

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU SİSTEMLERDE KUSURLAR

ZEYNEP ŞAHAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İKİ BOYUTLU SİSTEMLERDE
KUSURLAR

ZEYNEP ŞAHAN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019

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

**DEFECTS IN TWO DIMENSIONAL
SYSTEMS**

ZEYNEP ŞAHAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE
DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22/05/2019 tarih ve 2019/23 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/06/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep ŞAHAN'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Savaş BERBER

Savaş Berber
M. H. Seyidoğlu

ÜYE : Prof. Dr. Mirhasan SEYİT SOY

ÜYE : Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Kemal Özdoğan

ÜYE : Prof. Dr. Faik MİKAİL ZADE

Faik Mikailzade

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Ferhat DEMİRAY

Ferhat Demiray

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Bu tezde Grafen ve üçlü kalkojen bileşiklerde kusurların fiziksel özellikleri DFT ile incelendi.

Grafen şeritlerde, ikili (DV) ve tek boşluk (MV) atom kusuru gele alınmıştır. Kusurların yeniden yapılanması sırasında oluşan yeni bağ, şerit eksenine ile daha büyük açı yaptığında kusur daha kararlıdır. Kusur kenarlardan birine yaklaştığında, gerilmesi gereken grafit alanı daha küçük olduğundan toplam enerji azalır. Termodinamik dengede, kusurların şerit kenarlarına yakın olacağı ve kusurların kenara göç yoluyla yok edilmesinin mümkün olduğu bulunmuştur.

Kusur durumları Fermi seviyesinin yakınında oluşur. Kusur seviyeleri ile diğer elektron durumları arasındaki hibritleşme, kusurun oryantasyonuna ve kenardan uzaklığına bağlıdır. Kusur, özellikle akıral şeritlerde manyetik yapıyı önemli ölçüde etkiler. Kusursuz şerit, manyetik özelliğe sahip olmasa bile net spin polarizasyon oluşur. Şeritlerin yasak enerji aralığı, atomik yapı ve manyetik düzenin değiştirilmesi ile ayarlanabilir.

TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ katmanlı üçlü bileşiklerin tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek kararlı oldukları sonucuna varılmıştır. Kusurların fiziksel özelliklere etkisini incelerken TlGaS₂ üzerinde durulmuştur. En zayıf Tl atomları bağlandığından Tl boşluk kusuru ele alınarak taban durumunun -e yüklü olduğu bulunmuştur. Bu kusurların göç etmesi çok düşük enerji bariyerleri gösterdiğinden Tl boşlukları hareketlidir.

TlGaS₂ tek tabakasından nano-şeritler kesildi. Kenardaki Tl çizgileri, şeridin kimyasal kararlılığı için elzemdir. Bu nano-şeritlerin elektronik yapıları iki kenar durumu içerir: Bunlardan birisi eksene paralel Tl çizgileri üzerinde, diğeri de eksene dik Tl çizgilerinin uçlarındadır. Kenar durumlarının spin polarizasyonu sayesinde yarı iletken şeritlerin kenarında spin akımları oluşturulabilir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Üçlü Kalkojen Bileşikler, DFT, İki Atom Boşluk Kusuru (DV), Tek Atom Kusuru (MV), Nano-Şerit, Kenar Durumları.

SUMMARY

In this thesis, the physical properties of defects in graphene and ternary chalcogen compounds were examined by DFT.

In graphene ribbons, divacancy (DV) and monovacancy (MV) were discussed. The defect is more stable when the new bond formed during the reconstruction makes a larger angle with the ribbon axis. As the defect approaches one of the edges, the total energy is reduced as the area of graphite to be stretched is smaller. In the thermodynamic equilibrium, it was found that defects should be close to the edges of the ribbon and that defects could be eliminated by migration to the edge.

Defect states occur near the Fermi level. Hybridization between defect states and other electron states depends on the orientation of the defect and the distance from the edge. Defect, especially in achiral ribbons, significantly affects the magnetic structure. Even if the flawless ribbon does not have magnetic properties, the net spin polarization occurs. The forbidden energy range of the ribbons can be adjusted by changing the atomic structure and magnetic order.

Structural and electronic properties of monolayers of TlGaSe_2 , TlGaS_2 and TlInS_2 , layered triple compounds, were investigated and they were determined to be stable. TlGaS_2 was examined as a representative system for the defects in ternary chalcogenide compounds. Since the bonding of Tl are weak, Tl gap defect has been investigated. The ground state was found to be $-e$ charged. Since the migration of these defects shows very low energy barriers, Tl gaps are mobile.

Nano-ribbons from a TlGaS_2 monolayer were cut. Tl lines on the edge are essential for the chemical stability of the ribbon. The electronic structures of these nano-ribbons include two edge states; One of them is at the ends of Tl lines parallel to the axis and the other is perpendicular to the axis. Spin currents can be formed at the edge of semiconductor ribbons due to the spin polarization of the edge states.

Key Words: Grafen, Ternary Chalcogen Compounds, DFT, Divacancy (DV), Monovacancy (MV), Nano-Ribbon, Edge State.

TEŞEKKÜR

Öncelikle; emeği, sabrı, güler yüzü ve eğitmenliği ile örnek olan, başta doktora eğitimimde olmak üzere akademik ve meslek hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgisi ile bu çalışmanın yolunu açan danışmanım, Prof. Dr. Savaş BERBER'e,

Çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşım Ünal Özden AKKUŞ'a,

Bana olan inancını hiç yitirmeyen, ince zekasıyla hafızalarımızda yer eden, bitmek bilmeyen öğrenme tutkusuyla hepimize ilham veren Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANLI'ya,

Ve beni bugünlere getiren sevgili ailem, babam Ahmet ŞAHAN ve annem Hacer ŞAHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamalar TRUBA kaynakları kullanılarak gerçekleştirildi. Tübitak'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Merdivenlerde karşılaştığım fotoğraftaki ısıltılı gözlerin tebessümüne minnet ve saygıyla tezimi Prof. Dr. Rauf SÜLEYMANLI'ya ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. İKİ BOYUTLU SİSTEMLERDE KUSURLAR	5
2.1. Tez Çalışmasında Kullanılacak Yöntem veya Teknikler	10
3. GRAFEN NANO-ŞERİTLERDE DIVACANCY	16
3.1. 6x6 Grafen Nano-Şeridin Yapısı ve Enerjetliği	17
3.2. 6x6 Grafen Nano-Şeridinde Divacancy'nin Elektronik ve Manyetik Yapısı	19
3.3. 8x0 Nano-Şeritte Divacancy'nin Yapısı ve Enerjetliği	21
3.4. 8x0 Nano-Şeritte Divacancy'nin Elektronik Yapısı	23
3.5. 8x2 Nano-Şeritte Divacancy'nin Yapısı ve Enerjetliği	24
3.6. 8x2 Nano-Şeritte Divacancy'nin Elektronik ve Manyetik Yapısı	26
3.7. 8x4 Şeritte Divacancy'nin Yapısı ve Enerjetliği	27
3.8. 8x4 Şeritte Divacancy'nin Elektronik ve Manyetik Yapısı	29
4. GRAFEN NANO-ŞERİTLERDE MONOVACANCY	33
4.1. Grafen 6x6 Nano-Şeritte Monovacancy	34
4.2. Grafen 8x0 Nano-Şeritte Monovacancy	38
4.3. Grafen 8x2 Nano-Şeritte Monovacancy	41
4.4. Grafen 8x4 Nano-Şeritte Monovacancy	45
5. ÜÇLÜ KALKOJEN BİLEŞİKLER	51
5.1. Üç Boyutlu Kalkojenler	52
5.1.1. TlGaSe ₂	53

5.1.2. TlGaS ₂	55
5.1.3. TlInS ₂	56
5.2. Tek Tabakalı Kalkojen Bileşikler	58
5.2.1. TlGaS ₂ Tek Tabakası	58
5.2.2. TlGaSe ₂ Tek Tabakası	61
5.2.3. TlInS ₂ Tek Tabakası	63
5.2.4. TlGaS ₂ ve TlGaSe ₂ Tek Tabakalarının Fonon Spektrumunun Hesaplanması	65
5.3. İki ve Üç Tabakalı Kalkojen Bileşikler	67
5.3.1. İki ve Üç Tabakalı TlGaS ₂	67
5.3.2. İki ve Üç Tabakalı TlGaSe ₂	71
5.3.3. İki ve Üç Tabakalı TlInS ₂	74
5.4. TlGaS ₂ Tek Tabakasında Yüklü Tl Boşluk Kusurları	76
5.5. TlGaS ₂ Nano-Şeritler	88
6. SONUÇLAR	106
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	120

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
0D	: Sıfır boyutlu
1D	: Bir boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
AFM	: Antiferromanyetik çiftlenim
B	: Bor elementi
C	: Karbon elementi
CBM	: İletkenlik bandının minimumu
ΔE	: Toplam enerji değişimi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DV	: Divacancy (İkili boşluk)
e	: Elektron yükü
E	: Enerji operatörü
E_F	: Fermi enerjisi
E_{ref}	: Referans enerji
E_{known}	: Enerji fonksiyonelinin bilinen kısmı
E_{xc}	: Enerji fonksiyonelinin kuantum etkileşimleri içeren kısmı
FM	: Ferromanyetik çiftlenim
Ga	: Galyum elementi
GB	: Grain Baunderies (Çizgi kusurları)
GGA	: Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı
GNR-FET	: Grafen şerit ek transistörü
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
H	: Hidrojen elementi
$\hbar$	: İndirgenmiş planck sabiti
In	: İndiyum elementi
LAPW	: Doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalga yöntemi
LDA	: Yerel yük yoğunluğu yaklaşımı
LED	: Light emitting diyot

LMTO	:	Doğrusal muffin-Tin orbital yöntemi
m	:	Kütle
Mo	:	Molibden elementi
MV	:	Monovacancy (tek boşluk)
MV1	:	TlGaS ₂ yüzeyi üzerinde alttaki ve üstteki Tl çizgilerinin örtüştüğü bölgede Tl atomunun çıkarılması ile oluşturulan kusur
MV2	:	TlGaS ₂ yüzeyi üzerinde alttaki ve üstteki Tl çizgilerinin örtüşmediği bölgede Tl atomunun çıkarılması ile oluşturulan kusur
N	:	Azot elementi
∇	:	Nabla operatörü
n(r)	:	Elektron yoğunluğu
$n_{KS}(r)$	:	Kohn-Sham elektron yoğunluğu
OPENMX	:	Open source package for Material eXplorer
P	:	Fosfor elementi
ψ	:	Dalga fonksiyonu
PW91	:	Perdew – Wang fonksiyoneli
PWE	:	Burke – Ernzerhof fonksiyoneli
r	:	Yarıçap
S	:	Kükürt elementi
Se	:	Selenyum elementi
SIESTA	:	Spanish initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
Tl	:	Talyum elementi
$V(r)$	:	Elektron-çekirdek etkileşime enerjisi
VBM	:	Değerlik bandının maksimumu
V_{ext}	:	Sabit potansiyel etkileşmesi
$V_H(r)$	:	$V_H(r)$ Hartree potansiyelini
V_{XC}	:	Değiş tokuş korelasyon katkısı
W	:	Tungsten elementi
Z	:	Atom numarası

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1:	2D malzemelerdeki boşluk konfigürasyonu a) Grafen, b) MoS ₂ , c) Fosforen.	6
2.2:	2D malzemelerdeki yer değiştirme konfigürasyonu a) Grafen, b) MoS ₂ , c) Fosforen.	7
2.3:	2D malzemelerde GB (Grain Baunderies) çizgi kusurları a) Grafen, b) MoS ₂ , c) Fosforen.	8
2.4:	Tam dalga fonksiyonu ve pseudo dalga fonksiyonu (üstte) ve gerçek potansiyel ve pseudo potansiyelin (altta) karşılaştırılması.	14
3.1:	a) 6x6 Grafen nano-şeritte bir DV'nin kenara doğru göç aşamaları. 5-8-5 rekonstrüksiyon (yeniden yapılanma) bölgesi mavi renk ile ayırt edilir. Tamamen optimize edilmiş yapılar tasvir edilmiştir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) kusurun a)'da gösterilen adımlarla kenara doğru hareketi sırasındaki toplam enerji değişimi ΔE .	18
3.2:	a) 6x6 Grafen nano-şeritte DV başına toplam spin polarizasyonu, b) Kusursuz 6x6 şerit, c) Step 1 ve d) Step 2'nin elektronik bant yapısı, e) Gerçek uzaydaki spin polarizasyonu, spin yönlerinin eş yüzey rengiyle ayırt edildiği 3D kontur çizimi olarak gösterilir.	20
3.3:	a) 8x0 Grafen nano-şeridindeki bir DV'nin kusurunun göç aşamaları, 5-8-5 rekonstrüksiyonu mavi renk ile gösterilir. Yapılar tamamen rahatlatılmıştır. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .	22
3.4:	a) Kusursuz 8x0 Grafen, b) Step 1, c) Step 2 ve d) Step 3'ün elektronik bant yapısı.	23
3.5:	a) 8x2 Grafen nano-şeridindeki bir DV kusurunun göç aşamaları, 5-8-5 yeniden yapılanma mavi renk ile gösterilir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .	24

3.6:	a) 8x2 şeridindeki her bir DV başına toplam spin polarizasyonu, b) kusursuz 8x2 şeridin, c) Step 1, d) Step 2 ve e) Step 3'ün elektronik bant yapısı ve f) Spin konturlarının eş yüzey rengi ile ayırt edildiği, gerçek uzaydaki 3D kontur parselleri olarak gösterilen spin polarizasyonu.	26
3.7:	a) 8x4 Grafen nano-şeridindeki bir DV kusurunun göç adımları, 5-8-5 yeniden yapılanma mavi renk ile gösterilir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .	28
3.8:	a) 8x4 şeridindeki her DV başına toplam spin polarizasyonu, b) kusur içermeyen 8x4 şerit, c) Step 1, ve d) Step 2'nin elektronik bant yapısı ve e) Gerçek uzaydaki 3D kontur parselleri olarak gösterilen spin polarizasyonu, ki burada spin yönleri eş yüzey rengiyle ayırt edilir.	29
4.1:	Grafen 6x6 şeritte tek boşluk kusuru. a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksene b) açılı olduğu ve c) paralel olduğu konfigürasyonlar. d) Pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) kenara ilerledikçe toplam enerji.	34
4.2:	Grafen 6x6 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyon. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Kenarların spin polarizasyonunun birbirine göre e) ferromanyetik ve f) antiferromanyetik olması durumunda spin polarizasyon 3D eş yoğunluk yüzeyleri ile temsil edilmiştir. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.	36
4.3:	Grafen 6x6 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) elektronik bant yapısı. b) Kenarların ferromanyetik düzende ve c) antiferromanyetik düzende olduğunda spin polarize elektronik bant yapısı. Renkler spin yönelimlerinin ayırt etmek içindir.	37
4.4:	Grafen 8x0 şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksene b) dik olduğu ve c) açılı olduğu konfigürasyonlar. d) Pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) kenara ilerledikçe toplam enerji.	38

4.5:	Grafen 8x0 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) spin polarizasyonu ve b) spin polarizasyonu sonucu enerji kazancı. c) Kusurun merkeze yakın ve d) kenarda olduğunda spin polarizasyon. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.	40
4.6:	Grafen 8x0 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) $n=1$, b) $n=2$ ve c) $n=8$ konumu için elektronik bant yapıları. Bantların renkleri farklı spin yönelimlerini belirtir.	41
4.7:	Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksenle b) büyük ve c) küçük açı yaptığı konfigürasyonlar. Kenara ilerledikçe d) pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) toplam enerji.	42
4.8:	Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyon. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Net spin polarizasyonun e) $n=1$ ve f) $n=9$ kusur konumları için gerçek uzayda dağılımı.	43
4.9:	Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun $n=1$ kusur konumunda a) spin polarize olmayan ve b) spin polarize elektronik bant yapısı. c) Kusurun $n=9$ konumu için elektronik bant yapısı. Bantların renkleri farklı spin yönelimlerini belirtir.	44
4.10:	Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksenle b) büyük ve c) küçük açı yaptığı konfigürasyonlar. Kenara ilerledikçe d) pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) toplam enerji.	46
4.11:	Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyon. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Kenarların spin polarizasyonunun birbirine göre e) ferromanyetik ve f) antiferromanyetik olması durumunda spin polarizasyon 3D eş yoğunluk yüzeyleri ile temsil edilmiştir. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.	47

4.12:	Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) elektronik bant yapısı. b) Kenarların ferromanyetik düzende ve c) antiferromanyetik düzende olduğunda spin polarize elektronik bant yapısı. Renkler spin yönelimlerinin ayırt etmek içindir.	48
5.1:	Top-çubuk modeli olarak TlGaSe_2 , TlGaS_2 ve TlInS_2 kalkojenlerinin ortak yapısı.	52
5.2:	TlGaSe_2 'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göredir.	53
5.3:	TlGaSe_2 'nin a) Tl-s, b) Tl-p, c) Tl-d, d) Ga-s, e) Ga-p, f) Ga-d, g) Se-s ve h) Se-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.	54
5.4:	TlGaS_2 'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göredir.	56
5.5:	TlInS_2 'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göredir.	57
5.6:	TlGaS_2 tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.	58
5.7:	a) TlGaS_2 tek tabakasının bant yapısı. b) Tl s-orbitalleri ve c) Tl p-orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış elektronik bantlar.	60
5.8:	TlGaSe_2 tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.	61
5.9:	a) TlGaSe_2 tek tabakasının bant yapısı. b) Tl-s ve c) Tl-p üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.	62
5.10:	TlInS_2 tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.	63
5.11:	a) TlInS_2 tek tabakasının bant yapısı. b) Tl-s ve c) Tl-p üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.	64
5.12:	TlGaS_2 titreşim spektrumu.	65
5.13:	TlGaSe_2 titreşim spektrumu.	66
5.14:	İki tabakalı TlGaS_2 yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı. TlGaS_2 sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.	68
5.15:	TlGaS_2 iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın d) bant yapısı, e) Tl-s ve f) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.	70

5.16:	İki tabakalı TlGaSe ₂ yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı TlGaSe ₂ sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.	71
5.17:	TlGaSe ₂ iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın d) bant yapısı, e) Tl-s ve f) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.	73
5.18:	İki tabakalı TlInS ₂ yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı TlInS ₂ sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.	74
5.19:	TlInS ₂ iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.	75
5.20:	TlGaS ₂ tek tabakasinda Tl boşluk kusuru (MV1). Tabakanın alt kısmındaki Tl çizgisi ile üst kısımdaki Tl çizgilerinin örtüşme bölgesindeki Tl atomu çıkarılarak oluşturulmuştur.	77
5.21:	TlGaS ₂ tek tabakasinda Tl boşluk kusuru (MV2). Hizasında Ga atomları arasında köprü olan S atomu bulunan Tl atomu çıkarılarak oluşturulmuştur.	78
5.22:	a) MV1 ve b) MV2 kusurlu TlGaS ₂ tek tabakalarının bant yapısı.	79
5.23:	Yüklü MV1 kusurlarının a) q=-e, b) q=-2e, c) q=-3e, d) q=+e, e) q=+2e, ve f) q=+3e toplam yük değerleri için bant yapıları.	81
5.24:	Yüklü MV2 kusurlarının a) q=-e, b) q=-2e, c) q=-3e, d) q=+e, e) q=+2e, ve f) q=+3e toplam yük değerleri için bant yapıları.	83
5.25:	Kusur bölgesine aktarılan fazla yük yoğunluğu. a) MV1 ve b) MV2 kusurlarında -e yüklü kusur için yük dağılımındaki değişim.	84
5.26:	TlGaS ₂ tek tabakasinda Tl boşluk kusurunun MV2 konumundan MV1 konumuna göç etmesi sırasında başlangıç, semer noktası ve sonuç geometrileri.	85
5.27:	TlGaS ₂ tek tabakasındaki Tl boşluk kusurunun MV2 konumundan MV1 konumuna göç ederken toplam enerji değişimi.	86

5.28:	Kenarlarında Tl çizgilerini muhafaza eden S atomuyla biten TlGaS ₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.	89
5.29:	Sadece bir kenarındaki Tl çizgilerini muhafaza eden S atomuyla biten TlGaS ₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan elektronik bant yapısı.	91
5.30:	Kenardaki Tl çizgilerinden arındırılmış, S atomuyla biten TlGaS ₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.	92
5.31:	H ile sonlandırılmış S atomuyla biten TlGaS ₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Bir kenardaki Tl çizgisi aynen kalırken diğer kenarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.	94
5.32:	Hidrojen ile sonlandırılmış S atomuyla biten TlGaS ₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenardaki Tl çizgilerinde alternatif bir şekilde her iki atomdan biri çıkarılmıştır.	95

- 5.33: Kenarları Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri. 97
- 5.34: Bir kenarındaki Tl çizgisi çıkarılmış ve Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin a) atomik ve b) elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. c) Spin polarizasyonu eş yoğunluk yüzeyi ile resmedilmiştir. 99
- 5.35: Kenarlarındaki Tl çizgileri uzaklaştırılmış, Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende, ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri. 100
- 5.36: Hidrojen ile doyurulmuş Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin a) atomik ve b) elektronik yapısı. Bir kenardaki Tl çizgisi aynen kalırken diğer kenarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. 102
- 5.37: Hidrojen ile doyurulmuş Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, ve c) spin polarize elektronik bant yapıları. d) Spin polarizasyonu temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri. Antiferromanyetik düzen bu sistemde mümkün değildir. 103

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: MV1 yüklü kusurunun toplam enerjisinin E_{ref} referans enerjisi ile karşılaştırılması.	80
5.2: MV2 yüklü kusurunun toplam enerjisinin E_{ref} referans enerjisi ile karşılaştırılması.	82

1. GİRİŞ

Bir kristaldeki düzgün periyodik örgüden veya yapıdan herhangi bir sapma, kusur olarak tanımlanır. Kimyasal kirlilikler, örgü noktalarındaki boşluklar ve ara konumlara yerleşmiş atomlar birer kusurdur. Çizgisel veya düzlemsel kusurlara oranla noktasal kusurlar, yapıdaki atom veya örgü noktası yakınında bulunur. Bölgesel eksiklik, kristal oluşumu sırasında yeni bir kristal yapının başlangıç oluşumu formunda meydana gelir [1]. Bazı katılarda kusurların doğası oldukça iyi bilinmektedir. Özellikle alaşımlar yüksek yoğunlukta noktasal kusurlar göstermektedir.

Katıların pek çok önemli özellikleri, temel kristaldeki eksikliklerle kontrol edilebilir. Bu özellikler, kusurların kontrolleri için bir araç veya çözücü gibi rol oynar. Bazı yarı iletkenlerdeki iletkenlik, çok az miktardaki kimyasal kirlilikle değişmektedir. Birçok kristalin renkleri, içindeki kusurlardan kaynaklanmaktadır. Kristalin luminesansında da kusurların etkisi vardır. Bir katı içinde atomların difüzyonu, eksiklik veya kirliliklerle çok büyük ölçülerde hızlandırılabilir. Katıların mekanik, elektronik ve optik özellikleri kusurlarla kontrol edilmektedir [2].

Bu tezde iki boyutlu (2D) sistemlerdeki kusurlar incelenecektir. Günümüzde İki boyutlu malzemeler, teknolojinin gelişmesinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Oysa yirminci yüzyılın başlarında 2D malzemelerin varlığı, bilim dünyasında son derece tartışmalı bir konuydu. Klasik fiziğe göre 2D malzemelerin, kristal yapısındaki termal dalgalanmalardan dolayı termodinamik olarak stabil kalamayacağı öngörülmektedir. Bu fikri ince filmlerin kalınlığı azaldıkça erime noktasının düşmesi desteklemekteydi. Modern spektroskopinin gelişmesiyle tabakalı üç boyutlu malzemelerin varlığı ortaya çıkarıldı. Bu yapılardan tek tabaka elde edilmesinin ilk örneği, 2004’de grafit yapısından alınan tek tabaka olan Grafen yapısıdır [3].

Grafen’in iki boyutlu bant yapısından anlaşıldığı üzere ilginç bir biçimde valans bant ve iletkenlik bandı arasında enerji farkı yoktur. Bu başarı 2010 yılında Novoselov ve Geim’e Nobel Ödülü’nü kazandırdı. Grafen’in bulunmasıyla iki boyutlu malzemelerin teknolojideki uygulama alanlarının araştırılması hızlanmıştır. Her tabakalı malzeme en ince olduğu fiziksel limite gelince 3 boyutlu yapısına kıyasla özellikleri oldukça farklılaşmaktadır. Sıra dışı elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal, biyomedikal uygulamaları olduğu için bu limitte en çok çalışılan malzeme Grafen’dir [4].

Doğada grafitte benzer birçok tabakalı kristal bulunmaktadır. Son zamanlarda tabakalı yapıları ayırma teknikleri ve teknolojilerinin gelişmesine bağlı olarak çeşitli iki boyutlu malzemeler ortaya çıkmıştır [5]. Bunlara tabakalı oksitler, kalkojenler, halojenler, karbitlar, nitratlar gibi pek çok örnek verilebilir. İki boyutlu yeni malzemeler metal, yarı iletken, yarı metal, yarım metal, süper iletken gibi geniş bir aralıkta elektronik özellikler içermektedir [3,6].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez kapsamında öncelikle Grafen nano-şeritlerde ikili ve tekli boşluk kusurları incelenecektir. Grafen şeritleri, açılmış karbon nanotüpler olarak modellenmiş ve Grafen şeritlerini göstermek için nanotüpün kiralitesi kullanılmıştır. [7]. Dört farklı kiralite ele alınmıştır: 6x6, 8x0, 8x2 ve 8x4. Bu kiraliteler, simülasyonlarımızda hesaplanabilir olan yeterince geniş şeritlere sahip olacak şekilde seçilmiştir. Açılmış akiral nanotüplerin tek komşuya sahip atomları, son derece kararsız oldukları için çıkarılır. Grafen şeritlerde, doymamış bağlar H atomlarıyla sonlandırılmıştır. Şeridin periyodik yönü, açılmış nanotüpün eksenine aynıdır.

Bir süper hücrede tek bir ikili boşluk ($DV=divacancy$), iki komşu atomun çıkarılmasıyla yaratılmış ve süper hücreler, kusurlar arası etkileşmeyi en aza indirecek 20 Å'dan daha uzun alınmıştır. Göç eden DV kusurlarını simüle etmek için merkezden şerit kenarına kadar farklı yerlerde DV kusurları oluşturulmuştur. Atomik yapılar, elektronik ve manyetik yapıları araştırılmadan önce tamamen optimize edilmiştir. DV'lerin kenara göç etme eğilimi olup olmadığını belirlemek için yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamalarından faydalanılmıştır. Grafen şeridindeki en büyük kusur, kenardır. Bir anlamda, bir DV göç yoluyla kenara kaydığında daha büyük bir kusura katılır.

Bu çalışmada öncelikle, kusur şerit kenarına doğru giderken kiral ve akiral Grafen nano-şeritlerindeki DV elektronik yapısını ve yeniden yapılanması araştırılmıştır. Bir DV, 5-8-5 konfigürasyonuna yol açan iki bağın oluşmasıyla yeniden yapılandırılır [8,9]. Bu iki yeni bağ daha uzun ve dolayısıyla gergin olmayan sp^2 bağlarından daha zayıftır. Komşu bölgelerdeki stresi gidermek için kusurlu bölgeyi tamir eden bu yeni bağların yönü boyunca bir gerilme oluşur. DV'nin yönü, yeni bağların şerit eksenine göre yönelimi ile tanımlanır.

Çalışmamızda, Grafen şeritlerde ikili boşluk kusurunun ardından tek atom kusuru ele alınmıştır. Grafen nano-şeritlerin tek atom kusurlarında, doymamış bağa sahip 3 atomdan ikisi, pentagon oluşturacak şekilde yeni bağ yaparken bir atom açıkta kalır. Bu doymamış bağa sahip atom, sistemin kararlılığı açısından sakıncalıdır. Grafen şeritlerin tek atom kusurları literatürde ele alınırken şerit kenarları hidrojen ile doyurulmasına rağmen bu doymamış bağ hidrojenlenmeden bırakılmıştır. Kenarların hidrojen ile doyurulabileceği bir ortamda, kusur bölgesindeki düşük koordinasyonlu atomu öylece kalamayacağından yola çıkarak, literatürden farklı bir yöntemle bu tez kapsamında, hidrojen ile doyurulmuş tek atom kusurları ele alınmıştır. Tek atom kusuru ile oluşan üç doymamış bağın da hidrojenlenmesi durumunda, bu hidrojenler birbirine çok yakın olduğundan, iki atomun kendi arasında bağ yapmasına izin verilen sadece bir atomun hidrojen ile sonlandırıldığı durum daha olasıdır. Bu yüzden sonlandırma için kusur başına 1 hidrojen atomu kullanılmıştır. Bu hidrojen atomunun da kusurun iç bölgesine sığmaması nedeni ile hidrojenlenmiş kusur civarında şeritler, düzlemsel olmaz ve düzlem dışı bir çıkıntı oluşur.

Nano-şeritlerin, orta bölgesinden kenara doğru kusuru hareket ettirerek yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerine bakılmıştır. Yapı optimizasyonu sonucu elde edilen boşluk kusurlarının taban durum enerjisi kullanılarak kusurlardan sistemin temizlenmesinin mümkün olup olmadığı irdelenmiştir.

İdeal tek boşluk kusurunda, doymamış bağa sahip üç atomdan ikisinin birbiri ile bağ yapması, üç şekilde gerçekleşirken bunlardan iki tanesi nerede ise özdeş olduğundan her kusur pozisyonu için özellikleri birbirinden belirgin olarak ayrışan en az iki çiftlenim mümkündür. Bu nedenle her kusur pozisyonu için ikişer konfigürasyon oluşturulup yapı optimizasyonları, toplam enerji, elektronik ve manyetik yapı hesaplamaları yapılmıştır. Bunlardan biri, daha düşük enerjili taban durumu verirken boşluk kusurunun göç etmesi sırasında sistemin, her iki konfigürasyondan da geçmesi gerekir. Bu nedenle bu iki konfigürasyon arasındaki enerji farkları göç etme bariyerleri için alt limittir.

Grafen şeritlerde ikili ve tek boşluk atom kusurlarının yapısı, elektronik özellikleri ve kendiliğinden düzeltilmesi, toplam enerjinin kusur yönelimine göre değişimi, enerjinin şerit kenarına uzaklığına göre değişimi ve kusurun kenara doğru göç ederek kaybolma olasılığı ile yapısal özelliklerin kenar durumlarına etkisinin elektronik yapı hesabıyla incelenmesi hedeflenmiştir.

Grafen şeritlerdeki boşluk kusurlarından sonra, üçlü yarı iletkenler TlGaSe_2 , TlGaS_2 ve TlInS_2 üzerine çalışmalar yapılmıştır. Katmanlı üçlü bileşiklerden yola çıkarak bunların tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra bu tabakalardan iki ve üç tabakalı, iki boyutlu sistemler elde edilerek katman sayısı artışı ile yapıda ve elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Titreşim spektrumu hesaplamaları ile tek tabakaya inmenin önünde, temel bir engel olup olmadığı üzerinde durulmuştur.

Üçlü kalkojen bileşiklerin özellikleri, kalkojenin değişmesinden çok az etkilenir. Kalkojenlerin bir tanesi için görülen fiziksel olaylar, diğerleri için de geçerli olur. Simülasyonlarda daha az sayıda elektron içermesi nedeni ile üçlü kalkojen tek tabakaları temsilen, TlGaS_2 tek tabakası tercih edilmiştir.

Üçlü kalkojenlerde, kusurların var olduğu ve bu kusurların fiziksel özellikleri etkileyen başlıca etken olduğu literatürde dile getirilmiştir. TlGaS_2 yapısı içinde en zayıf bağlanan Tl atomları olduğu için Tl boşluk kusuru incelenmiştir.

TlGaS_2 tek tabakasında karşılıklı yer değiştirme kusurları ve ikame kusurlarının enerjisi, atomik yapısı, elektronik ve manyetik özellikleri, kusur yoğunluğuna bağlı yapısal kararlılık, kusurların enerji hesabı ve entropi göz önüne alarak muhtemel yoğunluklarının bulunması, kusur civarında yeniden yapılanma ve spin polarizasyonunun elde edilmesi amaçlanmıştır.

TlGaS_2 tek tabakası gibi iki boyutlu sistemlerde malzeme, yarı iletken olsa bile kenarlarda oluşan kenar durumları nedeni ile iletkenlik kanalları oluşabilir. Bu kenar durumları, ayrıca spin polarizasyona da sebep olabilir. Kenar durumları; yerelleşmiş, doymamış bağ durumları değil de dispersiyona sahip ise yalıtkan bir malzemeden akım geçirmek mümkün olur. Kenar durumlarının spin polarize olması durumunda bu akımlar, spintronik için elverişli belli spin yöneliminde akımlar oluşturur. İki boyutlu sistemlerde gözlenen bu gibi olayların, üçlü kalkojen bileşiklerde de gözlenip gözlenmediğini anlamak için TlGaS_2 tek tabakasından nano-şeritler kesilmiştir.

TlGaS_2 şeritlerin oluşturulması ve bunlarda kusurların fiziksel özelliklere etkisi, kenar morfolojileri ve bunların göreceli ihtimalleri belirlenmiştir. En kararlı kenar morfolojilerinin belirlenip ihtimali yüksek şerit yapıları için elektronik kenar durumlarını incelenmiştir. Elde edilen kenar durumlarının manyetik düzeni tespit edilip tüm incelenen yapılarda manyetik atom katkılanması ile manyetik özelliklerin geliştirilmesi irdelenmiştir.

2. İKİ BOYUTLU SİSTEMLERDE KUSURLAR

İki boyutlu malzemelerin çeşitli yöntemlerle elektronik yapısının modifiye edilmesi ve uygulamalara yönelik değiştirilmesi, günümüz bilimsel araştırmalarının temel amaçlarından biri haline gelmiştir [3,10]. Ayrıca iki boyutlu malzemelerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan heteroyapılar da içinde barındırdığı fiziksel özelliklerden dolayı çok önemlidir.

İki boyutlu sistemlerde periyodik örgüden kayma yani kusurlar temelde ikiye ayrılır: Bunlar nokta kusurlar (boşluklar, kendiliğinden yerleşenler, çıkıklar ve topolojik kusurlar) ile çizgi kusurlardır. Bu kusurlar farklı 2D yapılarda farklılık gösterir. Kafes yapılarındaki farklılık, bağlanma enerjilerindeki fark veya kusurların yapılandırılmasındaki farklılık bunda etkindir [11].

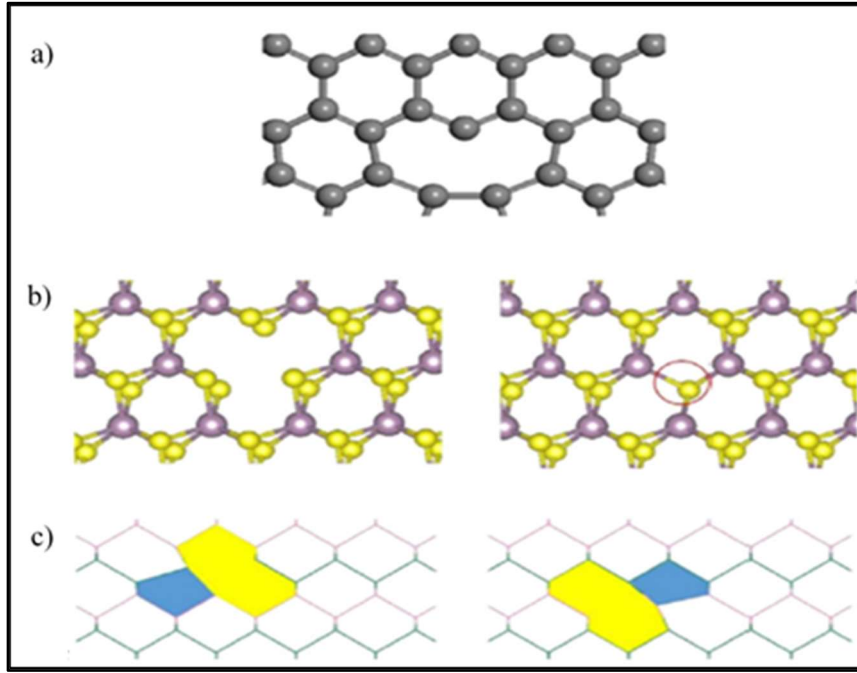
Nokta kusurları ve safsızlık, malzemelerin kararlı durumları üzerinde genellikle etkili rol oynamaktadır. Deneysel kusur tespiti genellikle zor olduğundan farklı tekniklerden oluşan bir kombinasyon kullanmak gerekmektedir. Son yıllarda bu konu üzerine hızlı metodolojik gelişmeler kaydedilmektedir. Bu nedenle araştırmaya açık ve gelişmekte olan bir konudur [12].

Yarı iletken ve yalıtkanlarda kusur; safsızlık denge yapıları ve konsantrasyonlarının oluşum enerjilerinden yola çıkarak hesaplanmasını sağlar. Kusurlar için hesaplama yaparken birim hücre yaklaşımında periyodik sınır koşulları kullanılır ve toplam enerji hesapları ile geçiş bariyerleri hesaplanır. DFT yöntemiyle yapıya ait temel mekanizmalar hesaplanmış olur [5].

2D malzemelerin birçok eşsiz ve çekici özelliği arasında mekanik özellikler önemli rol oynamaktadır. Mekanik özellikler 2D malzemelerin çalışmasında hem deneysel hem de teorik olarak vazgeçilmezdir. Mekanik ve diğer fiziksel özellikler (termal, elektronik, optik) arasında da büyük ilgi vardır. Yoğunlaştırılmış madde fiziği ile kombine edilmesi gereken yeni uygulamaları keşfetmek için, ölçeklenebilir bir teorik çerçeve oluşturmak gerekmektedir. Ayrıca, 2D malzemelerle mekanik etkileşimler; çeşitli substrat malzemeleri entegre cihaz uygulamaları için gereklidir. 2D malzemeler için ara yüzlerin mekaniği (yapışma ve sürtünme) geliştirilmelidir. Bugüne kadar en çok çalışılan Grafen iken, ilginin sürekli büyüdüğü görülmektedir.

Grafen'in keşfi ile 2D malzemeler alanı açılmıştır [10]. Grafen'in ilk başarılı sentezinden bu yana on yıl kadar önce, çeşitli iki boyutlu (2D) malzemeler: örneğin;

geçiş metali dikalsiyojenürler (MoS_2), altıgen bor nitrür (h-BN), siyah fosforlu Fosforen vb keşfedilmiştir [3,13]. İki boyutlu malzemelerde kusurları tanımlamak için aşağıda öncelikle üç üyeye odaklanıyoruz: Bunlar; Grafen, MoS_2 ve Fosforen'dir. Öncelikle nokta boşluklar incelenecektir. En sık rastlanan kusurlar, noktasal boşluklardır.



Şekil 2.1: 2D malzemelerdeki boşluk konfigürasyonu a) Grafen, b) MoS_2 , c) Fosforen.

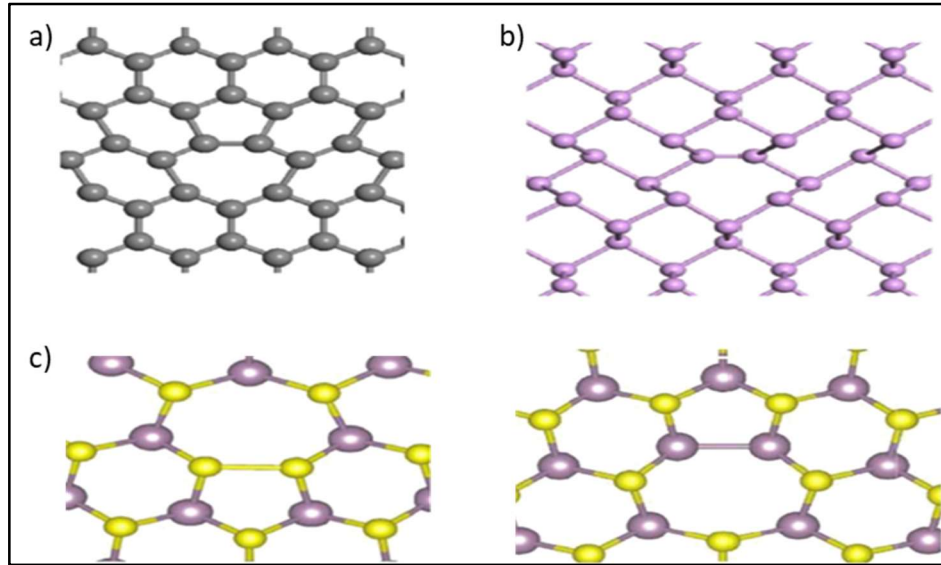
Grafen'de bir kimyasal tipte boşluk varken MoS_2 'nin iki tip (Mo ve S) boşluğu vardır. Asıl tartışma onların oluş durumudur. Esasen termodinamik dengeyi belirleyen, (E_F) enerji konsantrasyonudur. Grafen'in E_F değeri 7,57 eV iken Fosforen'inki 1,65 eV'dir. Kusur popülasyonu E_F değerine fazlasıyla bağlı olduğundan, Fosforen içindeki denge konsantrasyonu aynı koşullar altında Grafen'inkinden çok daha büyük olmalıdır. Fosforen'de E_F 'nin çok daha düşük olan değeri, doğal olarak daha yumuşak olan P-P bağları ile karşılaştırıldığında daha güçlü C-C bağı ve ayrıca yapısal burkulma ile ilişkilidir. MoS_2 için ise E_F değeri 1,22 eV ile 2,25 eV arasındadır ve Fosforen ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Sıklıkla deneysel olarak gözlemlenen yüksek boşluk konsantrasyonu ile açıklanabilir. Burada kimyasal potansiyelin değişkenliği, E_F 'nin alt ve üst sınırlarını tanımlar [14,15].

Gerilme-büzölmeyle bir malzemenin elektronik ve manyetik özelliklerini ayarlamak, elektronik ve spintronik cihazların performansını arttırmak için efektif bir stratejidir. DFT yardımıyla gerilme-büzölme uygulayarak elektronik ve manyetik özellikler incelenebilir [16].

Yarı iletken teknolojisinde, iletkenlik bant ve valans bant arasındaki enerji farkı oldukça önemlidir. Bu farkın değeri sistemde, hangi fiziksel nicelik ölçülecekse ona göre ayarlanmalıdır.

İki boyutlu topolojik yalıtkanlar, maddenin yeni bir kuantum durumunu tanımlar. Onları normal iki boyutlu yalıtkanlardan ayıran özellikse, topolojik bant yapısıdır. Maddenin bu sınıfında kenar durumları iletken, ancak yapının geri kalan kısmı ise yalıtıcıdır. Kenar durumlarında spin yönleri farklı elektronlar, zıt yönlerde ilerlemekte ve geriye doğru saçılma tamamıyla yasak durumdadır. Bunun anlamı; iki farklı kanal için yük, spin ve enerji açısından kayıpsız hat oluşması demektir. Şimdiye kadar bu özelliklere sahip sadece birkaç iki boyutlu sistem keşfedilmiştir.

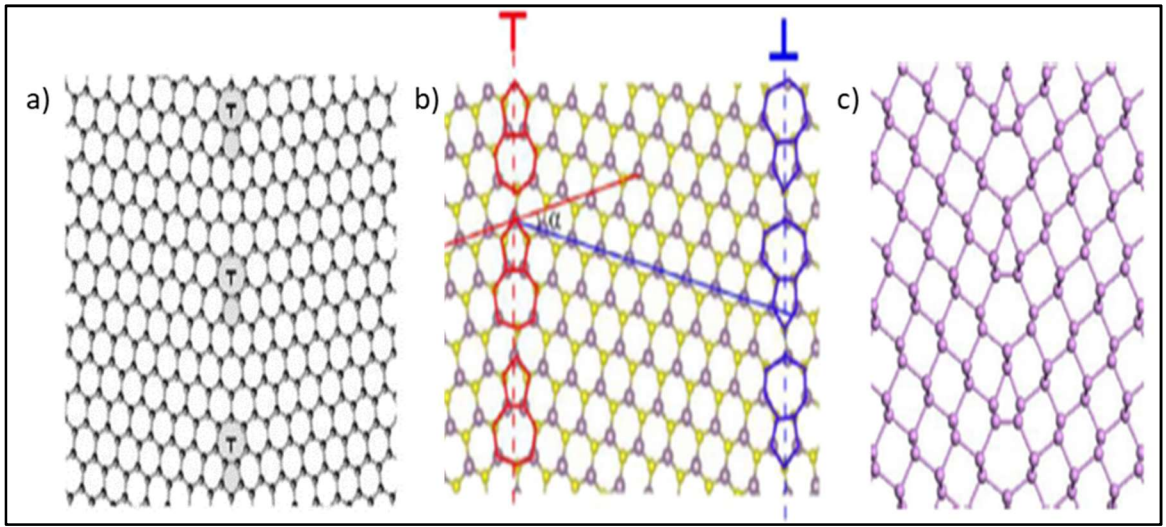
Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve simetri analiziyle teorik olarak Grafen'de kütsüz yüklerin varlığı gösterildi. Deneysel elde edilen Grafen'in kırılma tokluğu nispeten düşüktür. Bu durum, potansiyel güçlendirme mekanizmaları için temel sorular da gündeme getirmiştir [17].



Şekil 2.2: 2D malzemelerdeki yer değiştirme konfigürasyonu a) Grafen, b) MoS₂, c) Fosforen.

2D malzemelerdeki bir başka kusur türü, yerinden çıkarmadır. Grafen, MoS₂ ve Fosforen yerinden çıkıklar Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Kenar ve vida olmak üzere, genel olarak iki tür çıkma görülür. Üçlü atomik katman içeren MoS₂’de yer değiştirme karmaşıklık içerir. Tek katmanlı MoS₂ için, en küçük çıkıklar Mo veya S bakımından zengin olanlara ayrılabilirler. Üç atomik katman sayesinde MoS₂’nin yapısı, yer değiştirme merkezleri aslında 3D içbükeydir.

Genel olarak 2D malzemelerdeki çıkıklar, oda sıcaklığı üzerinde yüksek kayganlaştırma enerji bariyerlerinden dolayı hareketsizdir. Sonuç olarak, plastik 2D malzemelerdeki deformasyon, genellikle oda sıcaklığında önemsizdir [18].



Şekil 2.3: 2D malzemelerde GB (Grain Baunderies) çizgi kusurları a) Grafen, b) MoS₂, c) Fosforen.

Çizgi kusurları, bölge sınırlarında doğrusal olarak düzenlenmiş bir dizi çıkık olarak düşünülebilir. Çoğunlukla kristallerin birleşim yerlerinde görülür. Şekil 2.3’te Grafen, Fosforen ve MoS₂ için çizgi kusurları gösterilmiştir. Çıkık çekirdekler önceki için belli bir mesafede tutulur, daha sonrakiler için çıkık çekirdekler kalabalıklaşabilir hatta çakışabilir. Geniş açılı eğim sınırlarına sahip bu Grafen levhalarda, yüksek yoğunluklu kusurlar bulunmuştur. Bu yüksek yoğunluklu kusurlar, bozulmamış malzeme kadar güçlüdür ve düşük açılı sınırları daha az olan kusurlardan daha güçlüdür [18]. Gerilimli, yedi üyeli karbon halkalarındaki kritik bağ dikkate alınarak bu eğilim kolaylıkla anlaşılabilir. Geniş açılı sınırları daha güçlü gözükür, çünkü bölgesel sınırındaki çekme ve basma gerilmesini daha iyi karşılayabilir [19,20]. Bu güçlü yapı, eğilme ile artabilir veya azalabilir bir etki göstermiştir. Bu eğilim, sadece

mekanik özellikleri etkilenen kusurların değil, kusurların ayrıntılı düzenlemelerinin de önemli olduğunu göstermiştir [21,22]. Bu çalışmalar ile Grafen sadece polikristalin gücüne dair fikirler vermekle kalmaz, aynı zamanda 2D materyallerin çizgi kusurlarının formlarını ve dağılımı açıklamak için de kullanılabilir [23,24].

Şekil 2.3b)'de MoS₂ üstten görünümü, $\cong 20,6^\circ$ 'lik yanlış yönlenme açısına sahip iki tane trigonal simetri yüzünden biri Mo bakımından zengin olarak “T” ve diğerleri S zengini olarak “L” şeklinde etiketli ters yönde iki çizgi kusur gösterilmiştir. Bu model kullanılarak hesaplanan oluşum enerjisi $\cong 2,50$ eV/Å birimdir ve neredeyse kristaliyle aynıdır ($\cong 2,53$ eV/Å birim). Bu iki enerji arasındaki çok küçük fark, deneysel olarak gözlenen MoS₂'deki çizgi kusurların yüksek yoğunluğunu açıklayabilir. Hesaplanan GB (Grain Baunderies) enerjisi $\cong 0,05$ eV/Å'dır. Bu düşük GB enerjisi yine MoS₂'de kolay oluşumunu ifade eder [25].

Siyah fosforun tek katmanı olan fosfor, büzülmüş bir petek örgüsüne sahiptir. Şu anda, GB yapıları deneysel görüntülemeye hala mevcut değildir. İlk prensip hesaplamaları ile tipik olarak elde edilen bir tane sınır yapısı, Şekil 2.3c)'de gösterilmektedir. İlk prensip hesaplamalarına dayanarak atomik yapı ve termodinamik Fosforen GB'lerin stabilitesi literatürde çalışılmıştır. O Fosforen içindeki GB'lerin, enerjik olarak kararlı oldukları bulunmuştur. Formasyon enerjileri Grafen'inkinden çok daha düşüktür [26,27].

İki boyutlu tabakalı malzemeler oldukça çeşitli özelliklere sahiptir. Örneğin; Grafen yarı metal, black-phosphorus, MoS₂, WSe₂ yarı iletken, boron nitride yalıtkandır. Çeşitli iki boyutlu malzemeleri atomik ölçekte bir araya getirerek eşsiz fiziksel özellikler gösteren hibrit malzemeler oluşturulabilir. Yüzeyi stabil olan 2D malzemeler arasındaki etkileşmelerin genel karakteri van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Kimyasal bağlanmanın olmadığı bu yapılar kristal yapı eşleşmeme gibi problemlerden arındıklarından birçok heteroyapı oluşturulabilir. Başlangıçta amaç 2D-0D örneğin; quantum dots ve 2D-1D örneğin; nanotel, nano-şerit heteroyapıların sağlanmasına yönelikti. Bu çalışmalar sonucunda sıra dışı cihazlar ortaya çıkmıştır: Geniş band aralıklı fotodedektörler, çok hızlı ve kazançlı transistörler, LED'ler... Son zamanlarda ise 2D-2D heteroyapıların oluşturulması konusunda çalışmalar hızlanmıştır. Farklı 2D yapıların birlikte kullanımı yük transferi, excitonlar, fotonlar, fononlar için benzersiz cihaz tasarımlarını mümkün kılmıştır [19].

Çok ince tabakaların kombinasyonlarıyla oluşturulan heteroyapılar, esnek ve transparan optoelektronik aygıtlar örneğin; tunnelling transistör, dikey alan etkili

transistör, güneş pilleri, LED'ler gibi cihazlar, yeni nesil uygulamalar için taban oluşturmaktadır [28].

2D kristal ailesi hem çeşitlilik hem de sayı olarak her geçen gün büyümektedir ve bunun sadece başlangıç olduğu varsayılmaktadır. Neredeyse her yeni üye sahip olduğu eşsiz fiziksel özellikleriyle büyük heyecan uyandırmaktadır. Hibrit yapılarda en ilginç fiziksel özelliklerin aynı yapı içinde oluşturacağı yenilikler, bilimsel alanda en önemli tartışma konularındandır [29,30].

2.1. Tez Çalışmasında Kullanılacak Yöntem veya Teknikler

Doğada keşfedilmeyi bekleyen, iki boyutlu tabaka olmaya aday, çok fazla malzeme bulunmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT); bu aday malzemelerin varlığını ve değerlerini tahmin etmede çok önemli rol oynamaktadır. Örneğin; Grafen DFT yöntemiyle tahmin edilerek deneysel olarak sentezlenmeye çalışılmıştır [31,32]. DFT iki boyutlu malzemelerin boyutlarının azalmasıyla elektronik özelliklerinin nasıl değişeceği ile ilgili çok değerli bilgiler sunmaktadır [33,34].

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 [35]. Atomik ölçekte yapıyı tanımlamak için elektronların ve çekirdeklerin etkileşmelerini gösteren $H\Psi = E\Psi$ Schrödinger dalga denkleminde Hamiltonyen;

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (2.1)$$

Burada 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 uygulamada, elektron ve çekirdek sayısı çok olduğu için, 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. Elektronlar çevrelerindeki değişikliklere çekirdeklerden daha hızlı yanıt verdiği için, denklemi

çözmek için çekirdeklerin pozisyonları sabit alınabilir. Bu durumda 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 yöntem Born-Oppenheimer yaklaşımı denir.

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.2)$$

Elektronlar için Hamiltonyen;

$$\hat{H}_{\{\vec{R}_{\alpha}\}}^{el} \psi_{n, \{\vec{R}_{\alpha}\}}^{el}(\{\vec{r}_i\}) = E_n^{el} \psi_{n, \{\vec{R}_{\alpha}\}}^{el}(\{\vec{r}_i\}) \quad (2.3)$$

Çekirdekler için Hamiltonyen;

$$V_{XC}[n] \cong V_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (2.4)$$

Elektron için yukarıdaki denklemlerle sadece H veya H_2^+ gibi tek elektronlu sistemler için tam çözüm bulunabilir. Ana problem; çok karmaşık olan elektron-elektron etkileşmesidir. Bu problem için 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 ve tek elektron sisteminden elde edilen sadece üç koordinata bağlı elektron yoğunluğu fonksiyoneli. 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 türetilen Kohn-Sham denklemleri üzerine kurulmuştur. Hohenberg-Kohn teoremleri:

- Schrödinger dalga denkleminde elde edilen taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli. Buna göre taban durum dalga fonksiyoneli, taban-durum elektron yoğunluğunun birebir 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 gerçek elektron yoğunluğudur.

Doğru fonksiyoneli bulmak için tek elektron dalga fonksiyonları kullanılabilir.

$$n(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.5)$$

$n(r)$ elektron yoğunluğu; elektronlar tarafından işgal edilen bütün bireysel dalga fonksiyonları üzerinden alınır. Enerji fonksiyoneli iki kısma ayrılmıştır, basit formda yazılabilen tüm terimler E_{known} ve geriye kalan her şey ise E_{XC} ile simgelenmiştir.

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r \\ & + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Sırasıyla elektronların kinetik enerjileri, elektron-çekirdek Coulomb etkileşmesi, elektron-elektron Coulomb etkileşmesi, çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşmesidir. E_{XC} ; bilinen terimleri içermeyen, bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri içeren korelasyon enerjisidir. Doğru elektron yoğunluğunun bulunması için tek-elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setini çözülmelidir. Kohn-Sham denklemleri;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.8)$$

$V(r)$ 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 kısır bir döngü ortaya çıkar. Bunu aşmak için 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.

$$n_{KS}(r) = 2 \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.9)$$

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

Homojen elektron gazı yardımıyla korelasyon terimi türetilir. Homojen elektron gazında $n(r)$ sabittir. Ancak kimyasal bağlarda ve malzeme içinde, elektron yoğunlukları değişkendir.

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^{elektro ngaz} [n(r)] \quad (2.10)$$

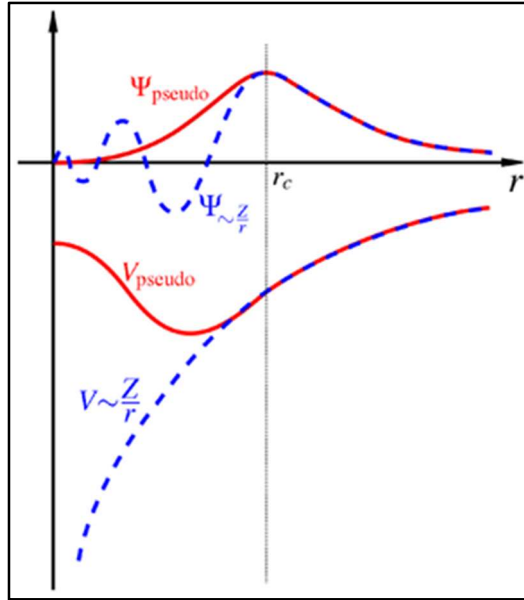
Bu yüzden her noktadaki değiş-tokuş korelasyon potansiyelini o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının, bilinen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak alırız.

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 denkleminde karşılık gelmez.

$$V_{XC}[n] \cong V_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.11)$$

Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA), yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun yerel gradiyentini kullanır. GGA içerisine yerel yük yoğunluğu gradiyenti çeşitli yollarla eklenebileceğinden çok sayıda GGA fonksiyoneli vardır. Örneğin; Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli (PBE),

$$V_{XC}[n] \cong V_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (2.12)$$



Şekil 2.4: Tam dalga fonksiyonu ve pseudo dalga fonksiyonu (üstte) ve gerçek potansiyel ve pseudo potansiyelin (altta) karşılaştırılması.

Şekil 2.4'te hem kor hem de valans elektronlarının çekirdekle etkileşmesi verilmektedir. Fakat kor elektronlarının enerji seviyeleri derinde olduğu için kimyasal olarak bağlanmaya katılmazlar. Ayrıca kor elektronlarının hesaplanması oldukça zordur. Kor elektronlarının temel etkisi nükleer potansiyeli ekranlamaktır. Kor elektronlarının dinamik etkilerinin görmezden gelinerek geri kalan etkileri de efektif bir potansiyelle yer değiştirerek hesap yükü azaltılabilir. Kor elektronlarının etkilerinin efektif potansiyel altında kimyasal bağlanmaya katılan valans elektronlarının üzerine etkimesiyle hesaplamanın yapılmasına psödo potansiyel yaklaşımı denir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi psödo potansiyel ve gerçek potansiyel,

belirli bir kesilim mesafesinden sonra aynı olmalıdır. Böylelikle kor elektronlarının ağır olan hesaplama yükü azaltılır.

Hesaplamalarda SIESTA, OPENMX açık kaynak kodlu DFT paket programları kullanılmıştır. DFT hesaplamaları SIESTA ve OPENMX’de psödo atomik orbital baz fonksiyonları yöntemiyle yapılmıştır.

Yapı optimizasyonu, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) içerisinde SIESTA kodunda gerçekleştirilmiştir [36,37]. Valans elektronları ve çekirdek arasındaki etkileşim, Normu koruyan Troullier-Martins pseudopotansiyeller ile ele alınmaktadır [38]. Dalga fonksiyonları, polarizasyon orbitalleri ile zenginleştirilmiş sayısal bölünmüş tip çift-zeta baz fonksiyonları cinsinden yazılmıştır. Yörüngesel cutoff (kesme) değerleri, 50 meV’lik enerji sıçraması değerine göre belirlenmiştir. Elektron yoğunlukları, noktaları arası mesafe 200 Ry düzlem dalga kesme enerjisine karşılık gelen gerçek uzay örgüsü üzerinde ifade edilmiştir. Tüm simülasyonlarımızdaki elektronik sıcaklık 300 K olarak alınmıştır. Öz uyum döngüleri, yoğunluk matrisindeki değişiklikler ardışık adımlar arasında 10^{-4} ’ten az olana kadar sürdürülmüştür. Eşlenik gradyan yapı optimizasyon adımları, tüm kuvvet bileşenleri 0,04 eV/Å’dan az olana kadar gerçekleştirildi. Yapılarımızdaki spin düzenlemesi, spin polarize yoğunluk fonksiyoneli hesapları ile yapılmıştır.

Simülasyonlarımız, tek şeritleri simüle etmek için dikey doğrultuda örgü sabitinin 8 Å olduğu tetragonal birim hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Şeridin periyodik olmayan doğrultusundaki, şeritler arası mesafe, şeritler arası etkileşimi ortadan kaldırmak için 10 Å’dan daha fazladır. Grafen şeridi açılmış karbon nano tüpler olarak alınmış ve 6x6, 8x0, 8x2 ve 8x4 gibi karbon nano tüplerin adlandırma kuralları kullanılmıştır. Kenarlar hidrojen atomlarıyla sonlandırılmıştır. Oldukça büyük süper hücrelerimizden iki atom çıkarılıp ve elektronik bant yapısı ve spin polarizasyonlarından önce yapı optimize edilmiştir. Şeritlerin periyodik yönü boyunca bitişik kusurlar arasındaki mesafeler 20 Å’dan daha büyüktür. Uzaklaştırılan atomların baz fonksiyonları, kusurun etrafındaki dalga fonksiyonu tasvirini iyileştirmek için yerinde tutulmuştur. Her ne kadar 1D Brillouin bölgelerimiz küçük olsa da SIESTA kodunda uygulanan, Monkhorst-Pack şemasında 4 k-noktası ile örneklendirilmiştir.

3. GRAFEN NANO-ŞERİTLERDE DIVACANCY

Tek bir grafit tabakası olan Grafen, cihaz uygulamaları için umut verici fiziksel özelliklere sahiptir [39,40]. Grafen'in sentezi sıklıkla Grafen şeritlerine yol açar ve nano elektronikte çeşitli uygulamalarla günümüzde kullanılmaktadır [41-45]. Grafit sistemlerinde, nokta kusurları yüksek oluşum enerjilerine sahiptir, dolayısıyla büyük konsantrasyonlarda meydana gelmesi beklenmez [46]. Bununla birlikte Grafen'deki kusurlar, yüksek radyasyon ortamlarında grafitik sistemler sıklıkla kullanıldığı için kusur fiziğinde merkezi bir konu olmuştur [47-49]. Grafen'e bağlı sistemlerdeki kusurların doğrudan gözlemi raporlaştırılmıştır [50]. Kusurlar, mekanik özellikleri zayıflamasına rağmen Grafen şeritlerde, karbon sistemlerindeki manyetizma gibi yeni fiziksel özelliklere yol açabilir [51-54].

Kusurlar kaçınılmaz olduğundan, Grafen şeritlerdeki sonuçları son çalışmalara konu olmuştur [8,9,55,56]. Grafen nano-şeritlerde kusurların; termal iletkenlik, titreşim özellikleri, termoelektrik özellikler, elektronik transport ve spin polarize taşınım üzerindeki rolü rapor edilmiştir [57-69]. Grafen'den sonra Grafen temelli transistörün keşfi çok uzun sürmemiştir [42,70]. Grafen şerit transistörleri ve Grafen şerit ek transistörü (GNR-FET) üzerindeki kusurların sonuçları yakın zamanda araştırılmıştır [71-75].

Grafen'deki en basit nokta kusur olan tek boşluk (monovacancy =MV), yeniden yapılanmadan sonra sallanan bir bağa sahiptir [51,76]. Bu nedenle MV yüksek düzeyde reaktiftir ve kolayca giderilebilir. Grafen'de nokta kusurlarının orta derecede göç engelleri olduğu için MV'lerin bir araya gelmesi ve iki boşluk (divacancy=DV) oluşturması daha olasıdır [77]. Grafitik sistemdeki DV'nin, sarkan bir bağ içermeyişi ve daha düşük formasyon enerjilerine sahip oluşu nedeniyle, MV yerine kullanımını Grafen için daha uygun kılar [77,78]. DV'nin kimyasal olarak daha az reaktif olması beklenir ki bu durum da ortadan kaldırılmasını zorlaştırır. Bir Grafen şeridinde, en büyük ve kaçınılmaz kusur aslında kenardır. Kenar durumlarının cihaz uygulamalarında kullanılması önerilir [42,79,80]. Burada DV'nin kenara doğru hareket edebileceğini ve şeridi daha kaba bir kenar pahasına bırakabileceğini öneriyoruz [80,81].

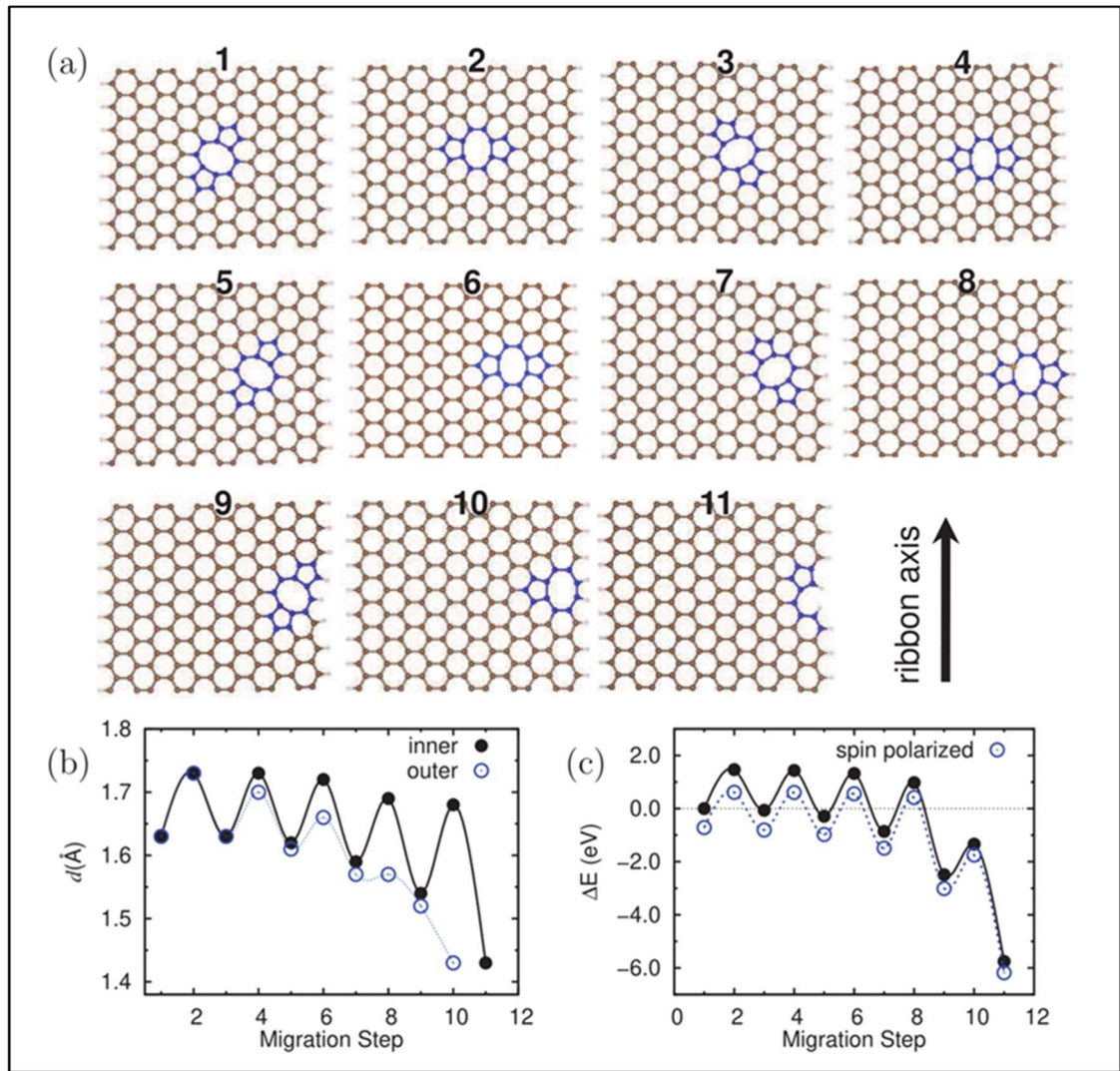
Bu çalışmada 6x6 ile 8x0 kiral ve 8x2 ile 8x4 akiral şeritlerdeki DV'yi araştırmak için yapı optimizasyonu, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları

kullanılmıştır. Grafen şeridi, büyük Grafen tabakalarına göre daha gerçekçidir ve bu nedenle kenarlar kaçınılmazdır. Grafen nano-şerit çalışmalarında, akıral şerit, önceleri çok zor öngörülmüştür [8,9,82-84]. Çalışmalarımızda bu 4 nano-şerit için DV'yi, şerit merkezinden kenara doğru hareket ettirdik ve her pozisyonda tam serbest yapı, toplam enerji ve elektronik yapıyı kullandık. Zikzak kenar morfolojisinin kenardaki spin polarizasyonuna neden olduğunu bulduk. Karşılıklı kenarlardaki farklı spin konfigürasyonlarından başlayarak Grafen şeritlerin olası manyetik yapılarını araştırdık. Kusurlu şeritler, bozulmamış şeritte olduğu gibi, antiferromanyetik çiftli olarak birbirine zıt kenarları tercih eder. DV kenar civarındaysa, kenarın bir tarafındaki spini bozar ve manyetik yapıyı değiştirir. Kirlilik durumları, Fermi seviyesine yakın gözükmekle valans ve iletkenlik bantları ile karışır. Bant boşlukları, kusur yönelimi ve kusurun kenara olan mesafesine göre değişir.

3.1. 6x6 Grafen Nano-Şeridin Yapısı ve Enerjetliği

6x6 Grafen şeridindeki kenarlara doğru yeniden yapılandırılmış DV ve geçiş aşamaları Şekil 3.1a)'da top-sopa modelleri olarak tasvir edilmiştir. Kusurlu alan ve sonuçta ortaya çıkan 5-8-5 motifi maviyle vurgulanır. Her modelin üstünde renk ve adım numaraları belirtilir. Step 1'de kusur şeridin merkezindedir. Her adım, önceki adımların boş atomlarının komşu atom çiftlerinin çıkarılmasıyla elde edilir. DV kenara doğru hareket ederken, konumu 4 adımlık bir periyotla tekrar eden desen ile değişiklik gösterir. Çift numaralandırılmış adımlar, Şekil 3.1a)'da dikey okla gösterilen şerit eksenine paraleldir. Kusurlar, süper hücrenin örgü sabiti olan $19,95 \text{ Å}$ 'lık bir kusur ayırımıyla birlikte şerit eksen boyuna periyodiktir. Kusur yönelimini, yeni bağın şerit eksenine göre oryantasyonu şeklinde tanımlanmıştır. Paralel DV yönelimi, şerit eksen boyuna gerilmeye neden olur. Tek numaralı adımlar eksene açıktır ve dolayısıyla gerilim, eksen katkısına sahiptir. Şekil 3.1a)'da resmedildiği gibi DV, 11 adımda nano-şerit dışına itilir. 6x6 Grafen şeridin kenarları bir zikzak oluşturur. Zikzak deseni bir şerit kenarında meydana geldiğinde, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi spin polarizasyonu, kısmen eşlenmemiş pi elektronları nedeniyle oluşur. Bu nedenle spin polarize hesaplamalar yapılır. Step 9'dan başlayarak kusurlu bölge kenara dokunur ve zikzak kenar deseni bozulur.

Yeni bağların uzunluğu, DV için temel yapısal parametrelerdir. Daha küçük bağ uzunlukları, daha kararlı yapıları ve daha iyi iyileşmiş kusurları gösterir. Şekil 3.1b)'de gösterilen hesapladığımız değerler, yeniden yapılanma kusur oryantasyonuna ve gelişen kenar yaklaşımına bağlıdır. Yeniden oluşan DV iki yeni bağ içerir. İçten etiketli Şekil 3.1b)'deki katı noktalar, merkeze daha yakın olan bağ (inner) içindir ve daireler kenara daha yakın olan dıştan bağ (outer) içindir. Step 1, 2 ve 3'te kusur kenardan uzak olduğu için her iki bağ da aynı değere sahiptir.



Şekil 3.1: a) 6x6 Grafen nano-şeritte bir DV'nin kenara doğru göç aşamaları. 5-8-5 rekonstrüksiyon (yeniden yapılanma) bölgesi mavi renk ile ayırt edilir. Tamamen optimize edilmiş yapılar tasvir edilmiştir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) kusurun a)'da gösterilen adımlarla kenara doğru hareketi sırasındaki toplam enerji değişimi ΔE .

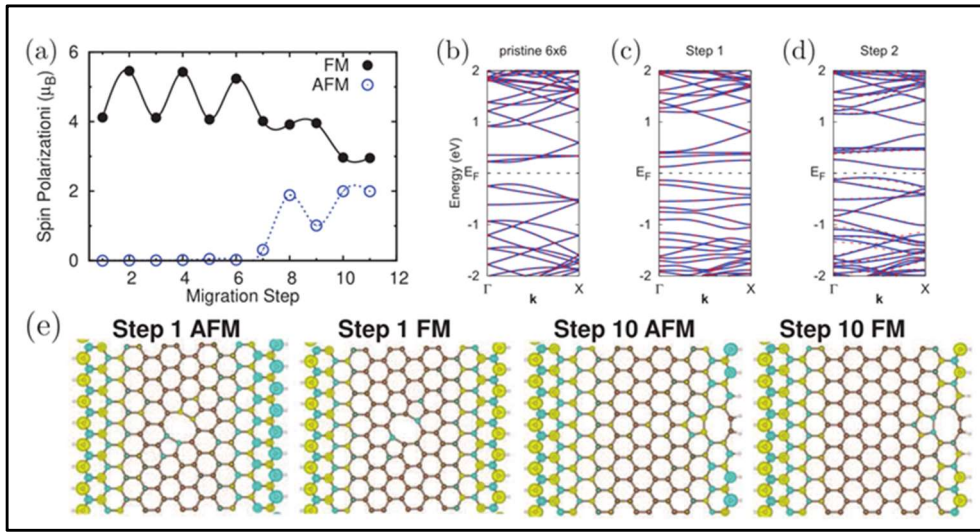
Çift numaralandırılmış adımlar eksene paraleldir ve daha zayıf bağları gösteren daha yüksek bağ uzunluklarına sahiptir. Eksenle açı yapan tek sayılı adımlardaki bağlar, bunlara göre daha küçüktür. Bağ uzunluğu kenara yaklaştıkça küçülmekte, bu da kenara yakın yeniden yapılanmaların daha güçlü olduğunu desteklemektedir. Kusurun yapısı, boşluk kapanmasına izin vermek için yeni bağ oluşumu ve gerilme enerjisi gibi iki rakip etki tarafından yönetilmektedir. Bu sert grafitik bölgelerin gerektirdiği gerilme, şerit ekseni boyunca yüksektir. Dikey yöndeki gerilim daha az enerji gerektiren kenar bükme ile rahatlar. Kusur tüp ekseniyle açı yaptığında bağlar daha kısa ve dolayısıyla daha güçlüdür. Yeniden yapılanma, yapısal boşlukları kapatmak için komşu grafit bölgelerinin iş birliğini gerektirmektedir. Kenara yaklaşırken daha küçük grafitik bölümün gerilmesi gerekmektedir. Bu nedenle dışsal bağların uzunluğu daha küçüktür. Ayrıca her iki bağ da kenara yaklaştıkça kısalmır.

Bu etkiler toplam enerjiye yansıtılmalıdır. Kusurun kenara hareketleriyle enerjinin değişimi Şekil 3.1c)'de sunulmuştur. Burada, kutuplaşmamış spine sahip Step 1, referans olarak alınmıştır. Zikzak kenarlar, spin polarize sistemleri uyardığından spin polarizasyon enerji değerleri boş daireler ile gösterilir. Bağ uzunluğundaki verilerimizden beklendiği gibi, paralel yönelimlerde, şerit ekseni boyunca olan yeni bağda gerilim yüksek olduğundan yaklaşık 1,5 eV daha yüksek enerjilere sahiptir. Kusurun göçle kenara doğru taşınması, yaklaşık 5,8 eV kazanç sağlar. Toplam enerji sonuçlarımız, DV kusurlarının, termodinamik sınırdan kenardan kaybolması gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu aynı zamanda bazı uygulamalar için avantaj sağlayan kenar pürüzlülüğüne de katkıda bulunur [80]. Aşağıda elektronik ve manyetik yapının, DV hareket süreci ve bu kenarın pürüzlülüğünün sonuçları ile nasıl değiştirildiği ele alınmıştır.

3.2. 6x6 Grafen Nano-Şeridinde Divacancy'nin Elektronik ve Manyetik Yapısı

6x6 şerit, zikzak kenarlara sahip olduğundan kısmen eşlenmemiş elektronlar nedeniyle her kenar spin polarizasyon kazanır. Grafitik sistemlerde komşu atomlar arasındaki manyetik çiftlenim antiferromanyetik (AFM). Spin polarizasyonu, şeridin iç kısımlarına doğru azalan bir kuvvetle yayılır. İki şerit kenarındaki spin polarizasyonu aynı yöndeysse bu çalışma boyunca kenarlar, ferromanyetik (FM) çiftlenmiş olarak adlandırılmaktadır. Diğer bir olasılık ise, zıt kenar spin

polarizasyonlarına sahip olmaktadır. Böyle bir durumda, sistem sıfır toplam spin ile aşamalı antiferromanyetik spin polarizasyon gösterir ve bu kenarlar antiferromanyetik çiftlenmiş olarak belirtilmektedir. AFM çiftlenmiş kenarların, bozulmamış şeritleri hatırlatarak kusurlu şeritlerde elverişli olduğu görülmektedir. Bu nedenle AFM kenar bağlantısı için elektronik bant yapıları gösterilmektedir. Bununla birlikte, tüm olası kendiliğinden kararlı çözümleri elde etmek için spin polarize olmayan hesaplarımızı hem FM hem de AFM çiftlenmiş başlangıç koşullarıyla gerçekleştirdik.



Şekil 3.2: a) 6x6 Grafen nano-şeritte DV başına toplam spin polarizasyonu, b) Kusursuz 6x6 şerit, c) Step 1 ve d) Step 2'nin elektronik bant yapısı, e) Gerçek uzaydaki spin polarizasyonu, spin yönlerinin eş yüzey rengiyle ayırt edildiği 3D kontur çizimi olarak gösterilir.

AFM çiftlenmiş kenarlı, 6x6 şeridin elektronik bant yapısı Şekil 3.2b)'de gösterilmektedir. Burada Fermi seviyesindeki kenar durumu, spin polarizasyonu nedeniyle kaydırılmakta ve bir boşluk açılmaktadır. Çoğunluk spin bantları katı çizgiler olarak ve azınlık spin bantları kesik çizgiler olarak gösterilmiştir. Net spin sıfır olduğundan çoğunluk ve azınlık grupları dejenere olur. DV'nin elektronik yapısı sırasıyla Step 1 ve 2 için Şekil 3.2c) ve d)'de gösterilmiştir. Bant boşluğunda, Step 1 için yukarı Step 2 için aşağı doğru çalışan bir kusur bandı görülür. Brillouin bölgesi kenarlarında dejenere olan bantlar, kusurlu yapıdaki azalmış simetri nedeniyle bölünmüştür.

Gerçek uzayda spin polarizasyonu hem AFM hem de FM bağlı kenarların gösterildiği Şekil 3.2e) 3D kontur grafik olarak tasvir edilir. Spin yönleri, Şekil 3.2e)'de renkler ile ayırt edilir. Grafen şerit içinde atomik siteler, tersine spin yönleri

ve onlar içinde kademeli bir manyetik düzen oluşturan mükemmel şerit, a ve b siteleri olarak gruplanabilir. Bir DV gerçekleştiğinde yeni bağ, iki özdeş site bitişik olduğundan bir hayal kırıklığına uğrar. Bununla birlikte, Şekil 3.2e)’de sol panellerde resmedilen Step 1’deki spin polarizasyonu hala saf Grafen şeridini anımsatır çünkü 6x6 kusurlu Grafen şeritlerinde manyetik düzen, kenar etkisiyle baskılanır.

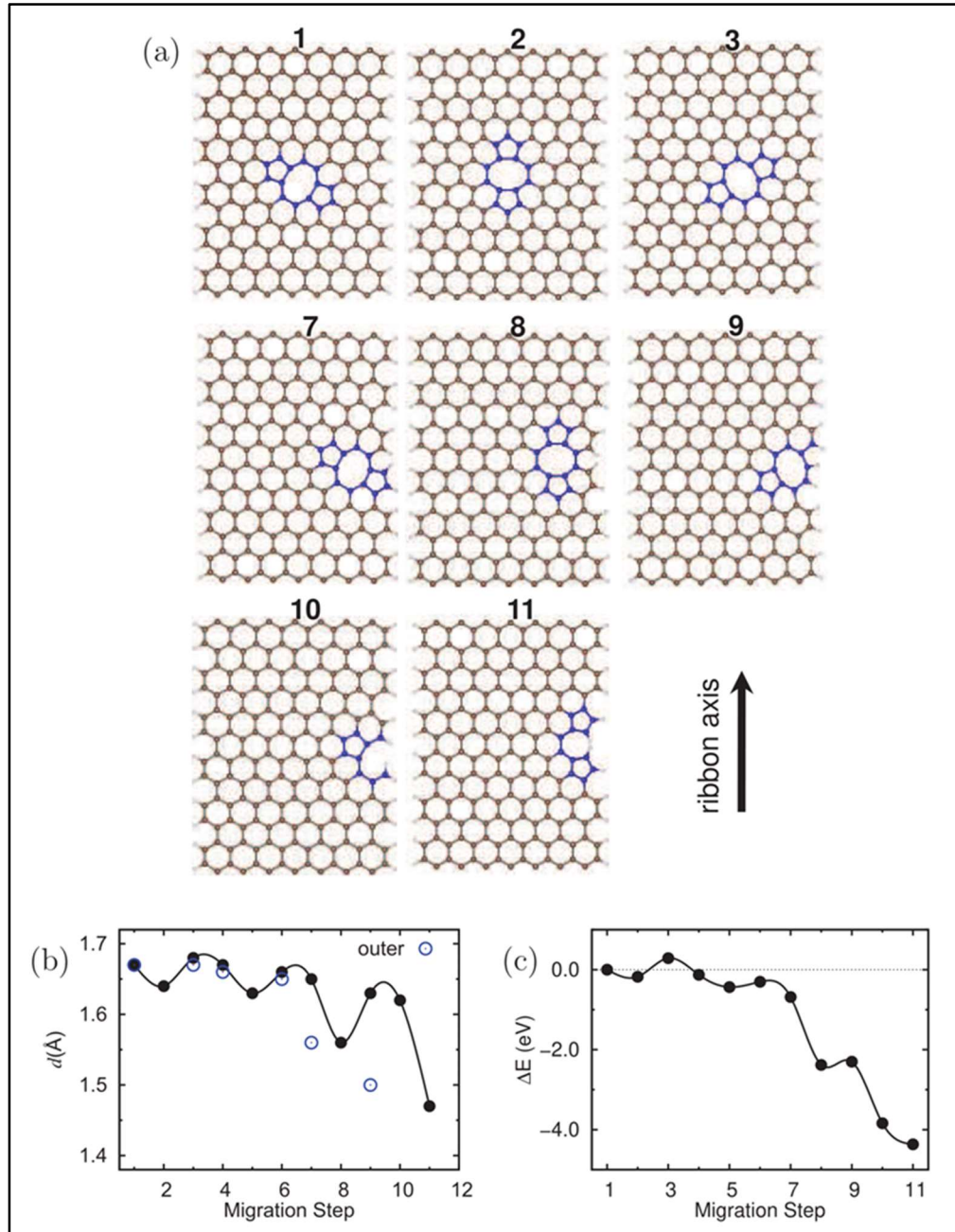
DV kenara taşınırken, simülasyon hücresi başına toplam spin polarizasyonu Şekil 3.2.a)’da gösterilmiştir. Kusur kenardan uzak olduğunda toplam spin polarizasyon sıfırdır. Zıt kenarların katkıları, Step 7’den sonra kusur kenara yakın olduğundan iptal başarısız olur ve kenar manyetizasyonunu etkilemeye başlar. Böyle bir etki Şekil 3.2e)’nin sağ panellerinde resmedilmiştir ki kusurun varlığı bir tarafında spin polarizasyonunu tutarken diğer kenar polarizasyonu azaltır. FM veya AFM çiftli kenarlardan başlayarak kendinden tutarlı çözümler bulunmuştur. Bununla birlikte, AFM bağlı sistemler FM bağlı muadillerinden daha düşük enerjiye sahiptir. DV bir kenara yaklaştıkça sistemler ferromanyetik hale gelir. Kenar yakınındaki bir DV, spin aktarım özelliklerini büyük ölçüde değiştirerek spin polarize bir akıma, şerit merkezindekinden daha olası yol açacaktır.

3.3. 8x0 Nano-Şeridinde Divacancy’nin Yapısı ve Enerjetisi

Koltuk kenarları olan 8x0 nano-şeritte DV’nin yeniden yapılandırılması, Şekil 3.3a)’da tasvir edilmiştir. Burada kusur bölgesi mavi renk ile gösterilir. Grafitik sistemlerde koltuk kenarları spin polarizasyona neden olmaz. 8x0 şeritlerin elektronik yapı hesaplamasında, spin polarize edilmiş kendiliğinden tutarlı çözüm elde edilememiştir. Böylece Şekil 3.3’te spin polarize olmayan hesaplamalar için sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 3.3a)’da şerit eksenini gösteren ok boyunca sistem periyodiktir ve şerit eksenini boyunca örgü sabiti 25,92 Å’dır. Üç olası yönelim vardır ve bu sebeple 5-8-5 deseni kendini 3 adımda tekrarlar. Sadelik olsun diye Step 4, 5 ve 6 gösterilmemiştir.

Yeni bağların uzunlukları Şekil 3.3b)’de gösterilmektedir ve kenara daha yakın olan bağ, dış bağ olarak etiketlenir. 2, 5, 8 ve 11. Stepler için şerit eksenine dik olan, yeni bağın yönünden dolayı daha küçük gerilimli enerji katkıları ve daha küçük bağ uzunluklarına sahip yapılar beklenmektedir. Bu dört yapıda, her iki bağ da kenara eşit

mesafede ve böylece uzunluk olarak eşittir. Bu nedenle, bu dört adım için dış etiketli veri noktaları Şekil 3.3.b)'de temin edilmemiştir.



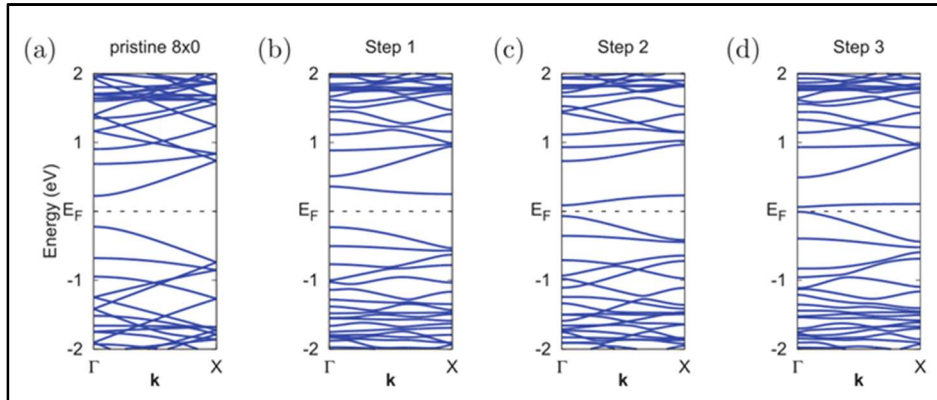
Şekil 3.3: a) 8x0 Grafen nano-şeridindeki bir DV'nin kusurunun göç aşamaları, 5-8-5 rekonstrüksiyonu mavi renk ile gösterilir. Yapılar tamamen rahatlatılmıştır. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .

Merkezde başlayan kusur 12 adımda şeridi terk eder. Kusur şerit merkezine yakın olduğunda, her iki bağ neredeyse aynı bağ uzunluğuna sahiptir. Kenara yaklaşıldığında, bağlar küçülür ve bu nedenle daha güçlü hale gelir. Gerilim, uygun

oryantasyon ve kenara yakınlıkla azalır. Karşılaştırılabilir yönelimler için bağ uzunluklarının, 6x6 şerit için elde edilen değerlere çok benzediği görülmektedir. Aynı trendler, Şekil 3.3c)'de gösterilen enerjetik için de gözlenmiştir. DV'nin kenara hareketi 4,3 eV avantajlıdır ki bu 6x6 şeritten daha küçüktür. Çünkü 6x6 şeritte bir beşgen kalırken, 8x0 şeritte iki tane kalır. Beşgenler altıgenlerden daha az kararlıdır. Step 11'in kenarı, daha düşük toplam enerji vermek için yeniden yapılandırılabilir. Ancak bu çalışmanın kapsamı kusurların göç etmesi ile sınırlandırılmıştır.

3.4. 8x0 Nano-şeritte Divacancy'nin Elektronik Yapısı

Şekil 3.4a)'da sunulan bozulmamış 8x0 Grafen şeridin elektronik yapısı, bir bant boşluğuna (band gap) sahiptir. Diğer kiralitelerin aksine, Fermi seviyesinin yakınında bant olmadığı için kenar durumu geliştirilmiyor. Bu yüzden şeridin koltuk kenarı, polarize değildir. Spin polarize kendiliğinden kararlı çözümler bulma girişimlerimiz, kusurlu şeritler için başarısız olmuştur. Şekil 3.4'teki elektronik bant yapıları, spin polarize olmayan hesaplamalardan kaynaklanır. DV, bozulmamış şeridin yasak bandında yeni bantlar sunuyor ve bu bantın yeri, DV'nin oryantasyonuna bağlıdır.

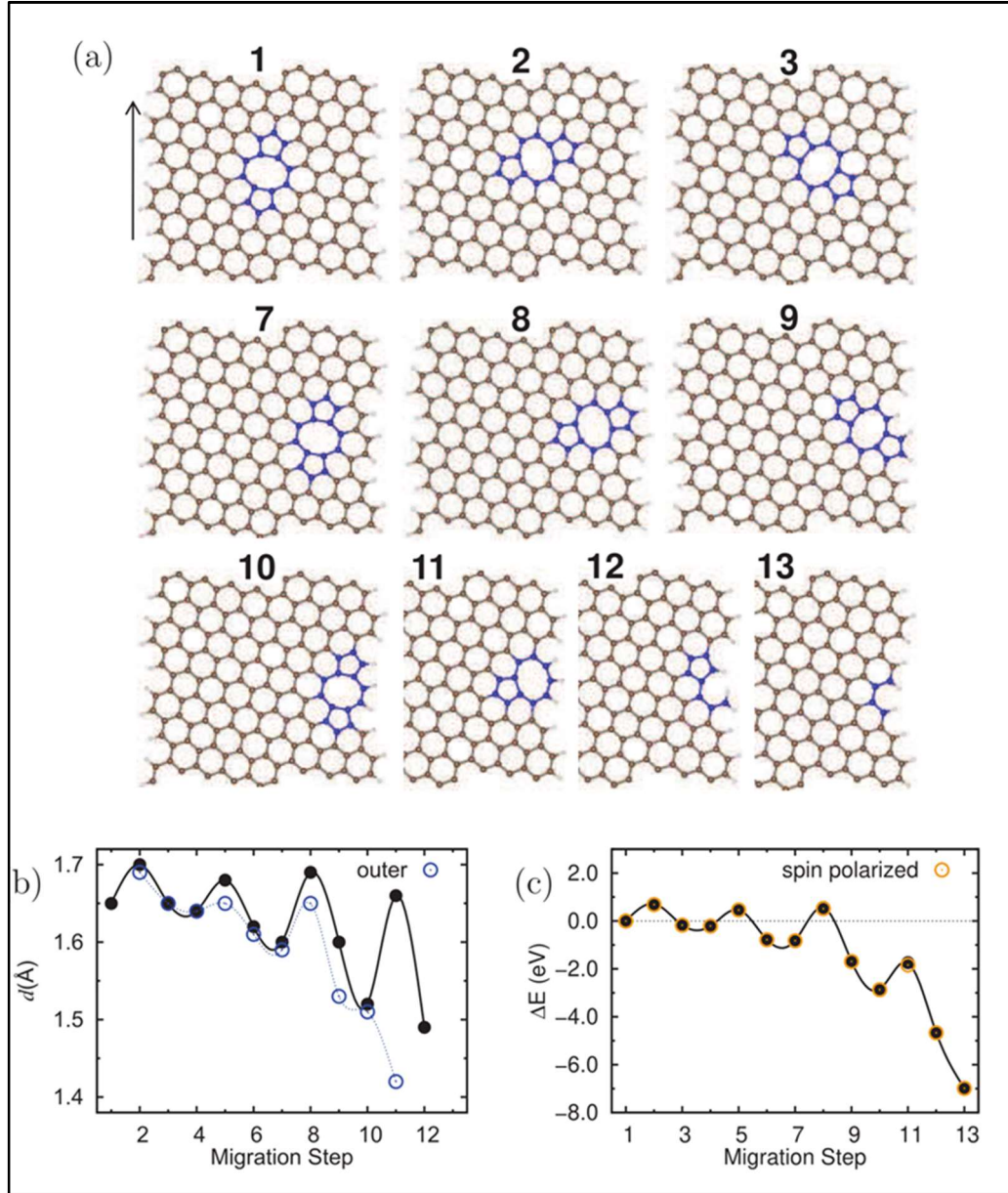


Şekil 3.4: a) Kusursuz 8x0 Grafen, b) Step 1, c) Step 2 ve d) Step 3'ün elektronik bant yapısı.

Şekil 3.3a)'da gösterilen 3 olası oryantasyon vardır ve Step 1, 2 ve 3'e karşılık gelen bant yapıları sırasıyla Şekil 3.4b), c) ve d)'de gösterilmektedir. Bozulmamış şerit içinde, mükemmel öteleme simetrisinden dolayı mükemmel katlanan bantlar var. DV'nin başlangıcı öteleme simetrisini bozar ve bölge sınırlarında dejenerasyonları

ortadan kaldırır. E_F yakınlardaki bantlar, yerleştirilmiş kenar durumlarından kaynaklanan katkılar yüzünden düzleşir.

3.5. 8x2 Nano-Şeritte DV'nin Yapısı ve Enerjetği



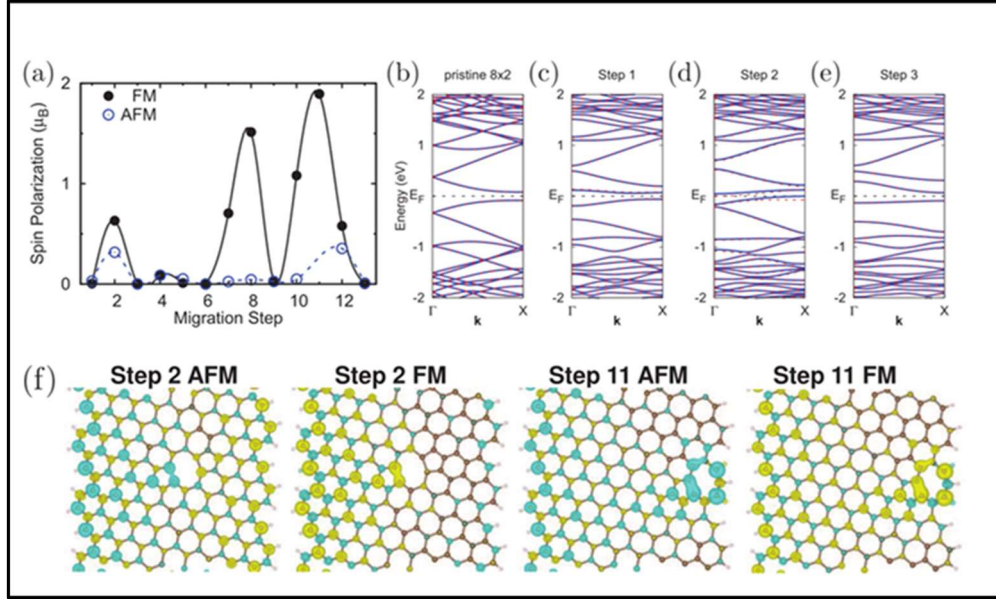
Şekil 3.5: a) 8x2 Grafen nano-şeridindeki bir DV kusurunun göç aşamaları, 5-8-5 yeniden yapılanma mavi renk ile gösterilir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .

8x2 Grafen şeridin göç adımları, Şekil 3.5a)'da kusurlu bölge mavi renkle vurgulanarak gösterilmiştir. Şerit, bir 8x2 nano tüp açılarak elde edilmiştir. Şekil

3.5a)'daki bir ok ile gösterilen şerit eksenini, tüp eksenini ile aynıdır. Kusurlu 8x2 şerit hesaplarımızda örgü sabiti 19,79 Å'dır. DV, her 3 adımında aynı konfigürasyona ulaşır ve Şekil 3.5a)'da gösterildiği gibi 13 adımda, şerit kenarından ayrılır. Orada DV için 3 oryantasyon var. Yeni bağlar, bağ hattı boyunca zorlanmaya yol açmaktadır. Eğer bu çizgi kenarlara kısa bir yer değiştirmeye değerse, kenarlar daha esnek olduğundan gerilim etkili bir şekilde giderilir. Yeni bağdan kenara olan uzaklık, esas olarak kusurun yönüne ve kenarlarına göre konumuna bağlı olan gerilmiş grafit parçanın uzunluğudur. Bu beklentiye dayanarak yeni bağda, Step 1'de, Step 2'den daha az gerilme olmalıdır. Gergin bağların daha büyük uzunlukları vardır. Şekil 3.5b) yeni bağların uzunluğu sunulmuştur. Kenara yakın olan bağın belirtildiği yer boş daireler ile işaret edilirken diğer veri noktaları katı noktalar ile gösterilir. Bağ uzunlukları, DV'nin yönelimi 3 adımlık periyotlarla tekrarlandığından 3 alternatiflidir. Kusur kenara yaklaştıkça yeni bağlardaki gerilme azalır. Böylece bağ uzunlukları Şekil 3.5b)'de gösterildiği üzere bozulmamış Grafen değerine yaklaşır.

Şekil 3.5c)'de, DV kenara taşınırken, mevcut enerji değişimi için Step 1'i referans enerjisi olarak kullanılmıştır. 8x2 kenarları, spin polarizasyonunu indükleyen kısa zikzak kısımlarına sahiptir. Zikzak segmentleri sürekli olmadığından spin polarizasyonu toplam enerji üzerinde önemli etkiler yaratmaz. Yine de spin polarize hesaplarımızdan elde edilen enerji verileri, Şekil 3.5c)'de temel olarak boş daireler ile gösterilmiştir ve spin polarize edilmemiş hesaplamalarımızdan elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. DV kenar civarında olduğunda, toplam enerji önemli ölçüde azalırken enerji değişiminde 3 adımlık bir temel periyodiklik vardır. DV'nin bir kenara doğru taşınması 7 eV ile desteklenmektedir. DV eliminasyonunun enerji avantajı, 6x6 ve 8x0 sonuçlarımızdan daha yüksektir. Yapının son adımı Step 13'te, hiç pentagon kalmamıştır. Son yapılarında, 8x0 şeritte 2 pentagon, 6x6 şeritte 1 pentagon olduğunu hatırlayın. Step 1'den son adıma giderken enerji kazancı yapıda kalan pentagon sayısı ile ilişkilidir. Hiç pentagon içermeyen kenar yapısı, enerjik olarak en iyisidir.

3.6. 8x2 Şeritte Divacancy'nin Elektronik ve Manyetik Yapısı



Şekil 3.6: a) 8x2 şeridindeki her bir DV başına toplam spin polarizasyonu, b) kusursuz 8x2 şeridin, c) Step 1, d) Step 2 ve e) Step 3'ün elektronik bant yapısı ve f) spin konturlarının eş yüzey rengi ile ayırt edildiği, gerçek uzaydaki 3D kontur parselleri olarak gösterilen spin polarizasyonu.

Fermi yakınındaki şeritlerin elektronik yapısı, kenar şekli tarafından yönetilir. Zikzak deseni kenarda olduğunda, kısmen eşleştirilmemiş elektronlar sonucunda Fermi yakınında düz bantlar oluşur. Bu düz bantlar, Grafen şeritlerde spin polarizasyona yol açar [85]. Bu kenar durumları, 3 veya daha fazla zikzak çıkıntılar bitişik olduğunda gelişmeye başlar. 8x2 şeridin kenarları, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi küçük zikzak parçalarına sahiptir. Kenar durumları, Şekil 3.6b)'de sunulan 8x2 şeridin elektronik yapısında, düz bant oluşturmak için yeterince güçlü değildir. Bununla birlikte, Brillouin bölgesinin X noktasına yakın valans ve iletkenlik bantları düzleşmesi, spin polarize kenarların ihtimalini gösterir. FM ve AFM çiftli kenarlardan başlayarak spin polarize hesaplamalar yapılmıştır. FM çiftli kenarlar için kendiliğinden tutarlı bir çözüm bulunmuştur. Ancak, AFM düzenli manyetik yapı mümkündür. Spin yoğunluğu değerleri, kenarlarda spin polarizasyonunun zayıf eğilimi nedeniyle, 6x6 şeridinkinden 3 kat daha azdır. Şekil 3.6'da AFM çiftli sistemlerin elektronik yapıları gösterilir ve azınlık spin öz değerleri kesikli çizgilerle ayırt edilir. Çoğunluk ve azınlık spin bantları dejeneredir.

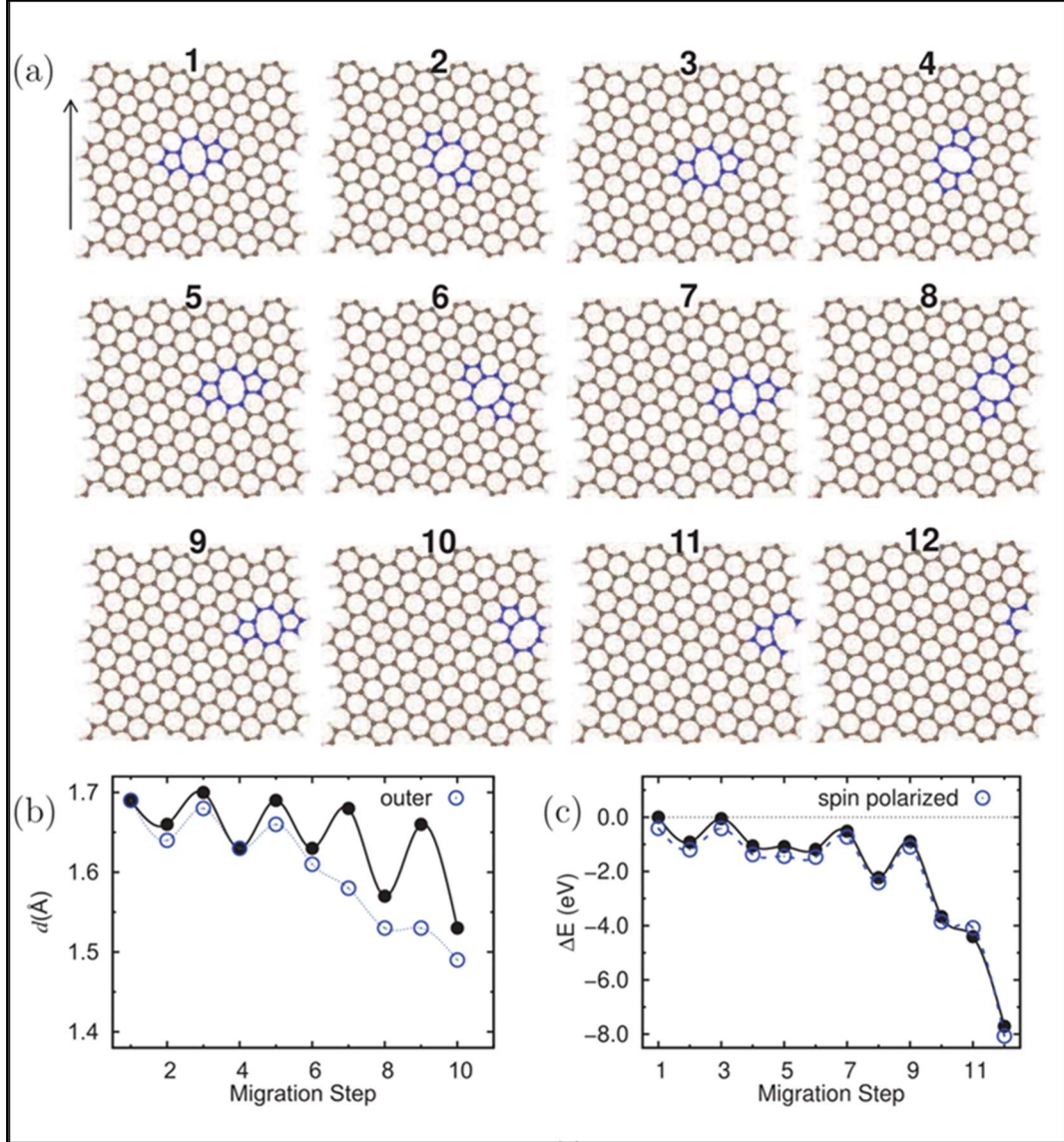
Farklı yönelimlere sahip olan DV'lerin elektronik bant yapıları, 1, 2 ve 3 Stepleri için sırasıyla, Şekil 3.6c), d) ve e)'de gösterilmiştir. Yaygın beklenti, Fermi yakınında kusur bandının ortaya çıkmasıdır. Kusur bandı, E_F yakınındaki bantların şekil değiştirmesiyle görünen valans ve iletkenlik bantları ile karışır. Orijinal valans ve iletkenlik bantları Fermi'den uzağa itilir.

Kusurlu 8x2 şeridi için spin polarizasyon modeli, baskın bir kenar manyetizasyonuna sahip olmadığından daha karmaşıktır. Şekil 3.6a)'da sunulan, FM ve AFM başlangıç koşullarından elde edilen toplam spin polarizasyon değerleri, bu karmaşıklıkla yansıtmaktadır. FM başlangıç koşullarının Şekil 3.6a)'daki Step 11'de gösterildiği gibi, genellikle aynı AFM çiftleşmesine yol açtığı gözlemlenir. Her ne kadar farklı başlangıç spin konfigürasyonları verilmişse de aynı manyetik düzen ile sonuçlanır. Bu nedenle, Şekil 3.6a)'daki Step 11 için AFM veri noktası eksiktir. Ek olarak birçok adım için aynı toplam spin polarizasyon değerleri elde edilir ve böylece FM ve AFM veri noktaları Şekil 3.6a)'da çakışır. Bu, 3D kontur parselleri olarak gösterilen AFM ve FM etiketli manyetik yapıların benzer olduğu, Şekil 3.6f)'de Step 2 için gösterilmiştir. Kusurun, 8x2 şeridin sol ve sağ tarafları arasındaki manyetik çiftlenimde aktif rol oynadığını unutmayın. Kusurlu bölgedeki gergin yeni bağ, önemli bir spin polarizasyon kazanır. Sistemde karşılıklı kenarlar zıt yönlerde sahip bir spin polarizasyon vardır ki, bu şekilde AFM çiftli olarak adlandırılmaktadır. Kusur kenara doğru ilerlerken manyetik yapıya daha fazla karışır ve Şekil 3.6'da FM ve AFM sonuçları, Step 6'dan sonra farklılaşmaya başlar. Spin polarizasyonu, zikzak parçaları tarafından kenarda başlatılır ancak son manyetik yapı, kusurlu bölgenin etrafındaki yerel spin polarizasyonu ile belirlenir.

3.7. 8x4 Şeritte DV'nin Yapısı ve Enerjeliği

8x4 şeridindeki yeniden yapılanmış DV ve onun kenara doğru geçiş adımları, tamamen durulmuş yapıların tasviri Şekil 3.7a)'da gösterilmiştir. Şekil 3.7a)'daki ok, örgü sabitinin 22,86 Å periyodikliğine sahip olduğu şerit eksenini temsil eder. Mavi renk, 4 adımda geri kazanılan kusurlu bölgeyi gösterir. Tek sayılı durumlar, şerit eksenine neredeyse paralel olan yeni bağ hattına sahipken çift sayılı adımlar daha büyük açıdadır. Bu nedenle tek sayılı adımların, DV'yi telafi etmek için daha uzun gerilmiş yeni bağlara sahip olmasını bekleriz. Çift sayılı kusurlar, yeni bağın yönü olan

gerilme yönü küçük bir mesafede kenara temas ettiğinden, kenarın esnekliğinden yararlanarak gerginliği azaltabilir. 8x4 şeridimizin merkezindeki bir DV, Şekil 3.7a)'da gösterildiği gibi 12 adımda elimine edilir.



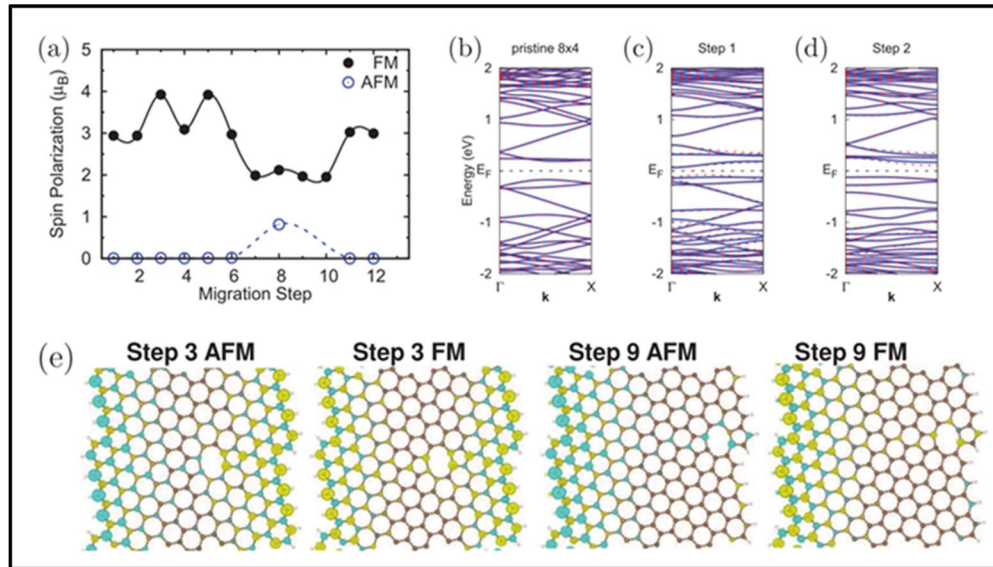
Şekil 3.7: a) 8x4 Grafen nano-şeridindeki bir DV kusurunun göç adımları, 5-8-5 yeniden yapılanma mavi renk ile gösterilir. b) Yeni bağların uzunluğu ve c) toplam enerji değişimi ΔE .

Şekil 3.7b)'deki bağ uzunlukları daha fazla gerilmiş, tek sayılı adımlar için daha uzundur. Kusur kenarına yaklaştığında, kenarın esnekliğinden faydalanır ve daha kısa bağ uzunlukları mümkün olur. Kusurun yeniden yapılanma gücü, kenara yaklaşırken gelişir. Şekil 3.7b)'de kenara daha yakın olan bağ, dış bağ değerleri daha düşük olduğundan karşıtından daha kısadır. DV oryantasyonunun etkisi, Şekil 3.7b)'de

dalgalı modele yansır. Step 11’de, desen 5-8-5 kusurundan uzaktır ve DV, Şekil 3.7b)’de hiçbir bağ uzunluğu verisinin temin edilmediği Step 12’de tamamen atılır.

DV’lerin merkezden kenara hareket ettirilmesi sonucu oluşan enerji değişimi ΔE , Şekil 3.7c)’de gösterilmektedir, burada boş daireler, spin polarize hesaplarımızdan gelmektedir. Kenarlardaki zikzak deseni, spin polarizasyonunu artırır, ancak toplam enerji üzerindeki etkisi çok azdır. Merkezi bir DV’yi 12 adımda şeridin dışına çıkarmak, yaklaşık 7,7 eV’lik bir enerji kazancına yol açar. Son yapı, Step 12, pentagon içermez ve dolayısıyla enerji kazancı 8x2 şeridininkine karşılaştırılabilir.

3.8. 8x4 Şeritte DV’nin Elektronik ve Manyetik Yapısı



Şekil 3.8: a) 8x4 şeridindeki her DV başına toplam spin polarizasyonu, b) kusur içermeyen 8x4 şerit, c) Step 1, ve d) Step 2’nin elektronik bant yapısı ve e) Gerçek uzaydaki 3D kontur parselleri olarak gösterilen spin polarizasyonu, ki burada spin yönleri eş yüzey rengiyle ayırt edilir.

8x4 Grafen şeridin spin polarize olmayan elektronik yapısı, E_F ’de düz bir bant içerir. Bu, kenar kaynaklı düz bant, spin polarizasyona yol açar. Simülasyonumuzda, bozulmamış şerittin 2 birim hücresi vardır. Her kenarda, iki adet görece uzun zikzak parçaları vardır. 8x4 nano-şeritte, kenarların zikzak kısımlarının manyetik düzenin kaynağı olduğu görülmektedir. Zıt kenarlar arasında farklı manyetik çiftlenimlerle uyum döngüleri başlatılmıştır. FM veya AFM çiftlenmiş kenarların elektronik yapılarını elde edilmiştir. AFM çiftli kenarların daha düşük enerjilerle sonuçlandığı

bulunduğundan Şekil 3.8’de, AFM çiftli kenarları olan şeritler için bant yapılarını göstermeye karar verilmiştir. Azınlık spin bantları kesikli çizgilerle ayırt edilir.

Şekil 3.8b)’deki, kusursuz 8x4 şeridinin spin polarize elektronik yapısında, düz bant ayrılır ve bir bant aralığı belirir. Düz bantlar, hem valans hem de iletkenlik bantlarında düşük dağılım bantları olarak hala fark edilir. 8x4 şeridindeki DV, sırasıyla Step 1 ve 2 için, Şekil 3.8c) ve d)’de gösterildiği gibi boşlukta bir kirlilik bandı oluşturur. Step 1’de, gerilme ve yeni bağlar, şerit eksenine paraleldir ve bu nedenle valans ve iletkenlik bantları ile karıştırılır. Orada kusur bandı, midgap durumu olarak görev yapar. Step 2’de kusur durumu, Gamma-X momentum doğrultusu boyunca bileşene sahiptir ve esas olarak iletkenlik ve valans bantlarıyla karışır. Fermi’nin yakınındaki yeni elektronik yapının ve yeni boşluk değerinin (gap value) kusur oryantasyonu (yönelimi) ile yakından ilişkili olduğunu görüyoruz.

Kusurlu 8x4 şeridin manyetik yapısı, Şekil 3.8e)’nin sol panellerinde Step 3 için gösterilen FM veya AFM çiftli kenarlara sahip olabilir. Kusurlu bölgenin, spin polarizasyonuna küçük bir katkısı vardır. Kenarın spin polarizasyonlarındaki rolü, Step 6’dan sonra kusur kenara yaklaştığında görülmektedir. Step 7, 9 ve 10, AFM çiftli kenarlara sahip değildir ve Step 8, ferrimanyetiktir. Kenar spin polarizasyonu üzerinde kusurun etkisi, Step 9 için Şekil 3.8e)’deki sağ panellerde gösterilmektedir. Kusur kenara ulaştığında kenar spinlerini söndürür ve spinler sadece diğer kenarda kalır. Düzenli AFM ve FM davranışları, kusurun şeridin dışına atıldığı Step 11 ve 12’de iyileşir.

Grafen şeritleri açılmış karbon nanotüpler olarak modelliyoruz ve Grafen şeritlerini göstermek için nanotüpün kiralitesini kullanıyoruz. Dört farklı kiralite düşündük: 6x6, 8x0, 8x2 ve 8x4. Bu kiraliteler, simülasyonlarımızda hesaplanabilir olan yeterince geniş şeritlere sahip olacak şekilde seçilmiştir. Açılmış akiral nanotüplerin tek komşuya sahip atomları, son derece kararsız oldukları için çıkarılmıştır. Grafen şeritlerde, doymamış bağlar H atomlarıyla sonlandırılmıştır. Şeridin periyodik yönü, açılmış nanotüpün eksenine aynıdır.

Bir süper hücrede tek bir DV, iki komşu atomun çıkarılmasıyla yaratılmıştır. Süper hücreler, kusurlar arası etkileşmeyi en aza indirecek 20 Å’dan daha uzun alınmıştır. Göç eden DV kusurları simüle etmek için merkezden şerit kenarına kadar farklı yerlerde oluşturulmuştur. Atomik yapılar, elektronik ve manyetik yapıları araştırılmadan önce tamamen optimize edilmiştir. DV’lerin kenara göç etme eğilimi olup olmadığını belirlemek için yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları

kullanılmıştır. Grafen şeridindeki en büyük kusur, kenardır. Bir anlamda, bir DV, göç yoluyla kenara kaydığında, daha büyük bir kusura katılır.

Şekil 3.1, 3.3, 3.5 ve 3.7’de gösterildiği gibi bir DV 5-8-5 konfigürasyonuna yol açan iki bağın oluşmasıyla yeniden yapılanır. Bu iki yeni bağ, daha uzundur ve dolayısıyla normal sp^2 bağlarından daha zayıftır. Komşu bölgelerdeki stresi gidermek için kusurlu bölgeyi tamir eden bu yeni bağların yönü boyunca bir gerilme oluşur. DV’nin yönü yeni bağların şerit eksenine göre yönelimi ile tanımlanır. Şekil 3.1, 3.3, 3.5 ve 3.7’deki oklar, şerit eksenlerini gösterir.

Yeni bağlar, kusurları tamir ederken çevredeki grafitik bölgelerde gerginliğe sebep olur. Yeniden yapılanmanın dayanıklılığı ve yeniden yapılandırılmış DV’nin yapısal parametrelerinin gücü, bağ oluşumu ve gerilme enerjisinden kazanılmış enerjilerin rekabetinin sonucudur. DV’nin yeniden yapılanması geniş alanları etkiler. Gerilme, yeni bağ doğrultusunda, kusurdan uzak bölgeler boyunca yayılır. Bu gerilim doğrultusu DV’nin doğrultusu ile aynıdır. DV’nin yönelimine bağlı olarak kenarların esnekliğinden faydalanmak mümkündür. DV kenara doğru hareket ederken gerilim azalır, yeniden yapılanma daha güçlü olur ve toplam enerji düşer. Kısaca toplam enerji, DV yönelimine ve bundan daha fazla olarak kenardan uzaklığa bağlıdır. DV’nin kenara göç edip yok olması, yaklaşık 7,7 eV enerji kazanımıyla sonuçlanmıştır. Yeni bağ şerit eksenini boyunca olduğunda gerginliği gidermek zorlaşır ve toplam enerji artar. Yeni bağ, şerit eksenine dik olduğunda gerilim, kenarın esnekliği yardımıyla giderilir ve toplam enerji düşer. Termodinamik dengede, DV’nin şerit kenarlarının yakınında oluşması daha olasıdır. Şeritler tavlandığında, kusur göçü yardımıyla DV’leri yok etmek mümkündür. Kusurun bertarafı ile elde edilen enerji kazancı, nihai kenar morfolojisindeki pentagon sayısı ile yakından ilişkilidir.

Zikzak kenarlı Grafen şerit, spin polarizasyonu geliştirir ve kenarlar, antiferromanyetik çiftlenmeyle sonuçlanan zıt yönlerde spin tercih ederler. Tüm kenar zikzak olmamasına rağmen, spin polarizasyonun uyarıldığı görülür. Bu olgu akiral şeritlerde daha baskın gözlemlenir. Tüm kenar zikzak ise spin polarizasyonu güçlüdür ve manyetik yapı esas olarak kenarların polarizasyonu ile belirlenir. Kenarların süreksiz zikzak kısımları olduğunda, spin polarizasyonu çok güçlü değildir ve kusurlu bölge etrafındaki spin polarizasyonu baskın hale gelir. Ek olarak kusur, şeridin zıt kenarları arasındaki manyetik çiftlenimi de değiştirir. DV’nin bir kenara yaklaşması, yanaştığı taraftaki spin polarizasyonunu etkiler ve kusurlu bölge kenara temas etmeye başladığında manyetik yapı çeşitlenir. Kusurun manyetik yapı üzerindeki etkisi, akiral

şeritlerde daha belirgindir. Kenara doğru taşınan DV, bir kenarın spinini bastırırken, antiferromanyetik çiftlenim imkânsız hale gelir. Kusur durumları Fermi seviyesinin yakınında belirir. Bu durumlar, iletkenlik ve valans bantlarıyla hibritleşir. Midgap durumları ve bant aralıklarının modifikasyonu meydana gelir. Kusur seviyesi ile diğer elektron durumları arasındaki hibritleşme derecesi, kusurun oryantasyonuna ve kenardan uzaklığına bağlıdır.

4. GRAFEN NANO-ŞERİTLERDE MONOVACANCY

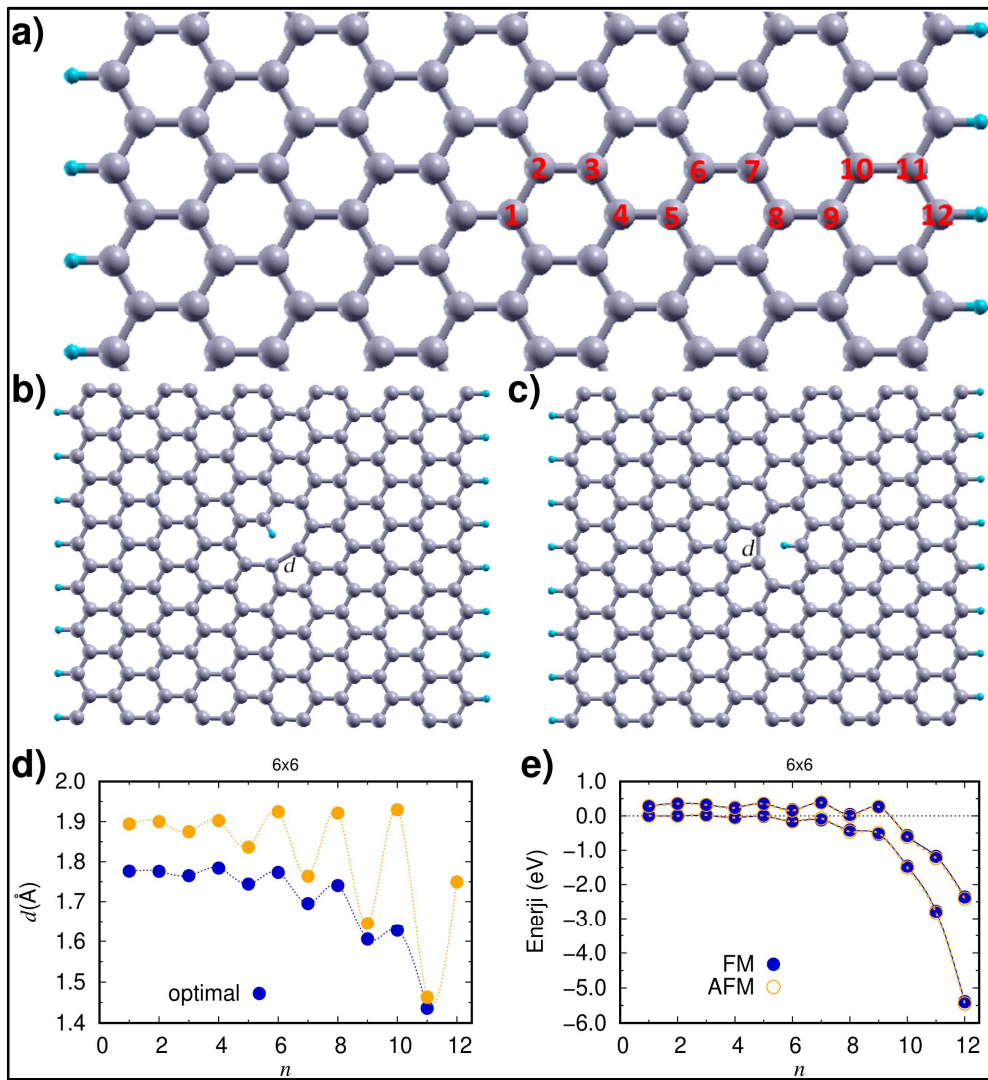
Grafen nano-şeritlerin tek atom kusurlarında (MV), doymamış bağa sahip 3 atomdan ikisi, pentagon oluşturacak şekilde yeni bağ yaparken bir atom açıkta kalır. Bu doymamış bağa sahip atom, sistemin kararlılığı açısından sakıncalıdır. Grafen şeritlerin tek atom kusurları, literatürde ele alınırken şerit kenarları hidrojen ile doyurulmasına rağmen bu doymamış bağ hidrojenlenmeden bırakılmıştır. Kenarların hidrojen ile doyurulabileceği bir ortamda, kusur bölgesindeki düşük koordinasyonlu atomu öylece kalamayacağı düşünülüp literatürden farklı olarak hidrojen ile doyurulmuş tek atom kusurları ele alınmıştır. Tek atom kusuru ile oluşan üç doymamış bağın da hidrojenlenmesi durumunda, bu hidrojenler birbirine çok yakın olacaktır. İki atomun kendi arasında bağ yaptığı, sadece bir atomun hidrojen ile sonlandırıldığı durum daha olasıdır. Bu yüzden sonlandırma için kusur başına 1 hidrojen atomu kullanılmıştır. Bu hidrojen atomu kusurun iç bölgesine sığmadığından, hidrojenlenmiş kusur civarında şeritler düzlemsel olmaz ve düzlem dışı bir çıkıntı oluşur.

Nano-şeritlerin orta bölgesinden kenara doğru hareket ettirilen MV'nin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerine bakılmıştır. Yapı optimizasyonu sonucu elde edilen boşluk kusurlarının taban durum enerjisi kullanılarak kusurlardan sistemin temizlenmesinin mümkün olup olmadığı irdelenmiştir. Bu hesaplamalar için hem kiral hem de akiral şeritler göz önüne alınmıştır. Grafen şeritler, (m,n) kiral indekse sahip nanotüplerin yarılarak açılması sonucu elde edilmiştir. Tek komşuya sahip atomlar kararsız olduğundan, kenarlar bunlardan temizlenip hidrojen ile doyurulmuştur. Kusurlar arası etkileşmeyi en aza indirmek amacıyla, şerit eksen boyunca örgü sabitini büyük tutmak için nanotüplerin süper hücreleri kullanılmıştır. Bir (m,n) nanotüpün açılması ile elde edilen grafen nano-şerit $m \times n$ şeklinde adlandırılmıştır. Şeritlerin yeterince geniş olmasını sağlamak için 6×6 , 8×0 , 8×2 ve 8×4 nano-şeritler ele alınmıştır. Böylece hem kiral hem de akiral nano-şeritlerde hidrojenlenmiş tek boşluk kusurunun fiziksel özelliklerine bakılmıştır. Bu 4 kiral indeksli şeritlerin dışında kalanlar, birim hücreleri çok büyük olduğu için bu çalışmaya dahil edilmemiştir.

İdeal tek boşluk kusurunda, doymamış bağa sahip üç atomdan ikisinin birbiri ile bağ yapması üç şekilde gerçekleşirken, bunlardan iki tanesi nerede ise özdeş olduğundan her kusur pozisyonu için özellikleri birbirinden belirgin olarak ayrılan en

az iki çiftlenim mümkündür. Bu nedenle, her kusur pozisyonu için ikişer konfigürasyon oluşturulup yapı optimizasyonları, toplam enerji, elektronik ve manyetik yapı hesaplamaları yapılmıştır. Bunlardan biri, daha düşük enerjili taban durumu verirken boşluk kusurunun göç etmesi sırasında sistemin her iki konfigürasyondan da geçmesi gerekir. Dolayısıyla bu iki konfigürasyon arasındaki enerji farkları, göç etme bariyerleri için alt limittir.

4.1. Grafen 6x6 Nano-Şeritte Monovacancy

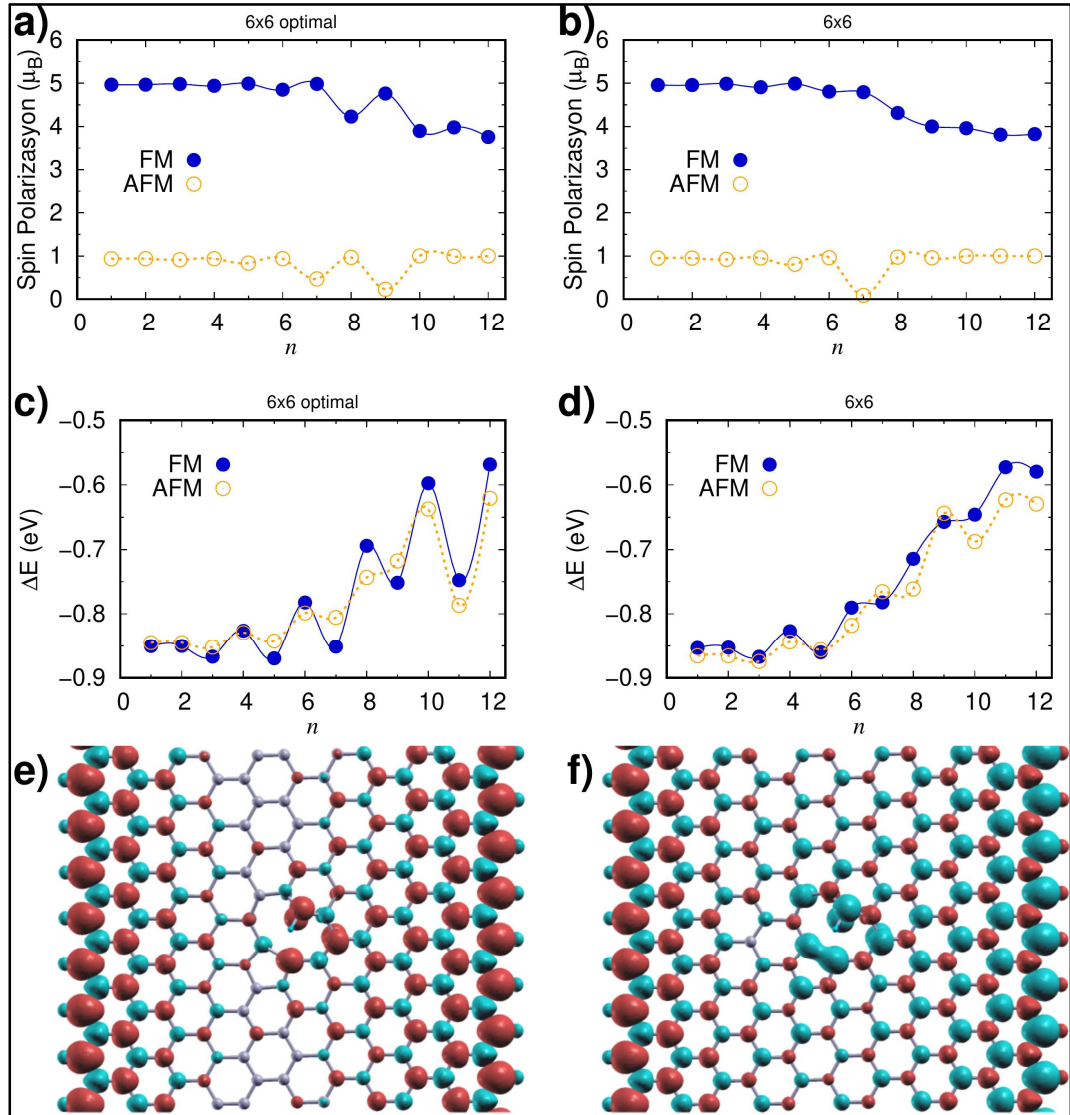


Şekil 4.1: Grafen 6x6 şeritte tek boşluk kusuru. a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağına b) açılı olduğu ve c) paralel olduğu konfigürasyonlar. d) Pentagon kenarında oluşan yeni bağıın uzunluğu d ve e) kenara ilerledikçe toplam enerji.

Grafen 6x6 nano-şeritlerde, Şekil 4.1a)'da numaralandırılan konumlardaki C atomları çıkarılarak şerit merkezine farklı uzaklıklarda tek boşluk kusurları elde edilmiş, hidrojen ile bir atom doyurulduktan sonra yapı optimizasyonu yapılmıştır. Kendi arasında bağ yapacak iki atomun seçimine göre Şekil 4.1b) ve Şekil 4.1c)'de gösterilen iki konfigürasyon mümkündür. Pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d , önemli bir yapısal parametredir. Bu d mesafesinin küçük olması, kusurun yeniden yapılanmasının ne kadar güçlü olduğunu gösterir. Yeni oluşan bağın küçük olması, sistemin yapısal ve kimyasal olarak daha kararlı olduğuna işaret eder. İki konfigürasyondan, Şekil 4.1b)'de gösterilen ve yeni bağın şerit eksenine açılı olduğu sistem hem d uzunluğu hem de toplam enerji açısından bakıldığında optimal konfigürasyondur. Kusur kenara yaklaştıkça (artan n ile) d uzunluğu azalır, toplam enerji de düşer. Şekil 4.1e)'de enerji değerleri şerit merkezindeki kusurun optimal yönelimine göre verilmiştir. Kusurun göç ederek kenara gelmesi ile yaklaşık 5,0 eV enerji kazanılmış olur. Kusurun $n=12$ konumu kenar olduğundan pentagon içermeyen ve d 'nin olmadığı bir sisteme ulaşılmış olur. Tek boşluk kusuru şerit kenarından uzakta iken her ne kadar iki atom arasında pentagon kenarını oluşturan yeni bir bağ oluşsa da bu bağ gerilmiştir. Bu gerilmiş bağın kendini, Fermi seviyesi civarında elektronik durumlar şeklinde göstermesi beklenir.

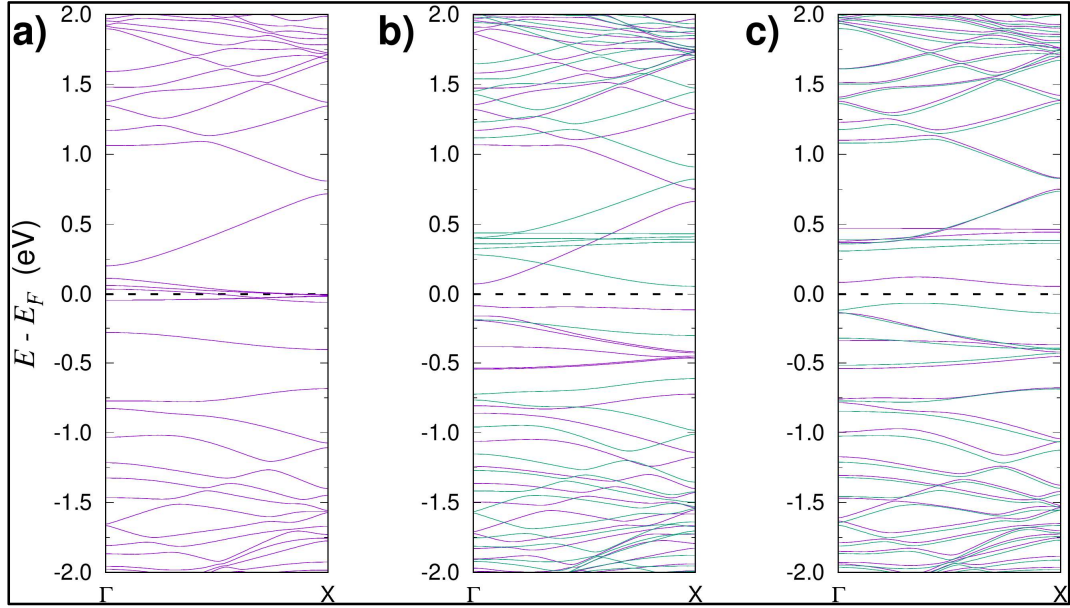
Hem gerilmiş bağlar hem de zikzak kenarlar Fermi seviyesi civarında düz bantlara sebep olabilir. Bu düz bantlar da spin polarizasyonun oluşması ile Fermi seviyesi civarından uzaklaşarak sistemin daha düşük enerjili elektronik yapıya geçmesine sebep olabilir. Bu nedenle sistemin elektronik yapısı, spin polarizasyon da göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Karbon yerel olarak antiferromanyetik eşleşimi tercih ettiği için ilk spinler hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik olarak iki farklı şekilde başlatılan simülasyonlar ile sistemin spin polarizasyonu elde edilmiştir. Spin polarizasyonun, Şekil 4.2e) ve f)'de görüldüğü gibi iki kaynağı vardır: Bunlar kenar spinleri ve kusur spinleridir. Kenarların spin yönelimlerinin aynı olduğu ferromanyetik düzende toplam spin polarizasyon $5 \mu_B$ değerine kadar çıkar. Şekil 4.2f)'de resmedilen antiferromanyetik düzende kenarların katkıları birbirini götürdüğü için sadece kusurdan gelen $1 \mu_B$ kadar bir spin polarizasyon vardır. Spin polarizasyon sonucu enerji kazancı Şekil 4.2c)'de optimal yönelim, Şekil 4.2d)'de diğer yönelim için çizilmiştir. Ferromanyetik düzen ile antiferromanyetik düzen arasında çok az enerji farkı olurken tüm sistem için değiş-tokuş yarılması 0,9 eV değerlerine yaklaşmıştır. Bu enerji toplam spin ile korelasyon içindedir. İki komşu atom arasında

eşleşim antiferromanyetik olduğundan kenardan başlayan spin polarizasyon, bir yukarı bir aşağı örüntülü bir şekilde devam etmektedir. Ancak kusur bölgesinde eksik atom ve yeni bağlar nedeni ile bu gidişat sekteye uğramaktadır. Antiferromanyetik düzende kusur bölgesinde spin polarizasyon daha yüksek iken kenarın dikte ettiği spin yönelimleri ile uyumsuzluk nedeni ile ferromanyetik düzende kusur daha düşük spin polarizasyon katkısı vermiştir.



Şekil 4.2: Grafen 6x6 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyonu. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Kenarların spin polarizasyonunun birbirine göre e) ferromanyetik ve f) antiferromanyetik olması durumunda spin polarizasyon 3D eş yoğunluk yüzeyleri ile temsil edilmiştir. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.

Kusur kenara çok yaklaştığında, kenardaki zikzak bozulmaya başladığı için kenarların spin polarizasyonu azalırken, kusurdan gelen spin polarizasyonda artış gözlenir. Bu durum, ferromanyetik düzende toplam spinin azalmasına sebep olur. Kusur $n=12$ konumuna geldiğinde bir C atomuna iki H bağlanır ve kenar kusurlu hale gelir. Şekil 4.2'deki sonuçlar, spin polarizasyonun p-orbitallerinden kaynaklandığını işaret etmektedir.

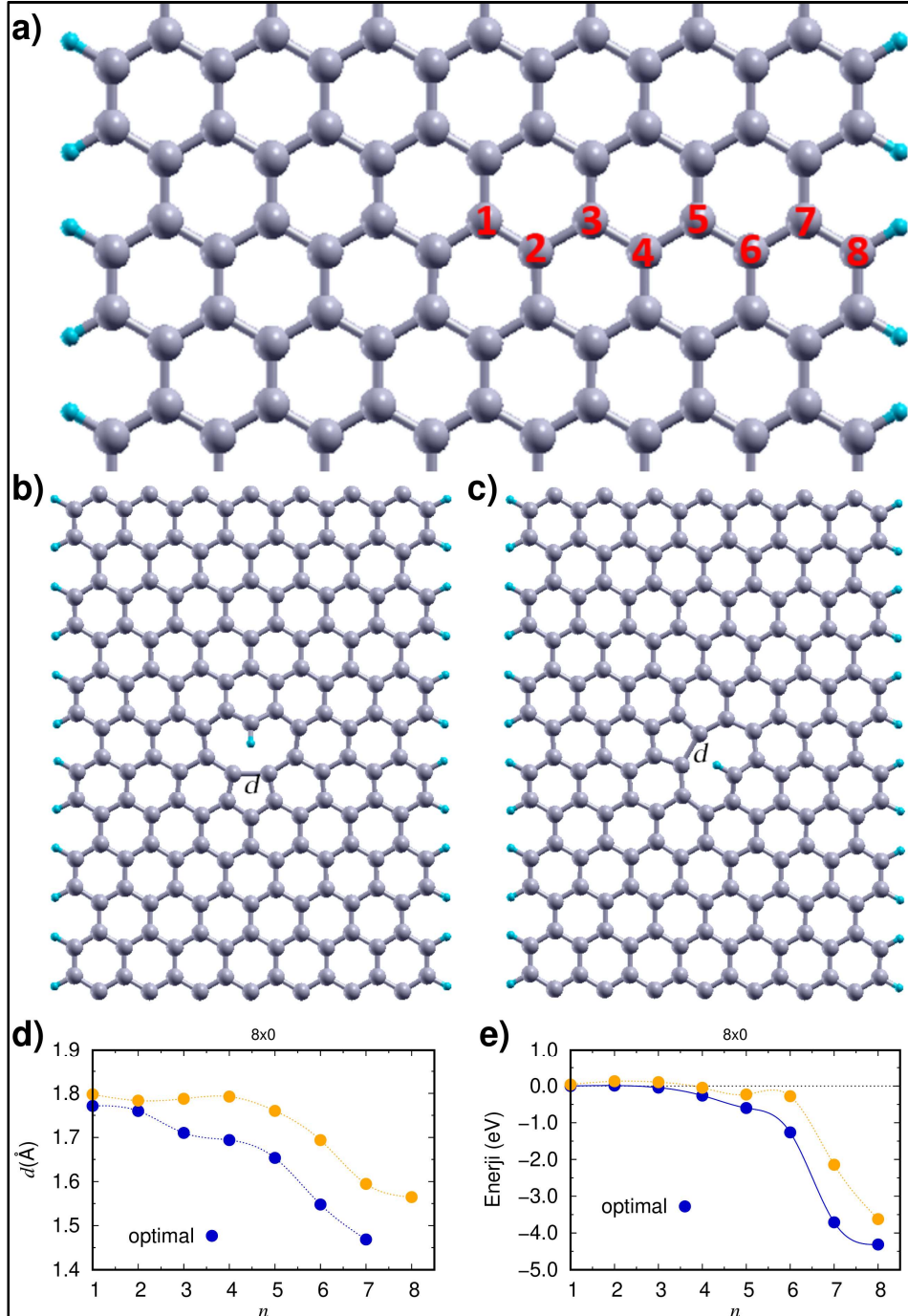


Şekil 4.3: Grafen 6x6 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) elektronik bant yapısı. b) Kenarların ferromanyetik düzende ve c) antiferromanyetik düzende olduğunda spin polarize elektronik bant yapısı. Renkler spin yönelimlerinin ayırt etmek içindir.

Hidrojenle doyurulmuş boşluk kusurunun şerit merkezindeki konumuna ait elektronik yapısı Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3a)'daki spin polarize olmayan bant yapısında Fermi seviyesinde düz bantlar görülmektedir. Spin polarizasyonun hesaba katılması ile yasak enerji aralığı oluşur. Ferromanyetik düzene karşılık gelen Şekil 4.3b)'de kenar durumlarından kaynaklanan spin down bantlar yukarı, spin up bantlar aşağı doğru kayar. Bu değiş-tokuş yarılması nedeni ile spin polarizasyon oluşur. Bu hep birlikte hareket eden kenar durumlarına ek olarak Fermi seviyesi yakınında kusur bandı mevcuttur. Şekil 4.3c)'de bu kusur durumu bantları daha belirgindir. Kenar durum bantları spin up ve down için dejenere iken kusur bandı, Fermi seviyesi civarında değiş-tokuş yarılması ile dolu bir spin up ve boş spin down banda dönüşür.

Kusur bandının varlığı, antiferromanyetik durumda bant aralığının daha geniş olmasına engel olmuştur.

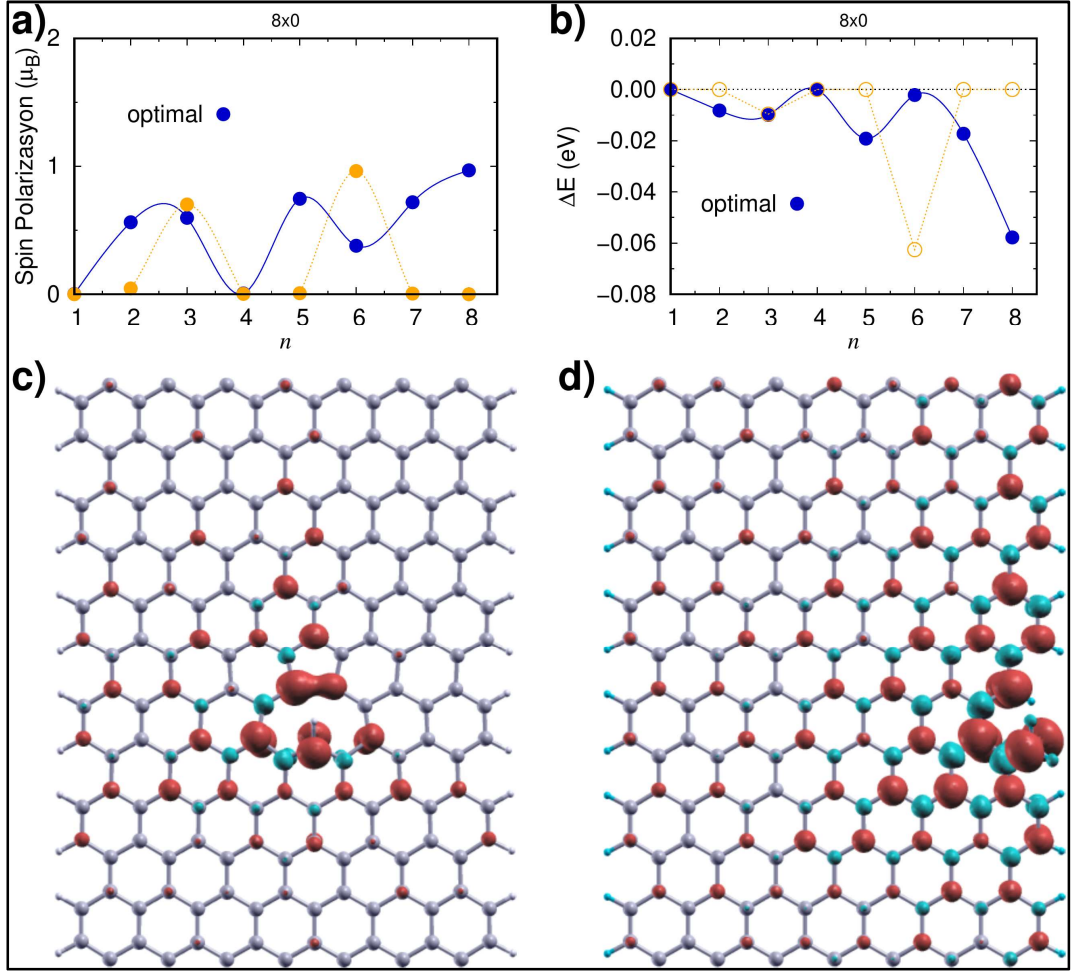
4.2. Grafen 8x0 Nano-Şeritte Monovacancy



Şekil 4.4: Grafen 8x0 şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksenine b) dik olduğu ve c) açılı olduğu konfigürasyonlar. d) Pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) kenara ilerledikçe toplam enerji.

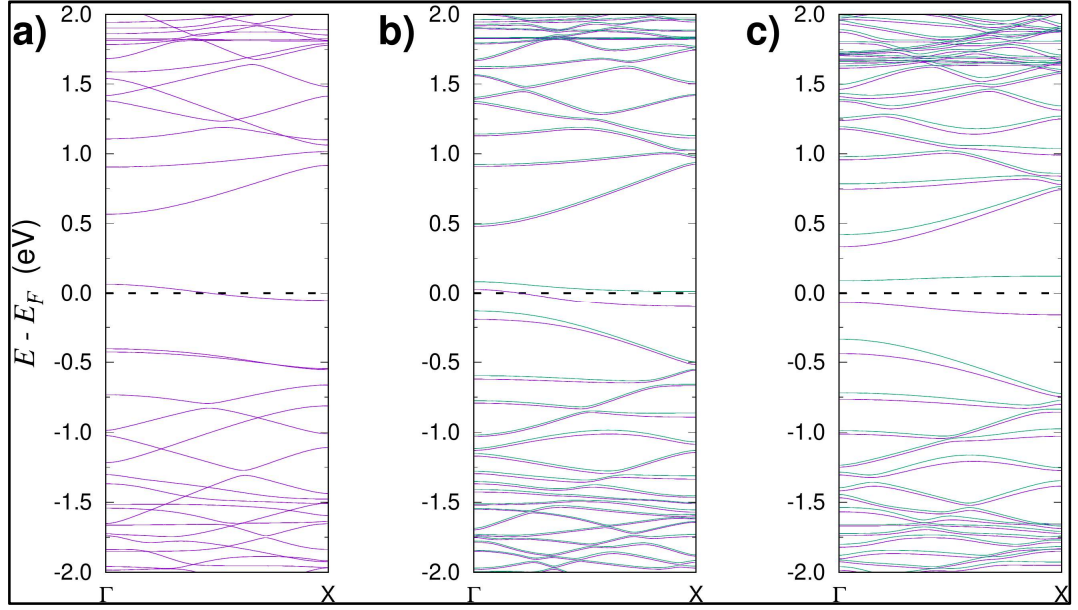
Kenarı zikzak şeklinde olan şeritten sonra kenar yapısı farklı olan Şekil 4.4'teki 8x0 grafen nano-şeritte boşluk kusuru incelenmiştir. Şekil 4.4a)'da görüldüğü gibi şerit merkezindeki boşluk, $n=8$ adımda kenara ulaşarak kaybolur. Grafen 8x0 şeritte boşluk kusurunun iki yönelimi Şekil 4.4b) ve Şekil 4.4c)'de verilmiştir. Burada uzunluğu şekilde d ile gösterilen pentagon kenarındaki yeni bağ, şerit eksenine dik veya açılı olabilir. Bu iki yönelimden, Şekil 4.4b)'de eksene dik gösterilen yönelimin d mesafesi ve toplam enerjisi daha düşüktür. Bu yönelim 8x0 şeritte optimal kusur konfigürasyonunu verir. Kusur kenara yaklaştıkça Şekil 4.4d)'de verilen d bağ uzunluğu giderek azalarak 1,8 Å değerlerinden 1,45 Å mertebesindeki değerlere düşer. Kusurun kenara ulaştığı $n=8$ konumunda, düşük enerjili sistemde artık pentagon bulunmadığından d değeri de grafikte yoktur. Kenara yaklaştıkça bağ uzunluğundakine paralel olarak Şekil 4.4e)'de çizilen toplam enerji de azalır ve sistem daha kararlı hale gelir. Kusurun göç ederek bertaraf edilmesi sonucu 4,0 eV'den daha büyük bir enerji kazancı olur. Şerit merkezinde iki yönelim arasındaki fark az iken kenara doğru fark artmaktadır. Eksene dik yönde yeni bağ oluşumu, kenara yakın olduğunda daha kolay bir yeniden yapılanma göstermektedir. Kusur içermeyen 8x0 grafen nano-şeritler, zikzak kenarlara sahip olmadığı ve yarı iletken bant yapısına sahip olduklarından spin polarizasyon göstermezler. Buna rağmen, yukarıda bahsedilen 6x6 şeritlerde kusurun spin polarizasyon kazanma eğiliminden 8x0 için de spin polarizasyon aranmıştır. Her bir yapı için 6 farklı spin yönelimleri ile başlatılan elektronik yapı hesaplamaları aynı sonuçlara yakınsamıştır.

Grafen 8x0 şeritlerde boşluk kusurunun manyetik yapısı, Şekil 4.5'te özetlenmiştir. Kenarlardan spin polarizasyona katkı gelmez, sadece kusur bölgesinden kaynaklanan spin polarizasyon da $1 \mu_B$ değerinden daha yüksek değerler alamaz. Kenara yaklaştıkça kenar morfolojisinde zikzak benzeri morfoloji oluşması nedeni ile spin polarizasyon artarken manyetik düzen nedeni ile kazanılan enerji de artar. Şekil 4.5c)'de $n=2$ konumu için uzayda spin dağılımı verilirken Şekil 4.5d)'de $n=8$ en kenardaki konum için verilmiştir. Eş yoğunluk yüzeylerinin renkleri, spin yönelimlerini gösterir. Spin polarizasyonun, p-orbitallerinden ve hidrojenle sonlandırılmış atomda kısmi eşleşmemiş elektronlardan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5: Grafen 8x0 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) spin polarizasyonu ve b) spin polarizasyonu sonucu enerji kazancı. c) Kusurun merkeze yakın ve d) kenarda olduğunda spin polarizasyon. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.

Tek boşluk kusuruna sahip 8x0 nano-şeridin elektronik bant yapısı, farklı kusur pozisyonları için Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Yasak enerji aralığının içinde, Fermi seviyesinde düşük dispersiyonlu bir bant görülmektedir. Bu bant yarı dolu olup değiş-tokuş yarılmasının yeterli olduğu durumda Şekil 4.6b)'deki gibi ayrılmaya uğrayarak spin up için dolu olurken spin down için boş olmaktadır. Şeridin diğer bantlarında çok önemli değişiklikler oluşmamaktadır. Şekil 4.6c)'de görülen bant, kusurun tamamen kenara geldiği pentagon içermeyen sisteme aittir. Bu nedenle dispersiyonu da diğer konumların bantlarından farklıdır. Kusurdan kaynaklanan bandın orijini farklı olsa da Fermi seviyesinde oluştuğu için aynı şekilde spin polarizasyona sebep olur. Değiş-tokuş yarılması kenarda daha büyük olduğundan net spin değeri de daha büyüktür.

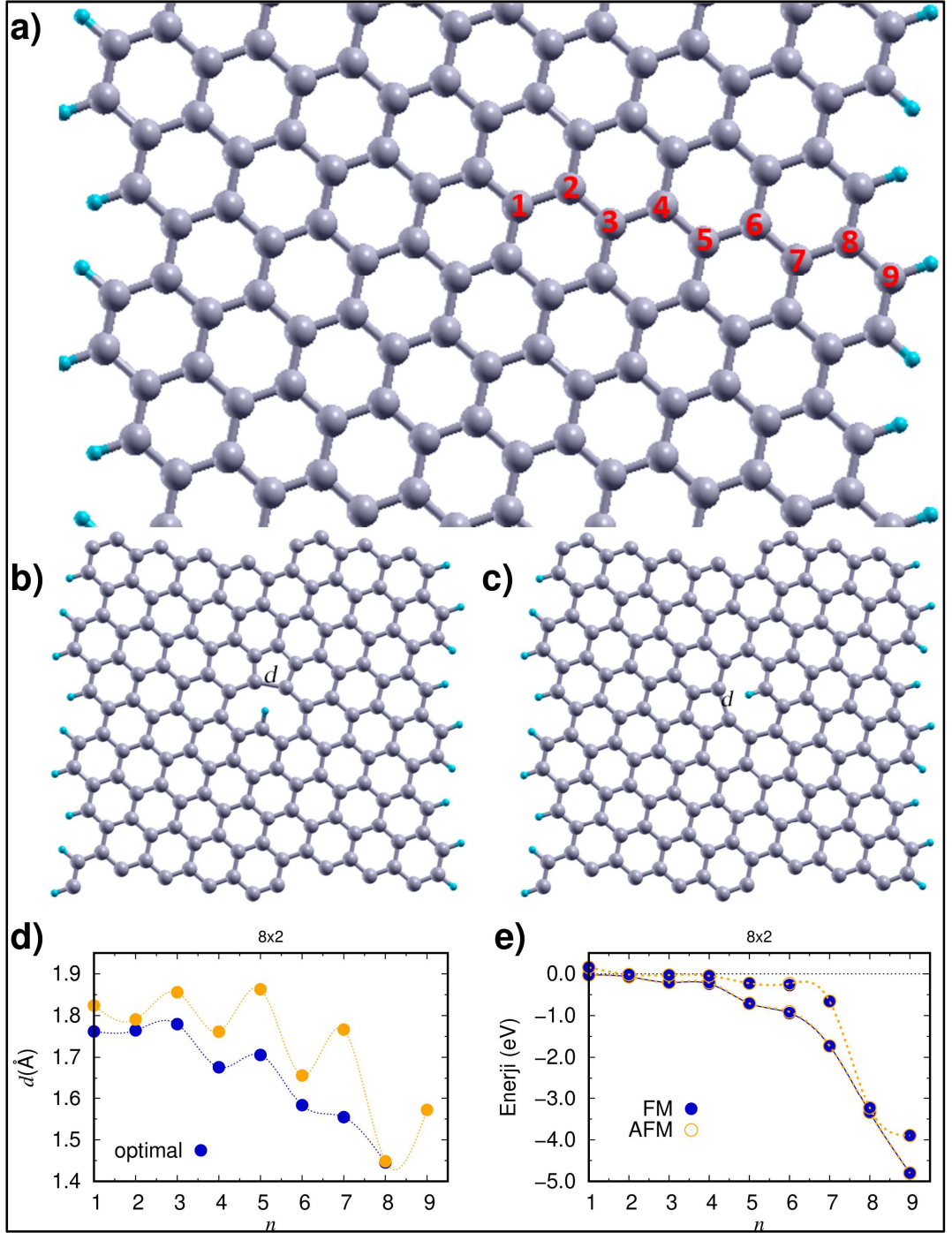


Şekil 4.6: Grafen 8x0 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) $n=1$, b) $n=2$ ve c) $n=8$ konumu için elektronik bant yapıları. Bantların renkleri farklı spin yönelimlerini belirtir.

4.3. Grafen 8x2 Nano-Şeritte Monovacancy

İlk iki kiral sistemden sonra 8x2 ve 8x4 akiral şeritlerde kusurları inceledik. 8x2 şeritteki tek boşluk kusurunun yapısal özellikleri ve kusur kenara ilerledikçe toplam enerji sonuçları Şekil 4.7’de özetlenmiştir.

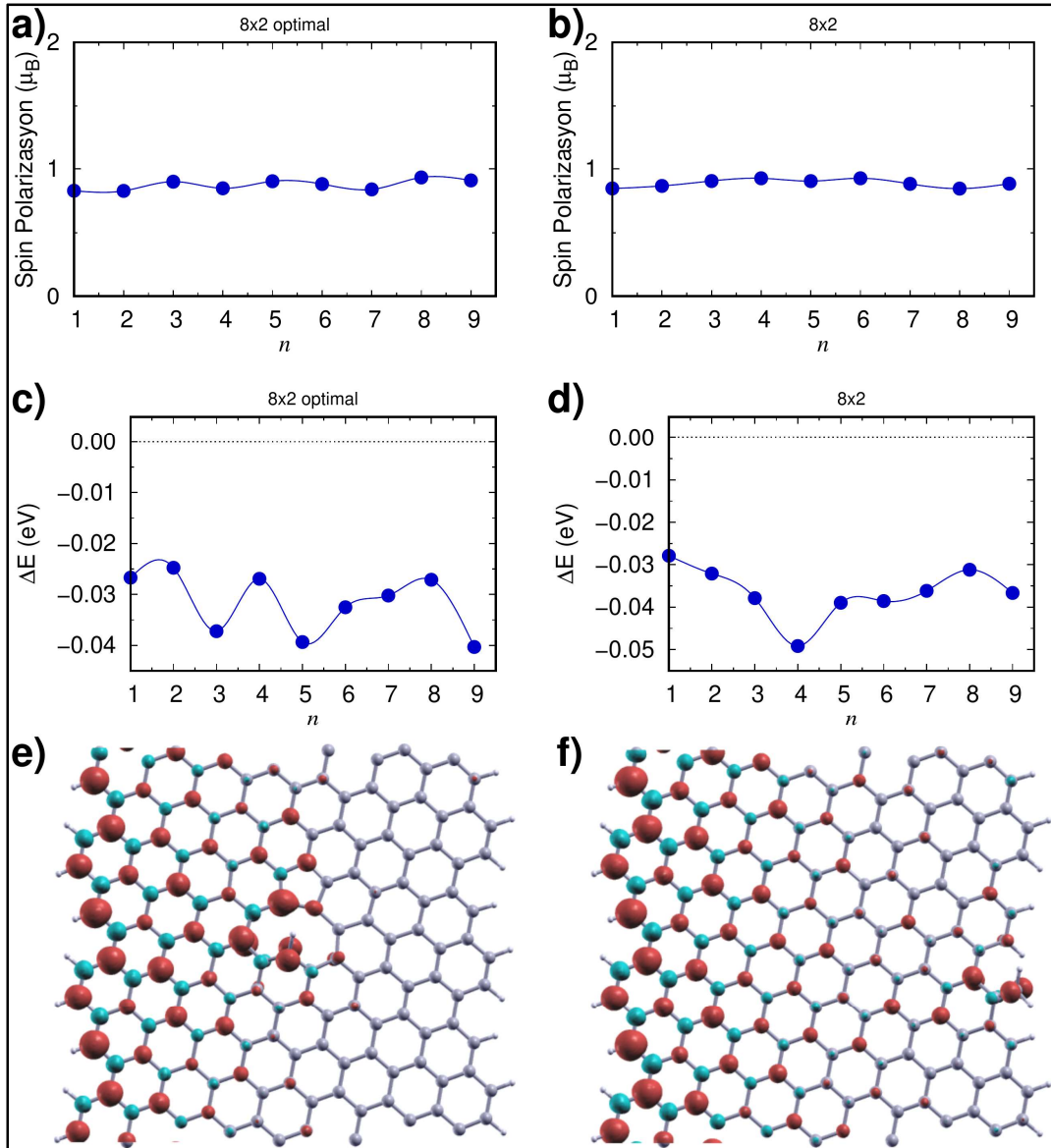
Şekil 4.7b) ve Şekil 4.7c)’de 8x2 şeritte mümkün olan iki yönelim karşılaştırılmaktadır. Bunlardan, yeni oluşan bağın eksen ile daha büyük açı yaptığı Şekil 4.7b)’deki yönelim, daha düşük enerjiye sahip olduğundan optimal olarak adlandırılmıştır. Yeni oluşan bağ uzunluğu d , optimal yönelim için 1,8 Å değerinden daha küçük olup kenara yaklaştıkça 1,45 Å değerine kadar düşmektedir. Kusurun tamamen kenara geldiği $n=9$ için pentagon oluşmadığından grafikte değeri verilmemiştir. Şekil 4.7e)’de kusurlu şeridin enerjisi, ilk konumda optimal sistemin enerjisine nazaran verilmiştir. Kusur kenara kadar göç edip tamamen uzaklaştırıldığında, yaklaşık 5,0 eV enerji kazanılmaktadır. Bu enerji kazancı, kiral şeritlerle aynı seviyededir.



Şekil 4.7: Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağı eksenle b) büyük ve c) küçük açı yaptığı konfigürasyonlar. Kenara ilerledikçe d) pentagon kenarında oluşan yeni bağı uzunluğu d ve e) toplam enerji.

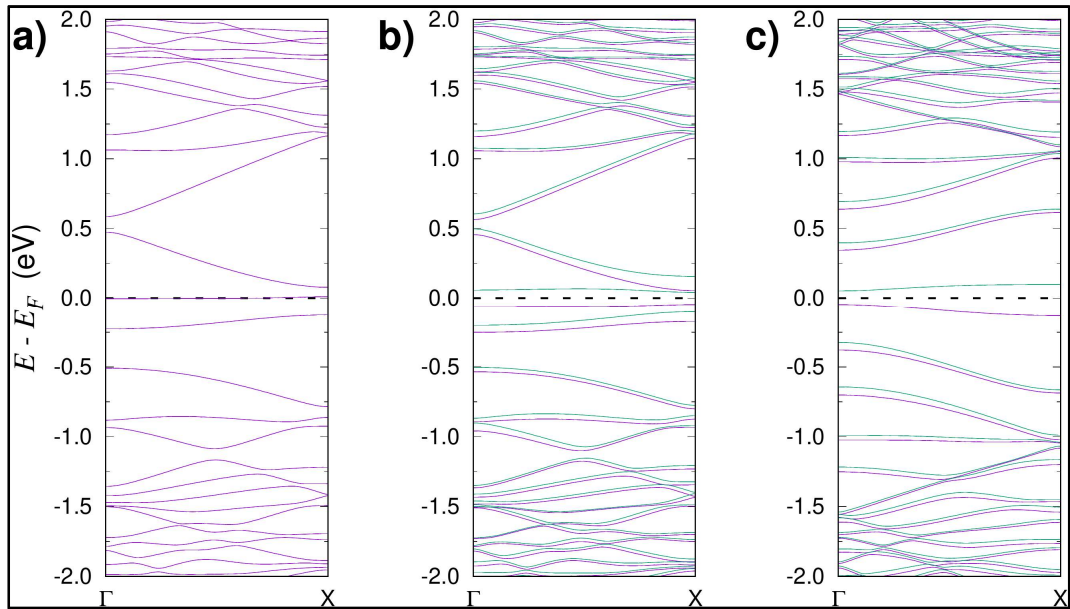
8x2 şeridin kenarlarında, tam bir zikzak çizgi olmamakla birlikte kısa zikzak parçalar mevcuttur. Bu nedenle hem kenardan hem de kusurdan kaynaklanan spin polarizasyon görülebilir. Kusurlu 8x2 şeritlerin ilk spin değerleri, 5 farklı konfigürasyonda başlatmamıza rağmen her seferinde aynı manyetik yapıyla

sonuçlanmıştır. Elde ettiğimiz net spin değerleri, Şekil 4.8a) ve Şekil 4.8b)'de gösterilmekte ve $1 \mu_B$ değerinin üstüne çıkamaz. Spin polarizasyonu zayıf kaldığı için manyetik düzenden kazanılan enerji de 40 meV değerinden daha büyük değildir. Bu düşük net spin değerinin sebebi, Şekil 4.8e) ve Şekil 4.8f)'de eş yoğunluk yüzeyleri ile gösterilen spinin gerçek uzaydaki dağılımından anlaşılmaktadır. Hem kenardan hem de kusurdan kaynaklanan spin vardır. Ancak kenarlarda uzun zikzak desen olmadığından kenarın spin polarizasyonu çok yüksek değildir.



Şekil 4.8: Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyon. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Net spin polarizasyonun e) $n=1$ ve f) $n=9$ kusur konumları için gerçek uzayda dağılımı.

Kusur olmasaydı, her iki kenar spin polarizasyon gösterebilecek iken Şekil 4.8’de sadece bir kenarda spin polarizasyon vardır. Komşu C atomları arasında manyetik eşleşim antiferromanyetik olduğu için her iki kenardan şeridin içine doğru ilerleyen manyetik düzen olduğunda, bunların uyum içinde birbirinin içine geçebilmesi gerekir. Boşluk kusuru ile aradan bir atomun çıkması, daha önce bağ yapmayan iki atom arasında yeni bağ oluşması, bu uyumu bozar. Bu durumda sistemin ya kusurun spin polarizasyonu eğilimini ya da kenardan kaynaklanan manyetik düzeni seçmesi gerekir. Şekil 4.2e)’de olduğu gibi kenardan kaynaklanan manyetik düzenin güçlü olduğu durumda, kusur etrafında manyetik düzen baskılanır. Ancak 8x2 şeritte kenarlardaki zikzaklar uzun olmadığı için kusurdan kaynaklı manyetik düzen baskın olmuş ve bir kenardaki spin polarizasyon kaybolmuştur.



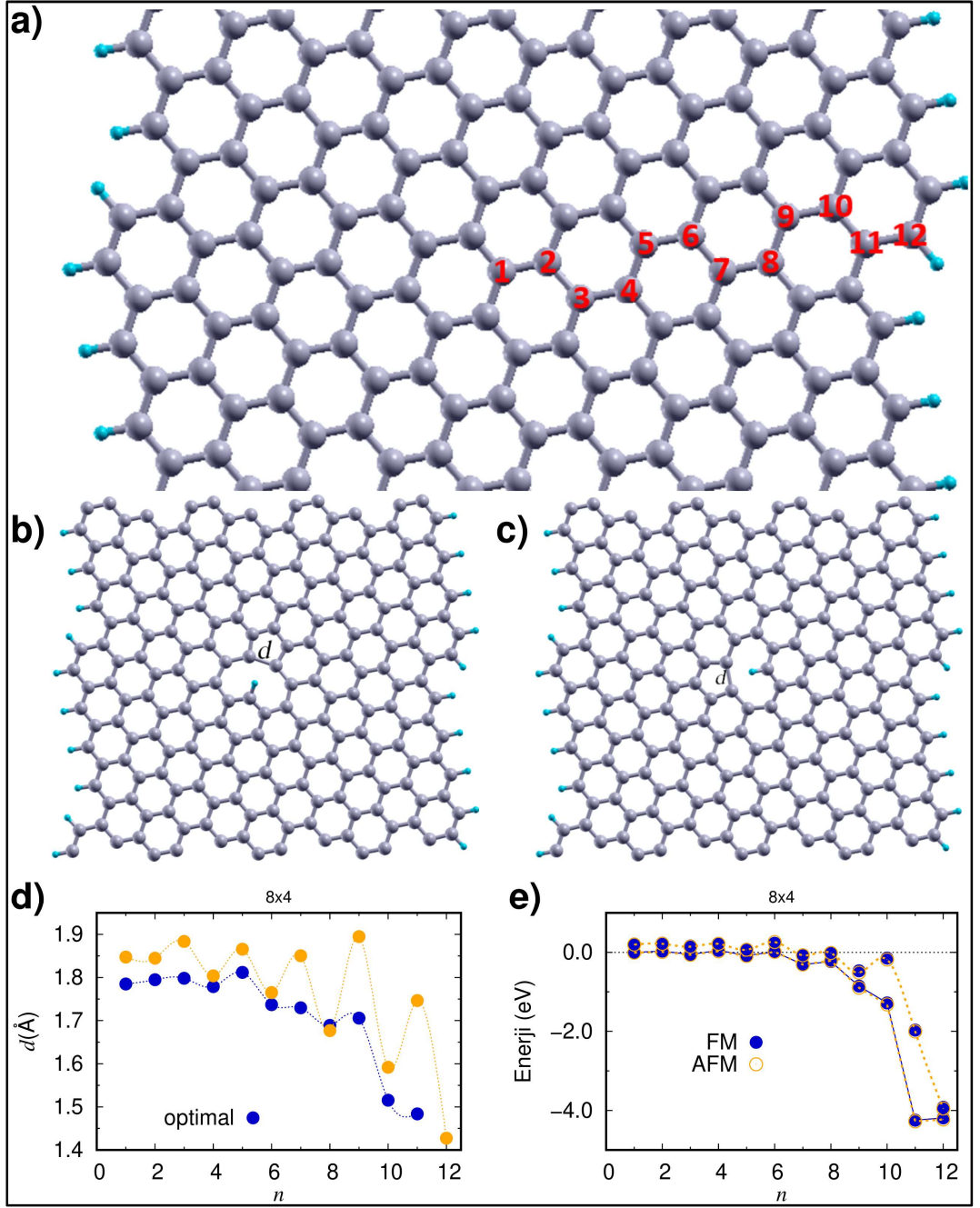
Şekil 4.9: Grafen 8x2 nano-şeritte tek boşluk kusurunun $n=1$ kusur konumunda a) spin polarize olmayan ve b) spin polarize elektronik bant yapısı. c) Kusurun $n=9$ konumu için elektronik bant yapısı. Bantların renkleri farklı spin yönelimlerini belirtir.

Kusurun şerit merkezinde olduğu $n=1$ konumu için Şekil 4.9a)’da görülen elektronik bant yapısı, Fermi seviyesinde düz bir banda sahiptir. Bu bant, kusursuz 8x2 şeridin yasak enerji aralığının ortasındadır. Spin polarizasyona izin verildiğinde, bu düz bant Şekil 4.9b)’de görüldüğü gibi değiş-tokuş yarılmasına uğramaktadır ve spin up için dolu iken spin down için boştur. Düz bant yanında, Fermi seviyesine yakın diğer bantlar da değiş-tokuş yarılması göstermektedir. Kusurun tamamen kenara

geldiği durumda elde edilen ve Şekil 4.9c)'de çizilen bant yapısı, artık sistemde pentagon oluşmadığı için Fermi seviyesindeki bazı bantlardan yoksundur. Spin polarizasyondan sorumlu olan düz bant, değiş-tokuş yarılmasına uğramıştır. Fermi seviyesindeki düz bantların dispersiyonu, Şekil 4.6c)'de ve Şekil 4.9c)'de benzer karakter göstermektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki aslında düz bantlar kusurdan kaynaklanmaktadır. Kenarlar arasındaki antiferromanyetik eşleşim nedeni ile değiş-tokuş yarılması gözlenen diğer bantlar, aslında farklı kenarlar üzerindeki elektron durumlarıdır. Bunlardan biri spin up, diğeri spin down olduğu için toplam spin polarizasyon bir tarafta varken diğer tarafta sönümlenmiştir.

4.4. Grafen 8x4 Nano-Şeritte Monovacancy

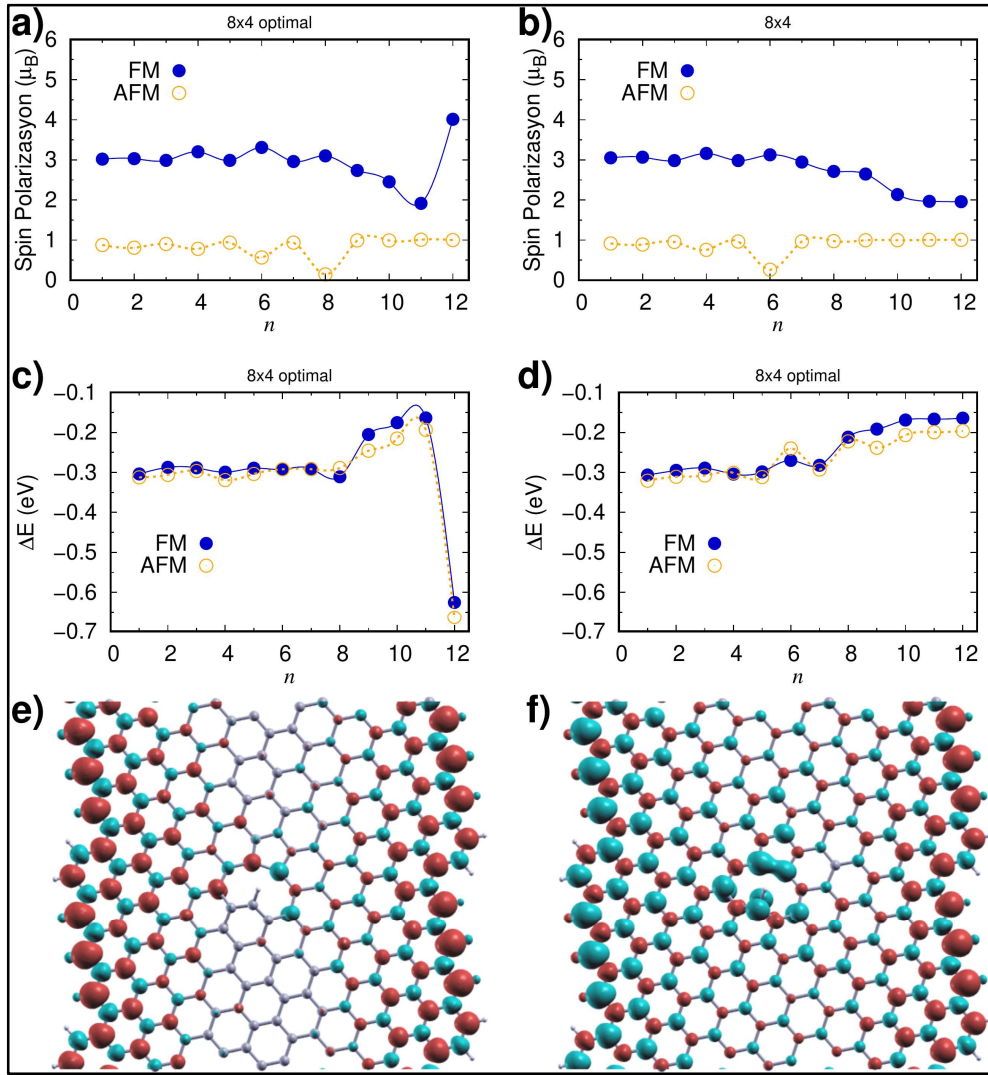
Son olarak, zikzak parçaların 8x2'den daha uzun olduğu, 8x4 akıral şeritteki tek boşluk kusurları incelenmiştir. Şerit merkezinden kenara doğru kusur ilerlerken ele alınan kusur konumları n , Şekil 4.10a)'da işaretlenmiştir. Boşluk oluşuktan sonra meydana gelen yeniden yapılanma sonucu elde edilebilecek konfigürasyonlar, Şekil 4.10b) ve Şekil 4.10c)'de resmedilmiştir. Bu konfigürasyonlardan d uzunluğundaki yeni bağın eksen ile daha büyük açı yaptığı sistemler, daha düşük enerjili olduğu için optimal olarak adlandırılmıştır. Bu optimal konfigürasyonda d daha küçüktür. Bağ uzunluğu şerit merkezinde 1,8 Å değerinden başlayıp kenara yaklaştıkça 1,5 Å değerine yaklaşmaktadır. Kusur $n=12$ konumunda, tamamen kenara geldiği için artık sistemde pentagon oluşumu olmaz. Bu nedenle $n=12$ için d uzunluğu verilmemiştir. İlk kusur konumuna göre toplam enerji değişimi, Şekil 4.10e)'de görülmektedir. Kusurun kenara doğru sürülerek bertaraf edilmesi ile kazanılan enerji 4 eV'den büyük olmakla beraber, diğer şeritlerde elde ettiğimiz değerlerden küçüktür. Kenara çok yaklaşıldığında, yeniden yapılanma sırasında zincir oluşumuna varan yapısal değişimler olması nedeni ile toplam enerjide kenara yaklaştıkça dalgalanma artar. Benzer dalgalı gidişat, Şekil 4.10d)'de d için de görülmektedir.



Şekil 4.10: Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) Kusur konumları n . Yeni oluşan bağın eksenle b) büyük ve c) küçük açı yaptığı konfigürasyonlar. Kenara ilerledikçe d) pentagon kenarında oluşan yeni bağın uzunluğu d ve e) toplam enerji.

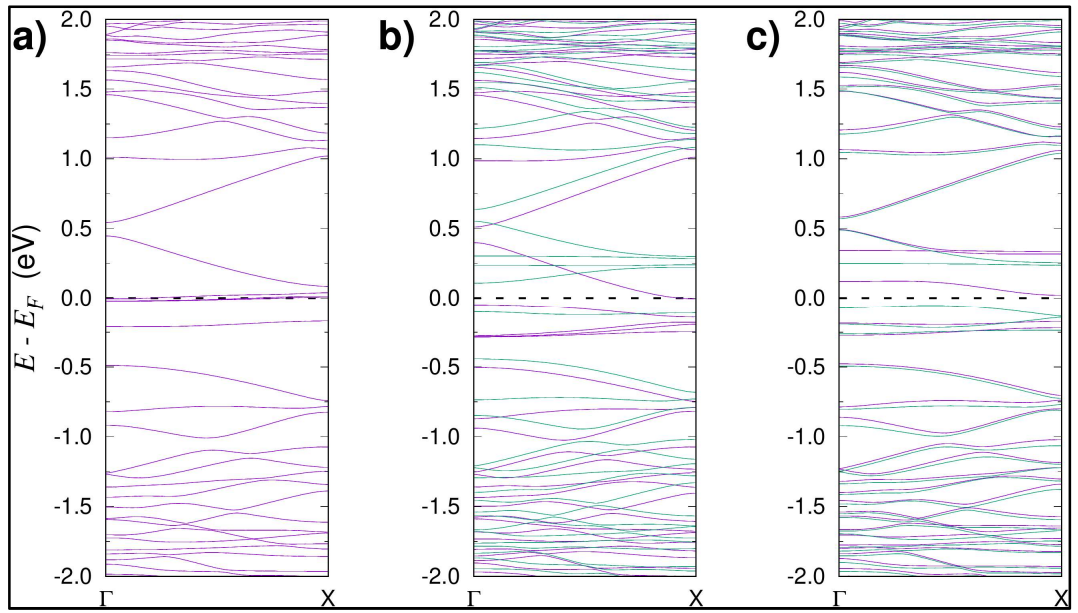
Kusurlu 8x4 şeridin manyetik özellikleri, Şekil 4.11’de özetlenmiştir. Manyetik özelliklerde, kenardaki spin polarizasyon baskın olduğu için kenarların birbirine göre aynı spin yönelimine sahip olduğu ferromanyetik düzen ve zıt yönde oldukları antiferromanyetik düzen olmak üzere, iki farklı spin konfigürasyonu vardır. Şekil 4.11a) ve Şekil 4.11b)’de görüldüğü gibi ferromanyetik düzende spin polarizasyon

yaklaşık $3 \mu_B$ civarında iken antiferromanyetik düzende kenarlardan gelen katkılar birbirini götürdüğü için net spin $1 \mu_B$ değerine düşer. Sistemin manyetik düzenine hem kenardan hem de kusurdan gelen spin polarizasyon katkıda bulunur. Spin polarizasyondan dolayı enerji kazanımı, yüksek net spin olan sistemler için daha yüksek olup şeridin orta kısımlarında $0,3 \text{ eV}$ değerinden daha yüksektir. Kusur kenara yaklaştıkça kenar morfolojisinde bozulmalar olduğundan, toplam spin ile birlikte enerji kazanımı da düşer. Kusurun sistemi tamamen terk ettiği $n=12$ için en yüksek toplam spin ve spinden kaynaklı enerji kazanımı görülür.



Şekil 4.11: Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun spin polarizasyonu. a) Optimal ve b) diğer yönelimde net spin polarizasyon. c) Optimal ve d) diğer yönelimde spin polarizasyonu sonucu kazanılan enerji. Kenarların spin polarizasyonunun birbirine göre e) ferromanyetik ve f) antiferromanyetik olması durumunda spin polarizasyon 3D eş yoğunluk yüzeyleri ile temsil edilmiştir. Farklı renkler zıt spin yönelimlerini gösterir.

Net spinin Şekil 4.11e) ve Şekil 4.11f)'de gösterilen uzaydaki dağılımı, sırasıyla ferromanyetik ve antiferromanyetik düzen içindedir. Kenarlardan kaynaklanan spin polarizasyon, şeridin içine doğru ilerleyerek diğer kenardan gelen spin polarizasyon ile iç içe geçer. Kusur, pentagon kenarındaki komşu iki atomun aynı spin yönelimine sahip olmasını gerektirir. Kusurdan kaynaklanan spin polarizasyon, ferromanyetik düzende kenarların gerektirdiği spin düzeni ile uyumlu değildir. Bu nedenle ferromanyetik düzende kusur, net spine düşük bir katkıda bulunur. Antiferromanyetik düzende ise bu uyumsuzluk olmadığından, kusur çevresinde belirgin bir spin polarizasyon gözlenir. Kenarların spin değerleri toplamda sıfır değerini verirken, kusurdan $1 \mu_B$ katkı gelir. 6x6 şeritte de aynı durum ile karşılaşmıştık. 8x2 şeritte ise kusur bölgesinde spin polarizasyon kalırken bir kenardaki polarizasyon sönümlenmiştir.



Şekil 4.12: Grafen 8x4 nano-şeritte tek boşluk kusurunun a) elektronik bant yapısı. b) Kenarların ferromanyetik düzende ve c) antiferromanyetik düzende olduğunda spin polarize elektronik bant yapısı. Renkler spin yönelimlerinin ayırt etmek içindir.

Kusurlu şeridin elektronik bant yapısı, Şekil 4.12a)'da çizilmektedir. Burada, Fermi seviyesinde, kenar durumlarından kaynaklanan düz bantlar dikkat çekmektedir. Bunların, diğer şeritlerdeki gibi değiş-tokuş yarılması göstermesi ve manyetik düzene katkıda bulunması kaçınılmazdır. Bu düz bantların hemen altında, düşük dispersiyona sahip kusurdan kaynaklanan bir bant daha vardır. Şekil 4.12b)'de gösterilen bant

yapısı, ferromanyetik spin düzeninde hesaplanmıştır. Spin up seviyeler aşağı doğru kayarken spin down seviyeler yukarı çıkmıştır. Kusurdan kaynaklanan seviye de kenar durumları ile Fermi seviyesi arasında kalır. Kusur civarında bir miktar spin polarizasyon olduğundan, kusur bantlarında da değiş-tokuş yarılması olur. Ancak bu yarılma çok yüksek olmadığından hem spin up hem de spin down bantları dolu olduğundan, net spine kusurdan katkı az olur. Antiferromanyetik düzende bant yapısı, Şekil 4.12c)'de verilmiştir. Kenar durumları, dejenere spin up ve down elektron bantları verirken kusur bandındaki değiş-tokuş yarılması artarak spin down bandını, Fermi seviyesinin üzerine taşır. Kenarların zıt yönlü spinleri toplanınca birbirini götürürken kusurdan $1 \mu_B$ katkı gelir. Elektronik bant yapısı da küçük yasak enerji aralıklı yarı iletkene dönüşür.

Grafen nano-şeritlerin orta bölgesinden kenara doğru, tek atom kusuru taşınımı sırasında yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerine bakılmıştır. Grafen şeritlerde tek atom kusurlarının yeniden yapılanması sırasında oluşan yeni bağ, şerit eksenini ile daha büyük açı yaptığında, toplam enerjinin daha düşük olduğu görülür. Ayrıca yeni bağın uzunluğu da daha küçük olur. Bu bağ eksen ile daha büyük açı yaptığında, kusur daha karardır. Kusurun yeniden yapılanması sırasında yeni bağın oluşumu enerjiyi azaltacak olumlu bir etkidir. Bu sırada diğer grafitik bölgelerdeki gerilme toplam enerjiyi yükselten, yeniden yapılanmayı engelleyici bir etkidir. Bu iki etkinin rekabeti sonucu, kusurun yapısı ve enerjisi belirlenmiş olur. Grafitik kısımdaki gerilme, oluşan bağ eksenle büyük açı yaptığında, kenarın esnekliğinden faydalanarak azaltılabilir. Bu nedenle kenarın esnekliğinden faydalanılabilen tüm durumlarda, toplam enerji daha düşüktür. Kusurun kenarlardan birine yaklaşması durumunda da gerilmesi gereken grafit alanı daha küçük olduğundan, toplam enerji azalır. Kusurun şerit merkezinden kenara doğru göç etmesi beklenir.

Şeritlerin elektronik yapısında, kenar durumları ve kusur elektronik durumu etkili olur. Her ikisi de Fermi seviyesi yakınında, düşük dispersiyonlu bantların oluşmasına sebep olur. Düz bantların değiş-tokuş yarılma eğilimi yüksek olduğundan, kenar ve boşluk durumları değiş-tokuş yarılmasına uğrayarak spin polarizasyonu oluşturur. Kenarında zikzak desen olmayan şeritlerde, sadece kusurdan kaynaklı küçük bir spin polarizasyonu oluşur. Bu kusur durumu da yasak enerji aralığının ortasında, değiş-tokuş yarılmasına uğrayan yeni bir bant olarak kendini gösterir. Kenarında zikzak desen olan şeritlerde sistemin manyetik yapısı, kenar durumları ile kusur durumlarının her ikisinin de katkısı ile oluşur. Komşu C atomları arası eşleşim,

antiferromanyetiktir. Kusur olmadığı durumda, iki kenardan başlayan spin polarizasyonu iç içe geçerken kusurlu sistemde bir atomun eksik olması bu uyumu bozar. Kusurun spin polarizasyonu ile kenar spin polarizasyonu arasında rekabet oluşur. Eğer kenardaki zikzak kısımlar uzun ise kenar manyetizasyonu baskındır ve kusur civarında manyetizasyon sönümlenir. Zikzak kısımların uzun olmaması durumunda, kusurun manyetizasyonu baskın gelir ve bir kenardaki manyetizasyon sönümlenir.

Kusur, doymamış bağ içermemesine rağmen p-orbitali kaynaklı spin polarizasyon oluşturur. Bu da kusursuz şeridin manyetik özelliğe sahip olmaması durumunda bile net spin polarizasyon oluşmasına imkân tanır.

Şeritlerin yasak enerji aralığı, atomik yapının değiştirilmesi ile kontrol edilebildiği gibi manyetik düzenin modifikasyonu ile de ayarlanabilir.

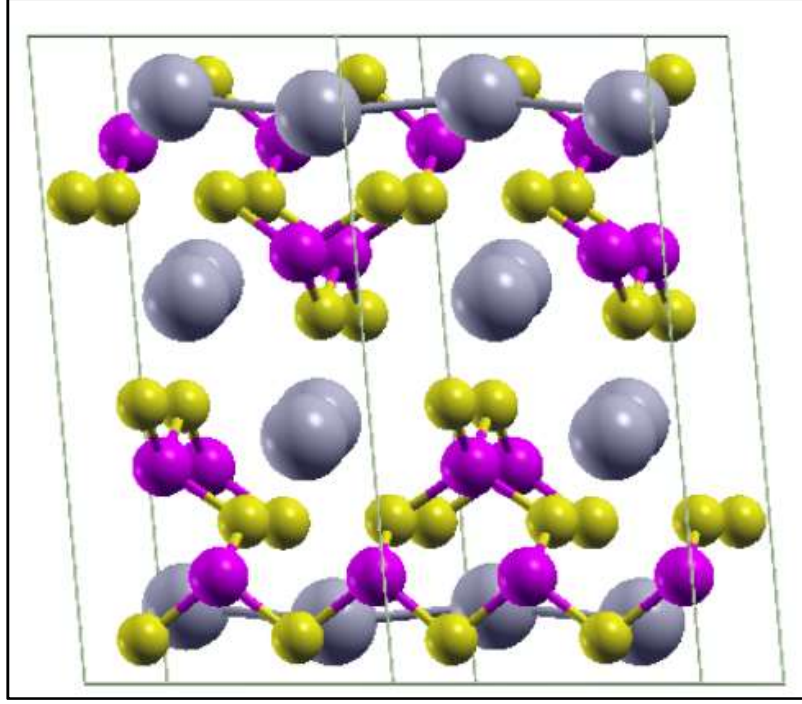
5. ÜÇLÜ KALKOJEN BİLEŞİKLER

Üçlü yarı iletkenler TlGaSe_2 , TlGaS_2 ve TlInS_2 , monoklinik $A^3B^3C^2$ kalkojen kristalleri ailesinde bulunur [86,87]. Anizotropik özelliklere sahip katmanlı yapılardır [88,89]. Bu bileşikler düşük sıcaklıklarda [90-92] veya yüksek basınç altında [93,94] birkaç faz geçişi gösterir. Faz geçişleri ile birlikte, elektronik ve optik özellikler değişir [93,95,96] ve yapı ile elektronik yapı arasındaki hassas ilişki görülür [97]. Yapıdaki küçük değişiklikler, optik ve elektronik özelliklerle bağlantılıdır [98,99]. Bu malzemeler, katmanlı yapılarından faydalanan yeni uygulamalar açısından [100-102] çok önemli bir yere sahiptir.

Bu Tl tabanlı üçlü sistemlerdeki fiziksel olayları anlamak için ilk olarak elektronik yapı ve bağın detaylı bir incelemesi yapılmıştır [103,104]. Tl atomlarının pozisyonlarının, uygun modellerin sıkı bağlanma hesaplamaları temelinde gözlemlenen faz geçişlerinin kaynağı olduğu ileri sürülmüştür [104]. Elektronik yapı için doğrusal muffin-Tin orbital (LMTO) yöntemi [105], doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalga (LAPW) yöntemi [106] ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak DFT hesaplamaları rapor edilmiştir [107,108]. Bu ilgili çalışmalar, bant boşluklarının karakteri ve iletim bandının en düşük seviyesi konusunda farklılık gösterir. Yakın tarihli bir çalışmada [109], deneyler TlGaSe_2 için direkt bant aralığı olduğunu gösterirken aynı çalışmanın hesaplama kısmı indirekt bir bant aralığı göstermiştir. Bu Tl bazlı üçlü yarı iletkenler mükemmel olmaktan uzaktır [109,110] ve yapısal değişikliklere sahip olmalıdır. Literatürdeki [88] farklı sonuçların bir şekilde atomik ve elektronik yapılar arasındaki hassas ilişki ile ilgili olduğuna inanıyoruz.

Bu çalışmada katmanlı üçlü bileşiklerden yola çıkarak, bunların tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra bu tabakalardan iki ve üç tabakalı iki boyutlu sistemler elde edilerek katman sayısı artışı ile yapıda ve elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Titreşim spektrumu hesaplamaları ile tek tabakaya inmenin önünde temel bir enerji olup olmadığı üzerinde durulmuştur. Tek tabaka ile iki, üç tabakanın ve kristalin toplam enerjileri karşılaştırılarak tabakalar arası etkileşimin mertebesi elde edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar tek katmanlı iki boyutlu sistemlerin kararlı olabileceğini ve bunların daha büyük yasak enerji aralığı gösterdiğini ortaya koymuştur.

5.1. Üç Boyutlu Kalkojenler



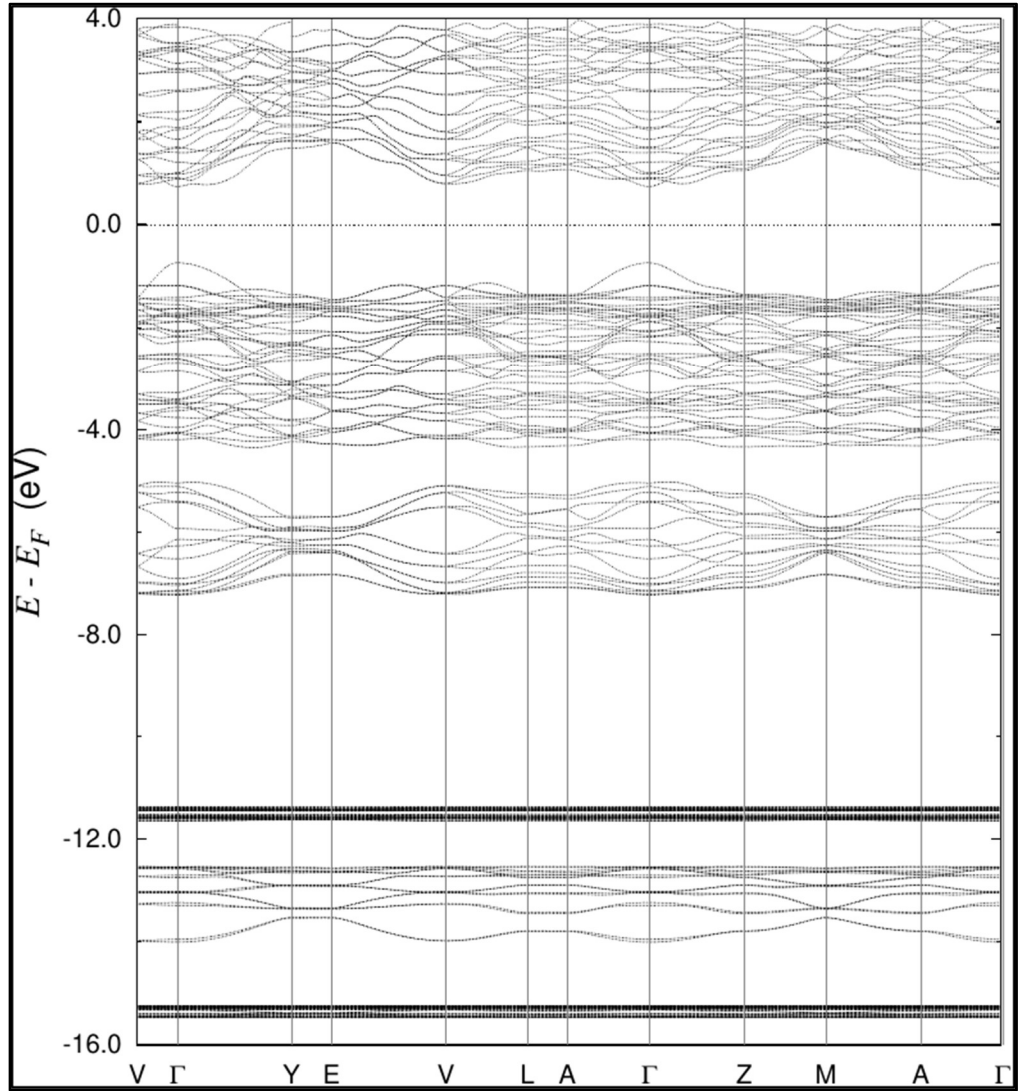
Şekil 5.1: Top-çubuk modeli olarak TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ kalkojenlerinin ortak yapısı.

TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ kalkojenitler, üç katmanlı bileşiklerdir. Baz merkezli monoklinik sistemde C₂/c uzay grubuyla kristalleşirler ve Şekil 5.1’de gösterilen temel yapıyı paylaşır. İlkel birim hücre 16 atom içerirken, konvensiyonel hücre 32 atoma sahiptir. Şekil 5.1’de, yalnızca M (Ga, In) ve kalkojen (S, Se) atomları arasındaki güçlü kovalent bağlar tasvir edilmiştir. Yük yoğunluğunun yakından incelenmesi, her bir Tl atomunun, en yakın kalkojen atomuyla 6 bağ yaptığını ortaya koymaktadır. En yakın dört kalkojen atomu, aynı katmandadır ve diğer ikisi bitişik katmandadır. Tl atomları zincirler oluştursalar da yük yoğunluğu, doğrudan bir Tl-Tl bağı olmadığını gösterir. Bağlayıcı kalkojen atomları vasıtasıyla bitişik Tl atomları arasında sadece dolaylı bir etkileşim vardır. Bant yapı grafiklerinde kullanılan yüksek simetri k-noktaları $\Gamma(0;0;0)$, $A(-0,5;0;0)$, $Z(0;-0,5;0,5)$, $M(-0,5;-0,5;0,5)$, $L(-0,5;0;0,5)$, $V(0;0;0,5)$, $Y(-0,5;0,5;0)$ ve $E(-0,5;0,5;0,5)$ ’tir.

Ortak yapıya sahip üç boyutlu kalkojen bileşiklerin elektronik yapıları sırasıyla TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ için ayrı ayrı incelenmiştir.

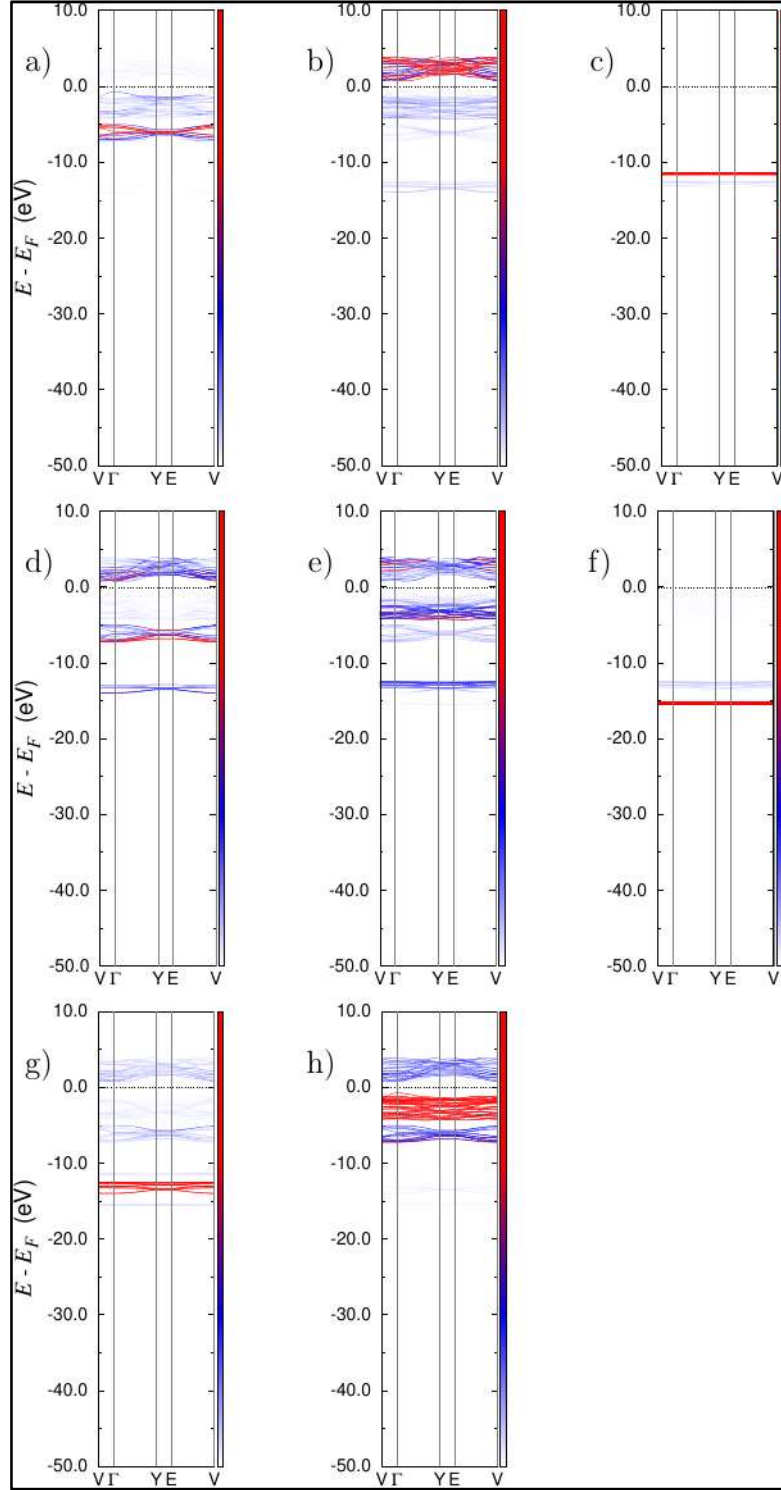
5.1.1. TlGaSe₂

Konvensiyonel hücrenin, hesaplanan kafes parametreleri $a=10,899 \text{ \AA}$, $b=10,894 \text{ \AA}$, $c=15,967 \text{ \AA}$ ve $\beta=99,651^\circ$ bildirilen deneysel değerlere çok yakındır [2]. Optimize edilmiş yapıda, Tl-Tl mesafesi $\cong 3,9 \text{ \AA}$ ve Tl-Tl-Tl açısı $\cong 158^\circ$ 'dir. Tl atomları düz bir çizgide kalmaz, optimize edilmiş yapı içinde hafif bir zikzak oluşturur. Ga-Se bağ uzunluğu ortalama olarak $\cong 2,45 \text{ \AA}$ ve Tl-Se mesafesi $\cong 3,23\text{-}3,38 \text{ \AA}$ arasındadır.



Şekil 5.2: TlGaSe₂'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göre dir.

Şekil 5.2'deki optimize edilmiş yapının elektronik bant yapısı, 1,5 eV'lik bir doğrudan bant boşluğunu göstermektedir.



Şekil 5.3: TlGaSe₂'nin a) Tl-s, b) Tl-p, c) Tl-d, d) Ga-s, e) Ga-p, f) Ga-d, g) Se-s ve h) Se-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.

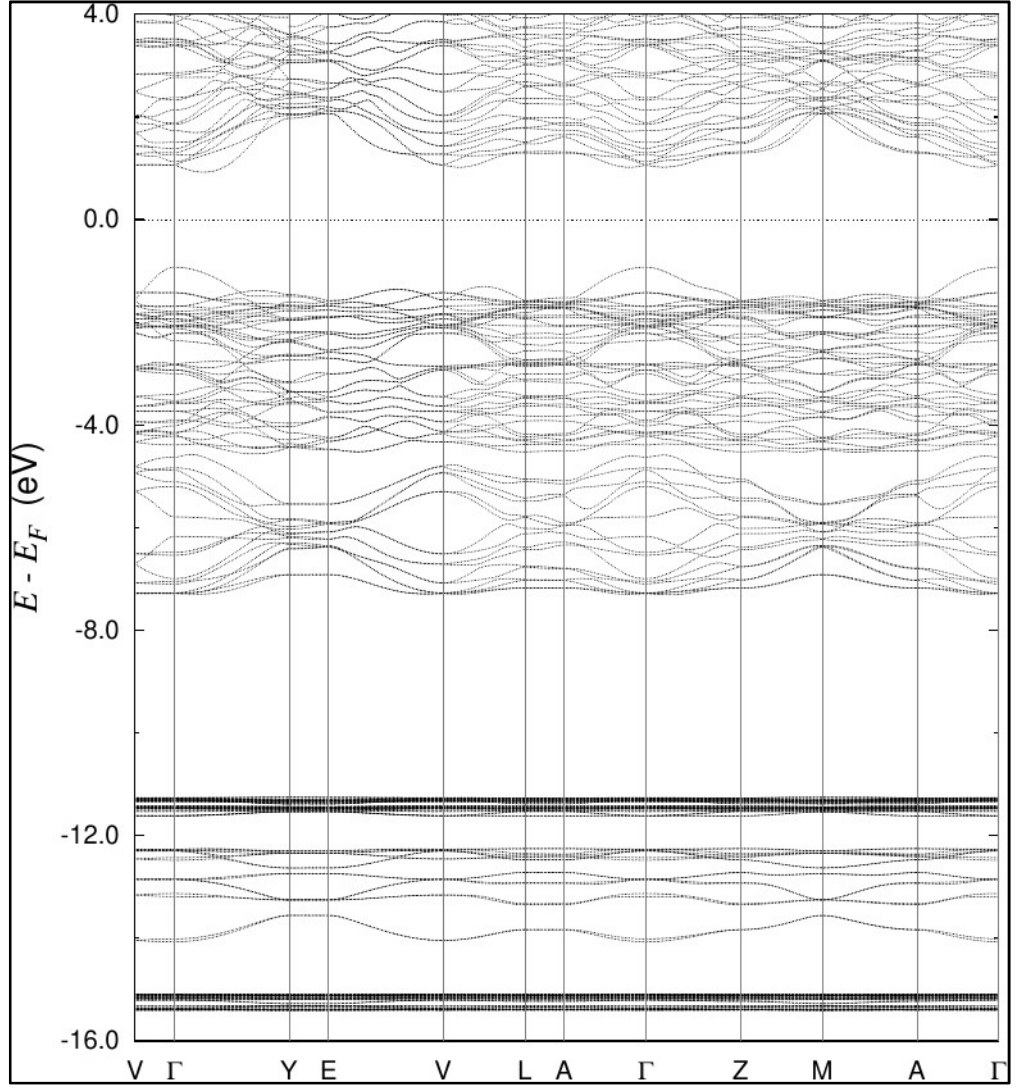
Bantların karakterini anlamak için, bant yapılarını Şekil 5.3'te gösterildiği gibi hesapladık. Şekil 5.3a)'da gösterildiği gibi, E_F 'nin üstündeki boş bantlar ve $E_F - 8$ eV'ye kadar olan dolu seviyeler s ve p orbitallerinden kaynaklanır. Se-p orbitalleri hem bağlanma hem de anti-bağlanma bantlarına $E_F - 8$ eV'ye kadar katılır. Ga-s ve Tl-s

orbitalleri, E_F-8 eV ve E_F-5 eV arasındaki bağlanma durumlarında rol oynar. E_F-5 eV ve E_F arasındaki anti-bağlanma durumları, Tl-s ve Tl-p orbitalleri arasındaki hibridizasyonu içerir. Ga-p orbitalleri de bu enerji aralığında bulunur. Bununla birlikte, daha yakından bakmak değerlik bandının maksimum (VBM) Tl'ler ve Se-p orbitalleri arasında bir anti-bağlanma durumu olduğunu gösterir. Bu nedenle en yüksek dolu bant (VBM), tabakalara dik yön boyunca önemli bir dispersiyona sahiptir çünkü tabakalar arası etkileşim Tl-Se bağlarından kaynaklanmaktadır. VBM c boyunca zorlanmaya duyarlı olmalıdır. V- Γ çizgisi katmanlara dik olduğundan, Ga-Se kovalent bağlarının durumları Şekil 5.2'de gösterilen bant yapısındaki V- Γ çizgisi boyunca düz bantlar oluşturur. Tl yörüngelerinde katkısı olan bantlar, V- Γ çizgisi boyunca dağılma kazanır.

Boş bantlara Tl-p orbitallerinin büyük katkısı olur. Ga ve Se atomlarının p orbitalleri, Şekil 5.2'de gösterilen boş bantlarla da ilişkilidir. V- Γ çizgisi boyunca düşük dispersiyon gösteren bantlar, tabaka içi durumlardır. V- Γ çizgisi boyunca daha büyük dispersiyonları olan durumlar, katmanlar arası etkileşime katılan Tl-pz orbitallerini içerir. En düşük boş bantların şekli ve dolayısıyla bant boşluğu, büyük ölçüde Tl pozisyonlarına bağlıdır ve bu bantlar Tl ile ilişkilidir. Bu yüzden bant aralığı ve bunun doğrudan veya dolaylı olup olmadığı, özellikle Tl atomlarının konumu, yapıdaki küçük değişikliklerle ilişkilidir. Tl-Tl-Tl açısı $\cong 176^\circ$ olan optimize edilmemiş yapı, 145 eV'lik dolaylı bir bant boşluğuna sahipken, optimize edilmiş yapı doğrudan bir bant boşluğuna sahiptir.

5.1.2. TlGaS₂

Konvensiyonel hücrenin optimum kafes parametreleri $a=10,406$ Å, $b=10,406$ Å, $c=15,308$ Å ve $\beta=99,953^\circ$ 'dir. Hesaplanan Tl-Tl mesafesi 3,7 Å ve Tl-Tl-Tl açısı $\cong 177^\circ$ 'dir. TlGaSe₂'ye kıyasla, Tl zincirleri TlGaS₂'de daha düzdür ve deneysel değerlerden anlamlı bir sapma yoktur. TlGaS₂'nin kafes sabiti, TlGaSe₂'den daha küçüktür ve Tl atomları için daha az yer değiştirmeye izin verir. TlGaSe₂'de Tl atomları, diğerlerine bağ uzunluklarını arttırırken, bazı kalkojen komşularına yaklaşır. Böyle bir asimetric bağlanma yapılanması, dolu seviyeler hem bağlanma hem de anti-bağlanma halleri içerdiğinden, TlGaSe₂'nin toplam enerjisini hala azaltmaktadır.



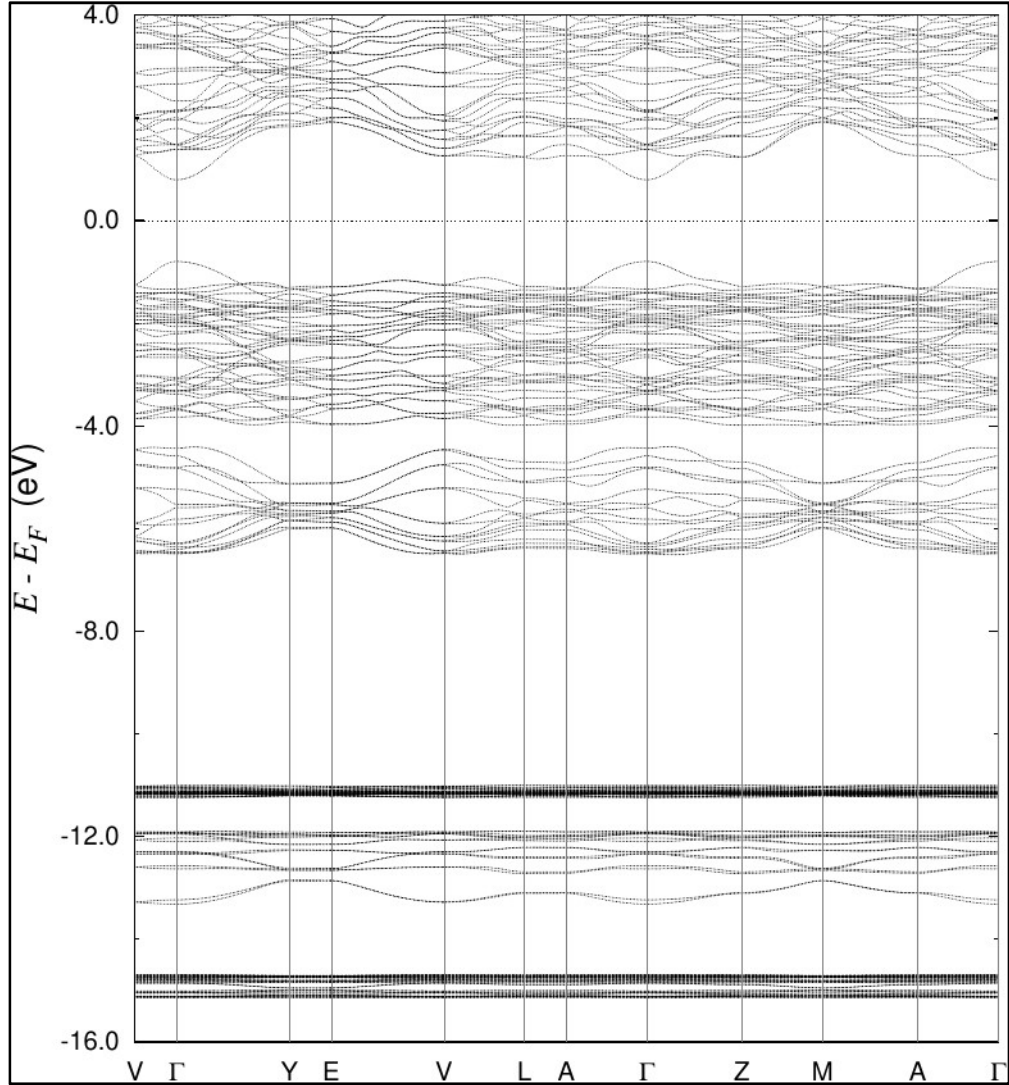
Şekil 5.4: TlGaS₂'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göre dir.

Bununla birlikte TlGaS₂'deki Tl'un yerleri sıkıdır. Ga bağ uzunluğunun ortalama $\cong 2,31$ Å olduğu ve Tl-S uzaklığının $\cong 3,27$ - $3,36$ Å olduğu bulunmuştur. TlGaS₂'nin bant aralığı 1,815 eV'dir. Şekil 5.4'teki TlGaS₂'nin bant dispersiyonları, TlGaSe₂'yi hatırlatır.

5.1.3. TlInS₂

Konvensiyonel hücrede TlInS₂'nin hesaplanan kafes parametreleri $a=11,192$ Å, $b=11,197$ Å, $c=15,225$ Å ve $\beta=100,59^\circ$ 'dir. Optimize edilmiş Tl-Tl mesafesi $\cong 3,97$ Å ve Tl-Tl-Tl açısı 178° , bu ise neredeyse düz Tl zincirleri olduğunu gösterir. Bağ uzunluğu In-S için ortalama olarak $\cong 2,51$ Å ve Tl-S mesafesi içinse $\cong 3,21$ - $3,39$ Å'dır.

TlInS₂'nin a ve b kafes sabitleri değerleri, In, Ga'a göre daha büyük bir yarıçapa sahip olduğundan, TlGaSe₂ ve TlGaS₂'den daha büyükken c değeri daha küçüktür. Bu da katmanlar arası daha gl bir etkileşime işaret eder.



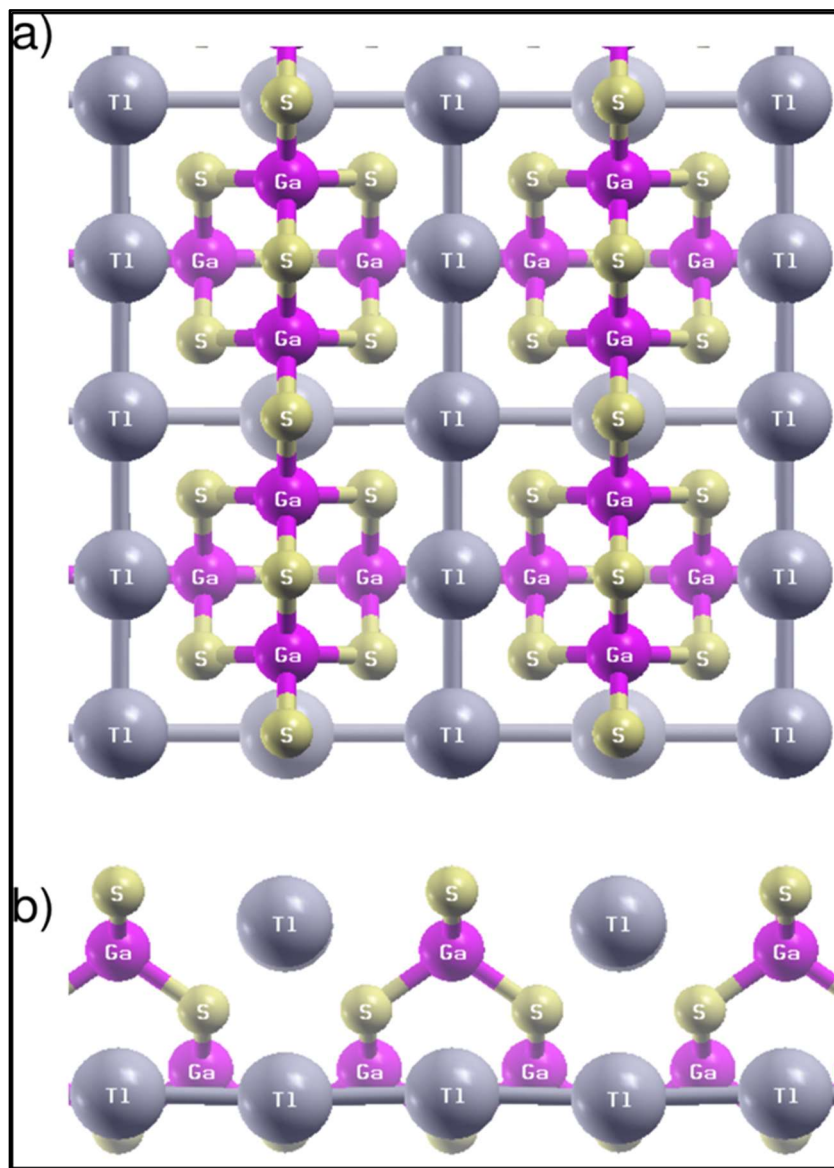
şekil 5.5: TlInS₂'nin elektronik bant yapısı. Enerji seviyeleri, Fermi E_F seviyesine göredir.

TlInS₂'nin CBM'si ve VBM'si, şekil 5.5'te sunulan TlInS₂'nin bant yapısında Γ noktasındadır. Optimize edilmiş yapı için direkt bant boşluğunun 1,5 eV olduğu bulunmuştur. Tl-s orbitalleri en yüksek dolu seviyelere, Tl-p orbitalleri ise en düşük dolu seviyelere katkıda bulunur. TlInS₂'nin bant karakterleri TlGaS₂ ile aynıdır.

5.2. Tek Tabakalı Kalkojen Bileşikler

Üçlü kalkojen bileşikleri, bir birim hücrede 2 katmana sahiptir. Bu çalışmada tek bir katmanı izole ederek, yapı optimizasyonu ve elektronik yapı hesapları yapılmıştır. Yapı optimizasyon hesaplarındaki ilk pozisyonlar, optimize edilmiş toplu kristal yapılardan alınmıştır.

5.2.1. TlGaS₂ Tek Tabakası



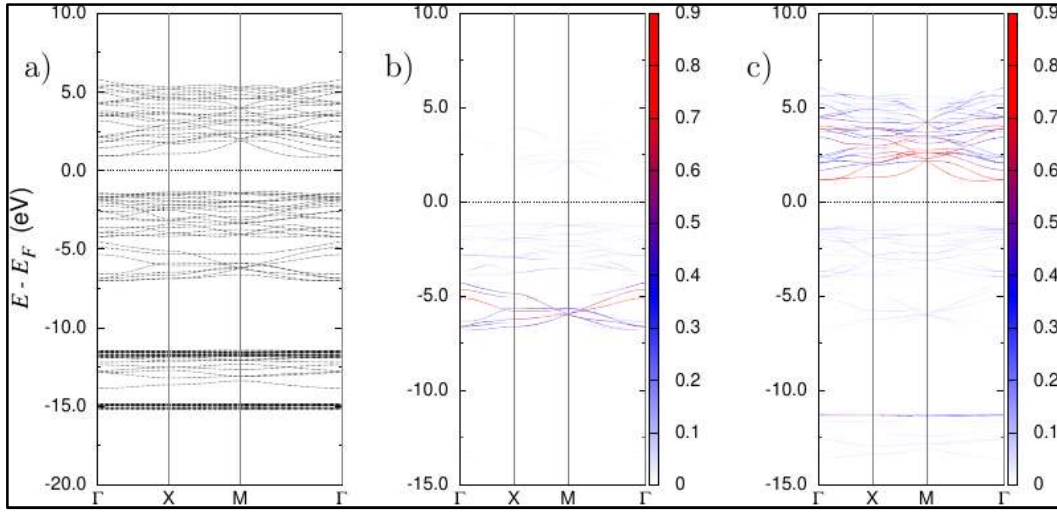
Şekil 5.6: TlGaS₂ tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.

Atomların denge konumunda oldukları tek-tabakalı TlGaS₂ yapısı Şekil 5.6'da top-çubuk modeli olarak gösterilmektedir. Tl atomları arasında bağ olmamasına rağmen anlaşılmasını kolaylaştırmak için aralarına çubuklar çizilmiştir. Tl atomları çok sayıda Tl-kalkojen bağı yaptıklarından gösterilmemiştir. Tabakanın altında ve üstünde yer alan Tl dizileri birbirine diktir. Her bir Tl atomu en yakınındaki dört S atomu ile bağ yapmaktadır. Tl dizilerinin birbirini kestiği yerlerde bu dört kalkojen atomları alttaki ve üstteki Tl atomları ile bağ yapar. Şekil 5.6'da yukarıdan bakıldığında Tl dizilerinin kesiştiği yerlerde arkadaki Tl atomu gözükmemektedir. Yapı optimizasyonu sonucu elde edilmiş Tl-S bağ uzunluğu 3,25 Å olup ikinci en yakın S atomları 3,78 Å uzaklıktadır. Bu ikinci en yakın S atomları ile Tl atomları arasında bağ yoktur.

Atomik yapı optimizasyonu sırasında ilk koordinatlar, daha önce deneysel XRD datasından yola çıkılarak bulunmuş, üç boyutlu kristalin hesaplanmış optimize koordinatlarından alınmıştır. Birim hücre olarak tetragonal birim hücre kullanılmış ve c-yönünde etkileşmeyi ortadan kaldırmak için $c=15$ Å olarak alınmıştır. Yapı optimizasyonları sırasında iki boyutlu sistemin $a=7,38$ Å örgü sabiti, üç boyutlu kristaldeki ile aynı alınıp konumları optimize edilmiş sistemde stres değerleri hesaplanmıştır. Stres değerlerinin çok küçük çıkması, örgü sabitinin üç boyuttan iki boyuta geçildiğinde değişmeden kaldığını göstermektedir. Bunun ana sebebi, tabakalar arası etkileşmenin zayıf olmasıdır. Üç boyutlu kristalde komşu iki Tl atomundan birisi, alt tabakadaki S atomlarına sıkı tutunurken diğeri üstteki tabakaya tutunur ve Şekil 5.6b)'deki gibi yandan bakıldığında Tl çizgisi zikzak şeklindedir. Ancak iki boyutlu tek tabaka TlGaS₂ sisteminde Tl atomları sadece dört S atomu ile bağ yaptıklarından, düz bir Tl çizgisi oluşur. Komşu Tl atomları özdeş bir bağlanma gösterir. Alttaki ve üstteki Tl çizgilerinin kesiştiği durumda, dört S atomu hem alttan hem de üstten Tl atomlarına bağlanır. Sadece bir taraftan Tl ile bağ yapan S atomlarının Tl-S bağ uzunlukları yaklaşık %1 daha kısadır. Bu da Şekil 5.6b)'de görülen ve 177° Tl-Tl-Tl bağ açısını oluşturur.

Tabakalar arası bağlanma enerjisi, tek tabaka ve üç boyutlu kristalin toplam enerjileri karşılaştırılarak; $E_b = E_{\text{bulk}}/2 - E_{\text{tek tabaka}}$ şeklinde hesaplanmıştır. Burada E_{bulk} , iki tabakadan oluşan kristal birim hücresinin toplam enerjisini, $E_{\text{tek tabaka}}$ izole edilmiş iki boyutlu tek tabakanın toplam enerjisini göstermektedir. Tek bir tabakanın kristal içindeki bağlanma enerjisi, başka bir deyişle tabakaların ayrılma enerjisi, birim hücre

başına 1,235 eV olarak bulunmuştur. Birim hücrede 16 atom olduğu dikkate alınırsa bağlanma enerjisi atom başına 70 meV/atom düşmektedir.

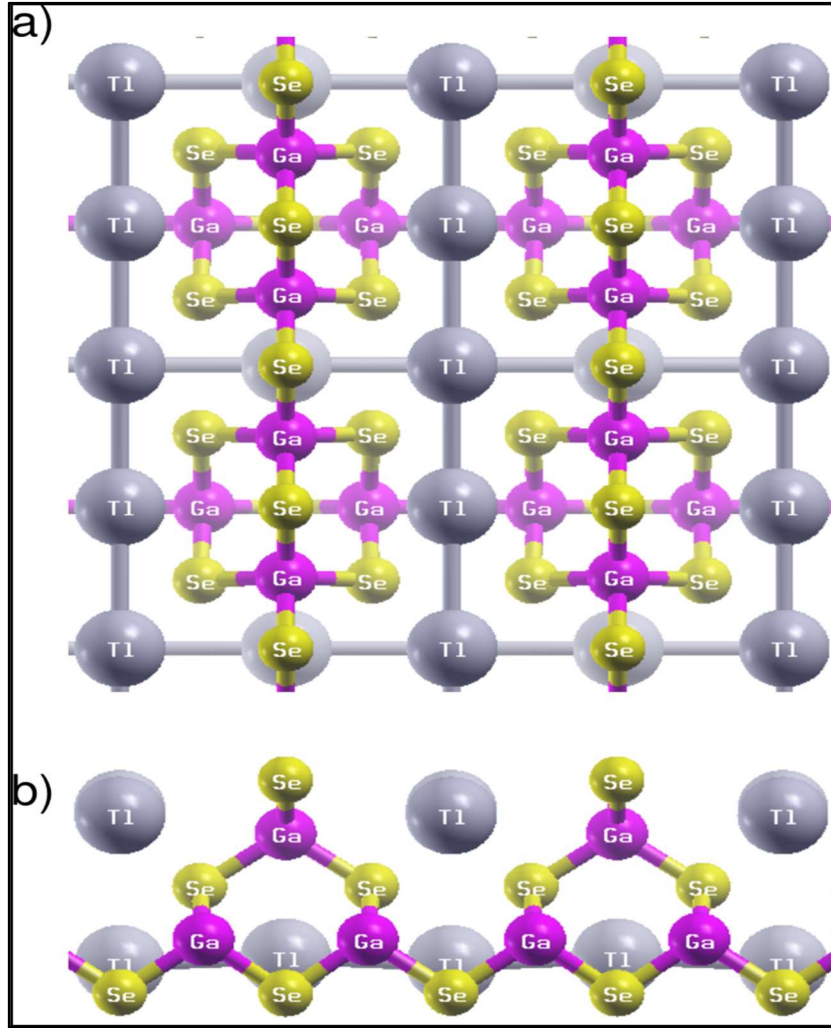


Şekil 5.7: a) TlGaS₂ tek tabakasının bant yapısı. b) Tl s-orbitalleri ve c) Tl p-orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış elektronik bantlar.

Şekil 5.7a)'da, Brillouin bölgesi içinde, yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan bant yapısı gösterilmektedir. TlGaS₂ tek tabakası, kristalde olduğu gibi yarı iletken olmakla birlikte hesaplanan yasak enerji aralığı 1,85 eV değerinden 2,22 eV değerine yükselmektedir. Fermi seviyesinin hemen altındaki bantlar, tabakalar arası etkileşmenin kaybolması sonucu kristale göre daha düz olurken daha derindeki seviyeler tabaka içi bağlanmadan sorumlu olduklarından dispersiyonlarını korur. Fermi seviyesinden 10 eV daha düşük olan seviyeler, Ga d-orbitallerinden kaynaklandığından, yerel durumlardır ve tabakalar arası etkileşmenin kaybolması bunları etkilemez. Şekil 5.7b)'de Tl s-orbitalleri ve Şekil 5.7c)'de Tl p-orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış bant yapıları görülmektedir. Orbital çözünürlüklü bant yapısından anlaşılacağı üzere, Fermi seviyesinin altındaki dolu seviyeler, Tl-s'den ve üzerindeki boş seviyeler de Tl-p'den kaynaklanmaktadır. Kristal yapıda, en son dolu bantlar tabakalar arası etkileşmeden kaynaklanan Tl-s seviyeleri iken bu bantlar kaybolmuştur. Bu Tl-s anti-bağlanma bantlarının kaybolması nedeni ile yasak enerji aralığı artmıştır. Yan yana olan iki Tl atomundan biri alt tabakaya, diğeri üst tabakaya bağlanırken bağlanmadıkları tabakada bulunan S atomları ile anti-bağlanma seviyeleri oluştururlar. Tek tabakada ise bu anti-bağlanma durumları oluşmadığından en yüksek

dolu seviyenin karakteri de değişmiş olur. Tabakalar arası etkileşmenin olmayışı yasak enerji aralığını 0,37 eV gibi önemli bir miktar değiştirir.

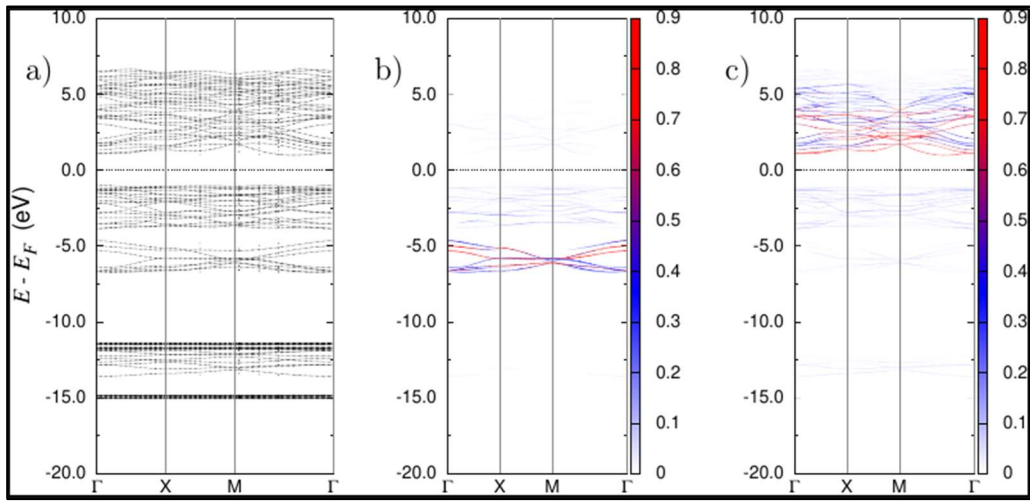
5.2.2. TlGaSe₂ Tek Tabakası



Şekil 5.8: TlGaSe₂ tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.

Şekil 5.8’de gösterilen TlGaSe₂ tek tabakasının yapısı, TlGaS₂ ile özdeştir. Ancak iki boyutlu tek katmanın örgü sabiti 7,73 Å değerinde olup, Se atomlarının yarıçapı daha büyük olduğu için, TlGaS₂ tek tabakasından daha büyüktür. Örgü sabitinin daha büyük olması nedeni ile zayıf bağlı Tl atomlarının yerleşmesi için daha geniş bölgeler mevcuttur. Her bir Tl atomu ile dört Se atomu bağ yapar. Tl çizgilerinin üstten bakıldığında kesiştiği yerlerde bu dört Se atomu hem alttaki hem de üstteki Tl atomu ile bağ yaparlar. Bu bağ uzunlukları, 3,38 Å değerindedir. Tl çizgilerinin

kesişmediği konumlardaki Tl atomlarının Se ile yaptığı bağ uzunluğu, daha kısa olup 3,35 Å değerindedir. Tl atomlarının ikinci en yakın Se komşuları 3,94-3,99 Å mesafesinde olup aralarında bağ yoktur. Tl çizgisinin düzlükten sapmasının göstergesi olarak Tl-Tl-Tl açısının 174,6° olduğu gözlenmiştir. Bu açı değeri kristaldeki açıya göre daha büyük olup Tl çizgisinin tek tabakalı yapıda daha düz olduğuna işaret eder. TlGaSe₂ ile karşılaştırıldığında Tl atomlarının yerleşebileceği daha geniş bölgeler olması nedeni ile Tl çizgileri hafif zikzaklar yapar. Yukarıda TlGaSe₂ için yapılan tanım kullanılırsa TlGaSe₂ tabakaları arası bağlanma enerjisi; $E_b=1,285$ eV gibi TlGaSe₂ tabakalar arası bağlanma enerjisine çok yakın olduğu görülür.

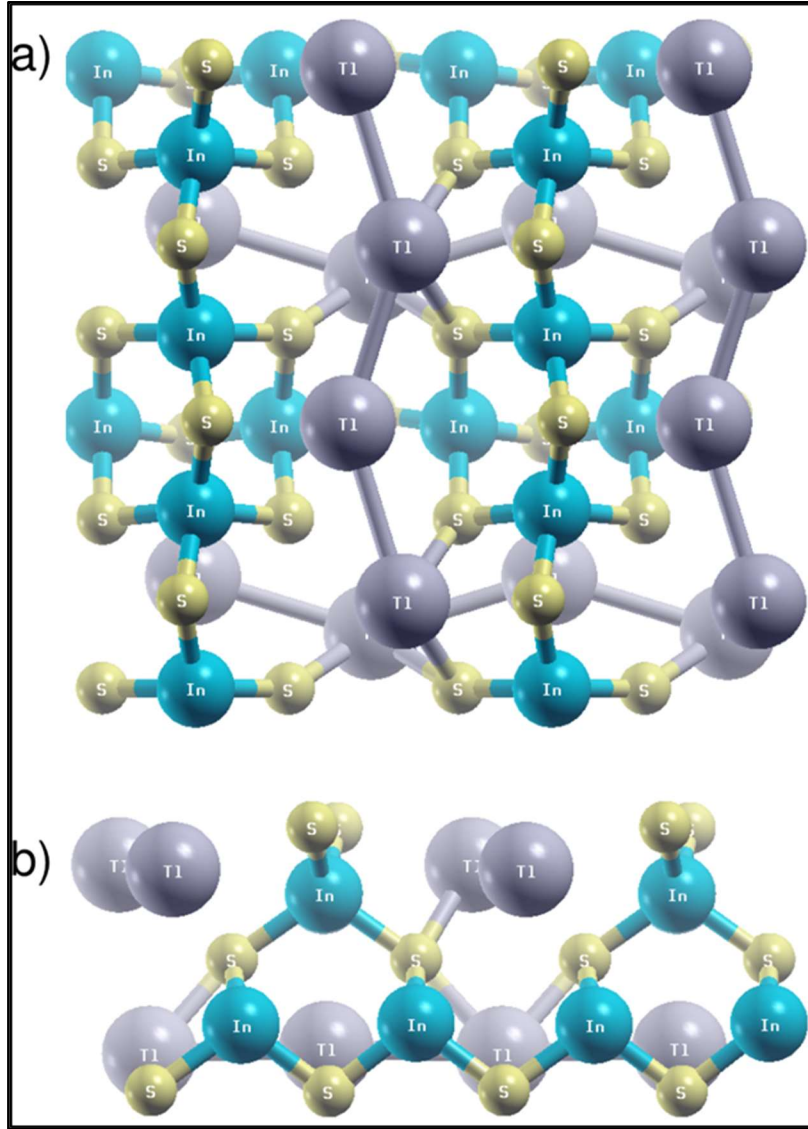


Şekil 5.9: a) TlGaSe₂ tek tabakasının bant yapısı. b) Tl-s ve c) Tl-p üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.

TlGaSe₂ tek tabakasının bant yapısı Şekil 5.9a)'da Tl s ve p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları ise Şekil 5.9b) ve c)'de görülmektedir. Tek tabakanın yasak enerji aralığı 1,99 eV olup üç boyutlu kristale göre 0,5 eV daha büyüktür. Orbital çözünürlüklü bant yapısı, TlGaSe₂'ye çok benzer olup Fermi seviyesinin altındaki dolu seviyeler Tl s ve p orbitallerinden kaynaklanırken ilk boş seviyeler Tl p-orbitallerinden ibarettir. Tabakalar arası etkileşmenin olmaması, Fermi seviyesinin hemen altındaki Tl anti-bağlanma durumlarının oluşmamasına ve yasak enerji aralığının büyümesine sebep olur. En son dolu seviyeler, çok düşük dispersiyona sahip yerleşmiş durumlardır. Gösterilen enerji aralığının en altındaki Fermi seviyesinden 10 eV daha derinde yer alan durumlar, Tl d-orbitallerinden kaynaklanan ve Tl ile Se arasında ek yönelimli bağlanmaya sebep olan durumlardır.

Şekil 5.9a)’nın en altındaki düz bantlar Ga d-orbitallerinin yerel durumlarına karşılık geldiğinden düşük dispersiyona sahiptir.

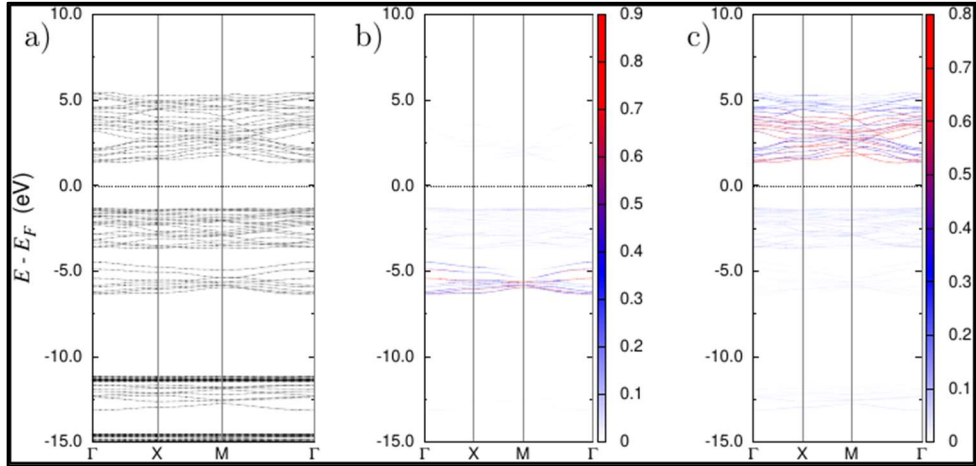
5.2.3. TlInS₂ Tek Tabakası



Şekil 5.10: TlInS₂ tek tabakasının a) yukarıdan ve b) yandan görünüşü.

Tek tabakalı kalkojen yapılarımızın üst yüzeyinde birbirini ile bağ yapmayan kalkojen çizgileri ve Tl çizgileri mevcuttur. Kendi tabakası içinde, ne Tl-kalkojen arasında ne de kalkojenler arasında direkt bağ vardır. Tl-Tl atomları arasında da direkt bağlanma yoktur. Bunların yüzeye tutunmaları bir alt tabakadaki In ve kalkojen atomları ile yaptıkları bağlarla olur. TlInS₂ tek tabakasının örgü sabiti 7,87 Å olup diğer tek tabakalardan daha büyüktür. Tl çizgilerinin yerleştiği aralık daha geniş

olduğu için Tl atomlarının, düz çizgisel duruştan sapma eğilimleri daha yüksektir. Bu nedenle Şekil 5.10'da görülen optimize edilmiş yapıda, Tl çizgisinin zikzak yapısı oldukça belirgin hale gelir. Burada en göze çarpan, birbiri ile bağ yapmayan, aynı yükseklikteki Tl-S arasında bağ oluşumuna izin verecek şekilde Tl atomlarının merkezi konumdan kaymasıdır. Diğer tek tabakalı yapılarda ikinci en yakın komşu olan kalkojen atomlarından bir tanesi ile bağ yapmak için diğer taraftaki S atomu ile mesafesi $\cong 4,9$ Å değerine çıkar. Bu yapıdaki simetri bozulması sonucu yaklaşmış olduğu S atomu ile arasındaki mesafe de 3,13-3,25 Å değerine kadar düşerek bağ yapma uzaklığına girer. Böylece, diğer tek tabakalardan farklı olarak tek tabakanın yüzeyinde bulunan Tl atomları ile S atomları arasında bağ vardır. Bu yeni bağ, Tl atomlarının altında ve üstünde yer alan dört S atomundan iki tanesi ile yaptığı bağların zayıflamasına, Tl-S mesafesinin artmasına sebep olur. Alttaki ve üstteki Tl çizgilerinin kesiştiği kısımda, bu dört S atomu ile Tl-S mesafeleri; 3,05, 3,11, 3,76, ve 3,79 Å değerlerindedir. Tl atomlarının üstten bakıldığında, üst üste gelmediği kısımlarda Tl-S mesafeleri; 3,11, 3,18, 3,73, ve 3,80 Å olarak gözlenir. Şekil 5.10'da bu dört S atomundan Tl atomlarının en yakınında olanlar, Tl-S arasındaki çubuklarla gösterilmiştir. Tl çizgilerinin zikzaklı yapısı nedeni ile Tl-Tl-Tl açısı kristaldeki 178,95° değerinden 145,94° değerine düşer.



Şekil 5.11: a) TlInS₂ tek tabakasının bant yapısı. b) Tl-s ve c) Tl-p üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları.

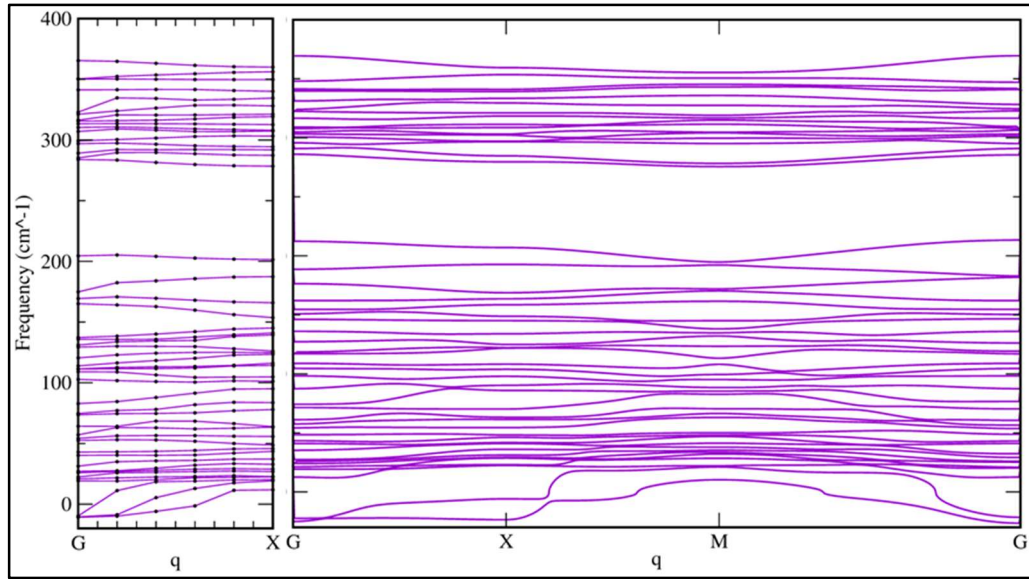
Yukarıda kullanılan tanım ile hesaplanan TlInS₂ tabakaları arası bağlanma enerjisi 1,3796 eV'dir. TlInS₂ tabakaları arası bağlanma daha güçlüdür. Bağlanmanın güçlü olması nedeni ile, üç boyutlu kristalin Şekil 5.11'de gösterilen bant yapısında en

son dolu ve ilk boş seviyelerdeki dispersiyon daha fazladır. Tek tabaka oluşumuyla birlikte yasak enerji aralığı kristaldeki 1,59 eV değerinden 2,67 eV değerine çıkar. Tabakalar arası etkileşmenin daha güçlü olması, bantların kaybolan dispersiyonunun ve dolayısıyla yasak enerji aralığındaki artışın daha fazla olmasına neden olur.

Hesaplanan bant yapısı Şekil 5.11a)'da gösterilmiş ve bu bantların Tl orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları Şekil 5.11b) ve c)'de verilmiştir. Burada ele alınan kalkojen bileşiklerin yapısal ve elektronik özelliklerinde nümerik farklar olsa da genel özellikleri birbirine çok benzer. Elektronik seviyelerin Şekil 5.11b) ve c)'de gösterilen orbital çözünürlükleri, diğer tek tabakalar ile aynıdır.

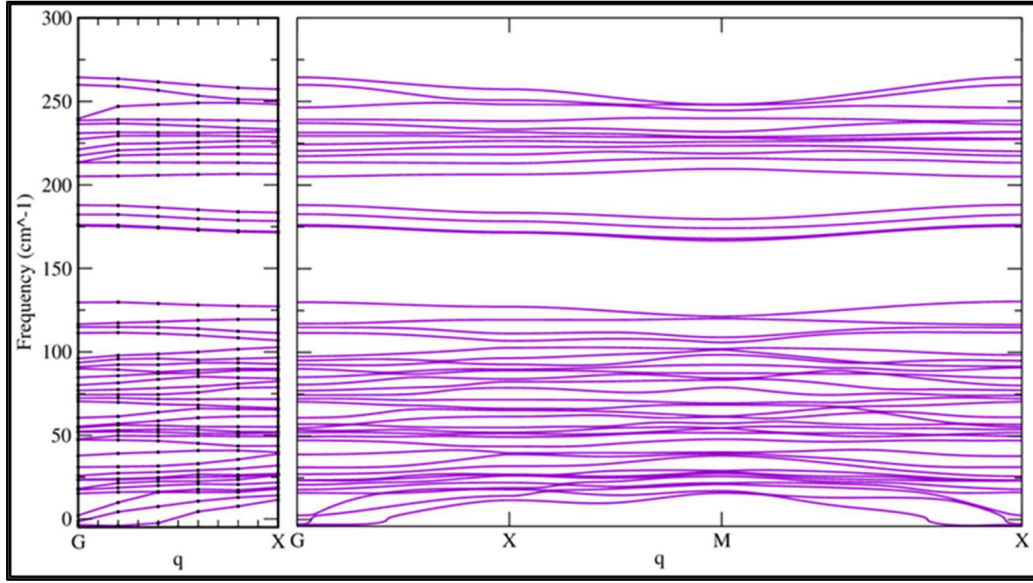
5.2.4. TlGaS₂ ve TlGaSe₂ Tek Tabakalarının Fonon Spektrumunun Hesaplanması

Her ne kadar çok farklı örgü sabitlerinde tek tabakalar problemsiz optimize edilebilse de bu sistemin dinamik kararlılığını daha iyi incelemek için TlGaS₂ ve TlGaSe₂ tabakalarının fonon spektrumu, yoğunluk fonksiyoneline dayalı lineer tepki yöntemi ile hesaplanmıştır. Düzgün bir q uzayı örgüsünde hesaplanan titreşim frekanslarından yola çıkarak Fourier dönüşümü ile gerçek uzaydaki kuvvet sabiti matrisi elde edilmiştir. Bu kuvvet sabiti matrisi yardımıyla çok sayıda q noktasında fonon frekansları hesaplanarak fonon bant yapısı aşağıdaki gibi bulunmuştur.



Şekil 5.12: TlGaS₂ titreşim spektrumu.

Şekil 5.12 ve 5.13'in sağ panellerinde kuvvet matrisinden GXMG yüksek simetri çizgileri boyunca elde edilen fonon frekansları gösterilmektedir. İncelenen sistemlerin iki boyutlu olması nedeni ile çok düşük frekanslı ve dispersiyonlu bir bant mevcuttur.



Şekil 5.13: TlGaSe₂ titreşim spektrumu.

Bizim amacımız için fonon bant yapısında en önemli özellik, sanal (negatif) fonon frekanslarının olmamasıdır. Sanal fonon frekanslarının varlığı, bu sistemin dinamik olarak kararlı olamayacağı ve termal uyarılmaların etkisi ile faz geçişi yaparak başka bir sisteme dönüşeceğini gösterir.

Tek tabakalı sistemlerde en kolay uyarılan titreşim modları, tabakanın bükülmesini içerdiği için Gamma noktası dışındaki q değerlerinde sanal frekanslar kararsızlığı gösterir.

Elde ettiğimiz fonon frekanslarının en küçük değerleri Gamma noktası ile X noktası arasında olduğundan bu bölgenin q noktası sayısından etkilenmeyen direkt bir yöntem ile hesaplanmasına ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle, kuvvet matrisine başvurmaksızın lineer tepki formalizmindeki terimlerin birçoğunun analitik olarak hesaplandığı bir yöntem kullanarak GX çizgisi boyunca daha güvenilir hesaplamalar yapılmış ve Şekil 5.12 ile 5.13'in sol panellerinde bunlar gösterilmiştir. Nümerik hatalardan kaynaklanan Gamma noktasındaki negatif değerler dışında, sistemin kararsız olduğuna işaret eden titreşim frekanslarına rastlamamıştır.

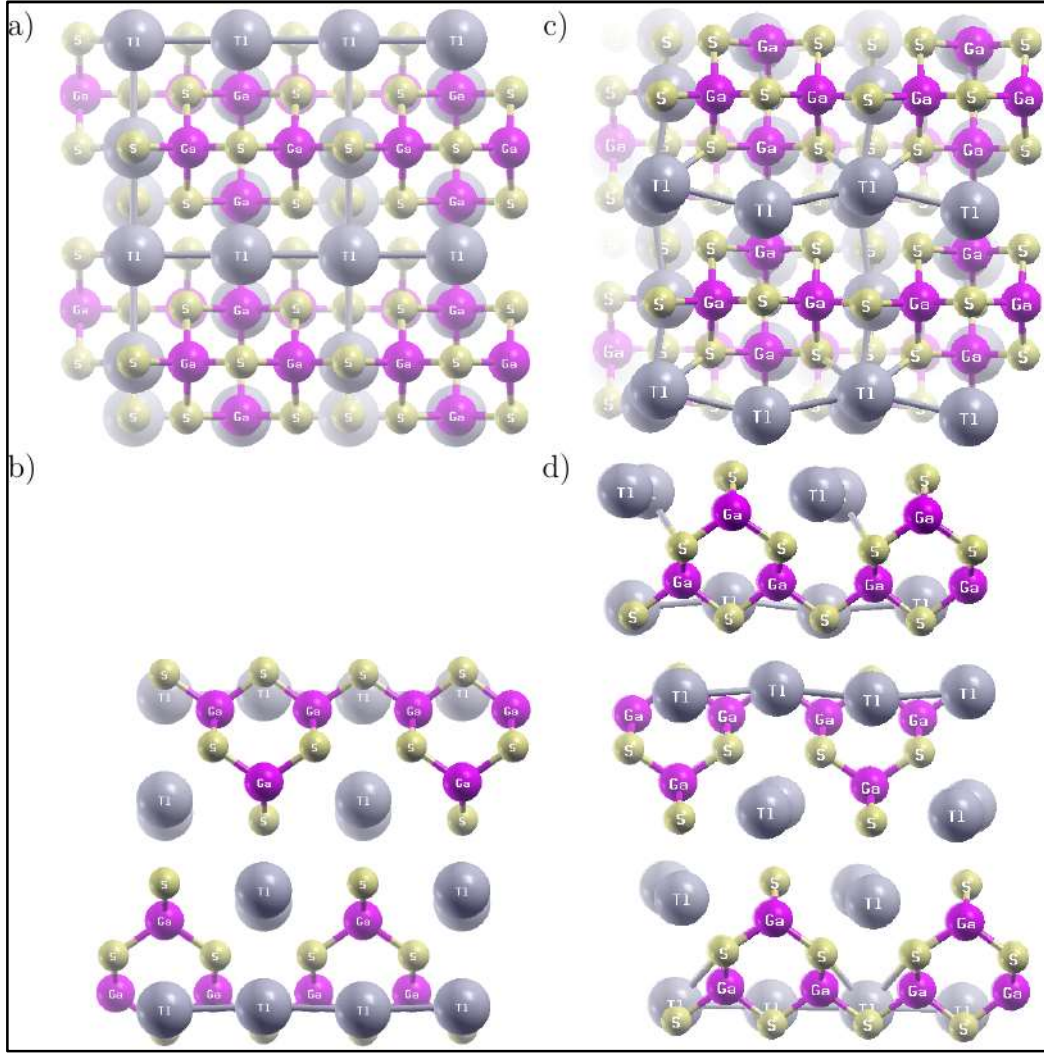
TlGaSe₂ titreşim frekansları, TlGaS₂'ye göre daha düşüktür. Bunun sebebi Se atomlarının kütesinin daha büyük olmasıdır. Fonon spektrumunda düşük frekanslı bölge ile yüksek frekanslı bölge arasında, bir aralık da mevcuttur. Benzer yasak fonon frekansı aralığı, TlGaS₂ ve TlGaSe₂ üç boyutlu kristallerinde de gözlenmiştir.

5.3. İki ve Üç Tabakalı Kalkojen Bileşikler

Tek tabakada olduğu gibi üç boyutlu kristalden iki ve üç tabaka izole edilip c-ekseni yönünde örgü sabiti, etkileşme olmayacak şekilde büyütülerek, iki ve üç tabakalı iki boyutlu kalkojen sistemler elde edilmiştir. Yapı optimizasyonu ve elektronik bant yapıları hesaplanarak tabaka sayısının artışına göre yapısal ve elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

5.3.1. İki ve Üç Tabakalı TlGaS₂

İki tabaka TlGaS₂ sistemi, Şekil 5.14a) ve b)'de üstten ve yandan görülmektedir. Arkada kalan atomlar soluk renklerle ayırt edilmiştir. İkinci tabaka birinci tabaka üzerine 90° döndürülüp Tl atomları üst tabakadaki S atomlarına bakacak şekilde yerleştirilerek elde edilir. İki tabaka durumunda, üstten bakıldığında Tl çizgileri düzdür. Ancak yandan görünüşten anlaşılabileceği gibi iki tabakanın ara yüzeyinde Tl atomlarının biri yukarıdaki tabakaya yakın iken yanındaki Tl atomu aşağıdaki tabakaya daha yakın olmayı tercih eder ve c-ekseni yönünde zikzaklı bir görünüm oluşur. Diğer katmandaki iki S atomuna daha yakın olan Tl atomu bu iki S atomuyla bağlanma gerçekleştirirken kendi katmanındaki bağ yaptığı dört S atomu ile, ek olarak anti-bağlanma durumu oluşturarak kendi katmanına olan bağını zayıflatır. Katmanlar arasında oluşan, yan yana olan Tl atomlarını birbirinden ayıştıran bu periyodik bağlanma yapısı dört S atomunun bağlandığı sistemin dış yüzeyindeki Tl atomlarını da etkiler. Bu nedenle yüzeydeki Tl çizgilerinde de c-ekseni yönünde bir zikzak oluşumu ve yükselti farkı gözlenmeye başlar.



Şekil 5.14: İki tabakalı TlGaS₂ yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı TlGaS₂ sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.

İki tabakalı yapı inversiyon simetrisine sahiptir. İki tabakanın arasında kalan Tl atomlarının kendi tabakasındaki dört S atomu ile yaptığı bağlar 3,25 ile 3,27 Å değerleri arasında değişir. Burada küçük olan değerler kendi tabakasına daha güçlü bağlanan, büyük olan değerler ise diğer tabakanın iki S atomu ile daha güçlü bağ yapan Tl atomlarına aittir. Komşu tabaka ile daha güçlü etkileşen Tl atomlarının kendi katmanında bağ yaptığı dört S atomuna sadece tek taraftan Tl bağlanır. Başka bir deyişle kendi katmanına daha güçlü bağlanan Tl atomları Tl çizgilerinin kesiştiği yerdeki Tl atomlarıdır. Tl atomlarının komşu katmanın S atomları ile yaptığı bağlar 3,2-3,6 Å aralığındadır. Bağlanmanın daha güçlü olduğu durumda bağ uzunluğu $\approx 0,4$ Å daha kısadır. Katmanlar arasında kalan bu Tl atomları için Tl-Tl-Tl açısı da 165° değerindedir. Sistemin yüzeylerindeki Tl atomları için Tl-Tl-Tl açısı 177° olup alt ve üst yüzeylerde Tl çizgileri daha düzdür. Her bir Tl atomunun iki yanında 3,77 Å

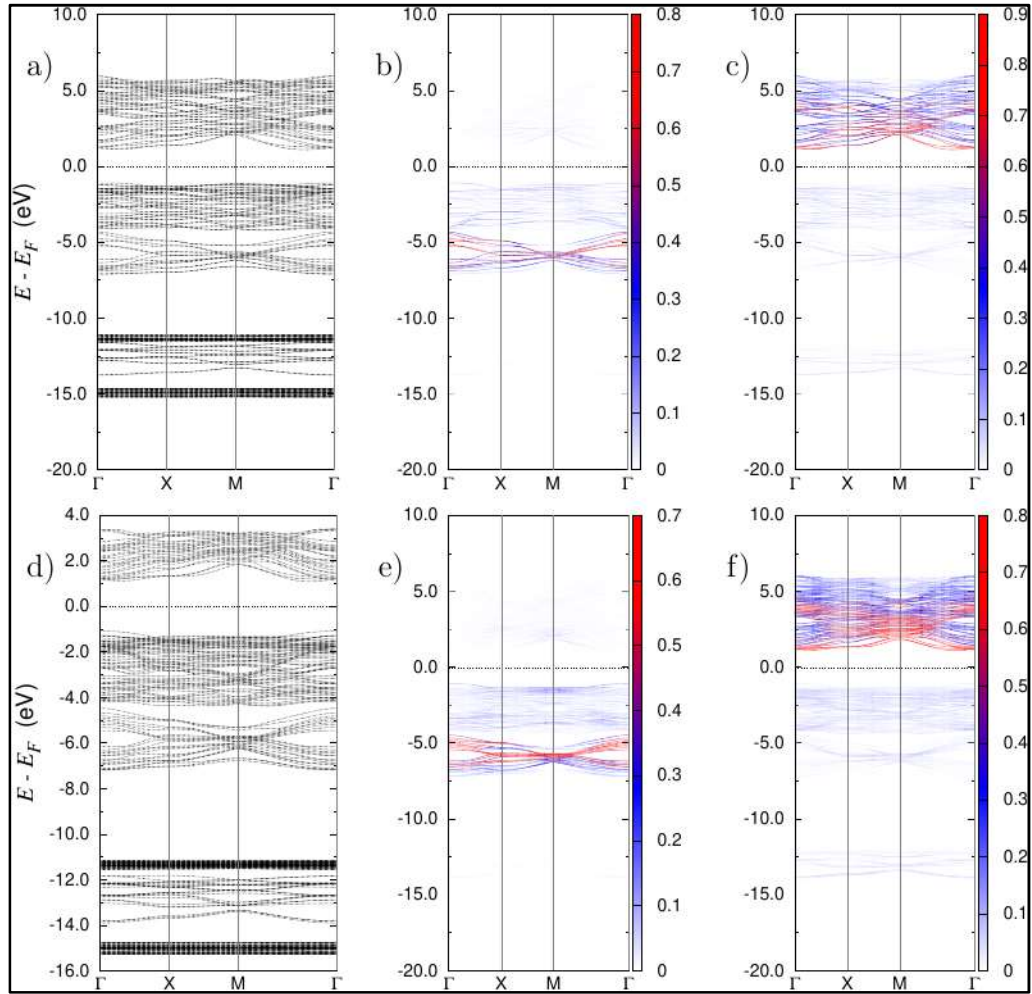
mesafede bağ yapmadığı S atomları mevcuttur. Bu, kendi yüksekliğindeki Tl atomları ile bağ yapmayan S atomları da düz çizgi üzerinde kalır ve Tl çizgileri bunları ortalar. Bu simetrik durum tersinirlik simetrisinin varlığı ile de ilintilidir.

Şekil 5.14c) ve d)'de görüldüğü gibi üçüncü katmanın eklenmesi ile tersinirlik simetrisi bozulur. Üçüncü katman da bir öncekine göre 90° dönmüş olup ilk katmanla aynı yönelime sahip olmakla birlikte, ilk katmana göre ötelenmiş durmaktadır. Katmanlar arasında kalan Tl atomları, iki tabakalı yapıda olduğu gibi alternatif şekilde zayıf ve daha kuvvetli Tl-S bağları yapar. Komşu katmanın iki S atomuna daha kuvvetli bağlanan Tl atomları nedeni ile yandan bakıldığında zikzaklı Tl çizgileri görülür. Simetrisi bozulmamış olan sistemde her bir Tl atomu altı S atomuna bağlanır. Tek tabaka durumunda ise dört S atomu ile bağlanır. Dört komşu S için bile simetrisinin kırılıp üç S atomu ile daha sıkı bağ yaparken diğer S atomu ile anti-bağlanma yapma eğilimi vardır. Üç tabakalı TlGaS₂ sisteminde de bu anti-bağlanma durumu oluşma eğilimi kendini gösterir. Tersinirlik simetrisinin de kaybolması neticesinde Tl atomları daha önce bağ yapmadıkları aynı yükseklikteki bir S atomuna yaklaşır ve c-eksenine dik düzlemde de Tl çizgileri zikzak desen oluşturur.

Üç tabakanın iç kısımlarındaki Tl-Tl-Tl açıları $\cong 161^\circ$ değerinde olurken en alt ve en üst yüzeydeki Tl çizgilerinde 154° değerindedir. Üç tabakadan orta katmanın Tl atomları 3,2-3,4 Å uzunluğunda Tl-S bağları yaparken alt ve üst yüzeylerdeki Tl-S bağ uzunlukları Tl atomlarının bir tarafa doğru yaklaşması nedeni ile 3,1-3,6 Å arasında değerler alır. Yapının yüzeyine doğru Tl pozisyonlarındaki simetri bozulması daha fazladır. Bu simetri kırılması sonucu olarak Tl atomları, daha önce bağ yapmadıkları S atomlarından birine yaklaşır ve yüzeyde Tl-S mesafesi 3,2 Å değerine kadar düşerken uzaklaştığı S atomu ile olan mesafe; 4,3 Å değerine kadar çıkar. Bu simetri kırılması üç tabaka TlGaS₂'nin iç kısımlarında daha küçük, yüzeye doğru daha büyüktür.

İki katman TlGaS₂'nin bant yapısı Şekil 5.15a)'da üç katman TlGaS₂'nin bant yapısı Şekil 5.15d)'de gösterilmektedir. Bu bant yapılarının Tl s ve p orbitalleri üzerine izdüşümleri Şekil 5.15'in sağ panellerinde verilmiştir. İki tabakanın yasak enerji aralığı 2,20 eV olurken üç tabakanın aralığı 2,17 eV değerindedir. Tabaka sayısı artmasıyla birlikte Γ noktasında bantlar dispersiyon kazanmaya başlar ve yasak enerji aralığının azalmasına sebep olur. Tabakalar arası etkileşme nedeni ile Tl-s anti-bağlanma durumları oluşur ve bunlar en yüksek dolu seviyeleri oluşturur. Şekil 5.15b) ve e)'deki Tl-s orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış bantlar, en yüksek dolu

seviyelerde tabaka sayısı artışı ile Tl-s katkısının giderek arttığını gösterir. En düşük boş seviyeler, önceki gibi Tl-p seviyelerinden oluşur ve tabaka sayısı artışından etkilenmez. Tl-s anti-bağlanma durumları bazı Tl-S bağ uzunluklarının artmasının da sebebidir. Bunun dışındaki derin seviyeler tabakalar arası zayıf etkileşmeden önemli miktarda etkilenmez.

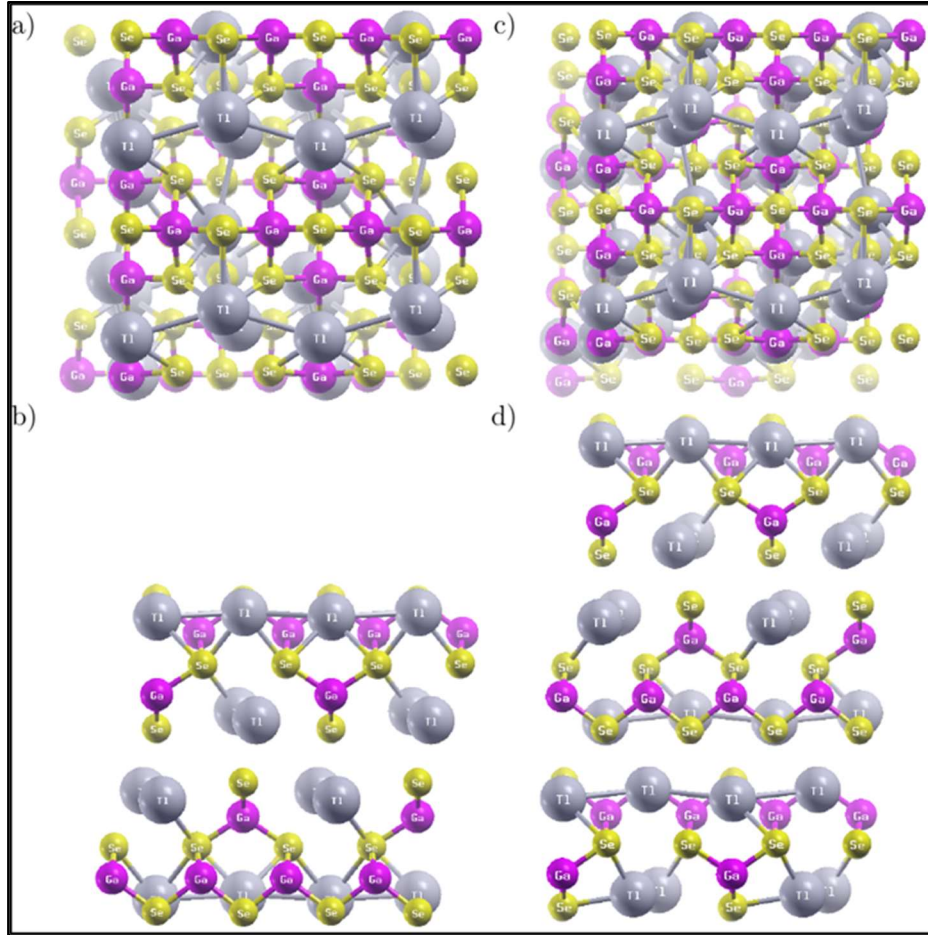


Şekil 5.15: TlGaS₂ iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın d) bant yapısı, e) Tl-s ve f) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.

İki tabaka TlGaS₂ sisteminde $2x E_{tek\ tabaka} - E_{iki\ tabaka}$ ile tanımlanan iki katman arasındaki bağlanma enerjisi 1,228 eV değerindedir. Bu bağlanma enerjisi, kristal içindeki katmanlar arası bağlanma enerjisine çok yakındır. Sistemin uzun mesafedeki düzeninin bağlanma enerjisi üzerindeki etkisi küçüktür. Üç tabakada ise iki tabakaya benzer şekilde; $(3x E_{tek\ tabaka} - E_{üç\ tabaka})/2$ ile tanımlanan iki tabaka arası ortalama bağlanma enerjisi 1,273 eV değerindedir. Simetrisinin kırılarak sistemin daha düşük

enerjili durumlara ulaşması, bağlanma enerjisini çok küçük bir miktar arttırır. Tabaka sayısından bağımsız olarak tabakalar arası bağlanma enerjisi neredeyse aynı kalır.

5.3.2. İki ve Üç Tabakalı TlGaSe₂



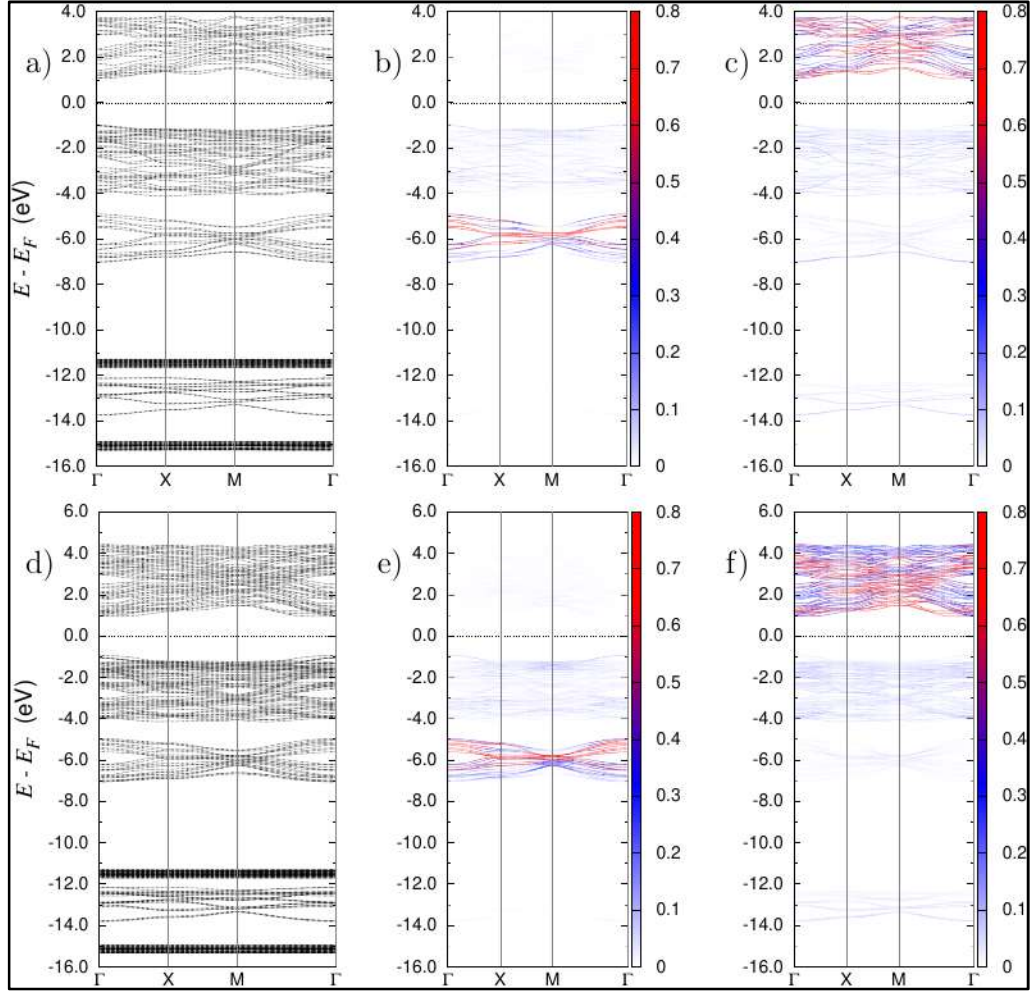
Şekil 5.16: İki tabakalı TlGaSe₂ yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı TlGaSe₂ sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.

TlGaSe₂ iki ve üç tabakasının optimize edilmiş yapıları Şekil 5.16'da görülmektedir. TlGaSe₂ örgü sabiti TlGaS₂'den daha büyük olduğu için tek tabakasında bile Tl atomlarının simetriyi kırma eğilimi vardır. İki ve üç tabakasında ise Tl-s anti-bağlanma durumları nedeni ile simetri kırılması hem iki hem üç tabakada Tl çizgilerinin zikzak olmasına sebep olur. İki tabakada Tl-Tl-Tl açısı 147° değerine, üç tabakada 146° değerine kadar düşer. Orta kısımlarda Tl-Tl-Tl açısı iki tabakada 153° ve üç tabakada 146° değerlerini gösterir ve Tl çizgileri iç kısımda daha düzdür.

İki tabaka TlGaSe₂'nin iç kısmında komsu tabaka ile 3,7 Å Tl-Se mesafesinde olan Tl atomları, kendi katmanındaki dört Se atomu ile 3,23-3,65 Å Tl-Se mesafelerini gösterir. Komsu tabaka ile 3,4 Å Tl-Se bağ uzunluğu ile daha sıkı bağlanan Tl atomları kendi katmanı ile 3,36-3,89 Å Tl-Se mesafelerine sahiptir. Yüzeydeki Tl atomları dört Se atomu ile 3,19-3,83 Å mesafelerinde olup bir tarafa doğru kaymış durumdadır. Yüzeyde, Tl atomları aynı seviyedeki Se atomlarından birine 3,2 Å mesafesine kadar yaklaşırken diğerinden 4,6 Å mesafesine kadar uzaklaşır. İç kısımda ise bu değerler 3,66 Å ve 4,2 Å olarak gözlenir.

Üç tabakada; kendi katmanındaki dört Se atomu ile daha sıkı bağ yapan Tl atomlarının Tl-Se mesafeleri 3,25-3,62 Å arasında iken komsu katmandaki kalkojen ile yaptığı Tl-Se bağları 3,7 Å değerindedir. Komşu katmana daha sıkı bağlanan Tl atomlarının, kendi katmanındaki dört Se atomuna olan Tl-Se uzunluğu 3,37-3,91 Å değerinde iken diğer iki Se atomu ile yaptığı bağlar 3,38-3,45 Å değerlerindedir. Üç tabakanın hem iç kısmında hem de yüzeyinde, zikzak Tl çizgisi oluşurken Tl atomları iki yanındaki uzak Se atomlarından birine 3,2 Å mesafesine kadar yaklaşırken diğer Se atomundan 4,4 Å mesafesine uzaklaşır.

Yüzeydeki Tl atomlarının, dört Se atomuna mesafeleri 3,2-3,87 Å arasındadır. Yüzey Tl atomlarının aynı yükseklikte bulunan ve simetrik durumda bağ yapmadığı Se atomları ile yeni Tl-Se mesafesi 3,2 Å ve 4,6 Å değerlerinde olup Tl atomu bir tarafa yaklaşmış ve Se ile bağ yapmaya başlamıştır.

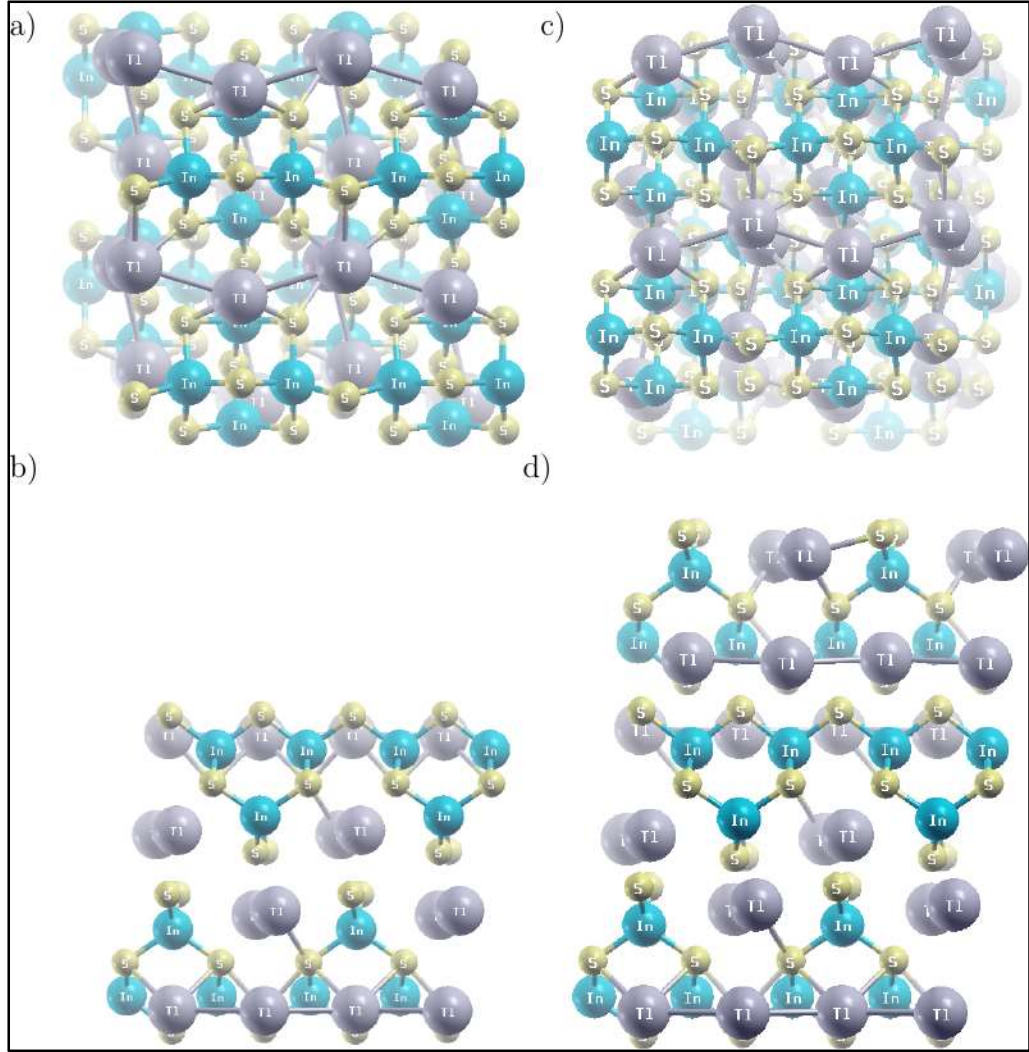


Şekil 5.17: TlGaSe₂ iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın d) bant yapısı, e) Tl-s ve f) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.

İki tabaka ve üç tabaka TlGaSe₂ için elektronik yapı Şekil 5.17’de gösterilmektedir. İki boyutlu TlGaSe₂ sistemlerinde tabakalar arası etkileşme sonucu elektronik yapıdaki değişiklikler TlGaS₂ ile aşırı benzerlik gösterir. İki tabakanın yasak enerji aralığı 2,00 eV olurken, üç tabakanın aralığı 1,89 eV olarak gözlenir. En sonu dolu seviyelerin tabakalar arası zayıf etkileşme nedeni ile dispersiyon kazanması yasak enerji aralığını düşürür.

İki tabakada katmanlar arası bağlanma enerjisi 1,387 eV olurken üç tabakada katmanlar arası ortalama bağlanma enerjisi 1,370 eV değerindedir. TlGaS₂’de olduğu gibi sistemin büyüklüğü ile katmanlar arası etkileşme gücü çok fazla değişmez.

5.3.3. İki ve Üç Tabakalı TlInS₂



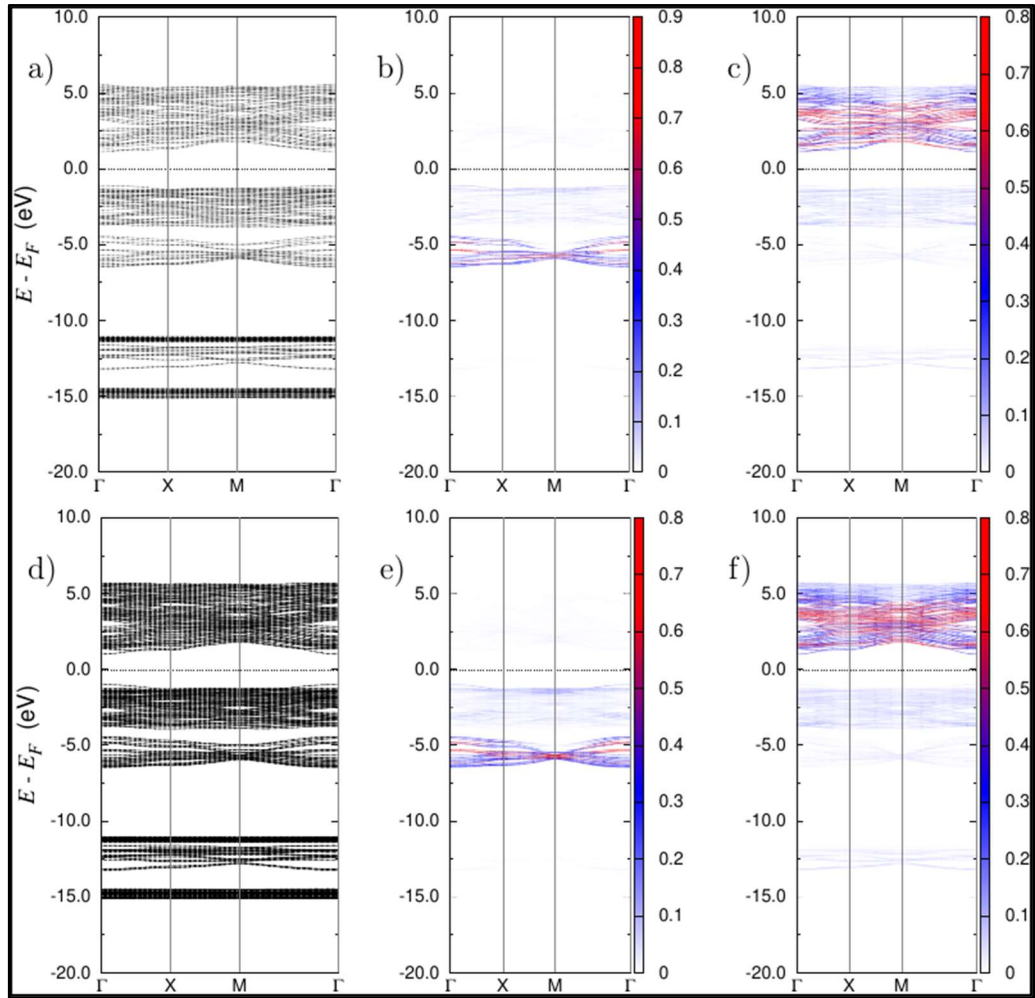
Şekil 5.18: İki tabakalı TlInS₂ yapısının a) üstten ve b) yandan görünüşü. Üç tabakalı TlInS₂ sisteminin c) üstten ve d) yandan görünüşü.

İki ve üç tabakalı TlInS₂'nin optimize edilmiş koordinatları Şekil 5.18'da gösterilmektedir. Hem iki hem de üç katmanda zikzak şeklinde Tl çizgileri oluşur. Tl atomları simetrik konumu bırakıp bir taraftaki S atomlarına yaklaşır. Yüzeyde dört-S atomu ile Tl-S bağ uzunlukları 3,14 ve 3,8 Å değerlerindedir. Aynı seviyedeki S atomlarının birine 3,1 Å değerine kadar yaklaşırken diğer taraftaki S atomundan 4,9 Å mesafeye kadar uzaklaşır. İki tabakanın iç kısmında komşu S atomu ile mesafesi 3,32-3,45 Å olan Tl atomlarının kendi katmanındaki dört S atomu ile uzaklıkları 3,22-3,71 Å aralığındadır. Üç tabakanın komşu tabakadaki S atomlarına 3,24-3,33 Å mesafede

olup daha sıkı bağlanan Tl atomları kendi katmanındaki dört S atomu ile 3,18- 3,77 Å uzaklığındadır.

İki tabakada Tl-Tl-Tl açıları 146° ve 155° değerinde olup yüzeydeki Tl çizgilerinin açısı daha küçüktür. Üç tabakada Tl-Tl-Tl açıları yüzeyde aynı 146° değerine sahip olurken iç kısımda 154° ile iki tabakaya çok benzerdir. Tl-S mesafeleri de iki tabaka ile aşırı benzerlik gösterir. Zikzak oluşumu TlInS₂ tek tabakadan bu yana kendini gösterdiğinden iki tabakadan itibaren asimetrik yapı tamamen sisteme yerleşmiştir.

Tabakalar arası bağlanma enerjisinin iki tabakadaki değeri 1,335 eV iken üç tabakadaki ortalama değeri 1,379 eV'dir.



Şekil 5.19: TlInS₂ iki tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbitalleri üzerine izdüşümü alınmış orbital çözünürlüklü bant yapıları. Üç tabakanın a) bant yapısı, b) Tl-s ve c) Tl-p orbital çözünürlüklü bant yapıları.

İki ve üç tabaka TlInS_2 bant yapıları ve orbital çözünürlükleri Şekil 5.19’de görülmektedir. İki tabakanın yasak enerji aralığı 2,22 eV olurken, üç tabakaya çıkıldığında bu değer 2,01 eV’ye düşer. Tabakalar arası etkileşme ile elektronik yapıdaki değişimlerin orijini TlGaS_2 ve TlGaSe_2 ’de gözlenen ile aynıdır. Tl-s anti-bağlanma durumlarının oluşumu yasak enerji aralığını modifiye eder.

Üçlü kalkojen bileşikler incelenmiştir. Üçlü yarı iletken TlGaSe_2 , TlGaS_2 ve TlInS_2 kristalleri katmanlı yapılardır. Bu çalışmada katmanlı üçlü bileşiklerden yola çıkarak bunların tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra bu tabakalardan iki ve üç tabakalı iki boyutlu sistemler elde edilerek katman sayısı artışı ile yapıda ve elektronik özelliklerdeki değişimler elde edilmiştir. Titreşim spektrumu hesaplamaları ile tek tabakaya inmenin önünde temel bir engel olup olmadığı üzerinde durulmuştur. Tek tabaka ile iki, üç tabakanın ve kristalin toplam enerjileri karşılaştırılarak tabakalar arası etkileşmenin mertebesi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar tek katmanlı iki boyutlu sistemlerin kararlı olabileceğini ve bunların daha büyük yasak enerji aralığı gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Üçlü kalkojen bileşiklerde tabakalar arası etkileşme zayıftır ve tabakalar arası etkileşmenin tabaka içi atomik yapı üzerinde etkisi azdır.

Üçlü kalkojen bileşiklerin özellikleri kalkojenin değişmesinden çok az etkilenmektedir. Kalkojenlerin bir tanesi ile görülen fiziksel olaylar, diğerleri için de geçerlidir. Simülasyonlarda daha az sayıda elektron içermesi nedeni ile üçlü kalkojen tek tabakaları temsilen TlGaS_2 tek tabakası tercih edilmiştir.

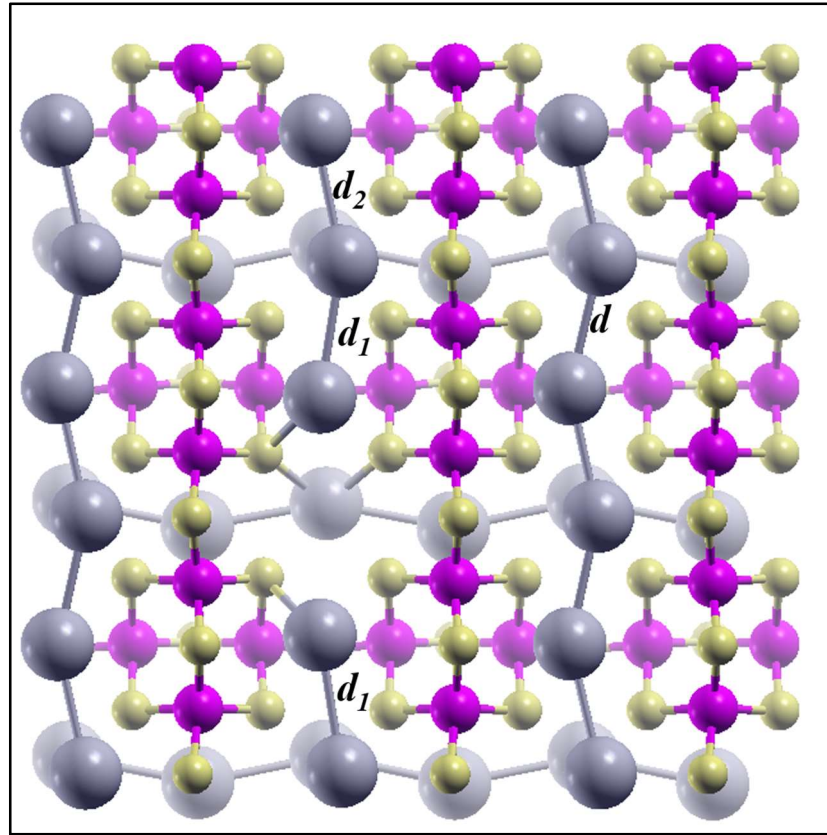
5.4. TlGaS_2 Tek Tabakasında Yüklü Tl Boşluk Kusurları

Önceki bölümlerde elde ettiğimiz sonuçlara göre üçlü kalkojen bileşiklerde tabakalar arası etkileşme zayıftır ve tabakalar arası etkileşmenin tabaka içi atomik yapı üzerinde etkisi azdır. Son zamanlarda iki boyutlu ultra-ince üçlü kalkojen bileşiklerin elde edilmesi yönündeki gelişmeler de göz önüne alınarak üç boyutlu kristal yapı yerine iki boyutlu tek tabaka incelenmiştir. Yaptığımız simülasyonlar, hem ilerde sentezlenmesi muhtemel tek tabakaların özelliklerini aydınlatırken hem de üç boyutlu kristalde gerçekleşen olayları daha az bir karmaşa içinde anlamaya imkân verecektir.

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi üçlü kalkojen bileşiklerin özellikleri kalkojenin değişmesinden çok az etkilenmektedir. Kalkojenlerin bir tanesi ile görülen

fiziksel olaylar diğerleri için de geçerli olacaktır. Simülasyonlarda daha az sayıda elektron içermesi nedeni ile üçlü kalkojen tek tabakaları temsilen TlGaS_2 tek tabakası tercih edilmiştir.

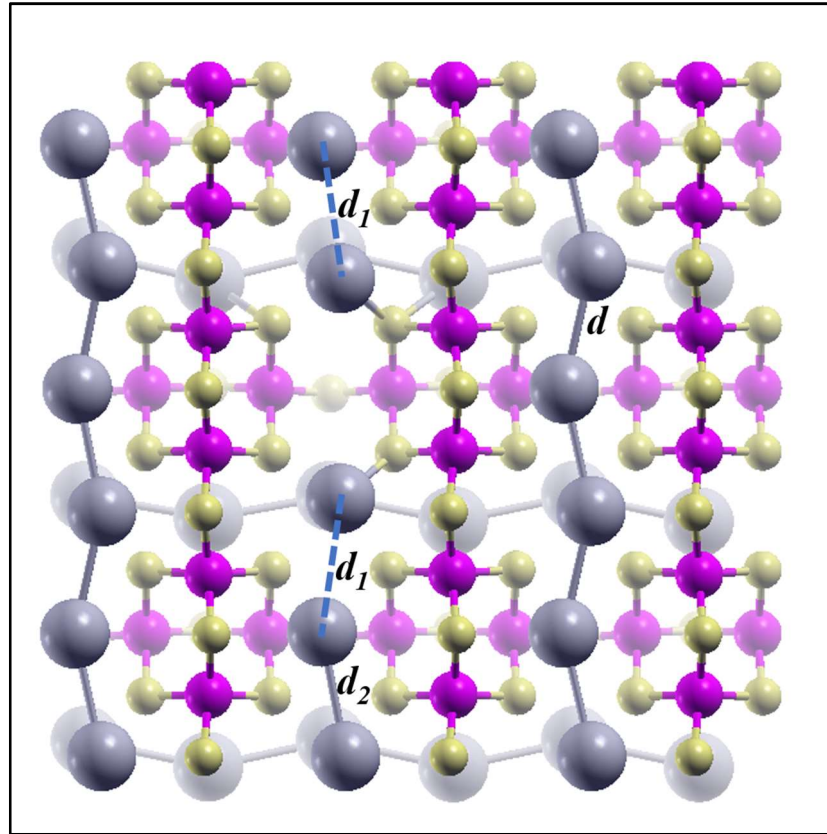
Üçlü kalkojenlerde kusurların var olduğu ve bu kusurların fiziksel özellikleri etkileyen başlıca etken olduğu literatürde dile getirilmiştir. TlGaS_2 yapısı içinde en zayıf bağlanan Tl atomları olduğu için, Tl boşluk kusuru incelenmiştir. TlGaS_2 yüzeyi üzerinde iki farklı Tl atomu vardır. Bunlardan alttaki ve üstteki Tl çizgilerinin örtüştüğü bölgedeki Tl atomunun çıkarılması ile oluşturulan MV1 olarak adlandırdığımız kusurlu yapı Şekil 5.20’de görülmektedir. Şekil 5.20’de kusurlar arası etkileşmeyi en aza indirirken hesaplama maliyetini çok fazla arttırmayacak kusurlu 3×3 süper hücrenin yapı optimizasyonu sonucu elde edilen en düşük enerjili durumu resmedilmiştir.



Şekil 5.20: TlGaS_2 tek tabakasında Tl boşluk kusuru (MV1). Tabakanın alt kısmındaki Tl çizgisi ile üst kısımdaki Tl çizgilerinin örtüşme bölgesindeki Tl atomu çıkarılarak oluşturulmuştur.

Tabakanın alt yüzeyindeki atomlar silik renkler ile ayırt edilmiştir. Kusur oluşumu sonucu yapıdaki değişimi en iyi belirten parametrelerden biri komşu Tl

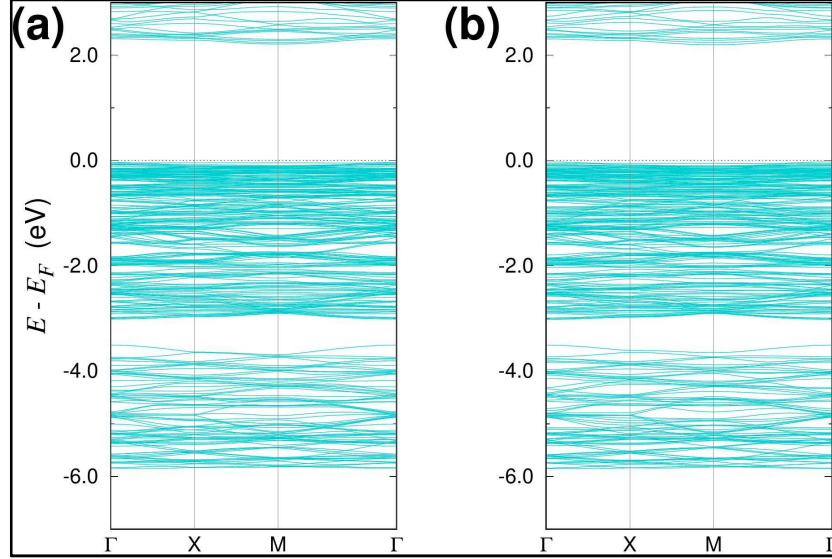
atomları arasındaki mesafelerdir. Şekil 5.20’de belirtilen, kusurdan etkilenmeyen Tl çizgileri üzerindeki Tl atomları arası d mesafesi 3,8 Å civarındadır. Kusurdan etkilenen kısımda boşluğun hemen yakınında $d_1=3,98$ Å değerine kadar çıkmaktadır. Bir sonraki Tl-Tl atomları arasında $d_2=3,85$ Å değerine inmekte ve boşluktan uzaklaştıkça bu mesafe d değerine yaklaşmaktadır. Boşluğun yakınındaki Tl atomları boşluğa doğru itilmektedir. TlGaS₂ içinde, Tl atomları pozitif yüke sahiptir ve malzeme yarı iletken olduğu için bunlar arasındaki Coulomb itmesi perdelenmez.



Şekil 5.21: TlGaS₂ tek tabakasında Tl boşluk kusuru (MV2). Hızasında Ga atomları arasında köprü olan S atomu bulunan Tl atomu çıkarılarak oluşturulmuştur.

Şekil 5.21’de diğer özdeş olmayan, MV2 diye adlandırdığımız Tl boşluk kusuru görülmektedir. Bu Tl kusuru oluşturulurken çıkarılan atomun hizasında tetrahedronlar arasında köprü oluşturan S atomu bulunur. MV1 ile karşılaştırıldığında d neredeyse aynı olmakla birlikte $d_1 > 4,0$ Å olacak şekilde daha büyük değerler alır. Bir sonraki Tl-Tl atomlar arası d_2 mesafesi MV1 için bulduğumuz $d_2=3,85$ Å değerine yakındır. MV2 kusurunda boşluğun yakınındaki Tl atomları diğer Tl atomlarının itmesi yanında başka bir Tl atomu ile etkileşmeyen S atomları ile daha kuvvetli etkileşerek bu S atomları

tarafından kusura doğru çekilir. Bu nedenle d_1 mesafesi daha büyüktür. Bu iki kusurdan MV1 0,13 eV kadar daha düşük enerjili olduğu için düşük sıcaklıklarda daha yüksek konsantrasyonlara sahip olacaktır.



Şekil 5.22: a) MV1 ve b) MV2 kusurlu TlGaS₂ tek tabakalarının bant yapısı.

Tl boşluk kusuruna sahip TlGaS₂ tek tabakalarının elektronik yapıları Şekil 5.22’de görülmektedir. Enerji seviyeleri Fermi seviyesine göre verilmiş olup yatay noktalı çizgi ile bu seviye belirtilmiştir. Atomik boşluk sonucu yasak enerji aralığında herhangi yeni bir seviye oluşmamıştır. Birim hücredeki elektron sayısındaki azalmadan dolayı Fermi seviyesi, valans bandı maksimumu (VBM) civarında olmakta ve Γ noktasındaki VBM seviyeleri boş hale geçmektedir. Bant yapısının yakından incelenmesi, Fermi seviyesinin altında düz bir bant oluştuğuna işaret etmektedir. Bunun gibi kusur durumlarının oluşması beklenen bir durumdur. Düz bantlar, spin polarizasyona sebep olabilir. Bu nedenle kusurlu yapılarda spin polarize hesaplamalar da yapılmış ancak spin polarize çözüm olmadığı görülmüştür. Yeni Fermi seviyesinin üstünde yasak enerji aralığı değişmeden durmaktadır. TlGaS₂ için karakteristik diğer bant şekillerinin korunduğu görülmektedir. Elektron sayısındaki değişiklik ve Fermi seviyesi altındaki yeni seviye dışında Tl boşluk kusuru elektronik yapıyı fazla etkilememiştir.

Bir yarı iletken içinde metalik özellik gösteren bir kusurun oluşumu yüklenmiş kusurların durumuna neden olabilir. Uzun menzilli Coulomb etkileşimleri perdelenmediği için kusursuz bölgenin VBM seviyesi, kusurlu bölgeye elektron

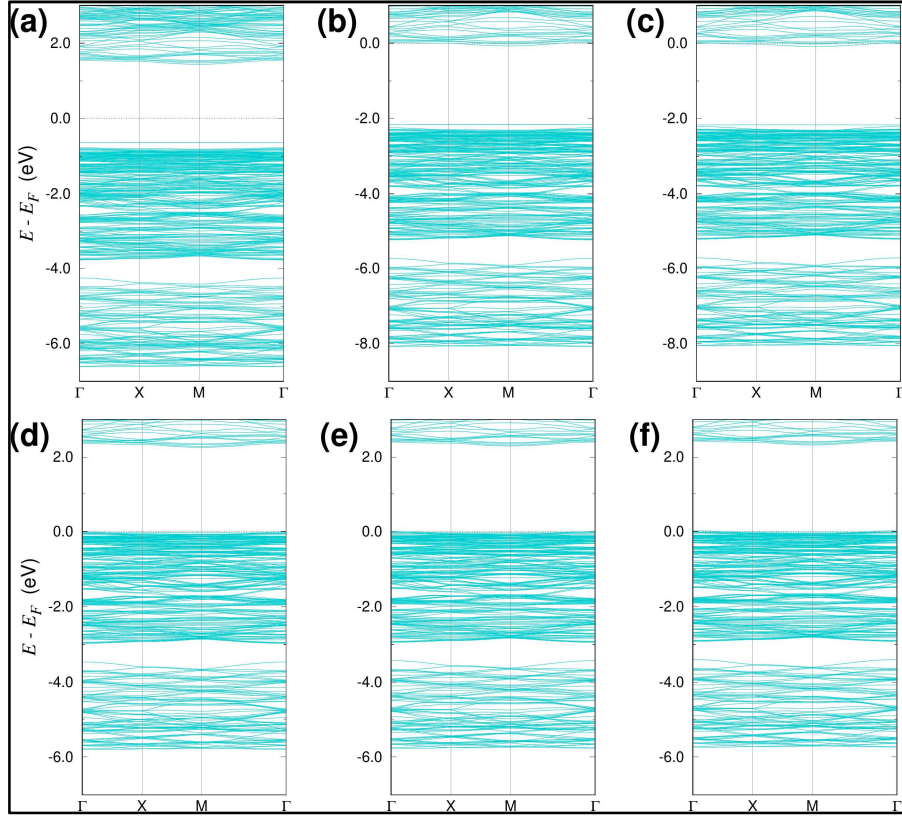
katkılanması yapabilir. Kusur bölgesine eklenecek bu yüklerin kimyasal potansiyeli başka kusurların olmadığı durumda VBM kadar olacaktır. Kusur bölgesine eklenen yükten dolayı toplam enerjide meydana gelen azalma bu kimyasal potansiyeli karşılayacak değerde olursa yüklü kusurlar oluşabilir. Eğer sistemde başka kusurlar ve yabancı atomlar var ise bunlar kimyasal potansiyeli değiştirerek daha yüksek yük değerlerinin de mümkün hale geçmesine sebep olabilir. Sistemin Fermi seviyesi bu ek sebeplerden dolayı VBM'den daha yüksek bir değere kayabilir. Biz burada, sadece Tl kusurunun var olduğunu ele alıp kimyasal potansiyel olarak kusursuz bölgenin VBM değerini kullanacağız. Bu, Tl boşluk kusurunun etrafındaki kusursuz ve sonsuz bölge tarafından katılanmasının mümkün olup olmadığını verir. Bunun için yüklü Tl kusurunun enerjisi ile kimyasal potansiyelin de hesaba katıldığı referans enerji karşılaştırılacaktır. Bu referans enerjisi $E_{ref} = E(Tl\ kusur) - q \times VBM$ olarak tanımlanır. Burada q kusurun kazandığı yükü, $E(Tl\ kusur)$ Tl kusurunun toplam enerjisini, VBM kusursuz kısmın valans bant maksimum enerji seviyesini göstermektedir.

MV1 kusuru için yüklü Tl boşluk kusurlarının enerjileri, referans enerji değerleri ile Tablo 5.1'de karşılaştırılmaktadır. Yüklü kusurun enerjisi hesaplanmadan önce yapı optimize edilmiştir.

Tablo 5.1: MV1 yüklü kusurunun toplam enerjisinin E_{ref} referans enerjisi ile karşılaştırılması.

Yükü q (e)	Yüklü Tl kusurunun toplam enerjisi (eV)	Referans enerji E_{ref} (eV)
-3	-179032,803683	-179037,088350
-2	-179029,229433	-179031,324350
-1	-179025,680723	-179025,560350
+1	-179013,874554	-179014,032350
+2	-179007,935094	-179008,268350
+3	-179001,980264	-179002,504350

Tablo 5.1'deki enerji değerlerinden, Tl boşluk kusurunun taban durumunun -e yüklü olduğu anlaşılmaktadır. Sistemde yük katkılanması yapacak başka kusurlar ve düzensizlikler olması durumunda, Fermi seviyesi daha yukarda olacağı için Tablo 5.1'e göre mümkün olmayan negatif yüklü durumların da gerçekleşmesi mümkün olabilir. Başka hiçbir kusur olmasa dahi MV1 Tl boşluk kusuru, -e yüklü olacaktır.



Şekil 5.23: Yüklü MV1 kusurlarının a) $q=-e$, b) $q=-2e$, c) $q=-3e$, d) $q=+e$, e) $q=+2e$, ve f) $q=+3e$ toplam yük değerleri için bant yapıları.

MV1 yüklü kusurlarının elektronik bant yapıları Şekil 5.23'te gösterilmektedir. Enerji seviyeleri her bir yüklü durumun kendi Fermi seviyesine göre verilmiş olup yatay noktalı çizgi ile bu seviye işaretlenmiştir. Negatif yüklü sistemlerde kusur seviyesi VBM'nin üzerine çıkarak akseptör seviyesi oluşturmaktadır. Bu olay kusurdan kaynaklandığı için bandı düzdür. Yük katkılamasından önce VBM'nin altında derin kusur seviyesi varken elektron transferi ile akseptör seviyesine dönüşmektedir. Elektron sayısındaki artış nedeni ile Fermi seviyesi yasak enerji aralığında yer almakta ve yarı iletken bant yapısı davranışı geri kazanılmış olmaktadır. Yarı iletken bant yapısı gözlenmesi $-e$ yüklü kusurun taban durum olabileceğine başka bir kanıttır. Kusur bölgesine aktarılan elektron sayısının artışı akseptör seviyesini etkilemezken yük taşıyıcısı sayısındaki artış nedeni ile metalik bir elektronik yapı oluşmaktadır. Ancak Tablo 5.1'den de anlaşılacağı üzere $-2e$ ve $-3e$ enerji açısından avantajlı değildir. Hem toplam enerji hem de elektronik yapı sonuçlarımız $-e$ yükünün Tl boşluk kusurunun taban durumu olduğunu göstermektedir. Bu yük değerinde yasak enerji aralığı 2,15 eV değerini gösterip bir miktar azalmaya işaret etmektedir.

Kusurun yükü pozitif olduğunda, Şekil 5.23'te görüldüğü gibi Fermi seviyesi VBM'nin altına inmekte ve elektronik yapı metalik olmaktadır. Tablo 5.1'de pozitif yüklü durum referans enerjiden çok daha yüksek olduğundan Tl boşluk kusurunun etrafına elektron vermesi mümkün gözükmemektedir. Bant yapısı sonuçları da bu çıkarımı desteklemektedir.

Tablo 5.2: MV2 yüklü kusurunun toplam enerjisinin E_{ref} referans enerjisi ile karşılaştırılması.

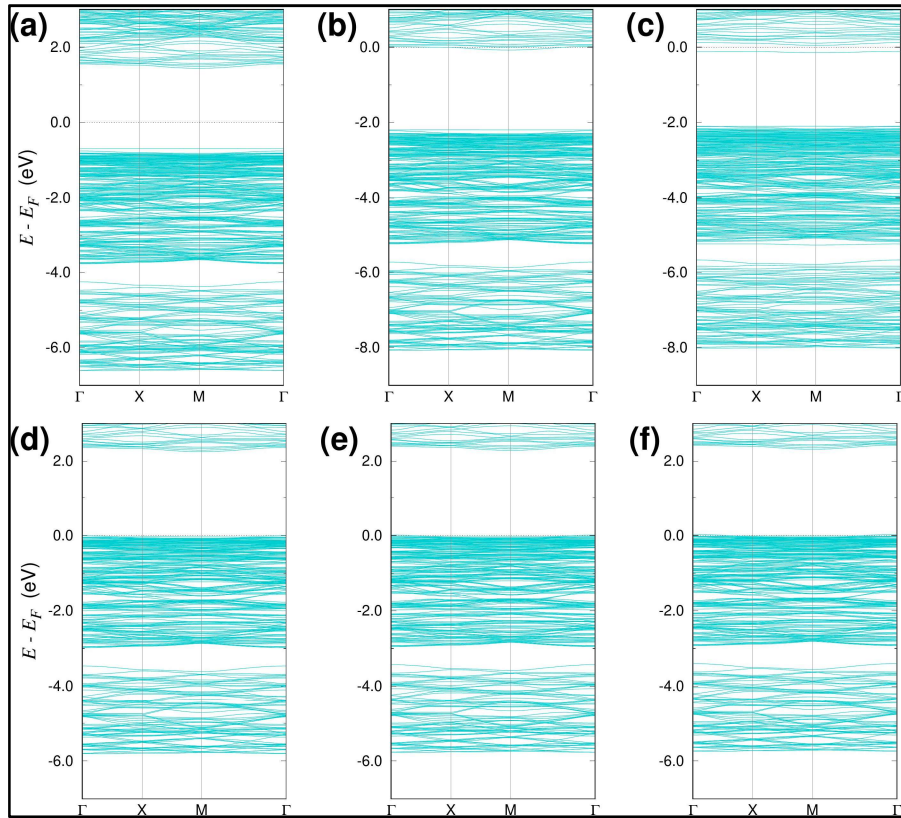
Yükü q (e)	Yüklü MV2 toplam enerjisi (eV)	Referans enerji E_{ref} (eV)
-3	-179033,130987	-179036,973899
-2	-179029,112336	-179031,209899
-1	-179025,560552	-179025,445899
+1	-179013,767439	-179013,917899
+2	-179007,833210	-179008,153899
+3	-179001,881574	-179002,389899

MV2 için de benzer sonuçlar göstermesi beklenir. Yüklü MV2 kusurunun toplam enerji değerleri yukarıda tanımlandığı gibi hesaplanan referans E_{ref} değerleri ile karşılaştırılmaktadır. Beklendiği gibi kusur yükünün -e olduğu durum taban duruma karşılık gelmektedir. Toplam enerji sonuçlarımız hem MV1 hem MV2 boşluk kusurlarının -e yükü taşıyabileceğini göstermektedir.

MV2 diye adlandırdığımız Tl boşluk kusuruna sahip TlGaS₂ tek tabakasının elektronik yapısı farklı yük değerleri için Şekil 5.24'te görülmektedir. Şekilde enerji seviyeleri Fermi seviyelerine göre verilmiştir. Kusurun yük değeri negatif olduğunda, yani kusur bölgesine elektron transfer edildiğinde VBM üzerinde akseptör seviyesi oluşmaktadır. Bu akseptör seviyesi yerel durumlardan kaynaklandığı için düz bir bant oluşturmaktadır. Yük değeri -3e değerine ulaşınca oldukça ilginç bir şekilde yeni Fermi seviyesinin hemen altında bir seviye oluşarak enerji seviyelerinde yarıлма görölür. Ancak toplam enerji sonuçlarımız bu yük değerinin mümkün olmadığını göstermektedir. Bu yük değerinin mümkün olması için sistemin Fermi seviyesini daha yüksek seviyelere sabitleyen başka düzensizliklerin olması gerekmektedir. Taban durum olan -e yüklü Tl kusuru için yasak enerji aralığı 2,25 eV kadardır. Ele alınan kusur dışında diğer bölgelerdeki ekstra kusurlar sayesinde Fermi seviyesinin VBM seviyesine göre 2,25 eV'ye kadar kaydırmak mümkündür. Böyle bir durumda referans enerji seviyesi 6,75 eV yer değiştireceği için -3e hali de mümkün olabilecektir. Daha

fazla düzensizliğin olduğu durumlarda veya dış katkılar aracılığı ile Fermi seviyesi bu mertebede kaydırılabilirse $-3e$ yüklü hali de mümkün olabilir.

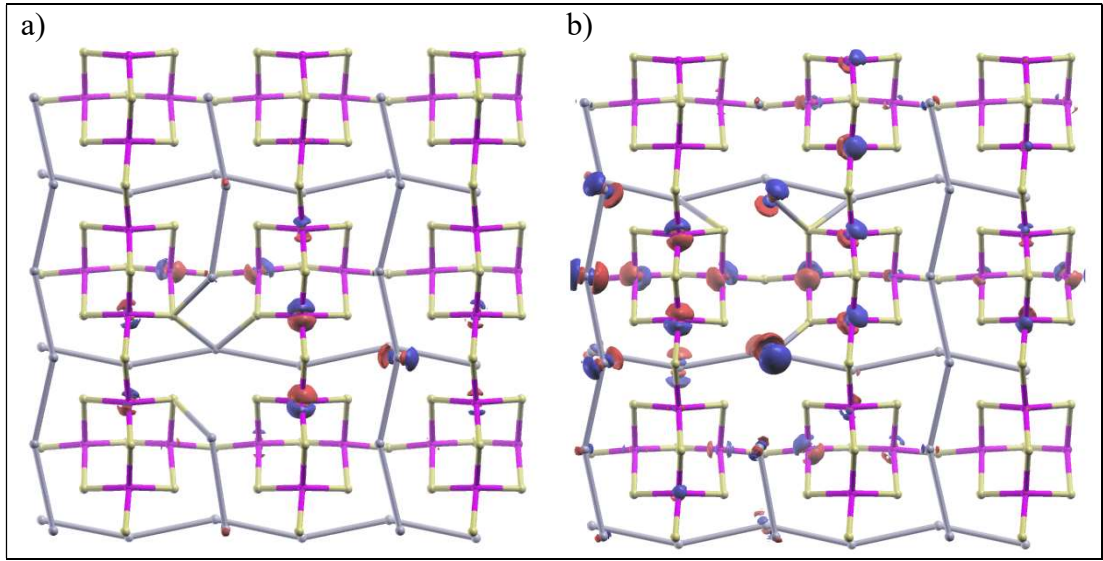
Boşluk kusurunun pozitif yüklü olması, metalik bant yapısına sebep olduğundan MV2 için de tercih edilir bir yük durumu değildir. Pozitif yük durumunda, Fermi seviyesi belirgin bir şekilde dolu seviyelere doğru inmektedir. Elektronik bantlar, yapı optimizasyonları sonucu elde edilmiştir. Kusur bölgesinde yük transferi $-e$ ve $-2e$ yükleri için önemli değişiklikler yapmazken $-3e$ yükü için değişimler daha belirgindir.



Şekil 5.24: Yüklü MV2 kusurlarının a) $q=-e$, b) $q=-2e$, c) $q=-3e$, d) $q=+e$, e) $q=+2e$, ve f) $q=+3e$ toplam yük değerleri için bant yapıları.

Taban durum olan $-e$ yüklü Tl boşluk kusurunda görülen düz bandın kaynağı lokal kusur durumları olmalıdır. Bu durumlar, net yük değişiminde kendini en çok gösteren durumlardır. Kusur bölgesindeki yükün nerelere dağıldığını daha iyi görmek için yüklü kusurun yük yoğunluğundan yüksüz kusurun yük yoğunluğu çıkarılıp 3 boyutlu eş yoğunluk yüzeyi olarak Şekil 5.25'te gösterilmiştir. Yükün dağıldığı elektron durumları lokal durumlar olduğu için atomları ve bağları gösteren top ve çubuklar, daha küçük çizilmiştir. Mavi renkler elektron yoğunluğunun arttığı, kırmızı yüzeyler azaldığı yerleri göstermektedir. Yüklü kusur seviyesinde rol alan elektron

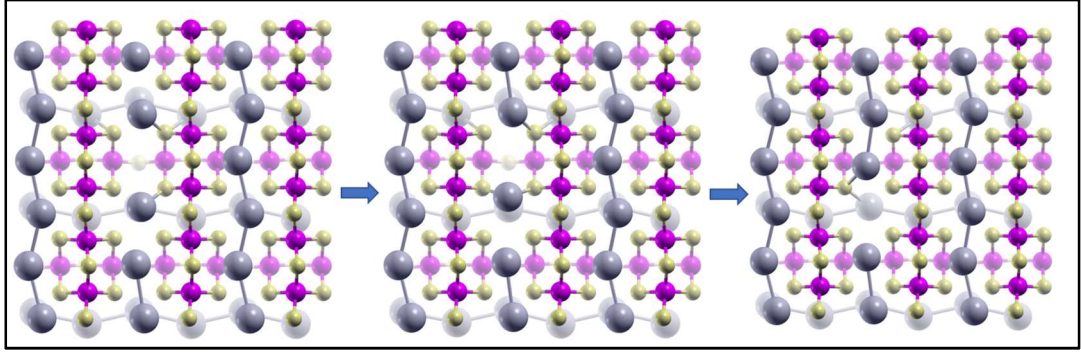
durumlarının kusur civarındaki yerel elektron durumu olduğu Şekil 5.25'te açıkça görülmektedir.



Şekil 5.25: Kusur bölgesine aktarılan fazla yük yoğunluğu. a) MV1 ve b) MV2 kusurlarında -e yüklü kusur için yük dağılımındaki değişim.

Sonuçta TlGaS_2 tek tabakasında en az bağlanma enerjisine sahip olan Tl atomunun birbirinden 0,13 eV gibi bir toplam enerji farkı olan iki hali mevcuttur. Boşluğun oluşmasıyla birlikte aynı Tl çizgisi üzerindeki atomlar boşluk bölgesine doğru itilmektedir. Tl boşluğu, yerelleşmiş kusur durumları oluşturmakta ve kusursuz kısımlardan elektron transferi sonucu oluşan yüklü Tl boşluk kusurları enerji göz önüne alınırsa taban durumu haline gelmektedir. Enerjiden elde edilen bu çıkarımlar yük transferi sonucu yarı iletken karakterin geri kazanılmasıyla da desteklenmektedir. Lokalize olmuş yüklü Tl kusur durumları bir akseptör seviyesi gibi davranarak VBM üzerinde bir seviye oluşturmaktadır.

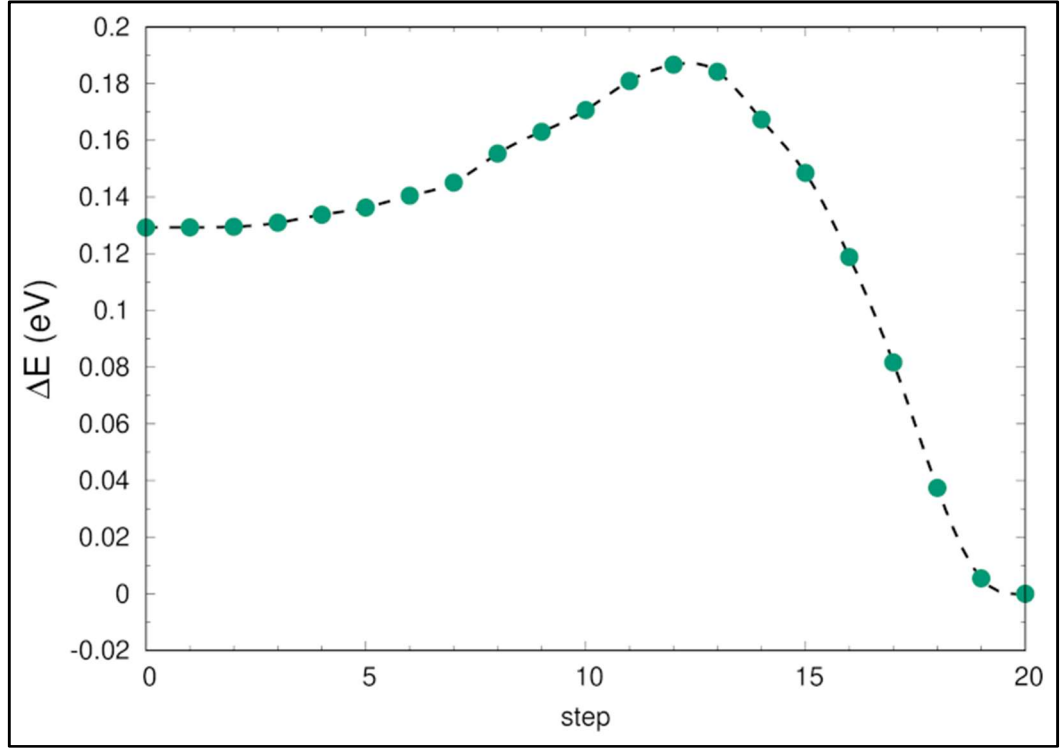
TlGaS_2 tek tabakasında Tl boşluk kusurunun MV1 ve MV2 olarak adlandırdığımız iki konfigürasyonu mümkündür. Bu kusurlu sistemdeki yapı optimizasyonları sırasında enerji yüzeylerinin çok yayvan olduğu ve en düşük enerjili durum yanında atomlar üzerine etki eden kuvvetlerin çok küçük olduğu konfigürasyonlar olduğu anlaşılmıştır. Bunlar kendilerini, yeterince hassas yapılmayan yapı optimizasyonları sırasında bulunan taban durum geometrilerine yakın başka koordinatlarda sonlanan simülasyonlar şeklinde göstermektedir. Bu ilk gözlemlerden Tl boşluk kusurunun göç etmesinin mümkün olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 5.26: TlGaS₂ tek tabakasında Tl boşluk kusurunun MV2 konumundan MV1 konumuna göç etmesi sırasında başlangıç, semer noktası ve sonuç geometrileri.

İlk öngörülerimizi daha nicel hale getirmek amacıyla MV2 konumundan MV1 konumuna Tl boşluk kusuru göç ederken enerji bariyerlerini bulmak için öncelikle iki konfigürasyon arasında 100 kadar noktada bağ koşulları altında yapı optimizasyonu simülasyonları yapılmıştır. İlk sonuçlarımız Tl atomu iki konum arasında giderken iki S atomu üzerinden geçerek bu atomlar arasında köprü oluşturduğu konfigürasyonun, semer noktası olabileceğini göstermiştir. İlk simülasyonlardan bulduğumuz semer noktasına en yakın geometriden başlayarak göç eden Tl atomu üzerindeki kuvvetlerin Tl zincirine paralel bileşenlerinin negatiflerini alarak sistemin semer noktasına doğru tırmanması sağlanmıştır. Moleküler dinamik simülasyonları sonucunda bulunan semer noktası Şekil 5.26'da orta panelde gösterilmektedir. Bu semer noktası MV1-MV2 arasında orta noktada olmayıp MV2 konfigürasyonuna daha yakındır.

Tl atomu, semer noktasından MV1 ve MV2 yönlerinde hareket edecek şekilde çok küçük ilk hız değerleri verilerek sistemin minimum potansiyel enerji konumları olan MV1 ve MV2 konumlarına ulaşması moleküler dinamik simülasyonlarında gözlenmiştir. Sistem giderek daha düşük potansiyel enerjiye doğru ilerlediği için sıcaklık artışı gözlenmiştir. Bu artan sıcaklığı bertaraf etmek ve mümkün olduğunca en düşük enerjili yol üzerinde kalmak için bastırılmış moleküler dinamik simülasyonları yapılmıştır. Bu sırada kuvvete ters yöndeki hız değerleri sıfırlandığı için sistemin gereksiz yere kinetik enerji kazanması engellenmiş olmuştur. Bunun bir yan etkisi olarak oldukça uzun moleküler dinamik simülasyonları yapmak gerekmiştir.



Şekil 5.27: TlGaS₂ tek tabakasındaki Tl boşluk kusurunun MV2 konumundan MV1 konumuna göç ederken toplam enerji değişimi.

Moleküler dinamik simülasyonları sonucu Tl boşluk kusuru MV2'den MV1'e göç ederken enerji yüzeyinin Şekil 5.27'deki gibi olduğu bulunmuştur. Burada enerji değişimi ΔE , MV1'in enerjisine göre verilmiştir. Semer noktası, enerjinin en yüksek olduğu nokta olup bu civarda kuvvetler sıfıra gittiğinden enerji eğrisi de semer noktası civarında düzleşmektedir. Şekil 5.27'den anlaşıldığı üzere semer noktası tam anlamıyla bir kararsız denge noktasıdır. Semer noktasından çok küçük bir ilk hız ile MV1'e doğru itilen sistem 187 meV enerji kazanarak Tl boşluk kusurunun taban durumuna ulaşmaktadır. Semer noktasında MV2'ye doğru yönlendirilirse diğer bir lokal minimuma ulaşıp 57 meV enerji kazanmaktadır. Tüm enerji yüzeyini birlikte değerlendirirsek MV2'den MV1'e kusurun göç etmesi için enerji bariyeri 57 meV olurken MV1'den daha az tercih edilen MV2'ye geri göç ederken 187 meV enerji bariyeri ile karşılaşır. Enerji bariyerleri arasındaki fark, iki sistemin bağıl enerji farkı olan 130 meV kadardır.

Hesaplanan enerji bariyerleri çok düşük olduğundan Tl boşluk kusurlarının Tl çizgileri boyunca mobil olduğu anlaşılır. MV2'den MV1'e geçişleri 57 meV gibi çok düşük bir değer gösterdiği için düşük sıcaklıklarda dahi mümkün olacak ve sistem

MV1 kusuruna daha çok sahip olacaktır. Yüksek sıcaklıklarda her iki kusur konumu da görülür hale gelecektir.

Önceki kısımda bahsedildiği üzere; Tl boşluk kusurlarının yüklü olmayı tercih etmesi nedeni ile elektrik alan uygulandığında, düşük enerji bariyerlerinin de yardımı ile iyonik iletkenliğin oluşması da mümkün olacaktır. İyonik iletkenliğe eşlik eden elektron hareketliliği de olacaktır. Malzemenin elektrik özelliklerinin, Tl boşluk konsantrasyonu ve malzeme içinde kusurların dağılımından etkilenmesi kaçınılmazdır.

Şekil 5.27’de gösterilen enerji yüzeyi MV2 civarında oldukça düzdür. Bu durum, Tl çizgilerinin kesiştiği yerdeki Tl atomlarına ait konumların termal uyarılmalarla önemli miktarlarda değişebileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak üçlü kalkojen bileşiklerin özellikleri, kalkojenin değişmesinden çok az etkilenmektedir. Kalkojenlerin bir tanesi ile görülen fiziksel olaylar diğerleri için de geçerlidir. Simülasyonlarda daha az sayıda elektron içermesi nedeni ile üçlü kalkojen tek tabakaları temsilen TlGaS₂ tek tabakası tercih edilmiştir.

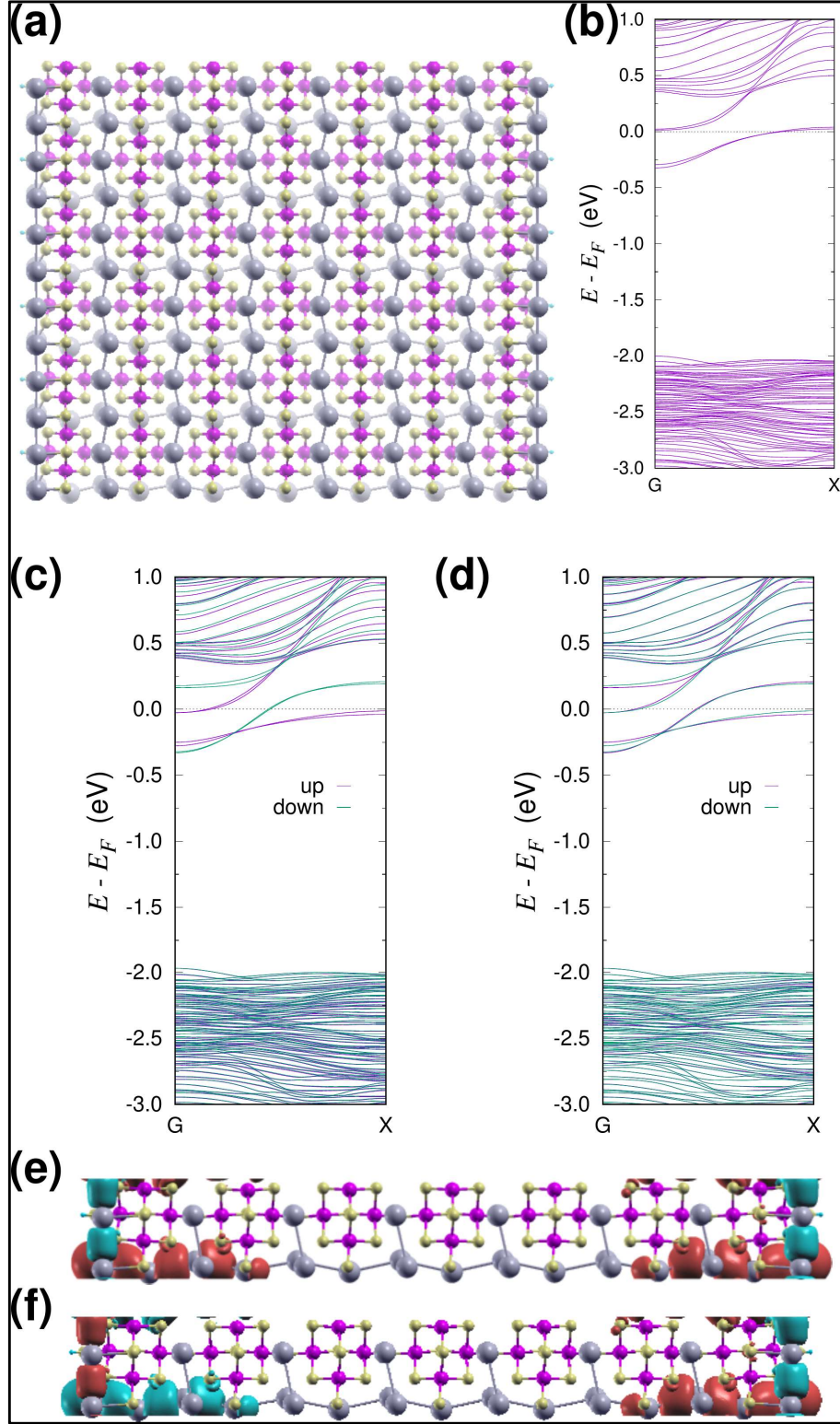
TlGaS₂ yapısında en zayıf bağlanan Tl atomları olduğu için Tl boşluk kusuru incelenmiştir. TlGaS₂ yüzeyi üzerinde iki farklı Tl atomu vardır. Bu Tl boşluk kusurlarının birbirinden 0,13 eV enerji farkına sahip iki hali mevcuttur. Boşluğun oluşmasıyla birlikte aynı Tl çizgisi üzerindeki atomlar boşluk bölgesine doğru itilmektedir. Tl boşluğu yerleşmiş kusur durumları oluşturur. Yüklü boşluk kusurlarının toplam enerjisi, bu kusurların diğer bölgelerden elektron çektiğini gösterir. Kusurun -e yüklü hali taban durumudur. Enerji sonuçlarından elde edilen bu çıkarımlar yük transferi sonucu yarı iletken karakterin geri kazanılmasıyla da desteklenmektedir. Lokalize olmuş yüklü Tl kusur durumları, birer akseptör seviyesi gibi davranarak VBM üzerinde bir seviye oluştururlar.

TlGaS₂ tek tabakasında Tl boşluk kusurlarının göç etmesi çok düşük enerji bariyerleri gösterdiğinden TlGaS₂ tek tabakasında Tl boşlukları hareketlidir. Tl boşluklarının yüklü olmayı tercih ettiği göz önüne alınırsa, üçlü kalkojen bileşiklerin tek tabakalarında önemli ölçüde iyonik iletkenlik oluşabilir.

5.5. TlGaS₂ Nano-Şeritler

TlGaS₂ tek tabakası gibi iki boyutlu sistemlerde malzeme yarı iletken olsa bile kenarlarda oluşan kenar durumları nedeni ile iletkenlik kanalları oluşabilir. Bu kenar durumları ayrıca spin polarizasyona da sebep olabilir. Kenar durumları yerelleşmiş, doymamış bağ durumları değil de dispersiyona sahip ise yalıtkan bir malzemeden akım geçirmek mümkün olacaktır. Kenar durumlarının spin polarize olması durumunda, bu akımlar spintronik için elverişli belli spin yöneliminde akımlar oluşturacaktır. İki boyutlu sistemlerde gözlenen bu gibi olayların üçlü kalkojen bileşiklerde de gözlenip gözlenmediğini anlamak için TlGaS₂ tek tabakasından nano-şeritler kesilmiştir. Bu nano-şeritler bir yönde periyodik olurken diğer yönde sonlandırılmıştır.

TlGaS₂ tek tabakasında, Ga ve S atomlarından oluşan rijid kısımlardaki bağlanma kovalent olduğu için tek tabakadan şerit kesilirken GaS tetrahedronlardan kesilmesi beklenmez. Bu rijid kısımlar arası bağlanma S köprü atomları aracılığıyla ve zayıf bağlı Tl atomları üzerinden olur. Ele alınan şeritlerde tek tabakanın bu kısımlardan kesildiği öngörülmüştür. Şerit kesilirken, Ga-S kovalent bağı da kesilmiş olacaktır. Burada kesme işlemi üzerindeki ilk düşünceler S atomu şeritte kalacak veya kalmayacak şekilde olabilir. İkinci olarak da şeridin kenarlarında kalan Tl atomlarının yerinde kalıp kalmayacağı sorusu vardır. İlk yaptığımız hesaplamalarda kestiğimiz Ga-S kovalent bağı nedeni ile şerit kenarlarında doymamış bağların kaldığı ve bunların Fermi seviyesi civarında elektronik yapıda baskın olduğu görülmüştür. Fermi seviyesi civarında düz bantlar kimyasal aktivitenin yüksek olduğuna işaret ettiği için bunlara sebep olan doymamış bağlar gerçekte kararlı olmayacaktır. Bu nedenle tez kapsamında ele alınan nano-şeritlerde kenarlar H atomu ile sonlandırılmıştır. Oluştururken S-Ga bağı kestiğimiz şeritlerde sistem S-H bağıyla, Ga-S bağı kestiğimiz şeritlerde ise Ga-H bağıyla sonlandırılmıştır. Bu sonlandırılmış şeritler daha sonra Tl çizgileri de aşamalı olarak uzaklaştırılarak tüm mümkün kenar morfolojileri elde edilmiştir. Bu nano-şeritlerin atomik yapıları optimize edildikten sonra elektronik yapıları hesaplanmıştır.



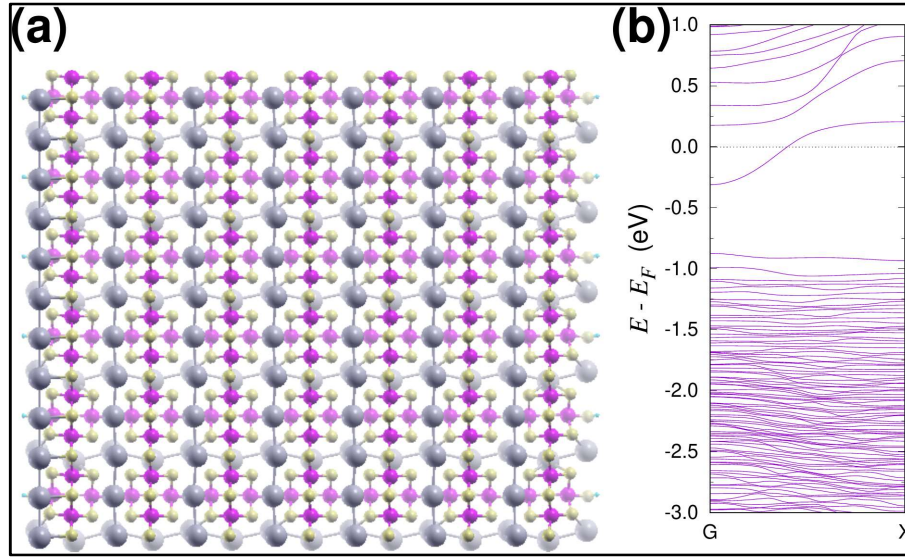
Şekil 5.28: Kenarlarında Tl çizgilerini muhafaza eden S atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.

Şekil 5.28a)'da S-H ile sonlandırılmış, her iki taraftaki Tl çizgilerini de muhafaza eden nano-şeridin optimize edilmiş atomik yapısı görülmektedir. Kenarlardaki Tl çizgisi iç kısımlardan farklı olarak düzleşirken Tl atomları S atomlarına da çekilmiş gözükmemektedir. Şerit kesilmeden önce yükünü GaS tetrahedronlara veren kenar Tl atomlarının üzerinde kalan yükün Tl çizgisi boyunca yeni bir bağ oluşumuna sebep olduğu anlaşılmaktadır. Bu nano-şeridin spin polarizasyonunu göz önüne almadan hesaplanmış elektronik bant yapısı, Şekil 5.28b)'de verilmiştir. Tek tabakanın yasak bant aralığında, iletkenlik bandına yakın iki kenar durumu olduğu görülmektedir. Bu kenar durumlarından biri boş iken diğeri doludur. Fermi seviyesi de bu iki bandın kesiştiği yerde yer almakta ve sistem metalik özellik göstermektedir. Bu ana özellikler dışında valans bandının üst kısımlarında yeni bantların olduğu görülmektedir. Fermi seviyesi civarındaki iki bandın dispersiyonları serbest elektrona benzer bir şekil göstermektedir. Bu bantlar, doymamış bağ kaynaklı olmayacağından, yük iletimine katkıda bulunabilir.

Şekil 5.28b)'deki bant yapısı Fermi seviyesi yakınında düzleştiği için spin polarizasyon oluşturabilir. Tüm atomlar üzerinde ilk spin polarizasyonu aynı yönde alınarak elde edilen ferromanyetik düzende elektronik yapı Şekil 5.28c)'deki gibi bulunmuştur. Fermi seviyesi civarındaki bantlar değiş-tokuş yarılmasına uğrar ve kenar durumlardan biri spin up elektronlar ile dolu iken diğeri kenar durumunun sadece yarısı spin down elektronlar ile doludur. Sistemin net spin polarizasyonu $1 \mu_B$ olarak gerçekleşir. Bu kenar durumlarının nereden kaynaklandığı Şekil 5.28e)'de gösterilen spin polarizasyonundan anlaşılmaktadır. Dispersiyonu fazla olan yarı dolu bant, Tl atomlarının üzerinde kalan elektrondan kaynaklanmaktadır. Bu kenar durumu şeridin eksenine paralel olduğundan iyi bir yük iletimi sağlayacaktır. Düzleşen Tl çizgileri etkin bir tek boyutlu iletim kanalı oluşturmuştur. Tamamen dolu olan, dispersiyonu düşük bantlar da şeridin eksenine dik Tl çizgileri üzerinde, kenara yakın Tl atomlarının fazlalık elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bu kenar durumu, S atomları üzerinden Tl atomları arası etkileşmeden dolayı şeride paralel yönde dispersiyon kazanır.

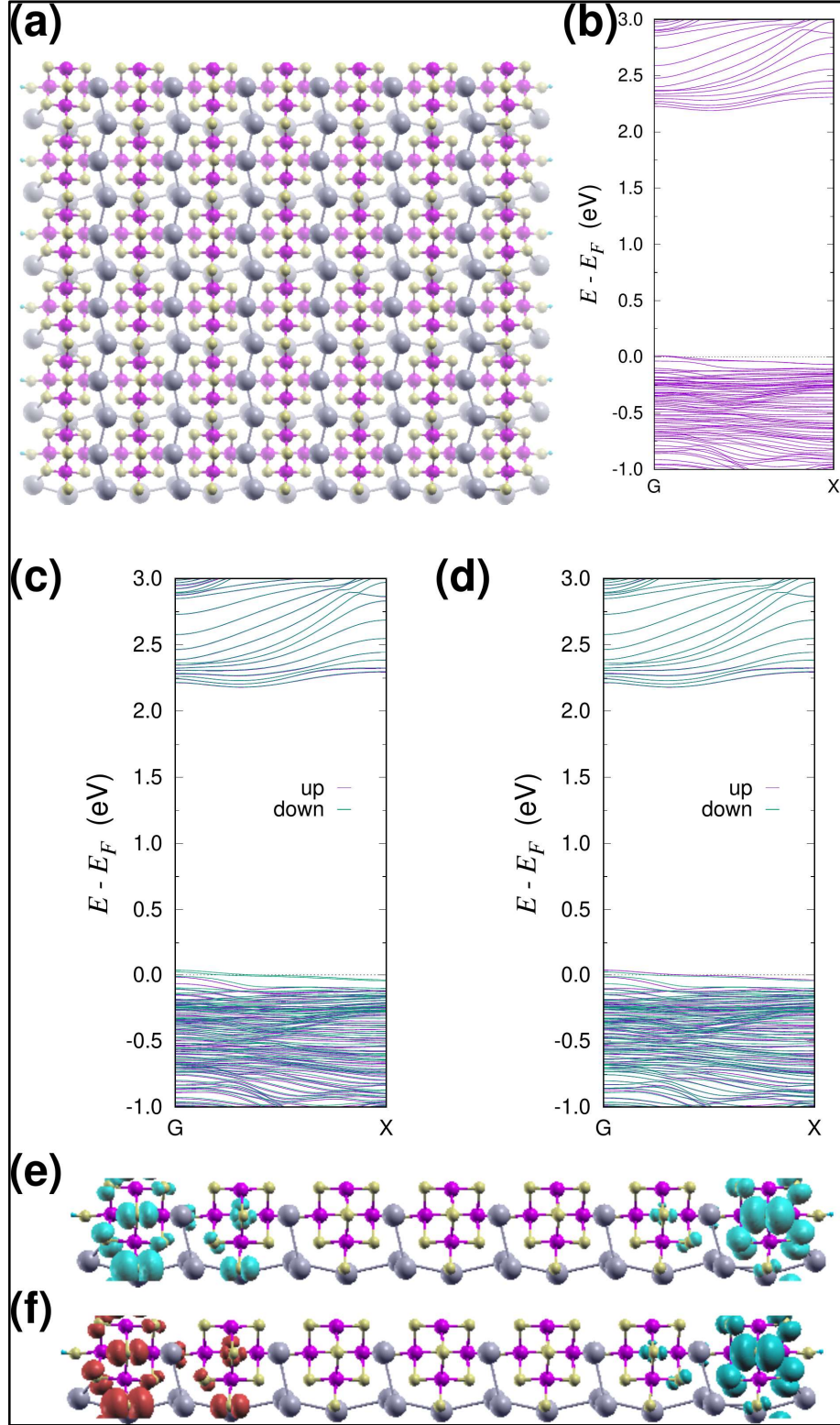
İlk spin yönelimleri antiferromanyetik alınarak başlatılan elektronik yapı hesapları sonucu elde edilen bant yapısı Şekil 5.28d)'de görülmektedir. Şekil 5.28f)'de spin polarizasyon, üç boyutlu eş yoğunluk yüzeyleri ile resmedilmiştir. Her iki durum da şeridin karşı kenarlarında zıt spin polarizasyona sahiptir. Sistemin net spin polarizasyonu $0 \mu_B$ olacak şekilde mükemmel antiferromanyetik düzen vardır.

Şekil 5.28'deki sonuçlardan anlaşıldığı kadarı ile iki kenar durumu vardır: Bunlardan birisi eksene paralel Tl çizgileri üzerinde, diğeri de eksene dik Tl çizgilerinin uçlarındadır. Her ikisi de Tl atomlarının kesilen GaS tetrahedronlara veremediği fazla elektronlardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.29: Sadece bir kenarındaki Tl çizgilerini muhafaza eden S atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan elektronik bant yapısı.

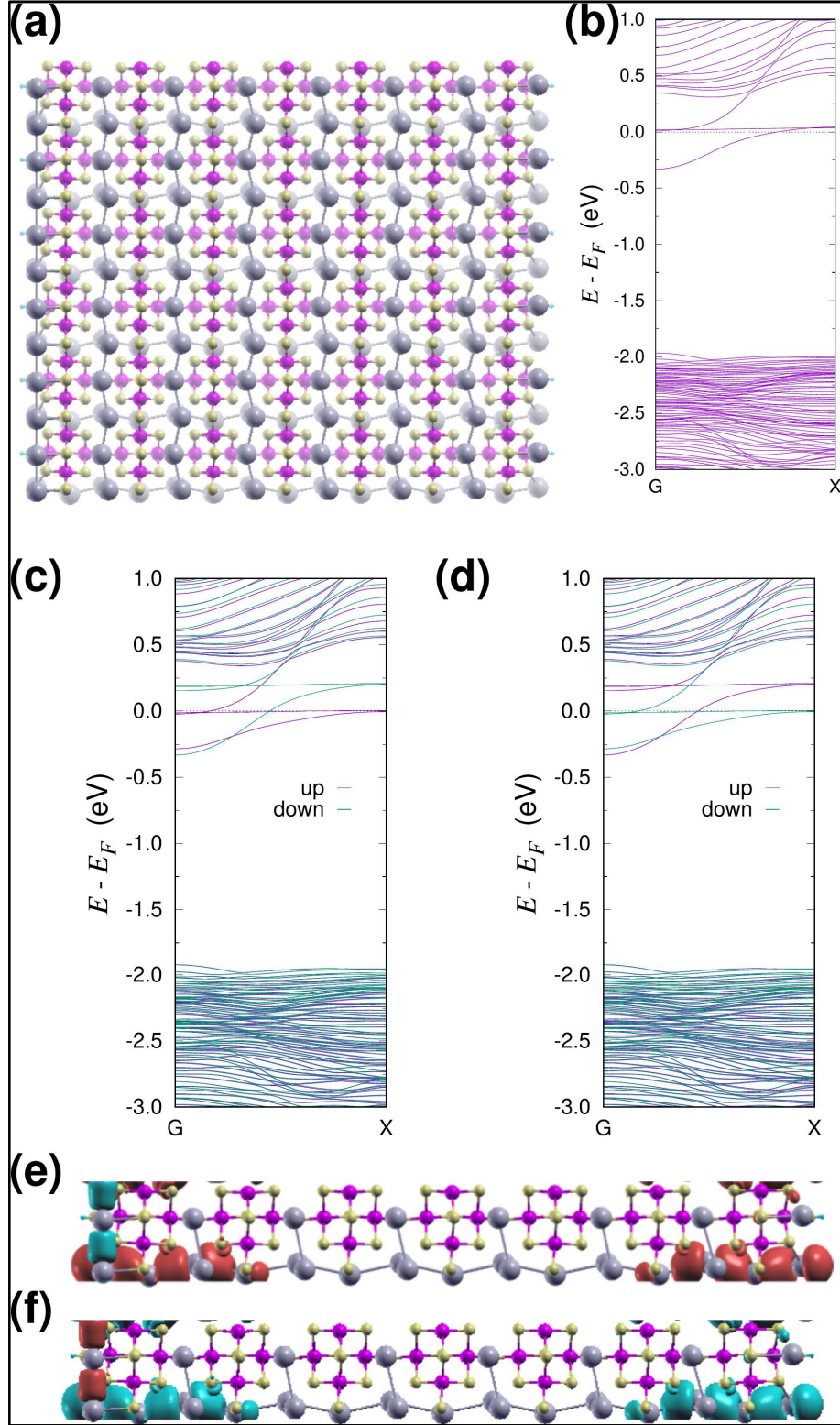
Şekil 5.28'deki sistemin bir kenarındaki Tl çizgisi uzaklaştırılarak Şekil 5.29a)'da optimize olmuş atomik yapısı gösterilen şerit elde edilir. Bu şeridin Şekil 5.29b)'de verilen elektronik bant yapısında uzaklaştırılan Tl çizgisinden kaynaklanan bant kaybolmuş ve kenar durumuna ait tek bir bant kalmıştır. Eksene dik yöndeki Tl çizgisinin uç atomlarından kaynaklanan bantların aşağı kayarak Şekil 5.29b)'de düz bantları oluşturduğu görülmektedir. Atomik yapıya bakıldığında üstteki uzaklaştırılan Tl atomları ile yaptığı bağları kaybolan S atomları alttaki Tl atomlarına daha sıkı bağlanmıştır. Bu sıkı bağlanma nedeni ile seviyeler daha düşük enerjilere kaymıştır. Aynı zamanda bu Tl-S arası güçlenmiş bağ, S atomlarının doymamış bağlarından gelen durumları Fermi seviyesinden daha aşağıya çekmiştir. Bant yapısı metaliktir ve Fermi seviyesi yakınında düzleşen bantlar olmadığından bu sistem için spin polarize çözüm yoktur. Bantların şekli ve spin polarizasyonun olmayışından anlaşıldığı kadarı ile Tl çizgisini muhafaza eden kenar diğer kenarı katkılamış gibidir.



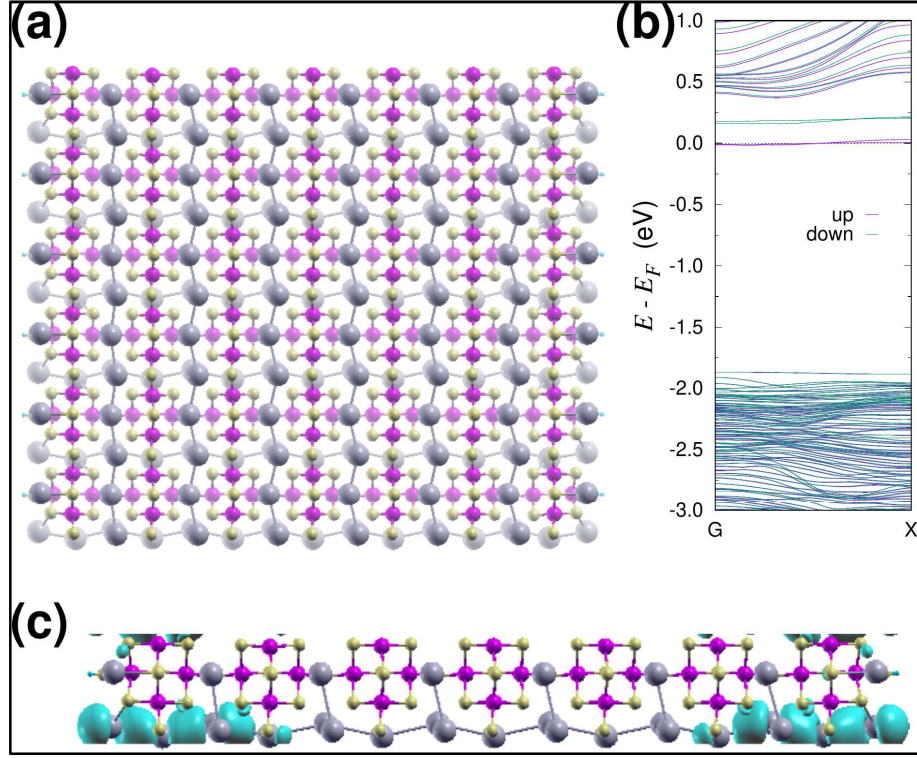
Şekil 5.30: Kenardaki Tl çizgilerinden arındırılmış, S atomuyla biten TlGaS₂ nanoşeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlardaki doymamış bağlar H atomu ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.

Şekil 5.30'da her iki Tl çizgisinin de çıkarıldığı nano-şeridin atomik, elektronik ve manyetik yapısı gösterilmektedir. Eksene paralel Tl çizgilerinden kaynaklanan kenar durumlarının yok olması ile yasak enerji aralığı tek tabakadaki değerine yaklaşır. Şekil 5.30'daki bant yapılarında Fermi seviyesinde eksen boyunca zayıf anti-bağlanma karakteri olan düşük dispersiyonlu bir bant mevcuttur. Bu bantın yerel, doymamış bağ durumlarından kaynaklanması beklenir. Aynı bantın değiş-tokuş yarılması sonucu spin polarizasyon oluştuğundan, Şekil 5.30e) ve f)'deki spin polarizasyonu, bu bantın nereden kaynaklandığını da belirtmektedir. Fermi seviyesindeki bant, Tl ile yaptıkları zayıf bağları kaybeden S atomlarının kısmi doymamış bağlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar, yerel durumlar olduğu için de dispersiyon düşüktür. Her iki kenarda da aynı atomik yapı olduğu için bu bantlar iki katlıdır. Aralarındaki çok küçük fark, şeridin iç kısımlarındaki Tl çizgilerinin gösterdiği asimetri nedeni ile oluşur. Fermi seviyesindeki düz bantlar, toplam $1 \mu_B$ spin polarizasyona sebep olur. Bu durumlar yerel olduğu için toplam enerjiyi etkilemeksizin Şekil 5.30f)'deki gibi antiferromanyetik eşleşmiş kenarlara da izin verir. Tl boşluk kusuru için yaptığımız hesaplarda Tl atomlarının tabakaya bağlanmasının aynı olmadığı, S atomunun diğer tarafında Tl olmadığı daha kuvvetli bağlandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, Tl çizgisinin tamamen çıkarılması yerine kenardaki her iki Tl atomundan biri çıkarılabilir.

Bir taraftaki Tl çizgisinin aynen kaldığı, diğer tarafta Tl atomlarının yarısının uzaklaştırıldığı nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı, Şekil 5.31'de gösterilmektedir. Bir kenarda tek başına kalan Tl atomları, komşu S atomlarına sıkı bağlanarak yukarıda karşılaştığımız S atomlarından kaynaklanan düz bantların kaybolmasına sebep olur. Eksene dik Tl çizgilerinin uç atomlarının oluşturduğu bant yine Fermi seviyesi civarındadır. Ancak eksen yönünde etkileşme, bu etkileşmeye aracılık eden S atomlarının diğer Tl atomuyla sıkı bağ yapmasından dolayı zayıflar. Bunun sonucu olarak eksene dik Tl çizgilerinden kaynaklanan bant düzleşir. Bir kenardaki Tl çizgisinin gitmesi, iki katlı kenar durum bantlarının tek katlı olmasına sebep olur. Fermi seviyesindeki düz bant da spin polarizasyonu doğurur. Şekil 5.31e) ve f)'de spin polarizasyonda baskın kısım, eksene dik Tl çizgisinin uçlarıdır. Spin polarizasyon tek bir durumdan kaynaklandığı için antiferromanyetik eşleşmiş kenarlar elde edilememiştir. Antiferromanyetik düzende başlatılan hesaplarımız Şekil 5.31d) ve f)'de gösterilen ve Şekil 5.31c) ve e)'ye denk bir spin konfigürasyonu vermiştir. Sistemin net spin polarizasyonu $1 \mu_B$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.31: H ile sonlandırılmış S atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Bir kenardaki Tl çizgisi aynen kalırken diğer kenarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.



Şekil 5.32: Hidrojen ile sonlandırılmış S atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenardaki Tl çizgilerinde alternatif bir şekilde her iki atomdan biri çıkarılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan sistemin elektronik bant yapıları. c) Ferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.

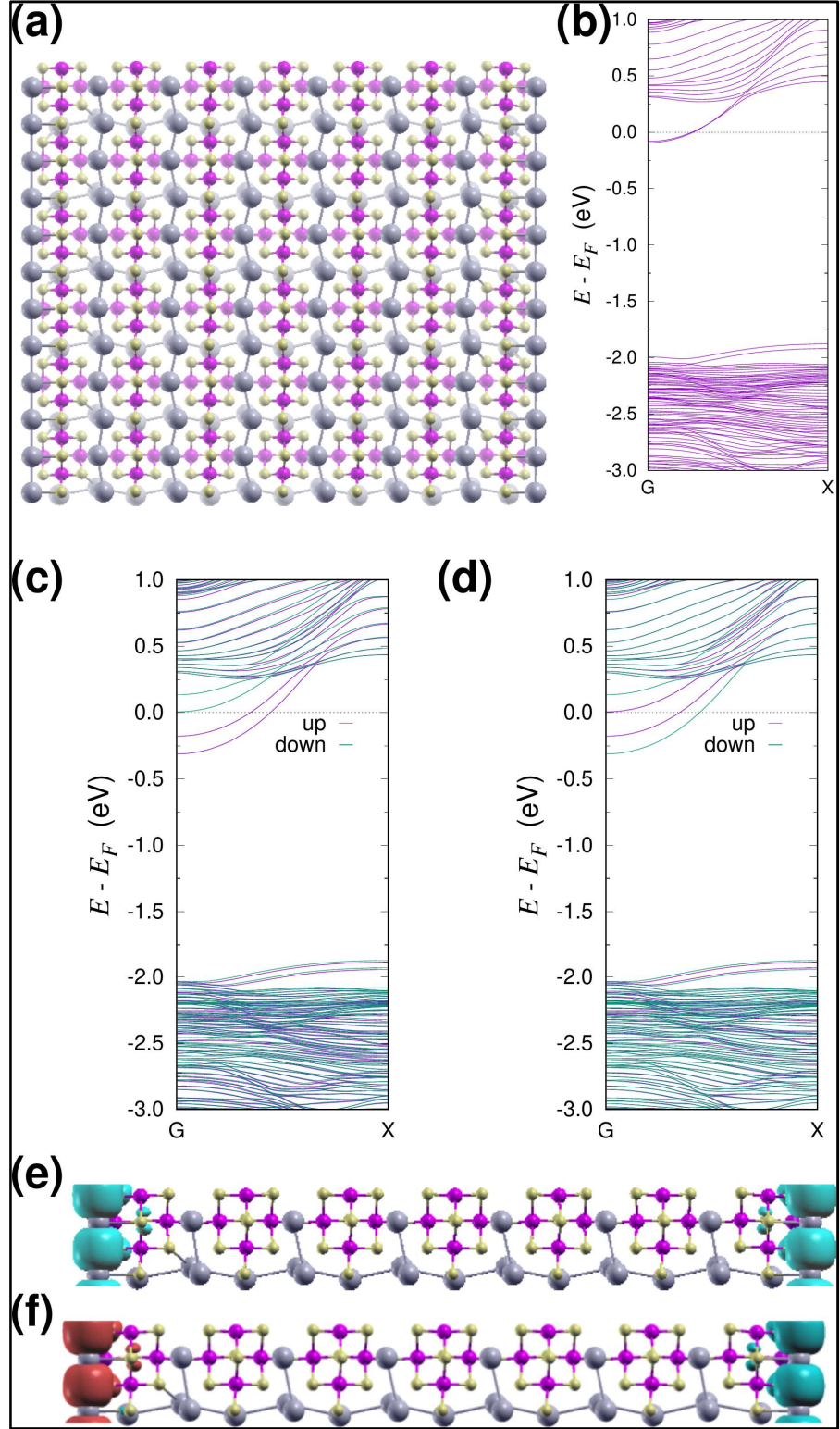
Kenarlarda her iki Tl atomundan biri çıkarılarak elde edilen şeridin atomik ve elektronik yapısı Şekil 5.32’te gösterilmektedir. Kenarda Tl çizgisi kalmadığı için eksene paralel Tl çizgilerinin elektronik durumları tamamen kaybolur. Eksene dik Tl çizgisinin uç atomlarından kaynaklanan durumlar Fermi seviyesinde yarı dolu iki bant oluşturur. Bu bantlardan biri sağ kenara, diğeri sol kenara aittir. Fermi seviyesindeki bu düz bantların değiş-tokuş yarılması sonucu, Şekil 5.32b)’de görüldüğü gibi Fermi seviyesinde iki tane yarı dolu spin up durumu kalır. Yarı dolu oldukları için bunların antiferromanyetik konfigürasyonunu elde etmek mümkün olmamıştır. İki yarı dolu banttan $1 \mu_B$ toplam spin polarizasyon elde edilir. Şekil 5.32c)’de gösterilen spin polarizasyonu, bant yapısına bakarak yaptığımız çıkarımları destekleyecek şekilde Tl çizgilerinin uç kısmında toplanmıştır.

Bant yapısında momentum yönünde dispersiyon olmasa da Fermi seviyesindeki düz bantlar doymamış bağ kaynaklı olmadığından sistemin kimyasal kararsızlığına işaret etmez. Şekil 5.32’de gösterilen sistem ile Şekil 5.29’daki sistem aynı stokiyometriye sahiptir. Şekil 5.32’teki sistemin toplam enerjisi 0,5 eV daha düşüktür.

Fermi seviyesindeki bantların dispersiyonlarına bakarak kenardaki Tl çizgilerinin şeridin kimyasal kararlılığı için elzem olduğu anlaşılmaktadır. Bu Tl çizgileri yük iletimi sağlayacak şekilde kenar durumları oluşturur. Bu kenar durumları spin polarize olabilmektedir. Yarı iletken şeritlerin kenarında spin akımları oluşturulabilir.

İkinci bir kenar sonlandırma şekli olarak köprü görevi gören S atomları, şeridin dışında bırakılarak alt yüzeyinde Ga ile sonlandırılmış nano-şeritler göz önüne alınmıştır. Bu tip şeritler ile ilk yaptığımız simülasyonlarda, doymamış Ga bağının elektronik yapıda Fermi seviyesi civarında kendini gösterdiği belirlenmiştir. Bu seviyeler Fermi seviyesinde düz bantlar oluşturmakta ve sistemin kimyasal olarak aktif olduğuna işaret etmektedir. Bu doymamış bağlar, simülasyonlarda H ile doyurularak şeritler optimize edilmiş ve elektronik bant yapıları hesaplanmıştır.

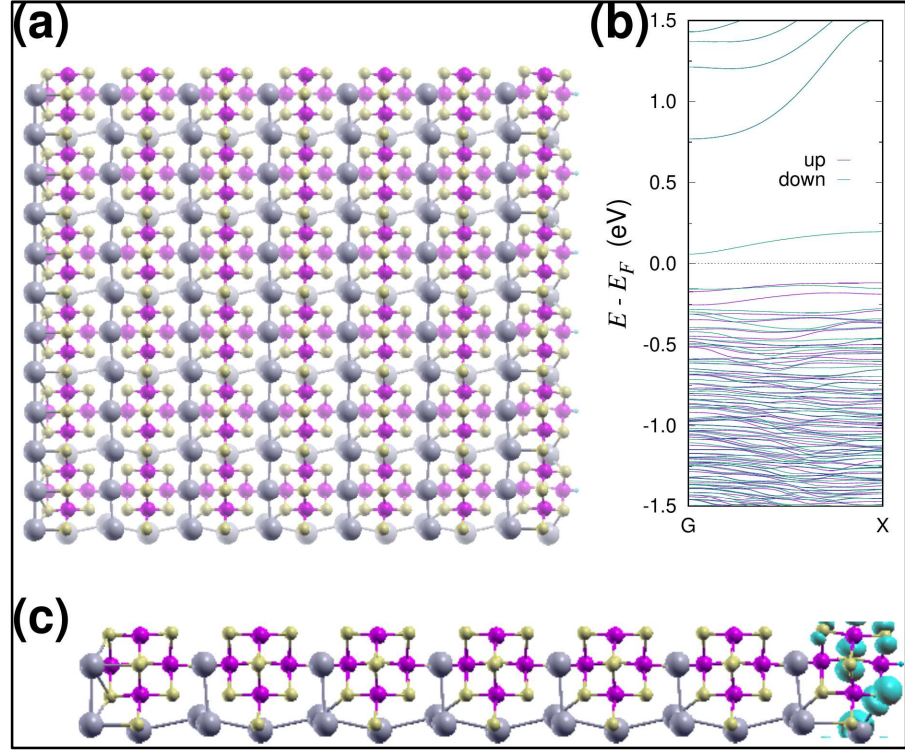
Şekil 5.33a)'da optimize edilmiş atomik yapısı verilen nano-şerit, kenarda Tl çizgilerini muhafaza etmekte ve tabanda Ga-H ile sonlanmaktadır. Kenardaki Tl atomları, bir tarafında elektronlarını verecek GaS tetrahedron bulamadığı için diğer Tl çizgilerinden farklı olarak üzerinde fazladan yük barındırır. Bu fazla yük de Tl atomları arasında bağlanmaya katkıda bulunarak düzleşen Tl çizgilerine sebep olmaktadır. Şekil 5.33a)'da görüldüğü gibi şeridin iç kısımlarında Tl çizgileri zikzak yaparken kenarda düzleşmiştir. Bu sistemin Şekil 5.33b)'de görülen elektronik bant yapısı, şeridin yasak enerji aralığının üst kısmında beliren serbest elektron durumlarına benzer iki katlı durumlar gösterir. Sistemin Fermi seviyesi de bu bantları ortasından kestiği için dejenere her bir durum üzerinde birer elektron bulunur. Bu bantlar, kenardaki Tl çizgilerinden kaynaklandığından uzayda farklı iki lokasyona sahip olmaları nedeni ile iki katlı dejenere dir. Yasak enerji aralığının alt kısmında beliren düşük dispersiyonlu bantlar da Ga-H sonlanması sonucu şerit kenarındaki tetrahedron üzerinde oluşan elektron durumlarından kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, yukarıda eksene paralel Tl çizgilerinin uçlarında beliren elektron durumlarına benzer. Ancak eksene dik Tl çizgilerinden farklı olarak tetrahedronlar arası kovalent Ga-S bağları ile birbiriyle etkileştiklerinden, eğimi pozitif bantlar verecek dispersiyon gösterirler. Hem Tl çizgilerinden hem de sonlandırmadan kaynaklanan bantlar, uzayda belli bir bölgedeki elektron durumlarından kaynaklandığı için değiş-tokuş yarılması gösterme potansiyeline sahiptir.



Şekil 5.33: Kenarları Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.

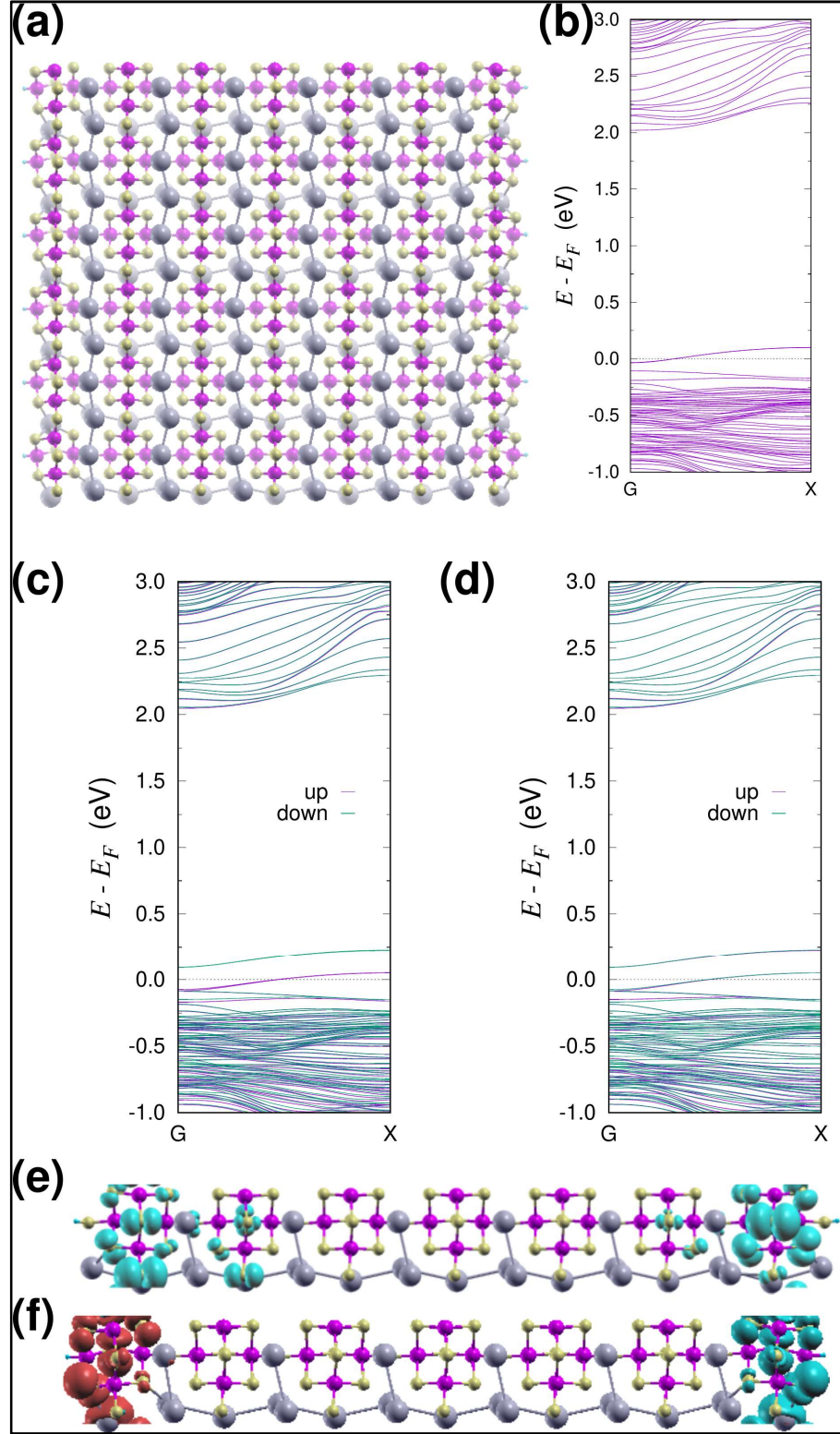
Öncelikle tüm atomların ilk spin yönelimleri aynı yönde alınarak ferromanyetik düzendeki şeridin Şekil 5.33c)'de gösterilen elektronik yapısı elde edilmiştir. Beklenildiği gibi Tl çizgisi kaynaklı kenar durumları, değiş-tokuş yarılmasına uğramıştır. Spin up bantları yarı dolu iken spin down bantları boştur. İki yarı dolu spin up bandı nedeni ile toplam $1 \mu_B$ toplam spin polarizasyon oluşur.

Spin polarizasyona sebep olan elektron durumları uzayda farklı bölgelerde olduğundan bunların spin yönelimleri aynı olmak zorunda değildir. Bu nedenle elektronik yapı hesaplamaları antiferromanyetik düzende başlatılarak Şekil 5.33d)'de görülen elektronik bant yapısı elde edilmiştir. İki farklı spin düzeni Şekil 5.33e) ve f)'de eş yoğunluk yüzeyleri ile karşılaştırılmaktadır. Eş yoğunluk yüzeylerinin renkleri spin yönlerini ayırt etmek için kullanılmıştır. Kenarlarının birbirine göre spin yönelimleri aynı olabileceği gibi zıt yönde de olabilmektedir. Bu iki manyetik düzenin enerjileri nerdeyse birbirine eşit olduğundan her ikisi de oluşturulabilir. Sonlandırılmadan kaynaklanan yasak enerji aralığının alt kısmındaki bantlarda da değiş-tokuş yarılması eğilimi gözlenmektedir. Ancak her iki spin bandı da dolu olduğundan önemli bir yarılma oluşmaz. Sistemdeki elektron sayısını değiştirecek kenar modifikasyonları bu bandın da değiş-tokuş yarılmasına sebep olabilir.



Şekil 5.34: Bir kenarındaki Tl çizgisi çıkarılmış ve Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin a) atomik ve b) elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. c) Spin polarizasyonu eş yoğunluk yüzeyi ile resmedilmiştir.

Bir tarafındaki Tl çizgisini uzaklaştırdığımız nano-şeridin optimize edilmiş yapısı Şekil 5.34a)'da resmedilmiştir. Sadece bir tarafta Tl çizgisi olduğu için yasak enerji aralığının üst kısmında tek bir bant kalırken elektron sayısındaki azalma nedeni ile Fermi seviyesi Ga sonlandırılmasından kaynaklanan bandın seviyesine kayar. Bu seviye de yerel durum olduğu için değiş-tokuş yarılmasına uğrayarak Şekil 5.34b)'deki spin polarize bant yapısının oluşmasını sağlar. Bu bantlar, her iki tarafta Tl çizgisi varken iki katlıdır. Bir taraftaki Tl çizgisi kaldırılınca dejenerasyon da ortadan kalkar. Biri tam dolu olurken diğeri sadece bir spin up için dolu, spin down için boştur. Şekil 5.34c)'de gösterilen spin polarizasyonu, değiş-tokuş yarılmasına uğrayan durumun, Tl çizgisinin olmadığı kenarda olduğunu gösterir. Şeridin iki ucu aynı olmadığı için bunların enerji seviyeleri farklılaşır. Bu da toplam $1 \mu_B$ spin polarizasyonuna sebep olur. Sadece bir uçtaki elektron durumu yarılmaya uğradığı için antiferromanyetik düzenden bahsetmek mümkün değildir. Başlangıç spin yönelimlerinden bağımsız olarak simülasyonlar her seferinde aynı spin konfigürasyonu ile sonuçlanmıştır. Bu yüzden Şekil 5.34'te sadece tek bir bant yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.35: Kenarlarındaki Tl çizgileri uzaklaştırılmış, Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Doymamış bağlar H ile sonlandırılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, c) ferromanyetik düzende, ve d) antiferromanyetik düzende sistemin elektronik bant yapıları. e) Ferromanyetik ve f) antiferromanyetik düzende spin polarizasyonları temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri.

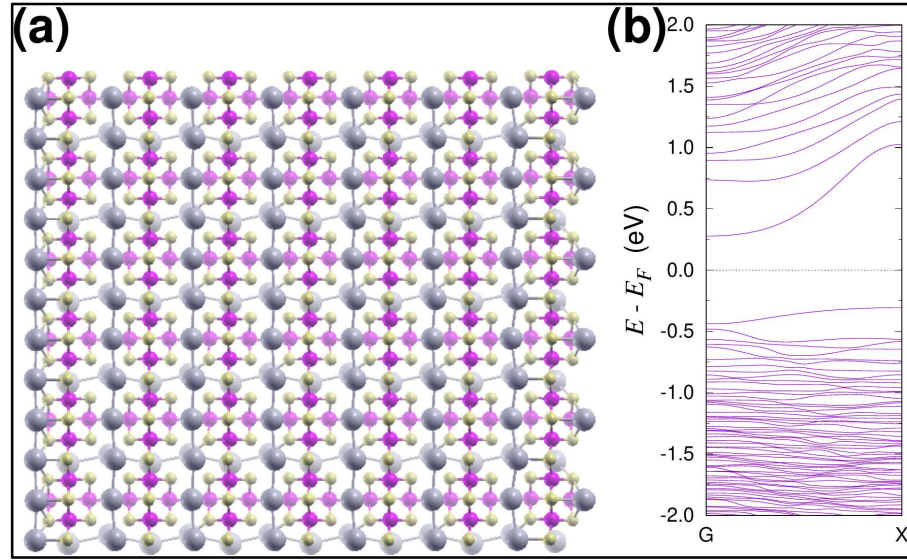
Her iki kenardaki Tl çizgisi uzaklaştırılırsa Şekil 5.35a)’da görülen nano-şerit elde edilir. Bu şeridin Şekil 5.35b)’de çizilen elektronik bant yapısında, kenardaki Tl çizgilerinden gelen parabolik bantlar tamamen kaybolur. Sadece şerit eksenine dik yönde sonlandırmadan kaynaklanan elektron durumlarına ait yasak enerji aralığının alt kısmındaki bantlar mevcuttur. Şerit geometrisinde bu şekilde iki uç olduğundan Fermi seviyesini kesen bu bantlar iki katlıdır. Bantların doluluk oranı da 0,25 civarındadır. Spin polarizasyonu göz önüne alınırsa bu iki katlı bant iki katlı spin up ve spin down bantlara ayrılır. Her iki bant da aynı değiş-tokuş yarılmasına uğradığından iki katlı kalmıştır. Spin up bantlar yarı dolu iken spin down bantlar tamamen boştur. Sonuç olarak sistem toplam $1 \mu_B$ spin polarizasyon kazanır. Bunun yarısı bir uçtan, diğer yarısı karşı kenardan kaynaklanır.

İki kenarın aynı spin yönelimine sahip olduğu bu ferromanyetik düzende spin polarizasyon Şekil 5.35e)’de eş yoğunluk yüzeyi ile gösterilmiştir. Spin polarizasyonda etkili olan ve Fermi seviyesini kesen bantlar yerel durumlardan kaynaklandığı için spinin yönü bir kenarda diğerinin tersi yönde olabilir. Kenarların antiferromanyetik olduğu bu manyetik düzende spin polarizasyon Şekil 5.35f)’deki gibidir. Farklı renkler, spin yönelimini ayırt etmek için kullanılmıştır. Antiferromanyetik kenar durumunda iki katlı durumlardan biri spin up olurken diğer spin down olmaktadır. Fermi seviyesini kesen bantlarda spin up ve spin down bantlar çakışsa da bunlar aslında farklı durumların tek elektron bantlarıdır. Toplam spin antiferromanyetik düzenden beklendiği gibi sıfırlanmaktadır.

Şerit eksenine dik yönde Ga-H ile sonlandırma durumunda Tl çizgilerinden kaynaklanan ve eksene dik yönde kenarda kalan tetrahedrondan kaynaklanana iki kenar durumu vardır. Bunların her ikisi de dispersiyona sahip iken Tl çizgileri serbest elektron bandına benzer parabolik bir bant oluşturur.

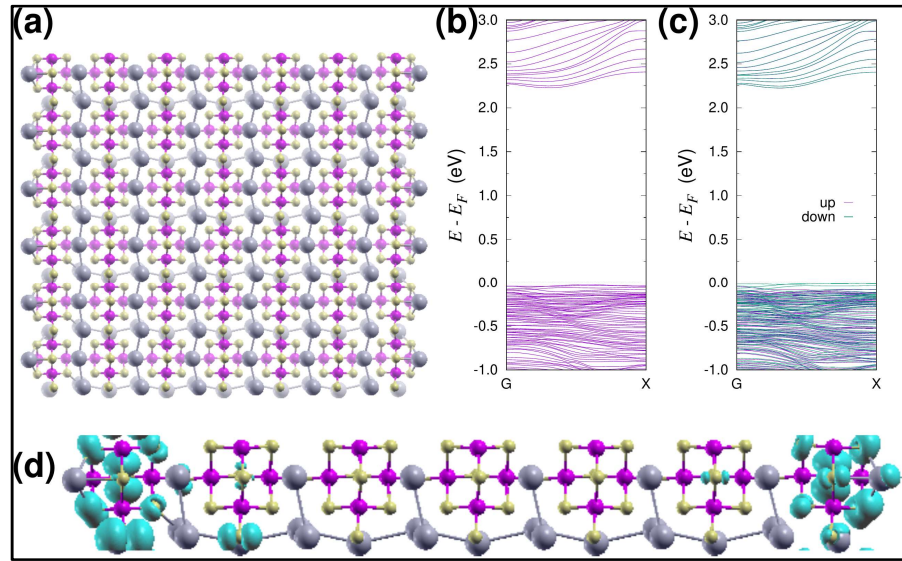
Daha önce yaptığımız gibi kenarlarda Tl çizgisinin tamamını çıkarmak yerine her iki Tl atomundan birinin çıkarıldığı durumu da göz önüne alınmıştır. Şekil 5.36a)’da gösterilen yapıda bir tarafta Tl çizgisine dokunmaz iken diğer tarafta iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. Yerinde bırakılan Tl atomunun pozisyonu bağlanma enerjisinin daha yüksek olduğu konum olarak seçilmiştir. Bu yapı için hesaplanan ve Şekil 5.36b)’de görülen bant yapısında parabolik bant mevcut olmakla birlikte toplam elektron sayısındaki azalma nedeni ile boş kalmıştır. Yasak enerji aralığının alt ucunda eksene dik sonlanmadan kaynaklanan bant da yer almaktadır. Bu sistemde bir kenar diğerini katkılamaş olduğundan kenar durumları var olmasına rağmen yasak enerji

aralığı mevcuttur ve sistem yarı iletken olarak kalır. Ancak daha küçük bir enerji aralığı elde edilir. İletkenlik bandında serbest elektron bandına benzer bir bandın olduğu avantajlı bir elektronik yapı elde edilmiş olur. Fermi seviyesi kenar durumlarından uzak olduğu için bu şerit geometrisinde spin polarizasyon yoktur.



Şekil 5.36: Hidrojen ile doyurulmuş Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin a) atomik ve b) elektronik yapısı. Bir kenardaki Tl çizgisi aynen kalırken diğer kenarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır.

Her iki tarafta kenarlar özdeş olacak şekilde her iki kenar Tl atomundan birinin çıkarıldığı şeridin yapısı Şekil 5.37a)'da gösterilmektedir. Kenardaki Tl atomları kenara sıkı bir şekilde bağlıdır. Düz Tl çizgileri var olmadığı için parabolik banda sahip kenar durumu da kaybolmuştur. Elektron sayısındaki azalma nedeni ile Fermi seviyesi şerit eksenine dik yönde sonlandırmadan kaynaklanan elektron bantlarına kadar iner. Bu bantlar iki kenardaki özdeş durumlardan kaynaklandığı için iki katlıdır ve uzayda farklı yerdedir. Fermi seviyesini kesen bu bantların düz olmasından dolayı spin hesaba katılınca değiş-tokuş yarılması ile spin up bantlar düşük enerji seviyelerine kayarken spin down bantlar Fermi seviyesinde kalır. Spin down bantların kısmi dolu olması sebebi ile $0,8 \mu_B$ toplam spin polarizasyon oluşur. Sistemin spin polarizasyonu Şekil 5.37d)'de gösterilmekte ve Fermi seviyesindeki kenar durumlarını açıkça resmetmektedir. Bu sistem için antiferromanyetik spin yönelimi elde etmek mümkün olmamıştır. Fermi seviyesi civarında diğer bantların değiş-tokuş yarılmasına uğrayan bantlara yakın olması antiferromanyetik düzenin oluşmasına engel olmaktadır. Değiş-tokuş yarılmasının küçük olması da bir diğer etkidir.



Şekil 5.37. Hidrojen ile doyurulmuş Ga atomuyla biten TlGaS₂ nano-şeridin atomik ve elektronik yapısı. Kenarlarda her iki Tl atomundan biri çıkarılmıştır. a) Optimize edilmiş sistemin modeli. b) Spin polarize olmayan, ve c) spin polarize elektronik bant yapıları. d) Spin polarizasyonu temsil eden eş yoğunluk yüzeyleri. Antiferromanyetik düzen bu sistemde mümkün değildir.

TlGaS₂ şeritlerde iki tip kenar durumları görülür: Bunlardan düzleşen Tl çizgilerinden kaynaklanan durumlar parabolik, yüksek mobiliteye sahip olacak bantlar oluşturur. Diğer kenar durumları da eksene dik yöndeki sonlanmadan kaynaklanır ve daha düşük dispersiyona sahiptir. Kenar morfolojisinin değişimi elektron sayısını değiştirerek şeridi katkıları. Bu sayede Fermi seviyesi bu kenarlar durumlarından biri ya da diğeri üzerinde olabilir. Fermi seviyesi kenar durum bantlarının üzerinde olduğunda kenarların aynı veya zıt yönde olduğu spin polarizasyonlar elde edilebilir. Şerit kenarları elektron iletimi yanında bu yarı iletken malzeme de spin iletimine de katkıda bulunabilir.

Sonuç olarak üçlü kalkojen bileşikler incelenmiştir. Üçlü yarı iletken TlGaSe₂, TlGaS₂ ve TlInS₂ kristalleri katmanlı yapılardır. Bu çalışmada katmanlı üçlü bileşiklerden yola çıkarak bunların tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra bu tabakalardan iki ve üç tabakalı, iki boyutlu sistemler elde edilerek katman sayısı artışı ile yapıda ve elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Titreşim spektrumu hesaplamaları ile tek tabakaya inmenin önünde temel bir engel olup olmadığı üzerinde durulmuştur. Tek tabaka ile iki, üç tabakanın ve kristalin toplam enerjileri karşılaştırılarak tabakalar arası etkileşmenin mertebesi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tek katmanlı iki boyutlu sistemlerin kararlı

olabileceğini ve bunların daha büyük yasak enerji aralığı gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Üçlü kalkojen bileşiklerde tabakalar arası etkileşme zayıftır ve tabakalar arası etkileşmenin tabaka içi atomik yapı üzerinde etkisi azdır.

TlGaS₂ tek tabakası gibi iki boyutlu sistemlerde, malzeme yarı iletken olsa bile, kenarlarda oluşan kenar durumları nedeniyle iletkenlik kanalları oluşabilir. Bu kenar durumları, ayrıca spin polarizasyona da sebep olabilir. Kenar durumları yerelleşmiş, doymamış bağ durumları değil de dispersiyona sahip ise yalıtkan bir malzemeden akım geçirmek mümkün olur. Kenar durumlarının spin polarize olması durumunda bu akımlar, spintronik için elverişli spin akımları oluşturur. İki boyutlu sistemlerde gözlenen bu gibi olayların, üçlü kalkojen bileşiklerde de gözlenip gözlenmediğini anlamak için TlGaS₂ tek tabakasından nano-şeritler kesilmiştir. Bu nano-şeritler bir yönde periyodik olurken diğer yönde sonlandırılmıştır.

TlGaS₂ tek tabakasında, Ga ve S atomlarından oluşan rijid kısımlardaki bağlanma kovalent olduğu için tek tabakadan şerit kesilirken GaS tetrahedronlardan kesilmesi beklenmez. Bu rijid kısımlar arası bağlanma, S köprü atomları aracılığıyla ve zayıf bağlı Tl atomları üzerinden olur. Ele alınan şeritlerde, tek tabakanın bu kısımlardan kesildiği öngörülmüştür. Şerit kesilirken Ga-S kovalent bağı da kesilmiş olur.

Kesme işlemi, S atomu şeritte kalacak veya kalmayacak şekilde olabilir. Şeridin kenarlarında kalan Tl atomlarının yerinde kalıp kalmayacağı da incelenmektedir.

İlk hesaplamalarda, kesilen Ga-S kovalent bağı nedeni ile şerit kenarlarında doymamış bağların kaldığı ve bunların Fermi seviyesi civarında elektronik yapıda baskın olduğu görülmektedir. Fermi seviyesi civarında düz bantlar, kimyasal aktivitenin yüksek olduğuna işaret ettiği için bunlara sebep olan doymamış bağlar, gerçekte kararlı olmayacaktır. Bu nedenle tez kapsamında ele alınan nano-şeritlerin kenarları H atomu ile sonlandırılmıştır. Oluşurken S-Ga bağı kesilen şeritler S-H bağıyla, Ga-S bağı kesilen şeritler Ga-H bağıyla sonlandırılmıştır. Daha sonra Tl çizgileri de aşamalı olarak uzaklaştırılarak tüm mümkün kenar morfolojileri elde edilmiştir. Bu nano-şeritlerin atomik yapıları optimize edildikten sonra elektronik yapıları hesaplanmıştır.

Sonuçlardan anlaşıldığı kadarı ile iki kenar durumu vardır: Bunlardan birisi eksene paralel Tl çizgileri üzerinde, diğeri de eksene dik Tl çizgilerinin uçlarındadır.

Her ikisi de Tl atomlarının kesilen GaS tetrahedronlara veremediği fazla elektronlardan kaynaklanmaktadır.

Kenardaki Tl çizgileri şeridin kimyasal kararlılığı için elzemdir. Bu Tl çizgileri, yük iletimi sağlayacak şekilde kenar durumları oluşturur. Bu kenar durumları, spin polarize olabilmektedir. Yarı iletken şeritlerin kenarında spin akımları oluşturulabilir.

6. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında öncelikle Grafen nano-şeritlerde ikili ve tekli boşluk kusurları incelenmiştir. Grafen şeritleri açılmış karbon nanotüpler olarak modellenmiş ve grafen şeritlerini göstermek için nanotüpün kiralite indeksi kullanılmıştır. Dört farklı kiralite ele alınmıştır: 6x6, 8x0, 8x2 ve 8x4. Bu kiraliteler, simülasyonlarımızda hesaplanabilir olan yeterince geniş şeritlere sahip olacak şekilde seçilmiştir. Açılmış akiral nanotüplerin tek komşuya sahip atomları, son derece kararsız oldukları için çıkarılmıştır. Grafen şeritlerde, doymamış bağlar H atomlarıyla sonlandırılmıştır. Şeridin periyodik yönü, açılmış nanotüpün eksenini ile aynıdır.

Bir süper hücrede tek bir DV, iki komşu atomun çıkarılmasıyla yaratılmıştır. Süper hücreler, kusurlar arası etkileşmeyi en aza indirecek 20 Å'dan daha uzun alınmıştır. Göç eden DV kusurları simüle etmek için merkezden şerit kenarına kadar farklı yerlerde oluşturulmuştur. Atomik yapılar, elektronik ve manyetik yapıları araştırılmadan önce tamamen optimize edilmiştir. DV'lerin kenara göç etme eğilimi olup olmadığını belirlemek için yapı optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları kullanılmıştır. Grafen şeridindeki en büyük kusur, kenardır. Bir anlamda, bir DV, göç yoluyla kenara kaydıığında daha büyük bir kusura katılmaktadır.

Bir DV 5-8-5 konfigürasyonuna yol açan iki bağın oluşmasıyla yeniden yapılanır. Bu iki yeni bağ, daha uzundur ve dolayısıyla normal sp^2 bağlarından daha zayıftır. Komşu bölgelerdeki stresi gidermek için kusurlu bölgeyi tamir eden bu yeni bağların yönü boyunca bir gerilme oluşur. DV'nin yönü yeni bağların şerit eksenine göre yönelimi ile tanımlanmıştır.

Yeni bağlar, kusurları tamir ederken çevredeki grafitik bölgelerde gerginliğe sebep olur. Yeniden yapılanmanın dayanıklılığı ve yeniden yapılandırılmış DV'nin yapısal parametrelerinin gücü, bağ oluşumu ve gerilme enerjisinden kazanılmış enerjilerin rekabetinin sonucudur. DV'nin yeniden yapılanması geniş alanları etkiler. Gerilme, yeni bağ doğrultusunda kusurdan uzak bölgeler boyunca yayılır. Bu gerilim doğrultusu DV'nin doğrultusu ile aynıdır. DV'nin yönelimine bağlı olarak kenarların esnekliğinden faydalanmak mümkündür. DV kenara doğru hareket ederken gerilim azalır, yeniden yapılanma daha güçlü olur ve toplam enerji düşer. Kısaca toplam enerji, DV yönelimine ve bundan daha fazla olarak kenardan uzaklığa bağlıdır. DV'nin kenara göç edip yok olması, yaklaşık 7,7 eV enerji kazanımıyla sonuçlanmıştır. Yeni bağ şerit eksenini boyunca olduğunda gerginliği gidermek zorlaşır ve toplam enerji artar.

Yeni bağ, şerit eksenine dik olduğunda gerilim, kenarın esnekliği yardımıyla giderilir ve toplam enerji düşer. Termodinamik dengede, DV'nin, şerit kenarlarının yakınında oluşması daha olasıdır. Şeritler tavlandığında, kusur göçü yardımıyla DV'leri yok etmek mümkündür. Kusurun bertarafı ile elde edilen enerji kazancı, nihai kenar morfolojisindeki pentagon sayısı ile yakından ilişkilidir.

Zikzak kenarlı Grafen şerit, spin polarizasyonu geliştirir ve kenarlar, antiferromanyetik çiftlenmeyle sonuçlanan zıt yönlerde spin tercih eder. Tüm kenar zikzak olmamasına rağmen, spin polarizasyonun uyarıldığı görülmüştür. Bu olgu akiral şeritlerde daha baskın gözlenmiştir. Tüm kenar zikzak ise spin polarizasyonu güçlüdür ve manyetik yapı esas olarak kenarların polarizasyonu ile belirlenir. Kenarların süresiz zikzak kısımları olduğunda spin polarizasyonu çok güçlü değildir ve kusurlu bölge etrafındaki spin polarizasyonu baskın hale gelir. Ek olarak kusur, şeridin zıt kenarları arasındaki manyetik çiftlenimi de değiştirir. DV'nin bir kenara yaklaşması, yanaştığı taraftaki spin polarizasyonunu etkiler ve kusurlu bölge kenara temas etmeye başladığında manyetik yapı çeşitlenir. Kusurun manyetik yapı üzerindeki etkisi, akiral şeritlerde daha belirgindir. Kenara doğru taşınan DV, bir kenarın spinini bastırırken antiferromanyetik çiftlenim imkânsız hale gelir. Kusur durumları Fermi seviyesinin yakınında belirir. Bu durumlar, iletkenlik ve valans bantlarıyla hibritleşir. Midgap durumları ve bant aralıklarının modifikasyonu meydana gelir. Kusur seviyesi ile diğer elektron durumları arasındaki hibritleşme derecesi, kusurun oryantasyonuna ve kenardan uzaklığına bağlıdır.

Grafen nano-şeritlerde tek atom kusuru incelenmek üzere şeritlerin yeterince geniş olmasını sağlamak amacıyla DV için seçilen 6x6, 8x0 kiral ile 8x2, 8x4 akiral nano-şeritler kullanılmıştır. Grafen nano-şeritlerin orta bölgesinden kenara doğru, tek atom kusuru taşınımı sırasında yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerine bakılmıştır. Grafen şeritlerde tek atom kusurlarının yeniden yapılanması sırasında oluşan yeni bağ, şerit eksenine ile daha büyük açı yaptığında, toplam enerjinin daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca yeni bağın uzunluğu da daha küçük olur. Bu bağ eksen ile daha büyük açı yaptığında kusur daha karardır. Kusurun yeniden yapılanması sırasında yeni bağın oluşumu, enerjiyi azaltacak olumlu bir etkidir. Bu sırada diğer grafitik bölgelerdeki gerilme toplam enerjiyi yükselten, yeniden yapılanmayı engelleyici bir etkidir. Bu iki etkinin rekabeti sonucu, kusurun yapısı ve enerjisi belirlenmiş olur. Grafitik kısımdaki gerilme, oluşan bağ eksenle büyük açı yaptığında kenarın esnekliğinden faydalanarak azaltılabilir. Bu nedenle, kenarın

esnekliğinden faydalanılabilen tüm durumlarda, toplam enerji daha düşüktür. Kusurun kenarlardan birine yaklaşması durumunda da gerilmesi gereken grafit alanı daha küçük olduğundan toplam enerji azalır. Kusurun şerit merkezinden kenara doğru göç etmesi beklenir.

Şeritlerin elektronik yapısında, kenar durumları ve kusur elektronik durumu etkili olur. Her ikisi de Fermi seviyesi yakınında, düşük dispersiyonlu bantların oluşmasına sebep olur. Düz bantların değiş-tokuş yarılma eğilimi yüksek olduğundan kenar ve boşluk durumları, değiş-tokuş yarılmasına uğrayarak spin polarizasyonu oluşturur. Kenarında zikzak desen olmayan şeritlerde, sadece kusurdan kaynaklı küçük bir spin polarizasyonu oluşur. Bu kusur durumu da yasak enerji aralığının ortasında, değiş-tokuş yarılmasına uğrayan yeni bir bant olarak kendini gösterir. Kenarında zikzak desen olan şeritlerde sistemin manyetik yapısı, kenar durumları ile kusur durumlarının her ikisinin de katkısı ile oluşur. Komşu C atomları arası eşleşim, antiferromanyetiktir. Kusur olmadığı durumda, iki kenardan başlayan spin polarizasyonu iç içe geçerken kusurlu sistemde bir atomun eksik olması bu uyumu bozar. Kusurun spin polarizasyonu ile kenar spin polarizasyonu arasında rekabet oluşur. Eğer kenardaki zikzak kısımlar uzun ise kenar manyetizasyonu baskındır ve kusur civarında manyetizasyon sönümlenir. Zikzak kısımların uzun olmaması durumunda, kusurun manyetizasyonu baskın gelir ve bir kenardaki manyetizasyon sönümlenir.

Kusur, doymamış bağ içermemesine rağmen p-orbitali kaynaklı spin polarizasyon oluşturur. Bu da kusursuz şeridin manyetik özelliğe sahip olmaması durumunda bile net spin polarizasyon oluşmasına imkân tanır.

Şeritlerin yasak enerji aralığı, atomik yapının değiştirilmesi ile kontrol edilebildiği gibi manyetik düzenin modifikasyonu ile de ayarlanabilir.

İkinci olarak üçlü kalkojen bileşikler incelenmiştir. Üçlü yarı iletken TlGaSe_2 , TlGaS_2 ve TlInS_2 kristalleri katmanlı yapılardır. Bu çalışmada katmanlı üçlü bileşiklerden yola çıkarak bunların tek tabakalarının yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra bu tabakalardan iki ve üç tabakalı, iki boyutlu sistemler elde edilerek katman sayısı artışı ile yapıda ve elektronik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir. Titreşim spektrumu hesaplamaları ile tek tabakaya inmenin önünde temel bir engel olup olmadığı üzerinde durulmuştur. Tek tabaka ile iki, üç tabakanın ve kristalin toplam enerjileri karşılaştırılarak tabakalar arası etkileşimin mertebesi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, tek katmanlı iki boyutlu sistemlerin kararlı

olabileceğini ve bunların daha büyük yasak enerji aralığı gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Üçlü kalkojen bileşiklerde tabakalar arası etkileşme zayıftır ve tabakalar arası etkileşmenin tabaka içi atomik yapı üzerinde etkisi azdır.

Üçlü kalkojen bileşiklerin özellikleri, kalkojenin değişmesinden çok az etkilenmektedir. Kalkojenlerin bir tanesi ile görülen fiziksel olaylar, diğerleri için de geçerlidir. Simülasyonlarda daha az sayıda elektron içermesi nedeni ile üçlü kalkojen tek tabakaları temsilen TlGaS_2 tek tabakası tercih edilmiştir.

TlGaS_2 yapısında en zayıf bağlanan Tl atomları olduğu için, Tl boşluk kusuru incelenmiştir. TlGaS_2 yüzeyi üzerinde iki farklı Tl atomu vardır. Bu Tl boşluk kusurlarının birbirinden 0,13 eV enerji farkına sahip iki hali mevcuttur. Boşluğun oluşmasıyla birlikte aynı Tl çizgisi üzerindeki atomlar boşluk bölgesine doğru itilmektedir. Tl boşluğu yerleşmiş kusur durumları oluşturur. Yüklü boşluk kusurlarının toplam enerjisi, bu kusurların diğer bölgelerden elektron çektiğini gösterir. Kusurun -e yüklü hali taban durumudur. Enerji sonuçlarında elde edilen bu çıkarımlar, yük transferi sonucu yarı iletken karakterin geri kazanılmasıyla da desteklenmektedir. Lokalize olmuş yüklü Tl kusur durumları, birer akseptör seviyesi gibi davranarak VBM üzerinde bir seviye oluşturur.

TlGaS_2 tek tabakasında Tl boşluk kusurlarının göç etmesi, çok düşük enerji bariyerleri gösterdiğinden TlGaS_2 tek tabakasında Tl boşlukları hareketlidir. Tl boşluklarının yüklü olmayı tercih ettiği göz önüne alınırsa üçlü kalkojen bileşiklerin tek tabakalarında önemli ölçüde iyonik iletkenlik oluşabilir.

TlGaS_2 tek tabakası gibi iki boyutlu sistemlerde, malzeme yarı iletken olsa bile kenarlarda oluşan kenar durumları nedeni ile iletkenlik kanalları oluşabilir. Bu kenar durumları, ayrıca spin polarizasyona da sebep olabilir. Kenar durumları; yerleşmiş, doymamış bağ durumları değil de dispersiyona sahip ise, yalıtkan bir malzemeden akım geçirmek mümkün olur. Kenar durumlarının spin polarize olması durumunda bu akımlar, spintronik için elverişli spin akımları oluşturur. İki boyutlu sistemlerde gözlenen bu gibi olayların, üçlü kalkojen bileşiklerde de gözlenip gözlenmediğini anlamak için TlGaS_2 tek tabakasından nano-şeritler kesilmiştir. Bu nano-şeritler bir yönde periyodik olurken diğer yönde sonlandırılmıştır.

TlGaS_2 tek tabakasında, Ga ve S atomlarından oluşan rijid kısımlardaki bağlanma kovalent olduğu için tek tabakadan şerit kesilirken GaS tetrahedronlardan kesilmesi beklenmez. Bu rijid kısımlar arası bağlanma, S köprü atomları aracılığıyla

ve zayıf bağı Tl atomları üzerinden olur. Ele alınan şeritlerde, tek tabakanın bu kısımlardan kesildiği öngörüldü. Şerit kesilirken, Ga-S kovalent bağı da kesilmiş olur.

Kesme işlemi, S atomu şeritte kalacak veya kalmayacak şekilde olabilir. Şeridin kenarlarında kalan Tl atomlarının yerinde kalıp kalmayacağı da incelenmiştir.

İlk hesaplamalarda, kesilen Ga-S kovalent bağı nedeni ile şerit kenarlarında doymamış bağların kaldığı ve bunların Fermi seviyesi civarında elektronik yapıda baskın olduğu görülmüştür. Fermi seviyesi civarında düz bantlar, kimyasal aktivitenin yüksek olduğuna işaret ettiği için bunlara sebep olan doymamış bağlar, gerçekte kararlı olmayacaktır. Bu nedenle, tez kapsamında ele alınan nano-şeritlerin kenarları H atomu ile sonlandırılmıştır. Oluşurken S-Ga bağı kesilen şeritler S-H bağıyla, Ga-S bağı kesilen şeritler Ga-H bağıyla sonlandırılmıştır. Daha sonra Tl çizgileri de aşamalı olarak uzaklaştırılarak tüm mümkün kenar morfolojileri elde edilmiştir. Bu nano-şeritlerin atomik yapıları optimize edildikten sonra elektronik yapıları hesaplanmıştır.

Sonuçlardan anlaşıldığı kadarı ile iki kenar durumu vardır: Bunlardan birisi eksene paralel Tl çizgileri üzerinde, diğeri de eksene dik Tl çizgilerinin uçlarındadır. Her ikisi de Tl atomlarının, kesilen GaS tetrahedronlara veremediği fazla elektronlardan kaynaklanmaktadır.

Kenardaki Tl çizgileri, şeridin kimyasal kararlılığı için elzemdir. Bu Tl çizgileri, yük iletimi sağlayacak şekilde kenar durumları oluşturur. Bu kenar durumları, spin polarize olabilmektedir. Yarı iletken şeritlerin kenarında spin akımları oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Kittel C., McEuen P., McEuen P., (1996), "Introduction to solid state physics", 8. New York, Wiley.
- [2] Ashcroft N. W., Mermin N. D., (1976), "Solid state physics". Saunders College Publishing, Fort Worth.
- [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, 11509-11539.
- [4] Miró P., Audiffred M., Heine T., (2014), "An atlas of two-dimensional materials", Chemical Society Reviews, 43, 6537-6554
- [5] Sah C. T., Sun J. Y. C., Tzou J. J. T., (1984), "Study of the atomic models of three donorlike defects in silicon metal-oxide-semiconductor structures from their gate material and process dependencies", Journal of applied physics, 55, 1525-1545.
- [6] 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, 763-777.
- [7] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., (1998), Physical properties of carbon nanotubes (World Scientific,).
- [8] Topsakal M., Aktürk E., Sevinçli H., Ciraci S., (2008), "First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies", Physical Review B, 78, 235435.
- [9] Zhao J., Zeng H., Wei J., (2012), "Atomic and electronic structures of divacancy in graphene nanoribbons", Physica B: Condensed Matter, 407, 204-208.
- [10] Novoselov K., Jiang D., Schedin F., Booth T., Khotkevich V., Morozov S., Geim A., (2005), "Two-dimensional atomic crystals", Proceedings of the National Academy of Sciences, 102, 10451-10453.
- [11] Freysoldt C., Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J., Kresse G., Janotti A., Van de Walle C. G., (2014), "First-principles calculations for point defects in solids", Reviews of modern physics, 86, 253.
- [12] Zhang S., Wei S.-H., (2001), "Nitrogen solubility and induced defect complexes in epitaxial GaAs: N", Physical Review Letters, 86, 1789.

- [13] Butler S. Z., Hollen S. M., Cao L., Cui Y., Gupta J. A., Gutiérrez H. R., Heinz T. F., Hong S. S., Huang J., Ismach A. F., Johnston-Halperin E., Kuno M., Plashnitsa V. V., Robinson R. D., Ruoff R. S., Salahuddin S., Shan J., Shi L., Spencer M. G., Terrones M., Windl W., Goldberger J. E., (2013), “Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene”, *ACS nano*, 7, 2898-2926.
- [14] Zou X., Liu Y., Yakobson B. I., (2013), “Grain Boundaries in Two-Dimensional Metal-Disulfides from the First Principles”, *Nano Letters*, 13, 253-258.
- [15] Zhou W., Zou X., Najmaei S., Liu Z., Shi Y., Kong J., Lou J., Ajayan P. M., Yakobson B. I., Idrobo J.-C., (2013), “Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide”, *Nano Letters*, 13, 2615-2622.
- [16] Zhao S., Kang W., Xue J., (2014), “Manipulation of electronic and magnetic properties of M_2C ($M = \text{Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr}$) monolayer by applying mechanical strains”, *Applied Physics Letters*, 104, 133106.
- [17] Zhang T., Li X., Gao H., (2015), “Fracture of graphene: a review”, *International Journal of Fracture*, 196, 1-31.
- [18] Grantab R., Shenoy V. B., Ruoff R. S., (2010), “Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene”, *Science*, 330, 946-948.
- [19] Wei Y., Wu J., Yin H., Shi X., Yang R., Dresselhaus M., (2012), “The nature of strength enhancement and weakening by pentagon–heptagon defects in graphene”, *Nature materials*, 11, 759.
- [20] Yakobson B. I., Ding F., (2011), “Observational geology of graphene, at the nanoscale”, *ACS nano*, 5, 1569-1574.
- [21] Song Z., Artyukhov V. I., Yakobson B. I., Xu Z., (2013), “Pseudo Hall–Petch strength reduction in polycrystalline graphene”, *Nano Letters*, 13, 1829-1833.
- [22] Sha Z., Quek S., Pei Q., Liu Z., Wang T., Shenoy V., Zhang Y., (2014), “Inverse pseudo Hall-Petch relation in polycrystalline graphene”, *Scientific reports*, 4, 5991.
- [23] Rasool H. I., Ophus C., Zhang Z., Crommie M. F., Yakobson B. I., Zettl A., (2014), “Conserved atomic bonding sequences and strain organization of graphene grain boundaries”, *Nano Letters*, 14, 7057-7063.
- [24] Zhang Z., Yang Y., Xu F., Wang L., Yakobson B. I., (2015), “Unraveling the sinuous grain boundaries in graphene”, *Advanced Functional Materials*, 25, 367-373.
- [25] Yu Z. G., Zhang Y.-W., Yakobson B. I., (2015), “An anomalous formation pathway for dislocation-sulfur vacancy complexes in polycrystalline monolayer MoS_2 ”, *Nano Letters*, 15, 6855-6861.

- [26] Liu Y., Xu F., Zhang Z., Penev E. S., Yakobson B. I., (2014), “Two-dimensional mono-elemental semiconductor with electronically inactive defects: the case of phosphorus”, *Nano Letters*, 14, 6782-6786.
- [27] Guo Y., Zhou S., Zhang J., Bai Y., Zhao J., (2016), “Atomic structures and electronic properties of phosphorene grain boundaries”, *2D Materials*, 3, 025008.
- [28] Geim A. K., Grigorieva I. V., (2013), “Van der Waals heterostructures”, *Nature*, 499, 419.
- [29] Novoselov K., Mishchenko A., Carvalho A., Neto A. C., (2016), “2D materials and van der Waals heterostructures”, *Science*, 353, aac9439.
- [30] Lotsch B. V., (2015), “Vertical 2D heterostructures”, *Annual Review of Materials Research*, 45, 85-109.
- [31] 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, 236804.
- [32] 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 graphenelike two-dimensional silicon”, *Physical Review Letters*, 108, 155501.
- [33] Zhuang H. L., Singh A. K., Hennig R. G., (2013), “Computational discovery of single-layer III-V materials”, *Physical Review B*, 87, 165415.
- [34] Cohen M. L., (1993), “Predicting useful materials”, *Science*, 261, 307-309.
- [35] Sholl D., Steckel J. A., (2011), “Density functional theory: a practical introduction”, (John Wiley & Sons,).
- [36] 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, 2745.
- [37] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- [38] Troullier N., Martins J. L., (1991), “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B*, 43, 1993.
- [39] Geim A. K., Novoselov K. S., (2010), “The rise of graphene”, *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (World Scientific), 11-19.
- [40] Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., Novoselov K. S., Geim A. K., (2009), “The electronic properties of graphene”, *Reviews of modern physics*, 81, 109.

- [41] 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, 666-669.
- [42] Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M. J., Avouris P., (2007), “Graphene nano-ribbon electronics”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40, 228-232.
- [43] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010), “Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications”, *Advanced materials*, 22, 3906-3924.
- [44] Kobayashi S., Anno Y., Takei K., Arie T., Akita S., (2018), “Photoresponse of graphene field-effect-transistor with n-type Si depletion layer gate”, *Scientific reports*, 8, 4811.
- [45] Sarkar K. J., Sarkar K., Pal B., Banerji P., (2018), “Graphene quantum dots as charge trap elements for nonvolatile flash memory”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 137-142.
- [46] El-Barbary A., Telling R., Ewels C., Heggie M., Briddon P., (2003), “Structure and energetics of the vacancy in graphite”, *Physical Review B*, 68(14), 144107.
- [47] Lehtinen P., Foster A. S., Ma Y., Krasheninnikov A., Nieminen R. M., (2004), “Irradiation-induced magnetism in graphite: a density functional study”, *Physical Review Letters*, 93, 187202.
- [48] Terrones H., Lv R., Terrones M., Dresselhaus M. S., (2012), “The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons”, *Reports on Progress in Physics*, 75, 062501.
- [49] Nordlund K., Keinonen J., Mattila T., (1996), “Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces”, *Physical Review Letters*, 77, 699.
- [50] Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K., Iijima S., (2004), “Direct evidence for atomic defects in graphene layers”, *Nature*, 430, 870.
- [51] Ma Y., Lehtinen P., Foster A. S., Nieminen R. M., (2004), “Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes”, *New Journal of Physics*, 6, 68.
- [52] Palacios J., Fernández-Rossier J., Brey L., Fertig H., (2010), “Electronic and magnetic structure of graphene nanoribbons”, *Semiconductor Science and Technology*, 25, 033003.
- [53] Zhang J., Ragab T., Basaran C., (2017), “Influence of vacancy defects on the damage mechanics of graphene nanoribbons”, *International Journal of Damage Mechanics*, 26, 29-49.

- [54] Zhang J., Ragab T., Basaran C., (2017), "The effects of vacancy defect on the fracture behaviors of zigzag graphene nanoribbons", *International Journal of Damage Mechanics*, 26, 608-630.
- [55] Dai X., Zhao J., Xie M., Tang Y., Li Y., Zhao B., (2011), "First-principle study of magnetism induced by vacancies in graphene", *The European Physical Journal B*, 80, 343-349.
- [56] Özçelik V. O., Gurel H. H., Ciraci S., (2013), "Self-healing of vacancy defects in single-layer graphene and silicene", *Physical Review B*, 88, 045440.
- [57] Kihira K., Aoki M., (2017), "Vacancy-induced shifts of edge states in Z-shaped graphene nanoribbon quantum dot", *Materials Research Bulletin*, 94, 208-215.
- [58] Jiang J.-W., Wang B.-S., Wang J.-S., (2011), "First principle study of the thermal conductance in graphene nanoribbon with vacancy and substitutional silicon defects", *Applied Physics Letters*, 98, 113114.
- [59] Wang Y., Chen S., Ruan X., (2012), "Tunable thermal rectification in graphene nanoribbons through defect engineering: A molecular dynamics study", *Applied Physics Letters*, 100, 163101.
- [60] Yang P., Li X., Zhao Y., Yang H., Wang S., (2013), "Effect of triangular vacancy defect on thermal conductivity and thermal rectification in graphene nanoribbons", *Physics Letters A*, 377, 2141-2146.
- [61] Loh G., Teo E. H. T., Tay B. K., (2012), "Phonon localization around vacancies in graphene nanoribbons", *Diamond and Related Materials*, 23, 88-92.
- [62] Islam M. S., Ushida K., Tanaka S., Hashimoto A., (2013), "Numerical analysis on vacancy induced vibrational properties of graphene nanoribbons", *Computational Materials Science*, 79, 356-361.
- [63] Kolesnikov D., Sadykova O., Osipov V., (2017), "Enhancement of thermoelectric figure of merit in zigzag graphene nanoribbons with periodic edge vacancies", *International Journal of Modern Physics B*, 31, 1750124.
- [64] Jamaati M., Namiranian A., (2015), "Random vacancy effect on the electronic transport of zigzag graphene nanoribbon using recursive Green's function", *Computational Materials Science*, 101, 156-163.
- [65] Lehmann T., Ryndyk D. A., Cuniberti G., (2013), "Combined effect of strain and defects on the conductance of graphene nanoribbons", *Physical Review B*, 88, 125420.
- [66] Li T., Lu S.-P., (2008), "Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects", *Physical Review B*, 77, 085408.

- [67] Kumazaki H., Hirashima D. S., (2009), "Spin-Polarized Transport on Zigzag Graphene Nanoribbon with a Single Defect", *Journal of the Physical Society of Japan*, 78, 094701.
- [68] Liu C.-M., Liu N.-H., Liu Z.-F., An L.-P., (2011), "Spin-Polarization-Dependent Transport in Graphene Nanoribbon with a Vacancy", *International Journal of Nanoscience*, 10, 533-538.
- [69] Lu W., Ke S. H., (2014), "Electron Transport in Zigzag Graphene Nanoribbons with a Tetra-vacancy Complex: A Perfect Spin Filter", *Advanced Materials Research*, 937, 207-213.
- [70] Li ., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoffl R. S., (2009), "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, 324, 1312-1314.
- [71] Poljak M., Song E.B., Wang M., Suligoj T., Wang K.L., (2012), "Influence of Edge Defects, Vacancies, and Potential Fluctuations on Transport Properties of Extremely Scaled Graphene Nanoribbons" *IEEE Trans. Electron Devices*, 59, 3231.
- [72] Bahrami S., Shakhoseini A., (2017), "The vacancy defect in graphene nanoribbon field-effect transistor in the presence of an external perpendicular magnetic field", *Microsystem Technologies*, 23, 321-328.
- [73] Chang S., Zhang Y., Huang Q., Wang H., Wang G., (2013), "Effects of vacancy defects on graphene nanoribbon field effect transistor", *Micro & Nano Letters*, 8, 816-821.
- [74] Nazari A., Faez R., Shamloo H., (2015), "Improving ION/IOFF and sub-threshold swing in graphene nanoribbon field-effect transistors using single vacancy defects", *Superlattices and Microstructures*, 86, 483-492.
- [75] Shamloo H., Faez R., Nazari A., (2017), "Performance comparison of ideal and defected bilayer graphene nanoribbon FETs", *Superlattices and Microstructures*, 111, 262-272.
- [76] Berber S., Oshiyama A., (2006), "Reconstruction of mono-vacancies in carbon nanotubes: atomic relaxation vs. spin polarization", *Physica B: Condensed Matter*, 376, 272-275.
- [77] Krasheninnikov A., Lehtinen P., Foster A., Nieminen R., (2006), "Bending the rules: contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 418, 132-136.
- [78] Berber S., Oshiyama A., (2008), "Atomic and electronic structure of divacancies in carbon nanotubes", *Physical Review B*, 77, 165405.

- [79] Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., (1996), “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence”, *Physical Review B*, 54, 17954.
- [80] Wimmer M., Adagideli I., Berber S., Tománek D., Richter K., (2008), “Spin currents in rough graphene nanoribbons: Universal fluctuations and spin injection”, *Physical Review Letters*, 100, 177207.
- [81] Kvashnin D., Chernozatonskii L., (2014), “Impact of symmetry in transport properties of graphene nanoribbons with defects”, *Applied Physics Letters*, 105, 083115.
- [82] Botello-Méndez A. R., López-Uriás F., Cruz-Silva E., Sumpter B., Meunier V., Terrones M., Terrones H., (2009), “The importance of defects for carbon nanoribbon based electronics”, *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 3, 181-183.
- [83] Gorjizadeh N., Farajian A. A., Kawazoe Y., (2008), “The effects of defects on the conductance of graphene nanoribbons”, *Nanotechnology*, 20, 015201.
- [84] Sun G.-Y., Zhu Y.-j., (2013), “Quantum Transport Properties of Graphene Nanoribbons with Defects and Dephasing Scattering Processes”, *Journal of electronic materials*, 42, 1-9.
- [85] Okada S., Oshiyama A., (2001), “Magnetic ordering in hexagonally bonded sheets with first-row elements”, *Physical Review Letters*, 87, 146803.
- [86] Müller D., Hahn H., (1978), “Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des TlGaSe_2 ”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 438, 258-272.
- [87] Henkel W., Hochheimer H., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H. V., (1982), “High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 ”, *Physical Review B*, 26, 3211.
- [88] Panich A., (2008), “Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 293202.
- [89] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., (2010), “Negative thermal expansion due to negative area compressibility in TlGaSe_2 semiconductor with layered crystalline structure”, *Journal of applied physics*, 108, 063540.
- [90] Hochheimer H., Gmelin E., Bauhofer W., von Schnering-Schwarz C., von Schnering H., Ihringer J., Appel W., (1988), “Study of the ferroelectric phase transition of TlGaSe_2 by dielectric, calorimetric, infrared and X-ray diffraction measurements”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 73, 257-263.

- [91] Babaev S., Başaran E., Mammadov T., Mikailov F., Salehli F., Seyidov M. Y., Suleymanov R., (2005), "The effect of impurities on the phase transitions in the ferroelectric semiconductors TlInS_2 and TlGaSe_2 ", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17, 1985.
- [92] Mikailov F., Başaran E., Tümbek L., Şentürk E., Mammadov T., (2005), "Thermal history and dielectric behavior in the incommensurate phase of TlGaSe_2 ", *Journal of non-crystalline solids*, 351, 2809-2812.
- [93] Allakhverdiev K., Mammadov T., Akınoğlu B. G., Ellialtıoğlu Ş., (1994), "Phase transitions in ternary layered $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}_2^6$ group ferroelectric semiconductors", *A Review. Turkish Journal of Physics*. 18, 1-66.
- [94] Jabarov S., Mammadov T., Mammadov A., Kichanov S., Aliyeva V., Lukin E., (2015), "Structural phase transition in TlGaSe_2 under high pressure", *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9, 35-40.
- [95] Ves S., (1989), "Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of TlGaSe_2 ", *Physical Review B*, 40, 7892.
- [96] Mamedov T., Suleimanov R., (2003), "Effect of lattice deformation and phase transitions on the electronic spectra of TlGaS_2 , TlGaSe_2 , and TlInS_2 layered semiconductors", *Physics of the Solid State*, 45, 2242-2248.
- [97] Allakhverdiev K., Mammadov T., Suleymanov R., Gasanov N., (2003), "Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 ", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, 1291.
- [98] Seyidov M.-H. Y., Suleymanov R., Babaev S., Mamedov T., Sharifov G., (2008), "Effect of external fields on the memory effect of the incommensurate phase in the ferroelectric-semiconductor TlGaSe_2 ", *Physics of the Solid State*, 50, 108-117.
- [99] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şale Y., (2012), "Unusual Urbach tail in TlGaSe_2 ferroelectric-semiconductor with incommensurate phase", *Journal of applied physics*, 112, 103106.
- [100] Johnsen S., Liu Z., Peters J. A., Song J.-H., Peter S. C., Malliakas C. D., Cho N. K., Jin H., Freeman A. J., Wessels B. W., Kanatzidis M. G., (2011), "Thallium chalcogenide-based wide-band-gap semiconductors: TlGaSe_2 for radiation detectors", *Chemistry of Materials*, 23, 3120-3128.
- [101] Kahler D., Singh N. B., Knuteson D. J., Wagner B., Berghmans A., McLaughlin S., King M., Schwartz K., Suhre D., Gotlieb M., (2011), "Performance of novel materials for radiation detection: Tl_3AsSe_3 , TlGaSe_2 , and Tl_4HgI_6 ", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 652, 183-185.

- [102] Yang S., Wu M., Wang H., Cai H., Huang L., Jiang C., Tongay S., (2017), “Ultrathin ternary semiconductor TlGaSe₂ phototransistors with broad-spectral response”, 2D Materials, 4, 035021.
- [103] Abdullaeva S., Mamedov N., (1986), “Band structure of TlGaSe₂ ternary layered crystals”, physica status solidi (b), 133, 171-177.
- [104] Yee K. A., Albright T. A., (1991), “Bonding and structure of gallium thallium selenide (GaTlSe₂)”, Journal of the American Chemical Society, 113, 6474-6478.
- [105] Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y., Panich A., (2006), “Electronic structure of ternary thallium chalcogenide compounds”, physica status solidi (a), 203, 2666-2669.
- [106] Orudzhev G., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F., (2008), “Linearized Augmented Plane Wave Band Structure Calculations and Dielectric Function of Layered TlGaSe₂”, Japanese Journal of Applied Physics, 47, 8182.
- [107] Hashimzade F., Huseinova D., Orudzhev G., Nizametdinova M., Ulubey A., Allakhverdiev K., (2010), “Lattice dynamics of layered ferroelectric semiconductor compound TlGaSe₂”, Materials Research Bulletin, 45, , 1438-1442.
- [108] Bercha D., Glukhov K., Sznajder M., (2011), “Non-standard anisotropy of the energy spectrum of a layered TlGaSe₂ crystal”, physica status solidi (b), 248, 1446-1452.
- [109] Cengiz A., Chumakov Y. M., Erdem M., Şale Y., Mikailzade F. A., Seyidov M. Y., (2018), “Origin of the optical absorption of TlGaSe₂ layered semiconductor in the visible range”, Semiconductor Science and Technology, 33, 075019.
- [110] Seyidov M. Y., Suleymanov R. A., Şale Y., (2016), “Defects forming the optical absorption edge in TlGaSe₂ layered crystal”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 96, 17-21.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ŞAHAN 1977 yılında doğdu. İlk, orta ve liseyi Akhisar’da bitirdi. 1994-1998 yılları arasında Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi bölümünde lisans eğitimini, 2000-2003 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Potansiyel kuyuları ve tünel olayı ile yarı iletken karakterizasyonu üzerine yüksek lisans tez çalışması yaptı. 2019 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimini tamamladı. 1998 yılından bu yana Millî Eğitim Bakanlığına bağlı okullarda öğretmenlik yapmaktadır.