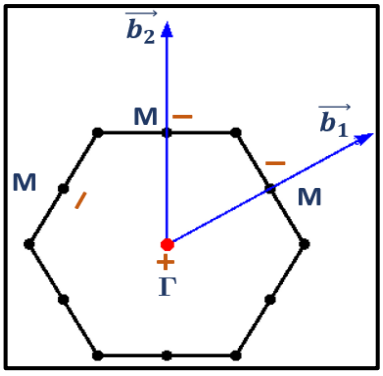
Şekil 3.8: Si ve Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının LDA , GGA fonksiyonelleriyle elektronik bant yapısının kıyaslanması.

Elektronik durumların simetri analizi ile valans ve iletkenlik bantlarının pariteleri (ξ) belirlendi. Katkılanmamış, Si veya Ge katkılı 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakalarının elektronik durumlarının ξ sonuçları Tablo 1'de verildi. Z_2 teoriye göre, ν sabiti dört zaman tersinirliği sabit momentum (TRIM) noktasında K_i [63, 64],

bantların net paritesiyle $\delta(K_i)$ belirlenebilir. Sistemimizde bir tanesi Γ ve üç tane eş değer M yüksek simetri noktasında bu pariteler hesaplandı.

$$\delta(K_i) = \prod_{m=1}^{N} \xi_{2m}^{i} \qquad (-1)^{\nu} = \prod_{i=1}^{4} \delta(K_i) = \delta(\Gamma)\delta(K_i)^3 \qquad (3.1)$$

Şekil 3.9'da TRIM noktalarında oluşan net parite $\delta(K_i)$ sonuçları gösterilmektedir. TRIM noktalarındaki net pariteler δ(Ki), ξ = +/- 1 şeklinde dolu valans durumlarının (N) paritelerinin çarpımından türetildi. Sonuçlar kıyaslandığında Si ve Ge katkılı ile katkısız 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ yapısında ν sabiti değişmektedir. Katkısız yapıda ν = 0 iken Si ve Ge katkılı yapıda ise ν = 1 bulundu. Z_2 teorisine göre topolojik sabit ν, 0 ise normal yalıtkan (trivial gap), 1 ise topolojik yalıtkan (nontrivial gap) olmaktadır.

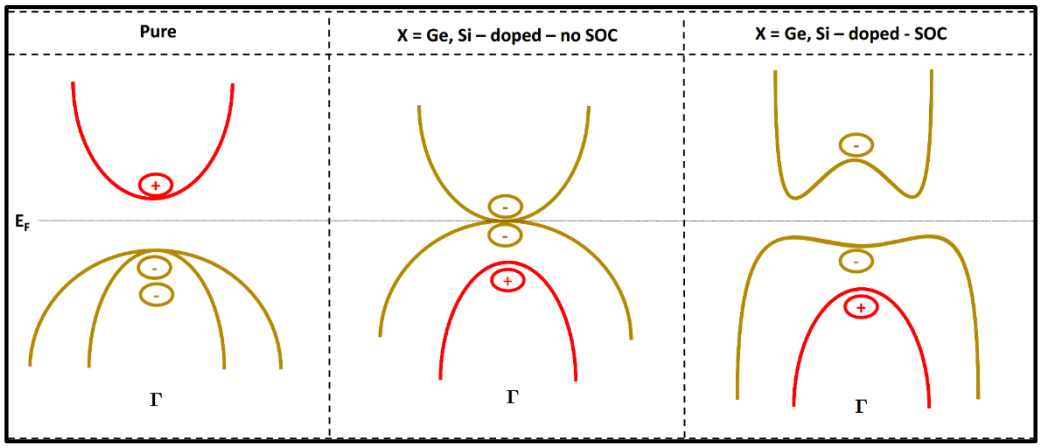


Şekil 3.9: Si, Ge katkılı $Sc_2C(OH)_2$ tek tabaka hekzagonal TRIM noktalarında valans durumlarının net pariteleri.

Tablo 1 : TRIM noktalarında valans dalga fonksiyonlarının parite değerleri.

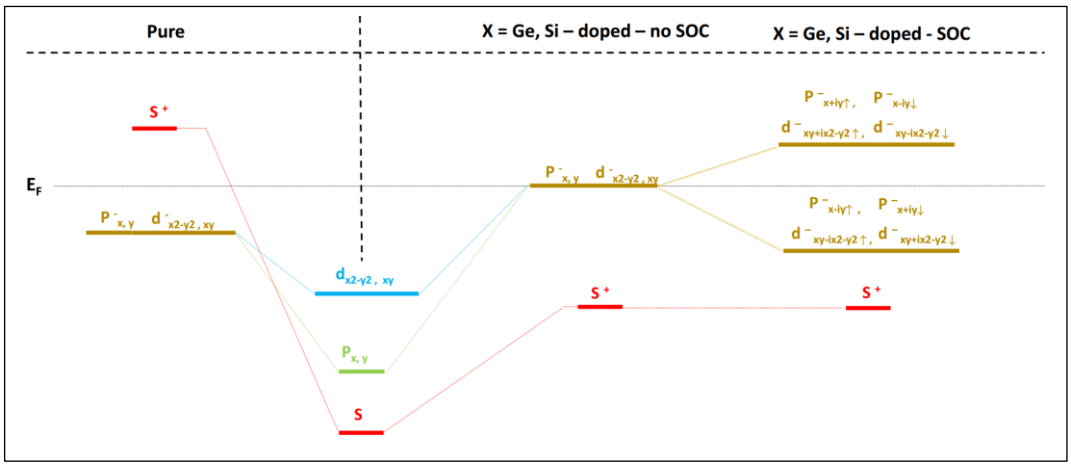
3x3 supercell	$\delta(\Gamma) = -1$	+-++---+++---+--+-+++---+++---+--+-+++---++++---+-+ -++---+--+++---++-----++++---+++---+--+-+++---++++--[-]-
	$\delta(M1) = -1$	+--+-+-+--+++---+--+-+-+-+-+--+++--+-+--+-+--+++--+-+--+++ --+-+-+-++--+---+-+-+--+---+---+++--+--+---+-+---+++-+---+
	$\delta(M2) = -1$	+--+-+-+--+++---+--+-+-+-+-+--+++--+-+--+-+--+++--+-+--+++ --+-+-+-++--+---+-+-+--+---+---+++--+--+---+-+---+++-+---+
	$\delta(M3) = -1$	+--+-+-+--+++---+--+-+-+-+-+--+++--+-+--+-+--+++--+-+--+++ --+-+-+-++--+---+-+-+--+---+---+++--+--+---+-+---+++-+---+
Ge doped	$\delta(\Gamma) = +1$	+-+-+-+--+---+++-+-+---+--+--+---+-+++--+-+-+--++-+ ++------+++-+--+--+--+++---+---+--+++---+++-+-+++---[+]-
	$\delta(M1) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--
	$\delta(M2) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--
	$\delta(M3) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--
Si doped	$\delta(\Gamma) = +1$	+-+-+-+--+---+++-+-+---+--+--+---+-+++--+-+-+--++-+ ++------+++-+--+--+--+++---+---+--+++---+++-+-+++---[+]-
	$\delta(M1) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--
	$\delta(M2) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--
	$\delta(M3) = -1$	-++--+-++--+--+-+-+-+-+-+---++-+-+++--+-+-+-+++----+ ++--++---+++-+-+--+--++-+---+-++--+--+--+--+-+-+--

Γ noktasında katkısız (pure) sistem için iki dejenere VBM bant paritesi ξ = -1 iken CBM bant paritesi ξ = +1'dir. Si veya Ge katkılanan sistemde ise pariteler Γ noktasında yer değiştirmektedir. Eskiden dolu olmayan CBM seviyesi, katkılı sistemde dolu duruma paritesiyle birlikte geçtiği bulundu. Diğer üç TRIM noktasında net pariteler değişmeden kalır. Dolu seviyelerin net parite değişiminden topolojik sabit ν etkilenir, bu sabitin değeri 0'dan 1'e geçmektedir. Antisimetrik durumlar temas ettiğinden, SOC eklendiğinde bant şekli değişmekte ve yarılmaktadır. Şekil 3.10'da üç sistem için bant inversiyon durumu veya parite geçişi temsili gösterimle özetlenmiştir. Şeklin en solunda katkısız yapının CBM ve VBM bantlarının, ortasında ve sağında Ge veya Si katkılı sistemin SOC ile SOC'siz bantların pariteleri gösterilmektedir. Buradan sistemimizin topolojik yalıtkan özellikler gösterdiği anlaşılmıştır.



Şekil 3.10: Simetri analizine göre bant inversiyon mekanizması. CBM ve VBM bantlarının paritelerinin gösterimi.

Şekil 3.11'de yapıların enerji seviyeleri ve orbital karakterleri enerji diyagramıyla gösterilmektedir. Dikey kesikli hatlar atomik enerji seviyelerini işaret etmektedir. Katkısız sistemde en yüksek enerjili dolu bantlar p ve d orbitallerinin hibritleşmesinden, en düşük enerjili boş bantlar s orbitallerinden oluşmaktadır. Sistemi Si veya Ge katkılandırdıktan sonra pd hibrit durumlar yukarı enerjiye kayarken s ile ilgili durumların enerji seviyeleri aşağıya kayarak dolu hale gelmektedir. SOC ekledikten sonra p-d durumları yarılmakta ve enerji aralığı oluşmaktadır. Böylece s ve pd durumları arasında bant inversiyon mekanizması ilk defa bulunmuştur.



Şekil 3.11: Katkısız, Si ve Ge katkılı sistemlerin enerji diyagramları. Dikey kesikli hatlar atomik enerji seviyelerini göstermektedir. Kesikli dikey hattın solunda katkısız sistem, sağında ise katkılı sistemin enerji seviyeleri Fermi seviyesine göre çizilmiştir.

3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ sistemi oluşturan 63 atomdan biri değiştirildi ve katkısız sistemin stabil olduğu daha önceki çalışmalarda gösterildi [34, 36, 37, 42]. Bu yüzden

katkılanan atom yapının stabilitesini etkilemeyecektir. Yine de mikrokanonik moleküler dinamik simülasyonları 10 ps boyunca ilk sıcaklıkları 600 K ve 1200 K'den başlatılarak katkısız, Si veya Ge katkılı sistemlere SIESTA kodunda gerçekleştirildi. Katkısız (en üstte), Si katkılı (ortada), Ge katkılı (en altta) tabakalarda sıcaklık dalgalanmaları ve 4 ps ve 10 ps için anlık yapısal görünümleri Şekil 3.12'de gösterildi. Tabakalar dengeye geldikten sonra kinetik enerjileri değişmemektedir. Bu yüzden bizim optimize yapılarımız dinamik olarak stabildir. En azından burada ani yapısal bozukluklar bulunmadı.

Moleküler dinamik sonuçlarına ek olarak, katkılandırmanın mümkünatı önceki çalışmalardan tanımlanmış [61, 65] enerji parametreleriyle araştırıldı. Bir katkılama için bağlanma enerjisi E_b:

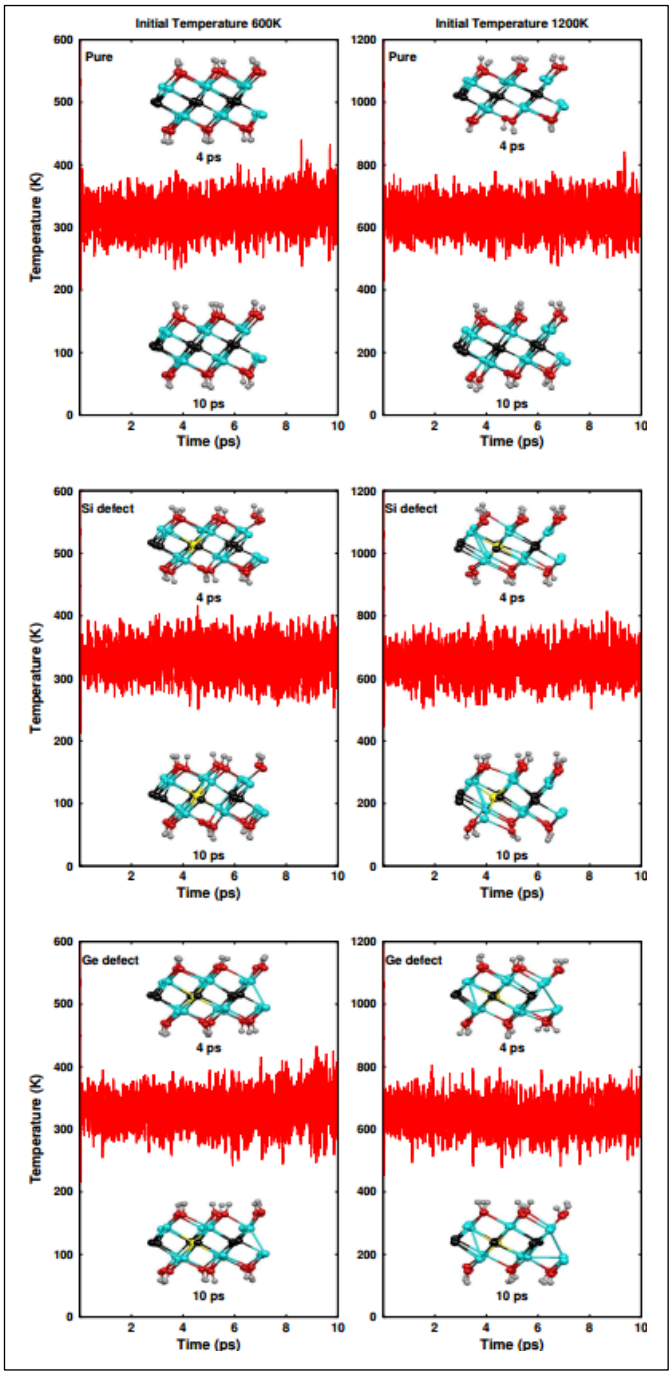
$$E_b = E_{tot}[Sc_2C(OH)_2 + X] - (E_{vac} + E_X) \tag{3.2}$$

Burada $E_{tot}[Sc_2C(OH)_2 + X]$ X katkılandırılmış tek tabakanın toplam enerjisi, E_{vac} bir C atom çıkarılan sistemin toplam enerjisi ve E_x, X katkı atomunun izole enerjisidir. İzole atomun toplam enerjisi spin polarize hesaplardan alındı. E_b enerjisi katkı atomunun güçlü bir şekilde C boşluğu konumuna yerleşebileceğini gösterir. Si katkısı için E_b = -4.05 eV, Ge katkısı için -3.12 eV bulundu.

İkinci olarak yer değiştirme enerjisi E_{subs} göz önüne alındı:

$$E_{subs} = E_{tot}[Sc_2C(OH)_2 + X] - E_{tot}[Sc_2C(OH)_2] + \mu_C - \mu_X \tag{3.3}$$

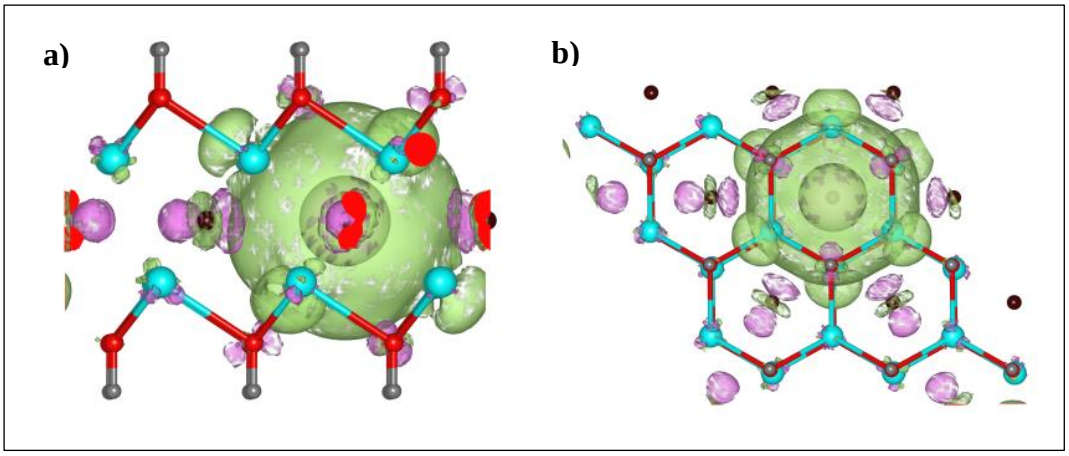
Burada $E_{tot}[Sc_2C(OH)_2 + X]$ X katkılandırılmış tek tabakanın toplam enerjisi, $E_{tot}[Sc_2C(OH)_2]$ mükemmel sistemin toplam enerjisi. Karbonun kimyasal potansiyeli μ_C graphite, X katkılarının kimyasal potansiyeli μ_X diamond fazından alındı. E_{subs}, Si için 2.43 eV ve Ge için 2.52 eV bulundu. Bizim toplam enerji sonuçlarımız katkılandırmanın zor olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.12: Katkısız (en üstte), Si katkılı (ortada), Ge katkılı (en altta) tabakalarda zamana göre sıcaklık dalgalanmaları ve 4 ps ve 10 ps için anlık yapısal görünümleri.

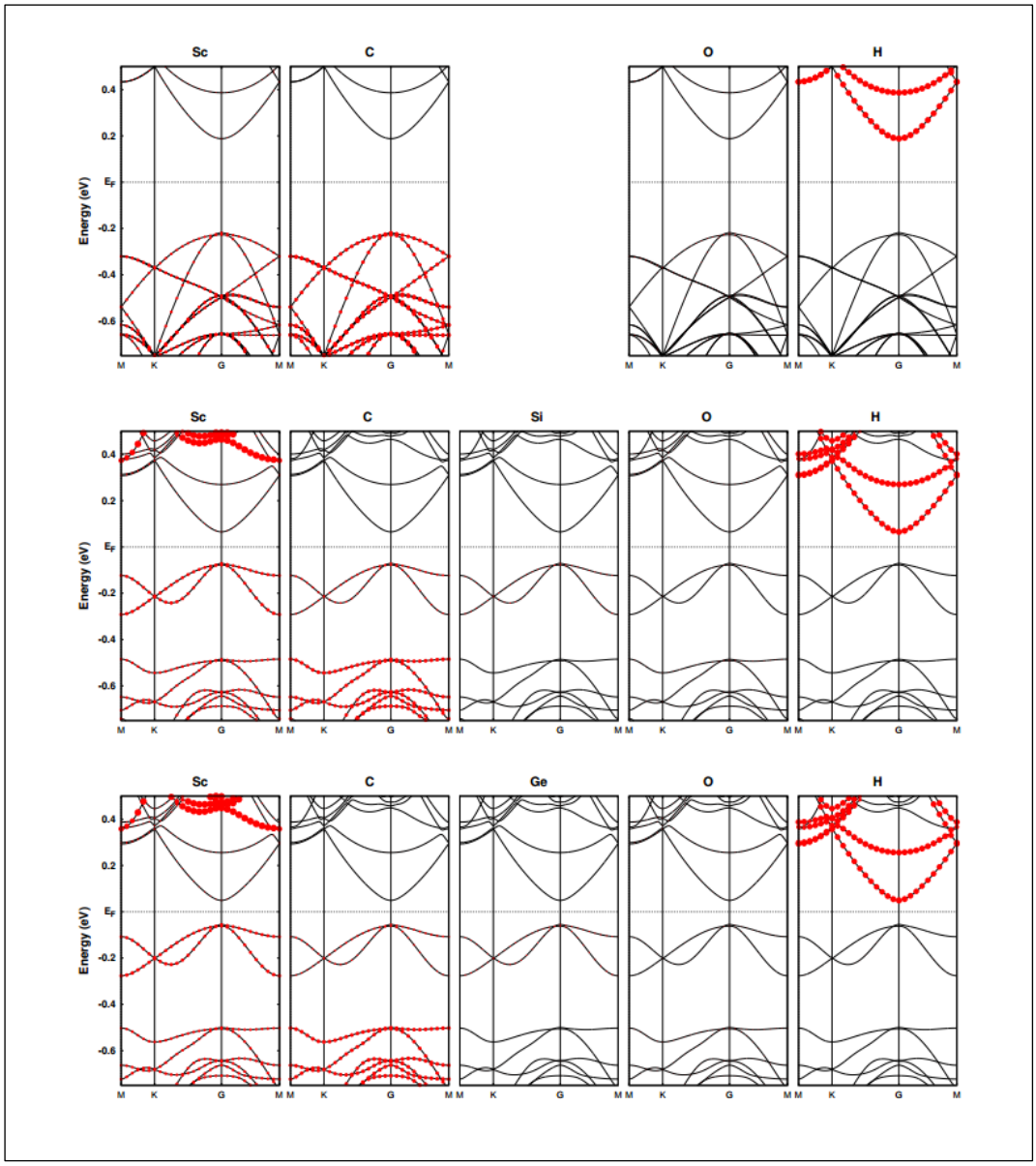
Bulgularımıza göre iç elektronik durumlar ile yüzey durumların bağlanması katkılanan atomların elektronegatifliğiyle yakından ilgilidir. Voronoi yük analizine [66] göre Si ve Ge atomları, C atomuna göre bir elektron daha az sahiptirler. Katkı atomu çevresindeki Sc atomları üzerindeki Voronoi yük 0.1 e artmaktadır. Diğer atomlardaki yük artış miktarı 0.02 e'dan azdır. Hesaplamalarda yüzeydeki H atomlarının arasına ve yüzeyine yerleştirilen basis orbitallerde katkılandırmadan sonra

~0.03 e yük artışı bulundu. Katkısız ve Si katkılı yapılar arasındaki elektron yoğunluğu farkı 3D kontur gösterimi Şekil 3.13'te verildi. Katkı atomu ve yüzey atomları arasındaki elektron yoğunluğu artarken C atomları çevresinde azalmaktadır. Katkı atomunun ana rolü her iki yüzey ve ara tabaka arasındaki yük dağılımını tekrar düzenlemektir. Bu yüzden katkı atomu ve elektronik yapı modifikasyonu birbirine bağlıdır.



Şekil 3.13: Mükemmel ve katkılandırılmış $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakalarının elektron yoğunluk farkı a) yandan, b) üstten 3D kontur görünümü. Açık yeşil bölgede elektron yoğunluğunun artışını ve pembe renk ise azalışını gösterir.

Bant aralığının azalması ve bantların dokunması bizim bant inversiyon mekanizmamız için çok önemlidir. Bu sadece pd enerji seviyelerinin yükselmesi değil aynı zamanda yüzeydeki s enerji seviyelerinin de düşmesiyle gerçekleşir. Ek olarak yüzeye transfer olan elektron sayısı da oldukça önemlidir. Bunu test etmek için katkı oranını azaltmak amacıyla 5x5x1 $Sc_2C(OH)_2$ yapısında bir Si veya Ge atomu çıkartılarak hesaplar tekrarlandı. Şekil 3.14'te görüleceği üzere bant aralığı azalmakta ancak bant inversiyon mekanizması gerçekleşmediği gözlenmektedir. Yeni bant inversiyon durumu sadece 3x3x1 hesabında veya daha yüksek katkı konsantrasyonunda olmaktadır. 2x2 durumu gibi yüksek ve gerçekleştirilmesi zor katkı oranında sistem metalik kalmaktadır. Topolojik elektronik yapı orta derece katkı konsantrasyonunda deneysel olarak gerçekleştirilebilmesi daha mümkündür.



Şekil 3.14: Si veya Ge katkılı 5x5x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının elektronik bant yapısı.

3.4. Özet

Yapılan çalışmada özetle, Si veya Ge atomunun 3x3x1 $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasındaki bir C atomuyla yer değiştirme katkılandırması yoğunluk fonksiyoneli teorisiyle araştırıldı. Katkılı sistemin yapısal parametreleri optimize edildi ve dinamik stabilitesi moleküler dinamik simülasyonlarıyla araştırıldı. Katkılandırılmış sistemin bant yapısının ana karakteristiği Γ noktasında en düşük dolu olmayan ile en yüksek dolu bandın dokunmasıdır. Bu durum değiş-tokuş korelasyonundan bağımsızdır. Elektronik orbitallerin projeksiyonu bant inversiyon olduğunu göstermektedir. Simetri analizi TRIM noktalarında gerçekleştirildi ve pariteler belirlendi. Katkılandırılmış $Sc_2C(OH)_2$, topolojik invariyant Z_2 teori dahilinde bulundu. SOC hesaplamalara dahil edildiğinde bant aralığı açılmaktadır. Sonuçlarımıza göre Si veya Ge katkılandırılmış $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakalar topolojik yalıtkandır. Dalga fonksiyonlarının atomik orbitallere projeksiyonundan s ve pd durumları bant inversiyon mekanizmasına katılmaktadır.

4. ÇOK FONKSİYONLU MXENE TABAKASININ TOPOLOJİK ELEKTRONİK YAPISININ KONTROLÜ

Bu bölümde $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasında elektrik alan veya yük transferiyle indüklenen topolojik özellikler açıklanacaktır.

4.1. Giriş

Nanoelektronik cihazların çok fonksiyonlu olması günümüz teknolojisinde oldukça önemlidir. Özellikle kullanılan malzemelerin bant aralığının dış etkenlerle değiştirilerek ayarlanabilir olmasının sağladığı esneklik, uygulamalar için fark yaratmaktadır [2, 4]. Elektrik alan, yük transferi, yabancı atom katkılama, tabaka sayısının değiştirilmesi, gerilme uygulanması bu dış etkenlerden bazılarıdır [67-70].

Topolojik yalıtkan özelliğine sahip iki boyutlu yapılar, hem hacimsel enerji aralığına hem de iletken kenar durumuna sahip malzemelerdir [5, 70]. Barındırdıkları ilginç özellikler sayesinde birçok fiziksel etki ortaya çıkmıştır. Örneğin; manyetik atom olmadan spintronik, kuantum hesaplama, topolojik süperiletkenler, kuantum anormal Hall etkisi gibi yeni kuantum durumları bulunmuştur [8, 22, 23].

Elektrik alan ile iki boyutlu normal yalıtkan fazdaki malzemeler farklı elektronik durumlara sokulabilir. Örneğin; birkaç fosforen tabakası normal bir yalıtkandır ancak düzlemine dik bir elektrik alan uygulandığında enerji aralığı uygulanan elektrik alan şiddetine bağlı olarak azalmakta, kritik bir elektrik alan değerinde topolojik faza, daha sonra metal faza geçmektedir [71], Sb_2Te_3 ince filmlerinde uygulanan dış elektrik alan ve filmin kalınlığına bağlı olarak topolojik yalıtkan durumu anahtarlanabilir [72]. Elektrik alan etkisiyle benzer topolojik özellikler indüklenme durumu silicene, germanene [73-75] tabakalarında da bulundu. Bunlara ek olarak iki boyutlu tabakalı $Ni_3C_{12}S_{12}$ ve $Pt_3C_{12}S_{12}$ yapılarında elektron katkılanması ve elektrik alan etkisi sonucunda oluşan topolojik yalıtkan karakter gösterildi [76].

Son zamanlarda sahip olduğu sıra dışı özelliklerle dikkat çeken iki boyutlu (2D) MXene tek tabakaları, diğer adıyla erken geçiş metal karbitleri veya nitritleri , genel formülü $M_{n+1}AX_n$ olan kısaca MAX denilen kristallerden üretilmektedir. Tabakalı yapıya sahip $M_{n+1}AX_n$ ailesinde (n=1, 2, 3) “M” erken geçis metallerini, “A” A grubu

elementlerini ve “X” ise karbon veya nitrojeni temsil etmektedir. MAX kristaline zayıf bağlı olan “A” tabakasının kimyasal yollarla çıkarılmasıyla, 2D MXene tek tabakası oluşmaktadır. Ancak kullanılan kimyasala bağlı olarak yüzeyleri F, O veya OH ile kaplanmaktadır [9, 24, 25].

MXenes, topolojik elektronik özellikler gösterdiği önerildi [25, 26]. MXene ve diğer bir MXene tipi olan Double MXene ailesinden topolojik yalıtkan özellik gösteren tek tabakalıların bulunmasıyla bu alandaki çalışmalar yoğunlaştı. Bu çalışmalar genellikle MXene tabakasının yabancı atomlarla katkılanmasıyla indüklenen ve bant inversiyon mekanizması olarak ilk defa bulunan topolojik yalıtkanlardır [28, 30, 31, 77].

Yaklaşık serbest elektron (NFE) durumları, enerjinin ters örgü vektörüne göre parabolik dağılım göstermesiyle ortaya çıkar. Çekirdek saçılmasına uğramadıklarından ideal elektron transport kanallarıdır. NFE durumlarının varlığına ilişkin hem deneysel hem de teorik olarak birçok çalışma mevcuttur. Genellikle dolu olmayan bu NFE durumları yüksek enerji seviyelerinde vakum içerisinde bulunur. Bu yüzden elektron transport veya diğer uygulamalarda kullanılmak için uygun değildirler [43]. Fakat elektrik alan, yük transferi ve katkılama ile NFE durumlarını dolu hale getirmek mümkündür [78-80]. Önceki yapılan çalışmalarda NFE durumlarının çeşitli MXene yapılarında varlığı ortaya konmuştur. Özellikle OH ile sonlandırılmış MXene yapılarında NFE durumları Fermi seviyesine yakın ve yüzeydedir. Yakınlık sebebiyle bu durumlar çeşitli metotlarla uyarılabilir ve nanoelektronik aygıtlarda elektron transport için kullanılabilir [43]. NFE durumuna sahip MXene yapılarından en dikkat çekeni ise $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasıdır. Çoğu iki boyutlu malzemenin aksine $Sc_2C(OH)_2$ tabakasında bu seviyeler yüzeyde ve Fermi seviyesine yakın olduğundan çeşitli uygulamalarda kullanımı için uygundur.

Bu çalışmada $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasındaki NFE durumlarına dışarıdan elektrik alan ve yük transferi ile müdahale edilip uyarılmasının mümkün olup olmadığı araştırıldı. Sonuçta elektrik alanla değişen elektronik bant yapılarından görüldüki NFE durumları sadece uyarılmakla kalmayarak ayrıca sistemin topolojik yalıtkan karakteri kazanmasına sebep olmaktadır. Bant inversiyon mekanizması s-pd orbitalleri arasında oluşmaktadır. Spin orbit çiftlenimi enerji aralığını yaklaşık ~2 meV kadar açmaktadır. Aynı yapı içinde elektrik alan yardımıyla yarı iletken-topolojik, yalıtkan-metal geçişinin bulunması bu MXene türünün çok fonksiyonlu bir malzeme olduğunu

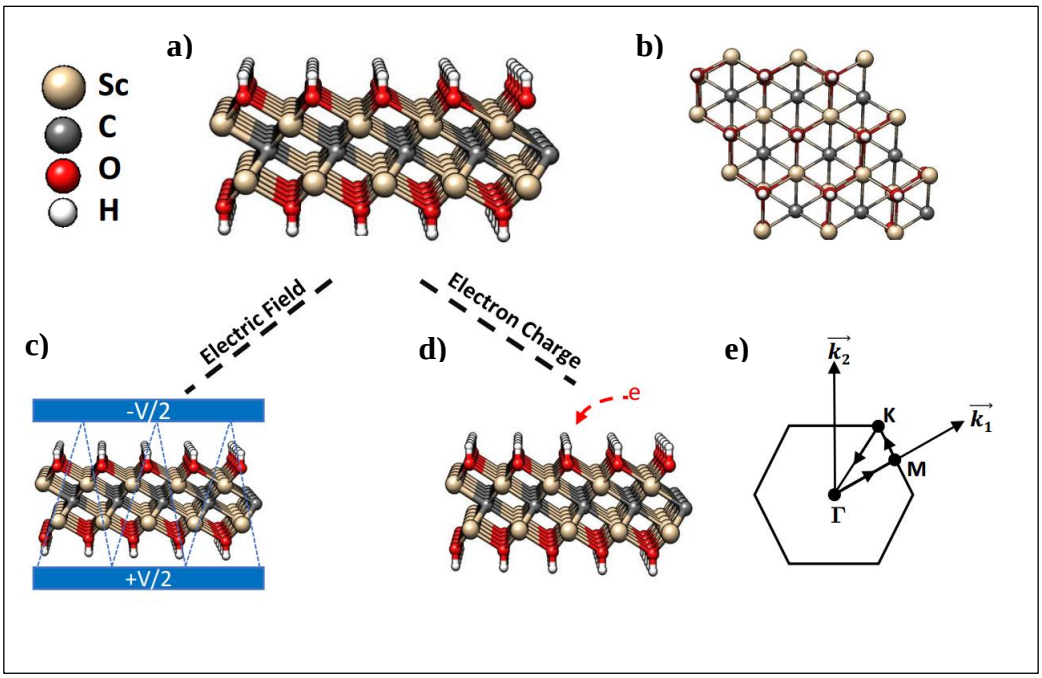
göstermektedir. Ek olarak yük transferi yoluyla da aynı bant inversiyon mekanizması gerçekleşmektedir ancak elektronik bant yapısı metal kalmaktadır.

4.2. Hesaplama Yöntemi

Hesaplamalarımız yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kapsamında SIESTA [59] kodunda gerçekleştirildi. Değiş-tokuş korelasyonu, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanılarak Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (GGA) dahilinde ele alınmıştır [56]. Kabuk ve valans elektronları arasındaki etkileşim Troullier–Martins metoduyla ele alındı, norm-korumalı pseudo-potansiyeller kullanılmıştır [51, 53]. İzole tabakayı simüle edebilmek için periyodik olmayan yön boyunca en yakın tabakalar arasına 25 Å vakum konuldu. Elektron yoğunluğu, düzenli bir grid içinde kesilim enerjisi 300 Ry olan düzlem dalgada göz önüne alındı. Brillouin bölgesinde 11x11x1 k-noktasında hesap yapıldı. Elektronik sıcaklık 300 K seçildi. Tüm hesaplamaların geometri optimizasyonu her atom üzerindeki kuvvet 0.01 eV/Å'dan küçük oluncaya kadar devam edildi. Öz tutarlılık döngüsü (SCF), yoğunluk matrisi hesaplamaları arasındaki fark 10^{-4} oluncaya kadar yapıldı. Spin orbit çiftlenim hesaplamaları SCF döngüsü içinde dahil edildi. Bant aralığını daha iyi belirleyebilmek için hibrit değiş tokuş fonksiyoneli olan Gaussian-Perdew-Burke-Ernzerhof (GauPBE) [58] ile düzlem dalga kodu olan Quantum Espresso'da [57] gerçekleştirildi. Wannier90 [81] kodu ile Bloch dalga fonksiyonları Wannierize edildi. Daha sonra Wannierize fonksiyonların merkezleri WannierTools [82] koduyla bulundu.

4.3. Sonuçlar ve Yorumlar

$Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının yandan ve üstten görünümü sırasıyla Şekil 4.1.a) ve b)'de gösterilmektedir. Sistemde C tabakası sıkı paketlenmiş Sc tabakaları arasındadır. OH ise iki yüzeyde Sc atomlarıyla direkt bağlanmaktadır. Yüzeyde bulunan OH molekülü MAX kristalinde çıkartılan A tabakasının pozisyonunda en stabil durumdadır [38, 39]. Daha önce yapılan fonon ve moleküler dinamik hesaplamalarında yapının stabilitesi gösterildi [36, 37].

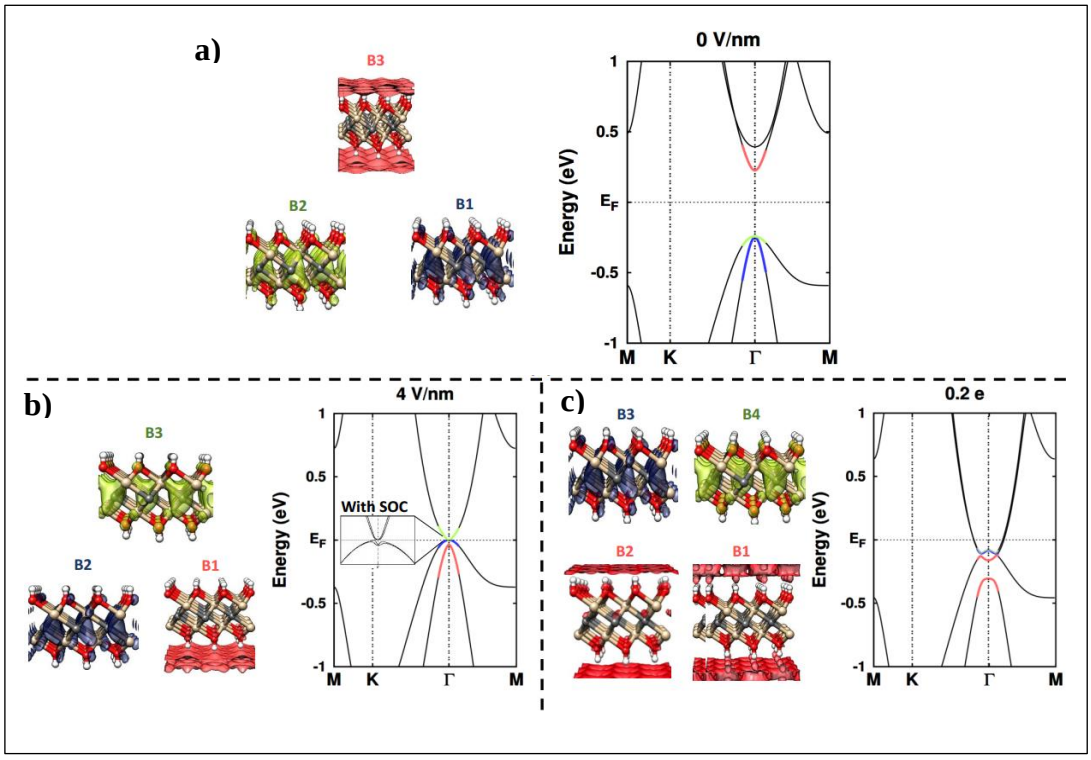


Şekil 4.1: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasının a) yandan ve b) üstten görünümü, e) hekzagonal Brilliouin bölgesi ve sisteme c) uygulanan testere-dişli potansiyel, d) elektron transferi gösterilmektedir. Bej, gri, kırmızı ve beyaz küreler sırasıyla Sc, C, O ve H atomlarını temsil etmektedir.

Herhangi dış etken uygulanmadan yapılan hesaplamalarda optimize edilen $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının örgü parametresi 3.29 Å bulundu. Şekil 4.1.e)'de gösterilen Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları M-K-Γ-M arasında bant hesabı yapıldı. Yapılan hesaplamalara göre valans bant maksimum (VBM) ve iletkenlik bant minimum (CBM) Γ noktasında bulundu. Şekil 4.2.a) sağ tarafta, Γ noktasında VBM ve CBM arasındaki enerji aralığı GGA yaklaşımıyla 0.4 eV olduğu gösterildi. GauPBE ile yapılan hesaplamalarda ise 0.76 eV bulundu. Yardımcı Materyal Şekil 4.7'de iki yaklaşıma göre bant grafiği çizildi. Bantların şekilleri aynı kalırken CBM ve VBM arasındaki enerji aralığının değiştiği görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde yapılan önceki çalışmalarla uyumludur [34, 38]. Bundan sonraki hesaplamalarda GGA yaklaşımı göz önüne alınacaktır. Bant aralığının önemli olduğu hesaplamalarda GGA ve GauPBE yaklaşımları kıyaslanacaktır.

En ilginç fiziksel sonuçlar Fermi seviyesine (E_F) yakın bantlarda gerçekleştiğinden Şekil 4.2'te elektronik bant yapıları dar bir enerji çerçevesinde gösterildi. Bant numaraları B1, B2, B3 ve B4; Γ noktasında en düşük enerjiden başlayarak sınıflandırılmıştır. Bu bantlar sonuçları kolaylıkla kıyaslamak için renklerle kodlandı ve aynı renkler Şekil 4.2'te sol panellerde CBM ve VBM durumları temsil

eden eş değer yüzeyler için kullanıldı. Şekil 4.2.a) sol tarafta VBM lacivert (B1) ve yeşil (B2), CBM ise kırmızı (B3) renk ile temsil edilerek bu bantların dalga fonksiyonlarının kareleri gösterilmektedir. Sistem elektrik alan veya yüklendiğinde (Şekil 4.2.b) ve Şekil 4.2.c)) başlangıç renk seçimi değiştirilmedi ve dalga fonksiyonlarının aynı şekil olanların renkleri aynı kaldı. Şekil 4.2.a)'da görüldüğü gibi B1 ve B2 bantları Sc-C-Sc arasında yerelleşirken B3 bandı her iki yüzeye yayılmış durumdadır. Çünkü B3 bant parabolik özellik göstermekte ve yüzey üzerinde serbest elektron durumunu hatırlatır biçimde yayılmaktadır.



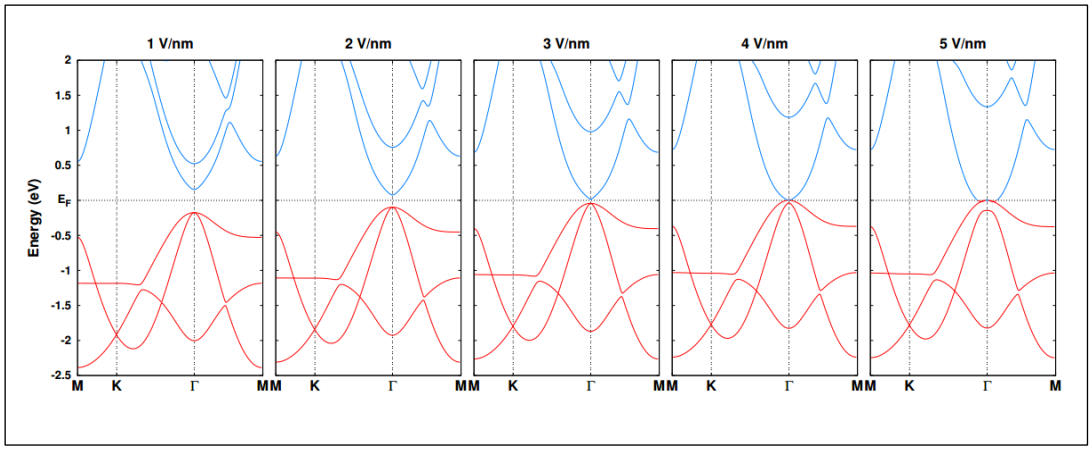
Şekil 4.2: $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasına a) elektrik alan uygulanmadan, b) 4 V/nm elektrik alanla ve c) 0.2 e yük transfer edilmiş elektronik bant yapısı ve bu bantların dalga fonksiyonlarının karelerinin gösterimi. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. Bant numaraları en düşük enerjiden başlanarak verilmiştir. Dalga fonksiyonunun kareleri elektrik alan uygulanmadan önceki duruma kıyasla renklendirilmiştir.

B1 ve B2 durumlarını oluşturan kovalent karakterdeki Sc-C-Sc bağı düzlem dışına doğru simetrik olarak yayılırken hesaplanan faz bilgisine göre düzlem içinde antisimetriktir. B3 durumu ise yüzey düzleminde simerik biçimde yayılmaktadır. Normal bir yalıtkanda olduğu gibi valans banttaki durumların dalga fonksiyonları antisimetrik iken iletkenlik bant durumlarının dalga fonksiyonlar simetriktir [83].

VBM ve CBM durumlarına hangi atomdan ve orbitalinden katkı geldiğini anlamak için orbital çözünürlüklü bant yapısı Şekil 4.5'te en üst kesimde gösterildi. Her bir paneldeki bant grafiği seçilen atomun orbital karakteristiğini göstermektedir. Her bir çemberin büyüklüğü orbital katkısının değeri ile doğru orantılıdır. VBM durumlarında beklenildiği gibi Sc-d ve C-p orbitalleri baskınken CBM durumlarında H-s orbitalleri baskındır.

$Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının topolojik bant özellikleri, yapıda hem inversiyon hem de zaman tersinirliği simetrisi olduğundan parite metoduyla kolaylıkla belirlenebilir [63, 84]. Bu yönteme göre Brillouin bölgesinde zaman tersinirliği invariyant momentum K_i: Γ ve üç eşit M noktalarında dolu durumların dalga fonksiyonlarının pariteleri çarpılır. Çarpımların $(-1)^{Z_2} = \prod_{i=1}^{4} \delta(Ki) = \delta(\Gamma)\delta(M)^3$ sonucu, -1 veya +1 ise topolojik invariyant Z_2 sırasıyla 1 ya da 0'dır. Sıfır bu yapının trivial (sıradan) yalıtkan olduğunu bir ise nontrivial (sıradan olmayan) topolojik yalıtkan olduğunu ortaya çıkarır. Yapılan hesaplamalara göre yapımız normal yalıtkan (Z_2=0) fazındadır.

$Sc_2C(OH)_2$ tabakasının düzlemine Şekil 4.1.c)'de gösterildiği gibi z yönünde testere dişi benzeri bir potansiyel uygulanarak elektrik alan simüle edildi. Elektrik alan -10 V/nm'den +10 V/nm'e değiştirildi. Elektrik alan yönü değiştirilsede atomlar simetrik konumlandığından bant şekilleri değişmemektedir. Şekil 4.3'te uygulanan elektrik alan 1, 2, 3, 4, 5 V/nm değerine göre değişen bant grafikleri gösterilmektedir. Yardımcı Materyal Şekil 4.8 ve 4.9'da -10 V/nm'den +10 V/nm'ye bant değişimleri verilmiştir. Elektrik alandan dolayı oluşan Stark etkisiyle enerji seviyeleri yarılan VBM ve CBM durumları karışmaktadır, bu yüzden enerji aralığı uygulanan elektrik alan şiddetine göre düzgün bir biçimde azalmaktadır. Elektrik alanın 4 V/nm değerinde VBM ve CBM bantları arasındaki enerji aralığı kapanmaktadır. Şekil 4.2.b)'de görüleceği üzere Spin Orbit Çiftlenimi (SOC) olmadan bant grafiği çizildiğinde VBM ve CBM durumları birbirlerine temas ederken SOC eklendiğinde bu durumlar yaklaşık 2 meV civarında ayrılmaktadır. Elektrik alan büyüklüğü 4 V/nm değerini aştıktan sonra sistem metal karaktere dönüşmektedir.

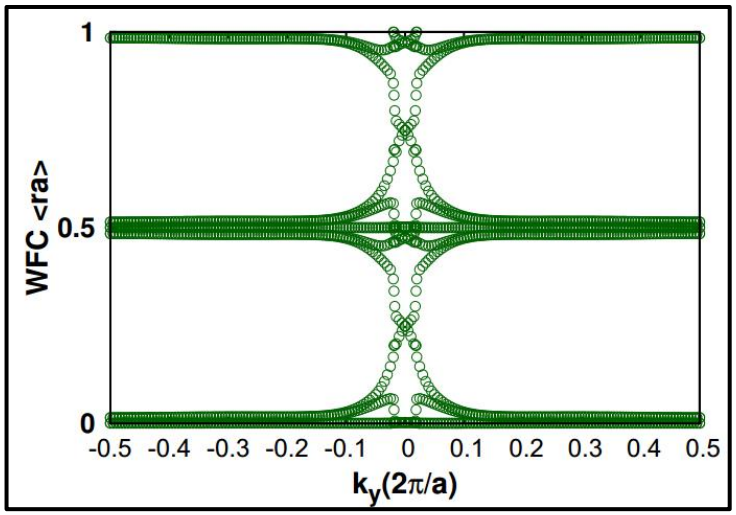


Şekil 4.3: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 1, 2, 3, 4, 5 V/nm elektrik alan değerlerinin uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar mavi ile gösterilirken altındaki bantlar kırmızı ile gösterilmiştir.

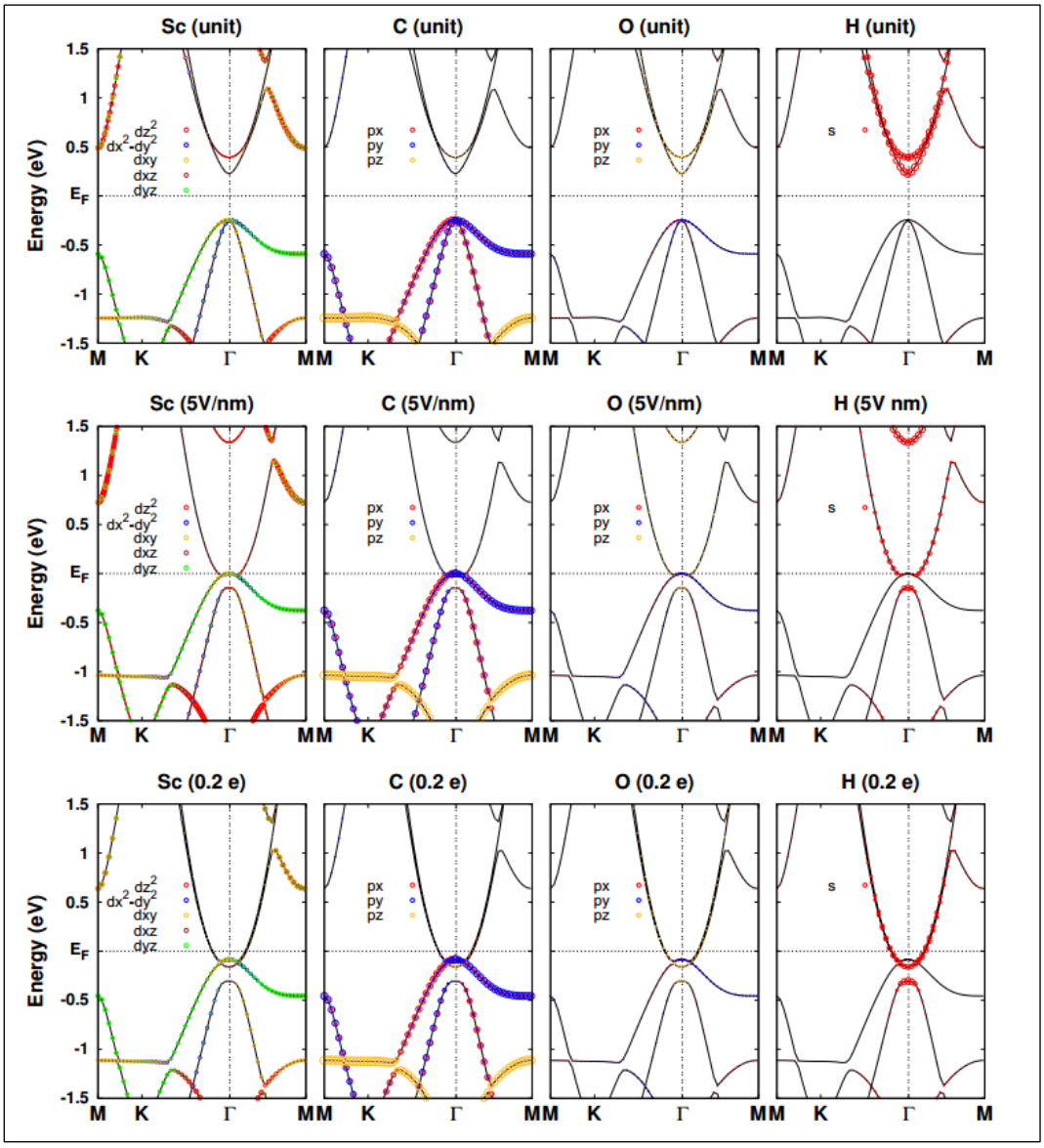
Bant aralığının düzleme dik uygulanan elektrik alanla değişmesi dikkate değer olsa da en önemli ve ilginç durum bantlara ait dalga fonksiyonlarının modifikasyonunda gerçekleşmektedir. Başlangıçta sırasıyla B1-B2-B3 olan bantlar elektrik alan uygulanınca B2-B3-B1 olarak yer değiştirmiştir. Önceden boş olan B3 bandı elektrik alan etkisiyle dolu duruma geçerken B2 bandı boş duruma geçmiştir. Önemli olan noktalardan biri de yaklaşık serbest elektron durumları uyarılmış ve düzlem içerisine bağlanmıştır. Bu bant değiş tokuşu orbital çözünürlüklü bant yapısı Şekil 4.5 orta kesimden açıkça anlaşılabilir. Bant inversiyon mekanizmasının daha iyi görülebilmesi için elektrik alan değeri 5 V/nm seçildi. Her bir paneldeki grafik seçilen atoma ait orbital karakteristiğini göstermektedir. Her bir çemberin büyüklüğü orbital katkısının değeri ile doğru orantılıdır. Bu grafiğe göre Sc-d ve C-p orbitalleri H-s orbitalleriyle yer değiştirmiştir ve bant sırasının değiş tokuşu doğrulanmıştır. GGA yaklaşımı bant aralığını genellikle düşük bulduğundan hesaplamalar GauPBE ile tekrarlandı. Yardımcı Materyal Şekil 4.10'da 4 V/nm elektrik alan değerinde kullanılan fonksiyonelden bağımsız olarak enerji aralığının kapandığı gösterildi. Çoğu sistemde SOC etkisi ile bant inversiyon mekanizması gerçekleşmektedir. Fakat bu sistemde elektrik alan sayesinde bu mekanizma gerçekleşmektedir. SOC dejenere durumları ayırıp graphene'deki gibi küçük enerji aralığı oluşturmaktadır. Elektrik alan değeri artınca metal duruma geçen yapıda bant inversiyon mekanizması ise değişmemektedir.

Elektrik alan uygulanmış $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının topolojik bant özellikleri inversiyon simetri kırıldığından parite metoduyla hesaplanamaz. Topolojik

invariyant Z_2'yi hesaplamak için Wannier Function Center (WFC) metodu kullanıldı. WFCs, hibrit Wannier fonksiyonlarıyla hesaplandı. Şekil 4.4'te k_y'ye bağlı dolu WFCs <ra> a ekseni boyunca gösterilmektedir. Topolojik yalıtkan fazı normal yalıtkandan WFCs <ra>'nın k_y'ye göre değişiminden ayırt edilir. Şayet WFCs değişiminde enerji aralığı yoksa Z_2=1 yani topolojik yalıtkandır [84-86]. Şekil 4.4'ten görüleceği üzere WFCs arasında enerji aralığı bulunmamaktır, yani 4 V/nm elektrik alanda $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakası topolojik yalıtkandır. Elektrik alan değerine bağlı olarak $Sc_2C(OH)_2$ tabakası normal yalıtkan-topolojik, yalıtkan-metal elektronik durumlarına geçiş yapması onu çok fonksiyonlu bir malzeme sınıfına sokmaktadır. Bu tür malzemeler çok nadir olmakla beraber tek bir yapı üzerinde sadece elektrik alanla üç farklı elektronik duruma girebilmesi göze çarpmaktadır. Uygulamalar için örneğin; FET teknolojisinde alan etkili topolojik transistör olarak kullanılabilir [71].



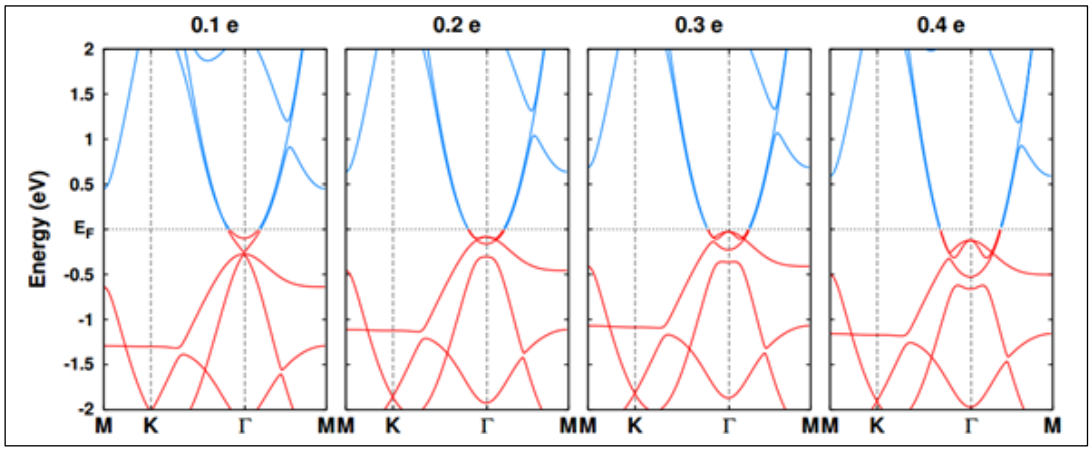
Şekil 4.4: k_y'nin <ra>'ya bağlılığıyla Wannier fonksiyon merkezlerinin (WFC) değişimi.



Şekil 4.5: $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasının elektrik alan uygulanmadan (üst kesim), 5 V/nm elektrik alanla (orta kesim) ve 0.2 e yük transfer edilmiş (alt kesim) orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Çemberlerin çapları orbital katkılarının büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

Sisteme elektrik alanın yaptığı etkiyi elektron vererek sağlamanın mümkün olup olmadığı araştırıldı. Daha önce yapılan katkılama çalışmasında 3x3x1 supercell $Sc_2C(OH)_2$ tabakasında bir C yerine Si veya Ge katkılanınca pure sistemin topolojik yalıtkan fazına geçtiği bulundu [77]. Çalışmada Si veya Ge atomu üzerinde kalan yük miktarı C atomuna göre bir elektron daha azdır. Bu fazla elektron elektronik yapıyı değiştirmekte yüzey durumlarını iç elektronik durumlara bağlayarak topolojik faz geçişini indüklemiştir. Burada 63 atomdan 1 atom değiştirilmesi sonucunda ek bir elektron ortaya çıkması göz önüne alınarak birim hücremize (7 atom) 0.1 e adımlarla

yük vererek hesaplamalarımız gerçekleştirildi. Şekil 4.6'da 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e yük verilen sistemin elektronik bant yapısının değişimi gösterildi. Yardımcı Materyal Şekil 4.11'de 0.1'den 1 e'ye bant grafikleri verildi. Eklenen elektronlar NFE durumları B3 ve B4 doldurmakta ve Ef seviyesine çekmektedir. Sonuçta NFE durumları katkılama ve elektrik alan uygulama ile benzer şekilde enerji seviyeleri azalmıştır. Ancak onlardan farklı olarak sistem verilen her yük miktarında metal kalmıştır.



Şekil 4.6: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e yük transferiyle değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar mavi ile gösterilirken altındaki bantlar kırmızı ile gösterilmiştir.

B3 ve B4 NFE yüzey durumlarının enerjisinin aşağı gelmesi aynı enerji aralığındaki B1 ve B2 ile birlikte bant inversiyon mekanizmasını indükleyebilir. Şekil 4.2.c)'de, 0.2 e yük verildiğinde $Sc_2C(OH)_2$ tabakasının elektronik bant yapısı ve bu bantlara ait dalga fonksiyonlarının karelerinin büyüklüğü gösterilmektedir. Kırmızı renkli eş değer yüzeylerle NFE durumları kodlandı. Şekil 4.2.a) ile kıyaslandığında bant inversiyon ortaya çıktığı görülmektedir. Diğer yüklenme durumları içinde bant inversiyon olsa da daha iyi görülebilmesi için 0.2 e yük değeri seçildi. Ayrıca elektrik alandan farklı olarak CBM'daki iki bant uyarılmıştır. Bant sırasıda Şekil 4.2.c) sol taraftan görüleceği üzere sırasıyla B1-B2-B3-B4 olan bantlar yük eklenince B4-B3-B2-B1 olarak yer değiştirmiştir. Bu bant değiş tokuşu orbital çözünürlüklü bant yapısı Şekil 4.5 alt kesimden açıkça anlaşılabilir. Her bir paneldeki grafik seçilen atoma ait orbital karakteristiğini göstermektedir. Her bir çemberin büyüklüğü orbital katkısının değeri ile doğru orantılıdır. Bu grafiğe göre Sc-d ve C-p orbitalleri H-s orbitalleriyle

yer değiştirmiştir, bant sırasının değişimi doğrulanmıştır. Sistem metal faza geçerken bant inversiyon mekanizması korunmuştur.

FET geometrisinde dik elektrik alan uygulanması ve elektron katkılanması deneylerde gerçekleştirilebilir [71, 77, 87]. Yeni uygulamalarda istenilen biçimde 4 V/nm elektrik alan değerinin altında $Sc_2C(OH)_2$ MXene bant aralığı sürekli ayarlanabilir. 4 V/nm üstünde sistem ilk olarak topolojik yalıtkan ve sonra topolojik bir metal olmaktadır [88]. Topolojik fazların (2D'de kuantum spin Hall yalıtkan) cihaz karakteristikleri manyetik olmayan safsızlıklar ve kusurlara karşı korumalıdır. MXenes, düşük direnç ve mükemmel stabiliteye sahiptirler [25]. $Sc_2C(OH)_2$ iletkenlik durumlarını NFE sağlamaktadır. Bu yüzden $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabanlı nano aygıtların mobilitesinin yüksek olması beklenmektedir. Bu özellikler enerji kayıpsız spintronik cihazların ortaya çıkmasına neden olabilir.

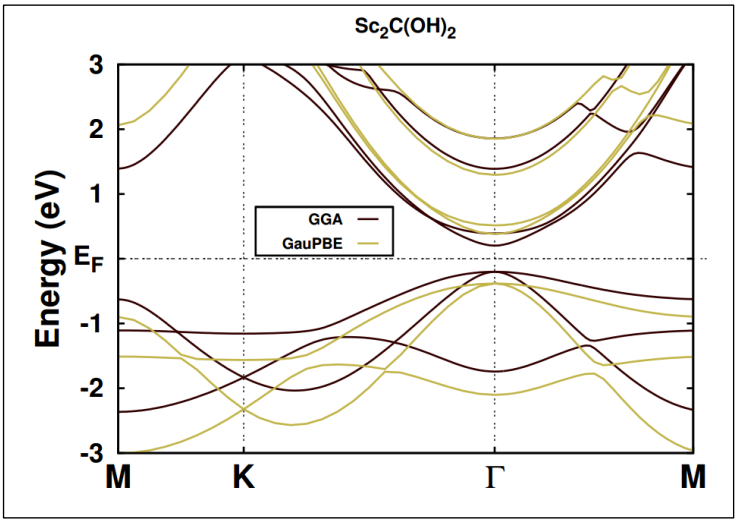
$Sc_2C(OH)_2$ MXene topolojik özelliklerinden faydalanmak için elektrik alan değerinin 4 V/nm'den büyük olması gerekmektedir. Benzer sistemlerdeki deneylerde 3 V/nm değerinin üstünde bir elektrik alan rapor edildi [25, 88]. Gereken alan değeri, MXene tabakasının yerel elektrik alana sahip polar yüzeye yerleştirilmesiyle azaltılabilir. Aynı topolojik özellikler birim hücre başına 0.1 e yük verilerekte sağlanabilir. Buna uygun elektron yoğunluğu 0.93×10^{-14} cm^{-2} ve daha yüksek bir değer $\sim 3.5 \times 10^{-14}$ cm^{-2} MXene [87] yapısında rapor edilidi. Yeni MXene temelli cihazlar, elektrik alan veya yük katkısıyla çok fonksiyonlu malzeme olarak spintronik uygulamalarında kullanılabilir.

4.4 Özet

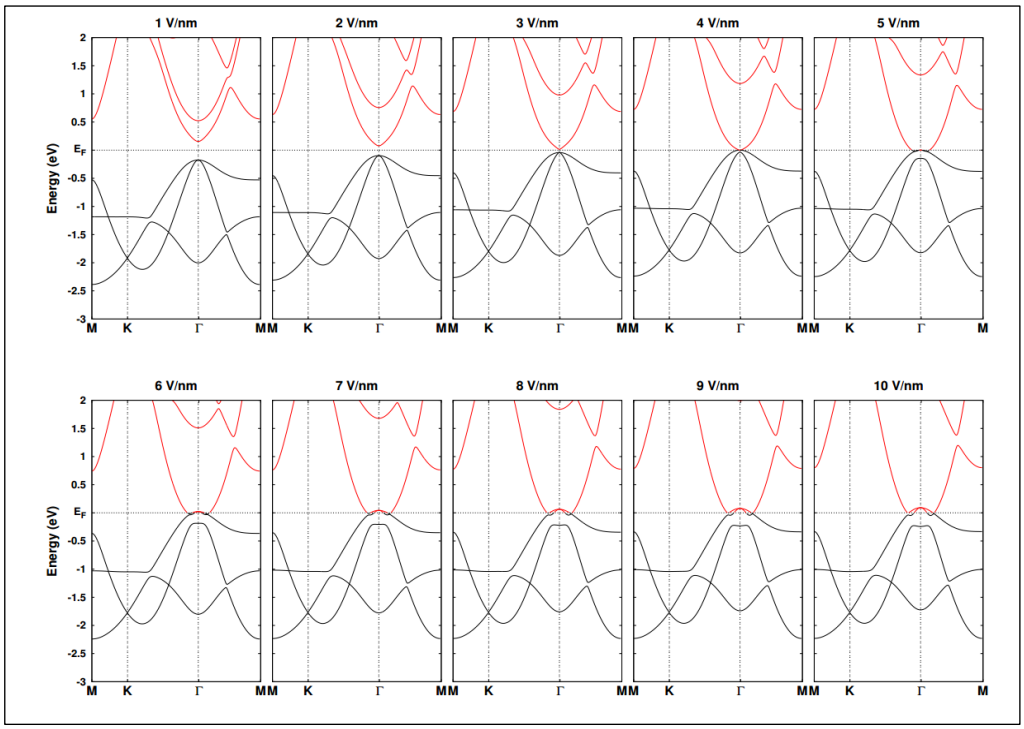
Özet olarak, $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının topolojik özellikleri uygulanan elektrik alan ve yük transferi ile çalışıldı. Sonuç olarak elektrik alan uygulayarak sistem normal yalıtkan fazdan topolojik yalıtkan faza geçmekte ve en sonunda metal kalmaktadır. Topolojik faz geçisinde s-pd orbitalleri değiş tokuş olmaktadır. WFCs yardımıyla 4 V/nm elektrik alan altında Z_2 invariyant bir bulundu. Hem elektrik alan ile bant aralığının değişmesi hem de belirli bir elektrik alanda topolojik faza geçmesi malzemenin deneysel uygulamalar açsından çok fonksiyonelli olduğunu göstermektedir. Yük transfer edilerek yapılan çalışmalarda sistemde bant inversiyon mekanizması bulundu. Ayrıca daha fazla yaklaşık serbest elektron bandı uyarıldı ve metal fazı elde edildi.

4.5. Yardımcı Materyal

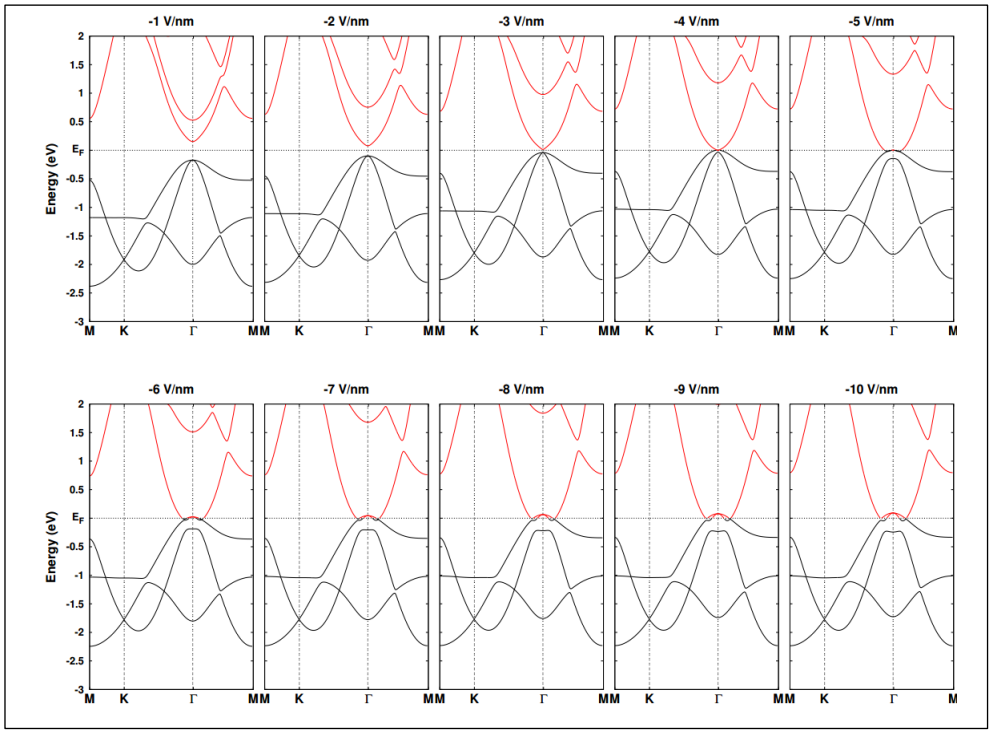
Yardımcı Materyalde, $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapıları Şekil 4.7'de verildi. Bantların şekilleri değişmedi ancak VBM ve CBM arasındaki bant aralığı arttı. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'te elektrik alana göre bant yapısı sırasıyla pozitif ve negatif yönde değiştirilerek gösterildi. Elektrik alan -10'dan +10 V/nm'ye değiştirildi. $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasına 4 V/nm elektrik alan uygulanmasıyla GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması Şekil 4.10'te verildi. $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 0.1'den 1 e'ye kadar yük transferiyle değişen elektronik bant yapıları Şekil 4.11'te gösterildi. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir.



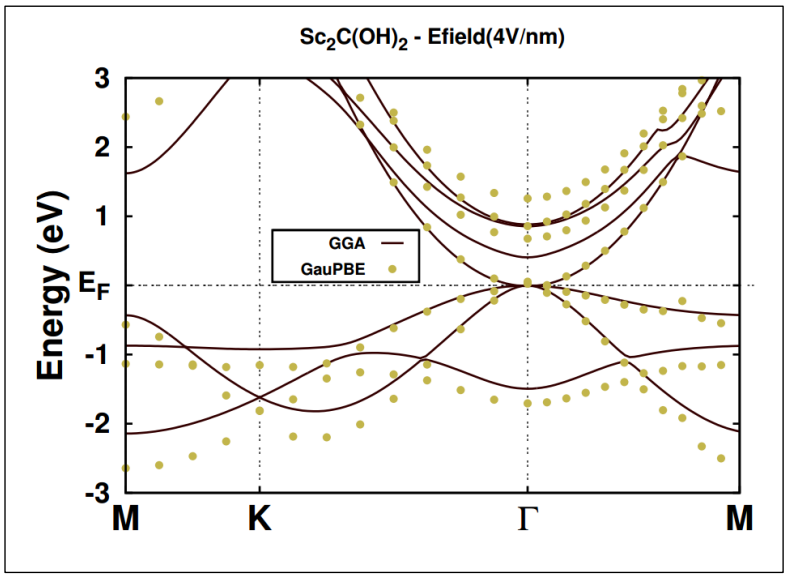
Şekil 4.7: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasının birim hücresinin GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Siyah hatlar GGA, sarı hatlar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir.



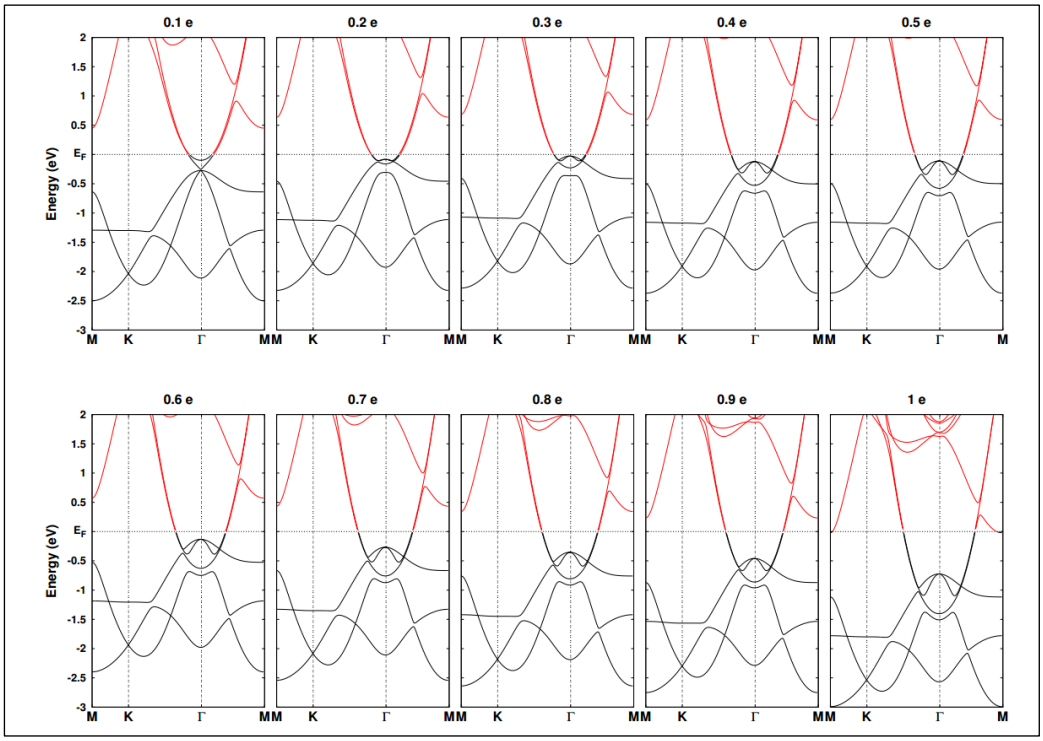
Şekil 4.8: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 1'den 10 V/nm'ye kadar elektrik alan uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir.



Şekil 4.9: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına -1'den -10 V/nm'ye kadar elektrik alan uygulanmasıyla değişen elektronik bant yapıları. Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir.



Şekil 4.10: $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakasına 4 V/nm elektrik alan uygulanmasıyla GGA ve GauPBE ile hesaplanan bant yapısının kıyaslanması. Siyah hatlar GGA, sarı noktalar ise GauPBE sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.11: $Sc_2C(OH)_2$ tabakasına 0.1'den 1 e'ye kadar yük transferiyle değişen elektronik bant yapıları. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır ve Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlar kırmızı ile gösterilirken altındaki bantlar siyah ile gösterilmiştir.

5. MXENE PRATİK TOPOLOJİK FAZ İNDÜKLEME MEKANİZMASI

Bu bölümde $Sc_2C(OH)_2$ tabakasında topolojik bant yapısının pratik biçimde ortaya çıkarılması tartışılacaktır.

5.2. Giriş

Malzemelerin elektronik yapıları sıklıkla bant dağılımları ve bant aralıkları gibi özelliklerle karakterize edilir. Topolojik malzemelerin tanınmasıyla bu görüş değişti. Bu malzemelerin bantlarının topolojisi, yüzey durumlarının metalik, hacimsel elektronik durumlarının ise enerji aralığına sahip olmasına izin verir [89, 90]. Dirac-cone tipi bant dağılımları spin ve momentum kilitlenmesine ve birbirlerine dik kalmasına izin verir [91]. Topolojik yalıtkanların ilginç özelliklerinin bir sonucu olarak kuantum spin Hall etkisi, dış etkenler olmadan gösterildi [44, 92, 93]. Her ne kadar 2D malzemeler uzun bir geçmişe sahip olsa da [94-96] izole graphene tek tabakanın bulunması [1, 97] yeni 2D malzemelerin ortaya çıkarılması ve yeni nesil uygulamalar için araştırma aktivitesinde bir kıvılcıma neden oldu. Kısa bir zamanda topolojik yalıtkanlar ve 2D malzeme araştırma alanları iç içe girdi. Topolojik 2D malzemelerde iletken kenar durumları manyetik olmayan kusurlardan etkilenmemektedir [6, 98]. İlginç fiziksel özellikler gösterdiğinden [8, 22, 23] çeşitli fiziksel olaylar (örneğin; manyetik atom olmadan spintronik, kuantum hesaplama, topolojik süperiletkenler ve anormal Hall etkisi) bu sistemlerde gözlemlendi.

Genel formülü $M_{n+1}AX_n$ erken geçiş metal karbitleri veya nitritleri olan kısaca MAX ile adlandırılan kristallerden üretilen MXenes, iki boyutlu bir malzeme ailesidir. MXenes sıra dışı özelliklere sahip olduklarından son zamanlarda dikkat çekmektedirler. Tabakalı $M_{n+1}AX_n$ ailesi n=1, 2, 3; “M” erken geçiş metallerini, “A” A grubu elementlerini, “X” C veya N atomlarını temsil etmektedir. İki boyutlu MXenes tabakaları MAX kristalinden “A” tabakasının çıkarılmasıyla meydana gelirler. Genel olarak MXenes yüzeyleri kullanılan ayırma kimyasalına bağlı olarak OH, F ve O atomlarıyla kaplanır [9, 22, 25]. Bazı MXenes kendiliğinden topolojik bant yapısı gösterdiği tahmin edildi [26, 27]. MXenes topolojik elektronik

yapılarındaki yoğun araştırma aktivitesi yeni bant inversiyon mekanizmalarının bulunmasına neden oldu [28, 31].

MXenes elektronik yapıları, yüzey sonlandırılmasına bağlıdır. Çoğu MXenes metalik [28, 99] fakat $Sc_2C(OH)_2$ MXene 2D yarı iletken ve iletkenlik bandı yaklaşık serbest elektron durumlarından oluşmaktadır [43]. Yaklaşık serbest elektron durumları (NFEs), bant dağılımlarının parabolik olmasından tanınır ve çekirdekle etkileşimleri zayıf olduğundan ideal transport kanallarıdır. Yükler bu durumlara uyarılarak, yüzeyde yüksek mobiliteye sahip elektronik transport sağlanabilir. Tek tabaka $Sc_2C(OH)_2$, NFEs sahip MXenes arasında en dikkate değer malzemedir. Bu durumlar birinci iletkenlik bandında ve valans ile arasındaki enerji aralığının küçük olmasından dolayı kolaylıkla çeşitli amaçlar için kullanılabilir. $Sc_2C(OH)_2$ MXene, yabancı atomlarla yer değiştirme katkılanması yeni bir tip bant inversiyon ve topolojik elektronik bant yapısına neden olmaktadır [77]. Aynı enerji seviye kayması ve bant inversiyon mekanizması dışarıdan elektrik alan uygulama veya yük transferiyle sağlanabilmektedir [100].

Çalışmada, tek tabaka $Sc_2C(OH)_2$ yapısında daha pratik bir yolla topolojik elektronik bant yapısının indüklenmesi amaçlandı. $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapılarının elektronik özellikleri hesaplandı. Polar AlN çoklu tabaka malzemesi ve $Sc_2C(OH)_2$ tek tabakası bir araya getirilerek NFE durumları aşağı yönde kaydırıldı ve topolojik bant yapısı indüklendi. Topolojik faz geçişi sadece iki alt birim arasındaki ara yüzeye bağlıdır. Bu yüzden $Sc_2C(OH)_2$ tabakasının polar bir yüzeye yerleştirilmesiyle topolojik elektronik bant yapısının oluşabileceği önerildi. Ek olarak, bu varsayımı kanıtlamak için $Sc_2C(OH)_2$ tabakası hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyine yerleştirildi ve sistemin elektronik yapısı hesaplandı ve aynı mekanizmaya ulaşıldı. $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısındaki topolojik bant yapısı, açıkta bağı kalmamış, yüzey yüklerinin erişemediği ara yüzeydeki düz polar yapıdan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar deneylerde ve cihaz uygulamalarında topolojik özelliklerin ortaya çıkarılması için pratik yollar sağlamaktadır.

5.2. Hesaplama Yöntemi

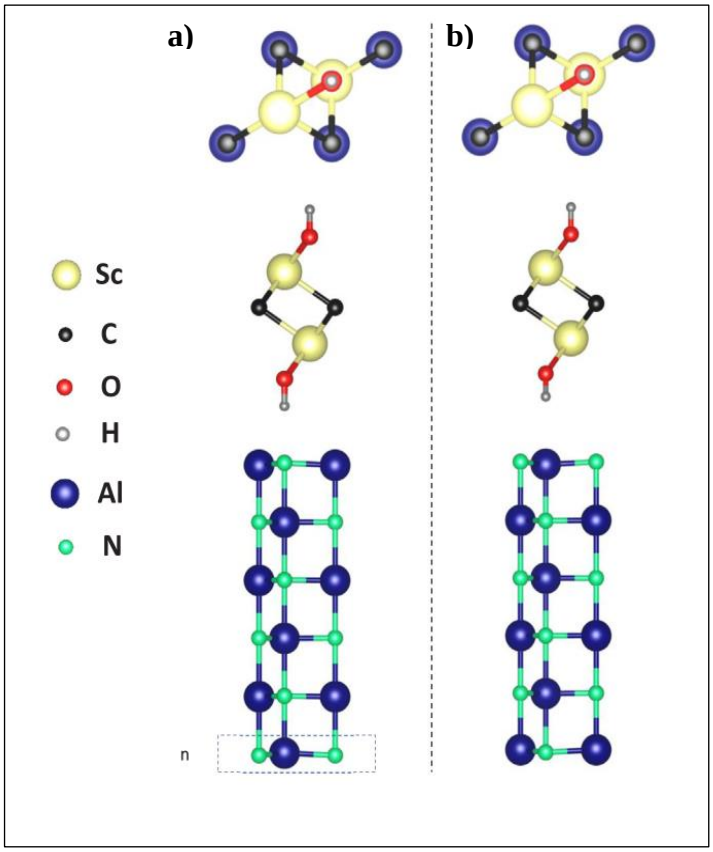
Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları Quantum Espresso düzlem-dalga kodunda gerçekleştirildi. Dispersion-corrected [101, 102] Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) [56] dahilinde kullanıldı. Kabuk ve valans elektronları arasındaki etkileşim rölativistik ultra soft pseudo-potansiyeller [103] ile ele alındı. Sc pseudo-potansiyelinde kabuk 3s ve 3p kabuk orbitalleri valansa eklendi ve sonuçta 11 valans elektronu her Sc atomu için göz önüne alındı. Hesaplamalar, spin-orbit çiflenim ve bu etki olmadan sonuçları kıyaslamak için yapıldı. Spin-orbit çiftlenim için full rölativistik pseudo-potansiyeller kullanıldı. Dalga fonksiyonlarının ifadesi için düzlem dalga kesilim enerji değeri 50 Ry ve reel uzayda grid kesilim değeri 400 Ry seçildi. MXene tek tabakasının bir AlN yüzeyine adsorpsiyonu alt taraftan pseudo-H ile sonlandırılmış altı tabaka AlN bir yüzey geometrisinde simülasyonu yapıldı. Tabakalar arası etkileşimi önlemek için 40 Å vakum tabaka düzlemine dik olarak yerleştildi. Hekzagonal Brillouin bölgesinde integrasyonlar 8x8x1 k noktasında gerçekleştirildi. MXene elektronik yapısında iletkenlik bant minimum (CBM) ve valans bant maksimum (VBM) olağandışı özelliklere sahip olmasından dolayı, Methfessel-Paxton cold smearing şeması düşük bir degauss değeri olan 0.001 Ry'de kullanıldı. Toplam enerji yakınsaması, öz tutarlılık döngüsünde 10^{-6} Ry'den küçük oluncaya kadar yapıldı. BFGS yapı optimizasyon adımları her bir kuvvet bileşeni 10^{-6} Ry/a_0'dan daha az oluncaya kadar devam edildi. Sistemin topolojik karakterini değerlendirmek için Wannier fonksiyonları kullanıldı. Bloch dalga fonksiyonları Wannier90 kodu [81] ile wannierize edildi ve Wannier fonksiyon merkezleri (WFCs) belirlendi [82]. Sitemin 1D şeritinin yoğunluk durumları WannierTools ile tight-binding (sıkı bağlanma) formalizm ile hesaplandı [82].

5.3. Sonuçlar ve Yorumlar

$Sc_2C(OH)_2$ tek tabakasında C atomları, Sc atomları arasında sandviç durumunda, alttaki ve üstteki Sc tabakaları OH grubu ile sonlandırılmaktadır. OH grubu örgüdeki Sc atomları arasındaki konumlarda yerleştiğinden O atomu etrafındaki üç Sc atomuna bağlanır. $Sc_2C(OH)_2$, direkt enerji aralığına sahip bir yarı iletken ve bant aralığı 0.41 eV olduğu rapor edildi [77]. Bu yarı iletkenin yüzeyinde birinci dolu olmayan bant yaklaşık serbest elektron durumlarını içerir ve dış faktörlerle modifiye edilebilir [77]. Bu yüzden bant aralığı çeşitli metotlarla değiştirilebilir. Bizim amacımız topolojik elektronik yapıyı elde etmenin daha kolay bir yolunu bulmaktır.

MXene ve polar çoklu tabaka heteroyapılar göz önüne alındı. AlN çoklu tabakası seçildi çünkü bu yapı polar bir malzemedir, AlN hacimsel örgü parametresi 3.12 A ve enerji bant aralığı 4 eV'dur. AlN tabakaları, çoklu bir tabaka yapısında düz olduğundan örgü sabiti MXene yaklaşmaktadır [104, 105]. Bu yüzden, AlN çoklu tabakaları ve MXene'den oluşan heteroyapılar yapısal eşleşmeye açısından uygundur. Polar AlN yüzeyinin, MXene yüzey durumlarını etkileyeceği beklenmektedir.

Şekil 5.1'de altı tabakadan oluşan AlN yüzeyi ve $Sc_2C(OH)_2$'den oluşan optimize heteroyapılar gösterilmektedir. Minimum enerji konfigürasyonuna ulaşmak için AlN yüzeyine göre $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının bütün mümkün olan başlangıç pozisyonları ideal ara yüzeyi bulmak amacıyla denendi. Her bir pozisyonda optimizasyon hesaplamaları uygun adsorpsiyon geometrisi bulunan kadar yapıldı. Şekil 5.1'de gösterildiği gibi MXene yapısındaki H atomları AlN tabakalarında N atomları üzerinde kalmak istemektedir. Tek tabaka AlN Şekil 5.1.a)'da dikdörtgen hatlarla verildi. AlN tabaka sayısı n olmak üzere n=1'den n=6'ya kadar değiştirildi. Heteroyapılarda, AlN tabaka sayısından bağımsız olarak enerji aralığı bulunmadı. Yine de, Dirac-cone tipi bant yapıları n=4'ten sonra ortaya çıkmaktadır. Başlangıç olarak bir yarı iletken ve yalıtkandan oluşan eklemin enerji bant aralığı göstermemesi sezgisel olarak ters gelebilir. Takip eden kısımlarda n=6 için oluşturulan heteroyapıdaki elektronik yapının kaynağı tartışılacaktır.

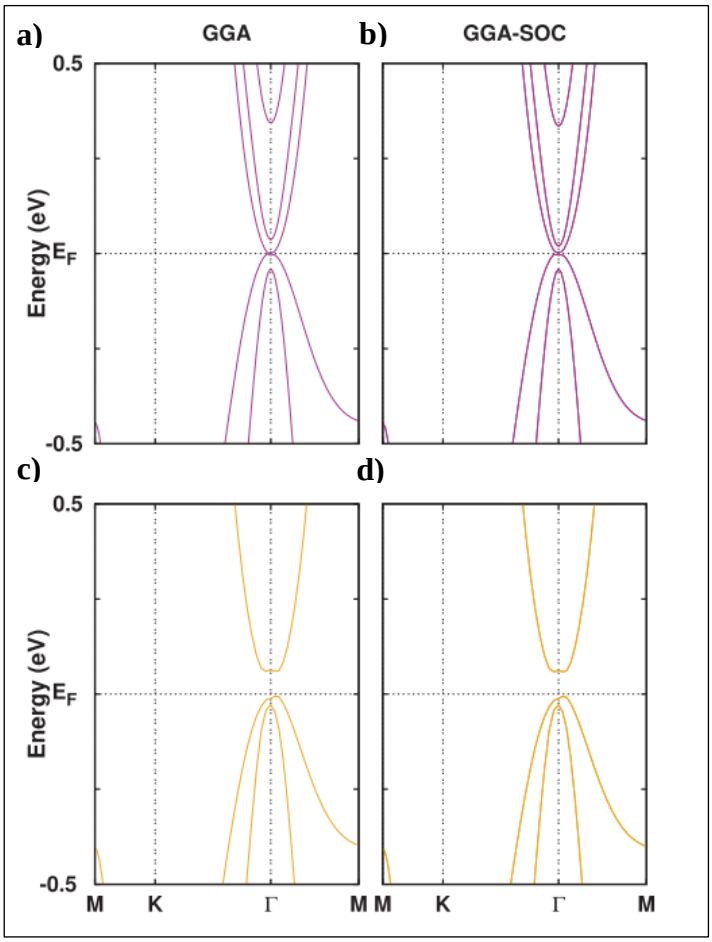


Şekil 5.1: $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapılarının yandan ve üstten modelleri. Yüzeydeki H atomu ara yüzeyde a) N atom dış yüzeyi veya b) Al atom dış yüzeyi üstünde.

Şekil 5.1'deki yapısal modellere yukarıdan bakıldığında, C atomları AlN alt birimindeki Al-N hattına rastlamaktadır ve N atomları daha küçük temsil edildiğinden üstten görülmemektedir. Birim hücremiz formül başına tek $Sc_2C(OH)_2$ içerir. Yapısal optimizasyonlar iki alt birimin ayrılması ve çeşitli pozisyonlarda başlatılması sonucunda iki farklı uygun pozisyon belirlendi. OH grubu ara yüzeyde ya N atomuna (N dış yüzeyli) ya da Al atomuna (Al dış yüzeyli) bağlanmaktadır. N-dış yüzeyli konfigürasyonu, Al-dış yüzeyli konfigürasyonuna göre birim hücre başına 176 meV daha düşük enerjiye sahiptir. Burada altı tabaka AlN heteroyapısı için tartışılsada daha küçük yapılar içinde bu durum geçerliliğini korur. MXene ve altı tabaka arasındaki optimize uzaklık N-dış yüzeyli ve Al-dış yüzeyli konfigürasyonları için sırasıyla 2.04 Å ve 2.49 Å'dur. Kombine edilen sistemin örgü sabiti, bir seri yapısal optimizasyon ve total enerji hesabı sonucunda optimize edildi. Heteroyapının örgü sabiti a=3.28 Å bulundu ve elektronik yapı hesaplamalarında kullanıldı.

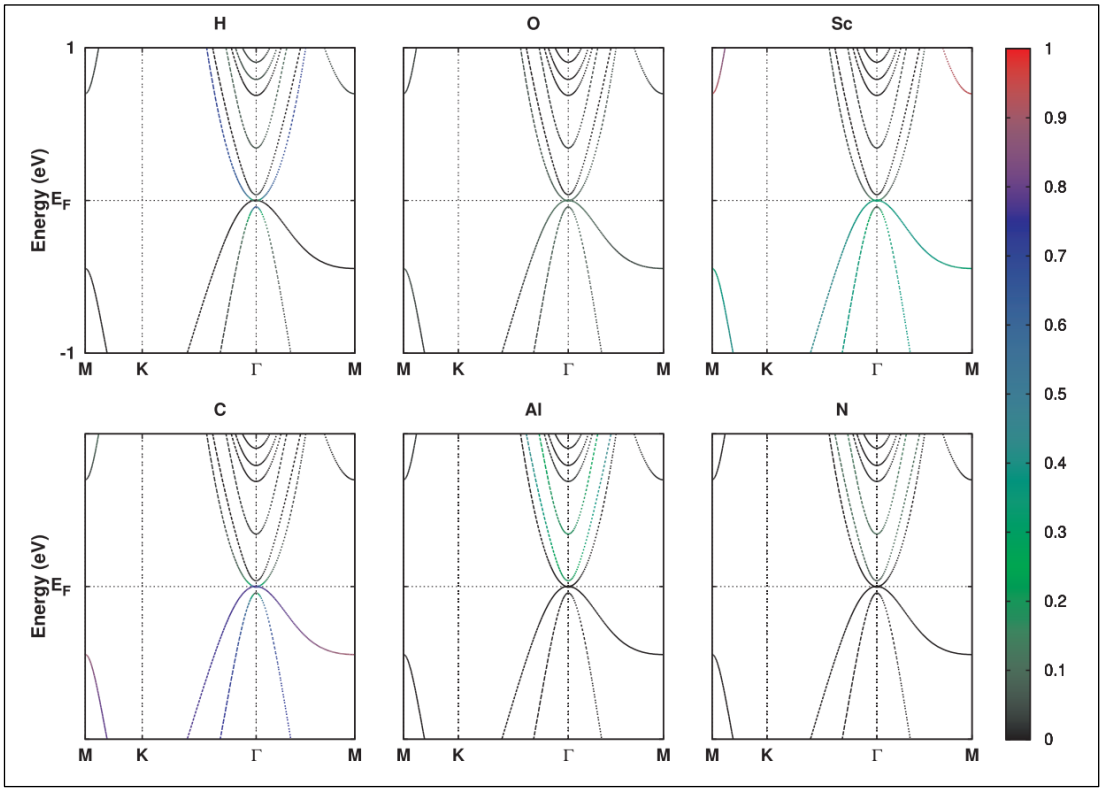
$Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapılarının elektronik bant yapıları Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Ana modifikasyonlar E_F yakınlarında gerçekleştiğinden band

yapıları E_F civarında dar bir enerji aralığında verildi. $Sc_2C(OH)_2$ ve AlN çoklu tabakalarının bant aralıkları sırasıyla 0.41 eV ve 3.31 eV iken N-yüzlü $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısında valans bant ve iletkenlik bandının teması Şekil 5.2.a) ve Şekil 5.2.b)'de verildi. Al-yüzlü $Sc_2C(OH)_2$/AlN sistemi Şekil 5.1.b)'de gösterilirken 0.07 eV bant aralığına sahip olması Şekiller 5.2.c) ve d) ile temsil edilmektedir. E_F civarındaki dolu seviyeler her iki heteroyapı içinde aynı ama N-dış yüzeylide ek NFEs bulunur. Spin-orbit çiftlenim, ihmal edilecek kadar küçük bir enerji aralığı açmaktadır (Şekil 5.2.b) ve d)). Heteroyapılarda NFE enerji seviyelerinin aşağı kayması N-dış yüzeyli için daha güçlüdür.



Şekil 5.2: N dış yüzeyli $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapının spin-orbit çiftlenim (SOC) etkisi a) olmadan, b) SOC ile genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıyla (GGA) dahilinde hesaplanan elektronik bant yapısı. Al dış yüzeyli heteroyapının SOC etkisi c) olmadan, d) SOC ile GGA'da hesaplanan elektronik yapısı.

Her iki konfigürasyonda da genelde bant aralığı azalmakta ancak N dış yüzeyli sistemin elektronik yapısında iletkenlik ve valans bantlar dokunmaktadır. Bu yüzden, N-dış yüzeyli sistemin bant yapısının detaylarına yoğunlaşıldı. Elektronik yapıyı daha iyi anlayabilmek için, dalga fonksiyonları atomik orbitaller açısından bantlar üzerine projekte edildi. Orbital çözünürlüklü bant yapıları Şekil 5.3'te sunuldu. Her bir grafiğin başlığındaki element, orbitallerine göre projeksiyon yapıldı. Sadece seçilen enerji aralığındaki bantlara en belirgin katkıyı veren orbitaller gösterildi. Al, C, N ve O atomları için p orbitalleri, Sc atomu için d obitalleri, H atomları için s orbitalleri seçildi. Her bir noktada katkının büyüklüğü renkler ile Şekil 5.3'ün sağ tarafındaki renk skalasına göre kodlandı. Hatların siyah olması o durumda seçilen atomun orbitali için katkının olmadığını belirtir. Normal olarak, sürekli bir bant hattında rengin aynı olması beklenmektedir.



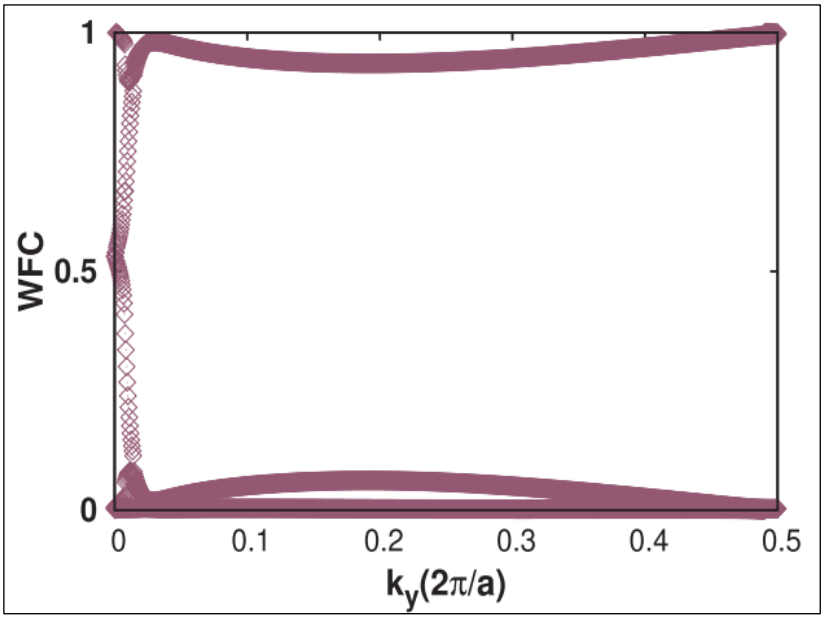
Şekil 5.3: N dış yüzeyli $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapının orbital çözünürlüklü elektronik bant yapısı. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü 0'dan 1'e grafiğin en sağında renkler ile kodlanmıştır.

İlk olarak projekte edilmiş bant yapısının detaylarına girilmeden ana özelliklerine bakıldı. $Sc_2C(OH)_2$/AlN elektronik yapısında H atomunun orbital katkısı büyük olduğundan, en düşük dolu olmayan bant H atomundan kaynaklanmaktadır. İkinci ve üçüncü en düşük dolu olmayan bantlar özellikle Al atomu olmak üzere AlN bantlarından oluşurken, en yüksek dolu bantlar Sc ve C orbitallerinin hibridizasyonundan meydana gelmektedir. AlN alt biriminin enerji aralığı büyük olduğundan, Al ve N valans bantlarına dahil olmamaktadır. $Sc_2C(OH)_2$ bantları altı tabaka AlN çok katmanlısının bant aralığının içine yerleşmektedir. Özetle, $Sc_2C(OH)_2$ NFE durumları aşağıya kaymakta ve iki tane Al ile ilişkili NFE bantları, $Sc_2C(OH)_2$ NFE bantlarının arasına dahil olmaktadır. N dış yüzeyli heteroyapının elektronik yapısı ters örgü uzayının Gama noktasında bir Dirac-cone Şekil 5.2.a)'da gösterilmektedir. Sistemde ağır atom içermediğinden spin-orbit çiftlenim çok küçük bir bant aralığı açmakta ama Dirac-cone yapısı bozulmamaktadır.

Al dış yüzeyli konfigürasyonda MXene NFEs aşağı doğru kaymakta ancak AlN ile ilgili durumlar dolu olmayan bantlarda ortaya çıkmamaktadır. N dış yüzlü sisteme göre iki alt birimin birbirinden uzaklığı daha fazla ve bu da N atomu civarında elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Daha önceki çalışmalarda MXene tek tabakasının bant aralığının azaltılması dış elektrik alan veya yük transferiyle başarılabileceği rapor edildi [100]. Voronoi yük analizine göre iki alt birim arasında yük transferi bulunmamıştır. Gözlemlenen bant azalma mekanizması AlN alt birimindeki polar yüzeyin yarattığı yerel elektrik alanlarla ilişkilendirilebilir. Alt birimler arasındaki ayrım daha küçük olduğunda N örgüsünde daha yüksek yerel yük ve MXene üstünde daha büyük yerel elektrik alan oluşması anlamına gelmektedir.

Orbital çözünürlüklü bant yapısı daha yakından incelendiğinde dolu ve boş bantlar arasında bant değiş-tokuşunun olduğu görülmektedir. $Sc_2C(OH)_2$ tabakasının Şekil 5.7.a) orbital çözünürlüklü bant yapısında H-s durumları dolu seviyelerde temsil edilmemesine rağmen heteroyapıda Gama noktası yakınlarında dolu bantlarda ortaya çıkmaktadır. H durumlarının birinci dolu olmayan banda katkısı Gama noktası civarında azalmakta ve E_F enerji seviyesi yakınlarında bandın rengi değişmektedir. Ek olarak Sc-C-O hibrit orbitaller, eklemde iletkenlik bant minimum seviyesini doldurmaktadır ve onların dolu bantlardaki katkısı Gama noktasında düşmektedir.

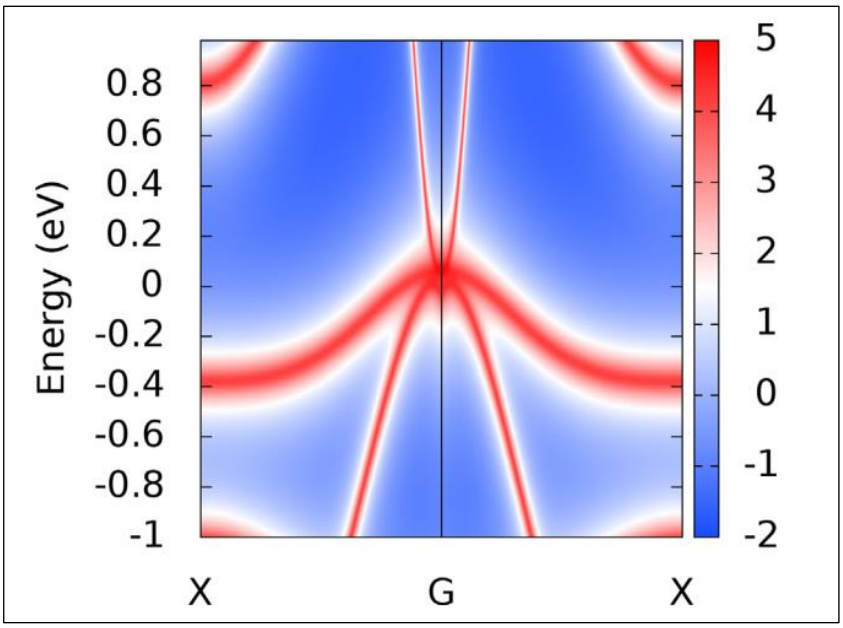
Topolojik elektronik yapısında bant değiş-tokuşu Dirac-cone noktaları boyunca olmaktadır. Topolojik invariyant (Z_2), topolojik elektronik yapı için kullanılan güvenilir bir göstergedir. Şayet sistem inversiyon simetri ve zaman tersinirliği simetrisine sahip ise, Z_2 invariyant parite metoduyla bulunabilir. Çalışılan heteroyapıda inversiyon simetri bulunmamaktadır. Bu yüzden Z_2 invariyantın hesaplanmasında Wannier fonksiyon merkezleri (WFCs) yöntemi kullanıldı. Bu metotta, WFCs hibrit Wannier fonksiyonları yardımıyla hesaplandı. Sistemde k_y'nin bir fonksiyonu olarak dolu WFCs <ra> değişimi, verilen birim örgünü sabiti a'ya göre Şekil 5.4'te gösterilmektedir. Topolojik yalıtkan faz, normal yalıtkan fazdan WFCs <ra>'nın değişimiyle ayırt edilir. Dolu durumların WFCs grafiğe döküldüğünde aralarında aralarında boşluk yok ise Z_2=1 ve sistem topolojik yalıtkan fazındadır [84-86]. WFCs çizildiğinde $Sc_2C(OH)_2$/AlN ekleminde gap bulunmamaktadır, bu da sistemin topolojik yalıtkan olduğunu göstermektedir. $Sc_2C(OH)_2$ ve AlN çok tabakalısı topolojik trival yalıtkan iken $Sc_2C(OH)_2$/AlN eklemi topolojik nontrivial yalıtkandır.



Şekil 5.4: Wannier fonksiyon merkezlerinin (WFCs) <ra> k_y'nin bir fonksiyonu olarak değişimi.

$Sc_2C(OH)_2$/AlN ekleminin topolojik elektronik yapısı cihaz uygulamaları açısından faydalanılabilir. 2D topolojik malzemeler sonuç olarak kuantum spin Hall etkisini gösterir. Bu tür cihazların karakteristikleri manyetik olmayan safsızlık ve

kusurlara karşı korumalıdır. Sistem ideal iletken kenar durumlarına sahiptir. 2D $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısından yola çıkılarak oluşturulan 1D nano-şeritin elektronik yapısı WannierTools bilgisayar kodunda hesaplandı. Nano-şeritin 1D elektronik yapısı Şekil 5.5.'te sunuldu ve hacimsel bantlara ek olarak E_F seviyesini kesen metalik kenar durumları gösterilmektedir. Elektronik yoğunluk durumları (DOS), elektronik bantlar üzerine renk projeksiyonu olarak temsil edildi. Heteroyapı şerit beklenildiği gibi iyi bir iletkenliğe sahip çünkü kenar durumlarının E_F civarındaki DOS oldukça yüksektir. Kenar bantları topolojik karakterde olduğundan elektronik transport kusurlara karşı dayanıklıdır.



Şekil 5.5: 1D heteroyapının elektronik bant yapısı üzerine elektronik yoğunluk durumlarının (DOS) gösterilmesi. Bant hatları DOS katkısına göre renklendirilmiştir. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü grafiğin en sağında renklerle kodlanmıştır.

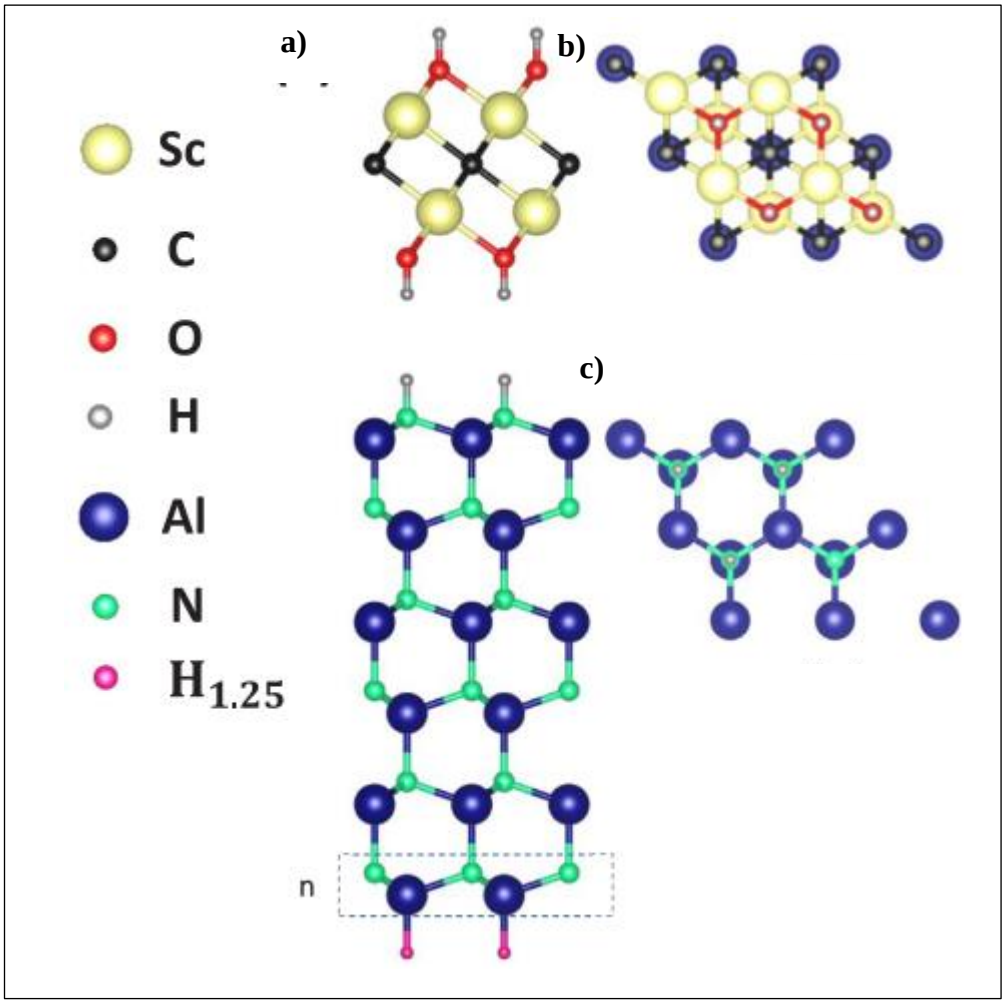
$Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının, 2D polar bir malzeme ile oluşturduğu heteroyapısında ara yüzeydeki etkileşmeler sonucunda bu MXene'de topolojik elektronik özelliklerinin indüklenebileceği gösterildi. Bu polar malzeme neredeyse düz ve bu yüzden MXene yüzeyini bozmamaktadır. AlN alt birimi NFE yüzey durumlarını aşağı kaydırmaktadır. Önceki çalışmalarda olduğu gibi [77, 100], bantlar dokunduğu zaman bant inversiyon mekanizması oluşmakta ve bir topolojik bant yapısı indüklenmektedir. AlN çok katmanlısı bir yalıtkan ve bu enerji çerçevesinde elektronik durumları bulunmamaktadır. Bu yüzden bu yapı topolojik faz geçişine

müdahale etmemektedir. Polar malzemenin yüzeyinde açıkta bağının bulunmaması oldukça önemlidir. Açıkta bağ olması MXene yüzeyinin aşırı katkılanmasına veya E_F civarında yüzey durumlarının oluşumuna sebep olabilir. Aşırı yük katkılanması MXene'de Dirac-cone oluşumunu engeller. Aynı bant inversiyon mekanizması prensip olarak yüzeyinde açıkta bağ olmayan başka polar malzemeler ile de gerçekleştirilebilir. Yukarıdaki şartlar sağlanırsa, polar materyal herhangi bir kalınlıkta olabilir çünkü bu bir ara yüzey etkisidir.

GGA bant aralıklarını sıklıkla daha az bulsa da sistemimizde bant şekilleri, VBM ve CBM noktaları aynı kalmaktadır [38]. Ek olarak $Sc_2C(OH)_2$ yapısının topolojik durumunun bant aralığının kapanması stabil, yani değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin seçimine bağlı değildir [77, 100].

Heteroyapı için temel bulgumuz, $Sc_2C(OH)_2$ malzemesinde topolojik bant geçişi, polar bir yüzey yapının adsorpsiyonuyla ile indüklenebilmesidir. Adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi iki nano yapıyı bir araya getirmekten daha kolaydır. Polar yüzeyde açıkta bağ olmamalı ve yüzey yüklerine erişilememelidir. Yüzeylerin elektronik yapısında bir enerji aralığı bulunmalı ve böylece bant inversiyon mekanizmasına engel olmamalıdır. Hesaplamalar için tekniksel bir nokta olarak, MXene ve yüzey örgü eşleşmesi uyumlu olmalıdır. AlN yüzey iyi bir aday fakat yalın yüzey düz olmadığından açıkta bağlara sahiptir. Yüzey sıklıkla hidrojen ile sonlandırılır. Bu yüzden bir sonraki aşamada MXene yapısının hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyine adsorpsiyonu göz önüne alınacaktır.

Şekil 5.6.a) ve c)'de sırasıyla yandan ve üstten gösterilen hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyinin tabaka modeli sunuldu. AlN 2x2 büyütlerek oluşturuldu [106, 107], yüzeydeki dört N atomunun üçünün üstüne hidrojen atomu Şekil 5.6.c)'de tasvir edildiği gibi bağlanır. Bu yolla elektron sayma kuralı sağlanır ve AlN band aralığı korunurken yüzeyde yük birikmesinin önüne geçilir. Hidrojenleştirilen AlN yüzeyi, $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının topolojik faza geçmesi için gerekli olan polar yüzey şartını sağlar. Tabaka modelimizde, tabakanın en altındaki Al atomları biten taraf ilgilenilmeyen bölgedir ve bu kısım pembe renk ve küreyle temsil edilen +1.25 e yüküne sahip sözde-Hidrojen ile sonlandırılmıştır. Bu yolla tabakayı simüle ederken alt kısımdan kaynaklanan yapay yük etkileri engellendi ve yarı sonsuz tabaka hesaplandı.

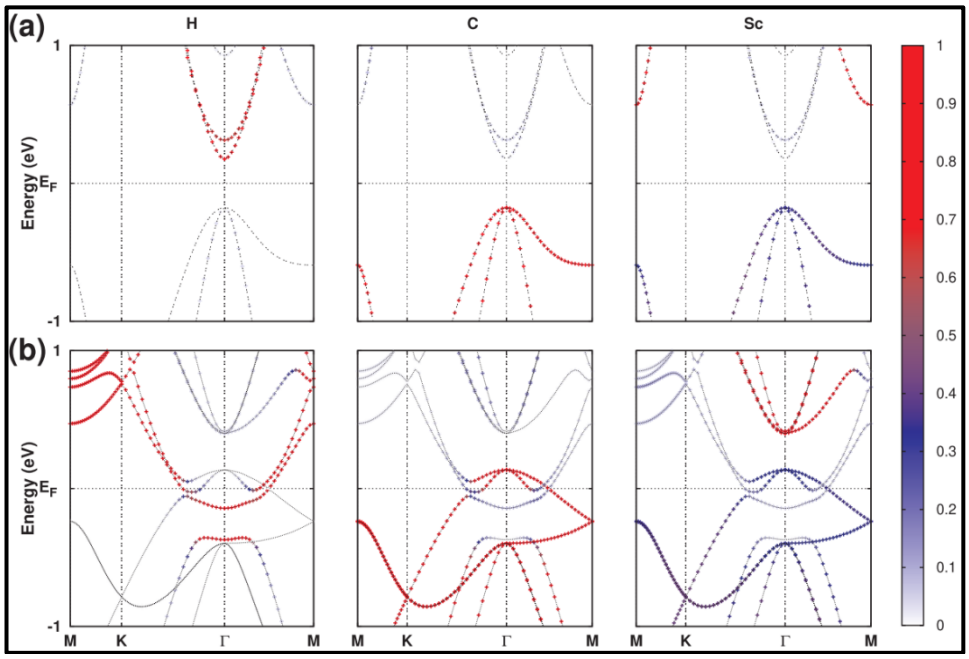


Şekil 5.6: $Sc_2C(OH)_2$ MXene yapısının hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyine adsorpsiyon modelinin a) yandan ve b) üstten görünümü. c) Hidrojenleştilmiş AlN yüzeyin tepeden görünümü. Sözde-hidrojenler ($H_{1.25}$) ile kullanılan bir tabaka modeli.

2x2 büyütülmüş sistemin birim hücresi Şekil 5.6.a) ve b)'de sırasıyla yandan ve üstten gösterilmektedir. AlN örgü sabiti a=3.12 Å ile uyuşması için MXene periyodik yönlerde %5 sıkıştırıldı. AlN yüzeyine MXene adsorpsiyonu için mümkün olan bütün pozisyonlar araştırıldı. Optimize edilen MXene/AlN yüzeyinin alt birimleri arasındaki mesafe 2.4 Å ve bu mesafe kovalent bir bağlanmaya izin vermeyecek ölçüde büyüktür.

$Sc_2C(OH)_2$ tabakasının yalın ve AlN yüzeyine adsorpsiyon olmuş sistemin bant yapıları Şekil 5.7'de kıyaslanadı. Bant inversiyon mekanizmasına katılan uygun orbitalllerin çözünürlüğü verildi. Şekil 5.7.a)'da $Sc_2C(OH)_2$ birim hücresinin ve Şekil 5.7.b)'de birim hücresi 2x2 büyütülmüş $Sc_2C(OH)_2$, AlN yüzeyine adsorpsiyonu sonucu oluşan bant yapısı verildi. $Sc_2C(OH)_2$, 2x2 büyütüldüğünden Brillioun bölgesinin kenarlarında bantlar katlandı. Yalın durumda H durumları sadece dolu olmayan bantta iken sistem yüzeye adsorbe olunca Gamma noktası civarında dolu

duruma geçerek bant değiş tokuşunu meydana getirdi. Sc ve C durumları ise H durumlarının tersine dolu seviyelerden boş seviyelere geçiş yaptı. Bu bant inversiyon mekanizması topolojik bant yapısının hidrojenleştirilmiş AlN tabakası sayesinde $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasında indüklendiğini gösterir. Fermi enerji seviyesinin pozisyonu MXene yük katkılanmadan ortaya çıkar. MXene'deki NFEs, hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyinden dolayı yük artışı hissseder. İki dolu olmayan NFEs Şekil 5.7.a)'da gösterilmektedir. Şekil 5.3'te verildiği gibi heteroyapıda bu durumlardan sadece bir tanesi bant inversiyon mekanizmasına katılmaktaydı. Fakat bu AlN tabakası üzerine $Sc_2C(OH)_2$ MXene adsorpsiyonunda iki NFEs birlikte aşağı kayarak topolojik faz geçişine katılmaktadır. MXene CBM'daki NFEs temasıyla bant inversiyon başlar. Sadece MXene tabakasının en alttaki tabakası AlN yüzeyiyle temas etse de MXene'nin her iki yüzeyindeki H atomları bant inversiyonye aktif olarak katılır. Bu durum sistemin topolojik band fazına geçişiyle açıklanabilir. E_F yakınlarındaki bantların şekilleri Weyl tip yarım metalleri hatırlatmaktadır.



Şekil 5.7: a) İzole $Sc_2C(OH)_2$ MXene, b) hidrojenleştirilmiş AlN tabakası üzerine adsorbe olmuş $Sc_2C(OH)_2$ MXene orbital bant çözünürlüklü elektronik yapısı. Her bant noktasındaki projeksiyonun büyüklüğü 0'dan 1'e grafiğin en sağında renklerle kodlanmıştır.

5.4. Özet

Özetle, $Sc_2C(OH)_2$ MXene, ara yüzeyde AlN çoklu tabakası veya hidrojenleştrilmiş AlN yüzey ile elektronik yapısı hesaplandı. Dalga fonksiyonlarının orbital bant çözünürlüklüğü bant yapısı üzerine projekte edilerek bant karakteristikleri bulundu. Yaklaşık serbest elektron durumları (NFEs), polar bir yüzeyde aşağıya doğru kaymaktadır. Bu kayma valans ve iletkenlik bantlarının dokunmasına böylece topolojik bir elektronik yapının indüklenmesine neden olmaktadır. $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısının bant yapısında bir Dirac-cone ve bant inversiyon bulundu. H-s, Sc-d ve C-p durumları bant inversiyon mekanizmasına katılmaktadır. $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısının elektronik bant yapısı topolojiktir çünkü k_y'nin bir fonksiyonu olarak, reel örgü parametresine bağlı Wannier fonksiyon merkezleri (WFCs) sürekli bir biçimde değişmektedir. Tight-binding formülasyonuyla elde edilen Wannier fonksiyonları aracılığıyla $Sc_2C(OH)_2$/AlN 1D nano-şeritin bant yapısında Fermi seviyesini kesen kenar durumları gösterildi. Sonuç olarak herhangi düz, yalıtkan ve ek yüzey yükün olamadığı polar yüzeylerin kontağıyla $Sc_2C(OH)_2$ MXene'de bant inversiyon indüklenebilir. Fakat bu yüzeylerde açıkta kalan bağlar gibi etkiler MXene yüzeyini pertürbe etmemesi oldukça önemlidir. Bant inversiyon mekanizmasına kanıt olarak hidrojenleştilmiş AlN yüzeyine adsorbe olan MXene elektronik yapısı araştırıldı ve bant inversiyon gözlemlendi. Bant dağılımı Weyl tip yarım metali hatırlatmaktadır. Sadece polar yüzey ve $Sc_2C(OH)_2$ MXene arasındaki etkileşme, topolojik bant yapısını indüklemektedir. Uygun şartlara sahip bir yüzey üzerinde $Sc_2C(OH)_2$ MXene, kuantum spin Hall yalıtkan veya topolojik materyal olarak çeşitli cihaz uygulamalarında kullanılabilir.

6. MXENE TEMELLİ $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ MANYETİK TÜNELLEME EKLEMİNDE YÜKSEK TMR

Bu bölümde $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminde yüksek TMR oranı araştırılacaktır.

6.1. Giriş

Spin filtreleri, spin alan etkili transistör, spin vanaları gibi spintronik cihazlarda mıknatıstan yarı iletkene yüksek oranda spin akımı enjekte etmek verimlilik açısından temel bir amaçtır. Bu aygıtların en önemlilerinden biri olan manyetik tünelleme eklemleri (MTJs); manyetik rastgele erişimli bellekler (MRAM), manyetik sensörler ve sabit disk gibi günümüzde büyük öneme sahip birçok cihazda kullanılmaktadır. MTJs temelde iki ferromanyetik elektrot arasına ince bir yalıtkan veya yarı iletken materyalin yerleştirilmesiyle oluşturulur [107-110]. Manyetik olmayan yalıtkan tabaka organik [111, 112] veya geleneksel inorganik malzeme olabilir. Tünelleme manyetik direnç (TMR), MTJs yapılarının kalitesinin ölçülmesi bakımından ana parametredir. Tünelleme akımı, ferromanyetik elektrotların manyetik momentlerinin paralel konfigürasyon (PC) durumunda büyük, antiparalel konfigürasyon (APC) durumunda ise küçüktür. TMR oranı büyük oranda elektrotlardaki spin polarize akımın büyüklüğüyle doğru orantılıdır [113-116]. Bu özellik açısından yarım metalik mıknatıslar, MTJs yapılarında kullanılmak için en olası aday malzemelerdir. Çünkü bu mıknatıslarda çoğunluk spin durumu için metalik iken, azınlık spin durumu için Fermi seviyesinde enerji aralığına sahiptirler. Böylece yarım metalik manyetik elektrotlar ile %100 spin polarize akım sağlanarak, yüksek TMR oranlarına sahip MTJs yapıları oluşturulmaktadır.

Spintronikte, boyutları göz önüne alındığında iki boyutlu (2D) yarım metalik mıknatıslar çok önemlidir. En çok çalışılan graphene, silicene, phosphorene, germanene, transition-metal dichalcogenides (TMDs) gibi çoğu 2D malzeme manyetik değildir. Yine de yarım metalik ferromanyetizma tek tabakalılar veya nano-şeritlerde dışarıdan elektrik alan uygulanması, kusur oluşması, yabancı atom katkılanması, gerilme gibi yollarla indüklenebilir. Fakat bu yöntemlerin deneylerde kontrollü

biçimde gerçekleştirilmesi oldukça zordur. Kendiliğinden yarım metalik ferromanyetizma gösteren çok az sayıda tek tabakalı malzeme rapor edilmiştir [29, 117, 118].

Son zamanlarda keşfedilen MXenes, zengin manyetik ve elektronik özellikler göstermektedir [77, 100, 119-122]. MXenes tek tabakaları, $M_{n+1}AX_n$ (n=1, 2, 3) veya MAX adı verilen üç boyutlu kristallerdeki tabakaların ayrıştırılmasıyla meydana getirilmektedir. MAX kristalinde "M" erken geçis metallerini, "A" A grubu elementlerini ve "X" ise karbon veya nitrojen atomlarını temsil etmektedir. MAX kristalinde A grubu elementlerinin çeşitli metotlarla çıkarılmasıyla oluşan 2D MXenes yüzeyleri yalın kalmamaktadır ve F, O veya OH ile sonlanmaktadır [9, 24, 25].

Bazı MXenes tabakalarının ferromanyetik özellik gösterdiği bulundu. Yüksek Curie sıcaklıklarına sahip bu tabakalar spintronik alanında kullanılmak istenen 2D mıknatıslar olabilir. Mn_2GaC MAX kristalinin üretilmesi ve ferromanyetik özellik göstermesi [123] bu malzemenin MXenes hale getirilip düşük boyutlu cihaz bileşeni olarak spintronik uygulamalar için kullanımının önünü açmıştır. Mn_2C MXene yapısının yüzey sonlandırılması Ga atomlarının çıkartılması metoduna bağlıdır. Mn tabanlı MXenes arasından Mn_2CF_2 tabakasının 2D mıknatıs olduğu tahmin edildi [124]. Ek olarak Ni_2NT_2, Mn_2NT_2 (T = O,OH, F), Ti_2NO_2 and Cr_2NO_2, Cr_2C MXene tabakalarının yarım metallik ferromanyet olduğu bulundu [119-122].

MXenes yapılarının transport özellikleri ile çalışmalar sınırlıdır ve özellikle Ti tabanlı MXenes göz önüne alınmıştır. Örneğin; yalın $Ti_3C_2T_2$ (T = O, OH, F) tabakası ve Li veya Na iyonlarıyla adsorbe edilerek [125, 126] elektronik ve transport özellikleri incelendi. Ek olarak Ti_2CO_2 tabakası ve onun nano-şeritleri [127], V ve Sc katkılandırılmış Ti_2CO_2 tabakaları [128] son çalışmalarda göz önüne alındı. MXenes ve diğer malzemelerle oluşturulan hibrit yapıların transport özelliklerine yoğunlaşılan hem deneysel hem de teorik olarak çalışmalar bulunmaktadır [129-132]. Ancak bu çalışmalar MTJs tipi cihaz tasarımlarına konsantre değildir.

Bu çalışmada ilk defa ferromanyetik ve yalıtkan özellikleri gösteren MXenes tabakalarıyla MTJs yapıları oluşturuldu ve dengede olmayan Green fonksiyon (NEGF) metoduyla bunların elektronik ve transport özellikleri incelendi. Mn_2CF_2 yarım metalik ferromanyetik MXenes elektrot, Ti_2CO_2 MXene ise bariyer olarak kullanarak $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ eklemi oluşturuldu. Seçilen MXenes tek tabakalarında atomik pozisyonlar simetrik ve örgü parametreleri yakın olmasından dolayı kullanıldı. Ekleme sıfırdan bir volta kadar gerilim uygulandı ve akım-voltaj I (V_b) değerleri

NEGF dahilinde elde edildi. Mn_2CF_2 elektrotlarının manyetizma yönleri paralel ve antiparalel yönlendirilerek spin tünelleme akımlarının değişimi araştırıldı. Bariyer kalınlığına göre üç farklı cihaz için hesaplamalar tekrar edildi. Hesaplanan TMR oranları uygulanan voltajın artışıyla göre 10^6'dan 10^3'e değişmektedir.

6.2. Hesaplama Yöntemi

$Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminin atomik koordinatları, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) dahilinde SIESTA [59] paketinde optimize edildi. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (GGA) [56] içinde Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli ile ele alınmıştır. Norm-korumalı pseudo-potansiyeller kullanılarak kabuk-valans elektronları arasındaki etkileşim Troullier-Martins yöntemiyle incelendi [51, 53]. İki boyutlu eklemi hesaplayabilmek için 25 Å vakum tabaka düzleminin dışındaki yön boyunca, tabakalar arasındaki etkileşimi engellemek amacıyla yerleştirildi. Elektron yoğunluğu reel uzayda grid içinde kesilim enerjisi 200 Ry olan düzlem dalgaya göre alındı. Elektronik sıcaklık 300 K seçildi. Ters örgü uzayının Brillouin bölgesinde integrasyonlar 9x9x1 k-noktasında yapıldı. Dalga fonksiyonları split-tip double basis set ve 0.2 eV energy shift ile ifade edilerek SIESTA koduna uygulandı. Geometri optimizasyonu hesaplamaları her atom üzerindeki kuvvet 0.01 eV/Å'dan küçük oluncaya kadar devam edildi. Elektrotlar saçılma bölgesine bağlanmadan önce elektrotlar ve Ti_2CO_2 MXene bariyerindeki atomlar optimize edildi. Daha sonra eklemdeki saçılma bölgesi, elektrotlar sabit tutularak optimize MTJ yapısı bulundu. Yoğunluk matrisi hesaplamaları arasındaki fark 10^{-4} oluncaya kadar öz tutalılık döngüsü (SCF) yapıldı. Geçiş metali atomlarında lokalize atomik kabuklarındaki güçlü elektron-elektron etkileşmeleri Dudarev's GGA+U [133] yaklaşımı ile tanıtıldı. U değeri literatürdeki diğer çalışmalardan Mn ve Ti için sırasıyla 3 ve 4 eV alındı [124, 134-136]. $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminde transport hesaplamaları dengede olmayan Green function (NEGF) tekniğiyle TranSIESTA [137, 138] kodunda yapıldı. Yarım metalik Mn_2CF_2 elektrotlarına voltaj (V_b) uygulandı, bariyer Ti_2CO_2 tabakasının kalınlığı n birim hücre sayısı olmak üzere n=3, 5 ve 7 üç farklı versiyon ele alınarak eklemden akım geçirildi. Transport hesaplamalarında için daha yoğun 61x101x1 k-noktası kullanıldı.

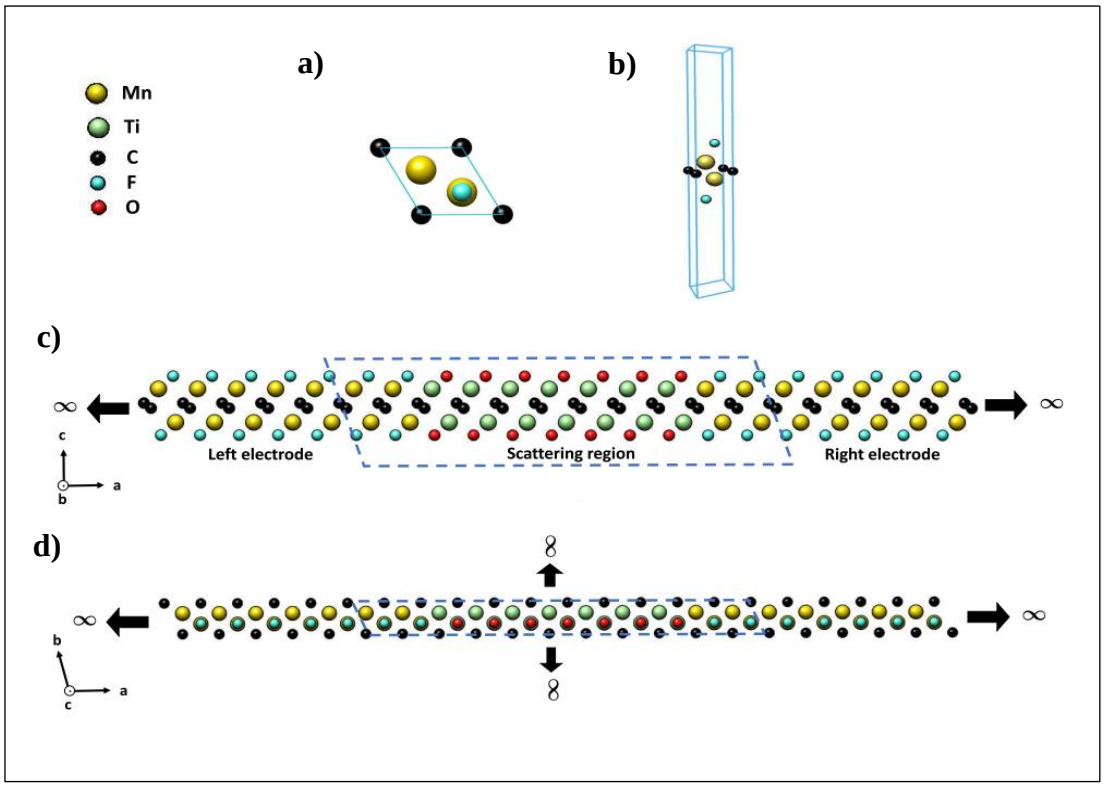
NEGF yaklaşımıyla ekleme uygulanan voltajla oluşan akım $I(V_b)$ Landuaer-Buttiker eşitliğiyle hesaplandı [139]. T(E,Vb), E enerji seviyesindeki elektronların dışarıdan aygıta uygulanan voltajla V_b transmisyon olasılığıdır. $f_{L(R)}$ sol (sağ) elektrot için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu iken $\mu_{L(R)}$ sol (sağ) elektrot için kimyasal potansiyeldir.

$$I(V_b) = \frac{2e^2}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} T(E,V_b)\,[f_L(E-\mu_L) - f_R(E-\mu_R)]dE \tag{6.1}$$

6.3. Sonuç ve Yorumlar

Mn_2CF_2 MXene, üç boyutlu Mn_2GaC kristalinden Ga atomlarının çıkarılmasıyla oluşan M_2C tabakasının her iki yüzeyine F atomunun yerleşmesiyle oluşur. Şekil 6.1.a) ve b)'de gösterildiği gibi C atomları Mn tabakaları arasında iken F atomları çıkarılan Ga atomlarının pozisyonunda denge durumundadır. Mavi hatlarla gösterilen hekzagonal birim hücre optimize edildi ve örgü parametresi 3.15 Å bulundu. Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları arasında yapılan bant hesabına göre sistem yarım metalik özellik göstermektedir. Mn atomlarının üzerindeki büyük manyetik momentler güçlü bir değiş tokuş alanı oluşturmaktadır. Bu alan, azınlık spin durumlarını Fermi seviyesinin altına ve üstüne doğru çekerek bir enerji aralığı indüklemekte iken çoğunluk spin durumlarını metalik elektronik yapıda tutmaktadır. Böylelikle bu yapıdaki iletkenlik tek spin durumundaki elektronlarla sağlandığından %100 spin polarize akım oluşturulabilir. Spintronikte yarım metalik özellik, transport uygulamaları örneğin; spin filtresi, spin polarize FET'ler, manyetik sensör gibi cihazlarda oldukça istenilen bir durumdur [119]. Şekil 6.6.b) 'de gösterildiği gibi PBE+U seviyesinde yapılan bant hesaplamalarında bir spin durumu için enerji aralığı bulunmazken diğer spin durumu için yaklaşık 0.98 eV enerji aralığı olduğu görülmektedir. Mn atomları için çeşitli manyetik konfigürasyonlar incelendi ve ferromanyetik durum en düşük enerjili düzen olarak bulundu. Bulunan sonuçlar literatürdeki çalışmalarla uyumludur [124].

Ti_2CO_2 MXene hem deneysel hem de teorik olarak en çok çalışılan MXene yapılarındandır. Çalışmada manyetik tünelleme eklemi için bariyer olarak kullanıldı. Bu MXene'nin seçilmesinin ana nedeni yapısındaki atomların simetri konumlarının M_2CF_2 ile benzer ve örgü eşleme durumunun yüksek olmasıdır. Ti_2CO_2 tabakasının optimize örgü sabiti 3.1 Å bulundu ve PBE+U seviyesinde yapılan bant hesaplamaları sonucunda enerji aralığı 0.96 eV olduğu Şekil 6.6.a)'da gösterildi. Daha önce yapılan çalışmalarda PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak bant hesabı yapılmıştır. Bizim hesaplamalarımız PBE+U ile gerçekleştirildi ve literatürdeki HSE06 ile tutarlı olduğu bulundu [60, 140]. M_2CF_2 ve Ti_2CO_2 arasındaki örgü uyuşmazlığı yaklaşık %1.6'dır. Ara yüzey Ti_2CO_2 ve elektrot M_2CF_2 yarım metalik enerji bant aralıklarının neredeyse aynı olması dikkate değerdir.

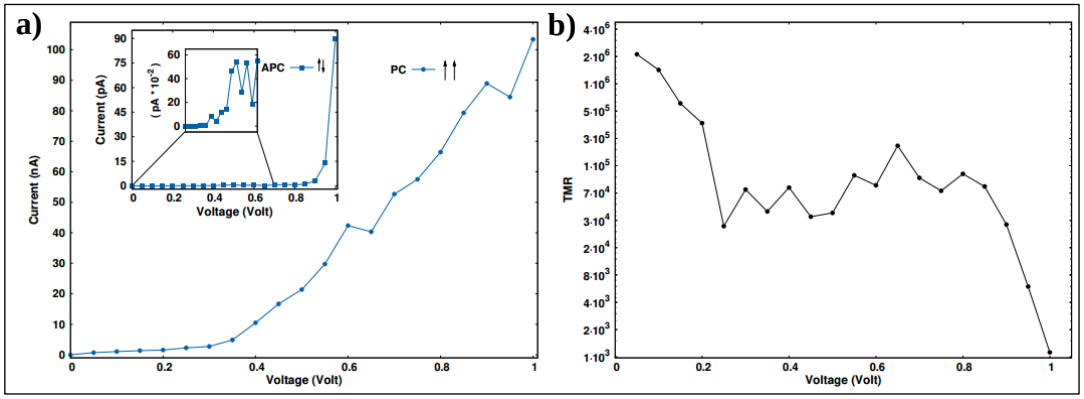


Şekil 6.1 : Mn_2CF_2 birim hücresinin a) üstten ve b) yandan görünümü, $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ ekleminin c) yandan ve d) üstten görünümü. Sarı, yeşil, siyah, turkuaz ve kırmızı küreler sırasıyla Mn, Ti, C, F ve O atomlarını temsil etmektedir.

$Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ eklemini oluşturmak için hekzagonal birim hücre a ekseni yönünde büyütüldü ve Şekil 6.1.c) ve d)'de yandan ve üstten görünümü verilen $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ eklemi meydana getirildi. Sol ve sağ elektrotlar Mn_2CF_2

manyetik tabakalarından, saçılma bölgesi Mn_2CF_2 ve Ti_2CO_2 tabakalarından oluşmaktadır. MXenes 2D olduklarından yapı kendini periyodik olarak b yönünde tekrar etmektedir ve 101 k grid noktası b yönündeki sınır koşulları için kullanılmaktadır. Cihaz geometrisinde akım a yönünde geçmekteyken, yarı sonsuz elektrotlar yine bu yönde yerleştirilmiştir. Sol ve sağ Mn_2CF_2 manyetik elektrotlar a yönünde üç birim hücre olarak büyütüldü ve simetrik biçimde yerleştirildi. Elektrotların Green fonksiyonları, yarı sonsuz elektrotları $\pm \infty$ yönlerde a ekseni boyunca genişletilerek göz önüne alındı. Transport hesaplamaları boyunca a yönünde iki birim hücre Mn_2CF_2 hem sağ hemde sol taraftan saçılma bölgesine dahil edildi. Tünellemenin bariyer kalınlığına bağlılığını incelemek için n bariyerde kullanılan a yönündeki birim hücre sayısı olmak üzere n=3, 5 ve 7 için hesaplamalar tekrar edildi. Çalışılan eklemlerdeki atom sayıları ve a yönündeki uzunlukları sırasıyla 60, 75, 85 ve 40.95, 47.5, 53.55 Å'dur. Çalışma temelde yalıtkan tabaka olarak 5 birim hücreli Ti_2CO_2 kullanılırken 3 ve 7 sonuçları Yardımcı Materyal'de verilmektedir.

$Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ MTJs ekleminde elektrotlara 0'dan 1 Volta 0.05 V adımlarla gerilim uygulandı. Paralel konfigürasyon (PC) sol ve sağdaki elektrotların manyetizmasının aynı yönde olduğunu, antiparalel konfigürasyon (APC) ise zıt yönlerde olduğunu belirtir. PC ve APC durumundan toplam akımlar sırasıyla I_{PC} ve I_{APC} ile temsil edilmektedir. I_{PC} ve I_{APC}, spin-up $I_{\uparrow}$ ve spin-down $I_{\downarrow}$ akımlarının toplamından meydana gelmektedir. Şekil 6.2.a)'da toplam akımların (I_{PC} ve I_{APC}) dışarıdan uygulanan voltaja göre değişimi verilmektedir. I_{PC}, voltaj ile birlikte çoğunlukla arttığı görülmektedir. $I_{PC} >> I_{APC}$ olduğundan I_{APC} değerleri Şekil 6.2.a)'da daha küçük akım bir aralığında gösterildi. Sayısal veriler daha yakın bir şekilde incelendiğinde PC için $I_{\uparrow} >> I_{\downarrow}$ bulunması, spin-up ve spin-down elektronları için büyük bir transmisyon eşitsizliğini işaret etmektedir. APC için ise beklenildiği gibi $I_{\uparrow}$ ve $I_{\downarrow}$ değerleri birbirine yakındır çünkü bir elektrottaki çoğunluk spin karşı elektrotta azınlık spin durumuna düşmektedir. Bu durum I_{APC} akımına yansımakta ve APC'daki $I_{\uparrow}$ ve $I_{\downarrow}$ değerleri, PC durumuna göre ihmal edilecek düzeyde kalmasına neden olur. Elektrotlar yarım metalik olduğundan spin-up durum yoğunluğunun bariyer bölgesini geçme durumu spin-down durumuna göre uygulanan voltaj (V_b) aralığında oldukça büyüktür. Bu yüzden PC için $I_{\uparrow}$ akımı, $I_{\downarrow}$ akımından daha büyüktür.



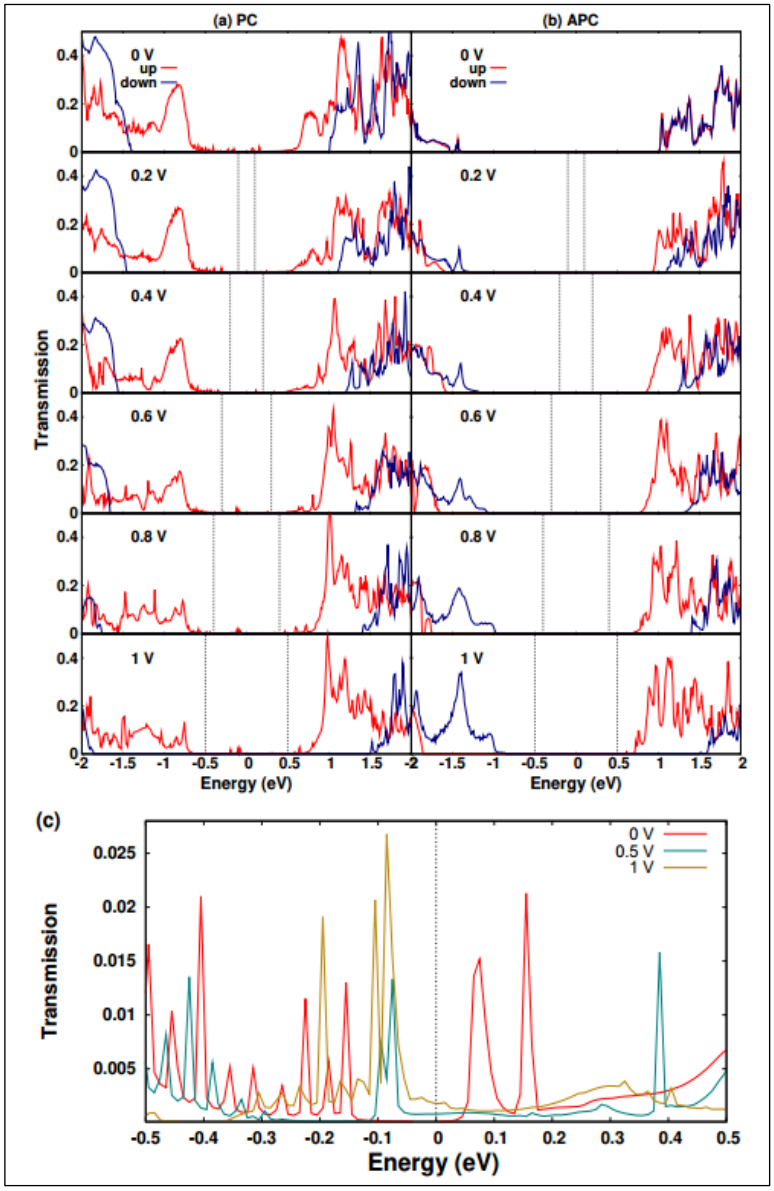
Şekil 6.2: a) Sol ve sağ elektrotlarının mıknatıslanmaları paralel konfigürasyon (PC) ve antiparalel konfigürasyon (APC) durumlarındaki akım-voltaj karakteristikleri. b) Tünelleme manyetik direnç (TMR) oranın uygulanan gerilime göre değişimi.

En önemli parametre olan TMR oranı toplam akımlar I_{PC} ve I_{APC} ile belirlenir. TMR eşitliği $TMR = \frac{(I_{PC}-I_{APC})}{I_{APC}}$ ile belirlenir. Uygulanan voltaja göre değişen TMR oranı Şekil 6.2.b)'de verilmektedir ve TMR oranı ilk olarak azalmaktadır. Daha sonra orta dereceli voltaj değerlerinde TMR oranı bir platoya ulaşmakta ve sonunda 0.8 V değerinden sonra azalması hızlanmaktadır. Şekil 6.2.a)'da görüldüğü gibi voltaj artışıyla birlikte tünelleme olasılığı artmaktadır ancak çok küçük değerlerdeki I_{APC} değişimi voltajla birlikte çok daha büyük oranda yükselmekte ve sonuç olarak TMR oranını düşürmektedir. TMR oranı pik değeri 10^6 iken uygulanan $V_b \leq 1$ V için 10^3'ten büyük kalmaktadır. Benzer durumlar n=3 ve 7 için Şekil 6.7'de görülmektedir. Buradaki dikkate değer en önemli bulgu, MXenes temelli MTJs yapılarındaki yüksek TMR oranıdır.

I_{PC} ve I_{APC} toplam akımları arasındaki farkı anlamak için spin-bağımlı transmisyon spektrumu, uygulanan gerilim değerlerinin bir fonksiyonu olarak analiz edildi. Uygulanan 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 V gerilim değerlerine göre n=5 Ti_2CO_2 bariyerine sahip MTJ'nin spin-bağımlı transmisyon spektrumu PC ve APC için Şekil 6.3.a) ve b)'de sırasıyla gösterilmektedir. Şekil 6.3'te enerjiler Fermi enerji seviyesine (0 eV) göre ayarlanmıştır. Sistem b ekseni yönünde periyodik olduğundan $\vec{k}$ noktaları transport yönüne diktir. Tünelleme akımı, transmisyon fonksiyonunun ($T(E,V_b)$) uygulanan voltaja bağlı enerji aralığındaki ($-eV_b/2$ ve $eV_b/2$) integrasyonuna bağlıdır. Şekil 6.3'teki kesikli dik çizgiler bu enerji aralığını işaret etmektedir.

Elektrotlar PC olduğunda, elektrotlardaki spin-down elektronları bir enerji aralığına sahiptir. Saçılma bölgesindeki yalıtkan bariyer tabakanın bant aralığı bu

elektronlarla eşleşmektedir. Beklenildiği gibi bu durum transmisyon spektrumda da ortaya çıkmaktadır. Spin-up elektronlarından gelen transmisyon değerleri Fermi enerjisi civarında baskındır. Bu yüzden I_{PC} akımı temelde spin-up akımlarından oluşmaktadır. Uygulanan voltaj artışıyla birlikte hem Fermi seviyesinin altındaki hem de üstündeki boş spin-down durumları Fermi seviyesinden uzaklaşmaktadır. Yarım metaliklik uygulanan voltaj ile korunmakla kalmayıp artmaktadır. Spin-up elektronlarının 0, 0.5 ve 1 V gerilim altındaki transmisyon spekturumu Şekil 6.3.c)'de daha düşük enerji aralığında (1 eV) gösterilmektedir. Transmisyon pikleri Şekil 3.c)'de daha iyi fark edilmektedir. Transmisyon, voltaj artışıyla büyümektedir. Pikler uygulanan voltaj ile beraber modifiye olmaktadır. Voltajın ana etkisi, sağ ve soldaki elektrotların enerji bantlarını zıt yönlerde kaydırmaktır. Ek olarak tünelleme olasılığı da modifiye olur çünkü uygulanan voltaj ile ekleme farklı bir elektrostatik potansiyel eklenir. Elektronik spin durumları, saçılma bölgesine sızar ve kısmen sınırlardan yansır. Özel momentum ve enerji değerlerinde, sağ ve sol sınırlardan yansıyan uygun rezonans durumları meydana gelir bu da daha yüksek transmisyon olasılığı sağlar. Şekil 6.8'de bariyer bölgesinin genişliğinin değişimiyle transmisyon değerlerinin genişliğe bağlı olduğu gösterilmektedir. Ara yüzey n=3 seçilirse Fermi enerji seviyesinde transmisyon bir derece daha büyük, n=7 için bir derece daha küçük olduğu sırasıyla Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da verilmiştir. Üç cihaz için akım değerlerinin küçük olması en dar aygıt durumundaki n=3 için bile genişliğin metal karakterdeki elektrotların etkisini bloklanmasına yetecek kadar büyük olduğuna işaret eder. Genişliğin artışıyla akım değerleri iyice azalmakta ve bariyer büyüklüğüyle transmisyon olasılığı düşmektedir [108, 141]. Sonuç olarak genişliğe bağlı transmisyondan anlaşılacağı üzere iletkenlik tünellemeden kaynaklanmaktadır. Ti_2CO_2 bariyeri tünelleme tabanlı transport için seçilen üç aygıt için de uygundur.



Şekil 6.3: Spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır. c) Spin-up durumlarının daha dar enerji aralığı olan Fermi seviyesi civarındaki 1 eV çerçevesindeki transmisyon spektrumu. Enerjiler Fermi seviyesine (0 eV) göre ayarlanmıştır.

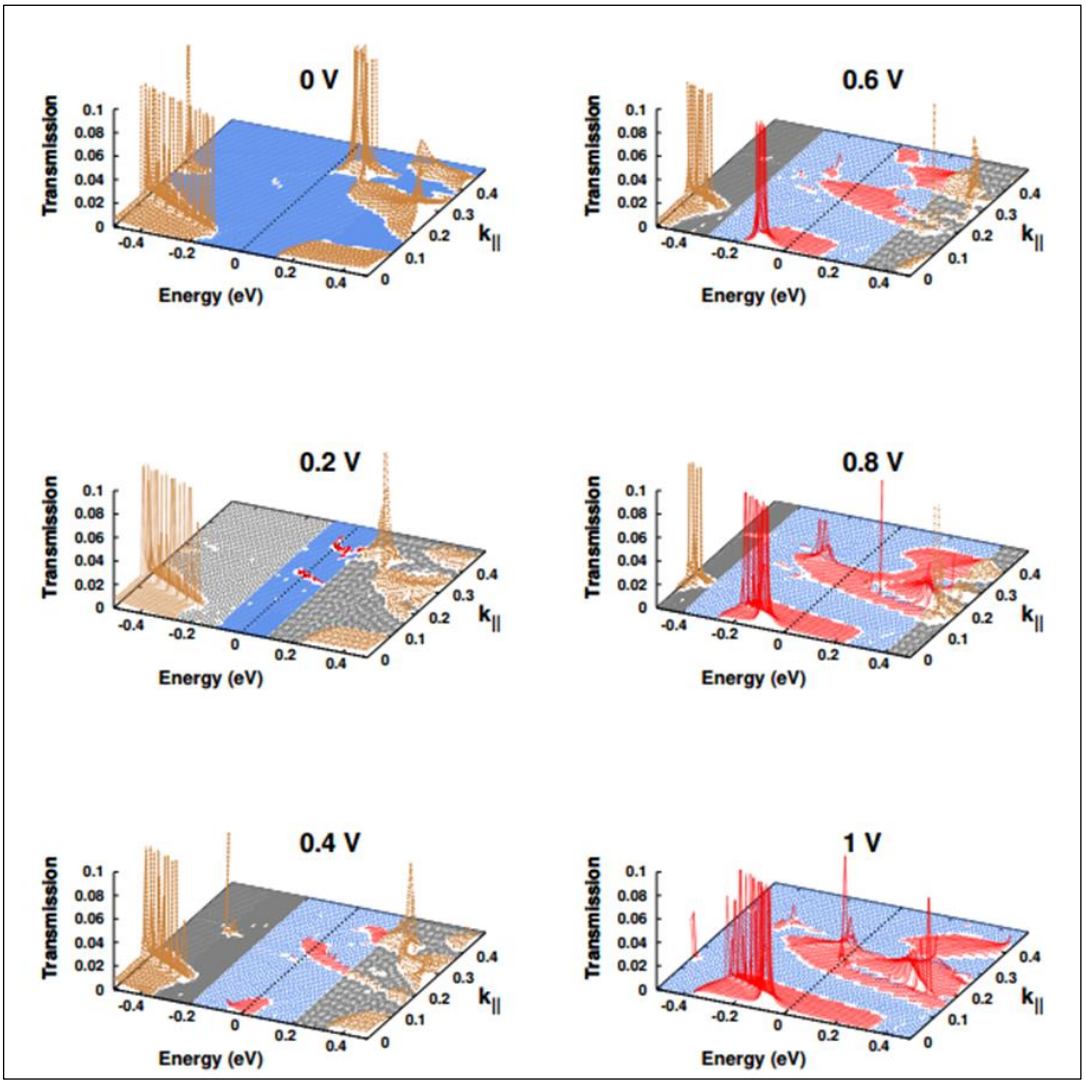
APC'da sol elektrotta spin-up çoğunluk spin durumuna karşılık gelirken, sağ elektrotta azınlık spin durumunu temsil etmektedir ve spin-down içinse tam tersidir. Spin proximity etkisi [142] yüzünden manyetik elektrotların spin polarizasyonu ara yüzeydeki manyetik olmayan Ti_2CO_2 tabakasını sınırlarda etkilemektedir. Şematik olarak Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'da gösterilen birkaç başlangıç spin polarizasyon konfigürasyonuna göre minimum enerji durumu araştırıldı. Yapılan hesaplamalara

göre elektrotlara yakın Ti atomları elektrotların spin durumuyla aynı yönelime sahip şematik olarak gösterilen Şekil 6.14'ü tercih etmektedir. Ti atomlarının manyetik moment değerleri tabakanın merkezine doğru hızla azalmaktadır (Şekil 6.16). Transmisyon sonuçları bu en düşük enerjili spin konfigürasyonuna göre hesaplandı. Spin-up elektronları bir elektrotta çoğunluk olmasına rağmen karşı taraftaki elektrotta bu spin durumu için yarım metalik enerji aralığı vardır. Eklemden geçen spin-up elektronlar karşı elektrotta bir enerji aralığıyla karşılaşır. Aynı durum spin-down elektrotları için geçerli fakat elektrotların yarım metalik bant aralığı zıt yönlerde olduğu için spin-up için olanın tersi durumdadır. Simülasyonda akım soldan sağa doğru geçmektedir. Elektrotlar APC halinde zıt manyetik yönelime sahiplerdir, bu yüzden hem spin-up hem de spin-down elektronları karşı elektrotlardaki enerji seviyelerinde eşleşme bulamadıklarından transportta başarılı olmazlar. Gerilim uygulanmasıyla transmisyon spin-up elektronları için aşağı, spin-down elektronları için yukarı kayar. Sonuç olarak transmisyon spektrumda dolu olan spin-down durumları Fermi enerji seviyesine yaklaşırken boş seviyeler uzaklaşmaktadır. Spin-up için içinse tam tersi gerçekleşmektedir. Şekil 6.3.b)'de görüldüğü gibi bu seviyelerin kayması dikey kesikli hatlarla gösterilen enerji çerçevesinde önemli bir transmisyon meydana getirmemektedir. Her iki spin bileşeni için transmisyon enerji aralığı vardır. Bundan dolayı APC akımı, PC akımından daha küçüktür.

Transmisyon spektrumun enerjiye bağlılığına ek olarak momentum çözünürlüğü de araştırıldı. Transmisyon özellikleri, enerji ve momentum bileşenlerinin $k_{||}$ (k_b) fonksiyonu olarak Şekil 6.4'te verildi. Enerji seviyeleri Fermi enerji seviyesine göre ayarlanmıştır. Burada $k_{||}$ transmisyon yönüne dik dalga vektörleridir. Dalga vektörlerinin tünelleme akımına olan en yüksek katkısını vurgulamak için transmisyon değerleri, belirli bir kesilim değerinin üstünde renklerle kodlandı. Voltaj artışıyla birlikte transmisyon (E, $k_{||}$) piklerinin yerleri değişmektedir. Verilen bir V_b değerinde sadece E için $-eV_b/2 \leq E \leq eV_b/2$ aralığındakiler tünelleme akımına katkı sağlamaktadırlar. Bu enerji arağıyla ilişkili pikler kırmızı renk ile ayırt edilmektedirler. Şekil 6.4'te $k_{||}$ vektörleri Şekil 6.3'deki piklerden sorumludur. Elektrotların göreceli mıknatıslanma yönleri yüzünden PC için spin-down, APC içinse tüm spin bileşenlerinin transmisyon spektrumu bastırılmıştır. Bu sebeple Şekil 6.4'te sadece PC için spin-up durumlarının 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 V değerleri için transmisyon spektrumu sunulmuştur. Sıfır gerilimde transmisyon pikleri bölgenin sınırlarından gelmekteyken gerilim artışıyla pikler bölge sınırlarında kaybolmakta ve diğer pikler

Fermi seviyesine yaklaşmaktadır. Tünelleme akımı, Fermi seviyesine yaklaşan pikler ile artmaktadır. Çünkü daha fazla durum Fermi seviyesine katkı vermeye başlamaktadır. Bu $k_{\|}$ vektörleri eşit katkıyı sağlamamaktadır. 0.2 V gerilimde yeterli sayıda kırmızı renk ile vurgulanan transmisyon piki enerji aralığına hareket etmemektedir. Şekil 6.2.a)'da görüldüğü gibi bu yüzden tünelleme akımı eğrisi düşük voltajlarda durgundur.

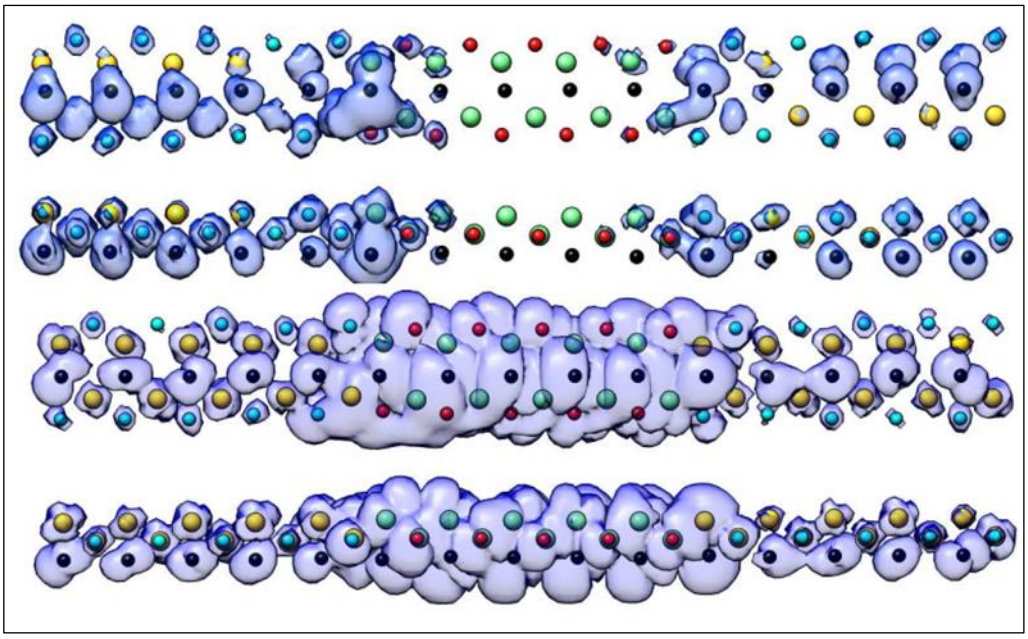
PC'da spin-up elektronlarının transmisyon kanallarının Fermi seviyesine yakın seçilen piklerin dalga fonksiyonlarının büyüklüğünün 3D kontur grafiği Şekil 6.5'te verildi. Eş değer yüzeyler Inelastica [143] bilgisayar kodunda hesaplandı. Şekil 6.4'te ortaya çıkan transmisyon piklerinden iki farklı tipin transmisyon kanalları incelendi ve örnek olarak Şekil 6.5'te kullanıldı. 3D kontur yüzeyler şeffaf gösterildiğinden kanallara dahil olan atomlar açıkça görülmektedir. Bizim seçtiğimiz cihaz geometrisinde sol elektrottan gelen spin-up elektronu sağ elektrota geçmektedir. MXenes merkezlerinde ortak C tabakası bulunmakta ve metal tabakalarıyla (Mn veya Ti) bağlanmaktadırlar. Temel olarak C atomları transmisyon kanallarına en yüksek olasılıkla katkı vermektedir.



Şekil 6.4: Transmisyon değerinin, enerjiye ve momentum bileşenlarine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde renk ile kodlanmıştır. Transmisyon pikleri uygulanan gerilim değerleri çerçevesinde kırmızı ile renklendirilmiştir.

Birinci tip örnek sıfır voltajda Fermi seviyesine en yakın transmisyon pik kanalının yandan ve üstten görünümü Şekil 6.5.a) ve Şekil 6.5.b)'de sırasıyla verilmiştir. Burada eş değer yüzey değeri sol elektrottan gelen katkının görülebileceği ölçüde ayarlanmıştır. Sağ elektrotta eş değer yüzeyin varlığı transmisyon olduğuna işaret eder. Ele alınan transmisyon pik değeri T(E, Vb)=0.85; E=0.155 eV ve $k_{||}$=0.376'da bulunmuştur. Transmisyon olasılığı, bir başka deyişle dalga fonksiyonunun karesi, bariyer bölgesinde beklenildiği gibi (tünelleme tipi iletkenlik) azalmakta ve olasılık sağ elektrotun kenarında tekrar artmaya başlamaktadır. Sağ elektrotta azalan dalga fonksiyonu ilerlemekte ve tünelleme tamamlanmaktadır. Şekil 6.5.a) ve Şekil 6.5.b)'de gösterilen kanal bir bariyerden tünelleme tipi iletkenliktir.

Dalga fonksiyonunun solda yığılması Mn_2CF_2/Ti_2CO_2 ara yüzeyindeki yansımalardan kaynaklanmaktadır. $T(E,V_b)=0.85$ değerinin 1'den küçük olmasının sebebi bu yansımalardır. Ana neden spin-up elektronlarının bariyer bölgesine girmesinin engellenmesidir. Yine de elektronlar bariyer bölgesinden geçip sağ elektrotta geri saçılmadan geçtiği gözlenmektedir. Transmisyon mükemmel biçimde 1 olmasa da kontaklar bu kanal için geçirgendir. Çünkü her iki MXenes merkezindeki ortak C tabakası bu kanalda önemli rol oynamaktadır. Ara yüzeyde değişen metal atomları arasındaki bağlantı C-C direkt olmayan etkileşimiyle sağlanmaktadır.



Şekil 6.5: E=0.155 eV ve $k_{||}$=0.376 momentumundaki transmisyon piki birinci transmisyon kanalının a) yandan b) üstten görünümü. 1 V gerilim altında E=0.085 eV ve $k_{||}$=0.02 momentumundaki transmisyon piki birinci transmisyon kanalının c) yandan d) üstten görünümü.

İkinci tip transmisyon kanal örneği 1 V için Şekil 6.5.c) ve Şekil 6.5.d)'de sırasıyla yandan ve üstten gösterilmektedir. Şekil 6.5.a) ve Şekil 6.5.b)'de olduğu gibi eş değer yüzey kesilim değeri sol elektrottan katkının görülebileceği şekilde seçilmiştir. 1 V gerilimde Fermi enerji seviyesine en yakın pik seçilmiştir. Pik,

E=-0.085 eV ve $k_{||}$=0.02 ters örgü uzayı momentum noktasında $T(E,V_b)=0.94$ transmisyon değerindedir. Sol ve sağ elektrotlardaki kanallar birbiriyle benzer katkı sağladığından, gelen dalganın neredeyse tamamı transport olmuştur. Kanalda elektrottan bariyer bölgesine gelen dalga, mükemmel bir şekilde geçmektedir. Yine de

bariyer bölgesinin içinde Ti_2CO_2/Mn_2CF_2 ara yüzeylerinde geri saçılmalar gerçekleşmektedir. Elektrotların simetrisi sağ elektrottan yansıyan yüklerin sol taraftan da yansımasını garanti eder. Bu yüzden ileri geri yansıyan elektronlar duran dalga örneklemesi gerçekleştirirler. Bu sonuç ($T(E,V_b)=0.94$) neredeyse mükemmel transmisyon olduğunu gösterir. Diğer kanalda olduğu gibi metal atomları arasında sandviç benzeri yerleşen C atomları bu kanalda da iletkenlik için önemli bir rol oynamaktadır. Elektrotların ve saçılma bölgesinin aynı MXenes ailesinden seçilmesi C tabakasının iletkenlikte temel tabaka olacağını garanti eder.

6.4. Özet

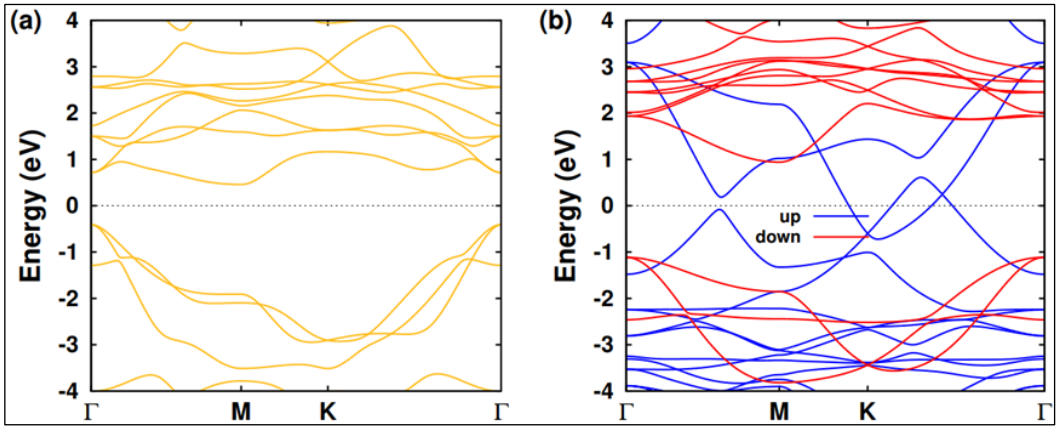
İlk MXenes temelli manyetik tünelleme eklemi (MTJ), dengede olmayan Green fonksiyonu (NEGF) formülasyonu ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi içinde dizayn edildi ve araştırıldı. Yarım metalik Mn_2CF_2 MXene manyetik elektrot, Ti_2CO_2 MXene yalıtkan bariyer bölgesi seçildi. Elektrot ve bariyer bölgesi aynı 2D ailesinden olduğundan genel olarak MTJ dizaynlarında karşılaşılan örneğin; örgü uyuşmazlığı gibi problemler en aza indirildi. MTJ cihazında optimize edilen atomik yapıda MTJ'yi oluşturan MXenes denge konumlarında sapma gerçekleşmedi. Ek olarak Ti_2CO_2 enerji bant aralığı Mn_2CF_2 yarım metalik bant aralığıyla eşleşmektedir. Hem yapısal hem de elektronik bu kombinasyon iyi bir MTJ cihaz karakteristiğine izin vermektedir.

Spin polarize akımlar, TMR oranları ve transmisyon spektrum gibi MTJ cihaz karakteristiklerini belirlemek için kuantum transport hesaplamaları kullanıldı. Dışarıdan uygulanan gerilimin etkisi NEGF formülasyonuyla incelendi. Bariyer bölgesindeki Ti_2CO_2 tabakasının kalınlığı n birim hücre sayısı olmak üzere n=3, 5 ve 7 olmak üzere üç ayrı cihaz için hesaplamalar gerçekleştirildi. Fermi enerji seviyesinde düşük bulunan transmisyon, cihazlarda tünelleme tipi iletkenlik olduğunu gösterir. Kalınlık arttıkça akım büyüklüğü bir derece düşmektedir. Paralel elektrot mıknatıslanmasında toplam akım I_{PC} antiparalel elektrot mıknatıslanmasından I_{APC} çok daha büyüktür. Bu durum MTJ cihazında yüksek TMR oranına neden olmaktadır. Voltaj artmasıyla birlikte I_{PC} ve I_{APC} büyüklükleri artmaktadır fakat I_{APC} akımının değişim oranı daha keskin olduğundan TMR oranı azalmaktadır. TMR oranının pik değeri 10^6 iken 1 V kadar bu değer 10^3 değerinin üstünde kalmaktadır. Üç ayrı bariyer

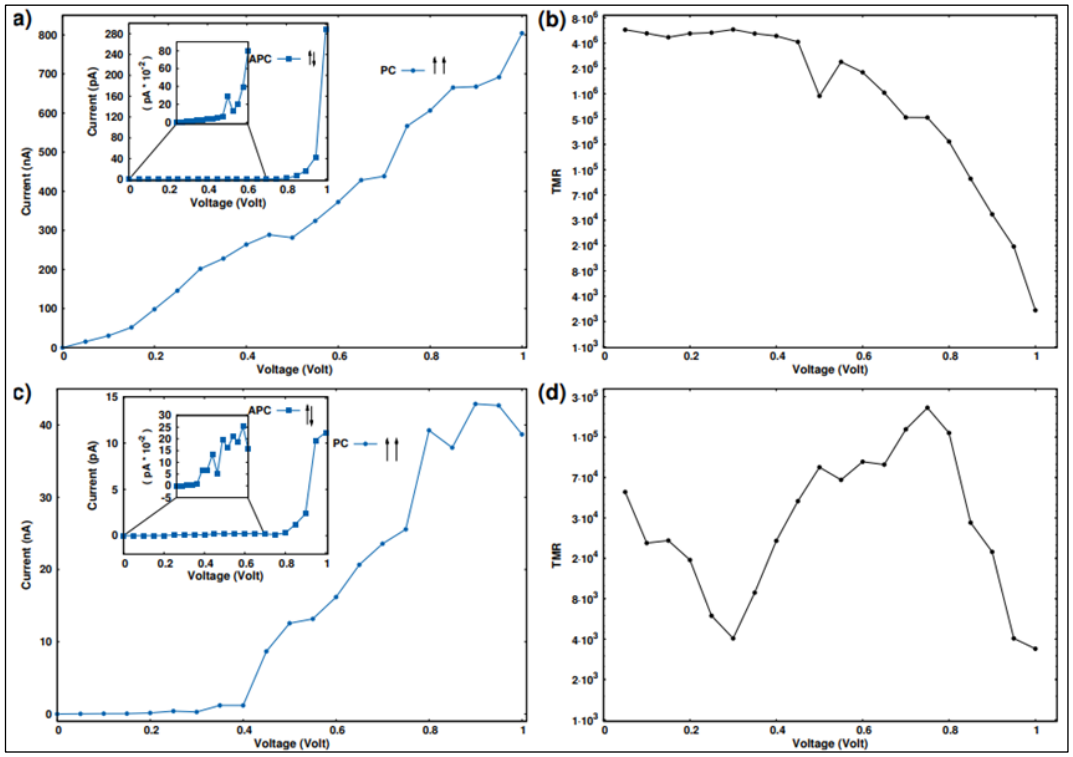
kalınlığında akım değerleri farklı olsada TMR oranları benzerdir. MXene temelli MTJ yapıları gelecek vaadeden cihaz karakteristiklerine sahiptir.

6.5. Yardımcı Materyal

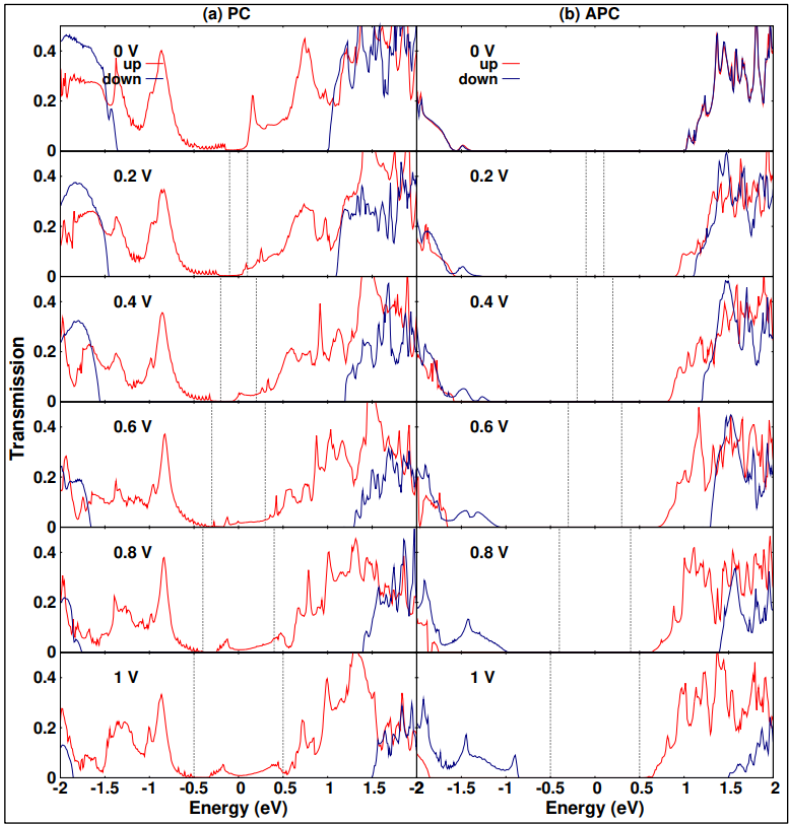
Bu yardımcı materyal, Ti_2CO_2 bariyerinin birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 ve n=7 MTJ cihazlarının sonuçlarını içermektedir. Ana sonuçlar n=5 için verildi. Ti_2CO_2 ve M_2CF_2 MXenes PBE+U ile hesaplanan bant yapıları sırasıyla Şekil 6.6.a) ve b)'de gösterildi. Ti_2CO_2 bariyeri için bir enerji aralığı, elektrot M_2CF_2 spin-down durumu için yarım metalik bant aralığı bulunmuştur. Şekil 6.7'de n=3 ve n=7 için akım-voltaj ve TMR oranları, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9'da spin-up ve spin-down durumlarının transmisyon spektrumları, Şekil 6.10'da spin-up elektronları Fermi seviyesi civarında için daha dar enerji aralında transmisyon spektrumları sunulmuştur. Hem momentum hem de enerji çözünürlüklü transmisyon spektrumları Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de n=3 ve n=7 için gösterilmektedir. APC durumda bariyer bölgesinin spin yönlerinin elektrotların spin yönleri göz önüne alınarak hesaplanmış durumları Şekil 6.13, 6.14 ve 6.15'da verilmiştir. Mn ve Ti atomları üzerindeki spin polarizasyonunun PC ve APC için tabakalara göre değişimi Şekil 6.16'da gösterilmektedir.



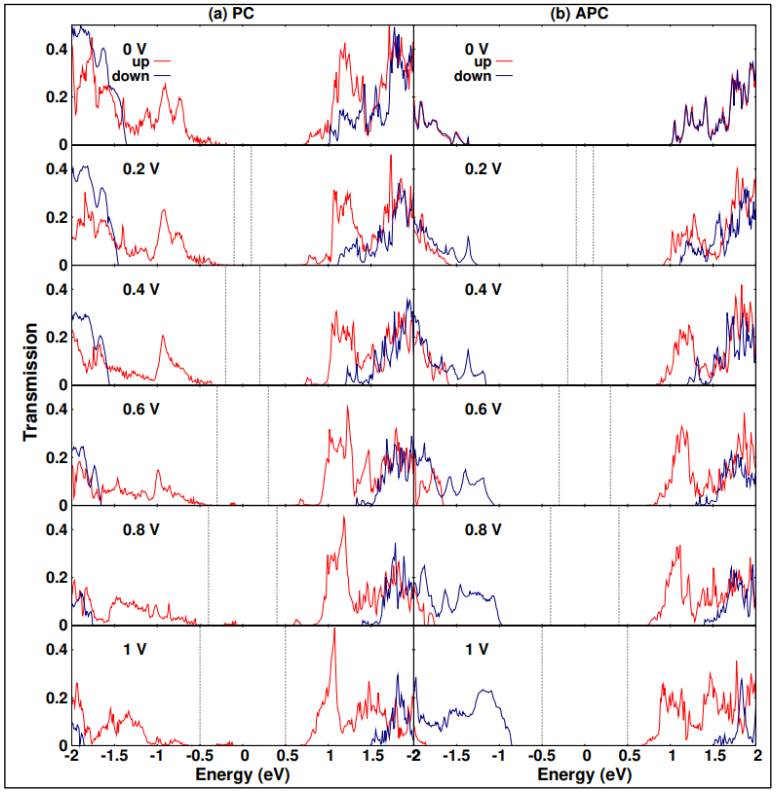
Şekil 6.6: a) Ti_2CO_2 ve b) M_2CF_2 MXenes PBE+U ile hesaplanan bant yapıları. Enerjiler Fermi seviyesine (0 eV) göre ayarlanmıştır.



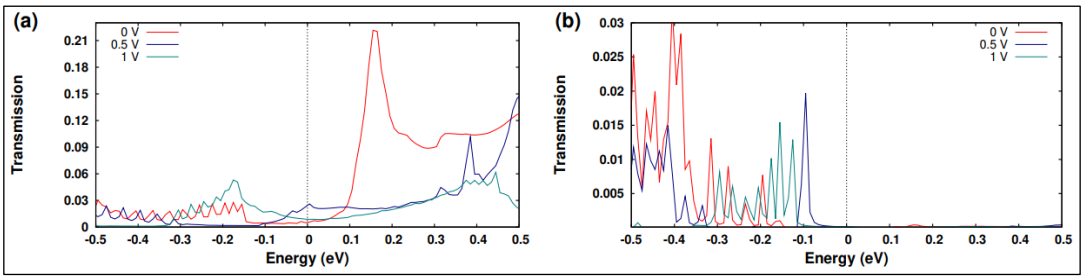
Şekil 6.7: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için cihazın a) akım-voltaj karakteristiği, b) voltaja göre TMR oranının değişimi, n=7 için cihazın c) akım-voltaj karakteristiği, d) voltaja göre TMR oranının değişimi.



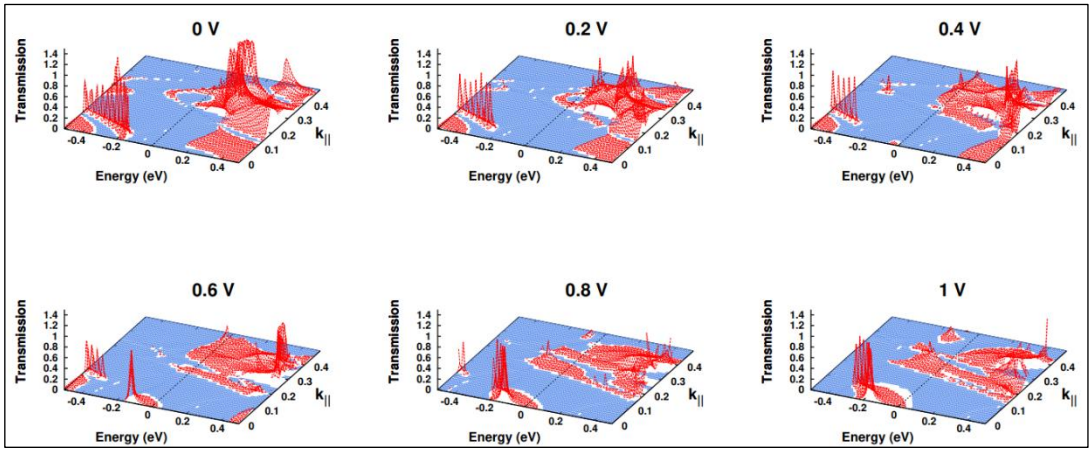
Şekil 6.8: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır.



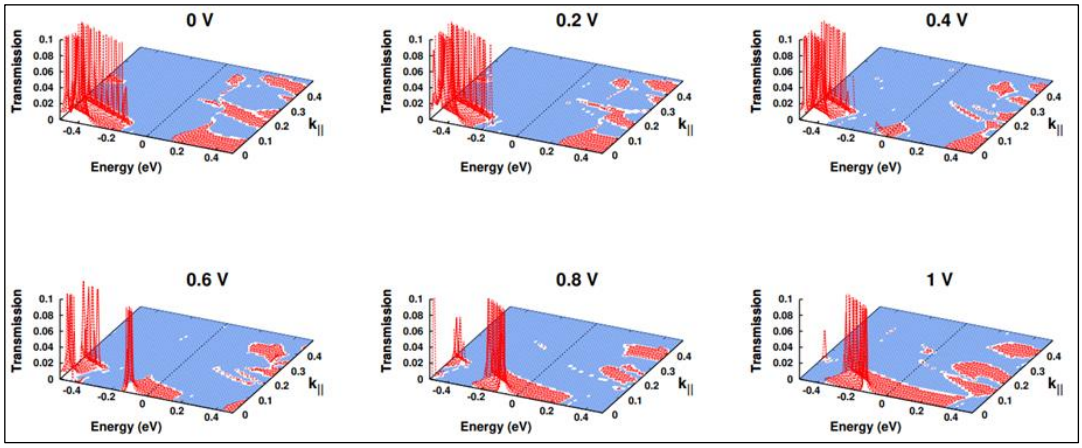
Şekil 6.9: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=7 için spin-up ve spin-down elektronlarının; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1 gerilimleri altında a) PC ve b) APC durumundaki transmisyon spektrumları. Dikey kesikli hatlar bir gerilim altında toplam akıma katkı veren enerji aralığını vurgulamaktadır.



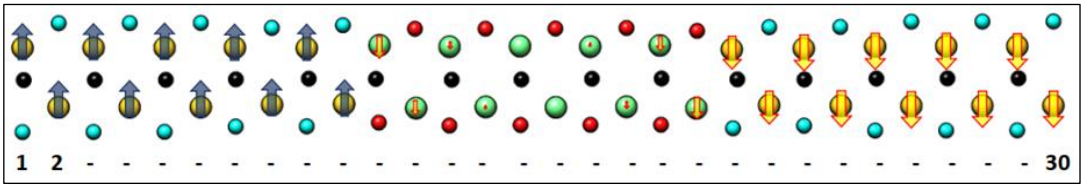
Şekil 6.10: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere a) n=3, b) n=7 için spin-up durumlarının daha dar enerji aralığı olan Fermi seviyesi civarında 1 eV çerçevesindeki transmisyon spektrumu. Enerjiler Fermi seviyesine göre ayarlanmıştır.



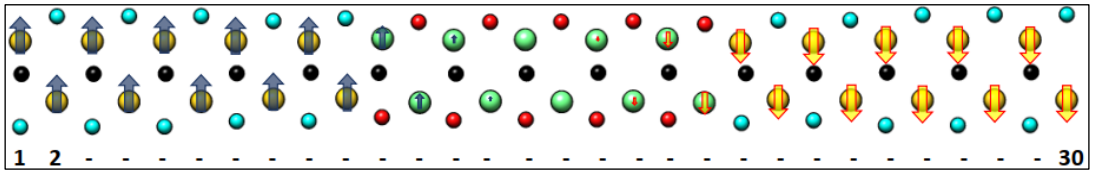
Şekil 6.11: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=3 için transmisyon değerinin enerjiye ve momentum bileşenlerine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde kırmızı renk ile kodlanmıştır.



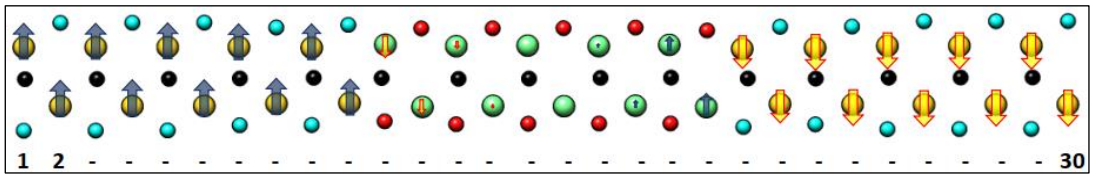
Şekil 6.12: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=7 için transmisyon değerinin enerjiye ve momentum bileşenlerine $k_{||}$ (k_b) göre değişimi. Enerjiler Fermi seviyesine göre düzenlenmiştir. Transmisyon değerleri belirli kesilim değerlerinin üstünde kırmızı renk ile kodlanmıştır



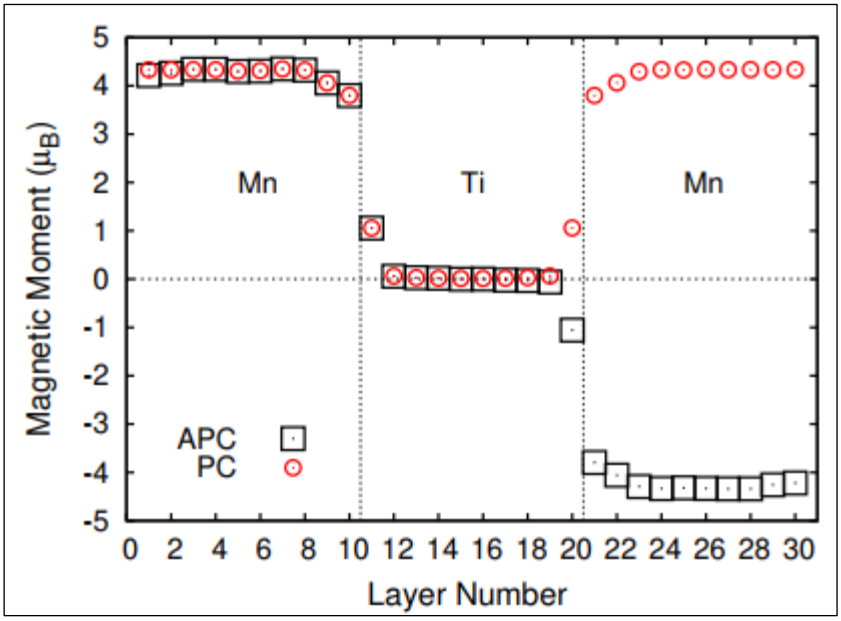
Şekil 6.13: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomları için herhangi bir spin polarizasyon verilmeden hesabın başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü.



Şekil 6.14: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomlarının kenar elektrotlardaki spin polarizasyonunun aynısıyla başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü.



Şekil 6.15: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için APC durumunda Ti atomlarının kenar elektrotlardaki spin polarizasyonunun tersiyle başlatılması durumunda, spin proximity etkisinin sonucu olarak ortaya çıkan spin polarizasyonun temsili görünümü.



Şekil 6.16: Ti_2CO_2 bariyerindeki birim hücre sayısı n olmak üzere n=5 için PC ve APC durumunda Mn ve Ti atomları üzerindeki net manyetik momentin tabaka numarasına göre değişimi.

7. SONUÇ VE YORUMLAR

Tez çalışması iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısımda $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasının topolojik elektronik özelliklerinin nasıl ortaya çıkarılabileceğine odaklanıldı. İkinci kısımda ise MXene-MXene heteroyapısından oluşturulan manyetik tünelleme eklemleri incelendi.

$Sc_2C(OH)_2$ tabakasındaki topolojik karakterin indüklenme yolları üç ayrı bölümde incelendi. İlk olarak katkılanma kusuru ele alınmıştır. İki boyutlu $Sc_2C(OH)_2$ birim hücresi 3x3 büyütüldü ve sistemin tam ortasındaki C tabakasında bir atom C ile periyodik tabloda aynı grupta bulunan Si veya Ge atomuyla yer değiştirildi. Katkılı sistemin geometrik ve elektronik yapısı optimize edildi. Başlangıçta Γ noktasında iletkenlik bant minimum ve valans bant maksimum arasındaki enerji aralığı sistem katkılandırıldığında birbirlerine temas etmektedir. Bu durumun kullanılan değiş-tokuş korelasyonundan bağımsız olduğu gösterildi. Elektronik yapısına orbitallerin projeksiyonu yapıldığında başlangıçtaki duruma göre bant inversiyon olduğu gösterildi. Bant inversiyon mekanizması ise s ve pd orbitalleri arasında olmakta ve bu durum topolojik yalıtkanlar arasında ilk defa bulunan mekanizmadır. Topolojik invariyant Z_2, valans banttaki dalga fonksiyonlarının TRIM noktalarındaki paritelerinden bulundu. Spin orbit çiftlenimi hesaplamalara dahil edildiğinde temas eden bantlar ayrılmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre $Sc_2C(OH)_2$ MXene tek tabakalar topolojik yalıtkandır.

İkinci yol olarak, $Sc_2C(OH)_2$ tabakasındaki topolojik karakter elektrik alan ve yük transfer ile araştırıldı. Elektrik alan şiddetinin artşıyla sistemin bant enerji aralığı azalmaktadır daha sonra bantlar 4 V/nm değerinde temas etmekte ve sistem topolojik yalıtkan faza geçmekte ve en sonunda metal kalmaktadır. Bu faz geçişinde yine s-pd orbital değiş tokuşu gerçekleşmektedir. Wannier fonksiyon merkezlerinin değişiminden faydalanılarak temas edinilen alan değerinde topolojik invariyant Z2 hesaplandı ve yapının nontrivial topolojik yalıtkan olduğu ispat edildi. Elektrik alan ile bant aralığının düzgün biçimde değişmesi, bir değerden sonra topolojik yalıtkan fazında bulunması ve devamında metal fazına geçmesi bu MXene tabakasının çok fonksiyonelli olduğunu işaret etmektedir. Yük transferi yoluyla da bant inversiyon gerçekleşmektedir ve iletkenlik bandındaki daha fazla elektronik durum uyarılmakta metal fazı elde edilmektedir.

Üçüncü yol ise sistemin elektrik alandan etkilenmesinden yola çıkılarak, aynı mekanizmanın AlN çoklu tabakaları veya hidrojenleştirilmiş AlN yüzeyleri ile $Sc_2C(OH)_2$ MXene tabakasından oluşan bir heteroyapının ara yüzeyinde gerçekleşebileceği düşünüldü. Dalga fonksiyonlarının orbital çözünürlüğü bant yapısı üzerine projekte edilerek bant karakteristikleri bulundu. MXene tabakasındaki yaklaşık serbest elektron durumları (NFEs), polar bir yüzeyde aşağıya doğru kaymaktadır. Bu kayma valans ve iletkenlik bantlarının dokunmasına böylece topolojik bir elektronik yapının indüklenmesine neden olmaktadır. $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısının bant yapısında bir Dirac-cone ve bant inversiyon mekanizması bulundu. H-s, Sc-d ve C-p durumları bant inversiyon mekanizmasına katılmaktadır. $Sc_2C(OH)_2$/AlN heteroyapısının elektronik bant yapısı topolojiktir çünkü k_y'nin bir fonksiyonu olarak, reel örgü parametresine bağlı Wannier fonksiyon merkezleri sürekli bir biçimde değişmektedir. Wannier fonksiyonları aracılığıyla $Sc_2C(OH)_2$/AlN 1D nano-şeritin bant yapısında Fermi seviyesini kesen kenar durumları gösterilerek topolojik yalıtkan olduğu gösterildi. Sonuç olarak herhangi düz, yalıtkan ve ek yüzey yükün olamadığı polar yüzeylerin kontağıyla $Sc_2C(OH)_2$ MXene'de bant inversiyon indüklenebilir. Fakat bu yüzeylerde açıkta kalan bağlar gibi etkiler MXene yüzeyini pertürbe etmemesi oldukça önemlidir. Bant inversiyon mekanizmasına kanıt olarak hidrojenleştilmiş AlN yüzeyine adsorbe olan MXene elektronik yapısı araştırıldı ve bant inversiyon gözlemlendi. Bant dağılımı Weyl tip yarım metali hatırlatmaktadır. Sadece polar yüzey ve $Sc_2C(OH)_2$ MXene arasındaki etkileşme, topolojik bant yapısını indüklemektedir. Uygun şartlara sahip bir yüzey üzerinde $Sc_2C(OH)_2$ MXene, kuantum spin Hall yalıtkan veya topolojik materyal olarak çeşitli cihaz uygulamalarında kulanılabilir.

Tezin ikinci kısmında ilk MXenes tabanlı manyetik tünelleme eklemi (MTJs) dengede olmayan Green fonksiyonu (NEGF) formülasyonu ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi içinde dizayn edildi ve araştırıldı. Yarım metalik Mn_2CF_2 MXene manyetik elektrot, Ti_2CO_2 MXene yalıtkan bariyer bölgesi seçildi. Elektrot ve bariyer bölgesi aynı 2D ailesinden olduğundan genel olarak bu tip eklem dizaynlarında karşılaşılan örgü uyuşmazlığı gibi problemler minimize. MTJ cihazında optimize edilen atomik yapıda MTJ'yi oluşturan MXenes denge konumlarında sapma gerçekleşmedi. Ek olarak Ti_2CO_2 enerji bant aralığı Mn_2CF_2 yarım metalik bant aralığıyla eşleşmektedir. Hem yapısal hem de elektronik bu kombinasyon iyi bir MTJ cihaz karakteristiğine izin vermektedir. Spin polarize akımlar, TMR oranları ve transmisyon spektrum gibi MTJ

cihaz karakteristiklerini belirlemek için kuantum transport hesaplamaları kullanıldı. Dışarıdan uygulanan gerilimin etkisi NEGF formülasyonuyla incelendi. Bariyer bölgesindeki Ti_2CO_2 tabakasının kalınlığı n birim hücre sayısı olmak üzere n=3, 5 ve 7 olmak üzere üç ayrı cihaz için hesaplamalar gerçekleştirildi. Fermi enerji seviyesinde düşük bulunan transmisyon, cihazlarda tünelleme tipi iletkenlik olduğunu gösterir. Kalınlık arttıkça akım büyüklüğü bir derece düşmektedir. Paralel elektrot mıknatıslanmasında toplam akım I_{PC} antiparalel elektrot mıknatıslanmasından I_{APC} çok daha büyüktür. Bu durum MTJ cihazında yüksek TMR oranına neden olmaktadır. Voltaj artmasıyla birlikte I_{PC} ve I_{APC} büyüklükleri artmaktadır fakat I_{APC} akımının değişim oranı daha keskin olduğundan TMR oranı azalmaktadır. TMR oranının pik değeri 10^6 iken 1 V kadar bu değer 10^3 değerinin üstünde kalmaktadır. Üç ayrı bariyer kalınlığında akım değerleri farklı olsa da TMR oranları benzerdir. MXene temelli MTJ yapıları gelecek vaadeden cihaz karakteristiklerine sahiptir.

KAYNAKLAR

[1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, 306 (5696), 666-669.

[2] Miró P., Audiffred M., Heine T., (2014), "An atlas of two-dimensional materials", Chemical Society Reviews, 43 (18), 6537-6554.

[3] Bhimanapati G. R., Lin Z., Meunier V., Jung Y., Cha J., Das S., Xiao D., Son Y., Strano M. S., Cooper V. R., Liang L., Louie S. G., Ringe E., Zhou W., Kim S. S., Naik R. R., Sumpter B. G., Terrones H., Xia F., Wang Y., Zhu J., Akinwande D., Alem N., Schuller J. A., Schaak R. E., Terrones M., Robinson J. A., (2015), "Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene", ACS Nano, 9 (12), 11509-11539.

[4] Tian H., Tice J., Fei R., Tran V., Yan X., Yang L., Wang H., (2016), "Low-symmetry two-dimensional materials for electronic and photonic applications", Nano Today, 11(6), 763-777.

[5] Kane C. L., Mele E. J., (2005), "Quantum spin Hall effect in graphene", Physical Review Letters, 95 (22), 226801.

[6] Kane C. L., Mele E. J., (2005), "Z_2 topological order and the quantum spin Hall effect", Physical Review Letters, 95 (14), 146802.

[7] Hasan M. Z., Kane C. L., (2010), "Colloquium: topological insulators", Reviews of Modern Physics, 82 (4), 3045.

[8] Fu L., Kane C. L., (2008), "Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator", Physical Review Letters, 100 (9), 096407.

[9] Barsoum M. W., (2013), "MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides", 5th Edition, John Wiley & Sons.

[10] Web 1, (2019), http://max.materials.drexel.edu/research-areas/max-phases/, (Erişim Tarihi: 02/05/2019).

[11] Eklund P., Beckers M., Jansson U., Högberg H., Hultman L., (2010), "The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing", Thin Solid Films, 518 (8), 1851-1878.

[12] Naguib M., Mochalin V. N., Barsoum M. W., Gogotsi Y., (2014), "25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials", Advanced Materials, 26 (7), 992-1005.

[13] Qi X.-L., Zhang S.C., (2011), "Topological insulators and superconductors", Reviews of Modern Physics, 83 (4), 1057-1110.

[14] Cahangirov S., Topsakal M., Aktürk E., Şahin H., Ciraci S., (2009), “Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium”, Physical Review Letters, 102 (23), 236804.

[15] Vogt P., De Padova P., Quaresima C., Avila J., Frantzeskakis E., Asensio M. C., Resta A., Ealet B., Le Lay G., (2012), “Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphene-like Two-Dimensional Silicon”, Physical Review Letters, 108 (15), 155501.

[16] Zhuang H. L., Singh A. K., Hennig R. G., (2013), “Computational discovery of single-layer III-V materials”, Physical Review B, 87 (16), 165415.

[17] Cohen M. L., (1993), “Predicting Useful Materials”, Science, 261 (5119), 307.

[18] Sholl D., Steckel J. A., (2011), “Density functional theory: a practical introduction”, 5th Edition, John Wiley & Sons.

[19] Marzari N., Mostofi A. A., Yates J. R., Souza I., Vanderbilt D., (2012), “Maximally localized Wannier functions: Theory and applications”, Reviews of Modern Physics, 84 (4), 1419-1475.

[20] Web 2, (2014), http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/WIEN2k_lecture-notes_2013/07_WIEN2k_OR_Berry-phase-and-Wannier.pdf, (Erişim Tarihi: 10/06/2019).

[21] Paulsson M., (2002), “Non equilibrium Green functions for dummies: Introduction to the one particle NEGF equations”, arxiv preprint cond-mat/0210519.

[22] Yang M., Zhang X.-L., Liu W.-M., (2015), “Tunable topological quantum states in three-and two-dimensional materials”, Frontiers of Physics-Beijing, 10 (2), 161-176.

[23] Liu C.-X., Qi X. L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C., (2008), “Quantum anomalous Hall effect in $Hg_{1-y}Mn_yTe$ quantum wells”, Physical Review Letters, 101 (14), 146802.

[24] Khazaei M., Ranjbar A., Arai M., Sasaki T., Yunoki S., (2017), “Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review”, Journal of Materials Chemistry C, 5 (10), 2488-2503.

[25] Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W., (2012), “Two-dimensional transition metal carbides”, ACS Nano, 6 (2), 1322-1331.

[26] Fashandi H., Ivády V., Eklund P., Spetz A. L., Katsnelson M. I., Abrikosov I. A., (2015), “Dirac points with giant spin-orbit splitting in the electronic structure of two-dimensional transition-metal carbides”, Physical Review B, 92 (15), 155142.

[27] Shao X., Liu X., Zhang X., Wang J., Zhao M., (2018), "Zr_2Si: an antiferromagnetic Dirac MXene", Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (6), 3946-3952.

[28] Weng H., Ranjbar A., Liang Y., Song Z., Khazaei M., Yunoki S., Arai M., Kawazoe Y., Fang Z., Dai X., (2015), "Large-gap two-dimensional topological insulator in oxygen functionalized MXene", Physical Review B, 92 (7), 075436.

[29] Gao G., Ding G., Li J., Yao K., Wu M., Qian M., (2016), "Monolayer MXenes: promising half-metals and spin gapless semiconductors", Nanoscale, 8 (16), 8986-8994.

[30] Khazaei M., Ranjbar A., Arai M., Yunoki S., (2016), "Topological insulators in the ordered double transition metals $M'_2M''C_2$ MXenes (M'= Mo, W; M "= Ti, Zr, Hf) ", Physical Review B, 94 (12), 125152.

[31] Si C., Jin K.H., Zhou J., Sun Z., Liu F., (2016), "Large-Gap Quantum Spin Hall State in MXenes: d-Band Topological Order in a Triangular Lattice", Nano Letters, 16 (10), 6584-6591.

[32] Si C., You J., Shi W., Zhou J., Sun Z., (2016), "Quantum spin Hall phase in $Mo_2M_2C_3O_2$ (M= Ti, Zr, Hf) MXenes", Journal of Materials Chemistry C, 4 (48), 11524-11529.

[33] Li L., (2016), "Lattice dynamics and electronic structures of $Ti_3C_2O_2$ and $Mo_2TiC_2O_2$ (MXenes): The effect of Mo substitution", Computational Materials Science, 124, 8-14.

[34] Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Chung C.-Y., Venkataramanan N. S., Estili M., Sakka Y., Kawazoe Y., (2013), "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides", Advanced Functional Materials, 23 (17), 2185-2192.

[35] Zhang X., Ma Z., Zhao X., Tang Q., Zhou Z., (2015), "Computational studies on structural and electronic properties of functionalized MXene monolayers and nanotubes", Journal of Materials Chemistry A, 3 (9), 4960-4966.

[36] Kumar S., Schwingenschlögl U., (2016), "Thermoelectric performance of functionalized Sc_2C MXenes", Physical Review B, 94 (3), 035405.

[37] Zha X.-H., Zhou J., Zhou Y., Huang Q., He J., Francisco J. S., Luo K., Du S., (2016), "Promising electron mobility and high thermal conductivity in Sc_2CT_2 (T= F, OH) MXenes", Nanoscale, 8 (11), 6110-6117.

[38] Lee Y., Hwang Y., Chung Y.-C., (2015), "Achieving type I, II, and III heterojunctions using functionalized MXene", ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (13), 7163-7169.

[39] Hong L., Klie R. F., Öğüt S., (2016), "First-principles study of size-and edge-dependent properties of MXene nanoribbons", Physical Review B, 93 (11), 115412.

[40] Yang J., Luo X., Zhang S., Chen L., (2016), "Investigation of magnetic and electronic properties of transition metal doped Sc_2CT_2 (T= O, OH or F) using a first principles study", Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (18), 12914-12919.

[41] Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Ranjbar A., Liang Y., Yunoki S., (2015), "OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials", Physical Review B, 92 (7), 075411.

[42] Tahini H. A., Tan X., Smith S. C., (2017), "The origin of low workfunctions in OH terminated MXenes", Nanoscale, 9 (21), 7016-7020.

[43] Khazaei M., Ranjbar A., Ghorbani-Asl M., Arai M., Sasaki T., Liang Y., Yunoki S., (2016), "Nearly free electron states in MXenes", Physical Review B, 93 (20), 205125.

[44] Bernevig B. A., Hughes T. L., Zhang S.C., (2006), "Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells", Science, 314 (5806), 1757-1761.

[45] Tang P., Chen P., Cao W., Huang H., Cahangirov S., Xian L., Xu Y., Zhang S.-C., Duan W., Rubio A., (2014), "Stable two-dimensional dumbbell stanene: A quantum spin Hall insulator", Physical Review B, 90 (12), 121408.

[46] Yang M., Liu W.-M., (2014), "The dp band-inversion topological insulator in bismuth-based skutterudites", Scientific Reports., 4, 5131.

[47] Zhang X., Zhang H., Wang J., Felser C., Zhang S.C., (2012), "Actinide topological insulator materials with strong interaction", Science, 335 (6075), 1464-1466.

[48] Hohenberg P., Kohn W., (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review B, 136 (3B), B864-B871.

[49] Bachelet G. B., Hamann D. R., Schlüter M., (1982), "Pseudopotentials that work: From H to Pu", Physical Review B, 26 (8), 4199-4228.

[50] Blöchl P. E., (1990), "Generalized separable potentials for electronic-structure calculations", Physical Review B, 41 (8), 5414-5416.

[51] Kleinman L., Bylander D. M., (1982), "Efficacious Form for Model Pseudopotentials", Physical Review Letters, 48 (20), 1425-1428.

[52] Morrison I., Bylander D. M., Kleinman L., (1993), "Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential", Physical Review B, 47 (11), 6728-6731.

[53] Troullier N., Martins J. L., (1991), "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", Physical Review B, 43 (3), 1993-2006.

[54] Ozaki T., (2003), "Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures", Physical Review B, 67 (15), 155108.

[55] Ozaki T., Kino H., (2004), "Numerical atomic basis orbitals from H to Kr", Physical Review B, 69 (19), 195113.

[56] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Physical Review Letters, 77 (18), 3865-3868.

[57] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A. P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M., (2009), "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of Physics: Condensed Matter, 21 (39), 395502-395519.

[58] Song J.-W., Yamashita K., Hirao K., (2011), "Communication: A new hybrid exchange correlation functional for band-gap calculations using a short-range Gaussian attenuation (Gaussian-Perdue–Burke–Ernzerhof)", The Journal of Chemical Physics, 135 (7), 071103.

[59] Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D., (2002), "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", Journal of Physics: Condensed Matter, 14 (11), 2745.

[60] Zha X.-H., Luo K., Li Q., Huang Q., He J., Wen X., Du S., (2015), "Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes", Europhysics Letters, 111 (2), 26007.

[61] Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2017), "Band gap modification in doped MXene: Sc_2CF_2", Journal of Materials Chemistry C, 5 (24), 5956-5961.

[62] Sa B., Sun Z., Wu B., (2016), "The development of two dimensional group IV chalcogenides, blocks for van der Waals heterostructures", Nanoscale, 8 (2), 1169-1178.

[63] Fu L., Kane C. L., (2007), "Topological insulators with inversion symmetry", Physical Review B, 76 (4), 045302.

[64] Zhang R.-W., Zhang C.W., Ji W.X., Li S.-S., Hu S.-J., Yan S.-S., Li P., Wang P.J., Li F., (2015), "Ethynyl-functionalized stanene film: a promising candidate as large-gap quantum spin Hall insulator", New Journal of Physics, 17 (8), 083036.

[65] Chen H., Li Y., Huang L., Li J., (2015), “Influential Electronic and Magnetic Properties of the Gallium Sulfide Monolayer by Substitutional Doping”, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (52), 29148-29156.

[66] Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H., (2006), “A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density”, Computational Materials Science, 36 (3), 354-360.

[67] Chen Q., Hu H., Chen X., Wang J., (2011), “Tailoring band gap in GaN sheet by chemical modification and electric field: Ab initio calculations”, Applied Physics Letters, 98 (5), 053102.

[68] Wu M., Zhang Z., Zeng X. C., (2010), “Charge-injection induced magnetism and half metallicity in single-layer hexagonal group III/V (BN, BP, AlN, AlP) systems”, Applied Physics Letters, 97 (9), 093109.

[69] Xu D., He H., Pandey R., Karna S. P., (2013), “Stacking and electric field effects in atomically thin layers of GaN”, Journal of Physics: Condensed Matter, 25 (34), 345302.

[70] Zhang Z. Y., Si M. S., Wang Y. H., Gao X. P., Sung D., Hong S., He J., (2014), “Indirect-direct band gap transition through electric tuning in bilayer MoS_2”, The Journal of Chemical Physics, 140 (17), 174707.

[71] Liu Q., Zhang X., Abdalla L. B., Fazzio A., Zunger A., (2015), “Switching a normal insulator into a topological insulator via electric field with application to phosphorene”, Nano Letters, 15 (2), 1222-1228.

[72] Kim M., Kim C. H., Kim H.-S., Ihm J., (2012), “Topological quantum phase transitions driven by external electric fields in Sb_2Te_3 thin films”, PNAS, 109 (3), 671-674.

[73] Ni Z., Liu Q., Tang K., Zheng J., Zhou J., Qin R., Gao Z., Yu D., Lu J., (2011), “Tunable bandgap in silicene and germanene”, Nano letters, 12 (1), 113-118.

[74] Ezawa M., (2012), “A topological insulator and helical zero mode in silicene under an inhomogeneous electric field”, New Journal of Physics, 14 (3), 033003.

[75] Drummond N. D., Zólyomi V., Falko V. I., (2012), “Electrically tunable band gap in silicene”, Physical Review B, 85 (7), 075423.

[76] Silveira O. J., Lima É. N., Chacham H., (2017), “Bilayers of $Ni_3C_{12}S_{12}$ and $Pt_3C_{12}S_{12}$: graphene-like 2D topological insulators tunable by electric fields”, Journal of Physics: Condensed Matter, 29 (46), 465502.

[77] Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2018), “Doped $Sc_2C(OH)_2$ MXene: new type s-pd band inversion topological insulator”, Journal of Physics: Condensed Matter, 30 (15), 155501.

[78] Otani M., Okada S., (2010), “Field-induced free-electron carriers in graphite”, Journal of the Physical Society of Japan, 79 (7), 073701.

[79] Otani M., Okada S., (2011), “Gate-controlled carrier injection into hexagonal boron nitride”, Physical Review B, 83 (7), 073405.

[80] Zhao J., Zheng Q., Petek H., Yang J., (2014), “Nonnuclear Nearly Free Electron Conduction Channels Induced by Doping Charge in Nanotube–Molecular Sheet Composites”, J. Phys. Chem. A, 118 (35), 7255-7260.

[81] Mostofi A. A., Yates J. R., Pizzi G., Lee Y.-S., Souza I., Vanderbilt D., Marzari N., (2014), “An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions”, Computer Physics Communications, 185 (8), 2309-2310.

[82] Wu Q., Zhang S., Song H.-F., Troyer M., Soluyanov A. A., (2018), “WannierTools : An open-source software package for novel topological materials”, Computer Physics Communications, 224, 405-416.

[83] Tkachov G., (2015), “Topological insulators: The physics of spin helicity in quantum transport”, 5th Edition, CRC Press.

[84] Sawahata H., Yamaguchi N., Kotaka H., Ishii F., (2018), “First-principles study of electric-field-induced topological phase transition in one-bilayer Bi (111)”, Japanese Journal of Applied Physics, 57 (3), 030309.

[85] Zhou S., Liu C.-C., Zhao J., Yao Y., (2018), “Monolayer group-III monochalcogenides by oxygen functionalization: a promising class of two-dimensional topological insulators”, npj Quantum Materials, 3 (1), 16.

[86] Soluyanov A. A., Vanderbilt D., (2011), “Computing topological invariyants without inversion symmetry”, Physical Review B, 83 (23), 235401.

[87] Xu J., Shim J., Park J.H., Lee S., (2016), “MXene Electrode for the Integration of WSe_2 and MoS_2 Field Effect Transistors”, Advanced Functional Materials, 26 (29), 5328-5334.

[88] Zhang Y., Tang T.-T., Girit C., Hao Z., Martin M. C., Zettl A., Crommie M. F., Shen Y. R., Wang F., (2009), “Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene”, Nature, 459, 820.

[89] Yan B., Zhang S.-C., (2012), “Topological materials”, Japanese Journal of Applied Physics, 75 (9), 096501.

[90] Ando Y., (2013), “Topological Insulator Materials”, Journal of the Physical Society of Japan, 82 (10), 102001.

[91] Zhang H., Liu C.X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C., (2009), "Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface", Nature Physics, 5, 438.

[92] Bernevig B. A., Zhang S.-C., (2006), "Quantum spin Hall effect", Physical Review Letters, 96 (10), 106802.

[93] König M., Wiedmann S., Brüne C., Roth A., Buhmann H., Molenkamp L. W., Qi X.-L., Zhang S.C., (2007), "Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells", Science, 318 (5851), 766-770.

[94] F F. R., (1966), "Single Crystals of MoS_2 Several Molecular Layers Thick", Journal of Applied Physics, 37 (4), 1928-1929.

[95] Frindt R. F., (1965), "Optical Absorption of a Few Unit-Cell Layers of MoS_2", Physical Review B, 140 (2A), A536-A539.

[96] Joensen P., Frindt R. F., Morrison S. R., (1986), "Single-layer MoS_2", Materials Research Bulltein, 21 (4), 457-461.

[97] Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K., (2005), "Two-dimensional atomic crystals", PNAS, 102 (30), 10451-10453.

[98] Kane C. L., Mele E. J., (2005), "Quantum Spin Hall Effect in Graphene", Physical Review Letters, 95 (22), 226801.

[99] Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y., (2017), "2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage", Nature Review Materials, 2, 16098.

[100] Balcı E., Özden Akkuş Ü., Berber S., (2018), "Controlling Topological Electronic Structure of Multifunctional MXene Layer", Applied Physics Letters, 113 (8), 083107.

[101] Barone V., Casarin M., Forrer D., Pavone M., Sambi M., Vittadini A., (2009), "Role and effective treatment of dispersive forces in materials: Polyethylene and graphite crystals as test cases", Journal of Computational Chemistry, 30 (6), 934-939.

[102] Grimme S., (2006), "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", Journal of Computational Chemistry, 27 (15), 1787-1799.

[103] Vanderbilt D., (1990), "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", Physical Review B, 41 (11), 7892-7895.

[104] A G. S., Tsipas P., Kassavetis S., Tsoutsou D., Xenogiannopoulou E., Golias E., Grazianetti C., Chiappe D., Molle A., Fanciulli M., Dimoulas A., (2013), "Evidence for graphite-like hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111)", Applied Physics Letters, 103 (25), 251605.

[105] Bacaksiz C., Sahin H., Ozaydin H. D., Horzum S., Senger R. T., Peeters F. M., (2015), "Hexagonal AlN: Dimensional-crossover-driven band-gap transition", Physical Review B, 91 (8), 085430.

[106] Strite S., Morkoç H., (1992), "GaN, AlN, and InN: a review", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 10 (4), 1237-1266.

[107] Suzuki H., Togashi R., Murakami H., Kumagai Y., Koukitu A., (2007), "Theoretical Analysis for Surface Reconstruction of AlN and InN in the Presence of Hydrogen", Japanese Journal of Applied Physics, 46 (8R), 5112.

[108] Chen M., Yu Z., Wang Y., Xie Y., Wang J., Guo H., (2016), "Nonequilibrium Spin Injection in Monolayer Black Phosphorus", Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (3), 1601-1606.

[109] Tarawneh K., Al-Aqtash N., Sabirianov R., (2016), "Large Magnetoresistance in Planar Fe/MoS_2/Fe Tunnel Junction", Computational Materials Science, 124, 15-22.

[110] Yin L., Wang X., Mi W., (2018), "Spin-Dependent Electronic Transport Characteristics in $Fe_3N/BiFeO_3/Fe_3N$ Perpendicular Magnetic Tunnel Junctions", Journal of Applied Physics, 123 (3), 033905.

[111] Liu S., Wang Y.-P., Li X., Fry J. N., Cheng H.-P., (2018), "Tuning Spin Transport Across Two-dimensional Organometallic Junctions", Physical Review B, 97 (3), 035409.

[112] Sun M., Wang X., Mi W., (2018), "Large Magnetoresistance in Fe_3O_3/4,4'-Bipyridine/Fe_3O_3 Organic Magnetic Tunnel Junctions", The Journal of Physical Chemistry C, 122 (5), 3115-3122.

[113] L Y. H., W Y. G., (2011), "Elimination of Interface States of $Co_2MnSi/MgO/Co_2MnSi$ Magnetic Tunneling Junction by Inserting an al Atomic Layer", Applied Physics Letters, 98 (1), 011910.

[114] Tao L. L., Liu D. P., Liang S. H., Han X. F., Guo H., (2014), "Tunneling Magnetoresistance of FePt/NaCl/FePt(001)", Europhysics Letters, 105 (5), 58003.

[115] Gong K., Zhang L., Liu L., Zhu Y., Yu G., Grutter P., Guo H., (2015), "Large Tunnel Magnetoresistance Ratio in Fe/O/NaCl/O/Fe", Journal of Applied Physics, 118 (9), 093902.

[116] Yan J., Wang S., Xia K., Ke Y., (2018), "Anomalous Spin-Dependent Tunneling Statistics in Fe/MgO/Fe Junctions Induced by Disorder at the Interface", Physical Review B, 97 (1), 014404.

[117] Li J., Gao G., Min Y., Yao K., (2016), "Half-Metallic YN_2 Monolayer: Dual Spin Filtering, Dual Spin Diode and Spin Seebeck Effects", Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (40), 28018-28023.

[118] Zhou Y., Lu H., Zu X., Gao F., (2016), "Evidencing the Existence of Exciting Half-Metallicity in Two-Dimensional $TiCl_3$ and VCl_3 Sheets", Scientific Reports, 6, 19407.

[119] Kumar H., Frey N. C., Dong L., Anasori B., Gogotsi Y., Shenoy V. B., (2017), "Tunable Magnetism and Transport Properties in Nitride MXenes", ACS Nano, 11 (8), 7648-7655.

[120] Si C., Zhou J., Sun Z., (2015), "Half-Metallic Ferromagnetism and Surface Functionalization-Induced Metal–Insulator Transition in Graphene-like Two-Dimensional Cr_2C Crystals", ACS Applied Materials & Interfaces, 7 (31), 17510-17515.

[121] Wang G., (2016), "Theoretical Prediction of the Intrinsic Half-Metallicity in Surface-Oxygen-Passivated Cr_2N MXene", Journal of Materials Chemistry C, 120 (33), 18850-18857.

[122] Wang G., Liao Y., (2017), "Theoretical Prediction of Robust and Intrinsic Half-Metallicity in Ni_2N MXene with Different Types of Surface Terminations", Applied Surface Science, 426, 804-811.

[123] Ingason A. S., Petruhins A., Dahlqvist M., Magnus F., Mockute A., Alling B., Hultman L., Abrikosov I. A., Persson P. O. Å., Rosen J., (2014), "A Nanolaminated Magnetic Phase: Mn_2GaC", Materials Research Letters, 2 (2), 89-93.

[124] He J., Lyu P., Nachtigall P., (2016), "New Two-Dimensional Mn-Based MXenes with Room-Temperature Ferromagnetism and Half-Metallicity", Journal of Materials Chemistry C, 4 (47), 11143-11149.

[125] Li C., Wu G., Wang C., Ma D., Wang B., (2018), "Electronic and Transport Properties for $Ti_3C_2O_2$ Under the Influence of a Vertical Electric Field and Stacking Number", Computational Materials Science, 147, 186-193.

[126] Berdiyorov G. R., (2015), "Effect of Lithium and Sodium Ion Adsorption on the Electronic Transport Properties of Ti_3C_2 MXene", Applied Surface Science, 359, 153-157.

[127] Zhou Y., Luo K., Zha X., Liu Z., Bai X., Huang Q., Guo Z., Lin C.-T., Du S., (2016), "Electronic and Transport Properties of Ti_2CO_2 MXene Nanoribbons", Journal of Materials Chemistry C, 120 (30), 17143-17152.

[128] Zhou Y., Zhai G., Yan T., Huang Q., Guo Z., Lin C.-T., Du S., (2017), "Current Rectification Induced by V-Doped and Sc-Doped in Ti_2CO_2 Devices", Computational Materials Science, 138, 175-182.

[129] Zhou Y., Zhai G., Yan T., Francisco J. S., Tian H., Huang Q., Du S., (2018), "Effects of Different Surface Functionalization and Doping on the Electronic Transport Properties of M_2CT_x-M_2CO_2 Heterojunction Devices", Journal of Materials Chemistry C, 122 (26), 14908-14917.

[130] Zhao P., Jin H., Lv X., Huang B., Ma Y., Dai Y., (2018), "Modified MXene: Promising Electrode Materials for Constructing Ohmic Contacts with MoS_2 for Electronic Device Applications", Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (24), 16551-16557.

[131] Lai S., Jeon J., Jang S. K., Xu J., Choi Y. J., Park J.-H., Hwang E., Lee S., (2015), "Surface Group Modification and Carrier Transport Properties of Layered Transition Metal Carbides (Ti_2CT_x, T: –OH, –F and –O)", Nanoscale, 7 (46), 19390-19396.

[132] A M. K., Aïssa B., Ali A., Haddad T., Nedil M., (2016), "Transport Properties of a Highly Conductive 2D $Ti_3C_2T_x$ MXene/graphene Composite", Applied Physics Letters, 109 (4), 043109.

[133] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton A. P., (1998), "Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study", Physical Review B, 57 (3), 1505-1509.

[134] Wang D., Gao Y., Liu Y., Jin D., Gogotsi Y., Meng X., Du F., Chen G., Wei Y., (2017), "First-Principles Calculations of Ti_2N and Ti_2NT_2 (T = O, F, OH) Monolayers As Potential Anode Materials for Lithium-Ion Batteries and Beyond", Journal of Materials Chemistry C, 121 (24), 13025-13034.

[135] Guo X., Zhang P., Xue J., (2016), "Ti_2CO_2 Nanotubes with Negative Strain Energies and Tunable Band Gaps Predicted from First-Principles Calculations", J. Phys. Chem. Lett., 7 (24), 5280-5284.

[136] Chakraborty P., Das T., Nafday D., Boeri L., Saha-Dasgupta T., (2017), "Manipulating the Mechanical Properties of Ti_2C MXene: Effect of Substitutional Doping", Physical Review B, 95 (18), 184106.

[137] Papior N., Lorente N., Frederiksen T., García A., Brandbyge M., (2017), "Improvements on Nonequilibrium and Transport Green Function Techniques: The Next-Generation Transiesta", Computer Physics Communications, 212, 8-24.

[138] Brandbyge M., Mozos J.-L., Ordejón P., Taylor J., Stokbro K., (2002), "Density-Functional Method for Nonequilibrium Electron Transport", Physical Review B, 65 (16), 165401.

[139] Landauer R., (1970), "Electrical Resistance of Disordered One-Dimensional Lattices", Philosophical Magazine, 21 (172), 863-867.

[140] Xie Y., Kent P. R. C., (2013), “Hybrid Density Functional Study of Structural and Electronic Properties of Functionalized $Ti_{n+1}X_n$ (X=C, N) Monolayers”, Physical Review B, 87 (23), 235441.

[141] Rotjanapittayakul W., Pijitrojana W., Archer T., Sanvito S., Prasongkit J., (2018), “Spin Injection and Magnetoresistance in MoS_2-based Tunnel Junctions Using Fe_3Si Heusler Alloy Electrodes”, Scientific Reports, 8 (1), 4779.

[142] Cardoso C., Soriano D., García-Martínez N. A., Fernández-Rossier J., (2018), “Van der Waals Spin Valves”, Physical Review Letters, 121 (6), 067701.

[143] Paulsson M., Brandbyge M., (2007), “Transmission Eigenchannels from Nonequilibrium Green Functions”, Physical Review B, 76 (11), 115117.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar Erdem Balcı, 1989 İstanbul Bakırköy'de doğdu. 2007 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2012-2014 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans çalışmasını yaptı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktoraya başladı. Evli ve bir çocuk babasıdır. Hâlen Gazi Üniversitesi Tıp Fakültesi Nükleer Tıp Anabilim dalında öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2018), "High TMR in MXene-based $Mn_2CF_2/Ti_2CO_2/Mn_2CF_2$ Magnetic Tunneling Junction", ACS applied materials & interfaces, 11.3, 3609-3616.

Akkuş Ü. Ö., Balcı E., Berber S., (2019), "Facile Mechanism to Induce Topological Transition in MXene.", Applied Surface Science, 473, 597-602.

Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2018) "Controlling Topological Electronic Structure of Multifunctional MXene Layer.", Applied Physics Letters, 113.8, 083107.

Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2018), "Doped $Sc_2C(OH)_2$ MXene: new type s-pd band inversion topological insulator", Journal of Physics: Condensed Matter, 30 (15), 155501.

Ek B: Tez Çalışması Kapsamı Dışında Yapılan Yayınlar

Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2019), "BPC_2: Graphene-like ternary semi-metal material." Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 107, 5-10.

Balcı E., Akkuş Ü. Ö., Berber S., (2017), "Band gap modification in doped MXene: Sc_2CF_2." Journal of Materials Chemistry C, 5.24, 5956-5961.

Balcı, E., et al. (2016), "Development of Earth's field nuclear magnetic resonance (EFNMR) technique for applications in security scanning devices." Applied Magnetic Resonance, 47.1, 87-99.

Ek C: Berry Faz

Berry faz kavramı topolojik fazların anlaşılması açısından önemlidir. Burada kısaca tanımlanması ve anlamı tartışılacaktır. $\vec{R}(t)$, zamana bağlı parametreler içeren bir dizi ve parametre uzayında bir vektördür. Sistemin Hamiltonyeni $\vec{R}(t)$ ile belirlenerek yazılabilir $H[\vec{R}(t)]$ ve sistemin n. öz durumu $|n,\vec{R}(t)\rangle$ verilir. Bu sistem için Schrödinger eşitliği:

$$H[\vec{R}(t)]|n,\vec{R}(t)\rangle = E_n[\vec{R}(t)]|n,\vec{R}(t)\rangle \tag{C1.1}$$

$\vec{R}$ t=0'daki değerinden $\vec{R}_0$ adyabatik olarak yavaşça değişsin. Zamanla bu durumun oluşumunu takiben:

$$\begin{gathered} H[\vec{R}(t)]|n,t\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|n,t\rangle \\ |n,t\rangle = exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' L_n[\vec{R}(t)]\right)|n,\vec{R}(t)\rangle \\ L_n[\vec{R}(t)] = i\hbar\dot{\vec{R}}(t)\cdot\langle n,\vec{R}(t)|\nabla_R|n,\vec{R}(t)\rangle - E_n[\vec{R}(t)] \end{gathered} \tag{C1.2}$$

Formülde değişkenler yerlerine konursa zamana bağlı kısım aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{gathered} |n,t\rangle = exp\left(-\int_0^t dt'\,\dot{\vec{R}}(t')\cdot\langle n,\vec{R}(t')|\nabla_R|n,\vec{R}(t')\rangle\right)|n,\vec{R}(t)\rangle \\ \times exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_n[\vec{R}(t')]\right) \end{gathered} \tag{C1.3}$$

Bu formülde eşitlikten sonraki birinci eksponansiyel terim kuantum mekaniğinde zamanla değişimin faz birikmesi nontrivial etkisiyken son eksponansiyel terim trivial dinamik terimdir.

$\vec{R}$ kapalı bir C çerçevesinde t=0'dan hareket ederek t=T süresinde tekrar başlangıç konumuna dönsün $\vec{R}(T) = \vec{R}_0$. Berry faz $\gamma_n[C]$ bu C döngüsünde aşağıdaki gibi belirlenir:

$$
\begin{aligned}
\gamma_n[C] &= \int_0^T dt\, \dot{\vec{R}}(t) \cdot \langle n, \vec{R}(t) | \nabla_R | n, \vec{R}(t) \rangle \\
&= \oint_C d\vec{R} \cdot i \langle n, \vec{R} | \nabla_R | n, \vec{R} \rangle \\
&= -\oint_C d\vec{R} \cdot A_n(\vec{R}) \\
&= \int_S d\vec{S} \cdot B_n(\vec{R})
\end{aligned}
\tag{C1.4}
$$

Son eşitlik Stokes teoreminden gelmektedir. Burada $A_n(\vec{R}) = -i\langle n, \vec{R} | \nabla_R | n, \vec{R} \rangle$ Berry bağlantısı ve $\vec{B}_n(\vec{R}) = \nabla_R \times \vec{A}_n(\vec{R})$ Berry eğrisi denir. Berry bağlantısı reel uzayda elektromanyetik alanlardaki vektör potansiyele benzer.