Grafen ve MoS_2 Yapılarıyla Desteklenmiş Fosforen Yongaların Mekaniksel ve Elektronik Özellikleri

Program Kodu: 1001

Proje No: 116F059

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Ethem AKTÜRK

Danışman(lar):

Prof. Dr. Salim ÇIRACI

Bursiyer(ler):

Taylan GÖRKAN

Mustafa Yağız BAKIR

ÖNSÖZ

Proje kapsamında, ilk olarak iki boyutlu siyah ve mavi fosforen tek tabakalı yapılardan elde edilen farklı büyüklük ve geometriye sahip yongaların yapısal ve elektronik özellikleri detaylıca incelenmiştir. Yongaların özelliklerinin belirlenmesinden sonra farklı büyüklük ve geometriye sahip model yongaların grafen, siyah ve mavi fosforen ve MoS_2 yüzeyi ile etkileşmesi ve etkileşmenin yongaların dönme ve öteleme dinamiğine etkisi ele alınmıştır. Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan VASP ve SIESTA programları kullanılmıştır.

Proje kodu 116F059 olan bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
ÖZET x
ABSTRACT xii
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 2
2.1. Niçin Fosforen yongalar (Nanoflake) Seçildi ? 5
2.2. Yüzey olarak grafen, fosforen ve MoS_2' nin seçilmesi 7
2.3. Dönme ve Öteleme Hareketinin Etkisinin İncelenmesi: 8
3 YÖNTEM 9
3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) 9
3.1.1 Düzlem-Dalgalar 11
3.1.2. Element potansiyelleri (Pseudopotansiyeller) 12
3.1.3. Brillioun Bölgesi integralleri 12
3.1.4. van der Waals Kuvveti 12
3.1.5. HSE Hibrit Fonksiyoneller 13
3.1.6. Moleküler Dinamik Hesaplamaları 13
3.1.7. Yük ve Elekrik Alan Hesapları 14
3.1.8. Dönme Frekansının Hesaplanması 14
4. BULGULAR 15
4.1. İki boyutlu tek tabaka siyah ve mavi fosforen 15

4.1.1. Yöntem 15

4.1.2. Yapısal ve elektronik özellikleri 16

4.2. Nötr ve Hidrojenlenmiş Mavi ve Siyah Fosforen Yongalar 17

4.2.1. Giriş 17

4.2.2. Yöntem 18

4.2.3. Saf haldeki Fosforen Nanoyongalar (PNF) 19

4.2.4. Hidrojenle Passivize edilmiş Fosforen Nanoyongalar 31

4.3. Yongaların Yüzeyler ile Etkileşmesinin İncelenmesi 42

4.3.1. Hesaplama Yöntemi 43

4.3.2. Grafen, α- ve β-P ve MoS_2 Yüzeyi ile Etkileşme 43

4.4. Yongaların Dönme Dinamiğinin İncelenmesi 51

5. SONUÇ VE TARTIŞMA 71

6. KAYNAKLAR 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a) siyah ve b)mavi fosferenin şematik gösterimi [13,14]..... 3
Şekil 2.2 Au (111) yüzeyi üzerindeki P-kümeleri [17]..... 4
Şekil 2.3. MoS_2 yongaların tarama tünelleme mikroskobu (STM) şekilleri [21]. 5
Şekil 2.4 Mavi (bükülmüş (buckled)) arsenen (Bu-As) yongaların H_2, H_2O ve H_2 moleküllerinin etkileşmesinin yandan ve üsten görünümü [22]. 6
Şekil 2.5 Siyah (simetrik washboard (sW) yapı) arsenen (sW-As) yongaların H_2, H_2O ve H_2 moleküllerinin etkileşmesinin yandan ve üsten görünümü [22]. 6
Şekil 2.6 Siyah fosforende Sodyumlama işlemi [24]. 7
Şekil 2.7 Şematik MoS2-BP yapısının gösterimi [25]..... 8
Şekil 4.1 İki-boyutlu optimize edilmiş (a) mavi ve (b) siyah fosforen tek-tabakalarının üstten ve yandan görünümleriyle birlikte GGA-PBE elektronik bant yapıları verilmiştir. Aynı düzlemde bulunmayan atomlar ayırt edilebilsin diye farklı renklerde gösterilmiştir ve de Wigner-Seitz hücreleri kesikli olarak belirtilmiştir. 17
Şekil 4.2 Farklı büyüklüklerdeki zikzak köşeli üçgen şekilli (t-zz) β-fosforen nanoyongaların hesap öncesi ve hesaplamadan sonraki yapılarının gösterimi. 19
Şekil 4.3 Üçgen şekilli koltuk-kenarlı farklı boyutlardaki nötr mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 20
Şekil 4.4 Üçgen şekilli zikzak kenarlı 46 ve koltukkenarlı 36 atomlu nötr mavi fosforen yongalarının elektronik enerji seviyeleri spin-yukarı (kırmızı) ve spin-aşağı (mavi) için ayrı ayrı gösterilmiştir. HOMO seviyesi sıfıra çekilmiştir. 21
Şekil 4.0.5 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (h-zz-β-NF) farklı boyutlardaki mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 22
Şekil 4.6 Hekzagonal şekilli koltuk kenarlı (h-zz-β-NF) farklı boyutlardaki mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 23
Şekil 4. 7 a) ve b) paralelkenar şeklinde zigzak köşeli ve c) paralelkenar koltuk kenarlı fosforen yongaların gösterimi. 24
Şekil 4.8 Üçgen şekilli zigzak kenarlı (t-zz) α-PNF gösterimi. 25
Şekil 4. 9 Manyetik momentin atom sayısına bağlı değişiminin gösterilmesi 25
Şekil 4. 10 Üçgen şekilli koltuk kenarlı (t-zz) farklı boyutlardaki nötr α-PNF fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 26
Şekil 4.11 Üçgen şekilli koltuk kenarlı yongalar için HOMO-LUMO enerji seviyeleri spin-yukarı ve spin-aşağı için ayrı ayrı gösterilmiştir. 26
Şekil 4.12 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (c-zz) farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapılarının gösterimi. 27
Şekil 4.13 Paralelkenar şekilli zikzak ve koltuk kenarlı fosforen yongaların gösterimi. 27

Şekil 4.14 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (c-ac) farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapılarının gösterimi. 28
Şekil 4.15. Yongaların fosfor atom sayısına göre oluşum, kohezif enerjilerinin ve HOMO-LUMO aralığının değişiminin incelenmesi. 29
Şekil 4. 16 Üçgen şekilli zikzak kenarlı farklı boyutlardaki kenar atomları hidrojen atomu ile pasivize edilmiş mavi fosforen yongalarının (t-zz) ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 32
Şekil 4. 17 Üçgen şekilli koltuk kenarlı farklı boyutlardaki kenar atomları hidrojen atomu ile pasivize edilmiş mavi fosforen yongalarının (t-ac) ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir. 32
Şekil 4. 18 Üçgen şekilli zikzak ve koltuk kenarlı 46 ve 36 atomlu fosforen yongaların 18 hidrojen atomu ile kenar atomlarının doyurulması sonucu elde edilen enerji seviyeleri ve HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki ayrıştırılmış yük yoğunlukları (band decomposed charge density) verilmiştir. Yük yoğunlukları için isosurface 0.0002 e^-/ Å olarak alınmıştır. 33
Şekil 4.19. Hidrojenle pasivize edilmiş zikzak kenarlı hekzagonal veya corenen formundaki farklı mavi fosforen yongaların geometri optimizasyonu sonucu elde edilen yapılarının gösterimi. 34
Şekil 4.20 Hidrojenle pasivize edilmiş koltuk kenarlı hekzagonal veya corenen formundaki farklı mavi fosforen yongaların geometri optimizasyonu sonucu elde edilen yapılarının gösterimi. 34
Şekil 4. 21 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı bazı mavi fosfor yongaların hidrojen ile pasivize edildikten sonraki geometrileri ve bunlara karşılık gelen enerji düzeylerin gösterimi. 35
Şekil 4. 22 Hidrojenle pasivize edilmiş paralelkenar mavi fosforen yongların gösterimi. 35
Şekil 4. 23 Hidrojen ile pasivize edilmiş zigzak kenarlı üçgen yongaların gösterimi. 36
Şekil 4.24 Hidrojen ile pasivize edilmiş koltuk kenarlı yongaların gösterimi. 36
Şekil 4.25 Hidrojen ile pasivize edilmiş zikzak ve koltuk kenarlı üçgen şekilli yongalar ve özel olarak seçilmiş olan yongaların elektronik yapısı ile beraber HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki ayrıştırılmış yük yoğunlukları (band decomposed charge density) verilmiştir. Yük yoğunlukları için isosurface 0.0002 e-/ Å alınmıştır. 37
Şekil 4. 26 Hidrojen ile pasivize edilmiş zikzak kenarlı hekzagonal yongaların gösterimi. 37
Şekil 4.27 Hidrojen ile pasivize edilmiş koltuk kenarlı hekzagonal yongaların gösterimi. 38
Şekil 4.28 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı ve hidrojen ile pasivize edilmiş yongaların elektronik düzeylerinin gösterimi. 38
Şekil 4.29 Paralelkenar şekilli zikzak kenarlı ve hidrojen ile pasivize edilmiş farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının geometri optimizasyonu sonrası elde edilen yapılar verilmiştir. 39

Şekil 4.30 Hidrojen ile pasivize edilmiş fosforen yongaların fosfor atom sayısına göre oluşum, kohezif enerjilerinin ve HOMO-LUMO enerji aralığının fosforen atom sayısına bağlı değişiminin gösterimi..... 42
Şekil 4. 31 Farklı tek tabaka yüzeyler üzerinde üçgen geometriye sahip fosforen yongaların geometrisinin üstten ve yandan görünümü. a) İki boyutlu mavi fosforen (β-P) üzerine üçgen geometrili zikzak köşeli mavi fosforen yongasının AA diziliminin gösterimi. b) siyah fosforen (α-P) üçgen yonganın iki boyutlu tek tabaka α-P üzerinde AB diziliminin gösterimi. c) siyah fosforen (α-P) üçgen yonganın iki boyutlu tek tabaka MoS2 yüzeyi üzerinde AC diziliminin gösterimi. h yüzey ile nanoyonga arasında ki minimum mesafeyi göstermektedir. 44
Şekil 4.32 Grafen yüzeyi üzerinde yongaların olası konumlarının gösterimi. 44
Şekil 4.33 α-PNFH'nin tek tabaka α-P üzerinde ki h yüksekliğine bağlı olarak bağlanma enerjisinin değişiminin gösterilmesi. 45
Şekil 4.34 α-PNFH'nin tek tabaka MoS2 üzerinde ki h yüksekliğine bağlı olarak bağlanma enerjisinin değişiminin gösterilmesi. 46
Şekil 4. 35 Glycine amino asitinin zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi. 48
Şekil 4.36 Saf halde ve nanoyonagalar ile etkileşmelerin elektronik yapıyı değiştirmemektir. 50
Şekil 4. 37 Glisin amino asitinin zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi. 51
Şekil 4. 38 $\boldsymbol{Ei}(\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$ değerlerinin $\boldsymbol{\theta}$ değerine bağımlılığının gösterimi. 52
Şekil 4. 39 Grafen üzerinde siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi. 53
Şekil 4. 40 $\boldsymbol{Ei}(\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$ değerlerinin $\boldsymbol{\theta}$ değerine bağımlılığının gösterimi. 56
Şekil 4. 41 Siyah fosforen üzerinde 33 atomlu siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi. 57
Şekil 4. 42 $\boldsymbol{Ei}(\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$ değerlerinin $\boldsymbol{\theta}$ değerine bağımlılığının gösterimi. 58
Şekil 4.43 Grafen üzerinde 36 atomlu koltuk kenarlı siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi. 59
Şekil 4.44 $\boldsymbol{Ei}(\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$ değerlerinin $\boldsymbol{\theta}$ değerine bağımlılığının gösterimi. 60
Şekil 4. 45 Siyah fosforen üzerinde 36 atomlu siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi. 61
Şekil 4.46 Glisin amino asitinin zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi.. 65
Şekil 4.47 $\boldsymbol{Ei}(\boldsymbol{z},\boldsymbol{\theta})$ değerlerinin küçük $\boldsymbol{\theta}$ değerlerine bağımlılığının gösterimi. 66
Şekil 4.48 Glisin amino asitinin siyah fosforen tabakası üzerinde bulunan zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi. 66
Şekil 4.49 Elektrik alan etkisi altında farklı yüzeyler ile desteklenmiş model yongalar ile yüzeylerin etkileşmeden sonraki elektronik bant grafikleri. 69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 PBE kullanılarak hesaplanan farklı türde ki saf fosforen yongaların optimize edilmiş değerleri : β-PNF; oluşum enerjisi E_f (meV / P atom); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV); α-PNF için ; oluşum enerjisi E_f (P atom başına meV /); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV). Burada t-ac/18P koltuk kenarlı köşeleri temsil etmektedir. 30

Çizelge 4.2 PBE kullanılarak hesaplanan farklı türde ki hidrojen ile pasivize edilmiş fosforen yongaların optimize edilmiş değerleri : β-PNF; oluşum enerjisi E_f (meV / P atom); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV); α-PNF için ; oluşum enerjisi E_f (P atom başına meV /); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV). Burada t-ac/18P koltuk kenarlı köşeleri temsil etmektedir 41

Çizelge 4.3 α-PNFH ve β-PNFH'lerin farklı yüzeyler ile etkileşmesi sonucunda denge yüksekliği, h (˚A), ve bağlanma enerjisi E_b (eV)'nin gösterimi..... 46

Çizelge 4.4 Farklı yüzeyler üzerinde bulunan yongaların sisteme eklenen 5e- durumunda bağlanma enerjisi ve mesafe değeri verilmiştir. 48

Çizelge 4.5 Yüzey+nanoyonga sistemi ile Glisin aminoasitinin etkileşmesi sonucu elde edilen bağlanma enerjilerinin gösterimi 49

Çizelge 4.6 Grafen ile etkileşen α-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir 53

Çizelge 4.7 Grafen ile etkileşen β-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir..... 54

Çizelge 4.8 Grafen ile etkileşen α-PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir. 54

Çizelge 4.9 Grafen ile etkileşen β -PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir..... 55

Çizelge 4.10 α-P ile etkileşen α-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. 61

Çizelge 4.11 β-P ile etkileşen β-PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir..... 62

Çizelge 4.12 α-P ile etkileşen α-PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir. 62

Çizelge 4.13 β-P ile etkileşen β -PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir. 63
Çizelge 4.14 MoS_2 ile etkileşen bazı α-PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. 63
Çizelge 4.15 MoS_2 + α-PNFH yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir 64
Çizelge 4.16 MoS_2 ile etkileşen bazı β -PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. 64
Çizelge 4.17 MoS_2 + β –PNFH yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir. Q'_R= Dönme hareketi için global min. ve global max. arası enerji bariyerini göstermektedir ……64

Çizelge 4.18 Grafen, α-Fosfor, β –Fosfor ve MoS2 yüzeyi ile desteklenmiş yongaların Gly ile etkileşmesi sonucunda açısal ve çizgisel frekansının değerleri verilmiştir. ……..67

Çizelge 4.19 Farklı yüzeyler üzerinde bulunan bazı model yongaların sisteme eklenen 5e- durumunda dönme dinamiği sonuçları verilmiştir ……..68

Çizelge 4.20 Elektrik alan etkisi altında bazı yonga+yüzey sistemlerinin dönme dinamiğinin verileri ……70

ÖZET

İki boyutlu yapılar, kuantum ve yüzey etkileri nedeniyle, kendilerine has fiziksel özelliklere sahiptirler ve bu nedenle üç boyutlu (3D) yapılarıyla kıyaslandıklarında düşük boyutlu teknolojide daha verimli kullanılmaktadırlar. Grafen, silisen, bor nitrür, ve çinko oksit, gibi yapılar bulk yapılarında göstermedikleri pek çok yeni özelliğe sahip olmaları nedeniyle oldukça dikkat çekmektedirler. Ancak yüksek performansa sahip alan etkili transistörler için elektronik bant aralığının değiştirilmesi ve düşük etkin kütleli yük taşıyıcılarına gereksinim duyulması, istenilen özelliklere sahip yeni iki boyutlu (2D) yarıiletkenlerin bulunmasını gerektirmektedir. Buna istinaden, Tomanek ve çalışma grubu son zamanlarda yapmış oldukları teorik çalışmada fosfor tabanlı yeni bir 2D yarıiletkenin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu makalenin sonuçları, fosfor tabanlı fosforenin sıradışı elektronik ve optikal özellikler göstermesi nedeniyle ilgi çekici olmuştur. Bunlara ek olarak, grafen veya MoS_2 ile diğer iki boyutlu yapıların bir arada kullanılmasıyla elde edilen van der Waals yapıları geniş bir yarıiletken spektrumu sunduğu ortaya çıkarılmıştır. Geriye bu yapıların birbirlerine göre dönmesi neticesinde elektronik ve mekanik özelliklerinin nasıl değişeceği sorusunun çözümü kalmıştır. Burulma iki boyutlu katılarda tabakalar arası etkileşmeyi değiştirmektedir. Özellikle grafende tabakaların birbirlerine göre burulması (twisted) sistemin elektriksel, mekaniksel ve ısısal özelliklerini değiştirmektedir. Bu durum yeni sentezlenen iki tabakalı fosferen bazlı yapılarının dönme etkisi altında elektronik ve mekanik özelliklerinin incelenmesini gerekli kılmaktadır.

Fosforen ile diğer iki boyutlu yapıların etkileşmesinin incelenmesine rağmen, grafen, MoS2, siyah fosforene (α-P) ve mavi (β-P) fosferen yüzeyi üzerinde fosforen nanoyongaların özellikleri, dönme dinamiği ve bağlanma mekanizmaları hakkında detaylı bir bilgi yoktur. Bu nedenle siyah fosforen (α-PNF) ve mavi fosforen nanoyongaların (β-PNF) grafen, α-P, β-P ve MoS2 tabakaları üzerinde dönme ve öteleme dinamiği incelenmiştir. Çeşitli boyutlarda hem zikzak hem de koltuk kenarlı şekilde olan değişik boyutlarda üçgen, coronen ve paralelkenar nanoyongalar ele alınmıştır. Yonga ve yüzey arasındaki etkileşmeyi görebilmek için nanoyongaların seçilen yüzeyler üzerindeki konumları hesaba katılarak enerji profile ve bağlanma enerji değerleri belirlenmiştir.

Bağlanma enerjisi yonga boyutuna bağlılık gösterdiği bulunmuştur. Hesaplamalar sonucunda, saf haldeki yongaların köşeleri yapısal kararsızlığa neden olmuştur. Ancak hidrojen ile passivize edildiklerinde kararlı olduklarını bulduk. Hidrojenli nanoyongaların elektronik özellikleri kuantum boyut etkisi ve geometri etkileri içermektedir. Bu yongaların kohesif ve oluşum enerjileri boyuta, geometrik şekle ve köşelerin cinsine bağlılık göstermektedir.

Yongaların kohesiv enerjileri yonga boyutu arttıkça artmakta, ancak bunların oluşum enerjilerinin hepsinin pozitif olması bu yongaların iki boyutlu hallerinden ve H2 molekülünden kendiliğinden elde edilemeyeceği anlamına gelmektedir. Siyah fosforen (α-PNF) ve mavi fosforen nanoyongaların (β-PNF) grafen, α-P, β-P ve MoS2 tabakaları üzerine bağlanmaları zayıf van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmıştır. Bu durum saf haldeki tüm yongaların seçilen yüzeyin elektronik özelliklerinde önemli değişikliğe neden olmadığı anlamına gelmektedir. Tüm mavi yongalar grafen yüzeyi üzerine diğer incelenen yüzeylere göre daha fazla tutunmuşken, siyah fosforen yongalar ise grafen veya α-P yüzeylerine yonga boyutuna göre bağlanmıştır.

Yabancı molekül, örneğin glisin ve dışardan eklenen yüklerin davranışı ve yongaların dinamiği ayrıca incelenmiştir. Denge noktasından dönme ve lineer yerdeğiştirme geri çağırıcı kuvvetin doğmasına neden olmaktadır. Benzer yongalar sanki fiziksel sarkaç gibi basit harmonik haraket yaparlar. Denge noktası etrafında yongaların titreşimlerin librasyon frekansları elde edilmiştir. Bu frekans değerleri yongaların şekline, boyutuna ve geometrisine bağımlılık göstermektedir.

Buna ek olarak yonga+tektabaka sisteminin librasyon frekansı, elektronik ve manyetik özellikleri elektrik alan, yük etkisi, yabancı atom etkisi tarafından değiştirilebilir. Dönme ve öteleme enerji barıyerleri belirlenmiştir. Bu parametrelerin yonga boyutuna ve yonga-yüzey etkileşmesine etkisi tartışılmıştır. İlk-prensiplere dayalı hesaplamalardan elde edilen sonuçlar yonga/alttaş arasındaki oluşan dinamik davranışı açıklamaya yardımcı olacaktır. Yongalar ve yüzeyler arasındaki zayıf etkileşmenin ortaya çıkarılması nanoskalada bu yapıların uygulanabilirliğine ışık tutacaktır. Proje kapsamında yapılan hesaplamalar ilk-prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Siyah - ve mavi- fosforen nanoyongalar, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, libration frekansı, glisin, graphene, MoS_2

ABSTRACT

Because of the quantum and surface effects, two-dimensional (2D) materials have unique physical properties and they are more effective in low dimensional technology compared to their 3D forms. Graphene, silicene, boron nitride (BN), and zinc oxide (ZnO) have attracted great interest due to their novel properties, which are not observed in their bulk structures. However, a high-performance field-effect transistor requires a moderate electronic band gap and a low carrier effective mass, so it is necessary to find novel characteristics in 2D semiconductors. Recently, a theoretical paper written by Tomanek and colleagues has proposed a new 2D semiconductor based on phosphorus. The results appear promising: phospherene shows extraordinary electronic and optical properties. In addition, vdW heterostructures combined with monolayer MoS2 or graphene and other 2D materials show a wide variety of semiconducting characteristics. One of the remaining important questions of electronic and mechanics properties of monolayers structures is how the electronic and mechanic properties are affected by rotating the atomic planes in twisted bilayer structures. The answer to this question has both fundamental science and practical implications. Twist acutely affects the interlayer interaction in 2D solids and, in particular, twisted bilayer graphene where it can significantly modify the materials electrical, mechanical, thermal properties. In this case, there is increasing interest in the unique electronic and mechanical properties of phospherene bilayers. Despite the importance of phospherene (flakes or monolayer) graphene or MoS2 interactions, a detailed understanding of the binding mechanisms, rotation dynamics and features of phospherene nanoflakes onto the surfaces of graphene, MoS_2, black-phospherene (α-P) and blue-phosphorene nanoflakes (β-P) are lacking. For this reason, we investigate the rotational and translational dynamics of black-phosphorene (α-PNF) and blue-phosphorene nanoflakes (β-PNF) on graphene, black phosphorene (α-P), blue phosphorene (β-P), and MoS2 sheets which are the most common 2D materials. Triangular, coronene, and parallelepiped flakes with various sizes and both zigzag and armchair edge types are considered. In order to see the effect of commensurability between flake/substrate systems, AA, AB, and AC-type stacking on 2D sheets are also taken into account for each flake to determine energy profile and binding energy values. Binding energy depends moderately on flake size.

We found that the edges of bare phosphorene nanoflakes can be proneto instability and reconstruction; but their stability and durability can be maintained through the hydrogenation of the edges. The electronic structure of hydrogenated flakes display crucial quantum size and geometry effects. In particular, variation of HOMO-LUMO gaps with size are in compliance with the quantum confinement effects. The cohesive and formation energies of edge passivated nanoflakes display clear size, shape and edge geometry dependency. The

cohesion of flakes increases with increasing flake size, but their formation from 2D parent monolayer and H2 molecule becomes less favorable. The binding of phosphorene nanoflakes to 2D phosphorene, graphene and MoS2 monolayers is generally weak and originate from van der Waals interaction. It is therefore the electronic structure of a free-standing nanoflake can be preserved, when supported by specific substrates. All blue-phosphorene flakes (β-PNFHs) are adhered to graphene surface more strongly compared to other 2D sheets, while black- phosphorene (α-PNFHs) flakes can be adsorbed on graphene or α-P sheet according to flake size.

The effects of foreign molecule, e.g. glycine, and charging on binding behavior and dynamics of flakes on substrates have also been examined. Rotational and linear displacements from equilibrium registry generate restoring forces, which can be controlled by external agents. Similar flakes can be self-assembled and can also execute simple harmonic motion as if a physical pendulum. Oscillation of a nanoflake about their equilibrium registries resulting in a characteristic libration frequency is predicted. This frequency depends on the size and geometry of the flake. Moreover, the libration frequency, as well as the electronic and magnetic properties of the flake+monolayer systems, can be tuned by a foreign molecule anchored to the flake, by electric charging and applied perpendicular electric fields. Linear and angular rotational frequencies with angular force constants are estimated. Rotational and translational energy barriers are identified. The variations of these parameters according to flake size and flake-substrate interactions are discussed. This comprehensive analysis based on the first principles calculations can provide a solid contribution to understanding on dynamics of flake/substrate systems. It is surprising that weak interaction can offer such features at nanoscale, which may offer potential applications. Our predictions are obtained by first-principles calculations based on density functional theory.

Key words: Black-phospherene and blue-phosphorene nanoflakes, density functional theory, libration frequency, glycine, graphene, MoS2

1 GİRİŞ

Deneysel ve teorik yöntemler kullanılarak, iki boyutlu (2D) tek tabakalı siyah fosforen ve silisen benzeri yapıya sahip mavi fosforen ve bunlara ait nanoşeritlerin, kusurların varlığında ve farklı atom veya moleküller ile etkileşmeleri durumunda, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesine karşın, bildiğimiz kadarıyla bunlardan elde edilen farklı parçacık boyutuna sahip yongaların (nanoflake) özelliklerinin ve bu yongaların grafen benzeri yüzeylerle etkileşmesi sonucu özelliklerinin nasıl değiştiği ile ilgili detaylı bir inceleme yapılmamıştır. İki tabakalı grafen ve benzeri yapıların elektriksel özelliklerinin, tabakaların birbirlerine göre dönmeleri (burkulmaları) sonucu nasıl etkilendiğiyle ilgili teorik çalışmalar olmasına rağmen, bu çalışmalarda aynı boyutlara sahip yukarıda veya alta bulunan tabakanın dönmesi üzerinde simetri, dönme açısı ve yapısal kararlılık gibi çeşitli kısıtlamalar olduğundan, elektriksel ve mekaniksel özellikler üzerinde hangi etkinin baskın olduğunu tam anlamıyla tanımlamak oldukça zordur. Bu nedenlerden dolayı, bu proje kapsamında kuantum mekaniğine dayalı ilk prensipler gibi bilgisayarlı hesaplama yöntemleri kullanarak atomik boyutta fosforen yongaların tek başlarına ve yüzeyin varlığında elektriksel ve mekanik özelliklerinin anlaşılması ve tanımlanmasına yardımcı olacak hesaplamalar yapılmıştır. Projedeki hesaplamalar için yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan VASP ve SIESTA programları kullanılmıştır.

Bu tür yapıların mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin etkin bir biçimde kullanılmasına yardımcı olacak bilgilerin elde edilmesi için, yonga morfolojisi, yonga büyüklüğü, elektrik alan ve yük etkisi ve yüzeyin cinsi gibi parametrelerin elektronik özelliklere ve dönme dinamiğine etkisi detaylı bir biçimde incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı hesaplamalardan elde edilen bu veriler yalnızca hangi etkilerin etkileşmelerde etkin olduğunu anlamaya yaramadı aynı zamanda yüzeyle etkileşmeye giren bu yongaların farklı dış etkiler altında dönme frekansının belirlenmesine ve frekansa duyarlı yeni sensörlerin tasarlanmasına yardımcı bilgilerin ortaya çıkarılmasını sağlamıştır. Kısacası yürütülen bu projede grafen, fosforen ve MoS_2 yüzeyleriyle desteklenmiş kısmen dikdörtgen, dairesel ve üçgen gibi farklı şekil ve parçacık boyutuna sahip model yongalardan oluşmuş sistemlerden nanosensör yapılmasına yardımcı olacak bilimsel verilerin elde edilmesi hedefine ulaşılmıştır. Bu hedefe ulaşmak için, ilk olarak kısmen çembersel, üçgensel, hekzagonal veya dikdörtgen şekilli farklı parçacık boyutuna sahip mavi ve siyah fosforen yongaları elde edilmiştir. Elde edilen yongaların elektriksel ve yapısal kararlılığı test edilmiştir. Kararlı yapıya sahip yongalardan seçilen model yongaların grafen, fosforen ve MoS_2 tek tabaka yüzeyleri ile etkileşmeleri incelenmiştir. Yüzeyler ile bu yongaların etkileşmelerinin fiziksel doğasının anlaşılması için;

- i) elde edilen siyah ve mavi fosforen yongalardan seçilen model yongalar ile grafen, fosforen ve MoS_2 yüzeyiyle etkileşmesi incelenmiş,
- ii) sistemin elektronik ve dönme dinamiği özellikleri üzerine yük etkisi incelenmiş,
- iii) dış bir elektrik alan etkisi altında sistemin elektriksel ve mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği belirlenmiş,
- iv) glisin gibi oldukça küçük bir aminoasitin yonga ile etkileşmesi incelenerek bu etkileşmenin yüzey+yonga

sisteminin özellikleri üzerine etkisi ele alınmıştır. Bu incelemelerden elde edilen verilerin nanobilime ve nanoteknolojiye önemli katkılarda bulunacak niteliktedir. Özellikle farklı durumlar altında yongaların yüzey üzerinde küçük açılı dönmelerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesiyle, yongaların küçük açılı dönme frekansının yüzeye bağımlılık göstermesi bunlardan biridir. Frekansın, yük yoğunluğuna, elektrik alan etkisine ve dışardan gelen herhangi bir moleküle duyarlılık gösterdiği bulunmuştur. Elde edilen veriler yardımıyla, frekansa duyarlı sensörler yapılmasına bilimsel katkıda bulunulduğu düşünülmektedir.

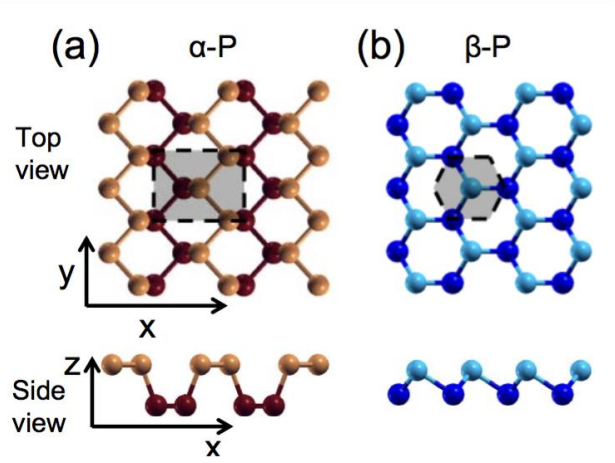
Bunlara ek olarak, elde edilen sonuçlar pek çok araştırma grubunun ilgisini çekecek nitelikte ve özgün verilerdir. Böylelikle literatüre önemli katkılar sağladığımız kanaatindeyiz. Bu yönde bizim kendi araştırmalarımız da sürmekte ve silisen'den enerjetik olarak daha kararlı bir silikon yapısının kararlı olduğu belirlenmiş journal of physical chemistry letter dergisinde hakem incelemesi altındadır.

2 LİTERATÜR ÖZETİ

2004 yılında, iki boyutlu hekzagonal yapıya sahip grafenin sentezlenmesi [1,2] ve bu malzemenin ilginç elektriksel, manyetik ve katalitik özelliklere sahip olduğunun ortaya çıkarılması nedeniyle tek tabaka yapılar ve bunlardan elde edilen nanoşeritler bir anda bilimsel çalışmaların ve teknolojik uygulamaların ilgi odağı haline gelmiştir. Grafen'e olan bu büyük ilgi, grafenin sentezlenmesi işleminde farklı deneysel yöntemlerin kullanılmasına ve yeni yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bunun neticesinde, grup IV elementleri ve III-V ve II-VI elementlerinin bileşiklerinin'de tek atom kalınlığında bal peteği biçimli yapıya sahip olup olmadığı sorusu sorulmaya başlanmıştır [3,4]. Silikon ve germanyum atomlarından oluşan silisen [3,4] ve germanen [3,4] yapılarının da grafen benzeri hekzagonal yapıya sahip olabileceği 2009 yılında Ciraci ve grubu [3] tarafından teorik olarak önerilmiş ve kısa bir süre sonra farklı yüzeyler üzerinde tek tabaka silisen yapısının elde edilebileceği deneysel olarak

gözlemlenmiştir [6,7]. Grafen, silisen, germanen ve stanen gibi grup IV elementlerinden oluşan tek tabaka yapıların en önemli ve ilginç ortak özelliği, Fermi seviyesinde π ve π* bantlarının lineer olarak kesişmesi nedeniyle yük taşıyıcılarının kütlesiz Dirac fermiyonu olmasıdır [3]. Ancak, bu malzemeler sahip oldukları bu ilginç elektronik özelliklerinden dolayı direkt olarak dijital elektronikte kullanılamamaktadırlar. Bu nedenle, son zamanlarda diğer ilgi çekici konulardan biri sahip oldukları yasak enerji bant aralığından dolayı geçiş metal dikalkojenler geçiş metal dikalkojenler (GMD) ve geçiş metal oksit tabakalarıdır [8,9].

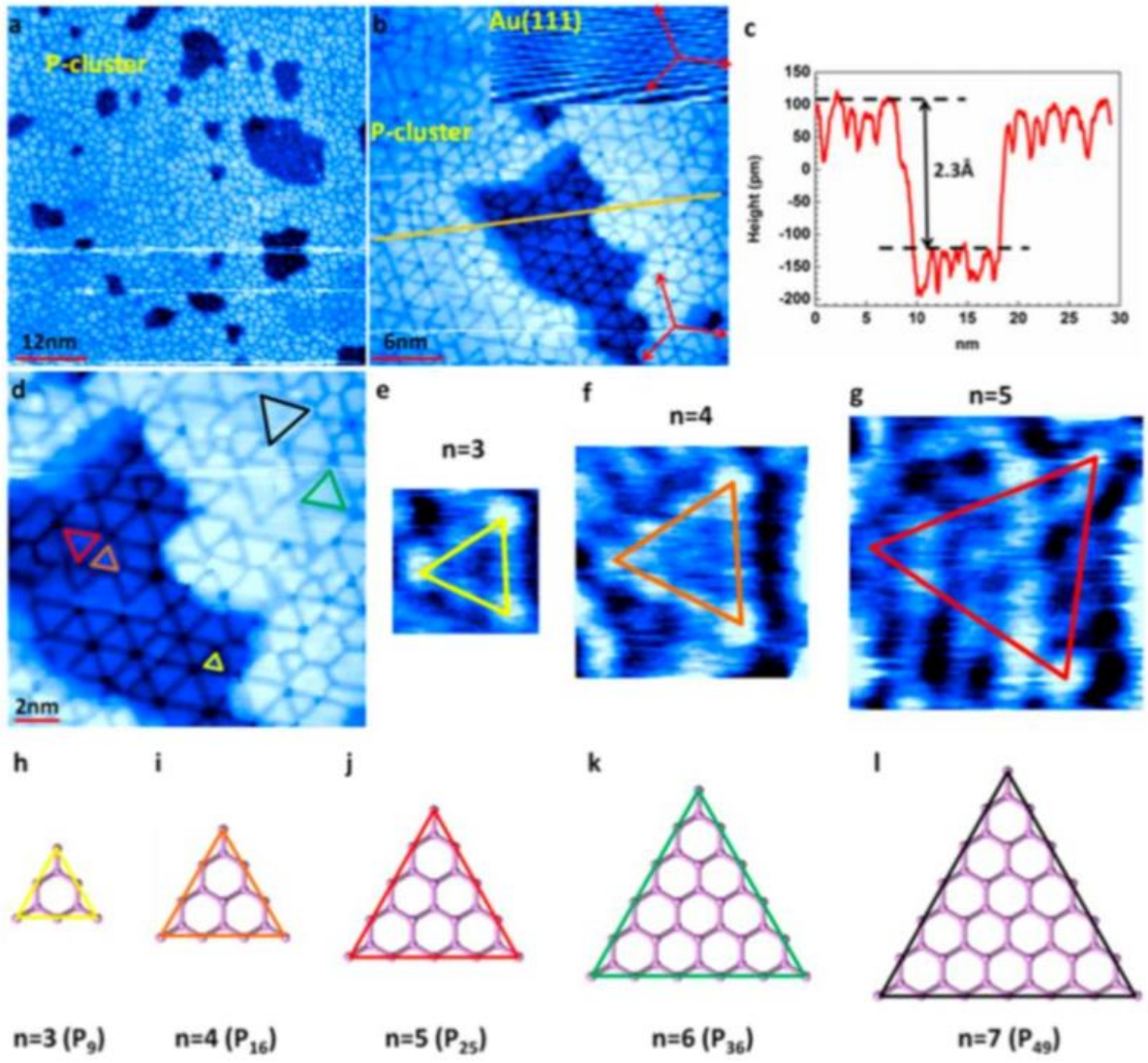
Grafit gibi tabakalı yapıya sahip metal dikalkojenlerin [8-10] tek tabakalı yapılarının varlığının deneysel olarak gösterilmesi ve bu malzemelerin doğada bulunması ve kompozisyona bağlı olarak farklı yasak enerji aralığına sahip yarıiletken özellik göstermeleri neticesinde iki boyutlu bu tür yarıiletkenler, transistor [10], diyot [10], sensör [10], ışık saçan diyot [10], nanotriboloji [11], hidrojen üretimi [12], solar hücre [10], fotokatalizör [10] gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemelere ek olarak Tomanek ve arkadaşları [13,14] tarafından siyah ve silisen benzeri yapıya sahip mavi fosforenin tek tabakalı yapılarının kararlı olduğu ve siyah ve mavi fosforenin bazı metal dikalkojenler (MoS_2) gibi yarıiletken özelliğe sahip olduğu ilk prensiplere dayalı hesaplama yöntemleriyle gösterilmiştir (Bkz Şekil 2.1).



Şekil 2.1 a) siyah ve b)mavi fosferenin şematik gösterimi [13,14]

Son zamanlarda yapılan deneyler, siyah fosfor yığın (bulk) yapısının tek tabaka hali olan siyah fosforen tabakasının, herhangi bir yüzeye gereksinim duymadan bulk siyah fosforenin tabakalarının ayrıştırılmasıyla elde edilebileceği gösterilmiştir. Deneysel olarak fosforenin sentezlenmesinden sonra, fosforenin etkin bir alan-etkili transistor olarak kullanılabileceğinin gösterilmesiyle [15] birlikte grup VA elementlerinin benzer özellikler gösterip gösteremeyeceği araştırılmaya başlanmış ve Ciraci ve grubu tarafından aynı gruptaki antimon atomlarının mavi ve siyah fosferen yapısına sahip olduğu gösterilmiştir [16]. Fosforun daha önce bilinmeyen bir fazı olan mavi fosforenin teorik olarak öngörülmesi ve siyah fosforen kadar kararlı olmasının gösterilmesi ile birlikle oldukça popüler olan iki-boyutlu bu malzemeyi moleküler demet epitaksi (molecular beam epitaxy) yöntemi ile Au(111) yüzeyinde sentezlemiş ve tek tabakanın yasak bant aralığının mavi fosforen tabakası Au (111) yüzeyi üzerindeyken mikroskop tünel

tarama (Scanning Tunneling Microscopy (STM)) ile yaklaşık 1.10 eV ölçülmüştür. Şekil 2.2'de ise STM ile gözlemledikleri nanoboyuttaki fosforen yongalar gösterilmektedir [17].



Şekil 2.2 Au (111) yüzeyi üzerindeki P-kümeleri [17].

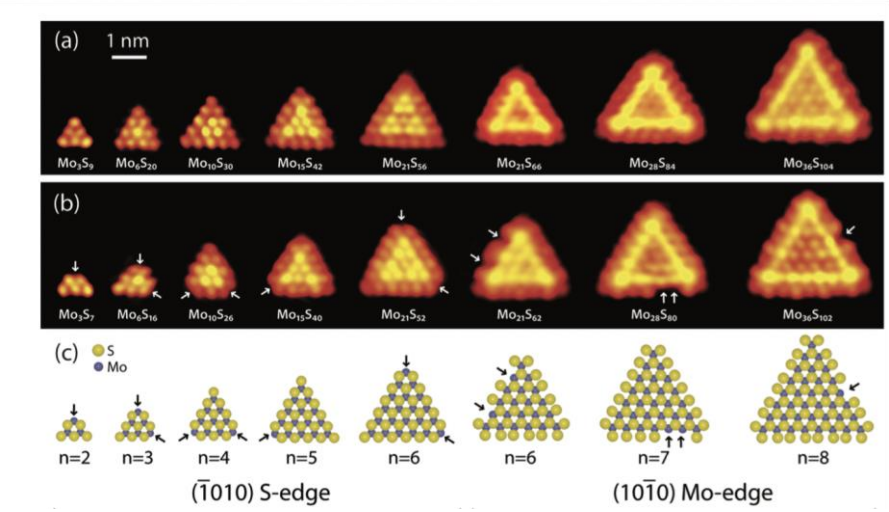
Bütün bunların yanısıra mavi fosforen kalınlığa (thickness) bağlı olarak değişen direkt yasak bant aralığına sahiptir [13] ve bant aralığı oldukça geniştir (bulk ~ 0.3 eV, tek-tabaka ~ 1.5 eV), bu da grafen (0- 0.2 eV) ve MoS2 (1.0-1.9 eV) gibi efektif iki-boyutlu yapıların arasında köprü oluşturabilecek bant aralığıdır ve bu sebeple optik uygulamalar için oldukça yeni ve farklı özelliklere sahip ilginç bir malzemedir. Kalınlığa bağlı olarak yasak bant aralığının değişmesi sayesinde, fosforen yapıların güneş pilleri (solar cell) uygulamaları için uygun bir malzeme olarak kullanılabileceği öngörülmektedir [18].

Bu malzeme hakkında yapılan deneysel çalışmalar ve teorik hesaplamalar, yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin boyut etkisi altında nasıl değişeceği sorusunu ortaya çıkarmıştır. Bu

nedenle bu proje kapsamında farklı boyutta ve geometride mavi ve siyah fosforen yongalarının yapısal ve elektronik özelliklerinin anlaşılması hedeflenmiştir. Bu hedefe ulaşmak için ilk olarak literaturde mevcut iki boyutlu mavi ve siyah fosforen yapıların elektriksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğunun belirlenmesinden sonra, optimize iki-boyutlu yapılardan süper hücreler oluşturulmuş ve bu hücreler kesilerek, farklı şekil ve kenar özelliklerine sahip nötr ve hidrojenlemiş yongalar elde edilmiştir. Proje önerisindeki iş pakaterline uygun olarak farklı büyüklüklerde ve çeşitlilikte kesilen fosforen yongaların hesaplamaları yapılmış ve enerjetik olarak kararlı yongalar hem saf hemde hidrojenle sature edilmiş formda elde edilmiştir.

İki boyutlu grafen [17,18], MoS_2[7-9], h-BN [3,19], GeC [3,20], silisen [2,3], germanen [2,3] gibi yapılar hakkında yapmış olduğumuz önceki çalışmalardan elde etmiş olduğumuz birikimler ve yukarıda kısaca bahsetmiş olduğumuz literatür bilgisi bize bu yapılardan oluşan karma sistemlerin mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin daha detaylı incelenmesi gerektiğini göstermiştir. Gerçekleştirilen bu proje kapsamında inceledeğimiz karma sistemlerin neden seçildiği ve beklentilerimizin neler olduğu ve literatüre ne gibi katkılarda bulunduğumuz maddeler halinde aşağıda kısaca verilmiştir.

2.1 Niçin Fosforen yongalar (Nanoflake) Seçildi ?

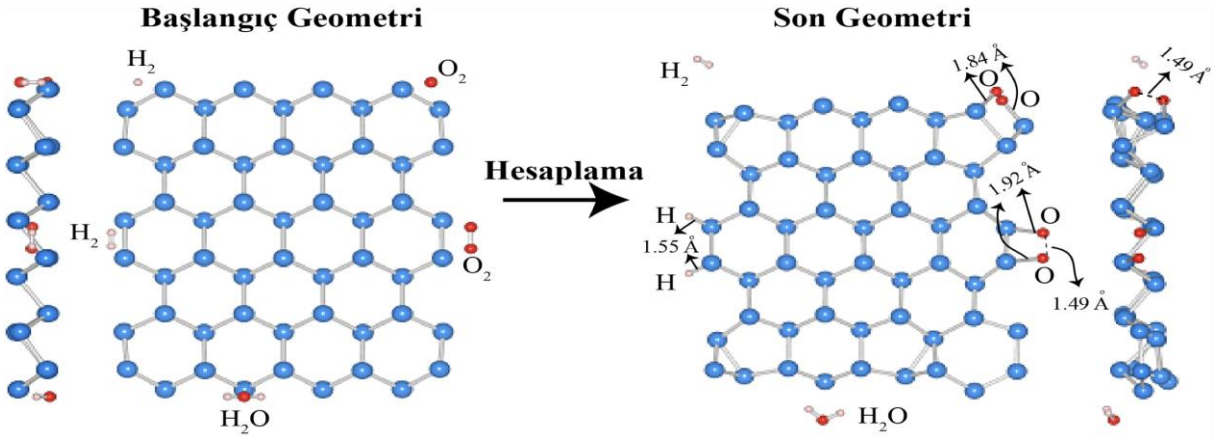


Şekil 2.3. MoS_2 yongaların tarama tünelleme mikroskobu (STM) şekilleri [21].

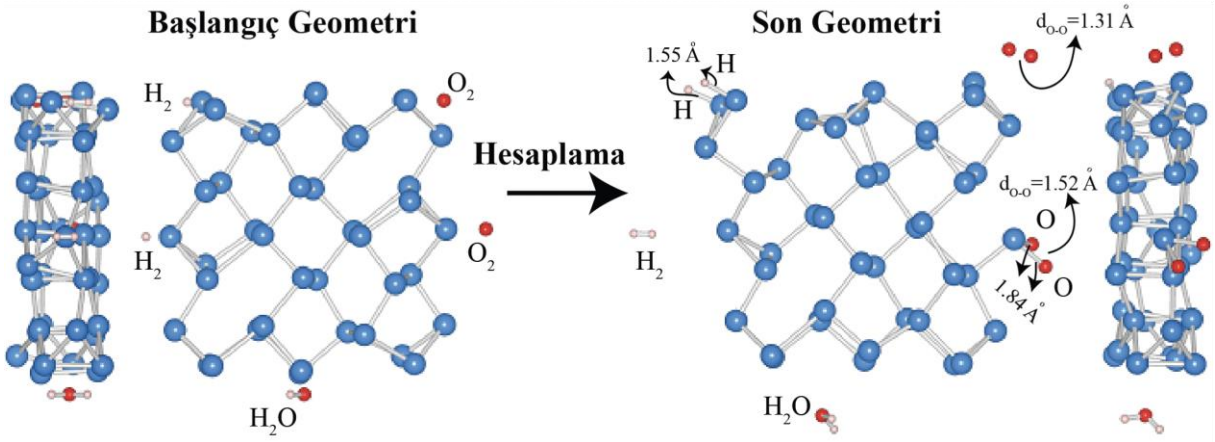
Farklı geometriye sahip MoS_2 ve grafen yongaların, elektriksel ve kimyasal özellikleri incelenmesine karşın, deneysel olarak elde edilen mavi ve siyah fosforen tabakalarından elde edilebilecek yongaların yapısal, elektriksel ve mekaniksel özellikleriyle ilgili bildiğimiz kadarıyla, herhangi bir teorik çalışma bulunmamaktadır. Parçacık boyutu etkisi nedeniyle

yongaların yapılarının, elektriksel, manyetik ve katalitik özelliklerinin değiştiği gösterilmiştir.

Örneğin, geçiş metal dikalkojen grubunun bir üyesi olan MoS_2'nin üçgen formunda yongalarının sentezlenmesinden sonra (Bkz Şekil 2.3.), Lauritsen ve Besenbacher [21] altın yüzeyi üzerinde üçgen formundaki MoS_2 yongaların boyuta bağlı özelliklerini tarama tünelleme mikroskopuyla incelemiş ve sülfür içeren moleküllerin yakıtdan ayrıştırıldığını göstermişlerdir. Bunlara ek olarak son yapmış olduğumuz çalışmaların birinde grup VA elementlerinden biri olan arsenen atomlarından oluşan mavi ve siyah arsenen yapılarının H_2O, O_2 ve H_2 gibi molekülleri ayrıştıramadığı halde bunlardan elde edilen yongaların O_2 ve H_2 moleküllerini adsorpsiyon konumuna göre ayrıştırabileceğini gösterdik (Bkz. Şekil 2.4.) .



Şekil 2.4 Mavi (bükülmüş (buckled)) arsenen (Bu-As) yongaların H_2, H_2O ve H_2 moleküllerinin etkileşmesinin yandan ve üsten görünümü [22].



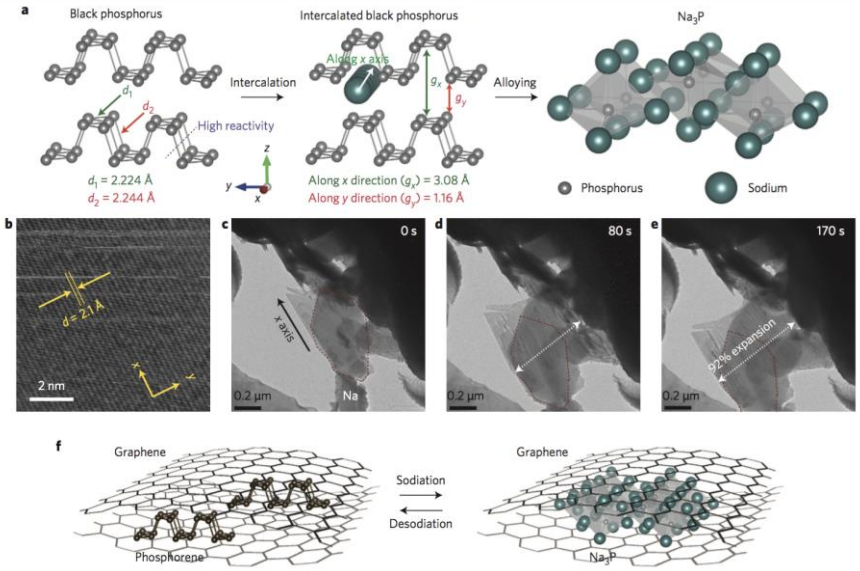
Şekil 2.5 Siyah (simetrik washboard (sW) yapı) arsenen (sW-As) yongaların H_2, H_2O ve H_2 moleküllerinin etkileşmesinin yandan ve üsten görünümü [22].

Verilen örneklerden de görüldüğü üzere yongaların, aynı atomlardan oluşan şerit ve tabaka yapılarından farklı özelliklere sahiptirler. Bu nedenle gerçekleştirilen proje kapsamında daha önce fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmemiş farklı büyüklüğe ve farklı şekillere sahip mavi ve siyah fosforen yongalar seçilmiştir. Hesaplamalara ilk olarak az sayıda atom içeren model

yongaların konfigürasyonlarıyla başlanmıştır.

2.2 Yüzey olarak grafen, fosforen ve MoS_2' nin seçilmesi

Son zamanlarda grafen ve siyah fosferen'den oluşan hibrit yapının deneysel olarak sentezlendiği ve Na iyon bataryaları için bu malzemenin yüksek kapasiteli hibrit malzeme olarak kullanılabileceğini gösterilmiştir (Bkz Şekil 2.4.) [24]. Buna ek olarak, siyah fosforen ve tek tabaka MoS_2 yapılarının van der Waals heteroyapılı p-n diyodu olarak kullanılabileceği deneysel olarak gösterilmiştir [25]. Bu çalışmalar bize seçmiş olduğumuz her iki yüzeyin mavi ve siyah fosferen nanopartiküllerinin etkileşmesinde kullanmak için iyi bir seçim olduğunu göstermektedir. Gerek grafen gerekse MoS_2 sahip oldukları özellikler nedeniyle teknolojik uygulamalar için önemli malzeme olması yüzey seçimimizde diğer önemli etken olmuştur. Bildiğimiz gibi kuantum boyut etkisi nedeniyle fosforen yongaların bu yüzeylerle etkileşmesi bunların iki boyutlu yapılarının aynı yüzeylerle etkileşmesinden farklılık gösterecektir. MoS_2-fosforen ve grafen-fosforen heteroyapı tabakaları arasında ki etkileşmenin van der Waals tipi bir etkileşmedir (Bkz Şekil 2.6)[25].

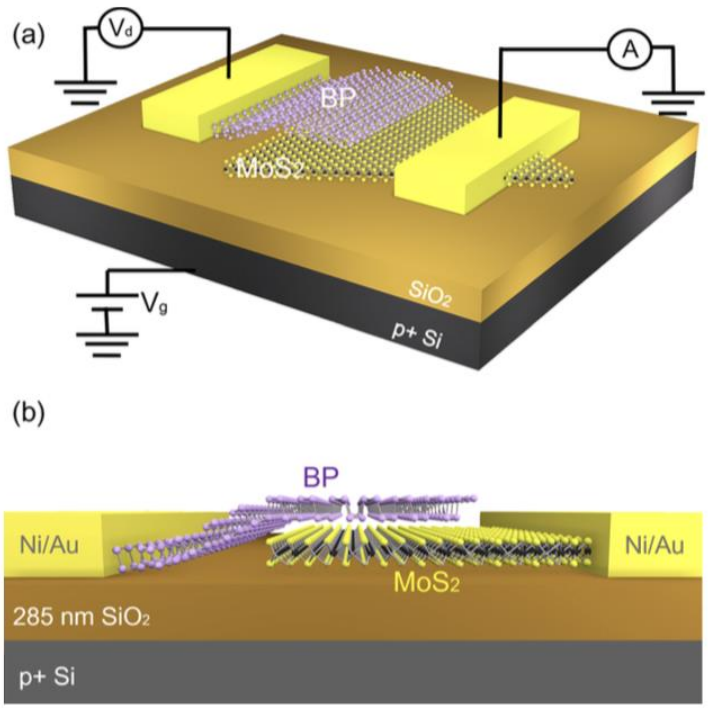


Şekil 2.6 Siyah fosforende Sodyumlama işlemi [24].

Ancak yongaların boyut ve şekline bağlı olarak etkileşmenin yüzeyin elektriksel, yapısal ve mekanik özelliğini değiştireceği beklenmektedir. Proje kapsamında incelenmiş olan MoS_2 ve grafen, sahip oldukları farklı atom dizilişleri ve elektronik özelliklerinden dolayı küçük partiküllerle etkileşmeleri fosforen yüzeylerine göre farklılık göstermektedir ve dönme frekansının farklı değerde olmasına neden olmuştur. Bu nedenden dolayı üç farklı yüzey seçilerek, dönme frekansının yüzeyin cinsine bağımlığı araştırılmıştır.

2.3 Dönme ve Öteleme Hareketinin Etkisinin İncelenmesi:

İki tabakadan oluşan sistemlerin elektriksel özellikleri bu tabakaların birbirlerine göre dönmesi, sistemin pozitif veya negatif yüklenmesi gibi pek çok durumdan etkilenmektedir. Örneğin, Schmidt ve arkadaşları [26], iki tabaklı grafenin elektronik özelliğinin iki tabakanın birbirine göre dönmesine bağlı olduğunu göstermişlerdir. Sboychakov ve arkadaşları [27] burulma açısı, $\theta > \theta_C \cong 1.89^0$ olduğunda iki tabakalı grafen yapısının 80 meV kadar büyük bir bant aralığına sahip olduğunu göstermişlerdir. Bunlara ek olarak, grafen yongalarının grafen yüzeyi üzerinde ötelenmesi ve dönmesi incelenmiş ve sürtünmenin dönme açısına ve öteleme hareketine bağlı olduğu bulunmuştur. Ancak aynı özelliğe sahip iki tabakanın birbirine göre dönme ve öteleme hareketi sistemin belirli açılardan sonra simetrisini bozacağı için bu yapıların özelliklerinin hesaplanması oldukça karmaşık hal alacaktır. Bu nedenle sistemin davranışını inceleyeceğimiz süper hücrenin simetrisini bozmadan yonga kullanılarak bu sorunun üstesinden gelmek olası olacaktır. Yongalar simetri özelliğini bağlı olarak geniş bir dönme açısı aralığında inceleme yapma imkanı tanıdığından ve faklı doğrultularda öteleme hareketinin incelenebilir olmasından dolayı bize önemli bilgiler vermiştir. 24 atomdan oluşmuş grafen grafenle etkileşmesini incelediğimizde, grafen yüzeyi üzerinde, bu yongaların 30^0 lik bir dönme durumunda etkileşme enerjisinin minimum değere sahip olduğunu bulduk (serbest enerji minimum ve sistemin denge durumu). Denge durumundaki sistemin, glisin aminoasitiyle etkileşmesi durumunda, sistemin yüklendiği durumda ve elektrik alan etkisi altında kazanacağı yeni denge noktası belirlendikten sonra dengenin sağlandığı açı etrafındaki küçük açısal sanımlar yardımıyla grafen yongalarının dönme frekansını elde ettik. Elde ettiğimiz değerler bize frekansın sistemin özelliğine bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Benzer bir durum MoS2 yongaları içinde tarafımızdan elde edilmiştir. Dönme frekansı, sistem üzerine etkiyen elektrik



Şekil 2.7 Şematik MoS2-BP yapısının gösterimi [25].

alana, yonga ile etkileşmeye giren molekül veya molekül sistemlerine ve yük dengesine bağımlılık göstermektedir. Bu çalışmalar yardımıyla, farklı durumlar için dönme frekansının ölçülmesi ile bu tür sistemlerden amaca uygun farklı sensörlerin tasarlanması için temel bilgilerin elde edilebilmesi mümkün olmuştur.

3 YÖNTEM

Bu projede yapılan kuantum mekaniksel hesaplarda malzeme biliminde en çok kullanılan yöntem, Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (DFT) tercih edilmiştir. DFT, hem bağlanma enerjilerinin tayininde hemde elektronik özelliklerde deneysel değerlere yakın sonuçlar vermektedir. Aşağıda bu metodun temel hatları özetlenmiştir.

3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), çok parçacıklı sistemlerde toplam enerji hesaplamaları için yaygın olarak kullanılan önemli yöntemlerden biridir. N_e elektrondan ve N_n atomic çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni:

$$\widehat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_i^{N_e}\nabla_i^2 - \sum_i^{N_e}\sum_I^{N_n}\frac{Z_I}{|\vec{r_i}-\vec{R_I}|} + \frac{1}{2}\sum_i^{N_e}\sum_{j\neq i}^{N_n}\frac{1}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} \quad (3.1)$$

ile verilir. Denklem 1 ‘ de N_e toplam elektron sayısını, N_n toplam çekirdek sayısını, $\vec{r_i}$ elektronik koordinatları, $\vec{R_I}$ ise atomik çekirdeklerin koordinatlarını göstermektedir. Bu denklemde, elektronların çekirdeklerden daha hafif olması dolayısıyla, çekirdeklerin kinetik enerjisi ihmal edilmiştir. Born-Oppenheimer yaklaşımı adıyla bilinen bu yaklaşım sayesinde elektronik ve nükleer serbestlik dereceleri birbirinden ayrılır ve denklem basitleşir. Bu hamiltoniyenin küçük sistemlerde dahi analitik olarak çözümünün mümkün olmayışı dolayısıyla 1964’de Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından geliştirilen DFT, dalga fonksiyonunu baz alan kuantum mekaniksel metodların aksine çok parçacıklı sistemlerin elektron yoğunluğunu baz almaktadır. DFT metodunda temel düşünce, toplam enerjiyi yük yoğunluğu cinsinden yazıp, yük yoğunluğuna göre fonksiyonel türevinin minimum olduğu noktayı hesaplayarak taban durumu yük yoğunluğunu hesaplamak ve buradan da taban durumun enerjisine geçmektir. Hohenberg ve Kohn DFT ‘nin bu temel prensiplerini ortaya koymuş ve ispatlamışlardır. Ancak pratikte kullanılabilirliği ancak Kohn ve Sham metodunun geliştirilmesi ile mümkün olmuştur [28]. Burada sorun, enerjinin yük yoğunluğu cinsinden

yazılmasındadır. Kinetik enerji dalga fonksiyonuna direk olarak etki etmesi gereken ikinci derece bir türev içermektedir. Kohn ve Sham metodu ile bu aşılmıştır. Kohn ve Sham metodunda gerçek sistemle aynı yük yoğunluğuna sahip olan ancak birbiriyle etkileşmeyen N_e elektrondan oluşan hayali bir sistem tanımlanır. Bu sistem gerçek sistemle ilişkisizdir ancak hesabı inanılmayacak derecede kolaylaştırmaktadır ve kinetik enerji problemini ortadan kaldırmaktadır. Bu sistemin yük yoğunluğu şu şekilde yazılabilir:

$$\rho(\vec{r}\,) = \sum_{n=1}^{N_e} |\varphi_n(\vec{r})|^2 \tag{3.2}$$

Bu tanımla gerçek sistemin toplam enerjisi, yük yoğunluğu cinsinden aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E = -\frac{1}{2}\sum_{n}^{N_e}\int d\vec{r}\;\varphi_n^*(\vec{r})\nabla^2\,\varphi_n(\vec{r}) + \frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec{r}\,)\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}\,' - \sum_I\int\frac{Z_I\rho(\vec{r}\,)}{|\vec{r_i}-\overrightarrow{R_I}|}d\vec{r} + E_{xc}(\rho) \tag{3.3}$$

Denklem (3.3)'de ilk terim yardımcı sistemin kinetik enejisini, ikinci terim elektron-elektron enerjisinin elektrostatik kısmını, üçüncü terim ise elektron-çekirdek etkileşme enerjisini göstermektedir. İkinci terim aynı zamanda Hartree enerjisi olarak da bilinmektedir. Son terim ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak bilinen ve gerçek sistemle yardımcı sistem arasındaki enerji farkını tanımlamaktadır. Bir DFT hesabının güvenilirliği bu son terime yapılan yaklaşımlara bağlıdır. Bu terime birçok yaklaşım geliştirilmiş, hangisinin probleme uygun olacağı uzun araştırmalara konu olmuştur. Literatürde en çok kullanılan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli Kohn ve Sham tarafından ilk geliştirilen yerel yoğunluk yaklaşımıdır (local density approximation – LDA) [29]. Bu yaklaşımda $\vec{r}$ noktasındaki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, o noktadaki yük yoğunluğu ile aynı yük yoğunluğuna sahip homojen bir elektron gazının değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşit olduğu varsayılır. LDA homojen sistemlerde iyi sonuçlar vermiştir ancak yüzeyler ve moleküllerde yoğunluk ani değişiklik gösterdiği için eksik kalmaktadır. Eksikliği gidermek için yoğunluğun sadece kendisini değil de gradyanlarını da içeren bir fonksiyonel ailesi geliştirilmiştir. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı adı verilen (Generalized gradient approximation - GGA) bu yaklaşım, projede de tercih edilen fonksiyonel ailesidir [30].

Enerji fonksiyonunun yoğunluğa göre en düşük değerinin bulunması ile aşağıdaki denklem sistemi elde edilir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r} - \sum_I \frac{Z_I\rho(\vec{r})}{|\vec{r_i}-\vec{R_I}|} + V_{xc}(\vec{r})\right]\varphi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\varphi_n(\vec{r}) \qquad (3.4)$$

Elde edilen bu denklemler çözülüp Denklem 3.2 ‘de ve Denklem 3.3 ‘de yerine konduğunda sırasıyla taban durumunun yük yoğunluğu ve taban durumunun enerjisi elde edilir. Ancak bu denklem sisteminin çözülebilmesi o kadar basit değildir ve birçok teknik yaklaşım gerektirmektedir.

Bu yaklaşımlara geçmeden önce şu noktanın açıklanması faydalıdır. DFT metodu özetlendiği haliyle ancak sistemin verilen bir konfigürasyonu (atomların verilen bir dağılımı) için elektronik taban seviyesinin enerjisini vermektedir. Ancak önce sistemin en kararlı durumunun bulunması yani atom çekirdeklerinin de denge konumundaki pozisyonlarının bulunması gerekmektedir. Bu işleme geometrik optimizasyon denmektedir ve bu işlem için kullanılan standart algoritmalar BFGS [31] ve eşlenik gradient (congugate gradient) [32] olarak adlandırılır.

Bu işlemde atomlar çekirdekleri üzerindeki kuvvetler Hellman-Feynman [33] teoremine göre

$$\vec{F}_I = -\langle\Psi\left|\frac{\partial\hat{H}}{\partial\vec{R}_I}\right|\Psi\rangle \qquad (3.5)$$

ile hesaplanır. Denklem 3.5’ de $\vec{F}_I$ I indisli atomun üzerindeki kuvveti ve Ψ dalga fonksiyonu da çok elektronlu sistemin taban dalga fonksiyonunu göstermektedir. Kuvvetler bulunduktan sonra atomlar kuvvetler yönünde bir miktar hareket ettirilerek yeni konfigürasyon yani yeni taban durumu elde edilir. Kuvvetler tekrar hesaplanır ve bu iterasyonlar atom çekirdekleri üzerindeki kuvvetler belli bir eşik değerden küçük olana kadar sürer. Sonunda kuvvetler sıfırlandıktan sonra geometrik optimizasyon sonlanmış ve sistemin taban durumu konfigürasyonu ve sonrasında da elektron yoğunluğu ve Kohn-Sham orbitallerinin durumları elde edilmiş olur.

3.1.1 Düzlem-Dalgalar

Denklem 4 deki Kohn-Sham denklemini çözmek direk olarak imkânsızdır. Bunun için yapılan teknik yaklaşımlardan biri düzlem dalga açılımıdır. Böylelikle problem bir özdeğer problemine dönüştürülür. Kohn-Sham orbitalleri seçilen yaklaşımda

$$\varphi_n(\vec{r}) = \sum_k C\,\exp(i\,\vec{k}.\vec{r}\,) \qquad (3.6)$$

olarak yazılabilir. Burada ***k*** dalga vektörü, *n* band indeksini göstermektedir. Bu denklemi, denklem 4' de yerine koyduğumuzda elde edilen özdeğer denklemleri matris cebri kullanılarak çözülmeye çalışılacaktır. Aslında sonsuz olan matris boyutunu küçültmek için toplamın bir noktada kesilmesi gerekmektedir. Düzlem dalga eşik enerjisi denen ve

$$\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 < E_{cut} \qquad (3.7)$$

bağıntısı ile tanımlanan bu eşiğin hesapların fazlaca etkilenmemesi için dikkatli testler sonucu karar verilmesi gereklidir. Burada G ters uzay vektörleridir. Sistemlerimiz için tüm bu testler yapılmıştır.

3.1.2. Element potansiyelleri (Pseudopotansiyeller)

Elektronlar, değerlik ve çekirdeğe bağlı olarak iki grupa ayrıldığında, çok-elektronlu schrödinger denklemi gayet sadeleşebilir. İç katmanlardaki elektronlar son derece çekideğe bağlı ve atomların kimyasal bağlantılarında önemli bir rol yapamazlar, bu yüzden çekirdek ile birlikte yaklaşık etkisiz bir merkez oluştururlar. Böylece özellikle metaller ve yarı metaller için, bağlanma özellikleri, neredeyse tamamen değerlik elektronlardan kaynaklanır. Dolayısıyla atom, değerlik elektronlar ile etkileşen bir iyon gibi düşünülebilir. Bir efektif etkileşmenin kullanımı, bir element-potansiyel, değerlik elektronların hissettiği potansiyelin yaklaşımı olarak ilk kez Fermi tarafından önerildi. Bunun yanısıra değerlik elektronlarına karşı gelen orbitaller içinde daha çok salınım yapmalarından ötürü daha fazla baz fonksiyonu gerekir. Bu problemler element potansiyeller ile çözülür [34]. Projede, element potansiyelleri projektör artırılmış dalga (projector augmented wave, PAW) potansiyelleri [35] kullanılmıştır.

3.1.3. Brillioun Bölgesi integralleri

Enerji ve yük yoğunluğu hesaplanırken ortaya çıkan integraller sürekli k-uzayında alınması gerekmektedir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için integraller Brillioun bölgesinde alınan k noktaları üzerinden toplamla temsil edilerek alınmaktadır. Seçilen k noktalarının Brillioun bölgesine homojen dağılması için kullanılan yönteme Monkhorst-Pack yöntemi adı verilir [36]. Projede, brillouin bölgesinde ki k-noktaları sisteme göre test edildikten sonra bulunan uygun değerler kullanılmıştır.

3.1.4. van der Waals Kuvveti

Kuantumsal elektronik yük dağılımı dalgalanmalarından ortaya çıkan zayıf ve uzun erimli etkileşmeleri tanımlayan van der Waals (vdW) etkilerini içeren sistemleri, standart yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelemek doğru sonuçlar vermemektedir. vdW etkileşmesi normal kimyasal bağlanmadan çok zayıf olmasına karşın malzemelerin özelliklerinde önemli etkilere sahiptir. Örneğin proteinlerin, polimerlerin DNA , RNA gibi uzun biyolojik zincirlerin katlanması ve grafitin tabakalar arası yüksek mobilitesi gibi pek çok fenomenden bu kuvvetler sorumludur. Bu nedenle proje kapsamında incelemeyi düşündüğümüz fosfor yongaların grafen ve MoS2 gibi tek tabakalı yüzeylerle etkileşmesinde bu etkinin katılması gerekmektedir. Dion ve arkadaşları [37] tarafından bu tür etkileşmeleri yaklaşık olarak hesaba katacak vdW-yoğunluk fonksiyoneli yöntemi oluşturulmuştur. Bu yöntem hesaplamaların çoğunda kullanacağımız VASP programında bulunmaktadır [38]. Tüm hesaplamalarda bu etki hesaba katılacaktır.

3.1.5. HSE Hibrit Fonksiyoneller

Standart yoğunluk fonksiyoneli teorisi, katıların elektronik özelliklerini ve özelliklede yasak enerji aralığını tam olarak betimlemekte yetersiz kalmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin türevinin süreksizliğinden ortaya çıkan bir hatalı terim nedeniyle standart YFT ile elde edilen bant aralıkları gerçek değerden nerdeyse %50'ye kadar bir farklılık göstermektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için önerilen yöntemlerden bir tanesi Hartree-Fock ve YFT'yi birleştiren hibrit fonksiyonel tekniğidir. Heyd ve arkadaşları [39,40] tarafından geliştirilen hibrit fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplardan elde edilen bant aralığı ve örgü parametresi gibi değerlerin deneysel olarak elde edilen değerler ile oldukça uyumlu olduğu gösterilmiştir. Bu yöntem HSE03 ve HSE06 olarak VASP koduna eklenmiştir. Bant aralığını deneysel değerlere yakın tayin etmeye yarayan diğer bir yöntem olan Green fonsiyonları yöntemi (GW ve ACFDT-RPA) hesaplamalarını yapmak var olan bilgisayar imkanlarıyla mümkün olmadığından hesaplamalarda yalnızca HSE düzeltmeleri kullanılacaktır.

3.1.6. Moleküler Dinamik Hesaplamaları

Hesaplamalarımızın ilk kısmını oluşturan mavi ve siyah fosfor yapılarından elde edilmiş nanopartiküllerin, yapısal kararlılığını test etmek için ab-initio sonlu sıcaklık moleküler dinamik hesaplamaları yapılmıştır. Moleküler dinamik (MD) hesaplamaları için Born- Oppenheimer, Ehrenfest ve Car-Parrinello gibi üç ana yaklaşım kullanılmaktadır. Hesaplamalarımızda, bu yaklaşımlardan Born- Oppenheimer MD kullanılmıştır. Ancak bu yöntemle ilgili sıkıntılar yaşansaydı Car-Parrinello MD yöntemini kullanacaktık. Born- Oppenheimer MD için VASP, Car-Parrinello için ise Quantum Espresso kodu kullanılacaktır. Bu yöntemlerin nasıl kullanılacağı ve yöntemler uygulanırken hangi parametrelerin kullanacağı sistemin durumunda göre belirlenmiştir. Örneğin, VASP kodu kullanarak yaptığımız hesaplamalarda, farklı sıcaklıklar için kanonik (NVT) küme MD simülasyonları δt=2 fs zaman aralığında 4 ps'de gerçekleştirilecektir. Hesaplamalarda Nose´ termostat kullanılması ve her bir zaman adımında

sıcaklık sabit tutularak hızların skalanması sağlanacaktır [37,38].

3.1.7. Yük ve Elekrik Alan Hesapları

Nötr ve yüklü grafen/MoS2+fosfor yonga sistemlerinin özellikleri VASP kodu kullanılarak hesaplanacaktır. Bu hesaplamalar yapılırken, toplam sistemin yük miktarı birim hücre başına ya pozitif yükleme yada negatif yükleme olarak ele alınacaktır. Sistemin yük miktarı kullanılacak toplam atom sayısına göre belirlenecektir. Bu tür bir hesaplamada karşımıza çıkacak en önemli problem sistemin yüklerinin yüzey ve yonga atomları üzerine nasıl dağılacağını bilmemektir. Sistemi oluşturan her bir yapıya ayrı ayrı yük verememek bir sorun olarak görülse de yük etkisi altında toplam sistemin nasıl davrandığı hakkında yararlı bilgiler elde edilebilmektedir [43-46]. Yüzey üzerinde ve yonga üzerinde oluşacak yükler bu iki alt sistemin birbirlerinden uzaklaşmasına veya yaklaşmasına neden olacaktır. Bu durumda sistemin elektriksel özelliklerinin yanında mekanik özelliklerini'de değiştirecektir.

Yük etkisine ek olarak dış elektrik alan etkisini incelemek için, grafen veya MoS_2 tabakasına dik yönde farklı değerlere sahip elektrik alan değerleri için hesaplamalar yapılacaktır. Bu elektrik alan elektronların grafen/MoS_2 den yongalara veya zıt yönde geçmesine neden olacaktır. Elektrik alan tarafından sağlanan yük transferi yük dağılımının değişimine ve bunun sonucunda sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimine neden olacaktır. Hem yük hem de elektrik alan hesaplamaları için VASP kodunun yanında lokal orbital temel setlerini kullanan SIESTA [47] kodu kullanılacaktır. Atomik orbital hesaplamalarında, sistemin durumuna bağlı olarak farklı mesh kesme değerleri ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı kullanılacaktır. Kor elektronları yerine Trouiller-Martins sanki potansiyelleri ve valans elektronları içinde farklı orbitaller için belirli kesme yarıçapına sahip çift-ζ polarize (DZP) baz seti kullanılacaktır.

3.1.8. Dönme Frekansının Hesaplanması

Nötr, yüklü, elektrik alan ve dış bir molekülün yongalarının yüzeyine kimyasal veya fiziksel tutulması durumunda sistemin dönme frekansının belirlenmesi için, yüzey üzerinde ki yongaların farklı dönme acılarına bağlı olarak yüzeyle etkileşmeleri incelenecek ve etkileşme enerjisinin açıya bağlı değişimi ele alınacaktır. Bu hesaplamalar yapılırken, açının değişmemesi için iki farklı yöntem kullanılacaktır. Bunlardan ilki, yongayı oluşturan atomların yalnızca z yönünde hareket etmesine izin verilerek hesap yapılmasıdır. Diğer yöntemde ise parçacık morfolojisine bakarak merkezdeki bir kaç atom tamamen sabit tutulup diğer atomların her yönde hareket etmesine izin verilecektir. Bu hesaplamalardan elde edilen veriler

yardımıyla, harmonik rejimdeki dönme potansiyel enerjisi ifadesini ve türevlerini kullanarak, tork ve dönme sabitleri farklı durumlar için elde edilecektir. Bunu gerçekleştirmek için, açıya bağlı enerji grafiği çizilecektir. Bu eğrinin minimumu civarında (yani harmonik rejimde kalacak şekilde) ki değerler kullanılarak elde edilecek eğri, dönme açısının açıya ikinci dereceden bağlılığı yani $E(\theta) = 1/2\,\kappa\theta^2$ olması nedeniyle ikinci derece polinoma fit edilecektir. Açıya bağlı olarak elde edilen fonksiyonun birinci dereceden türevi, $\tau = \frac{dE}{d\theta} = -\kappa\theta$, tork'u ve ikinci dereceden türevi ise $\kappa = \frac{d^2E}{d\theta^2}$ dönme sabitini verecektir. Birim açısal yerdeğiştime ve eylemsizlik momenti (*I*) başına tork bize açısal frekansın karesini, yani $\omega^2 = \frac{\kappa}{\mathrm{I}}$, verecektir. Bu ifade yardımıyla nanopartiküllerin yüzey üzerinde ki küçük açılı dönmelerinin frekansı bulunmuş olacaktır.

4. BULGULAR

İki boyutlu tek tabakalı siyah (α-P) ve mavi fosforen (β-P) yapılar, sahip oldukları elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı bilimsel çalışmaların ilgi odağı olmuştur. Bu konuda deneysel veriler ve teorik hesaplamaların olması elde edeceğimiz sonuçların doğruluğunu test etmemizi sağlamıştır. Bu nedenle, yongaların temelini oluşturan tek tabakalı yapıların özelliklerinin incelenmesiyle projeye başlangıç yapılmıştır. Elde edilen veriler alt başlıklar ile detaylandırılmıştır.

4.1. İki boyutlu tek tabaka siyah ve mavi fosforen

4.1.1. Yöntem

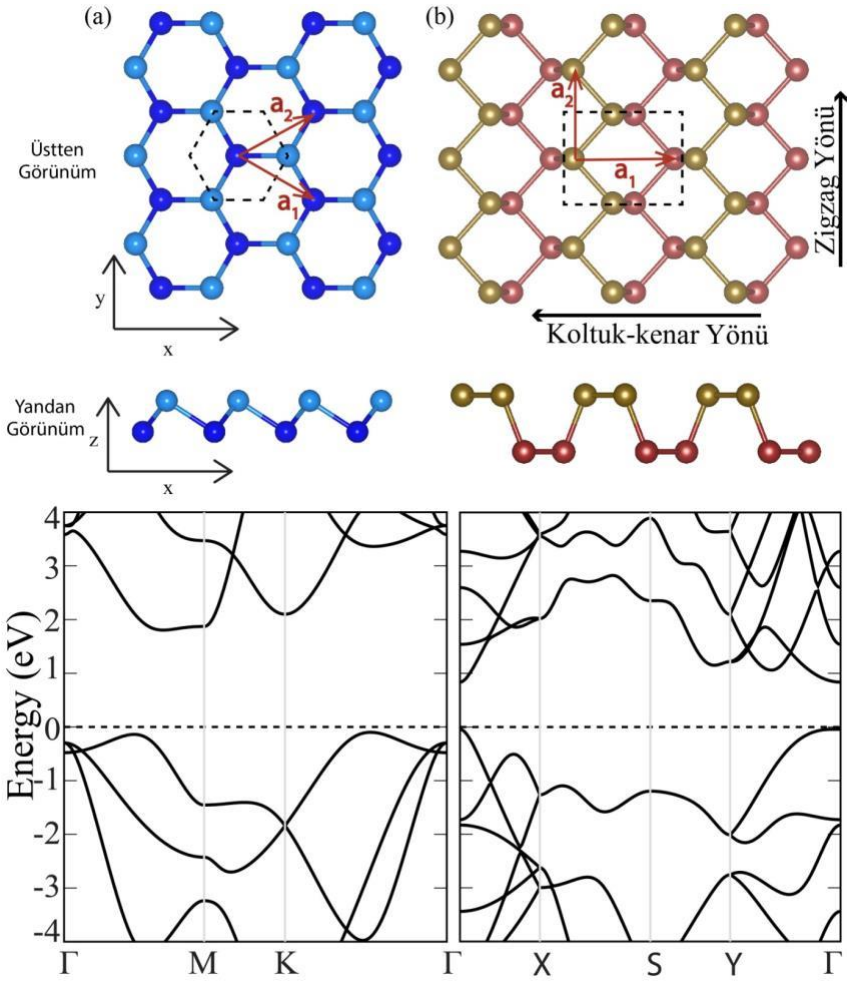
Bu kısımda ki nümerik hesaplamalar Vienna ab initio simulation (VASP) paket programı kullanarak yapılmıştır [18,19]. Nötr sistemler ve periyodik modellerin yapısal, elektronik, ve manyetik özellikleri temel-ilkelere dayalı projected augmented dalga (PAW) [20] yaklaşımı altında düzlem dalga baz setleri kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile incelenmiştir. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri için hem spin nonpolarize hemde spin polarize durumu içerecek biçimde genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) yani Perdew-Burke-Ernzerhof PBE [21] fonksiyoneli kullanılmıştır. Düzlem dalga bazı için kinetik kesme parametresi değeri her bir sistem için test edilmiş, sistem için en uygun kesme değeri $h^2/2m\,|k+G|^2 \leq$ Ekesme olacak şekilde sistemin toplam enerjisinin kesme kinetik enerjisinin arttırılması ile sonuçları etkileyecek kadar artmadığı değer 450 eV olarak belirlenmiştir. İki-boyutlu fosforen tabakaları için Brillouin bölgesi (BZ) için farklı mesh değerlerinde Monkhorst-

Pack yöntemi kullanılarak elde edilen 15x15x1 k-noktaları kullanılmıştır. Tüm atomik konumlar (ve örgü sabitleri) ve toplam enerji gibi nicelikler, atomik kuvvetleri ve toplam enerjiyi minimize eden eşlenik eğim (conjugate gradient) yöntemi gibi uygun optimize edilmiş algoritmalar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemler yapılan iterasyonlar sonucunda sistemdeki atomlar üzerinde minimum kuvveri bulmak ve yapının taban durum enerjisini belirlemek için kullanılır. Bunun için enerji yakınsıma kriteri olarak birbirini takip eden iki ardışık adım arasındaki enerji 10-5 eV ve iyonik relaks boyunca her bir atoma etki eden Hellmann-Feynmann kuvvetlerinin 0.001 eV/Å olması sağlanmıştır. Tüm yapılar için örgü parametreleri, hücre üzerine etkiyen basınç 1 kbar'dan küçük olana kadar yapılar optimize edilmiştir. İncelenen sistemler tabakalar arasında van der Waals etkileşimi içerdiği için, hesaplamalara Grimme tarafından geliştirilen ve VASP programında var olan van der Waals (vdW) etkisi terimi eklenmiştir [22].

4.1.2. Yapısal ve elektronik özellikleri

İki-boyutlu mavi ve siyah fosforen yongaları için tarafımızdan elde edilen yapısal ve elektronik özellikler Şekil 4.1'de verilmiştir. Silisen benzeri yapıya sahip olan hafif bükülmüş (buckled) mavi fosforen tek tabakasının (Şekil 4.1 (a)) örgü sabiti $a_1=a_2$= 3.29 Å, fosfor-fosfor bağ uzunluğu d_{P-P} = 2.26 Å ve 1.9 eV doğrudan olmayan bant aralığına sahip olduğu GGY-PBE yöntemi kulanılarak elde edilmiştir. Tek tabaka mavi fosforen için bükülme parametresi (buckling parameter) 1.23 Å olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan buruşuk (washboard) yapıdaki siyah fosforen tabakası içinde (Şekil 2. (b)) örgü sabitleri a_1= 4.57 Å, a_2= 3.31 Å, fosfor atomlarının bağ uzunluğu yatayda d_{P-P} = 2.22 Å, dikeyde d_{P-P} = 2.25 Å ve 0.90 eV doğrudan bant aralığına sahip olduğu hesaplanmıştır. Zhu ve Tomanek mavi fosforen tabakası için örgü sabitini $a_1=a_2$= 3.33 Å bulduklarını rapor etmişlerdir [12]. Teorik olaran Wei ve diğerleri siyah fosforen tabakası için örgü sabitlerini a_1= 4.57 Å, a_2= 3.31 Å olarak hesaplamışlardır [23]. Deneysel olarak ise Liu ve arkadaşları siyah fosforen çok katmanlı tabakalar için a_1=4.62 Å, a_2= 4.35 Å bulmuşlardır [24]. Elde edilen kohesif enerjiler (izole edilmiş siyah fosforen baz alınarak) mavi ve siyah fosforen tek tabakaları için sırasıyla 3.57 eV/atom ve 3.60 eV/atom olarak bulunmuştur. Bu hesaplamalarda izole edilmiş fosforen atomunun spin-polarize enerjisi -1.88 eV hesaplanmıştır. Guo ve arkadaşlarının makalesinde bu değer -1.91 eV olarak alınmış ve kohesif enerjiler 3.29 ve 3.30 eV/atom olarak verilmiştir [25]. HSE hesaplaması ile elde edilen bant yapısında valans bant maksimum (VBM) aşağı kayarken, iletkenlik bandı minimumu (CBM) yukarı kaydığı için bant açılmış ve yasak bant aralığı 1.88 eV'den 2.23 eV'ye ve 0.88 eV'den 1.38 eV'ye çıktığı sırasıyla mavi ve siyah

fosforen tek tabakaları için elde edilmiştir. Kısacası, elde ettiğimiz sonuçlar literatürdeki teorik ve deneysel sonuçlar ile oldukça iyi uyum içindedir.



Şekil 4.1 İki-boyutlu optimize edilmiş (a) mavi ve (b) siyah fosforen tek-tabakalarının üstten ve yandan görünümleriyle birlikte GGA-PBE elektronik bant yapıları verilmiştir. Aynı düzlemde bulunmayan atomlar ayırt edilebilsin diye farklı renklerde gösterilmiştir ve de Wigner-Seitz hücreleri kesikli olarak belirtilmiştir.

4.2. Nötr ve Hidrojenlenmiş Mavi ve Siyah Fosforen Yongalar

4.2.1. Giriş

İki boyutlu fosforen yapılarının hesaplanması ve elde edilen sonuçların literatürle iyi uyum içerisinde olması bizim hesaplama için seçmiş olduğumuz yöntemin uygun olduğunu doğrulamış oldu. Bu motivasyon altında, proje önerisinde yapılması planlanan iş paketlerinden biri olan siyah ve mavi fosforen yongalar çeşitli durumlar için incelenmeye başlanmıştır. Zikzak (zz) ve koltuk-kenarlı (armchair) (ac) olmak üzere iki farklı tip kenar özelliğine sahip fosforen

yongaları üçgen (t), paralelkenar (p) ve hekzagonal (h) şekillenime sahip olacak biçimde elde edilmiş ve yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri farklı büyüklükte yongalar için hesaplanmıştır. Bu çalışmalar yapılırken önceki tecrüblerimiz bize bu tür yongaların kenarlardaki atomlarda doymamış bağlar nedeniyle yapısal değişime neden olabileceği yönündeydi. Saf durumda bu tür yapısal değişimlerin yongaların özelliklerini etkilediği bilindiği için genel olarak yongaların kenar atomlarının eksik bağları hidrojen gibi atomlar ile pasivize edilme yoluna gidilmektedir [26,27]. Bu öngörülerimiz doğrultusunda ilk olarak nötr haldeki yongalarımızın kenar atomlarını hidrojen ile pasivize etmeden yapısal özelliklerini inceledik beklentilerimizle uyumlu olunca hidrojen ile pasivize ederek yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin değişimini ayrıntılı bir biçimde inceledik. Hem saf durumda hem de hidrojen ile passivize edilmiş fosforen yongaların özellikleri aşağıda alt bölümlerde detaylıca incelenmiştir. Bu kısımda elde edilen veriler makaleye dönüştürülmüş ve JPCC dergisinde hakem incelemesi altındadır.

4.2.2. Yöntem

İki boyutlu tek tabakalı α-P ve β-P yapılarının özelliklerini belirlemekte kullanmış olduğumuz ve kesim 4.1.1'de değerlerini vermiş olduğumuz parametreler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Ancak boyut etkisi nedeniyle hesaplamaların gerçekleştirildiği süper hücre tüm yönlerde 15 Å vakum olacak şekilde seçilmiştir. Bu nedenle yongaların elektriksel ve yapısal özellikleri BZ merkezinde yani Γ noktasında hesaplanmıştır. Yongaların yapısal kararlılığını bulabilmek için ortalama kohezife ve oluşum enerjilerini hesapladık. Hidrojenle pasivize edilmiş nanoyongaların atom başına ortalama kohezif enerjileri:

$$E_c = (E_{FNY+H} - n_P E_P - n_H E_H)/(n_H + n_P) \quad (4.1)$$

formülüne göre hesaplanmıştır. Burada 1. terim H atomlarıyla köşeleri pasivize edilmiş nanoyongaların toplam enerjisi, E_P izole edilmiş bir P atomunun hesaplanmış toplam enerjisini, E_H izole hidrojen atomunun enerjisini ve n_P ve n_H ise nanoyongada ki toplam P ve H atom sayısını göstermektedir. Saf durumda ki nanoyapılar için $n_H = 0$ dır. $E_c < 0$ olması durumu fosfor atomlarının bir araya gelerek nanoyongaları oluşabileceğini göstermektedir. Nanoyongaların varlığı ile ilgili ikinci hesapladığımız nicelik ise atom başına ortalama oluşum enerjisidir. Ortalama oluşum enerjisi şöyle tanımlanmıştır:

$$E_f = (E_{FNY+H} - n_P\,(E_{SL}/n) - n_H(E_H/2))/(n_H + n_P) \quad (4.2)$$

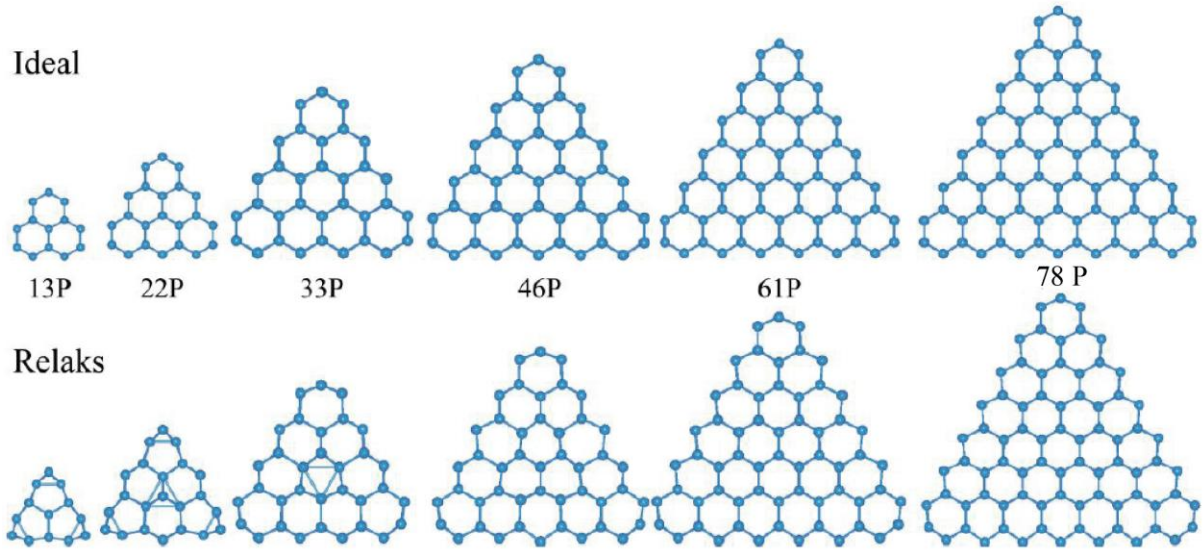
Bu denklemde n_P ve n_H ise nanoyongada ki toplam P ve H atom sayısını göstermektedir. İlk terim 4.1 denkleminde tanımlandığı gibidir, E_{SL} iki boyutlu tek tabakanın taban durum

enerjisini, n ise tek tabakalı yapıda bulunan P atom sayısını belirtmektedir. E_{H_2} hidrojen molekülünün enerjisidir. Denklem 4.2'ye göre $E_f > 0$ ise nanoyongaların iki boyutlu yapılardan elde edilmesinin enerjetik olarak oluşamayacağını söylemektedir. Oluşum enerjisi sıfırdan büyük olan nanoyongalar Born-Openheimer yüzeyinde local minimumlardan birine karşılık gelmektedir.

4.2.3. Saf haldeki Fosforen Nanoyongalar (PNF)

Mavi veya β fosforen yongalar

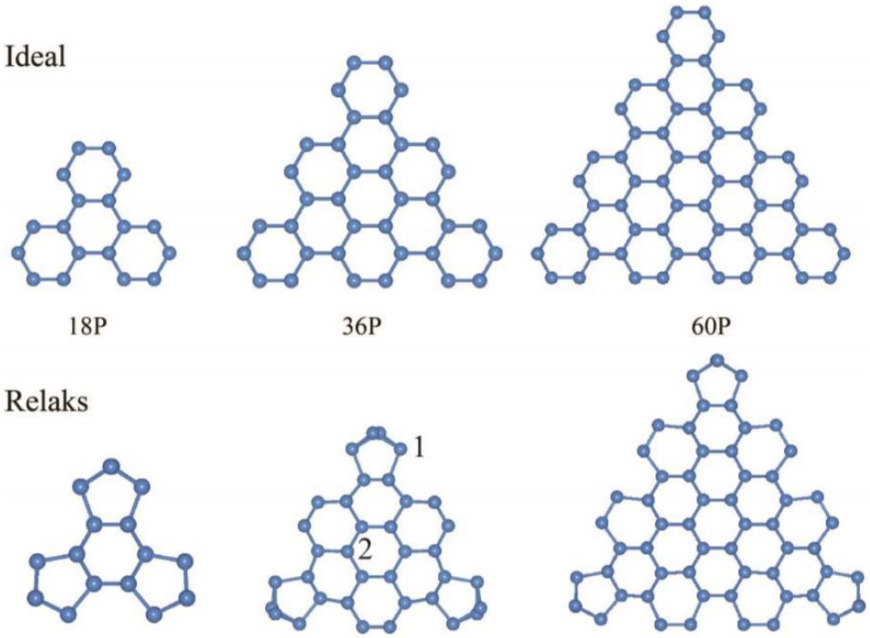
İlk olarak saf halde yani hidrojenle pasivize edilmemiş fosforen nanoyongaların (PNFs) yapısal ve elektronik özelliklerini hesapladık. Üçgen görünümlü β-ya da mavi fosforen yongalar Şekil 4.2'den görüldüğü gibi sırasıyla 13,22,33,46,51 ve 78 P atomundan oluşmaktadır.



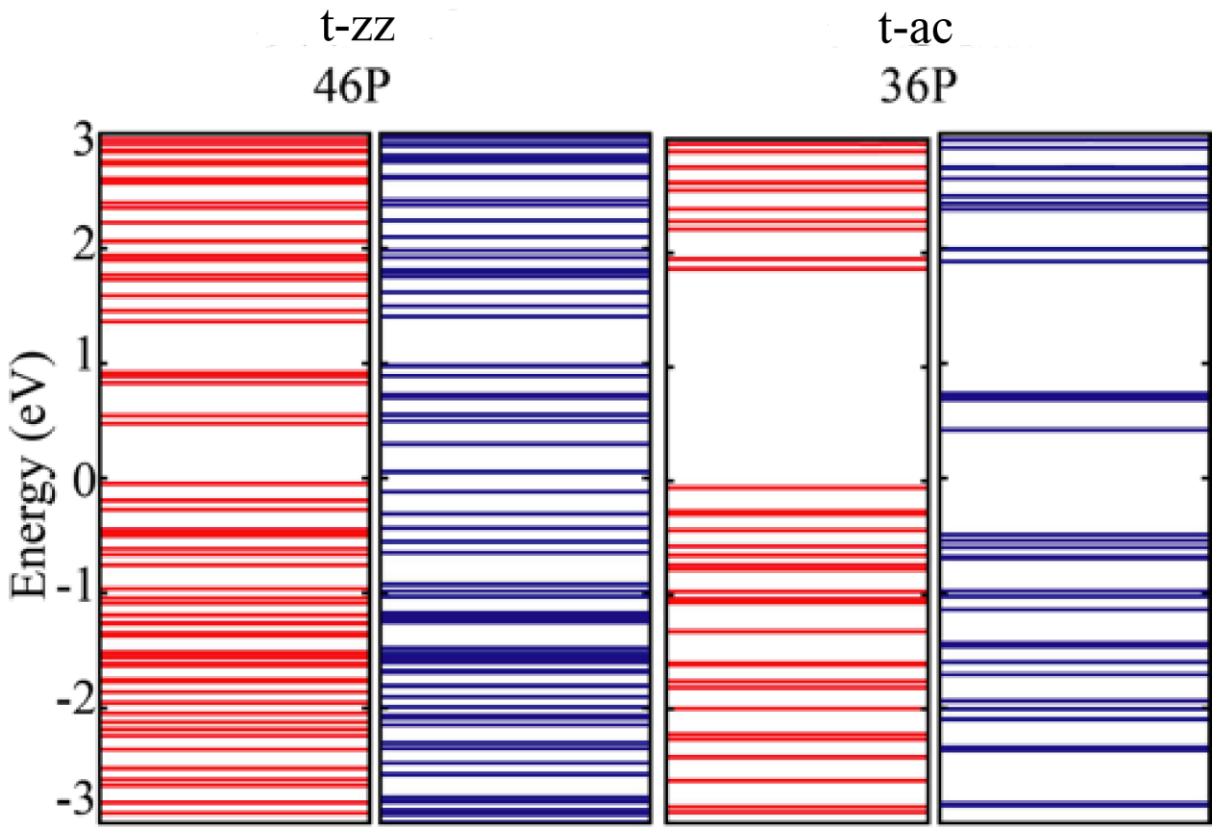
Şekil 4.2 Farklı büyüklüklerdeki zikzak köşeli üçgen şekilli (t-zz) β-fosforen nanoyongaların hesap öncesi ve hesaplamadan sonraki yapılarının gösterimi.

Yongada ki atom sayısı küçüldükçe kenarlardaki atomların davranışları değişmektedir. Örneğin, üçgen görünümlü zikzak kenarlı 13 fosfor atomu içeren mavi fosforen yonga neredeyse üçgen şeklini almıştır. Her bir hekzagon yeniden yapılanmış ve bağ uzunluğu 2.17 Å 'a kadar düşmüştür. Farklı büyüklükteki yongalarda ortalama bağ uzunluğu 2.09 Å 'a kadar düştüğü için elektronik va manyetik özellikler oldukça farklılık göstermiştir. Yapı büyüdükçe yapısal olarak bozulmalar özellikle iç kısımlarda azalmıştır ve hekzagonal yapılar korunmuştur. t-zz mavi fosforen yongaların taban durumları sahip oldukları net manyetik moment'den dolayı ferromanyetiktir ve sistemin manyetizasyon değerleri tek veya çift sayıda fosfor atomu içermesine göre farklılık göstermektedir. Tek sayıda fosfor atomu (13P, 33P, 61P) içeren yongaların manyetizasyonu 1, 3, 21 μ_B ; çift sayıda (22P, 46P, 78P) içerenlerin ise 2, 4, 22 μ_B

bulunmuştur. Örneğin 33 atomlu zikzak kenarlı mavi fosforen yongasında (33P) kenarda bağı eksik kalmış toplam fosfor atomu sayısı 15 olduğu için sistemin toplam manyetizasyonu 3 μ_B çıkmıştır. Manyetizasyona asıl katkı koordinasyon sayısı içerdeki atomlara göre daha az olan kenar atomlarından ve bunların p- orbitallerinden gelmektedir. Denediğimiz 3 farklı büyüklükteki üçgen şekilli koltukkenarlı mavi fosforen yongalar (t-ac PF) zikzak kenarlı yongalara göre iç kısımlarda daha az bozulmaya uğramışlardır (Bkz Şekil 4.3.). Sadece üçgenin üç ayrı köşesinde bulunan kenar atomlarının bağı oldukça kısalmıştır ve yeniden yapılanarak beşgen yapısı oluşmuştur. En kısa P-P bağ uzunluğu 2.16 Å'dur. Spin-polarize hesaplara göre sadece 36 fosfor atomu içeren koltuk-kenarlı yonga manyetiktir ve toplam manyetizasyon 6 μB bulunmuştur, literatürdeki koltuk-kenarlı üçgen şekilli 36 fosfor atomlu mavi fosforen yongası içinde teorik olarak aynı sonuç elde edilmiştir [28]. Manyetizasyona asıl katkı kenar atomlarından 1 no ile gösterilmiş olan ve içteki bulk yapıdaki 2 numaralı ile gösterilmiş olan fosfor atomlarından gelmiştir.



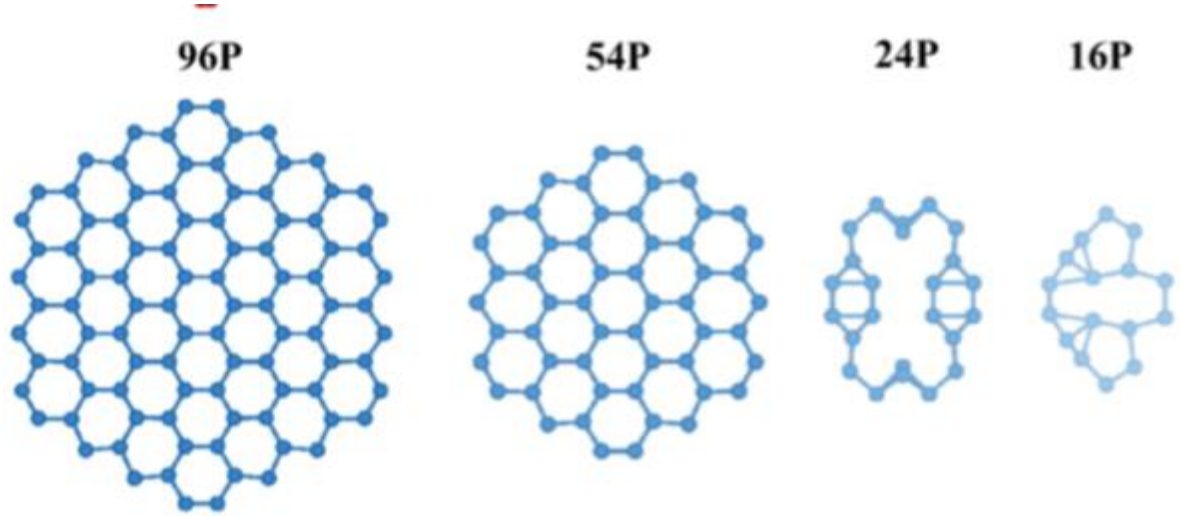
Şekil 4.3 Üçgen şekilli koltuk-kenarlı farklı boyutlardaki nötr mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.



Şekil 4.4 Üçgen şekilli zikzak kenarlı 46 ve koltukkenarlı 36 atomlu nötr mavi fosforen yongalarının elektronik enerji seviyeleri spin-yukarı (kırmızı) ve spin-aşağı (mavi) için ayrı ayrı gösterilmiştir. HOMO seviyesi sıfıra çekilmiştir.

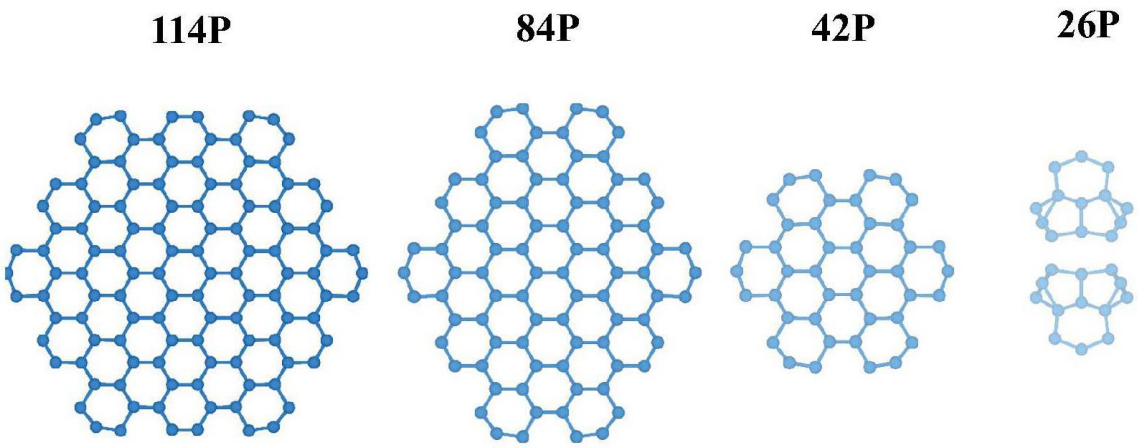
Saf halde yapısal özelliklerini incelediğimiz Üçgen şekilli zikzak kenarlı ve koltuk kenarlı mavi fosforen yongaların elektronik özelliklerini incelemek için her bir gruptan bir model yonga seçtik. Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 46 atomlu zikzak kenarlı yonganın spin-yukarı enerji aralığı 0.52 eV iken, spin-aşağı enerji aralığı 0.17 eV'dir. HOMO (highest occupied molecular orbital) spin-yukarı enerji seviyelerinden ve LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) enerji aralığı spin-aşağı enerji seviyelerinden gelmektedir ve HOMO-LUMO enerji aralığı direkt olmayan ve 0.10 eV değerindedir. Koltukkenarlı 36 atomlu yonga da ise spin-yukarı ve spin-aşağı enerji aralığı oldukça geniştir ve sırasıyla 1.92 ve 0.91 eV olarak bulunmuştur. Direkt olmayan HOMO-LUMO enerji aralığı ise 0.38 eV çıkmıştır. İncelediğimiz diğer nötr haldeki zikzak kenarlı mavi fosforen yongaların HOMO-LUMO enerji seviyesi oldukça dardır (~0.59 - ~0.19 eV). Koltukkenarlı yongalar ise daha geniş enerji seviyelerine (18P→2.13, 60P→ 0.92 eV) sahiptirler.

Birinci gruba ait üçgen yongaların incelenmesinden sonra, aynı alt yapıya sahip fakat geometrik şekillenimi farklı olan ikinci grup olarak ele alacağımız hekzagonal ya da coronene yongaların özelliklerinin incelenmesine başlanmıştır. Bu yongaların hesaplamalar sonucunda geometrik şekillenimleri Şekil 4.5'de verilmiştir.



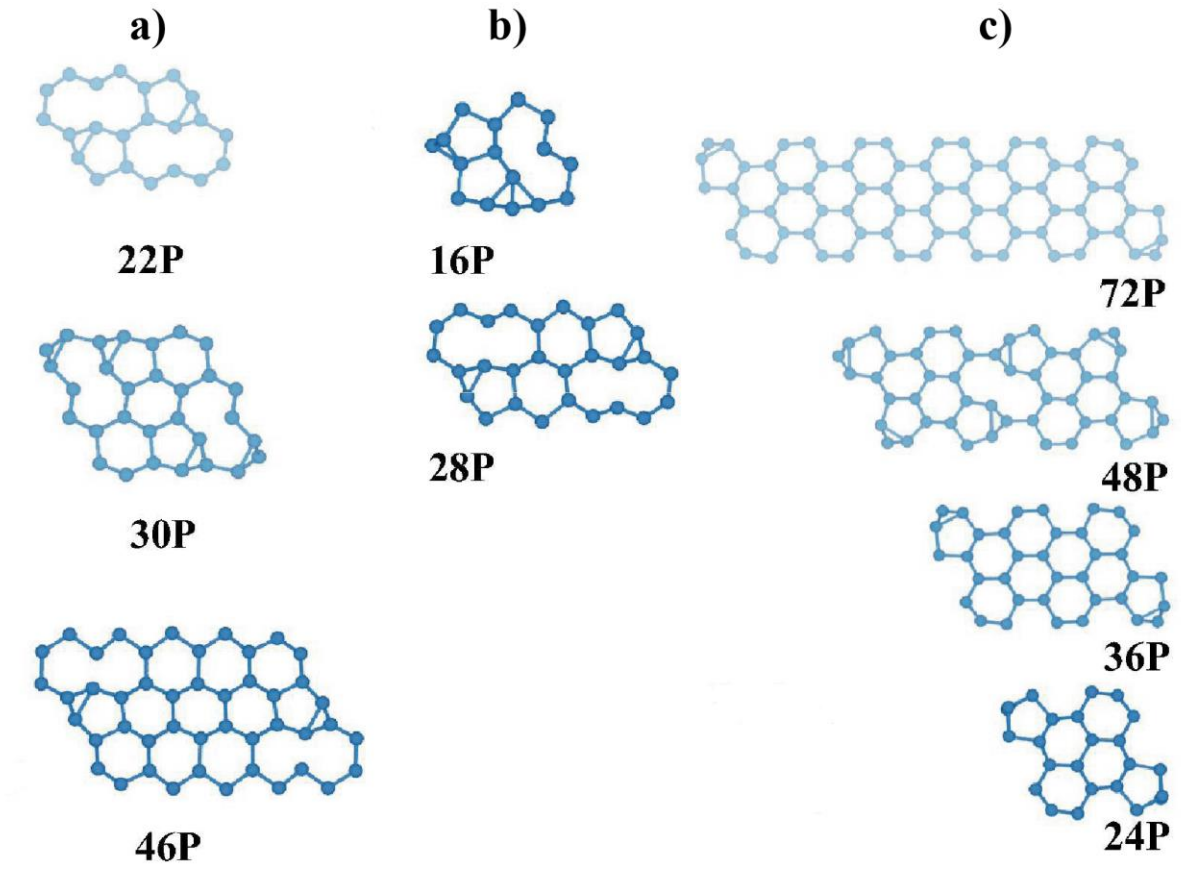
Şekil 4.5 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (h-zz-β-NF) farklı boyutlardaki mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.

Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı yongalarda yapısal bozulmalar üçgen şekilli yongalara göre (24P hariç) oldukça az olmuştur. 24 atomlu yonga hariç 54 ve 96 fosfor atomu içeren bu yongaların ferromanyetik olduğu ve manyetik momentleri 18 ve 30 μ_B olarak bulunmuştur. Koltuk kenarlı hekzagonal şekilli farklı büyüklüklerdeki nanoyongalar incelenmiştir (Bkz. Şekil 4.6). 26 fosfor atomu içeren h-veya c-ac yongasının geometrik şekillenimi relaks sonrasında değişmekte ve köşlerdeki doymamış bağlar yardımıyla yongalar manyetik özelliğe sahip olmaktadır. Fosfor atom sayısı artıkça iç kısımlarda bulunan hegzagonal yapı korunurken kenarlarda simetrik bir şekilde bozulmalar oluşmaktadır.



Şekil 4.6 Hekzagonal şekilli koltuk kenarlı (h-zz-β-NF) farklı boyutlardaki mavi fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.

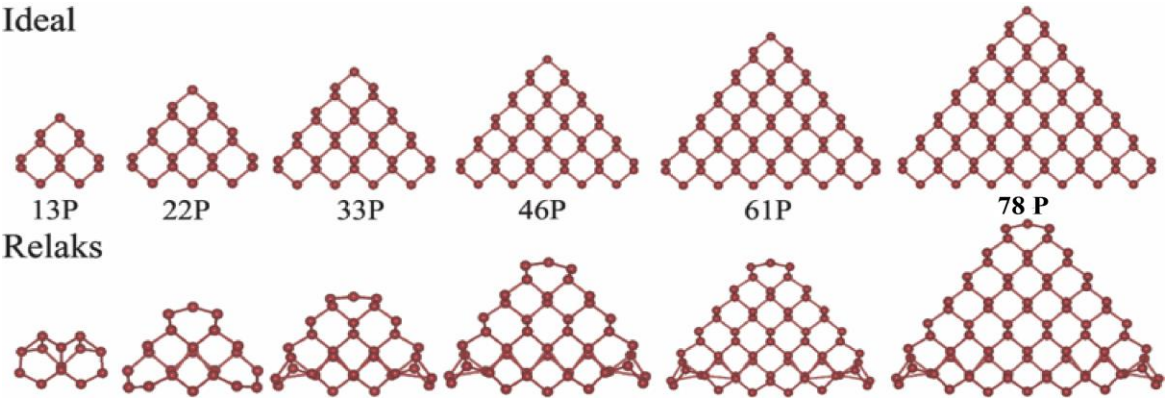
Şekil 4.7'den görüldüğü gibi farklı büyüklüklerde paralelkenar zikzak (p-zz) ve koltuk kenarlı (p-ac)-β nanoyongaların geometrisi relaks sonucunda değişmektedir. Özellikle zikzak kenarlı yongalar incelendiğinde beşkenlerin oluştuğu ve geometrinin yeni şekillenim kazandığı bulunmuştur. Atom sayısı arttıkça köşe atomları dışında kalan kısımlar hegzagonal formunu korumaktadır. Öte yandan koltuk kenarlı yongalar incelendiğinde köşelerde fosfor atomları farklı konumlardan diğer fosfor atomlarına bağlanmakta ve yeniden oluş yaparak minimum enerjiye sahip hale gelmektedir. Mavi yongaların kohezif enerjileri ve HOMO-LUMO aralıkları ile ilgili detaylı veriye ve analizlere, kıyaslama amacıyla, siyah fosforen yongaların geometrik şekillenimlerinin incelenmesinden sonra yer verilecektir.



Şekil 4. 7 a) ve b) paralelkenar şeklinde zigzak köşeli ve c) paralelkenar koltuk kenarlı fosforen yongaların gösterimi.

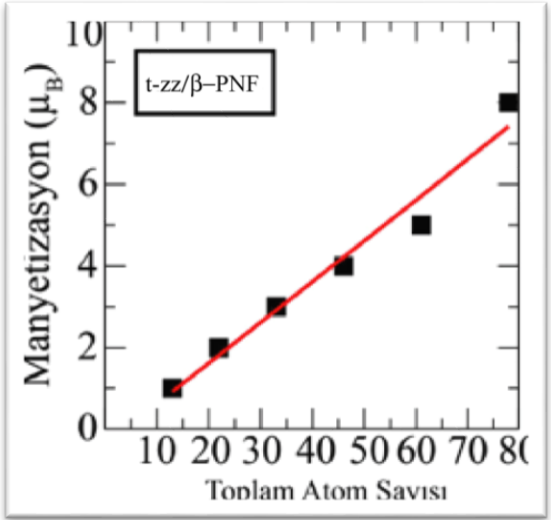
Siyah veya α fosforen yongalar

Proje kapsamında farklı geometriye sahip mavi fosforen yongalar için yapmış olduğumuz benzer hesaplamaları ayrıntılı bir şekilde siyah fosforen yongaları içinde gerçekleştirdik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre; mavi fosforen yongalara göre zikzak kenarlı siyah fosforen yongalar hem kenarda hemde bulk (iç) yapıda oldukça fazla deforme olmuştur. Özellikle zikzak-kenardaki bağı eksik kalmış fosfor atomları kümelenme özelliği göstermişlerdir, 3 bağını tamamlayarak yeni bir form kazanmışlardır. Üçgenin tepe noktası olan hekzagon ise boyut arttırılmasına rağmen hep aynı özelliği gösterip bozuk bir pentagon görüntüsü oluşturmuştur. Benzer şekilde bütün zikzak kenarlı siyah fosforen yongaları da feromanyetiktir ve mavi fosforen yongaları gibi tek veya çift sayıda fosfor atomu içermesine bağlı olarak manyetizasyon değerleri değişmektedir.



Şekil 4.8 Üçgen şekilli zigzak kenarlı (t-zz) α-PNF gösterimi.

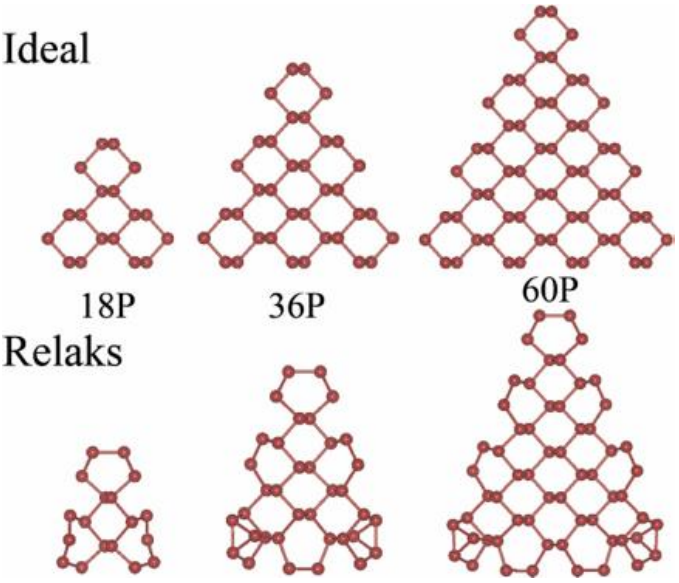
Spin-polarize ve polarize olmayan toplam enerji sonuçlarına göre t-zz α-P yongaların manyetik olduğu ve enerjilerinin manyetik olmayan duruma göre 100 meV'den fazla (negatif değer olarak düşük) çıktığı bulunmuştur. Tek sayıda fosfor atomu içeren bu yongaların manyetizasyonu genellikle kenar atomlarından kaynaklanmaktadır. Ve sırasıyla 13-, 33-, 61-fosfor atomu içeren yongaların manyetizasyonu 1, 3, 5 μ_B çıkarken, çift sayıda fosfor atomu içeren yongaların (22-, 46-, 78- fosfor) manyetizasyonuda çift değerler 2, 4, 8 μ_B bulunmuştur. Tepe noktasını oluşturan üçgen yongalarda P-P bağ uzunluğu 2.10 Å'a kadar düşmüştür. 13 fosfor atomu içeren en küçük yonga kendi içinde farklı bir simetri oluşturmuştur.



Şekil 4. 9 Manyetik momentin atom sayısına bağlı değişiminin gösterilmesi

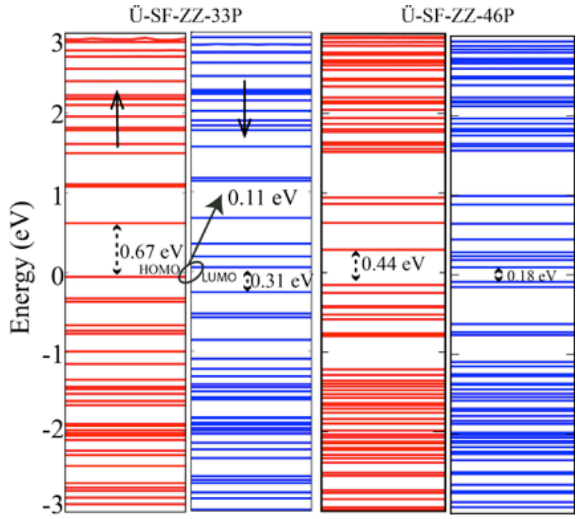
Koltuk kenarlı α-P yongaların farklı boyutları için kenardaki atomların kendi içlerinde kümeleşmiş görüntü oluşturmaktadır. Yapılar deforme olmaktan öte yeniden yapılanmış şekilde görülmektedir. Hekzagonal yapılar tamamen kaybolmuş pentagon şeklinde görülmektedir. Bozulmalar mavi fosforen yongalardan daha fazladır. Üçgenin üç kenarı boyunca benzer şekillenmeler oluşmuştur. Spin-polarize ve polarize olmayan hesaplara göre toplam taban durumu enerjileri kıyaslandığında spin-polarize enerjileri negatif olarak daha düşüktür, ama sistemin toplam manyetik momenti 0 μ_B çıkmaktadır. Üçgen şekilli

yongalardakine benzer şekilde HOMO-LUMO enerji aralıkları zikzak kenarlı yongalardan daha geniştir (~0.45 – 0.72 eV) (Bkz Şekil 4.10).



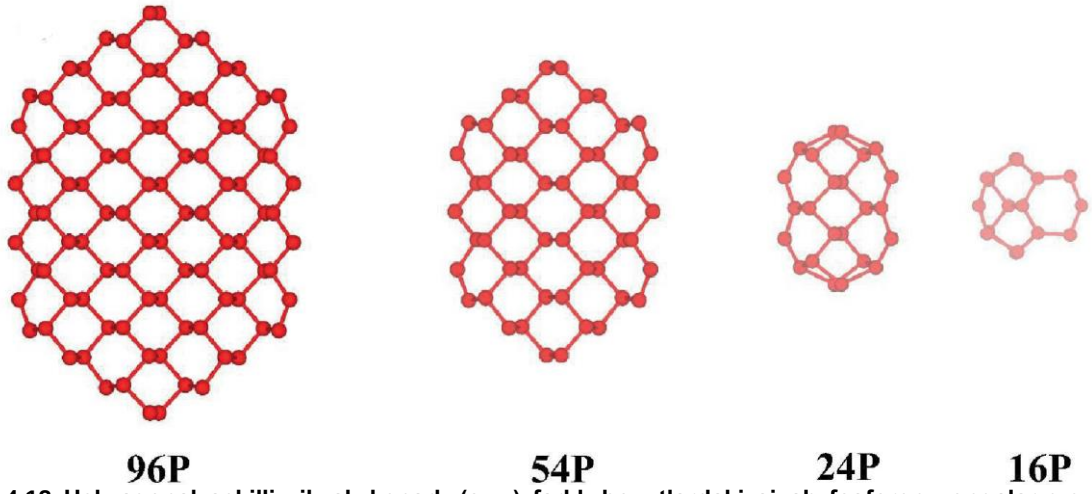
Nötr haldeki zikzak şekilli yongalardan temsili olarak elde ettiğimiz 33 ve 46 atomlu yapıların HOMO-LUMO enerji aralığı sırasıyla 0.11 eV ve 0.18 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.11'den görüldüğü üzere bu yongaların bazıları yasak enerji aralığı doğrudan olmayan özelliğe sahiptir.

Şekil 4. 10 Üçgen şekilli koltuk kenarlı (t-zz) farklı boyutlardaki nötr α-PNF fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.



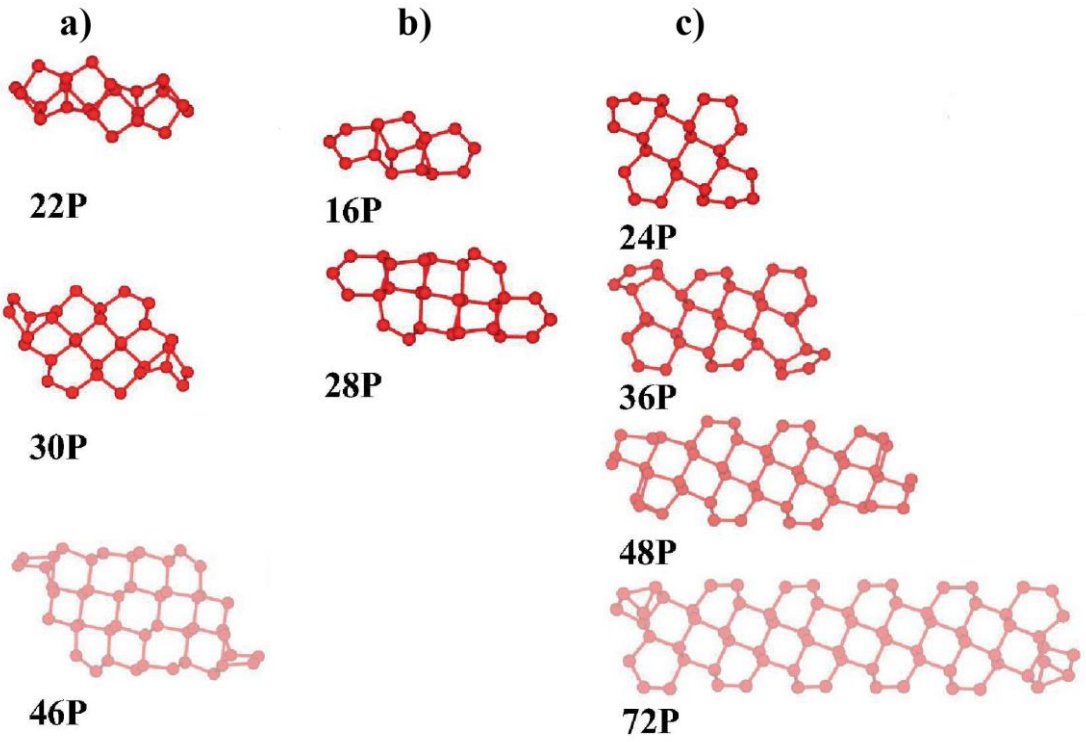
Şekil 4.11 Üçgen şekilli koltuk kenarlı yongalar için HOMO-LUMO enerji seviyeleri spin-yukarı ve spin-aşağı için ayrı ayrı gösterilmiştir.

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi 16 ve 24 fosfor atomu içeren c-zz nanoyongaların geometrisi relaks olmadan önceki formunu büyük oranda kaybetmiştir. Büyük nanoyongalarda ise köşelerde ki bazı fosfor atomlarının konumlarında değişim olmuştur. Bu durum 16 ve 24 atomlu fosforen nanoyongaların taban durumunun manyetik olmamasını sağlamıştır. Atom sayısı büyüdükçe yongaların manyetik taban duruma sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.12 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (c-zz) farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapılarının gösterimi.

Paralelkenar şekilli zikzak yongalara bakıldığında küçük yongaların geometrik şekillerinin başlangıca göre çok fazla değiştiği bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.13). Atom sayısı büyüdükçe

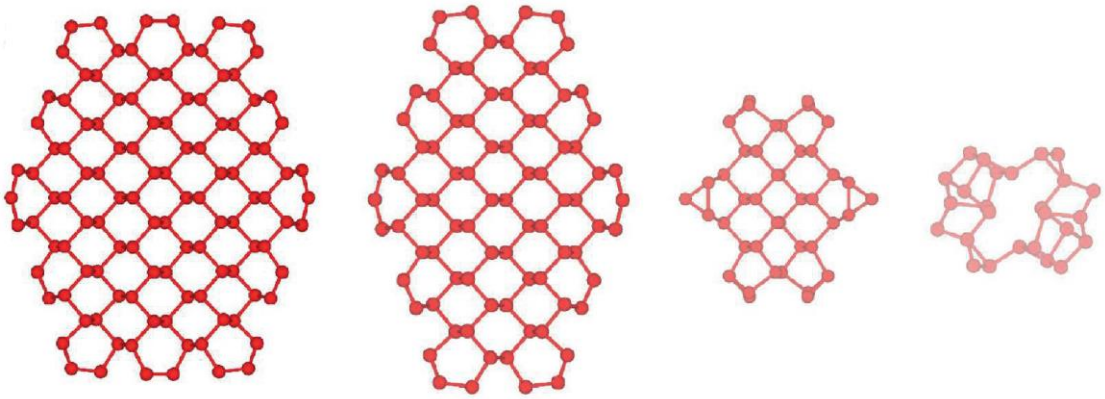


Şekil 4.13 Paralelkenar şekilli zikzak ve koltuk kenarlı fosforen yongaların gösterimi.

köşlerde yalnızca yeniden dizilimler meydana gelmektedir. Bu nanoyongaların bazıları manyetik iken bazıları ise manyetik olmayan taban duruma sahiptir.

Son olarak saf halde koltuk kenarlı siyah fosforen yongalar ele alınmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda c-ac yongaların atom sayısı büyüdükçe diğer yongalarda olduğu gibi köşelerdeki atomların konumlarında değişimler olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, sonraki aşamalarda yapacağımız hesaplamalarda köşe etkilerinden kurtulabilmek için bu atomların farklı atomlar ile pasivize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Hem oluşum hem de kohesif enerji hesaplarında sistemlerin taban durumu enerjileri kullanılmıştır. Negatif kohesif enerji değerleri yongaların kararlı olduğunu, oldukça küçük

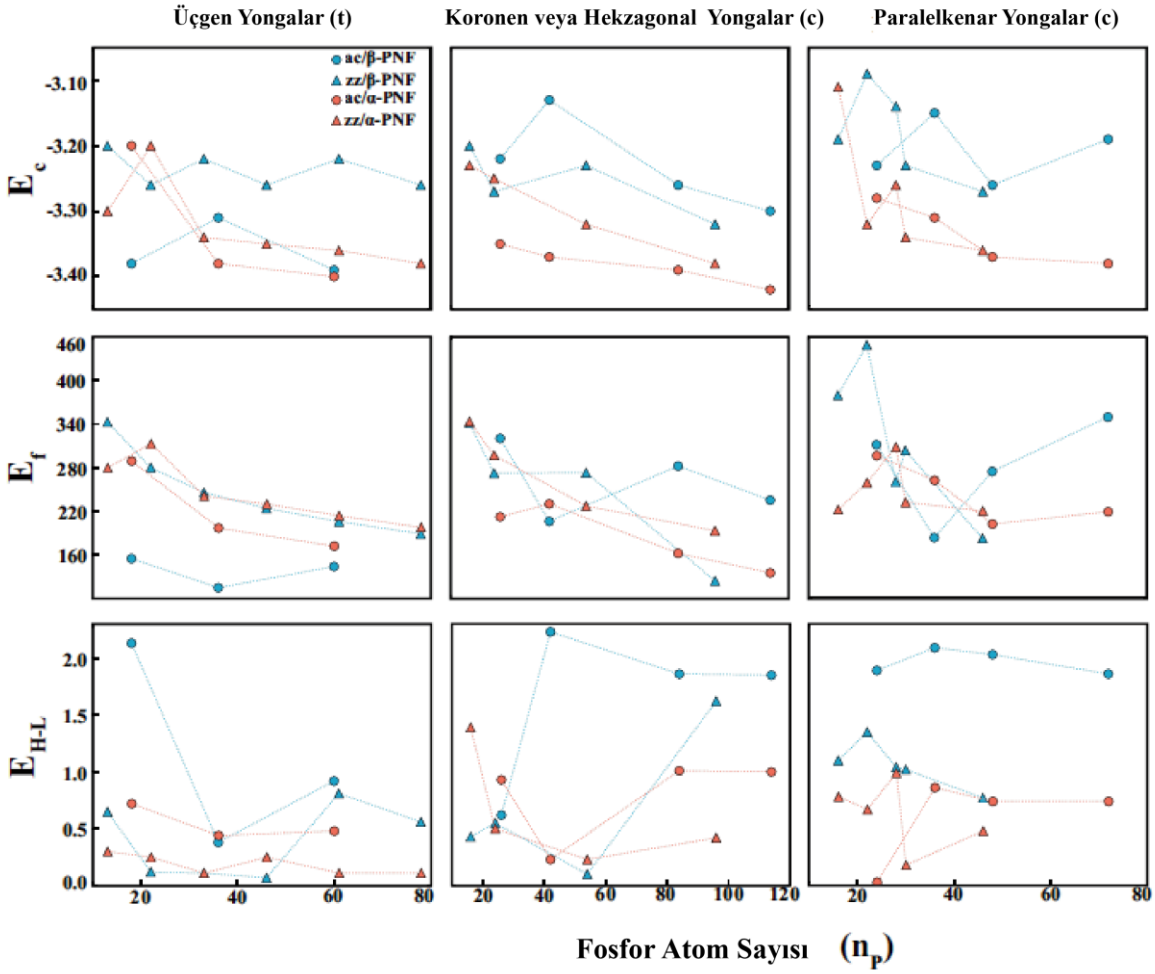


Şekil 4.14 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı (c-ac) farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapılarının gösterimi.

oluşum enerji değerlerine göre yongaların boyutları büyüdükçe daha az enerji gerektiği ve mavi fosforen yongaların siyah fosforen yongalara göre daha kolay elde edilebilecegi bulunmuştur (Bkz Çizelge I). Bütün ferromanyetik çıkan yongaların manyetizasyonu her bir sistem için farklı toplam manyetik moment değerleri (NUPDOWN ile) ile yapılan hesaplamalar ile kontrol edilmiştir. Hesaplamalar için yeterince büyük yongalar alınabilirse sistemlerin kohesif enerjilerinin tek-tabakalı enerjilerine yakınsayacağı görülmektedir.

Farklı geometriye ve büyüklüğe sahip β-PNF ve α-PNF için elde etmiş olduğumuz E_c, E_f, ve E_{H-L} değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Her iki faz içinde P-P bağ uzunluğu 2.17 ve 2.34 Å olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15'te fosfor atom sayısına bağlı olarak E_c, E_f, ve E_{H-L} değerlerinin davranışı gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere yapısal özelliklerin farklılık göstermesinin bir sonucu olarak bu nicelikler için artış ve azalış göstermiştir. Örneğin β-PNF yongalarının t-ac formları için oluşum enerjisi, kohezif enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri boyutla dalgalanma gösterirken, α-PNF için oluşum enerjisi ve HOMO-LUMO aralığı azalırken kohezif enerji artma eğilimi göstermektedir. β-PNF yongalarının t-zz şekillenimleri

incelendiğinde oluşum enerjilerinin atom sayısı arttıkça azaldığı, kohezif enerjilerinin -3.22 ve -3.26 eV/P değerlerinden birini alacak şekilde davrandığı hesaplanmıştır. HOMO-LUMO aralığı incelendiğinde aralığın artma ve azalma eğiliminde olduğu bulunmuştur. α-PNF için aynı şekillenime sahip yongalar incelendiğinde, küçük yonga değerleri için oluşum enerjisi ve kohezif enerji değerlerinin arttığı 33 P değeriyle birlikte azalmaya başladığı hesaplanmıştır. HOMO-LUMO aralığı ise 0.11-0.30 eV aralığında dalgalanma göstermektedir. c-ac yongalar için oluşum enerjisi P atom sayısına bağlı olarak artma ve azalma eğilimi göstermektedir. α-PNF için bu değerler 26 P atoma sahip nanoyonga durumu hariç azalma eğilimindedir. E_c değerleri incelendiğinde β-PNF için yonga boyutlarına göre dalgalanma mecutken α-PNF için daha minimum değerlere doğru bir değişim söz konusudur.



Şekil 4.15. Yongaların fosfor atom sayısına göre oluşum, kohezif enerjilerinin ve HOMO-LUMO aralığının değişiminin incelenmesi.

HOMO-LUMO aralığı ise her iki tür nanoyongalar için P sayısına bağlı olarak değişkenlik arzetmektedir. Benzer durumlar c-zz, p-ac ve p-zz yongaları içinde elde edilmiştir. Elde ettiğimizi veriler bize her iki tür nanoyongaların 2D fosforen formlarından kendiliğinden elde

edilimeyeceği göstermektedir çünkü elde edilen oluşum enerjilerinin hepsi pozitiftir. Bilindiği gibi nanoyongalar sınırlı sayıda fosfor atomu içerdiği için sonlu sistemlerdir ve elektronik band durumları yerine moleküller gibi kesikli elektronik durumlara sahiptirler. Elektronik dalga fonksiyonunun yereleşmesinden dolayı seviyeler arası mesafe fosfor atomu sayısı azaldıkça artmaktadır. Moleküllerde olduğu gibi elektronların yerelleşmesinden dolayı HOMO-LUMO enerji aralığı oluşmaktadır. Kuantum sınırlama etkisinin doğal bir sonucu olarak P atom sayısının azalması ile bu aralığın azalması gerekmektedir. Ancak hesaplamalarımızda bu aralığın rassal davranış gösterdiği ve şekillenime, geometriye ve faza bağımlılık gösterdiği ve 0.1 ile 2.2.eV aralığında değişken değerler aldığı bulunmuştur. Bu şekilde davranışın nedeni ise köşelerde doymamış bağa sahip atomların konumlarını değiştirmesidir. Daha önce köşeleri herhangi bir atomla pasivize edilmemiş grafen yongaların köşelerinde atomların yeniden dizilime sahip olduğu gösterilmiştir. Hem α- hem de β- fosforen nanoyongaların zikzak ve koltuk kenarlı geometriler için köşelerde atomlar konumlarını değiştirerek farklı bir bağlanma özelliği göstererek minimum enerjiye sistemin gitmesine neden olmuştur. Bu tür oluşumlar fosfor atomunun az olduğu nanoyongalarda asimetrik formda olduğu için yongaların başlangıç şekillenimlerinden farklı şekillenimler ortaya çıkmıştır. Nanoyongayı oluşturan atom sayısı 50 P civarında veya daha büyük ise yongalar geometric şekillenimlerini korumukta yanlızca köşelerdeki bir kaç P atomu yeni bir şekillenim kazanmaktadır. Yalızca β- fosforen nanoyongaların için coronene yada hekzagonal form için 26 atom içeren yonga iki parçaya ayrılmıştır. Hesaplamalarımız sonucunda saf haldeki nanoyongaların hem ısısal hem de titreşimsel kararsızlığa sahip olduğu bulunmuş dolayısıyla bu yongaların köşe etkilerinden gelen etkileri ortadan kaldırmak için pasivize edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.1 PBE kullanılarak hesaplanan farklı türde ki saf fosforen yongaların optimize edilmiş değerleri : β-PNF; oluşum enerjisi E_f (meV/P atom); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV); α-PNF için ; oluşum enerjisi E_f (P atom başına meV/); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV). Burada t-ac/18P koltuk kenarlı köşeleri temsil etmektedir.

	β-PNF			α-PNF		
Type	E_f	E_c	E_{H-L}	E_f	E_c	E_{H-L}
t-ac/18P	185	-3.38	2.13	319	-3.20	0.72
t-ac/36P	145	-3.31	0.38	227	-3.38	0.44
t-ac/60P	174	-3.39	0.92	202	-3.40	0.48
t-zz/13P	373	-3.20	0.65	310	-3.30	0.30
t-zz/22P	310	-3.26	0.12	343	-3.20	0.25
t-zz/33P	276	-3.22	0.11	271	-3.34	0.11
t-zz/46P	254	-3.26	0.07	260	-3.35	0.25
t-zz/61P	236	-3.22	0.81	244	-3.36	0.11
t-zz/78P	219	-3.26	0.56	228	-3.38	0.11
c-ac/26P	350	-3.22	0.62	242	-3.35	0.93
c-ac/42P	236	-3.13	2.23	260	-3.37	0.23
c-ac/84P	312	-3.26	1.86	192	-3.39	1.01
c-ac/114P	265	-3.30	1.85	165	-3.42	1.00

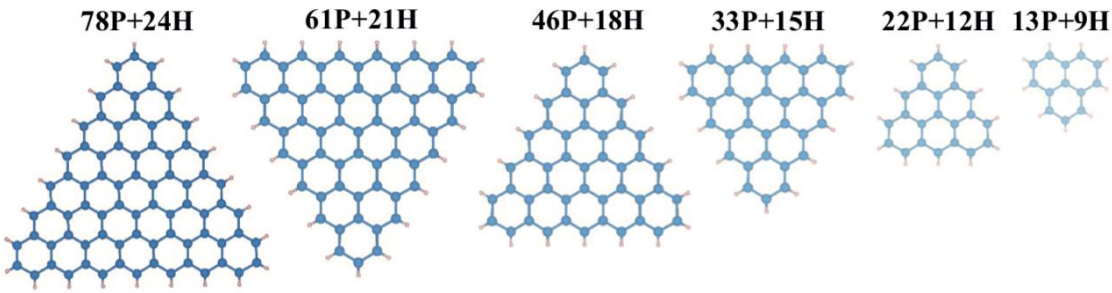
c-zz/16P	371	-3.20	0.43	373	-3.23	1.39
c-zz/24P	302	-3.27	0.55	327	-3.25	0.50
c-zz/54P	303	-3.23	0.10	257	-3.32	0.23
c-zz/96P	154	-3.32	1.62	223	-3.38	0.42
p-ac/24P	341	-3.23	1.89	326	-3.28	0.03
p-ac/36P	213	-3.15	2.09	292	-3.31	0.86
p-ac/48P	304	-3.26	2.03	232	-3.37	0.74
p-ac/72P	379	-3.19	1.86	249	-3.38	0.74
p-zz/16P	409	-3.19	1.10	252	-3.11	0.78
p-zz/22P	478	-3.09	1.35	289	-3.32	0.67
p-zz/28P	290	-3.14	1.04	338	-3.26	0.99
p-zz/30P	333	-3.23	1.02	262	-3.34	0.18
p-zz/46P	212	-3.27	0.77	250	-3.36	0.48

4.2.4. Hidrojenle Passivize edilmiş Fosforen Nanoyongalar

Fosforen yongaların elde edildiğinde saf haldeki yongaların köşelerdeki atomların passivize edilmesi gerekmektedir. Köşelerin passivize edilmesi için farklı atom veya molekül grupları kullanılmaktadır ancak biz proje kapsamında sıkça kullanılan H ile pasivize etmeyi tercih ettik.

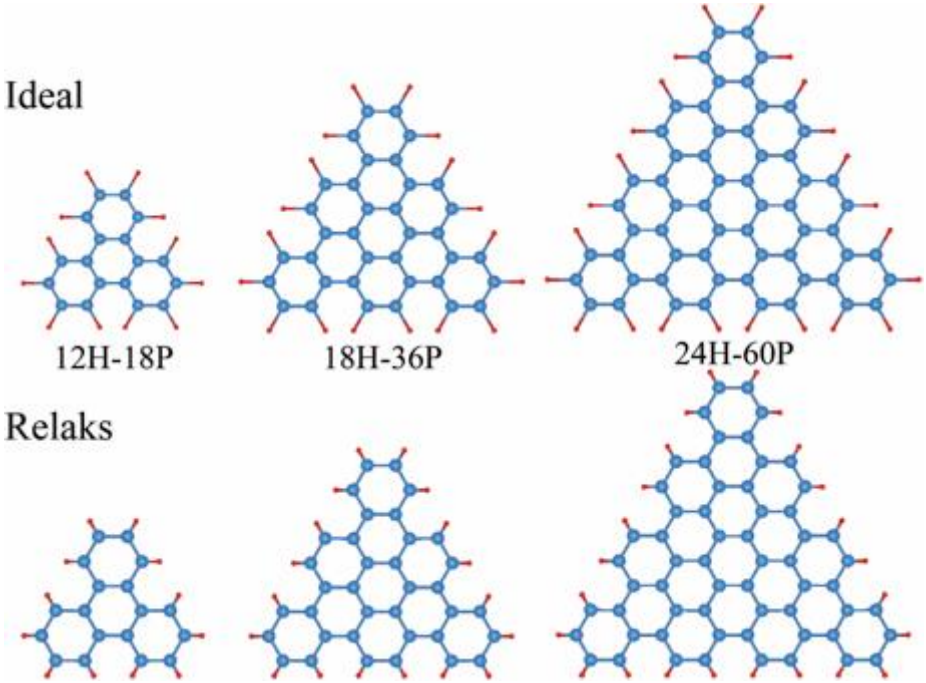
Mavi veya β fosforen yongalar

Yapısal bozulmaların üstesinden gelebilmek için yongaların kenarlardaki koordinasyon sayısının artırılması gerekmektedir. Bu işlemi yapmak için kullanılan standart yöntemlerden biri bu kenarlarda ki atomlara hidrojen bağlamaktır. Hidrojen ile doymamış bağları doyurulmuş yongalar için bir önceki kısımda incelendiği gibi yapısal özellikleri ele alınmıştır. Şekil 4.16'den görüldüğü gibi Hidrojen atomu ile pasivize edilen zikzak kenarlı yongalarda yapısal bozulmalar ortadan kaybolmuştur, çünkü kenarda bağı eksik olan fosfor atomları hidrojen ile doyurulmuştur. Fosfor-hidrojen bağ uzunluğu 1.44 Å'dur. Hidrojenle doyurulma durumunda bu yongaların ferromanyetik özelliklerinin ortadan kalktığı hepsinin manyetik olmayan taban duruma sahip oldukları bulunmuştur.



Şekil 4. 16 Üçgen şekilli zikzak kenarlı farklı boyutlardaki kenar atomları hidrojen atomu ile pasivize edilmiş mavi fosforen yongalarının (t-zz) ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.

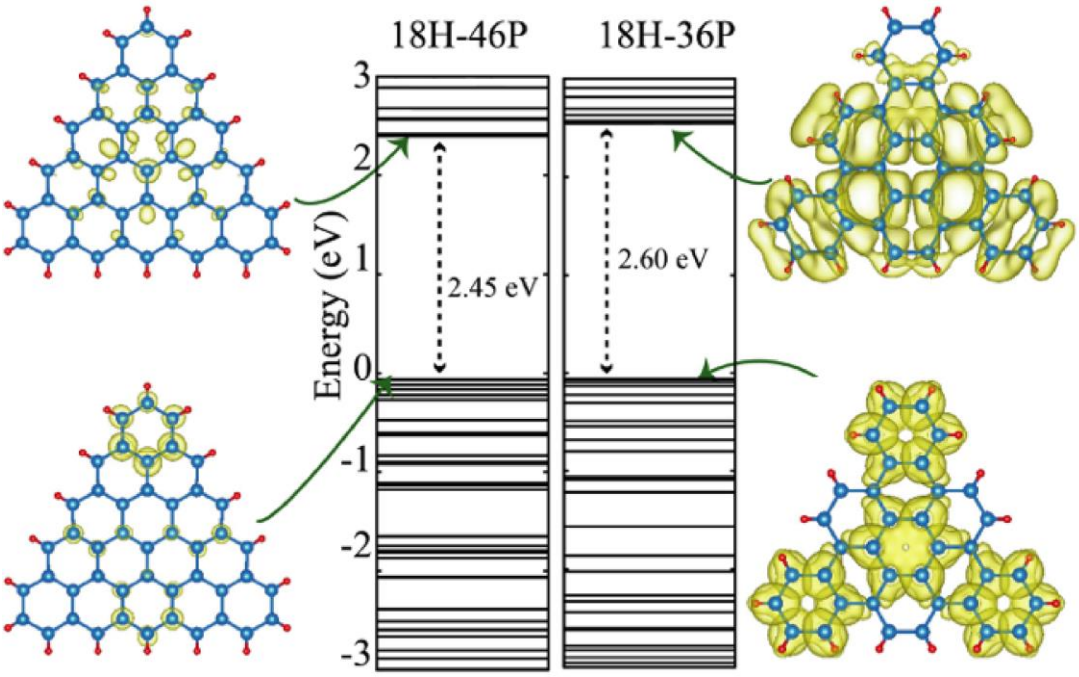
Zikzak kenarlı yapıların hidrojenle pasivasyonu sonucu yapısal özelliklerini korumasına karşın manyetik özelliklerinin değiştiğinin anlaşılmasından sonra, bu gruba ait koltuk kenarlı yapılarında hidrojenle pasifizasyonu ele alınmıştır. Hesaplamalar sonucunda bu yapılarında Şekil 4.17'de görüldüğü gibi başlangıç geometrik şekillerini koruduğu bulunmuştur.



Şekil 4. 17 Üçgen şekilli koltuk kenarlı farklı boyutlardaki kenar atomları hidrojen atomu ile pasivize edilmiş mavi fosforen yongalarının (t-ac) ideal (üstteki) ve relaksiyon (alttaki) sonrası yapıları verilmiştir.

Yapısal değişimin olmamasına rağmen, 36 atomlu nötr mavi fosforen yongası hariç feromanyetik özellik göstermeyen koltukkenarlı yongaların hidrojenlenmiş hallerinin hepsi manyetik değildir. Hem zikzak kenarlı hemde koltukkenarlı yongaların kenar atomlarının hidrojenlenmesi sonucunda HOMO-LUMO enerji aralığı oldukça artmıştır. Hidrojenlendikten sonra yongaların HOMO-LUMO enerji aralığı ~3.0 eV ile ~2.3 eV arasında değişim göstermektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere HOMO-LUMO aralığı kenar atomlarına çok fazla bağımlılık göstermektedir. 3 bağ yapması gereken fosfor atomu hidrojen ile eksik bağlarını doyurması sonucunda elektronik yapıdaki değişim genel olarak kuantum sınırlama

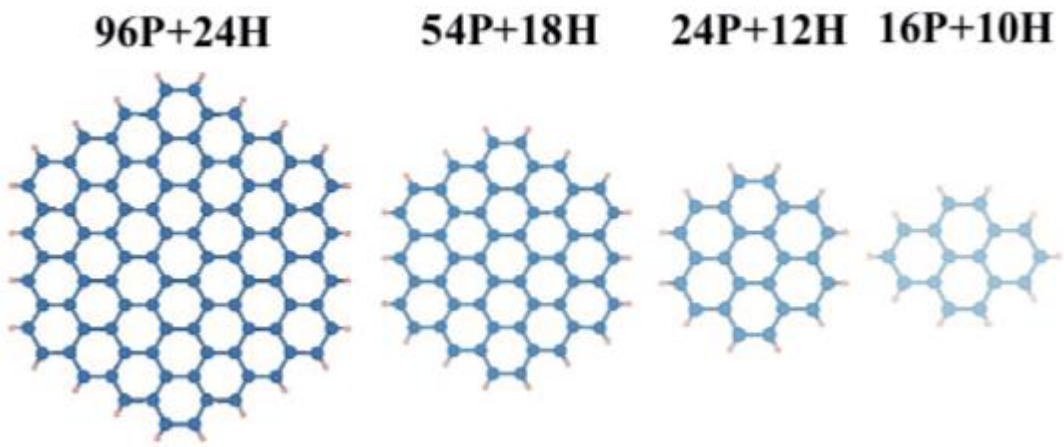
(quantum confinement) etkisi ile 1-boyutlu nanoşeritlerde (nanoribbon) olduğu gibi oldukça büyük farklılıklar göstermektedir. Şekil 4.18'de model yongalarımızın hidrojen ile pasifizasyonu sonucunda elektronik yapısının nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 4. 18 Üçgen şekilli zikzak ve koltuk kenarlı 46 ve 36 atomlu fosforen yongaların 18 hidrojen atomu ile kenar atomlarının doyurulması sonucu elde edilen enerji seviyeleri ve HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki ayrıştırılmış yük yoğunlukları (band decomposed charge density) verilmiştir. Yük yoğunlukları için isosurface 0.0002 e^-/ Å olarak alınmıştır.

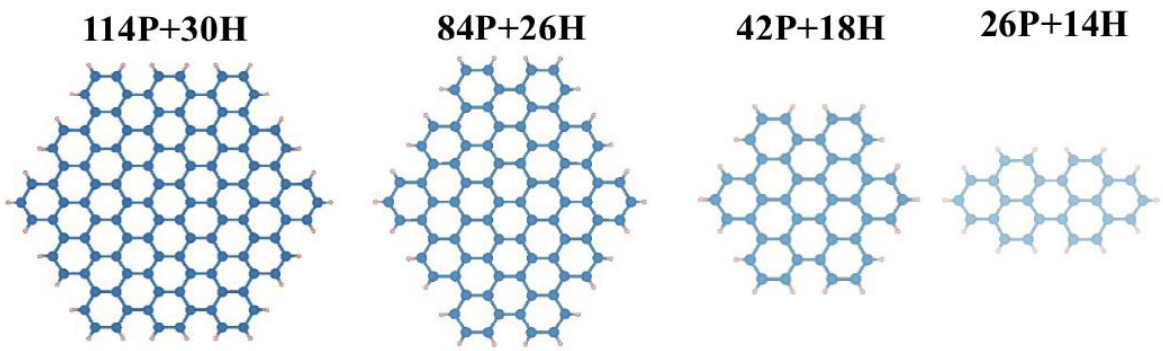
Hidrojenlenmiş üçgen şeklindeki yongaların geniş HOMO-LUMO aralığına asıl katkı fosfor atomunun 3pz orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Zikzak kenarlı üçgen şekilli yongalarda HOMO seviyesi en yukarıdaki hekzagondan kaynaklanmaktayken, LUMO seviyesi içerideki hekzagonu oluşturan fosfor atomlarından kaynaklanmaktadır. Koltukkenarlı yongada ise bu durum oldukça farklı özellik gösterip hem HOMO- hem de LUMO seviyesine asıl katkılar yonga içindeki fosfor atomlarının geneline bağlı olarak değişim göstermiştir (Bkz. Şekil 4. 18).

Birinci gruba ait üçgen yongaların incelenmesinden sonra, aynı alt yapıya sahip fakat geometrik şekillenimi farklı olan ikinci grup olarak ele alacağımız hekzagonal yongaların özelliklerinin incelenmesine başlanmıştır. Bu yongalardan zikzak köşelere sahip yongalar için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik şekillenimler Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi yapıda herhangi bir bozulma ve yeniden oluşum meydana gelmemiştir.



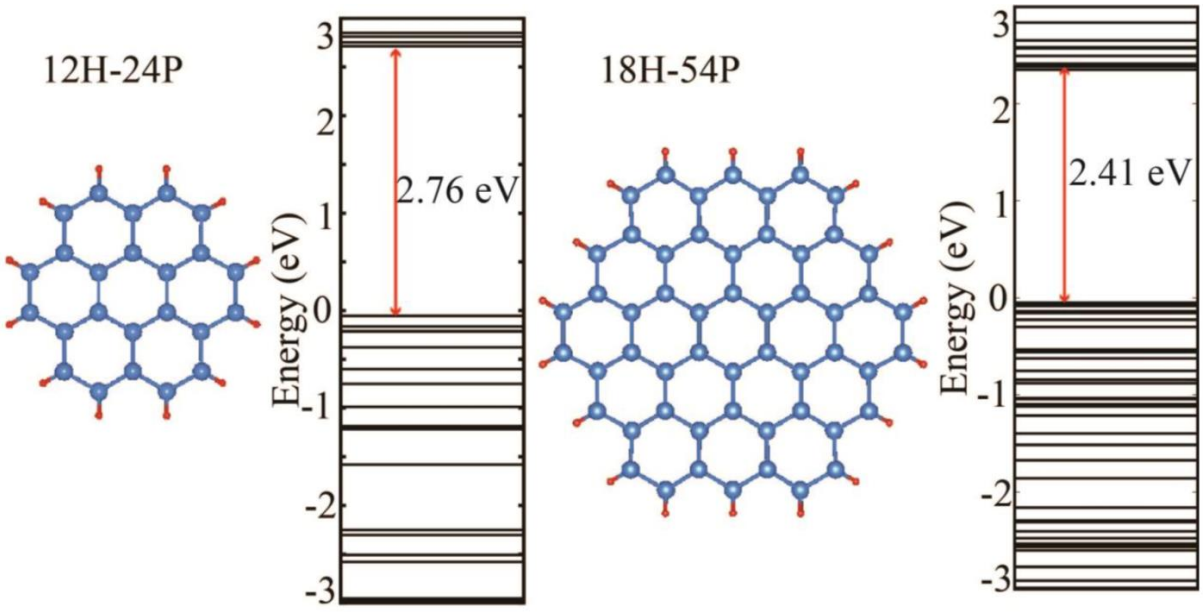
Şekil 4.19. Hidrojenle pasivize edilmiş zikzak kenarlı hekzagonal veya corenen formundaki farklı mavi fosforen yongaların geometri optimizasyonu sonucu elde edilen yapılarının gösterimi.

Benzer hesaplamalar koltuk kenarlı yongalar için yapıldığında sistemin taban durumunun manyetik olmadığı bulunmuş ve geometrilerin bozulmadığı bulunmuştur (Bkz. Şekil 4.20).



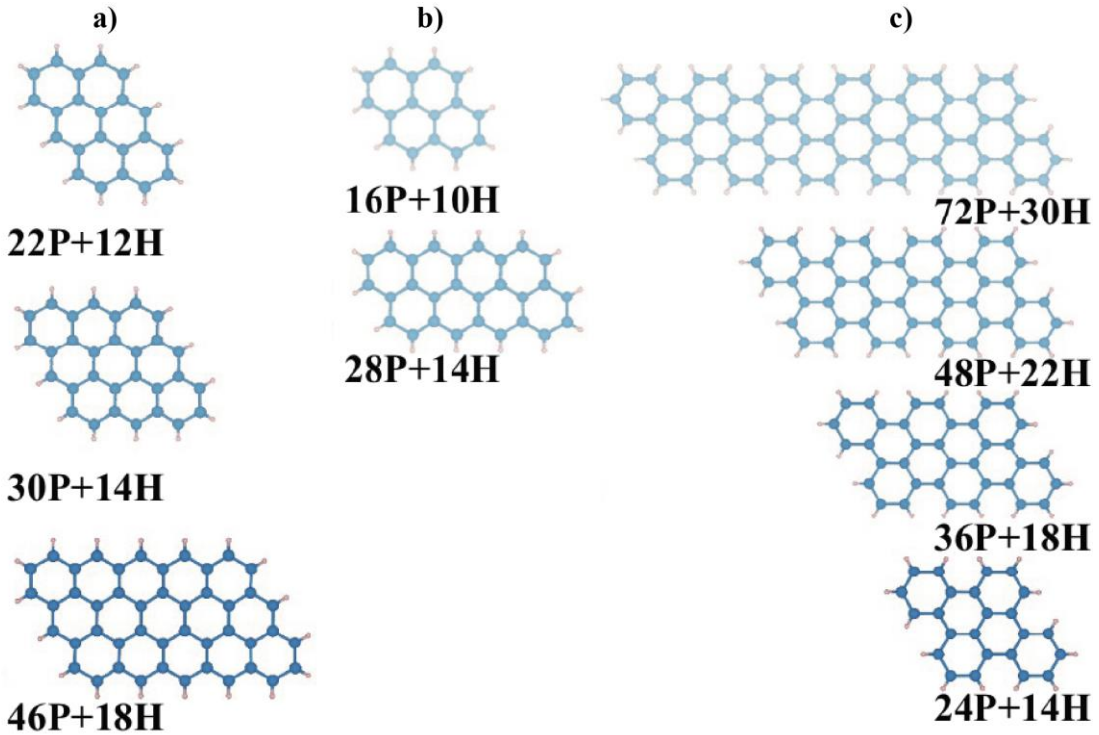
Şekil 4.20 Hidrojenle pasivize edilmiş koltuk kenarlı hekzagonal veya corenen formundaki farklı mavi fosforen yongaların geometri optimizasyonu sonucu elde edilen yapılarının gösterimi.

Üçgen yongalarda olduğu gibi zikzak kenarlı yongaların HOMO-LUMO enerji aralığı hidrojenlenme sonucunda kuantum sınırlama etkisi neticesinde artış göstermiştir. Şekil 4.21'den görüldüğü gibi boyut arttikça enerji aralığı küçülmektedir.



Şekil 4. 21 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı bazı mavi fosfor yongaların hidrojen ile pasivize edildikten sonraki geometrileri ve bunlara karşılık gelen enerji düzeylerin gösterimi.

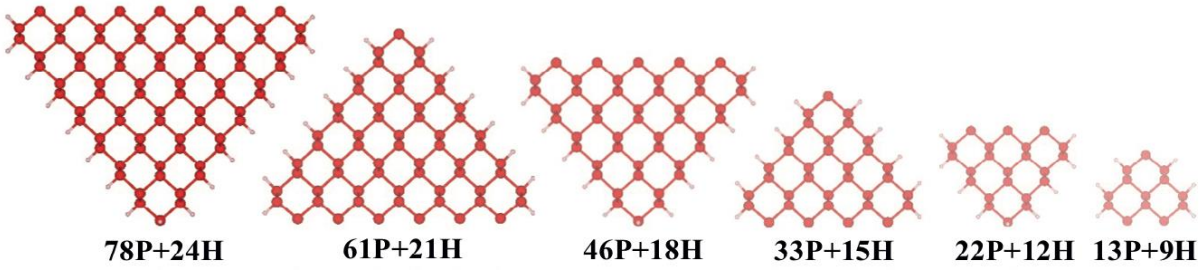
Paralel kenarlı mavi fosforen yongalar incelendiğinde saf halde geometrik olarak değişime sahip küçük yongaların geometrik şekillenimleri korunduğu ve daha simetrik davranış sergiledikleri bulunmuştur.



Şekil 4. 22 Hidrojenle pasivize edilmiş paralelkenar mavi fosforen yongların gösterimi.

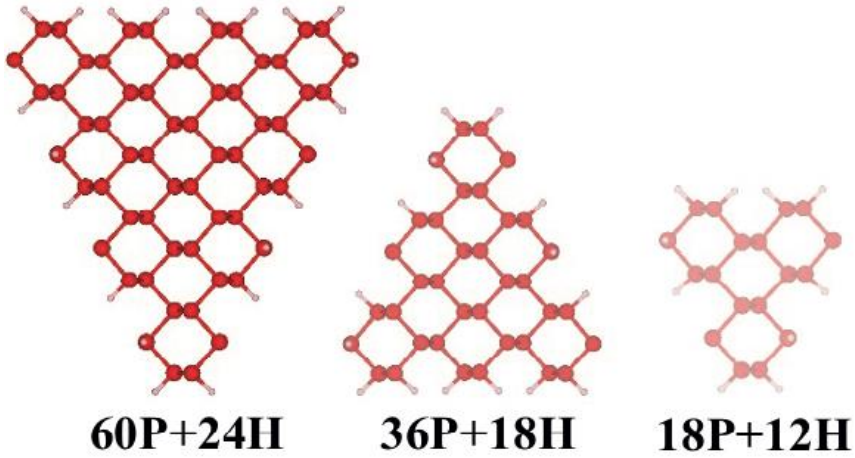
Siyah veya α-fosforen yongalar

Hidrojenle pasivize edilmiş β-fosforen yongaların geometrilerinin belirlenmesinden sonra α-fosoferen yongaların köşe etkilerini ortadan kaldırmak ve kuantum sınırlama etkilerini etkin bir şekilde görmek için yongalar hidrojenle pasivize edilmiştir. İlk yonga çeşidimiz üçgen şekilli zikzak kenarlı siyah yongalardır.



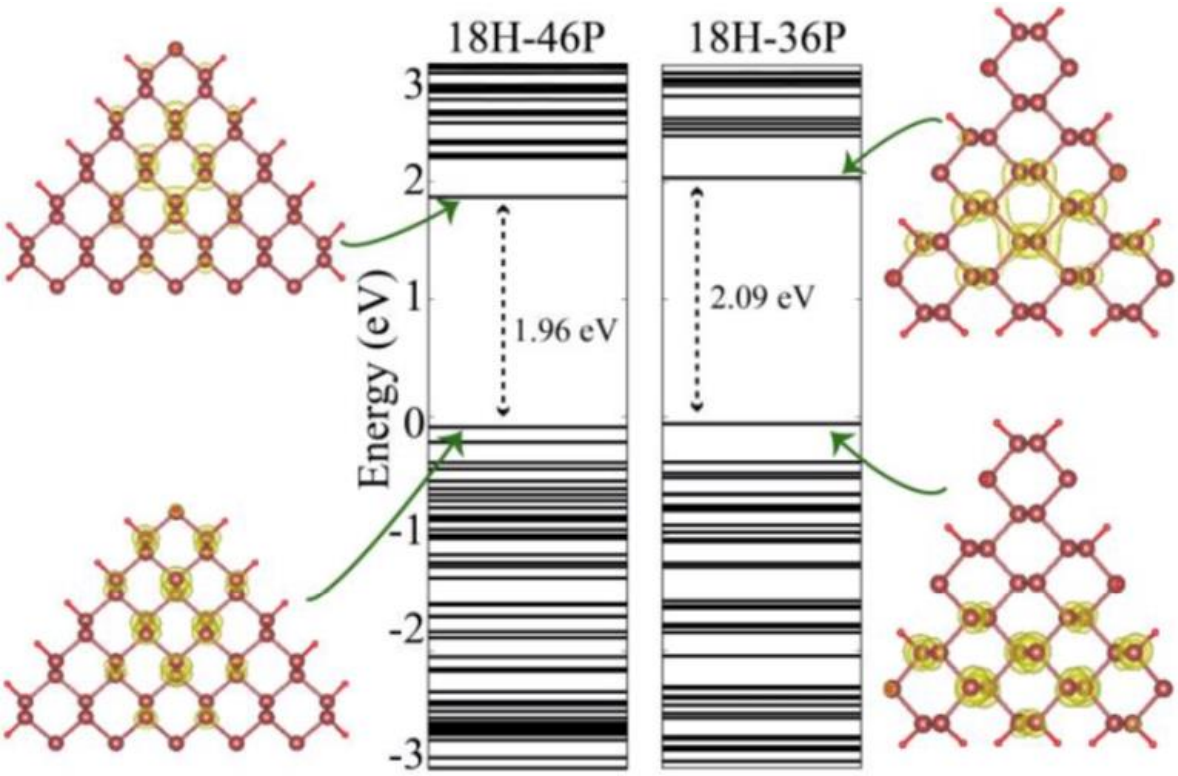
Şekil 4. 23 Hidrojen ile pasivize edilmiş zigzak kenarlı üçgen yongaların gösterimi.

Şekil 4.23'den görüldüğü gibi üçgensel görünüm küçük yongalar için bile korunmaktadır. Kenar etkisini ortaya çıkarmak için ikinci olarak koltuk kenarlı siyah fosforen yongalar ele alınmıştır (Bkz. Şekil 4.24).



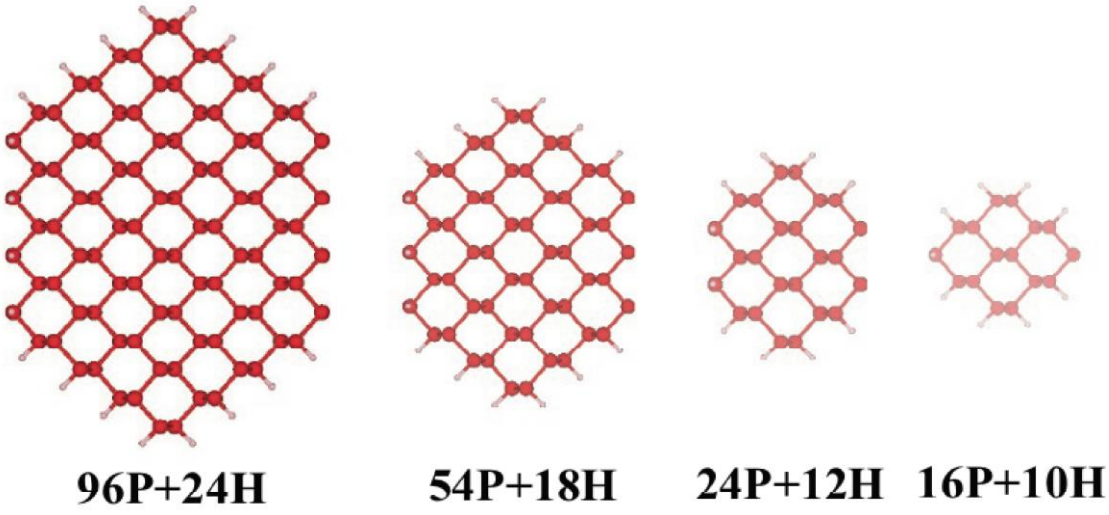
Şekil 4.24 Hidrojen ile pasivize edilmiş koltuk kenarlı yongaların gösterimi.

Hidrojen ile pasivize edilmiş yongalar manyetik özelliklerini kaybetmişlerdir. P-H bağ uzunluğu 1.44 Å olmuştur. Nötr duruma göre yapılar daha kararlı olmuş ve HOMO-LUMO enerji aralığı genişlemiştir. Bu kısımda seçilen model yongaların elektronik yapısı incelendiğinde, her iki yapınında HOMO seviyelerinin lokal bir bögenin katkısı olduğu gözlenmektedir. Her ikisinin de doğrudan bir HOMO- LUMO aralığına sahip olduğu bulunmuştur.



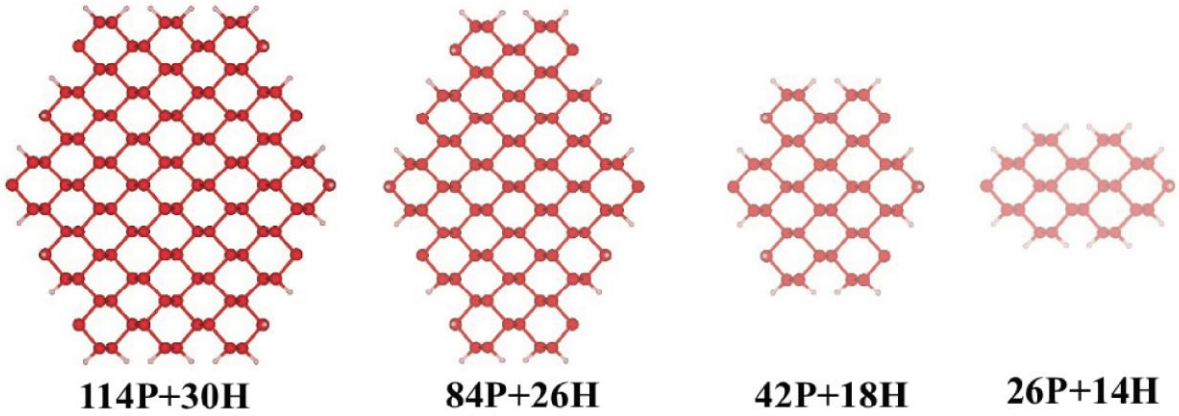
Şekil 4.25 Hidrojen ile pasivize edilmiş zikzak ve koltuk kenarlı üçgen şekilli yongalar ve özel olarak seçilmiş olan yongaların elektronik yapısı ile beraber HOMO-LUMO enerji seviyelerindeki ayrıştırılmış yük yoğunlukları (band decomposed charge density) verilmiştir. Yük yoğunlukları için isosurface 0.0002 e-/ Å alınmıştır.

Hekzagonal veya corenen formunda zikzak kenarlı yongalar incelendiğinde, atom sayısı arttıkça bağ uzunluğu tek tabakalı siyah fosforen yongaların bağ uzunluğuna yaklaşmaktadır.



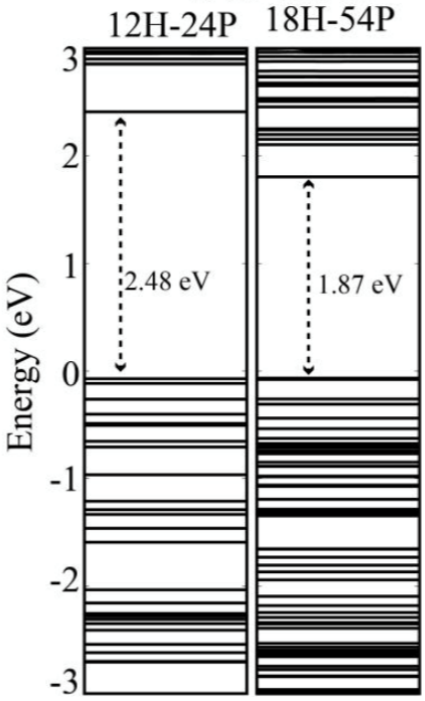
Şekil 4. 26 Hidrojen ile pasivize edilmiş zikzak kenarlı hekzagonal yongaların gösterimi.

Koltuk kenarlı yongalar incelendiğinde, köşlerde ki bazı hidrojen atomlarının x-y düzleminin dışına doğru hareket ettiği bulunmuştur.



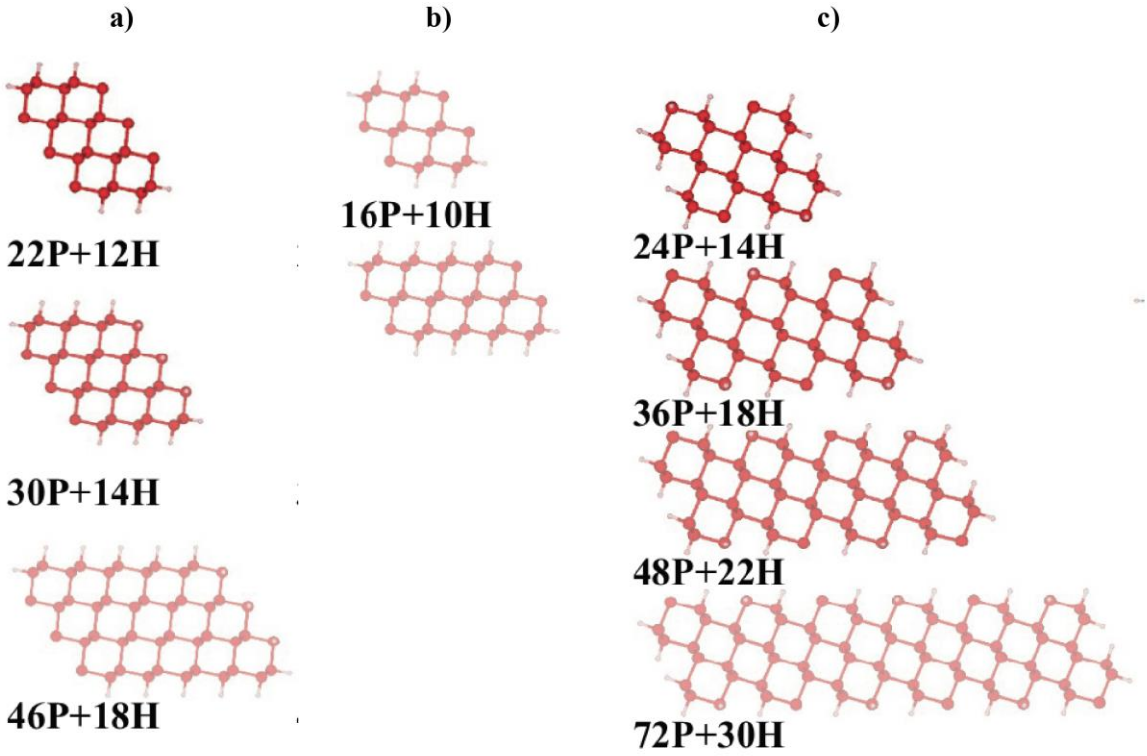
Şekil 4.27 Hidrojen ile pasivize edilmiş koltuk kenarlı hekzagonal yongaların gösterimi.

Hidrojen ile pasivize işlemi sonucunda paralelkenarlı küçük nanoyongaların geometrisinde doymamış bağlardan dolayı ortaya çıkan manyetik taban durum ortadan kalktığı bulunmuştur.



Şekil 4.28 Hekzagonal şekilli zikzak kenarlı ve hidrojen ile pasivize edilmiş yongaların elektronik düzeylerinin gösterimi.

Şekil 4.28'den görüldüğü üzere hidrojenle pasivize edilmiş 12H-24P ve 18H-54P yapılar manyetik olmayan ve 1.5 eV den büyük doğrudan HOMO-LUMO aralığına sahiptirler.



Şekil 4.29 Paralelkenar şekilli zikzak kenarlı ve hidrojen ile pasivize edilmiş farklı boyutlardaki siyah fosforen yongalarının geometri optimizasyonu sonrası elde edilen yapılar verilmiştir.

Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi geometri optimizasyonlar sonucunda nanoyongalar yapısal kararlılıklarını korumuşlardır. Çizelge 2'de yukarıda bahsedilen α- ve β-PNFH yongaların HOMO-LUMO aralığı, oluşum enerjisi ve kohezif enerjileri verilmiştir. Farklı β-PNFH için ortalama P-P mesafesi ve P-H bağları daha düzenli ve $d_{P\text{-}P}$=2.25-2.26 Å ve $d_{P\text{-}H}$=1.44 Å olarak hesaplanmıştır. α-fosforen nanoyongalarda ortalama P-H bağ uzunlukları aynı değerde iken, ortalama P-P bağ uzunlukuları daha küçük ve $\bar{d}_{P-P} = 2.23$ Å olarak bulunmuştur. Yongalardan pasivize edilen Hidrojen atomlarına $\rho_E \sim -1.34\, e$ kadarlık bir yük geçişi olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni hidrojen atomu fosfor atomundan daha elektronegatiftir. Böylece bir alıcı malzeme gibi köşelerdeki fosfor atomlarından hidrojenler yük almaktadır. Hidrojen ile α- ve β-PNF'lerin pasifizasyonu nanoyongaların yük dağılımının farklı olmasına neden olmaktadır. Bu durum dış bir elektrik alan ile yongaların özelliklerinin değiştirilebileceğini göstermektedir.

Şekil 4.30' da farklı şekillerde, boyutlarda ve kenar özelliklere sahip α- ve β-PNFH nanoyongaların genel davranışı ve özelliklerinin gösterdiği eğilim detaylıca gösterilmiştir. İlk olarak tüm yongalar için fosfor atom sayısının artmasıyla birlikte, E_c, kohezife enerji değerleri artmaktadır. α- ve β-fosforen yapılarının iki boyutlu hallerinin kohezife enerjileri -3.49 ve 3.45 eV olarak bulunmuştu. Eğer nanoyongalarda ki P atom sayısı yeteri kadar artarsa kohezife enerji değerleri iki boyutlu değerlere yakınsayacaktır. Bunun neticesinde yongalardaki atom

sayısı artmasıyla kohezife enerji değerleride artacaktır. Ancak, büyük nanoyongaların kararlılığı sıcaklığa bağımlılık göstermektedir. Yapmış olduğumuz MD hesapları saf halde ki yongaların sıcaklıkla kararsız hale geçtiğini, ancak hidrojenle pasivize işlemi sonucunda ise yapıda oda sıcaklığında herhangi bir bozulma olmadığı bulunmuştur. Ayrıca yapılan normal mod analizi bize bu yongaların titreşim modlarından hiç birinde negatiflik yani imajinerlik olmadığını göstermiştir. P-H stretching modların 68 THz mertebesinde olduğu P-P stretching, bending modların ise 1THz ile 23 THz mertebesinde olduğu bulunmuştur. Her iki faz içinde titreşim mod değerleri atom sayısına ve geometriye değişimler göstermektedir. Ancak hidrojen ile pasivize edilmediği durumlarda negative modlar karşımıza çıkmakta nanoyongalar yapısal kararsızlık içermektedir.

Çizelge 2 ve Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi zikzak köşeli nanoyongaların kohezife enerjisi koltuk kenarlı olanlara göre daha fazladır. Zikzak köşeli α-PNFH'lerin kohezif enerjileri bir durum hariç benzer formdaki yongalardan büyüktür. Genel olarak, verilen n_P değerleri için korenen yada hekzagonal nanoyongalar en yüksek kohezife enerjiye sahiptir ve kohezif enerjiler $E_c(p) > E_c(t) > E_c(c)$ şeklinde bir enerji dizilimine sahiptirler. Böylece korenen şekilli yongalar enerjetik olarak en favori ve köşe geometrisine sahiptirler. Dikkate değer bir nokta ise α- ve β-fosforen yongalar arasında genel olarak P atom sayısının artışı ile birlikte ciddi bir farkların oluşmadığıdır. Benzer bir durum iki boyutlu α- ve β-fosforen yapılarında da mevcuttur. Bu durum bize bu iki faz arasında ki enerji bariyeri çok yüksek değilse belirli sıcaklık etkisi altında yapısal faz geçişinin gerçekleşebileceğini göstermektedir. Öte yandan tüm nanoyongalar için oluşum enerjileri pozitiftir. Bunun anlamı nanoyongaların 2D fosforen yapılarından ve H_2 molekülünden kendiliğinden oluşamayacağıdır. Oluşum enerjilerine bakıldığında genel eğilim fosfor atom sayısı artmasıyla birlikte H-pasivize yongaların oluşumunun daha az olası olduğu yönündedir. Bunlara ek olarak elde etmiş olduğumuz veriler bize koltuk kenarlı korenen β-fosforen yongaların n_P değerinin artmasıyla enerjetik olarak en düşük olasılığa sahip olduğunu göstermektedir.

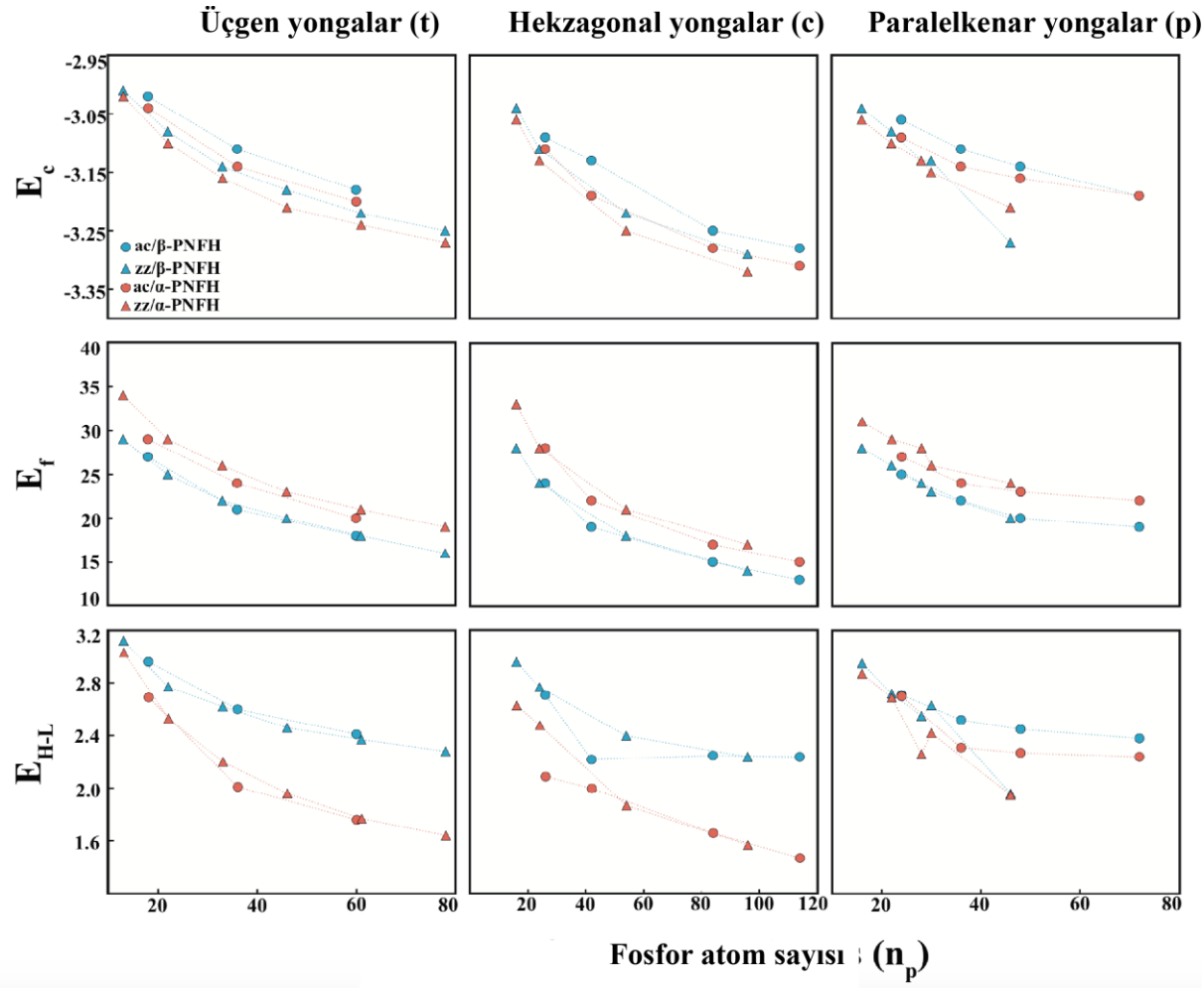
Hidrojenle pasivize edilmiş yongların elektronik özellikleri incelendiğinde, E_{H-L}, HOMO-LUMO enerji aralığının n_P değerinin artmasıyla azaladığı bulunmuştur. Bu durum kuantum sınırlamalardan dolayı düşük yongalar için enerji aralığının artması durumuyla uyumludur. Küçük fosforen nanoyongalar, yani $n_P \sim 15$, üçgen şekilli α- ve β-fosforen yongalar için $E_{H-L} \approx 3.1\ eV$ olarak bulunmuştur. E_{H-L} değerlerinin büyük olması bu yongaların kimyasal olarak rijit olduğunun bir göstergesidir. Ancak n_P değerlerinin artmasıyla bu geniş enerji aralığı azalmakta β-fosforen yongaların davranışı α- fosforen yongalardan farklı olmaktadır. Örneğin, α- fosforen nanoyongaların enerji aralığı β-fosforen yongalardan daha küçük değerler

almaktadır. Bu fark atom sayısı arttıkça 1.0 eV civarına yaklaşmaktadır. Benzer bir eğilim coronen türü yongalarda da mevcuttur.

Çizelge 4.2 PBE kullanılarak hesaplanan farklı türde ki hidrojen ile pasivize edilmiş fosforen yongaların optimize edilmiş değerleri : β-PNF; oluşum enerjisi E_f (meV/P atom); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV); α-PNF için ; oluşum enerjisi E_f (P atom başına meV/); kohezife enerji E_c (eV/P atom); HOMO-LUMO aralığı E_{H-L} (eV). Burada t-ac/18P koltuk kenarlı köşeleri temsil etmektedir.

	β-PNFH			α-PNFH		
Type	E_f	E_c	E_{H-L}	E_f	E_c	E_{H-L}
t-ac/18P +12H	27	-3.02	2.96	29	-3.04	2.69
t-ac/36P +18H	21	-3.11	2.60	24	-3.14	2.01
t-ac/60P +24H	18	-3.18	2.41	20	-3.20	1.76
t-zz/13P + 9H	29	-3.01	3.12	34	-3.02	3.03
t-zz/22P +12H	25	-3.08	2.77	29	-3.10	2.53
t-zz/33P +15H	22	-3.14	2.62	26	-3.16	2.20
t-zz/46P +18H	20	-3.18	2.46	23	-3.21	1.96
t-zz/61P +21H	18	-3.22	2.37	21	-3.24	1.77
t-zz/78P +24H	16	-3.25	2.28	19	-3.27	1.64
c-ac/26P +14H	24	-3.09	2.71	28	-3.11	2.09
c-ac/42P +18H	19	-3.13	2.22	22	-3.19	2.00
c-ac/84P +26H	15	-3.25	2.25	17	-3.28	1.66
c-ac/114P+30H	13	-3.28	2.24	15	-3.31	1.47
c-zz/16P +10H	28	-3.04	2.96	33	-3.06	2.63
c-zz/24P +12H	24	-3.11	2.77	28	-3.13	2.48
c-zz/54P +18H	18	-3.22	2.40	21	-3.25	1.87
c-zz/96P +24H	14	-3.29	2.24	17	-3.32	1.57
p-ac/24P +14H	25	-3.06	2.71	27	-3.09	2.70
p-ac/36P +18H	22	-3.11	2.52	24	-3.14	2.31
p-ac/48P +22H	20	-3.14	2.45	23	-3.16	2.27
p-ac/72P +30H	19	-3.19	2.38	22	-3.19	2.24
p-zz/16P +10H	28	-3.04	2.95	31	-3.06	2.87
p-zz/22P +12H	26	-3.08	2.72	29	-3.10	2.69
p-zz/28P +14H	24	-3.13	2.55	28	-3.13	2.26
p-zz/30P +14H	23	-3.13	2.63	26	-3.15	2.42
p-zz/46P +18H	20	-3.27	1.96	24	-3.21	1.95

Genel olarak paralelkenarlı nanoyongaların davranışları üçgen ve coronene türü nanoyonglar ile uyumlu iken, düzgün olmayan geometrik şekillenimleri ve diğerlerine göre daha küçük boyutta olmaları benzer bir eğilimi göstermelerine neden olmaktadır. Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi değerlerin iki boyutlu değerlere yaklaşabilmesi için $n_P > 200$ olması gerekmektedir.



Şekil 4.30 Hidrojen ile pasivize edilmiş fosforen yongaların fosfor atom sayısına göre oluşum, kohezif enerjilerinin ve HOMO-LUMO enerji aralığının fosforen atom sayısına bağlı değişiminin gösterimi.

Küçük nanoyongalarda her bir yonga geometrik şekillenime köşlerinin biçimine ve pasivize edilip edilmemesine göre farklı özellikler göstermektedir. Ancak nanoyongaların boyutları arttıkça yongaların elektronik davranışları iki boyutlu fazlarının davranışlarıyla aynı olmaktadır.

4.3. Yongaların Yüzeyler ile Etkileşmesinin İncelenmesi

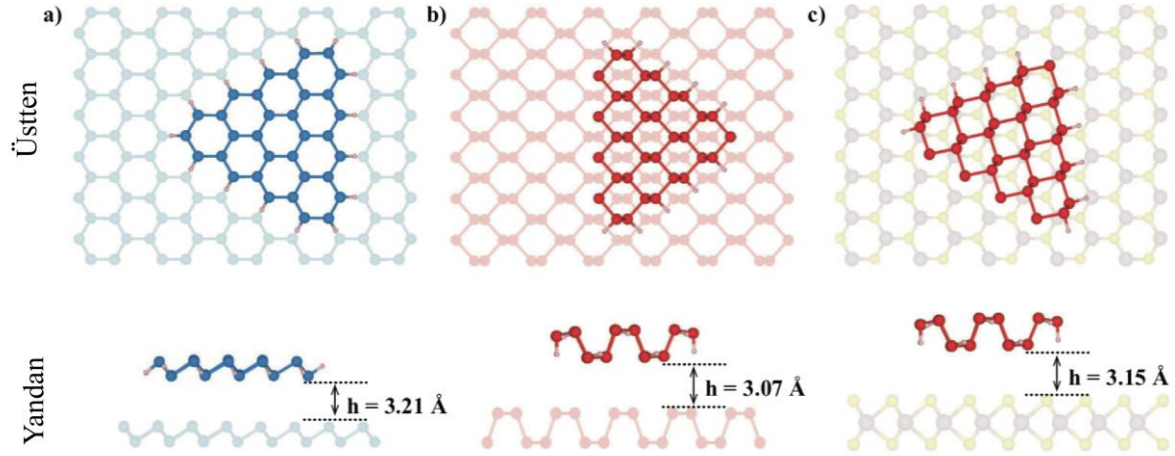
Fosforen yongaların saf ve hidrojen ile pasivize edilmesi sonucu özelliklerinin ortaya çıkarılması neticesinde, olası uygulamalarda bu davranışların kullanılması için farklı yüzeyler ile bu yongaların etkileşmeleri incelenecektir. Projenin bu kısmında proje önerisinde belirtilen iş paketlerine uygun olarak elde edilen yongaların grafen ve MoS_2 gibi yüzeyler ile etkileşmesi ele alınacaktır. Proje kapsamında ayrıca grafen ve MoS_2 yüzeylerinin yanısıra bu yongaların kendilerini oluşturan iki boyutlu yapılarıyla etkileşmelerinin incelenmesine karar verilmiştir. Bu kısımda yongaların yüzeyle etkileşmesi detaylıca ele alınacak elde edilen veriler yardımıyla bir sonraki kısımda dönme dinamikleri incelenecektir.

4.3.1. Hesaplama Yöntemi

Bu incelemelerdeki nümerik hesaplamalar daha önceki kısımlarda olduğu gibi Vienna ab initio simulation (VASP) paket programı kullanarak yapılmıştır. Düzlem dalga bazı için kinetik kesme parametresi değeri her bir sistem için test edilmiş, sistem için en uygun kesme değeri $h^2/2m\ |k+G|^2 \leq E_{kesme}$ olacak şekilde sistemin toplam enerjisinin kesme kinetik enerjisinin arttırılması ile sonuçları etkileyecek kadar artmadığı değer 450 eV olarak belirlenmiştir. Elde edilen zikzak ve koltuk-kenarlı küçük ve orta büyüklükteki yongalar ile yüzeylerin (grafen, MoS_2 ve α- ve β-fosforen) etkileşmeleri için 5x5x1 k-noktaları alınmıştır. Tüm atomik konumlar (ve örgü sabitleri) ve toplam enerji gibi nicelikler, atomik kuvvetleri ve toplam enerjiyi minimize eden eşlenik eğim (conjugate gradient) yöntemi gibi uygun optimize edilmiş algoritmalar kullanılarak hesaplanmıştır. Enerji yakınsıma kriteri olarak birbirini takip eden iki ardışık adım arasındaki enerji 10^{-5} eV ve iyonik relaks boyunca her bir atoma etki eden Hellmann-Feynmann kuvvetlerinin 0.001 eV/Å olması sağlanmıştır. Tüm yapılar için örgü parametreleri, hücre üzerine etkiyen basınç 1 kbar'dan küçük olana kadar yapılar optimize edilmiştir. Tek tabakaların ve yongaların hesaplarında atomların birbiri ile etkileşmeyeceği yani dalga fonksiyonlarının örtüşmeyeceği kadar büyük uzaklıklar 10 Å 'dan fazla seçilmiştir, böylece periyodik görüntüleri ile etkileşim ihmal edilebilmiştir. İncelenen sistemler tabakalar arasında van der Waals etkileşimi içerdiği için, hesaplamalara Grimme tarafından geliştirilen ve VASP programında var olan van der Waals (vdW) etkisi terimi eklenmiştir.

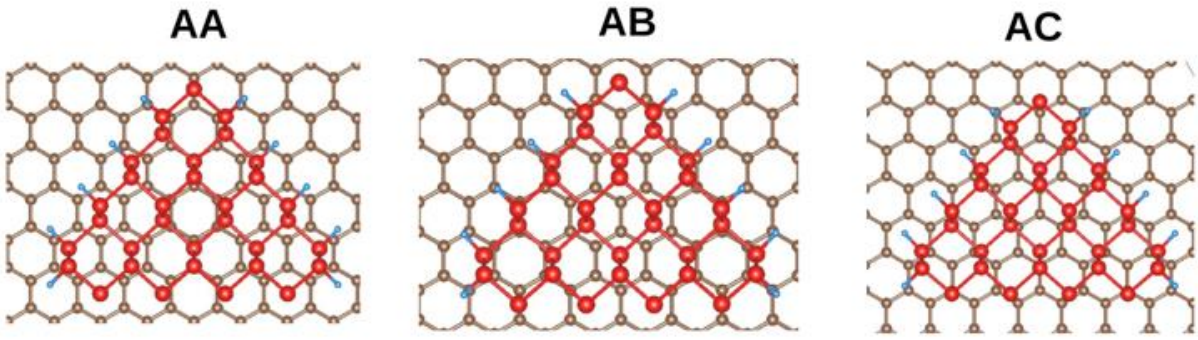
4.3.2. Grafen, α- ve β-P ve MoS_2 Yüzeyi ile Etkileşme

Genel olarak nanoyongalar yüzeyler üzerinde bulunacağından, nanoyongalar ile yüzeyler arasında ki etkileşmelerin doğasının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu koşul altında nanoyongaların elektronik özellikleri yüzeye göre spesifik özellik gösterecektir. Yüzey ile nanoyongalar arasında ki etkileşmeyi anlabilmek için, grafen, α- ve β-fosforen ve MoS_2 gibi farklı yüzeyler ile bu yüzeyler üzerine yerleştirilen spesifik ya da model yongaların etkileşmesi incelenecektir. Bu işlemin sonucunda yonga+yüzey sisteminin minimum enerjili denge konfigürasyonunu elde etmiş olacağız. Nanoyongalar yüzey üzerinde farklı yüksekliklerde ve farklı konumlarda bulunabilirler bu nedenle hangi konumun ve yüzeyle olan mesafe yapısal optimizasyon sonucunda bulunacaktır. Şekil 4.31'den görüldüğü gibi yüzeyler üzerinde nanoyongaların bulunabileceği AA, AB ve AC olarak adlandırdığımız konumlar tanımlanmış ve bu konumlar kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 4. 31 Farklı tek tabaka yüzeyler üzerinde üçgen geometriye sahip fosforen yongaların geometrisinin üstten ve yandan görünümü. a) İki boyutlu mavi fosforen (β-P) üzerine üçgen geometrili zikzak köşeli mavi fosforen yongasının AA diziliminin gösterimi. b) siyah fosferen (α-P) üçgen yonganın iki boyutlu tek tabaka α-P üzerinde AB diziliminin gösterimi. c) siyah fosferen (α-P) üçgen yonganın iki boyutlu tek tabaka MoS2 yüzeyi üzerinde AC diziliminin gösterimi. h yüzey ile nanoyonga arasında ki minimum mesafeyi göstermektedir.

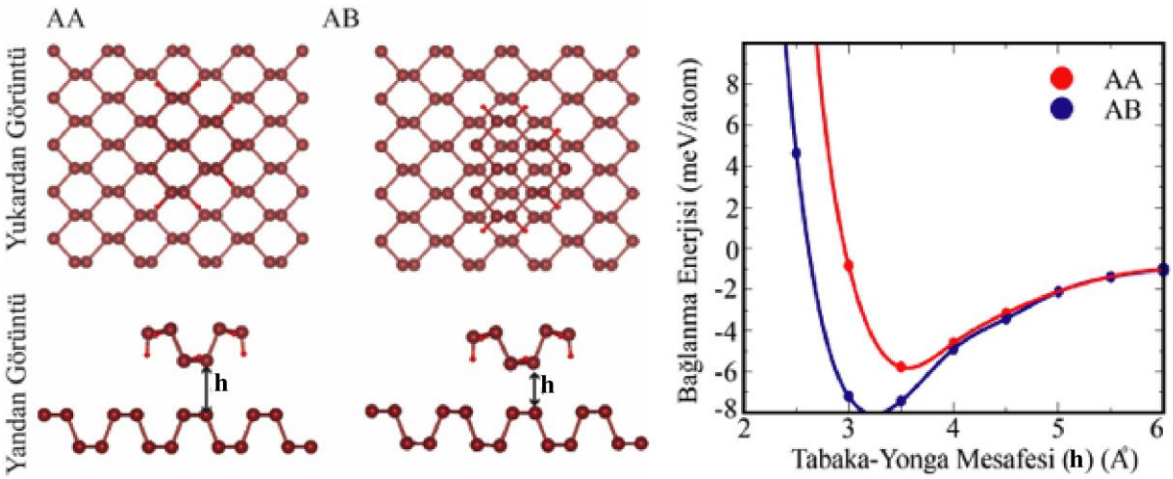
Örneğin Şekil 4.23'de ve Şekil 4.31 b ve c'de gösterilen hidrojenle pasive edilmiş üçgen şekilli zikzak siyah fosforen 33 fosfor ve 15 H atomuna sahip model yonganın grafen üzerinde minimum enerjiye sahip etkileşme bölgeleri belirlenmiştir.



Şekil 4.32 Grafen yüzeyi üzerinde yongaların olası konumlarının gösterimi.

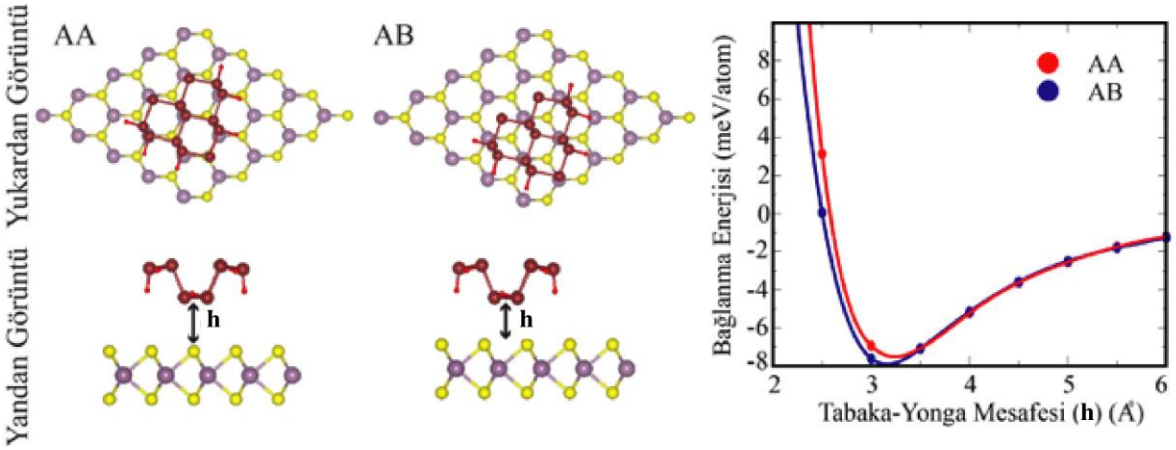
Grafen ile fosforen yonganın etkileşme enerjisini hesaplamak için, Şekil 4.31'de görüldüğü gibi z-ekseni yönünde farklı z mesafelerine sahip AA, AB ve AC konfigürasyonları ele alınmıştır. Yapmış olduğumuz hesaplamalar sonucunda tabakalar arasındaki etkileşmelerden AA konfigürasyonun diğerlerine göre daha minimum etkileşme enerjisine sahip olduğu bulunmuştur. AA konfigürasyonuna ait bağlanma enerjisi -2.571 eV iken, AB ve AC konfigürasyonlarına ait enerji değerleri ise sırasıyla -2.542 ve -2.451 eV dir. Tablo 3'te seçilen model yongalar için elde edilen bağlanma enerjisi (E_b) ve yüzey nanoyonga arasında ki mesafe,h, değerleri farklı yüzeyler için verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü üzere α-PNFH veya β-PNFH nanoyongalarının grafen, α- veya β-fosforen ve MoS_2 yüzeyleri ile etkileşmesi ele alınmıştır. Tüm nanoyongaların köşe etkilerini ortadan kaldırmak için bu kısımda ki

hesaplamalarda yongalar H-pasivize seçilmiştir. Nanoyongaların boyutları 13 P den 36 P atomu içerecek biçimde seçilmiştir. Mesafenin tayinine örnek olması için, α-PNFH'nin tek tabaka α-P üzerinde ki h yüksekliğine bağlı olarak bağlanma enerjisi hesaplanmıştır (Bkz. Şekil 4.33)



Şekil 4.33 α-PNFH'nin tek tabaka α-P üzerinde ki h yüksekliğine bağlı olarak bağlanma enerjisinin değişiminin gösterilmesi.

(4x5) süperhücreli siyah fosforen tabakasının üzerine en küçük ve hidrojenlemiş halde kararlı olan 9H-13P fosforen yongasını AA ve AB istiflemesine göre tabaka-yonga z-mesafesi değiştirilerek elde edilen bağlanma enerji grafiği sistemin AB durumunda atom başına 2.54 meV/atom daha kararlı olduğu bulunmuştur. Tabaka yonga mesafesi (h) AA istiflemesinde 3.50 Å iken, AB istiflemesinde 3.18 Å olarak elde edilmiştir. Bu mesafeler siyah fosforen çift-tabaka için 3.49 ve 3.21 Å olarak literatürde ilk-hesaplamalara dayalı olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda AB-istiflemesi AA-istiflemesine göre 8 meV/atom daha avantajlıdır. Yükseklik ile ilgili diğer bir örnek ise aynı büyüklükte ve şekilde ki yonganın MoS_2 yüzeyi ile arasında ki etkileşmeden kaynaklı h yüksekliğinin bulunmasıdır. Şekil 4.34'den görüldüğü üzere (5x5) MoS_2 tabakası da benzer şekilde alttaş olarak alındığında ki örgü sabitleri (1x1) MoS_2 ile oldukça farklıdır. AA ve AB yapıları şeklinde isimlendirirsek; AB istiflemesi daha avantajlıdır. Ancak AC istiflenmesi incelendiğinde AC değerinin minimum olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.34 α-PNFH'nin tek tabaka MoS2 üzerinde ki h yüksekliğine bağlı olarak bağlanma enerjisinin değişiminin gösterilmesi.

Şekil 4.33 ve 4.34'den görüldüğü gibi, yongaların yüzeyden uzaklığı $\sim 3\,\text{Å}$ civarındadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda dengede nanoyongaların yüzey üzerindeki dizilimi yonga boyutuna ve şekline bağlılık göstermektedir. Tüm α-PNFH'nin α-P yüzeyi üzerinde AB türü dizilimi tercih ettiği bulunmuştur. Ancak α-PNFH'lerin MoS_2 yüzeyi üzerinde AC konfigürasyonuna uygun olarak bağlanmaktadır.

Çizelge 4.3 α-PNFH ve β-PNFH'lerin farklı yüzeyler ile etkileşmesi sonucunda denge yüksekliği, h (Å), ve bağlanma enerjisi E_b (eV)'nin gösterimi.

	β-PNFH				α-PNFH			
Type	Yüzey	Site	h	E_b	Subs.	Site	h	E_b
t-zz/13P+9H	Grap.	AB	3.20	-1.62	Grap.	AB	3.20	-1.45
t-ac/18P+12H	Grap.	AA	3.20	-1.96	Grap.	AA	3.12	-1.86
t-zz/22P+12H	Grap.	AA	3.34	-2.21	Grap.	AA	3.19	-2.02
c-zz/24P+12H	Grap.	AB	3.27	-2.31	Grap.	AA	3.24	-2.20
p-zz/28+14H	Grap.	AA	3.19	-2.58	Grap.	AA	3.31	-2.30
t-zz/33+15H	Grap.	AA	3.18	-2.84	Grap.	AA	3.36	-2.57
t-ac/36+18H	Grap.	AB	3.39	-3.07	Grap.	AA	3.39	-2.91
t-zz/13P+9H	β-P	AB	2.97	-1.15	α-P	AB	3.06	-1.09
t-ac/18P+12H	β-P	AB	3.10	-1.43	α-P	AB	3.02	-1.66
t-zz/22P+12H	β-P	AB	3.00	-1.80	α-P	AB	2.98	-1.89
c-zz/24P+12H	β-P	AA	3.10	-1.76	α-P	AB	2.94	-2.14
p-zz/28+14H	β-P	AA	3.12	-2.04	α-P	AB	2.99	-2.30
t-zz/33+15H	β-P	AA	3.21	-2.43	α-P	AB	3.07	-2.67
t-ac/36+18H	β-P	AA	3.17	-2.53	α-P	AB	2.79	-3.12
c-zz/24P+12H	MoS_2	AA	3.09	-1.97	MoS_2	AC	3.15	-1.72
t-zz/33+15H	MoS_2	AA	3.10	-2.69	MoS_2	AC	3.15	-2.14

Bazı nanoyongaların özellikle $n_P > 13$ olduğunda grafen üzerinde AA dizilimini tercih ettiği bulunmuştur. Bu durum yüzey ile aynı nanoyonganın etkileşmesinde nanoyongaların farklı dizilimleri tercih ettiği bulunmuştur. Bu durumun nedeni yüzeyde ki atomlar ile nanoyongalarda ki atomların etkileşmelerinin farklılık göstermesidir. Hem α-PNFH hem de β-PNFH'ler grafen üzerinde iki boyutlu hallerine göre daha yüksek mesaflerde dengededirler. Ancak bağlanma enerjileri farklı eğilim göstermektedir.

β-PNFH'lerin grafen üzerindeki bağlanma enerjileri β-P ve MoS_2 ile olan bağlanma enerjilerinden daha büyüktür. β-PNFH'ler için bağlanma enerjilerinin $E_b(grafen) > E_b(MoS_2) > E_b(\beta - P)$ biçiminde olduğu bulunmuştur. α-PNFH'lerin $n_P \leq 28$ için $E_b(grafen) > E_b(\alpha - P) > E_b(MoS_2)$ ve $n_P > 28$ için ise $E_b(\alpha - P) > E_b(grafen) > E_b(MoS_2)$ şeklinde olduğu hesaplanmıştır. α-PNFH'lerin MoS_2 yüzeyi üzerinde ki bağlanma enerjileri diğer yüzeylere göre küçük olduğundan bu yüzeye nanoyongalar daha zayıf bağlanmaktadır. Tüm nanoyongalar için fosfor atomu başına bağlanma enerjisi $\approx 100\, meV$ den küçük olduğundan etkileşmeler zayıf van der Waals türüdür. Bunlara ek olarak, nanoyonganın büyüklüğünün artmasıyla birlikte artan P atom sayısına bağlı olarak atom başına bağlanma enerji azalmaktadır. Elde edilen bu veriler, nanoyongaların elektronik özelliklerinin yüzeylerin varlığında değişmediğini göstermektedir. Ancak etkileşmenin doğası yük yoğunluğunun değiştirilmesiyle değişmektedir.

Bağlanma Enerjisine yükün etkisi

Saf durumda ki model yongaların seçilen yüzeyler ile etkileşmesinin incelenmesinden sonra , yüzeye bağlanma enerjisi acaba dış yük etkisiyle değişebilir sorusunun cevabı aranmıştır. Bu kısımda yüzeyle etkileşmesi incelenen c-zz/24P+12H corenene yongaları seçilmiştir ve dışardan eklenen 5 elektronun bağlanma enerjisini nasıl değiştirdiği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Elektron eklenmesinin neticesinde, grafen yüzeyine seçilen hem mavi hem de siyah fosforen c-zz/24P+12H coronen formlu yonganın bağlanma enerjisi artmıştır. Yük eklenmeden önce yüzey üzerindeki minimum konfigürasyonda herhangi bir değişim olmamıştır. Ancak bağlanma enerjisi 4 kat artmıştır. Bunun nedeni yongaların polarizasyon nediyle yüzeye biraz daha yaklaşmasıdır. Örneğin. α-PNFH formunda ki yonganın grafen yüzeyine olan uzaklık 3.24 Å iken yüklenme sonucunda 3.16 Å değerine inmiştir. Siyah fosforen yani α-P yüzeyi ile yine aynı tür α-P yonganın etkileşmesi sonucunda bağlanma enerjisi -2.14 değerinden -6.062 eV değerine yükselmiş oldu. Mavi fosforen üzerine yine aynı tür yonga eklendiğinde enerji de artış gözlemlenmiştir. MoS_2 yüzeyinin her iki tür nanoyonga ile etkileşmesi sonucunda ise bağlanma enerjisi azalmıştır.

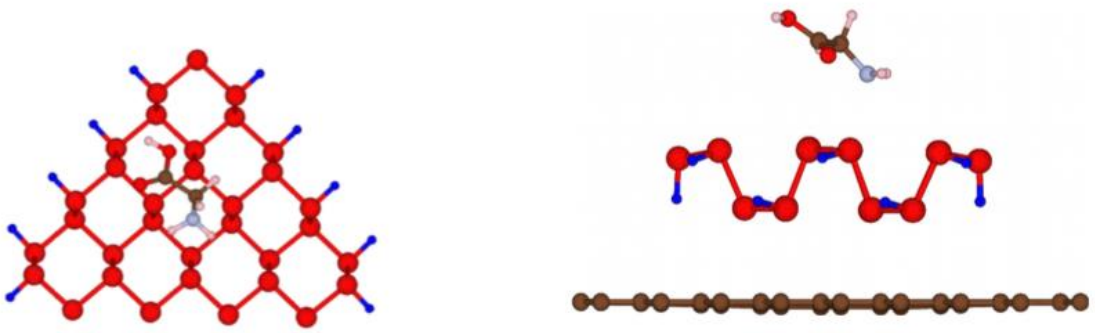
Çizelge 4.4 Farklı yüzeyler üzerinde bulunan yongaların sisteme eklenen 5e- durumunda bağlanma enerjisi ve mesafe değeri verilmiştir.

	Mesafe (Å)	Bağlanma Enerjisi (eV)
Grafen + t-zz/33P+15H α-PNF	3.35	-8.91
Grafen + c-zz/24P+12H α-PNF	3.17	-8.91
α-Fosfor + c-zz/24P+12H α-PNF	2.94	-6.06
Grafen + c-zz/24P+12H β-PNF	3.18	-8.88
β-Fosfor + c-zz/24P+12H β-PNF	3.09	-8.00
MoS_2 + c-zz/24P+12H α-PNF	3.17	-1.45
MoS_2 + c-zz/24P+12H β-PNF	3.11	-1.39

Bunun nedeni Mo atomundan S atomlarına yük geçişi nedeniyle kendliğinden polarizasyona sahip MoS_2 yüzeyindeki negatif yüklü sülfur atomları ile negatif olarak yüklenen nanoyonga arasında ki itici kuvvetin oluşmasıdır. Sonuç olarak sisteme eklenen yük miktarı ile bağlanma enerjisi değişmekte ve yüzey üzerinde ki küçük açısal salınımların frekansını değiştirebileceği düşüncemizi bu durum desteklemektedir.

Molekül Etkisi

Yükün yüzey ile yonga arasında ki bağlanma enerjisini değiştirdiğinin bulunmasından sonra dışardan sisteme eklenen molekül etkisiyle bağlanma durumunun değişimi bir önceki kısımda seçilen model yonga için hesaplanmıştır. Molekül olarak en küçük aminoasit olan Glisin seçilmiştir. Çizelge 4.4'den görüldüğü gibi Glisin molekülünün grafen, MoS2, siyah ve mavi fosforen ile desteklenmiş yongalara bağlanma enerjisi -0.2 ile 0.32 eV aralığındadır. Bu enerji değerleri nanyonga ile Glisin arasında kimyasal bağlanmanın olmadığı zayıf van der Waals türü bir bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir.



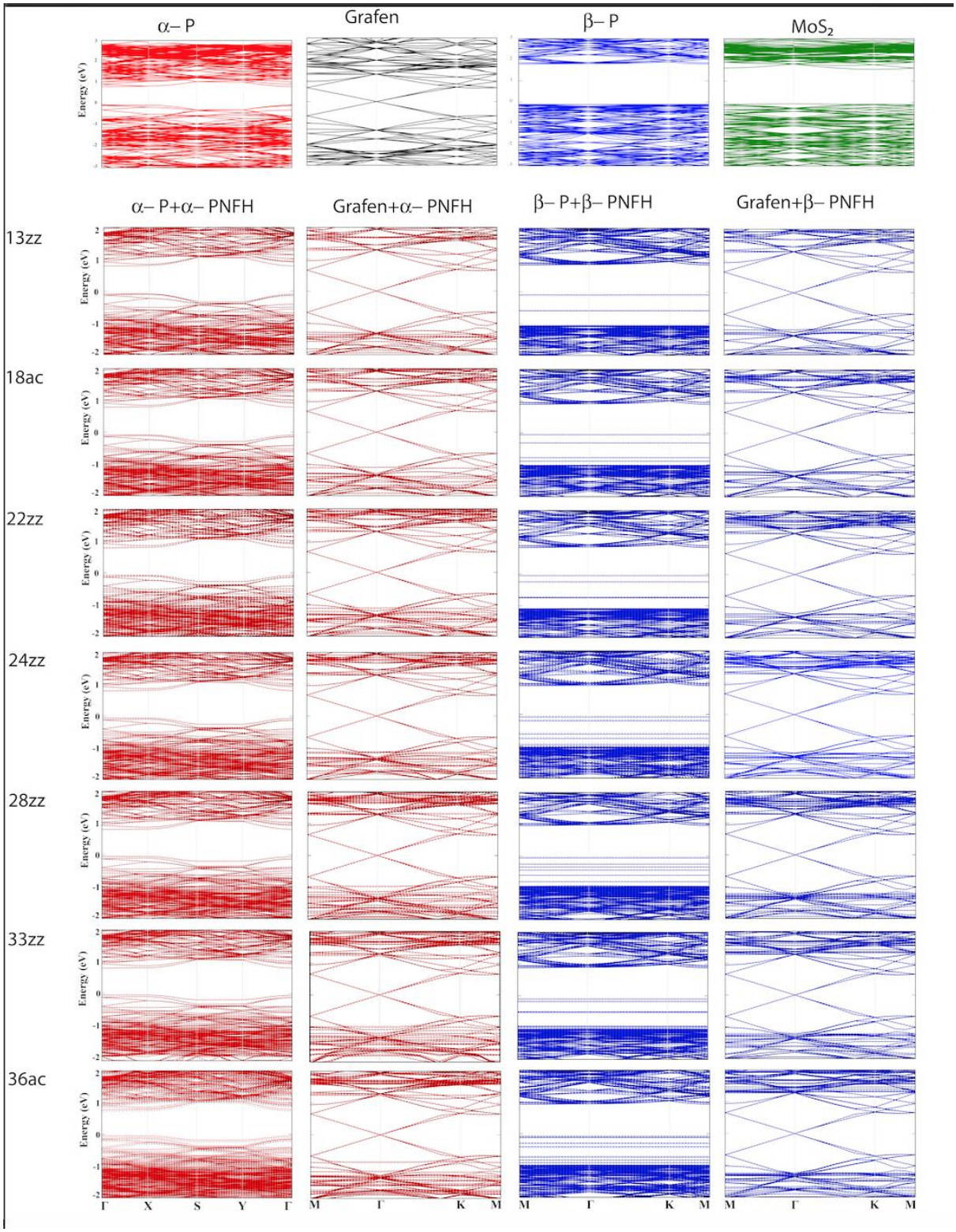
Şekil 4. 35 Glycine amino asitinin zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi.

Çizelge 4.5 Yüzey+nanoyonga sistemi ile Glisin aminoasitinin etkileşmesi sonucu eld edilen bağlanma enerjilerinin gösterimi.

Yüzey+nanoyonga+Gly	Bağlanma Enerjisi (eV)
Grafen + t-zz/33P+15H α-PNF+Gly	-0.264
Grafen + t-ac/36P+18H α-PNF+Gly	-0.324
Grafen + t-zz/33P+15H β-PNF+Gly	-0.265
α-Fosfor + t-zz/33P+15H α-PNF+Gly	-0.213
α-Fosfor + t-ac/36P+18H α-PNF+Gly	-0.277
β-Fosfor + t-zz/33P+15H β-PNF+Gly	-0.269
MoS_2 + c-zz/24P+12H α-PNF+Gly	-0.289
MoS_2 + c-zz/24P+12H β-PNF+Gly	-0.250

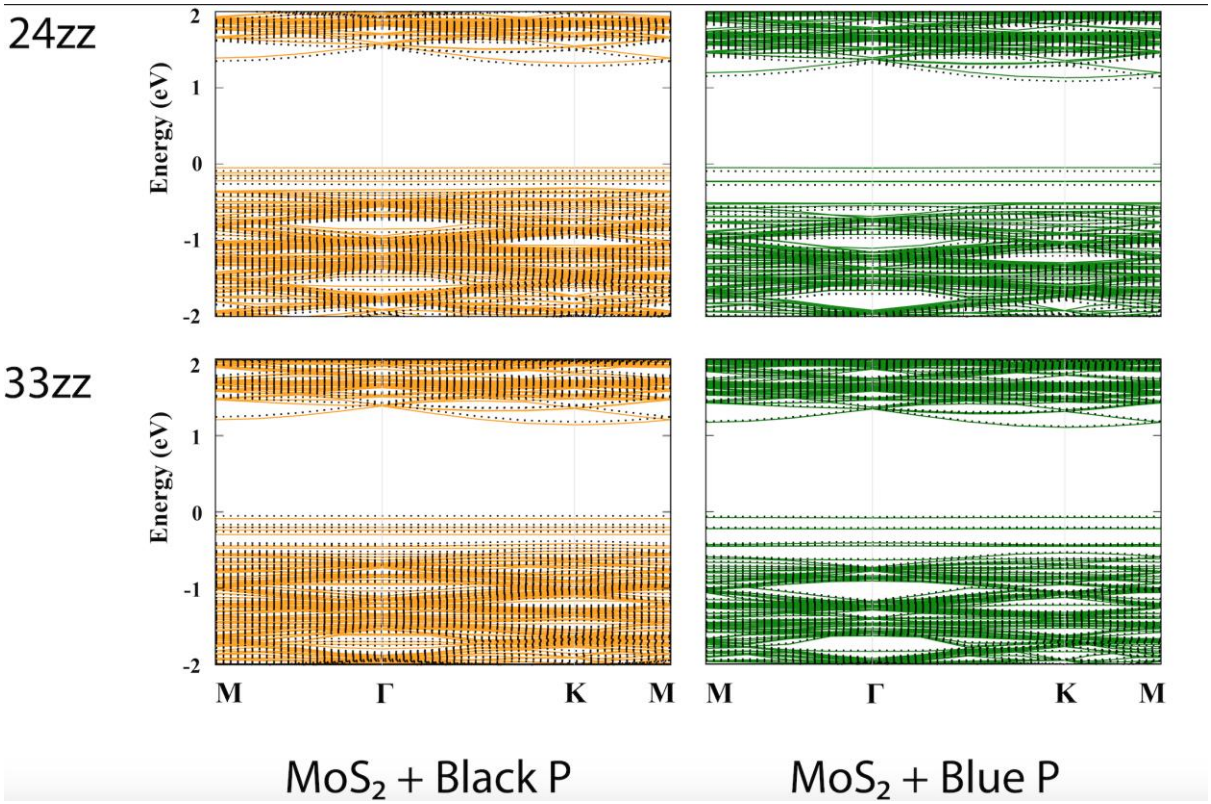
Glisinin nanoyonga ile etkileşmesi sonucunda nanoyonganın α- veya β-P olması bağlanma enerjisinde bir kaç meV'lik fark oluşmasına neden olmuştur. Örneğin MoS_2 yüzeyine bağlanmış c-zz/24P+12H α-P nanoyongaların bağlanma enerjisi aynı yüzeye bağlanmış β-P yongalarına göre 39 meV daha fazladır.

Nanoyongaların yüzeye bağlanması sonucunda elektronik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil'den görüldüğü gibi grafen üzerine bağlanan her iki tür yonga grafenin elektronik özelliğini değiştirmemiştir. Bu durum grafen ile bu yongalar arasında ki etkileşmenin zayıf olduğunu göstermektedir. Nanoyongaların elektronik düzeyleri yüzeyin durumlarıyla rezonans durumu oluşturmuştur. Band aralığında gözüken yatay çizgiler nanoyongaların moleküler durumlarına karşılık gelmektedir. Yüzeyler ile desteklenen yongaların yüzeylerin elektronik bant özelliğinde önemli değişikliklere neden olmadığı bulunmuştur.



Şekil 4.36 Saf halde ve nanoyonagalar ile etkileşmelerin elektronik yapıyı değiştirmemektir.

MoS2 yüzeyi ile seçilen model yongalar arasında ki etkileşme sonucu elektronik yapıda ki değişiklik incelendiğinde herhangi bir elektronik geçiş gözlemlenmemiştir. MoS2 yarıiletken özelliğini değiştirmemiştir.



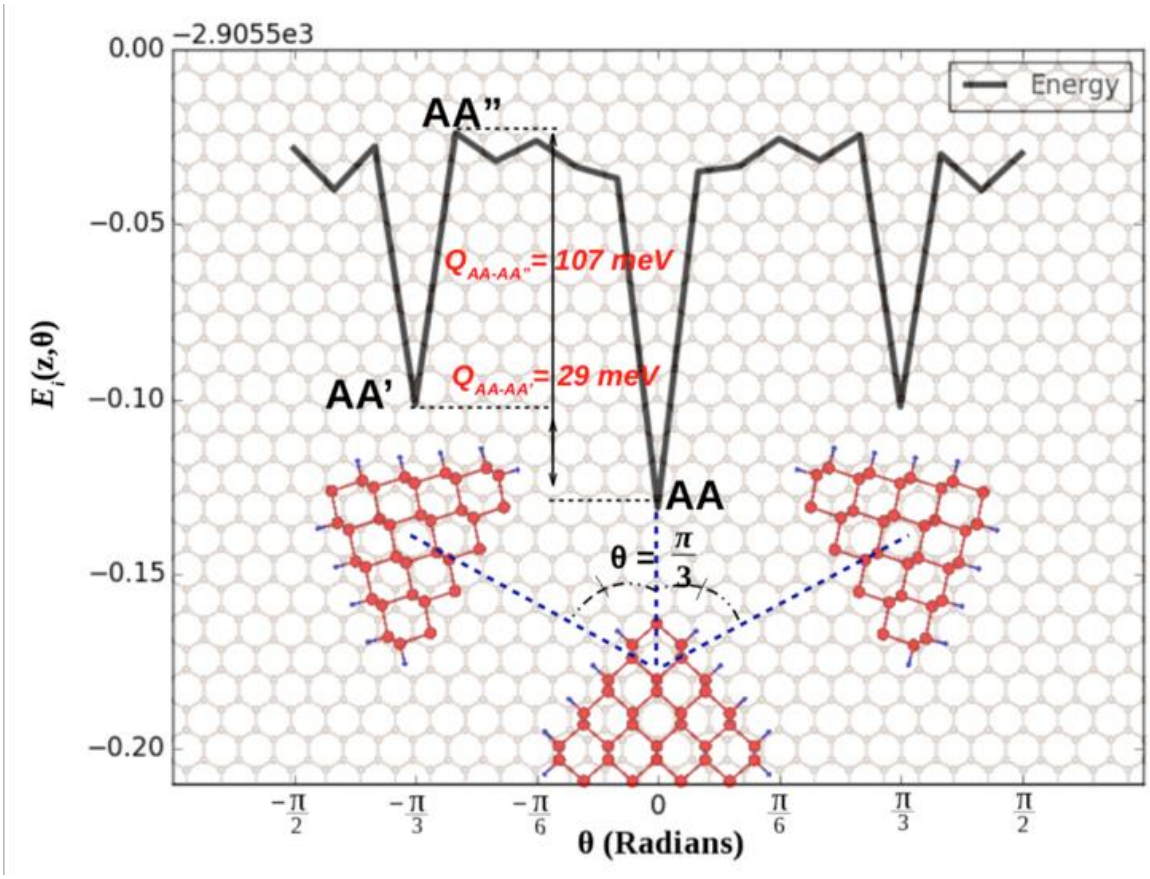
Şekil 4. 37 Glisin amino asitinin zikzak siyah fosferen yongası ile etkileşmesinin gösterimi.

4.4. Yongaların Dönme Dinamiğinin İncelenmesi

Yüzeyle seçilen model nanoyongaların etkileşmesi incelenmiş ve bunun sonucunda bağlanma enerjilerinin minimum değeri bulunduktan sonra minimum enerjiye sahip konfigürasyon kullanarak dönme ve öteleme dinamiğinin belirlenmesi düşünülmüştür. Bu kısımda yapılan hesaplamalardan yalnızca bir kaç tanesi ayrıntılı incelenerek dönme dinamiğinin nasıl hesaplandığı ortaya koyulacaktır. Örnek olması amacıyla, ilk olarak grafn yüzeyi ile t-zz 15 H-33P biçiminde ki yonganın etkileşmesi göz önüne alındı. Bir önceki kısımda bu yonganın grafen yüzeyi üzerinde AA dizilimi minimum enerjili olarak bulunmuştu. Bu nedenle yonganın dönme dinamiği AA konfigürasyonu için hesaplanmıştır.

Şekil 4.38'de gösterildiği gibi $E_i(z,\theta)$ değerleri AA konfigürasyonu için denge durumu olan θ=0' dan başlanarak $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ aralığında ki yonganın dönmesi sonucu elde edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi dönme bariyer enerjisi Q_{AA}= 29 meV' dir. Daha önce hesaplamış olduğumuz grafen-grafen yonga arasındaki dönme dinamiğiyle bulmuş olduğumuz sonucu

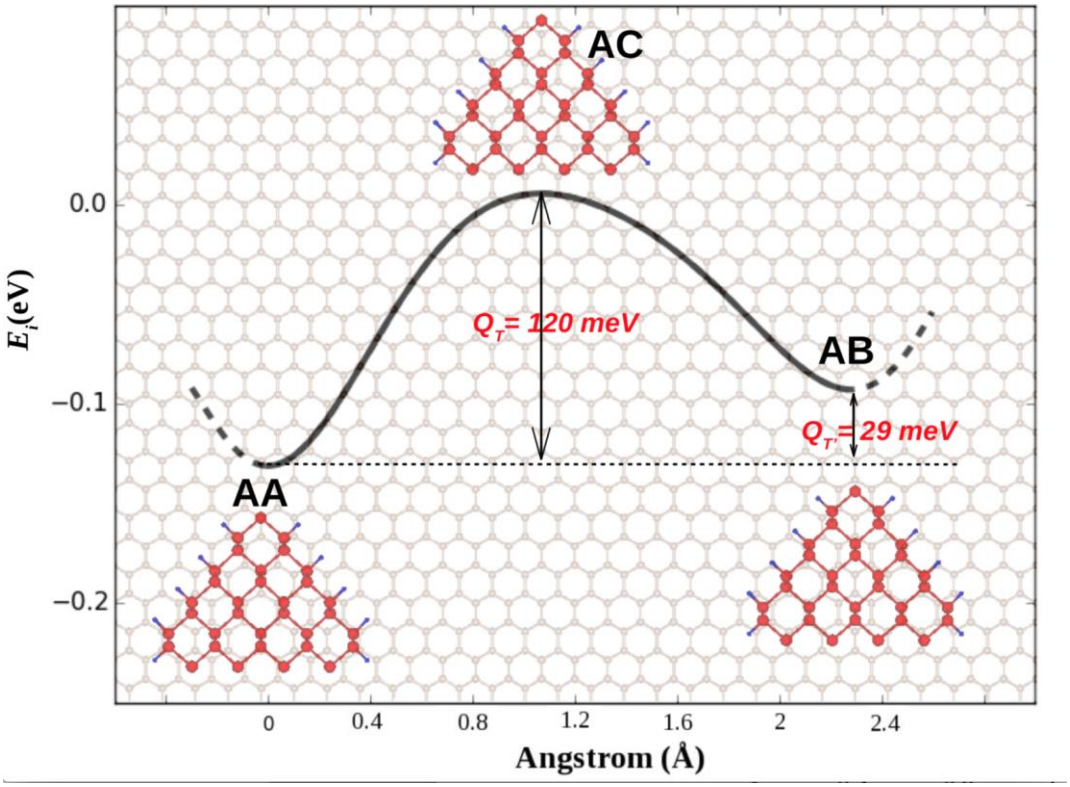
kıyasladığımızda dönme dinamiğinde farklılıklar gözlenmektedir. AA grafen yongasının grafen yüzeyi üzerinde dönmesi sonucunda oluşan $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığı harmonik fonksiyonlar gibi davranırken, AA fosforen yongasının davranışı ise girintili çıkıntılı farklı lokal değerlere sahiptir. Bunun en önemli nedeni grafen yüzeyi üzerinde fosforen yongaların tam çakışmaması ve açıya bağlı olarak etkileşmenin değişmesidir. Şekil 4.38'den görüldüğü üzere $\frac{\pi}{3}$ lık dönme sonucunda lokal bir minimum ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4. 38 $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığının gösterimi.

$E_i(z,\theta)$'nin sahip olduğu minimum enerji değeri etrafında küçük açısal yerdeğiştirmeleri sonucunda, AA konfigürasyonun $\theta = 0$ denge durumuna geri dönmesi sağlayan geri çağırıcı torktur. Küçük θ değerleri için etkileşme enerjisi harmonik olduğu için κ değeri sabittir ve bunun sonucunda yonga denge noktası etrafında basit harmonik hareket yapacaktır. z eksenindeki mesafe küçük açılı yerdeğiştirmelerde ihmal edilecek kadar küçük olduğu için enerji yalnızca θ değerine bağımlılık göstermektedir. Şekil 5'den görüldüğü gibi dönme açısının açıya ikinci dereceden bağlılığı yani $E_i(\theta) = 1/2\ \kappa\theta^2$ nedeniyle ikinci derece polinoma fit edilmiştir. Açıya bağlı olarak elde edilen fonksiyonun birinci dereceden türevi , $\tau = \frac{dE_i(\theta)}{d\theta} = -\kappa\theta$, tork'u ve ikinci dereceden türevi $\frac{d^2E_i(\theta)}{d\theta^2}$ ise κ dönme sabitini verecektir. Birim açısal yerdeğiştime ve eylemsizlik momenti (I) başına tork bize açısal frekansın karesini, yani $\omega^2 = \frac{\kappa}{I}$, verecektir. Bu ifade yardımıyla nanopartiküllerin yüzey üzerinde ki küçük açılı dönmelerinin frekansı $f = \frac{\omega}{2\pi}$ formülü yardımıyla bulunmuş olacaktır. Yapılan hesaplamalar sonucunda AA

konfigürasyonundaki sistemde yonganın libration frekansı 0.316 THz (açısal frekansı 1.989x10^{12} rad/s). Grafen yonga için bulmuş olduğumuz değer ise 0.83 THz mertebesindedir. Aynı yonga için dönme dinamiğinin yanısıra öteleme dinamiğini incelediğimizde, ötelemenin periyodik ve küçük öteleme bariyer enerjisine sahip olduğunu bulduk. Şekil 4.39'dan görüldüğü gibi bu bariyer enerjisi 29 meV civarındadır. Oysa AA ile AC arasındaki enerji bariyer değeri 120 meV civarındadır.



Şekil 4. 39 Grafen üzerinde siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi.

Grafen yüzeyi üzerinde dönme ve ötelem dinamiği incelenen diğer yongalara ait bilgiler Çizelge 4.6 'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Grafen ile etkileşen α-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

	Grafen + α-PNF			
	Eylemsizlik Momenti (I)-(kgm²)	**Kappa (K)-(kg m²/s²)**	**Açısal Frekans (w)-(rad/s)**	**Çizgisel Frekans (f)-(Thz)**
c-zz/24P+12H	1.849 x 10^{-43}	0.90 x 10^{-18}	2.206 x 10^{12}	0.351
p-zz/28P+14H	3.041x 10^{-43}	1.25 x 10^{-18}	2.027 x 10^{12}	0.322
t-zz/13P+9H	0.553 x 10^{-43}	0.22 x 10^{-18}	1.995 x 10^{12}	0.317
t-zz/22P+ 12H	1.656 x 10^{-43}	0.83 x 10^{-18}	2.239 x 10^{12}	0.356
t-zz/33P+15H	3.865 x 10^{-43}	1.53 x 10^{-18}	1.989 x 10^{12}	0.316
t-zz/46P+18H	7.635 x 10^{-43}	2.15 x 10^{-18}	1.678 x 10^{12}	0.267
t-ac/18P+12H	1.169x 10^{-43}	0.50 x 10^{-18}	2.068 x 10^{12}	0.329
t-ac/36P +18H	4.863 x 10^{-43}	2.07 x 10^{-18}	2.063 x 10^{12}	0.328

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi dönme parametreleri yonganın şekline ve büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Üçgen şekillenimli koltuk kenarlı yongalar ele alındığında yonga büyüklüğü arttığında çizgisel frekansın azaldığı bulunmuştur. Üçgen kenarlı ve zikzak köşeli yongalar incelendiğinde ise büyüklükle çizgisel frekansın belirli değerler arasında dalgalandığı gözükmektedir. Yonga büyüklüğü daha fazla artınca yani t-zz/46-P+18H olduğunda bu değer çok düşük değer almaktadır. Bunun nedeni eylemslik momentinde ki artış miktarının κ değerinde ki artışdan çok daha fazla olmasıdır. Formülden hatırlanacağı gibi çizgisel frekans I artarken azalmaktadır. Grafen yüzeyi üzerinde mavi fosforen yongaların dönme dinamiği incelndiğinde ise Çizelge 4.7'de verilen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.7 Grafen ile etkileşen β-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

	Grafen + β-PNF			
	Eylemsizlik Momenti (I)-(kgm^2)	**Kappa (K)-(kg m^2/s^2)**	**Açısal Frekans (w)-(rad/s)**	**Çizgisel Frekans (f)-(Thz)**
c-zz/24P+12H	2.204 x 10^{-43}	0.46 x 10^{-18}	1.445 x 10^{12}	0.230
p-zz/28P+14H	3.768 x 10^{-43}	0.68 x 10^{-18}	1.343 x 10^{12}	0.214
t-zz/13P+9H	0.652 x 10^{-43}	0.56 x 10^{-18}	2.929x 10^{12}	0.466
t-zz/22P+12H	1.972 x 10^{-43}	0.34 x 10^{-18}	1.313 x 10^{12}	0.209
t-zz/33P+15H	4.619 x 10^{-43}	0.67x 10^{-18}	1.204 x 10^{12}	0.192
t-ac/18P+12H	1.404 x 10^{-43}	0.76 x 10^{-18}	2.33 x 10^{12}	0.370
t-ac/36P +18H	5.554 x 10^{-43}	0.85 x 10^{-18}	1.237 x 10^{12}	0.197

Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi yonga büyüklüğü arttıkça çizgisel frekans değeride azalmaktadır. Siyah fosforen üçgen şekilli ve zigzag kenarlı yongalarda olduğu gibi çizgisel frekansta herhangi bir dalgalanma oluşmamıştır. Bu durum geometrinin yüzeyle etkileşmesinde önemli olduğunu ve dönme dinamiğini değiştirdiğini göstermektedir. Bunlara ek olarak aynı yongaların grafen üzerindeki öteleme sonucunda oluşan enerji bariyerleri hem α-PNF ve β-PNF için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler çizelge 8 ve 9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8 Grafen ile etkileşen α-PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir.

	Grafen + α-PNF			
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	23	103	7	90
p-zz/28P+14H	9	85	42	119
t-zz/13P+9H	3	42	31	55
t-zz/22P+12H	12	67	53	74
t-zz/33P+15H	29	120	29	107

t-zz/46P+18H	4	134	121	185
t-ac/18P+12H	6	73	10	62
t-ac/36P+18H	33	130	29	140

Çizelge 4.8'den görüldüğü üzere aynı tür yongaların büyüklüğü arttığında Q'_T değeri de artmaktadır. Dönme bariyer enerjisine bakıldığında benzer bir durum ortaya çıkmaktadır. Örneğin t-zz nanoyongalarında Q_T ve Q_R değerleri yonga büyüklüğüne göre artma ve azalma eğilimindeyken β –PNF için ise Q_T azalırken Q_R değerleri ise artma eğilimindedir. Nanoyonga üzerine etkiyen tork düşünüldüğünde küçük salınımlar için tork aynı açı değerleri için K değerinin artmasıyla artmaktadır. Torkun artmasıyla birlikte iş enerji teoremine göre dönme enerji değişimide artmıştır.

Çizelge 4.9 Grafen ile etkileşen β -PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir.

	Grafen + β-PNF			
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	22	-	28	53
p-zz/28P+14H	21	-	28	115
t-zz/13P+9H	37	-	3	47
t-zz/22P+12H	23	-	22	58
t-zz/33P+15H	0.1	-	73	118
t-ac/18P+12H	11	-	25	86
t-ac/36P+18H	3	-	432	722

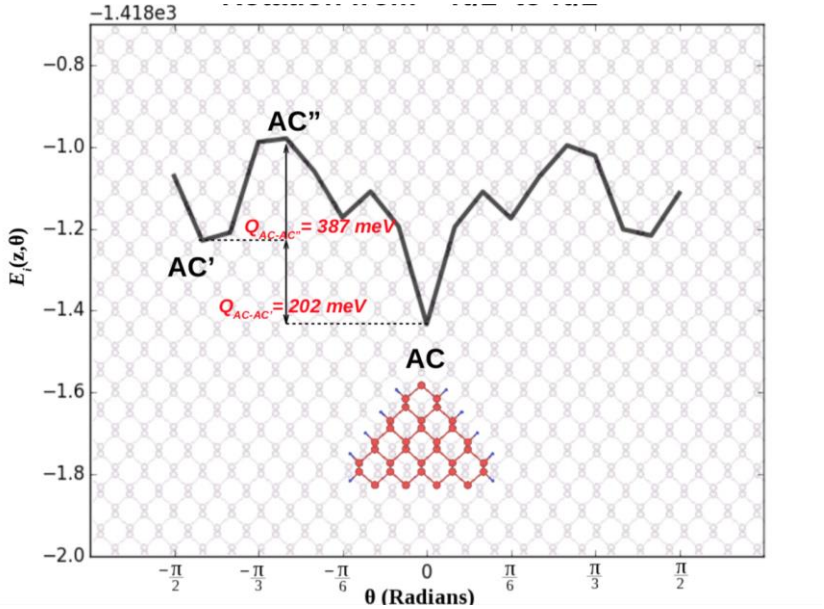
Koltuk kenarlı yongalar göz önüne alındığında ise boyut arttıkça α-PNF ve β –PNF'lerin davranışları farklılık göstermektedir. Q_T değeri birinde artarken diğerinde büyüklükle azalmaktadır.

Yüzeyin Dönme Dinamiğine Etkisi

Grafen yüzeyi ile etkileşmenin incelenmesinden sonra elde edilen veriler fosforen yongalar ile grafen arasındaki yapısal uyumsuzluğun önemli olup olmadığı sorusunu ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle projenin özgünlüğünü artırmak için aynı büyüklükteki yongaların kendi türünden atomlar ile etkileşmesi sonucunda libration frekanslarının nasıl değiştiğinin bulunmasına karar verilmiştir.

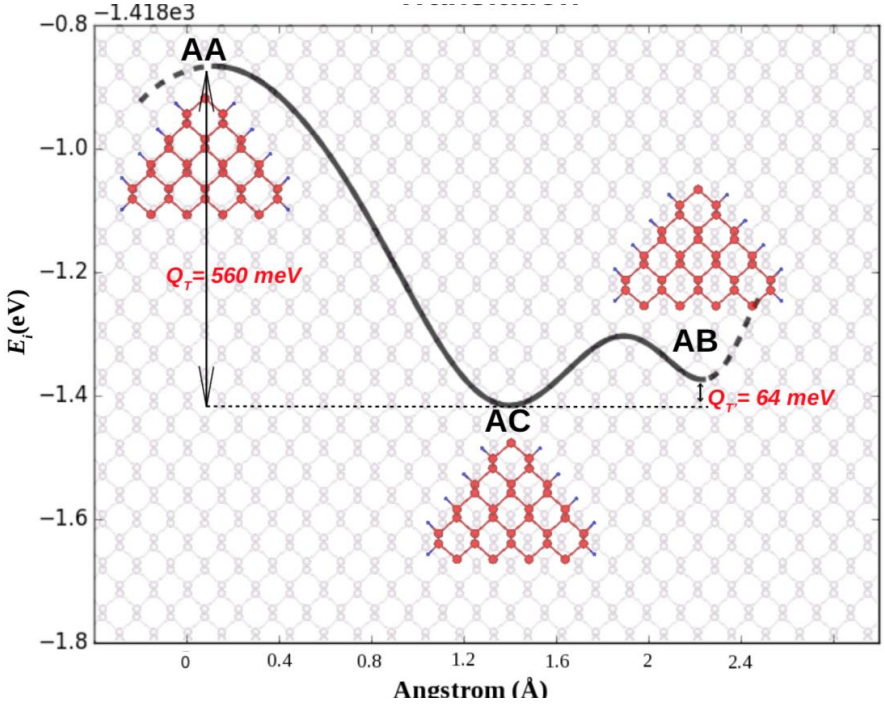
Yapılan hesaplamalar sonucunda t-zz/33P+15H siyah fosforen yonganın yine siyah fosforen tek tabakalı yüzeyi üzerindeki etkileşmesi incelendiğinde önceki kısımlarda belirtildiği gibi AC konfigürasyonun minimüm enerjili konfigürasyon olduğu bulunmuştur. AC konfigürasyonun

minimum olduğu bulunduktan sonra dönme ve öteleme dinamiğinin incelenmesi yapılmıştır. Bunun için Şekil 4.40'da gösterildiği gibi $E_i(z,\theta)$ değerleri AC konfigürasyonu için denge durumu olan $\theta = 0$ dan başlanarak $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$ aralığındaki yonganın dönmesi sonucu elde edilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi dönme bariyer enerjisi Q_{AC} =202 meV' dir. AA fosferen yongasının grafen yüzeyi üzerinde dönmesi sonucunda oluşan $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığı ile fosforen yongasının fosforen yüzeyi üzerindeki davranışı farklı lokal değerlere sahiptir. Bunun en önemli nedeni fosforen yüzeyi üzerinde fosforen yongaların tam çakışması ve açıya bağlı olarak etkileşmenin grafen yüzeyine göre değişmesidir. Şekil 6'dan görüldüğü üzere $\pi/6\ ve\ \pi/2\ civarında$ lokal bir minimumlar ortaya çıkmaktadır. $E_i(z,\theta)$'nin sahip olduğu minum enerji değeri etrafında küçük açısal yerdeğiştirmeleri sonucunda, AC konfigürasyonun $\theta = 0$ denge durumuna geri dönmesi sağlayan geri çağırıcı torkun hesaplanması ile AC konfigürasyonundaki sistemde yonganın libration frekansı 0.486 THz (açısal frekansı 3.056x10^{12} rad/s). Grafen üzerinde aynı yonga için bulmuş olduğumuz değer ise 0.316 THz mertebesindedir. Bu hesaplamalar bize libration frekansının yüzeye bağımlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 40 $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığının gösterimi.

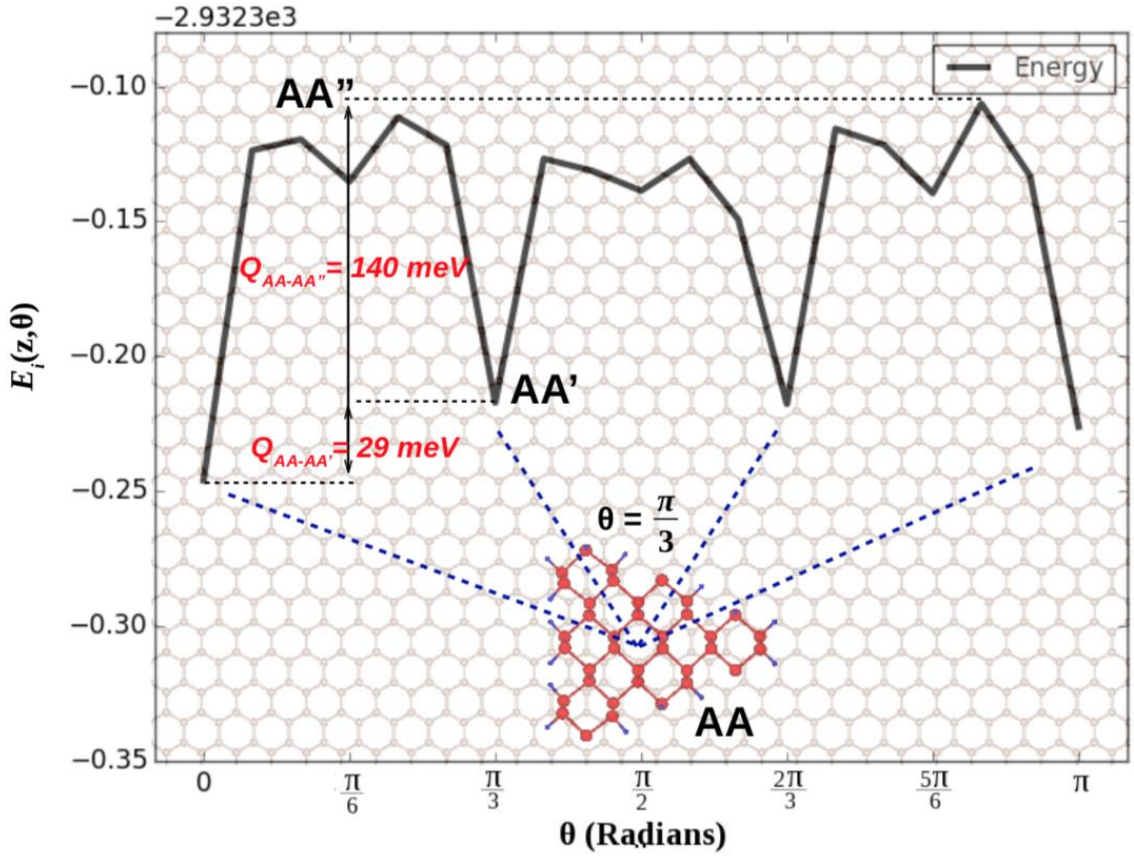
Farklı atomlardan oluşan yonga ve yüzey sisteminin libration frekansının daha küçük olduğunu göstermektedir. Aynı yonga için dönme dinamiğinin yanısıra öteleme dinamiğini incelediğimizde, ötelemenin periyodik ve küçük öteleme bariyer enerjisine sahip olduğunu bulduk. Şekil 4.39'den görüldüğü gibi AC ile AB arasındaki bariyer enerjisi 64 meV civarındadır. Oysa AA ile AC arasındaki enerji bariyer değeri 560 meV civarındadır.



Şekil 4. 41 Siyah fosforen üzerinde 33 atomlu siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi.

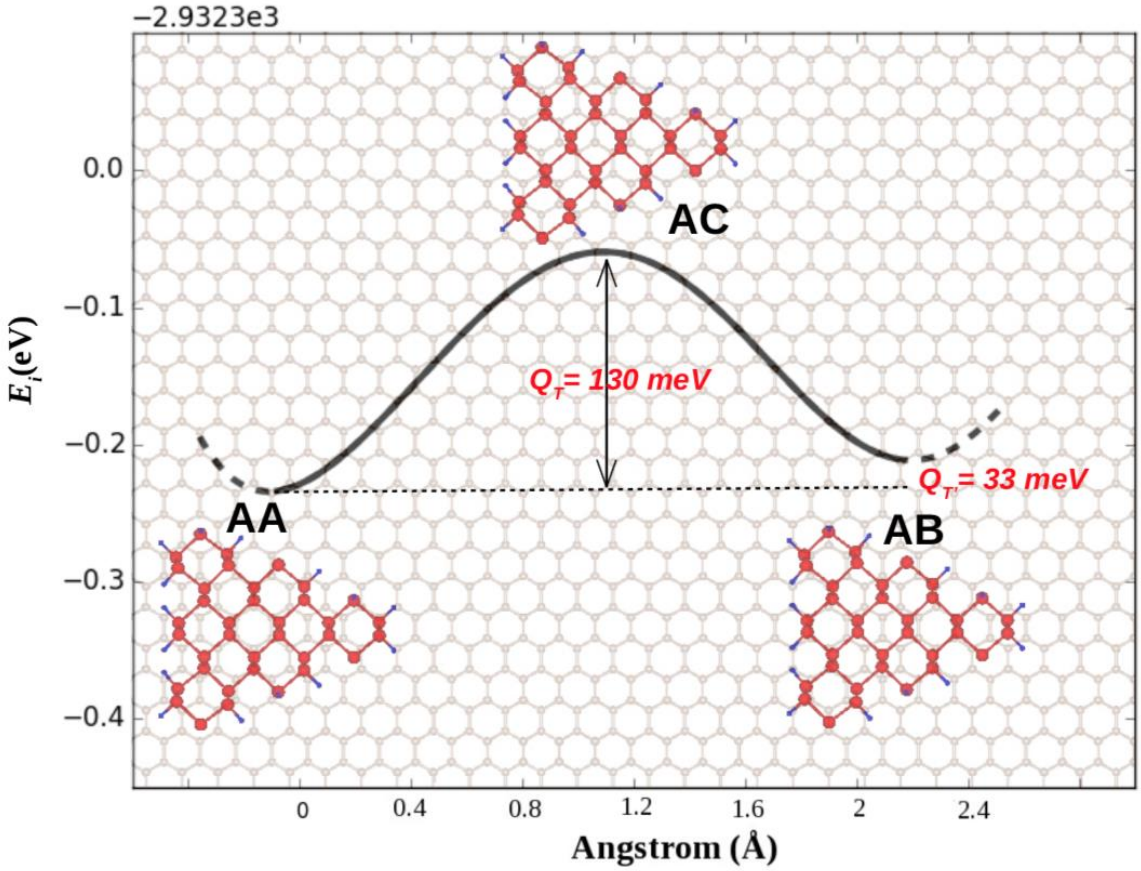
Etkileşmenin yüzeye bağımlılığının belirlenmesinden sonra, yonganın geometrik şekline bağlı olarak nasıl değiştiğinin belirlenmesi için koltuk kenarlı siyay fosforen yongaların grafen, MoS_2 ve fosforen yüzeyleriyle etkileşmesinin incelenmesine başlanmıştır.

İlk olarak farklı geometriye sahip üçgen şekilli koltuk-kenarlı hidrojenle pasivize edilen farklı sayıda atom içeren nötr siyah yongalardan (Bkz Şekil 4.41) $P_{36}H_{18}$ model yongalardan biri olarak seçilmiştir. Seçilen yonganın grafen yüzeyi ile etkileşmesi AA, AB ve AC konfigürasyonları için hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda AA diziliminin minimum enerjiye sahip olduğu ve yüzeye bağlanma enerjisi -2.911 eV olduğu bulunmuştur. AB ve AC için bağlanma enerjisi ise -2.877 ve -2.780 eV dir. Yonganın yüzeye tutunduğu konumun belirlenmesinden sonra dönme ve öteleme dinamiği incelenmiştir.



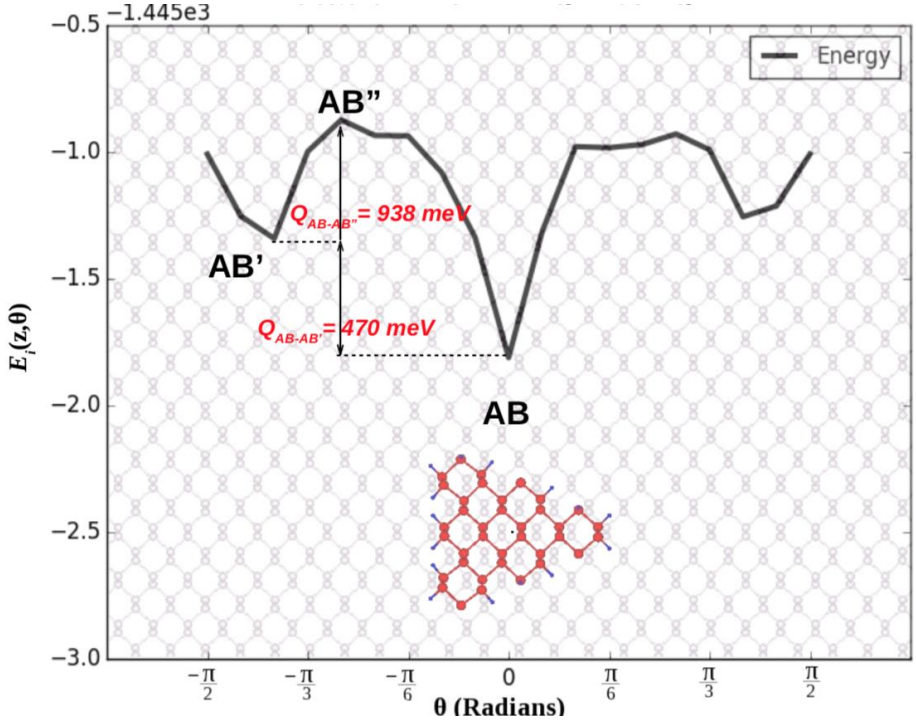
Şekil 4. 42 $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığının gösterimi.

Hesaplamalar sonucunda dönme bariyer enerjisi 29 meV olarak bulunmuştur. Harmonik rejimin geçerli olduğu küçük açılı yerdeğiştirmelerin incelenmesi sonucunda, libration frekansı 0.328 THz (açısal frekansı 2.063x10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Bu değer grafen üzerinde incelenen 33 atomlu geometri değerinden biraz büyük bir değerdir. Buna ek olarak, yüzey üzerinde yapılan ötelemeler sonucunda öteleme bariyerleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler AA ile AB arasında 33 meV öteleme bariyerine sahip olduğunu göstermiştir (Bkz Şekil 4.43).



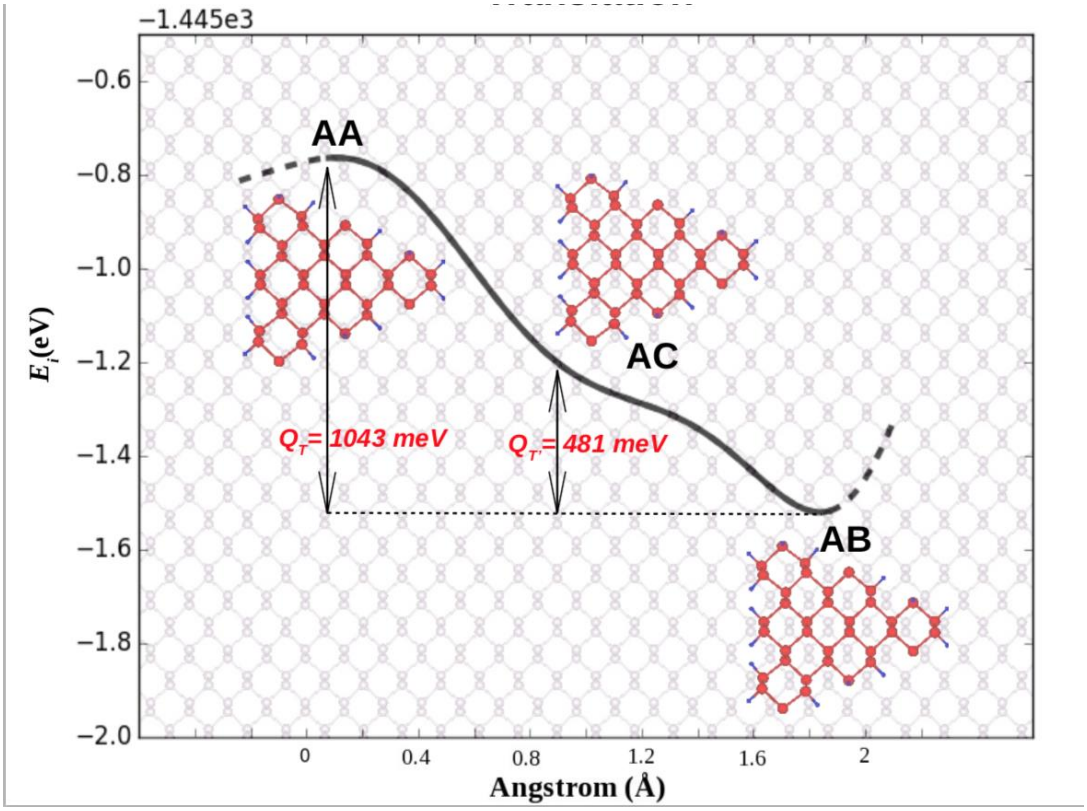
Şekil 4.43 Grafen üzerinde 36 atomlu koltuk kenarlı siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi.

Yüzey etkisinin incelenmesi için aynı yonganın siyah fosforen yüzeyi ile etkileşmesi incelenmiş ve dönme ve öteleme dinamiği hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir. İlk olarak yüzey üzerinde yonganın minimum konumu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda AA ve AB konfigürasyonların enerjileri -2.081 ve -3.124 eV olarak bulunmuştur. Enerji değerleri AB konfigürasyonun daha minimum enerjiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.44 $E_i(z,\theta)$ **değerlerinin** θ **değerine bağımlılığının gösterimi.**

Şekil 4.42'den görüldüğü üzere dönme bariyer enerjisi 470 meV olarak bulunmuştur. Harmonik rejimin geçerli olduğu küçük açılı yerdeğiştirmelerin incelenmesi sonucunda libration frekansı 0.601 THz (3.783×10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Bu değer hem grafen üzerinde incelenen 33 fosfor atomlu yonganın libration frekansı değerinden hemde fosforen yüzeyi üzerindeki yonganın değerinden büyüktür. Ayrıca bu sonuçlar bize boyut arttıkça libration frekansının artığını göstermektedir. Bunlara ek olarak, yüzey üzerinde yapılan ötelemeler sonucunda öteleme bariyerleri elde edilmiştir. Elde edilen veriler AA ile AB arasında 1 eV ve AB ile AC arasında ise 481 meV öteleme bariyerinin olduğunu göstermektedir. (Bkz Şekil 4.45).



Şekil 4. 45 Siyah fosforen üzerinde 36 atomlu siyah fosforen yonganın öteleme hareketinin incelenmesi.

Yüzeyin etkisini daha net ortaya koymak için β-PNFH ,α-PNFH'leri farklı şekillenimleri için grafen yüzeyi dışında β-P, α-P ve MoS_2 yüzeyi üzerinde de hesaplamalar yapılmıştır. α -PNFH'lerin α-P yüzeyi ile etkileşmeleri sonucunda elde edilen K ve çizgisel frekans değerleri 'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 α-P ile etkileşen α-PNF yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

	α-Fosfor + α-PNF		
	Kappa (K)-(kg m²/s²)	**Açısal Frekans (w)-(rad/s)**	**Çizgisel Frekans (f)-(THz)**
c-zz/24P+12H	2.84 x 10^{-18}	3.919 x 10^{12}	0.624
p-zz/28P+14H	3.57 x 10^{-18}	3.426 x 10^{12}	0.545
t-zz/13P+9H	0.51x 10^{-18}	3.037 x 10^{12}	0.483
t-zz/22P+ 12H	2.43 x 10^{-18}	3.830 x 10^{12}	0.609
t-zz/33P+15H	4.24 x 10^{-18}	3.317x 10^{12}	0.528
t-zz/46P+18H	10.7 x 10^{-18}	3.745x 10^{12}	0.596
t-ac/18P+12H	1.83 x 10^{-18}	3.956 x 10^{12}	0.629
t-ac/36P +18H	6.96 x 10^{-18}	3.783 x 10^{12}	0.601

Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi çizgisel frekans değerleri grafen üzerinde aynı yongaların dönmesinden elde edilen değerlerin yaklaşık iki kat daha fazladır. Bunun nedeni K değerlerinin grafene göre daha fazla olmasıdır. Bu durum aynı tür yonga+yüzey sistemi arasında ki etkileşmenin dönme

dinamiğinde etkili olduğunu göstermektedir. Yonga büyüklüğü değiştiğinde çizgisel frekans değeri dalgalanma eğilimindedir. Coronen biçiminde ki zikzak köşeli yonga için kıyaslama yaptığımızda frekans değeri grafen'e göre artış göstermiştir. β-P yüzeyi üzerinde β-PNFH'lerin dönme dinamiği ele alındığında ise Çizelge 4.11'de gösterilen frekans değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.11 β-P ile etkileşen β-PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

	β-Fosfor + β-PNF		
	Kappa (K)-(kg m^2/s^2)	Açısal Frekans (w)- (rad/s)	Çizgisel Frekans (f)- (THz)
c-zz/24P+12H	4.63×10^{-18}	4.583×10^{12}	0.729
p-zz/28P+14H	8.43×10^{-18}	4.730×10^{12}	0.752
t-zz/13P+9H	1.66×10^{-18}	5.044×10^{12}	0.803
t-zz/22P+ 12H	7.66×10^{-18}	6.232×10^{12}	0.991
t-zz/33P+15H	10.19×10^{-18}	4.697×10^{12}	0.747
t-ac/18P+12H	4.05×10^{-18}	5.372×10^{12}	0.854
t-ac/36P +18H	13.53×10^{-18}	4.94×10^{12}	0.785

Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında β-PNFH'lerin dönme frekansının grafen üzerindeki aynı yongaların açısal frekansının yaklaşık dört katı kadar olduğu bulunmuştur. Frekans değerleri Tablo 10'da ki α-P değerleri ile kıyaslandığında çizgisel frekansın daha fazla olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni aynı tür yüzey yonga sisteminde yonga yüzey arasında ki mesafenin β-PNFH'lerin daha fazla olması ve buna bağlı olarak binding enerjinin grafen yüzeyi üzerinde diğer iki yüzeye göre büyük olmasıdır.

Çizelge 4.12 α-P ile etkileşen α-PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir.

	α-P+ α-PNF			
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	703	-	298	781
p-zz/28P+14H	768	-	337	720
t-zz/13P+9H	357	-	248	327
t-zz/22P+12H	592	-	361	514
t-zz/33P+15H	905	-	383	815
t-zz/46P+18H	1263	-	917	1120
t-ac/18P+12H	540	-	249	466
t-ac/36P+18H	1043	-	470	938

Öteleme dinamiği incelendiğinde öteleme ve dönme bariyer enerjisinin yonga büyüklüğü ile arttığı bulunmuştur.

Çizelge 4.13 β-P ile etkileşen β -PNF yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir.

	β -P + β-PNF			
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	22	-	28	53
p-zz/28P+14H	21	-	28	115
t-zz/13P+9H	37	-	3	47
t-zz/22P+12H	23	-	22	58
t-zz/33P+15H	0.1	-	73	118
t-ac/18P+12H	11	-	25	86
t-ac/36P+18H	3	-	432	722

β-P + β-PNF için elde edilen öteleme ve dönme enerjileri incelendiğinde, öteleme bariyer enerjisi boyut arttıkça azalırken dönme bariyer enerjisi ise artmaktadır.

Grafen, siyah ve mavi fosferen yongalar için elde edilen sonuçlar yüzeyin çok etkili olduğunu göstermiştir. Bu durumu daha da güçlendirmek için proje önerisinde de belirtmiş olduğumuz MoS2 yüzeyi üzerinde de seçilen bazı model yongaların öteleme ve dönme dinamikleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.14 MoS_2 ile etkileşen bazı α-PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

MoS_2 + α-PNF				
		Kappa (K)-(kg m^2/s^2)	**Açısal Frekans (w)-(rad/s)**	**Çizgisel Frekans (f)-(THz)**
c-zz/24P+12H		2.07×10^{-18}	3.344×10^{12}	0.532
t-zz/33P+15H		3.46×10^{-18}	2.992×10^{12}	0.476

Çizelge 4.14'den görüldüğü gibi polarize özelliğe sahip MoS2 yüzeyi üzerinde seçilen yongaların Kappa değerleri büyüklük arttıkça artmakta ancak çizgisel frekansı büyüklükle azalmaktadır. Bunun nedeni yongaların geometrilerinin farklı olması ve yüzeyle etkileşmede geometrinin etkisinin fazla olmasıdır.

Çizelge 4.15 MoS_2 + α-PNFH yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir

MoS_2 + α-PNFH				
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	62	84	212	365
t-zz/33P+15H	45	74	226	400

MoS_2 yüzeyi üzerinde α-PNFH'lerin dönme ve öteleme bariyer enerjilerine bakıldığında grafenden büyük ancak fosfor atomlarından oluşan alttaşlardan ise çok küçük bulunmuştur.

Çizelge 4.16 MoS_2 ile etkileşen bazı β -PNFH yongaların dönme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir.

MoS_2 + β -PNFH				
		Kappa (K)-(kg m^2/s^2)	Açısal Frekans (w)-(rad/s)	Çizgisel Frekans (f)-(THz)
c-zz/24P+12H		3.90×10^{-18}	4.207×10^{12}	0.669
t-zz/33P+15H		7.02×10^{-18}	3.898×10^{12}	0.620

Çizgisel frekans değerlerine bakıldığında β –PNFH'lerin çizgisel frekansı α-PNFH'lerin değerlerinden daha büyük çıkmıştır (Bkz. Çizelge 4.16).

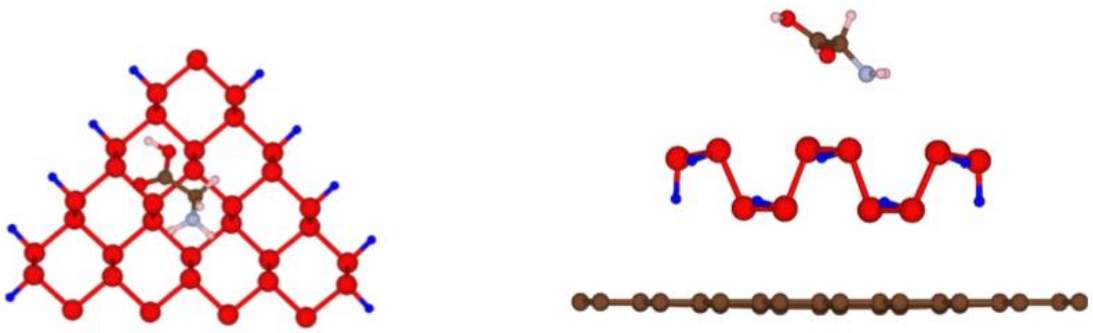
Çizelge 4.17 MoS_2 + β –PNFH yongaların öteleme dinamiği belirleyen parametrelerin hesaplanan değerleri verilmiştir. Burada Q_T global minimum ile lokal minimum arasında ki enerji farkını; Q'_T ise global minimum ile local maksimum arasında ki enerji farkını göstermektedir. Q_R ise dönme durumunda global mimum ile local minimum arasında ki enerji farkını yani dönme bariyerini göstermektedir. Q'_R= Dönme hareketi için global min. ve global max. arası enerji bariyerini göstermektedir.

MoS_2 + α-PNFH				
	Q_T (MeV)	Q'_T(MeV)	Q_R(MeV)	Q'_R(MeV)
c-zz/24P+12H	145	256	385	845
t-zz/33P+15H	151	327	698	1170

Öteleme bariyeri için bulmuş olduğumuz değerler siyah fosforen yongalar için bulmuş olduğumuz değerlerden daha büyüktür. Ayrıca dönme bariyer enerjiside siyah fosforen yongalara göre daha fazla çıkmıştır.

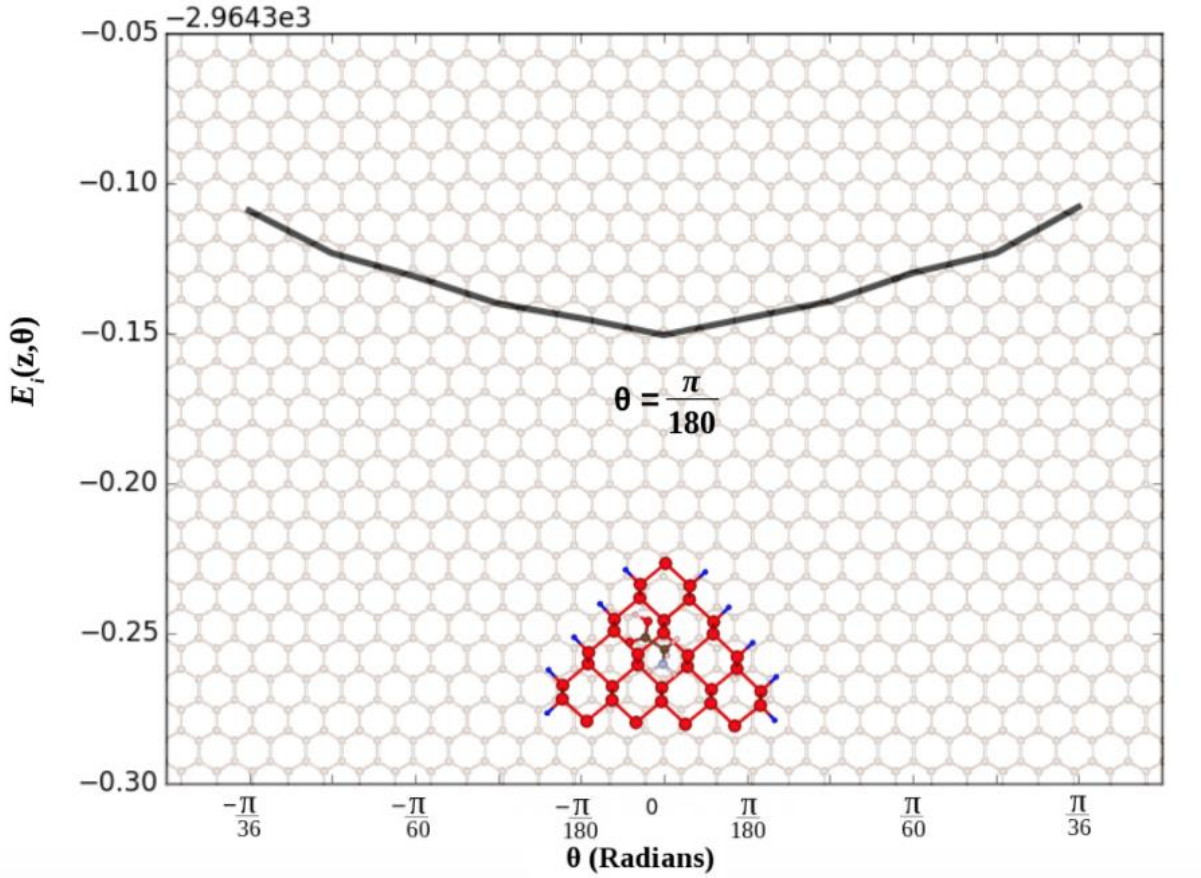
Molekülün Dönme Dinamiğine Etkisi

İlk olarak, grafen ile 33 fosfor atomuna sahip zikzak yonganın etkileşmesi ile elde edilen sistemin Glisin amino asiti ile etkileşmesi incelenmiştir.



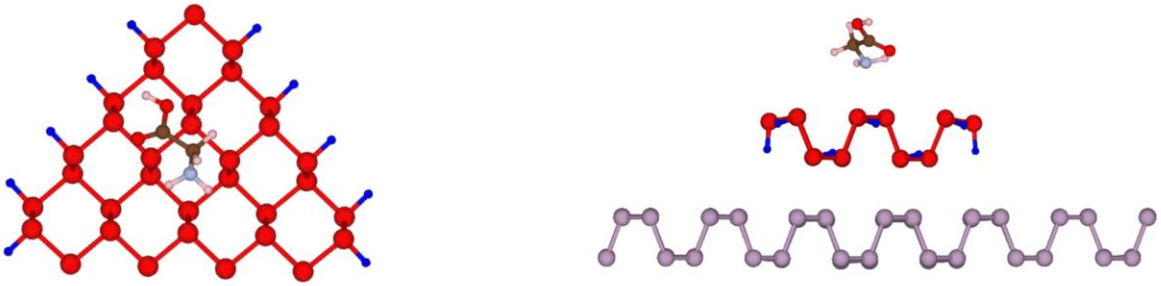
Şekil 4.46 Glisin amino asitinin zikzak siyah fosferen yongası ile etkileşmesinin gösterimi.

Grafen üzerinde bulunan yonga ile Glisin amino asitinin etkileşmesi sonucunda bağlanma enerji -0.264 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca aminoasitle zayıf etkileşmeye giren yonganın küçük açı dönmeleri sonucunda Şekil 4.47 'de gösterildiği gibi $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığı ikinci dereceden olmaktadır. Daha önceki kısımlarda elde edilen sonuçlarda belirtilen hesaplama yöntemleri kullanılarak libration frekansının 0.321 THz (2.022×10^{12} rad/s) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.47 $E_i(z,\theta)$ değerlerinin küçük θ değerlerine bağımlılığının gösterimi.

Aynı yonganın tek başına grafen üzerinde dönmesi sonucunda libration frekansı 0.316 THz (1.989x10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Her iki sonuç karşılaştırıldığında yonganın libration frekansında çok az bir artış olduğu gözükmektedir. Aynı büyükte yonganın siyah fosforen üzerindeki dönme dinamiğine Gly amino asitinin etkisini araştırdığımızda (Bkz. Şekil 4.47), aminoasitin fosforen yongasına bağlanma enerjisinin -0.249 eV olduğunu bulduk. Bu zayıf bağlanmanın yonganın libration frekansına etkisi incelendiğinde küçük açısal yerdeğiştirmeler sonucunda libration frekansı 0.480 THz (3.022 x 10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Elde edilen tüm veriler Çizelge 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.48 Glsine amino asitinin siyah fosforen tabakası üzerinde bulunan zikzak siyah fosforen yongası ile etkileşmesinin gösterimi.

Bu değer Gly amino asiti eklenmeden önceki 0.486 THz (3.056 x 10^{12} rad/s) değeri ile kıyaslandığında libration frekansının azaldığı görülmektedir. Bu durum aynı türden atomların etkileşmesiyle oluşan sistemde, libration frekansının amino asitin flake ile etkileşmesinden etkilendiğini göstermektedir.

Çizelge 4.18 Grafen, α-Fosfor, β –Fosfor ve MoS2 yüzeyi ile desteklenmiş yongaların Gly ile etkileşmesi sonucunda açısal ve çizgisel frekansının değerleri verilmiştir.

Sistem	Eylemsizlik Momenti (I)-(kg/m^2)	Kappa (K)-(kg m^2/s^2)	Açısal Frekans (w)-(rad/s)	Çizgisel Frekans (f)-(THz)
Grap. + t-zz/33P+15H α-PNF + Glycine	3.888 x10^{-43}	1.59 x 10^{-18}	2.022 x 10^{12}	0.321
Grap. + t-zz/36P+ 18H α-PNF + Glycine	4.883 x10^{-43}	1.84 x 10^{-18}	1.941 x 10^{12}	0.308
α-Fosfor + t-zz/33P+15H α-PNF + Glycine	3.885 x10^{-43}	4.44 x 10^{-18}	3.380 x 10^{12}	0.538
α-Fosfor + t-zz/36P+18H α-PNF + Glycine	4.886 x 10^{-43}	7.36 x 10^{-18}	3.881 x 10^{12}	0.617
Grap. + t-zz/33P+15H β-PNF + Glycine	4.640 x 10^{-43}	0.60 x 10^{-18}	1.137x 10^{12}	0.181
β –Fosfor + t-zz/33P+15H β-PNF + Glycine	4.640 x 10^{-43}	10.28x 10^{-18}	4.707 x 10^{12}	0.7489
MoS_2 + t-zz/33P+15H β-PNF + Glycine	4.640 x 10^{-43}	6.89 x 10^{-18}	3.853 x 10^{12}	0.613

Dönme Dinamiğine Yükün etkisi

Model nanoyongaların seçilen yüzeyler üzerinde dönme ve öteleme dinamiğinin incelenmesinden sonra, dış yük etkisiyle açısal frekansın nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu kısımda yüzeyle etkileşmesi incelenen bazı model yongaların dışardan eklenen 5 elektronun çizgisel frekansı nasıl değiştirdiği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir. Elektron eklenmesinin neticesinde, grafen yüzeyine seçilen hem mavi hem de siyah fosforen yongaları çizgisel frekansı artmıştır. Siyah fosforen yani α-P yüzeyi ile yine aynı tür α-P yonganın etkileşmesi sonucunda çizgisel frekans azalmıştır. Mavi fosforen üzerine yine aynı

tür yonga eklendiğinde benzer bir durum gözlemlenmiştir. MoS_2 yüzeyinin her iki tür nanoyonga ile etkileşmesi ve dönme dinamiği incelendiğinde ise çizgisel frekans azalmıştır.

Çizelge 4.19 Farklı yüzeyler üzerinde bulunan bazı model yongaların sisteme eklenen 5e- durumunda dönme dinamiği sonuçları verilmiştir.

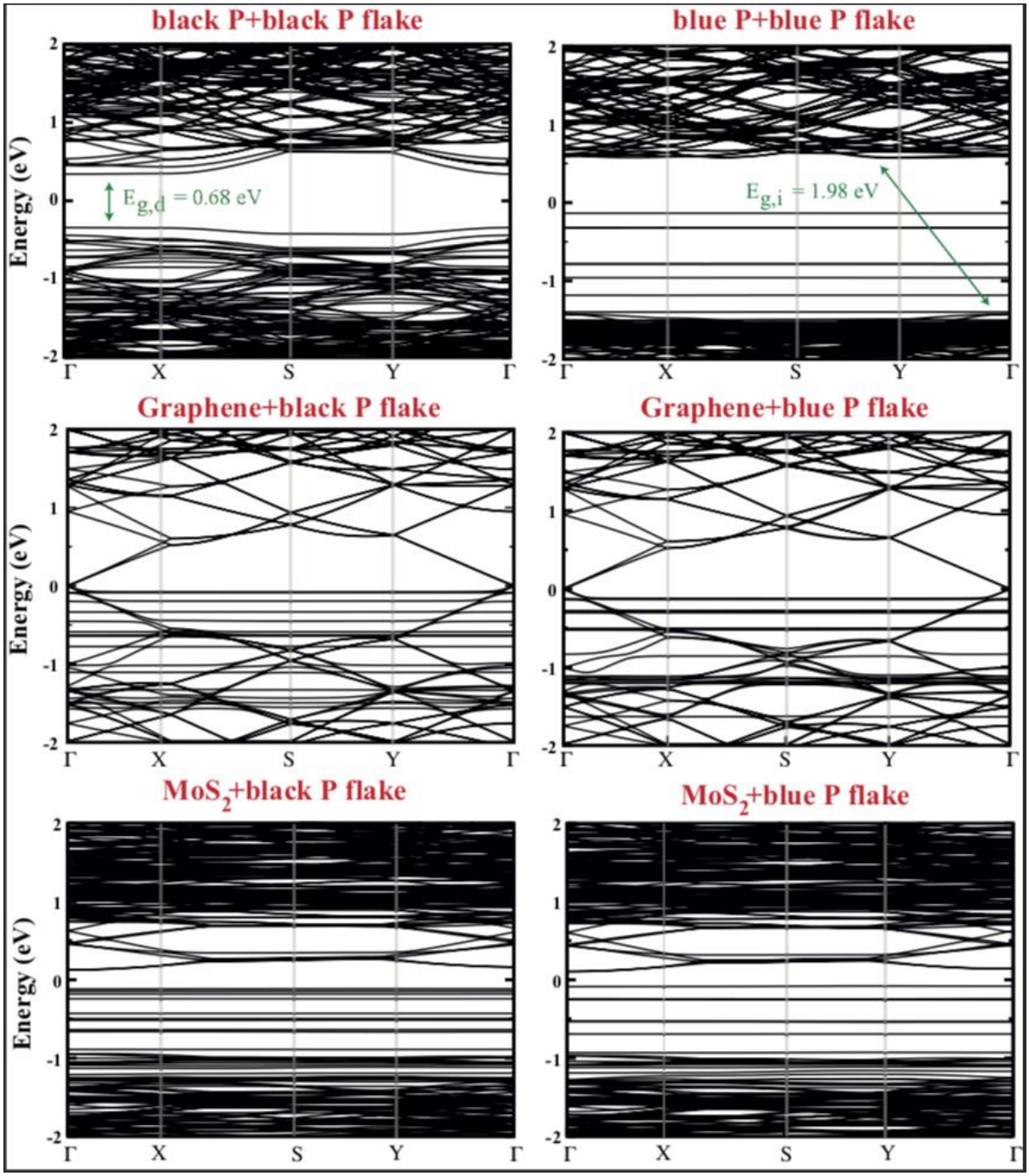
Sistem	Eylemsizlik Momenti (I)-(kg/m^2)	Kappa (K)-(kg m^2/s^2)	Açısal Frekans (w)-(rad/s)	Çizgisel Frekans (f)-(THz)
Grap.+t-zz/33P+15H α-PNF + 5e	3.865×10^{-43}	1.66×10^{-18}	2.072×10^{12}	0.330
Grap.+ c-zz/24P+12H β-PNF+5e	2.204×10^{-43}	0.64 x10-18	1.704×10^{12}	0.271
Grap+ c-zz/24P+12H α-PNF+5e	1.842×10^{-43}	0.90×10^{-18}	2.210×10^{12}	0.352
α-P+c-zz/24P+12H α-PNF+5e	2.204×10^{-43}	2.53×10^{-18}	3.699×10^{12}	0.588
β-P+c-zz/24P+12H β-PNF+5e	2.204×10^{-43}	4.78×10^{-18}	4.657×10^{12}	0.741
MoS_2+ c-zz/24P+12H α-PNF+5e	1.851×10^{-43}	1.78×10^{-18}	3.101×10^{12}	0.493
MoS_2+ c-zz/24P+12H β-PNF+5e	1.851×10^{-43}	3.59×10^{-18}	4.036×10^{12}	0.642

Bunun nedeni Mo atomundan S atomlarına yük geçişi nedeniyle kendiliğinden polarizasyona sahip MoS_2 yüzeyindeki negatif yüklü sülfur atomları ile negatif olarak yüklenen nanoyonga arasında ki itici kuvvetin oluşmasıdır. Bununla birlikte yüzey ve yonga çeşiti farklı ise dönme frekansı aynı olanlara göre daha küçüktür. Sonuç olarak sisteme eklenen yük miktarı ile bağlanma enerjisi değişmekte ve yüzey üzerinde ki küçük açısal salınımların frekansını değiştirebileceği düşüncemizi bu durum desteklemektedir.

Dönme Dinamiğine Elektrik Alan Etkisi

Dönme frekansına yük etkisi belirlendikten sonra dış elektrik alan etkisi altında elektronik özelliklerin davranışı ve dönme dinamiği incelenmiştir. z-yönünde uygulanan $E_{\perp} = 0.5\ V/\text{Å}$ elektrik alan etkisi altında elektronik band yapısı, nanoyongaların çizgisel yani molekül tarzı bantları ile yüzeyin bantlarının süperpozisyonu formundadır. Örneğin grafende ki K noktasına bakıldığında (bu süper hücrede ise Gamma noktası) Fermi seviyesi tam ortadadır.

Yani grafenden veya grafene önemli ölçüde bir yük geçişi olmamıştır. Ayrıca bant aralığında lokalize bantlar oluşmuş ve bununla birlikte rezonans durumlar mevcuttur.



Şekil 4.49 Elektrik alan etkisi altında farklı yüzeyler ile desteklenmiş model yongalar ile yüzeylerin etkileşmeden sonraki elektronik bant grafikleri.

Şekil 4.49'den görüldüğü gibi özellikle MoS_2 bantlarında MoS_2+siyah veya MoS_2 mavi fosforen yongaların elektrik alan etkisi altında yongalardan MoS_2'ye yük geçişi olmuştur. MoS_2'nin yasak enerji bant aralığı azalmış molekülün enerji bantları yasak enerji aralığının arasına

dağılmıştır. MoS_2'nin diğerlerinden farklı davranmasının nedeni kendiliğinden sahip olduğu polarizasyondur.

Elektrik alanın uygulamasıyla birlikte dönme dinamiğinde değişimler olmuştur. Elde edilen veriler Çizelge 4.20'de verilmiştir. Tablo'ya bakıldığında nanoyongaların elektrik alan etkisi altında dönme davranışları elektrik alan olmaksızın alınan değerlerden büyük çıkmıştır. MoS_2'de ise bu artış çok büyük olmuştur.

Çizelge 4.20 Elektrik alan etkisi altında bazı yonga+yüzey sistemlerinin dönme dinamiğinin verileri

Sistem	Çizgisel Frekans (THz)	Kappa (eV)
α-P+ α-PNFH (c24P+12H)	0.5312	$2.06x10^{(-18)}$
β-P+ β-PNFH (c24P+12H)	0.6881	$4.12x10^{(-18)}$
Grap+ α-PNFH (c24P+12H)	0.3829	$1.07x10^{(-18)}$
Grap+ β-PNFH (c24P+12H)	0.4011	$1.40x10^{(-18)}$
MoS2+ α-PNFH (c24P+12H)	4.8236	$1.70x10^{(-16)}$
MoS2+ β-PNFH (c24P+12H)	3.3622	$9.8x10^{(-17)}$

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu proje kapsamında, kuantum mekaniğine dayalı ilk prensipler gibi bilgisayarlı hesaplama yöntemleri kullanarak atomik boyutta mavi ve siyah fosforen yongaların tek başlarına ve yüzeyin varlığında elektriksel ve mekanik özelliklerinin anlaşılması ve tanımlanmasına yardımcı olacak hesaplamalar yapılmıştır. Bu tür yapıların mekaniksel ve elektriksel özelliklerinin etkin bir biçimde kullanılmasına yardımcı olacak bilgilerin elde edilmesi için, yonga morfolojisi, yonga büyüklüğü, elektrik alan ve yük etkisi ve yüzeyin cinsi gibi parametrelerin elektronik özelliklere ve dönme dinamiğine etkisi detaylı bir biçimde incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı hesaplamalardan elde edilen bu veriler yalnızca hangi etkilerin etkileşmelerde etkin olduğunu anlamaya yaramadı aynı zamanda yüzeyle etkileşmeye giren bu yongaların farklı dış etkiler altında dönme frekansının belirlenmesine ve frekansa duyarlı yeni sensörlerin tasarlanmasına yardımcı bilgilerin ortaya çıkarılmasını sağlamıştır. Kısacası yürütülen bu projede grafen, mavi ve siyah fosforen ve MoS2 yüzeyleriyle desteklenmiş kısmen paralelkenar, corenene formunda ve üçgen gibi farklı şekil ve parçacık boyutuna sahip model yongalardan oluşmuş sistemlerden önemli verilerin elde edilmesi hedefine ulaşılmıştır.

Bu hedefe ulaşmak için, ilk olarak üçgensel, hekzagonal ve paralelkenar şekilli farklı parçacık boyutuna ve farklı köşegen dizilimine sahip mavi ve siyah fosforen yongaları elde edilmiştir. Farklı geometriye ve büyüklüğe sahip β-PNF ve α-PNF için elde etmiş olduğumuz E_C, E_f, ve E_{H-L} değerleri incelendiğinde fosfor atom sayısına bağlı olarak E_C, E_f, ve E_{H-L} değerlerinin davranışının değiştiği bulunmuştur. Yapısal özelliklerin farklılık göstermesinin bir sonucu olarak bu nicelikler için artış ve azalış eğilimindedirler. Örneğin β-PNF yongalarının t-ac formları için oluşum enerjisi, kohezif enerji ve HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri boyutla dalgalanma gösterirken, α-PNF için oluşum enerjisi ve HOMO-LUMO aralığı azalırken kohezif enerji artma eğilimi göstermektedir. β-PNF yongalarının t-zz şekillenimleri incelendiğinde oluşum enerjilerinin atom sayısı arttıkça azaldığı, kohezif enerjilerinin -3.22 ve -3.26 eV/P değerlerinden birini alacak şekilde davrandığı hesaplanmıştır. HOMO-LUMO aralığı incelendiğinde aralığın artma ve azalma eğiliminde olduğu bulunmuştur. α-PNF için aynı şekillenime sahip yongalar incelendiğinde, küçük yonga değerleri için oluşum enerjisi ve kohezif enerji değerlerinin arttığı 33 P değeriyle birlikte azalmaya başladığı hesaplanmıştır. HOMO-LUMO aralığı ise 0.11-0.30 eV aralığında dalgalanma göstermektedir. c-ac yongalar için oluşum enerjisi P atom sayısına bağlı olarak artma ve azalma eğilimi göstermektedir. α-

PNF için bu değerler 26 P atoma sahip nanoyonga durumu hariç azalma eğilimindedir. E_c değerleri incelendiğinde, β-PNF için yonga boyutlarına göre dalgalanma mevcutken α-PNF için daha minimum değerlere doğru bir değişim söz konusudur. HOMO-LUMO aralığı ise her iki tür nanoyongalar için P sayısına bağlı olarak değişkenlik arzetmektedir. Benzer durumlar c-zz, p-ac ve p-zz yongaları içinde elde edilmiştir. Elde ettiğimiz veriler bize her iki tür nanoyongaların 2D fosforen formlarından kendiliğinden elde edilimeyeceği göstermektedir çünkü elde edilen oluşum enerjilerinin hepsi pozitiftir. Buna ek olarak hesaplamalarımız sonucunda saf haldeki nanoyongaların hem ısısal hem de titreşimsel kararsızlığa sahip olduğu bulunmuş dolayısıyla bu yongaların köşe etkilerinden gelen etkileri ortadan kaldırmak için pasifize edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Hidrojenle köşedeki atomlar pasivize edilen yongaların geometri optimizasyonlar sonucunda yapısal kararlılıklarını koruduklarını bulunmuştur Farklı şekillerde, boyutlarda ve kenar özelliklere sahip α- ve β-PNFH'ların için fosfor atom sayısının artmasıyla birlikte, E_c, kohezif enerji değerleri artmaktadır. α- ve β-fosforen yapılarının iki boyutlu hallerinin kohezif enerjileri -3.49 ve 3.45 eV olarak bulunmuştur. P atom sayısı yeteri kadar artarsa kohezif enerji değerleri iki boyutlu değerlere yakınsayacaktır. Bunun neticesinde, yongalardaki atom sayısı artmasıyla kohezif enerji değerleride artacaktır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda zikzak köşeli nanoyongaların kohezif enerjisi koltuk kenarlı olanlara göre daha fazladır. Zikzak köşeli α-PNFH'lerin kohezif enerjileri bir durum hariç benzer formdaki yongalardan büyüktür. Genel olarak, verilen n_P değerleri için corenen yada hekzagonal nanoyongalar en yüksek kohezife enerjiye sahiptir ve kohezif enerjiler $E_c(p) > E_c(t) > E_c(c)$ şeklinde bir enerji dizilimine sahiptirler. Böylece corenen şekilli yongalar enerjetik olarak en uygun ve köşe geometrisine sahiptirler. Ayrıca α- ve β-fosforen yongalar arasında genel olarak P atom sayısının artışı ile birlikte ciddi bir fark oluşmadığı bulunmuştur. Bare halde ki yöngalar gibi hidrojenle passivize edilmiş tüm nanoyongalar için oluşum enerjileri pozitiftir. Bunun anlamı nanoyongaların 2D fosforen yapılarından ve H_2 molekülünden kendiliğinden oluşamayacağıdır.

Hidrojenle pasivize edilmiş yongaların elektronik özellikleri incelendiğinde, E_{H-L} enerji aralığının n_P değerinin artmasıyla azaldığı bulunmuştur. Bu durum kuantum sınırlamalardan dolayı düşük yongalar için enerji aralığının artması durumuyla uyumludur. Küçük fosforen nanoyongalar, yani n_P~15 , üçgen şekilli α- ve β-fosforen yongalar için $E_{H-L} \approx 3.1\ eV$ olarak bulunmuştur. E_{H-L} değerlerinin büyük olması bu yongaların kimyasal olarak rijit olduğunun bir göstergesidir. Ancak n_P değerlerinin artmasıyla bu geniş enerji aralığı azalmakta β-fosforen yongaların davranışı α- fosforen yongalardan farklı olmaktadır. Örneğin, α- fosforen nanoyongaların enerji aralığı β-fosforen yongalardan daha küçük değerler almaktadır. Bu fark

atom sayısı arttıkça 1.0 eV civarına yaklaşmaktadır. Benzer bir eğilim coronen türü yongalarda da mevcuttur.

Elde edilen yongaların elektriksel ve yapısal kararlılığı test edildikten sonra α-PNFH veya β-PNFH'ler den seçilen model yongaların grafen, α- veya β-fosforen ve MoS_2 yüzeyleri ile etkileşmesi incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda dengede nanoyongaların yüzey üzerindeki dizilimi yonga boyutuna ve şekline bağlılık göstermektedir. Tüm α-PNFH'nin α-P yüzeyi üzerinde AB türü dizilimini ve MoS_2 yüzeyi üzerinde ise AC konfigürasyonunu tercih ettiği bulunmuştur. Bazı nanoyongaların özellikle $n_P > 13$ olduğunda grafen üzerinde AA dizilimini tercih ettiği bulunmuştur. Bu durum yüzey ile aynı nanoyonganın etkileşmesinde nanoyongaların farklı dizilimleri tercih ettiği bulunmuştur. Bu durumun nedeni yüzeyde ki atomlar ile nanoyongalarda ki atomların etkileşmelerinin farklılık göstermesidir.

β-PNFH'lerin grafen üzerindeki bağlanma enerjileri β-P ve MoS_2 ile olan bağlanma enerjilerinden daha büyüktür. β-PNFH'ler için bağlanma enerjilerinin $E_b(grafen) > E_b(MoS_2) > E_b(\beta - P)$ biçiminde olduğu bulunmuştur. α-PNFH'lerin $n_P \leq 28$ için $E_b(grafen) > E_b(\alpha - P) > E_b(MoS_2)$ ve $n_P > 28$ için ise $E_b(\alpha - P) > E_b(grafen) > E_b(MoS_2)$ şeklinde olduğu hesaplanmıştır. α-PNFH'lerin MoS_2 yüzeyi üzerinde ki bağlanma enerjileri diğer yüzeylere göre küçük olduğundan bu yüzeye nanoyongalar daha zayıf bağlanmaktadır.

Tüm nanoyongalar için fosfor atomu başına bağlanma enerjisi $\approx 100\, meV$ den küçük olduğundan etkileşmeler zayıf van der Waals türüdür. Bunlara ek olarak, nanoyonganın büyüklüğünün artmasıyla birlikte artan P atom sayısına bağlı olarak atom başına bağlanma enerji azalmaktadır. Elde edilen bu veriler, nanoyongaların elektronik özelliklerinin yüzeylerin varlığında değişmediğini göstermektedir. Ancak etkileşmenin doğası yük yoğunluğunun değiştirilmesiyle değişmektedir.

Yüzeyle etkileşmesi incelenen model yongalara elektron eklenmesinin neticesinde, grafen yüzeyine seçilen hem mavi hem de siyah fosforen c-zz/24P+12H coronen formlu yonganın bağlanma enerjisi artmıştır. Yük eklenmeden önce yüzey üzerindeki minimum konfigürasyonda herhangi bir değişim olmamıştır. Ancak bağlanma enerjisi 4 kat artmıştır. Bunun nedeni yongaların polarizasyon nediyle yüzeye biraz daha yaklaşmasıdır. Siyah fosforen yani α-P yüzeyi ile yine aynı tür α-P yonganın etkileşmesi sonucunda bağlanma enerjisi -2.14 değerinden -6.062 eV değerine yükselmiş oldu. Mavi fosforen üzerine yine aynı tür yonga eklendiğinde enerji de artış gözlemlenmiştir. MoS_2 yüzeyinin her iki tür nanoyonga ile etkileşmesi sonucunda ise bağlanma enerjisi azalmıştır.

Yük etkisinin incelenmesinden sonra dışardan sisteme eklenen glisinin nanoyonga ile etkileşmesi sonucunda nanoyonganın α- veya β-P olması bağlanma enerjisinde bir kaç meV'lik fark oluşmasına neden olmuştur. Grafen, siyah ve mavi fosferen yongalar için elde edilen sonuçlar yüzeyin çok etkili olduğunu göstermiştir.

Nanoyongaların yüzeye bağlanması sonucunda elektronik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil'den görüldüğü gibi grafen üzerine bağlanan her iki tür yonga grafenin elektronik özelliğini değiştirmemiştir. Bu durum grafen ile bu yongalar arasında ki etkileşmenin zayıf olduğunu göstermektedir. Nanoyongaların elektronik düzeyleri yüzeyin durumlarıyla rezonans durumu oluşturmuştur. Band aralığında gözüken yatay çizgiler nanoyongaların moleküler durumlarına karşılık gelmektedir. Yüzeyler ile desteklenen yongaların yüzeylerin elektronik bant özelliğinde önemli değişikliklere neden olmadığı bulunmuştur.

Yüzeyle seçilen model nanoyongalar kullanılarak dönme ve öteleme dinamiği incelenmiştir. Hesaplamalar dönme parametrelerinin yonganın şekline ve büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermektedir. Üçgen şekillenimli koltuk kenarlı yongalar ele alındığında yonga büyüklüğü arttığında çizgisel frekansın azaldığı bulunmuştur. Üçgen kenarlı ve zikzak köşeli yongalar incelendiğinde ise büyüklükle çizgisel frekansın belirli değerler arasında dalgalandığı gözükmektedir. Yonga büyüklüğü daha fazla artınca yani t-zz/46-P+18H olduğunda bu değer çok düşük değer almaktadır. Yonga büyüklüğü arttıkça çizgisel frekans değeride azalmaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda t-zz/33P+15H siyah fosforen yonganın yine siyah fosforen tek tabakalı yüzeyi üzerindeki etkileşmesi incelendiğinde önceki kısımlarda belirtildiği gibi AC konfigürasyonun minimüm enerjili konfigürasyon olduğu ve dönme bariyer enerjisinin Q_{AC} =202 meV dğerini aldığı bulunmuştur. AA fosferen yongasının grafen yüzeyi üzerinde dönmesi sonucunda oluşan $E_i(z,\theta)$ değerlerinin θ değerine bağımlılığı ile fosforen yongasının fosforen yüzeyi üzerindeki davranışı farklı lokal değerlere sahiptir. Bu durum libration frekansı 0.486 THz (açısal frekansı 3.056x10^{12} rad/s). Grafen üzerinde aynı yonga için bulmuş olduğumuz değer ise 0.316 THz mertebesinde iken fosforen yongasının fosforen yüzeyi üzerinde ki değeri ise 0.486 THz (açısal frekansı 3.056x10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. MoS_2 yüzeyi üzerinde α-PNFH'lerin dönme ve öteleme bariyer enerjilerine bakıldığında grafenden büyük ancak fosfor atomlarından oluşan alttaşlardan ise çok küçük bulunmuştur. Bu hesaplamalar bize libration frekansının yüzeye bağımlı olduğunu göstermektedir. Grafen üzerinde bulunan yonga ile glisin amino asitinin etkileşmesi sonucunda bağlanma enerji -0.264 eV olarak bulunmuştur. Libration frekansının 0.321 THz (2.022x10^{12} rad/s) olduğu bulunmuştur. Aynı yonganın tek başına grafen üzerinde dönmesi sonucunda libration frekansı 0.316 THz (1.989x10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Her iki sonuç karşılaştırıldığında yonganın libration frekansında çok az bir

azalış olduğu gözükmektedir. Aynı büyükte yonganın siyah fosforen üzerindeki dönme dinamiğine Gly amino asitinin etkisini araştırdığımızda, aminoasitin fosforen yongasına bağlanma enerjisinin -0.249 eV olduğunu bulduk. Bu zayıf bağlanmanın yonganın libration frekansına etkisi incelendiğinde küçük açısal yerdeğiştirmeler sonucunda libration frekansı 0.480 THz (3.022 x 10^{12} rad/s) olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında β-PNFH'lerin dönme frekansının grafen üzerindeki aynı yongaların açısal frekansının yaklaşık dört katı kadar olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni aynı tür yüzey yonga sisteminde yonga yüzey arasında ki mesafenin β-PNFH'lerin daha fazla olması ve buna bağlı olarak binding enerjinin grafen yüzeyi üzerinde diğer iki yüzeye göre büyük olmasıdır. Bunlara ek olarak, polarize özelliğe sahip MoS_2 yüzeyi üzerinde seçilen yongaların Kappa değerleri büyüklük arttıkça artmakta ancak çizgisel frekansı büyüklükle azalmaktadır. MoS_2 yüzeyi üzerinde çizgisel frekans değerlerine bakıldığında, β–PNFH'lerin çizgisel frekansı α-PNFH'lerin değerlerinden daha büyük çıkmıştır. Grafen üzerinde bulunan yonga ile glisin amino asitinin etkileşmesi sonucunda libration frekansının 0.321 THz (2.022x10^{12} rad/s) olduğu bulunmuştur. Aynı türden atomların etkileşmesiyle oluşan sistemde, libration frekansının amino asitin yonga ile etkileşmesinden etkilendiği ortaya çıkarılmıştır.

Elektron eklenmesinin neticesinde, grafen yüzeyine seçilen hem mavi hem de siyah fosforen yongaları çizgisel frekansı artmıştır. Siyah fosforen yani α-P yüzeyi ile yine aynı tür α-P yonganın etkileşmesi sonucunda çizgisel frekans azalmıştır. Mavi fosforen üzerine yine aynı tür yonga eklendiğinde benzer bir durum gözlemlenmiştir. MoS_2 yüzeyinin her iki tür nanoyonga ile etkileşmesi ve dönme dinamiği incelendiğinde ise çizgisel frekans azalmıştır. Dönme frekansına yük etkisi belirlendikten sonra dış elektrik alan etkisi altında elektronik özelliklerin davranışı ve dönme dinamiği incelenmiştir. Nanoyongaların elektrik alan etkisi altında dönme davranışları elektrik alan olmaksızın alınan değerlerden büyük çıkmıştır. MoS_2'de ise bu artış çok büyük olmuştur. Elektronik yapıda da en büyük değişim MoS_2 bantlarında olmuştur. MoS_2 bantlarında MoS_2+siyah veya MoS_2 mavi fosforen yongaların elektrik alan etkisi altında yongalardan MoS_2'ye yük geçişi olmuştur. MoS_2'nin yasak enerji bant aralığı azalmış molekülün enerji bantları yasak enerji aralığının arasına dağılmıştır. MoS_2'nin diğerlerinden farklı davranmasının nedeni kendiliğinden sahip olduğu polarizasyondur.

Bu incelemelerden elde edilen verilerin nanobilime ve nanoteknolojiye önemli katkılarda bulunacak niteliktedir. Özellikle farklı durumlar altında yongaların yüzey üzerinde küçük açılı dönmelerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesiyle, yongaların küçük açılı dönme frekansının yüzeye bağımlılık göstermesi bunlardan biridir. Frekansın, yük yoğunluğuna, elektrik alan etkisine ve dışardan gelen herhangi bir moleküle duyarlılık gösterdiği bulunmuştur. Elde edilen veriler yardımıyla, frekansa duyarlı sensörler yapılmasına bilimsel katkıda bulunulduğu düşünülmektedir.

Bunlara ek olarak elde edilen sonuçlar pek çok araştırma grubunun ilgisini çekecek nitelikte ve özgün verilerdir. Böylelikle literatüre önemli katkılar sağladığımız kanaatindeyiz. Bu yönde bizim kendi araştırmalarımız da sürmekte ve proje hesaplamaları yapılırken yeni bir simetrik form keşfedilmiş ve var olan iki boyutlu pek çok malzemin benzer bir faza sahip olduğu gösterilmiştir. Özellikle silikon için silisenden daha kararlı bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Journal of Physical Chemistry Lett. (IP:8.71) dergisine gönderilmiştir. Şu an hakem değerlendirmesindedir.

Sonuç olarak TÜBİTAK tarafından desteklenen bu projede aşağıda sıralanan başarılar elde edilmiştir.

1. Bir doktora öğrencisi ve bir yüksek lisans öğrencisi projede çalışmış ve önemli yol katetmişlerdir.
2. Projede elde edilen sonuçlardan bir kısmı JPCC dergisinde incelenmiş ve revize makale gönderilmiştir.
3. Dönme dinamiği ile ilgili elde edilen tüm verileri içeren ayrıntılı bir makalenin son düzeltmeleri yapılarak yakında zamanda JPCC dergisine gönderilecektir.
4. Proje verileri Ankara Yoğun Madde Fiziği toplantısında sözlü olarak tanıtılmıştır.
5. Proje verileri TFD’de tanıtılması planlanmaktadır.
6. İki boyutlu malzemeler için yeni yapısal ve ısısal kararlığa sahip bir yapısal faz bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

[1] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D. , Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. “Electric field effect in atomically thin carbon films”, Science 306, 666.

[2] Geim, A.K. , Novoselov, K.S. 2007. “The rise of graphene”, Nat. Mater. 6, 183.

[3] Cahangirov, S. , Topsakal, M. , Akürk, E., Sahin, H. , Ciraci, S. 2009. “Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium”, Phys. Rev. Lett. 102, 236804.

[4] Sahin, H.; Cahangirov, S.; Topsakal, M.; Bekaroglu, E.; Akturk, E.; Senger, R. T.; Ciraci, S. Phys. Rev. B 2009, 80, 155453.

[5] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., Aufray, B. 2010. “Epitaxial growth of a silicene sheet”, Appl. Phys. Lett. 97, 223109.

[6] Meng, L. , Wang, Y., Zhang, L., Du, S., Wu, R. , Li, L., Zhang, Y., Li, G. , Zhou, H., Hofer, W.A., Gao, H.-J. 2013. “Buckled silicene formation on Ir(1 1 1)”, Nano Lett. 13 (2), 685.

[7] Ataca, C.; Sahin, H.; Ciraci, S. 2012. “Stable, Single-Layer MX2 Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure”, J. Phys. Chem. C, 116, 8983.

[8] Ataca, C.; Topsakal, M.; Akturk, E.; Ciraci, S. 2011. “A Comparative Study of Lattice Dynamics of Three- and Two-Dimensional MoS_2” J. Phys. Chem. C, 115, 16354.

[9] Ataca, C.,; Şahin H.; Akturk E.; Ciraci S. 2011. “Mechanical and Electronic Properties of MoS2 Nanoribbons and Their Defects”, J. Phys. Chem. C, 115, 3934.

[10] Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L-L., Loh, K. P., and Zhang, H. 2013. “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets”, Nature Chemistry, 5, 263.

[11] Rapoport, L., Bilik, Y., Feldman, Y., Homyonfer, M., Cohen, S., Tenne, R. 1997. “Hollow nanoparticles of WS2 as potential solid state lubricants”, Nature 1997, 387, 791–793.

[12] Hinnemann, B., Moses, P., Bonde, J., Jorgensen, K., Nielsen, J., Horch, S., Chorkendorff, I., Norskov, 2005, “Biomimetic hydrogen evolution: MoS2 nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution”J. Am. Chem. Soc., 127, 5308–5309.

[13] Zhu Z. and Tomanek, D. 2014. “Semiconducting Layered Blue Phosphorus: A Computational Study” Phys. Rev. Lett. **112**, 176802

[14] Liu, M., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tomanek, D., and Yu, P. D. 2014. “Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility”, ACS Nano **8**, 4033.

[15] Li, L., Yu, Y., G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H. and Zhang, Y. 2014. “Black phosphorus field-effect transistors”, Nature Nanotechnology, 9, 372.

[16] Üzengi Aktürk, O. , Özçelik, V.O, and Ciraci,S. 2015. “Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes”, Physical Review B, 91, 235446.

[17] Akturk, E., Ataca, C., Ciraci, S. 2010. “Effects of silicon and germanium adsorbed on graphene”, Appl. Phys. Lett., 96 ,123112.

[18] Ataca, C., Aktürk, E. , Ciraci, S., Ustunel, H. 2008. “High-capacity hydrogen storage by metallized graphene”, Appl. Phys. Lett., 93, 043123.

[19] Topsakal, M. , Aktürk, E., Ciraci, S., 2009. “First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride”, Phys. Rev. B 79 , 115442.

[20] Gökçe A.G, and Aktürk E., 2015. “A first-principles study of n-type and p-type doping of germanium carbide sheet”, Appl. Surf. Sci., 332, 147.

[21] Tuxen, A., Kibsgaard, J., Gobel, H., Lægsgaard, E., Topsøe, H., Lauritsen, J. P., and Besenbacher,F. 2010. “Size Threshold in the Dibenzothiophene Adsorption on MoS_2 Nanoclusters”, ACS Nano, 8, 4677.

[22] Ersan, F., Aktürk, E., and Ciraci, S., 2016. “Interaction of Adatoms and Molecules with Single-Layer Arsenene Phases

”, J. Phys. Chem. C, submitted.

[23] Lauritsen, J. P., Kibsgaard, J., Helveg, S., Topsøe, H., Clausen, B.S., Lægsgaard, E., and Besenbacher,F. 2007. “Size-dependent structure of MoS_2 nanocrystals”, Nature Nanotechnology, 2, 53.

[24] Sun, J., Lee, H-W., Pasta, M., Yuan, H., Zheng, G., Sun,Y., Li, Y. and Cui, Y. 2015. “A phosphorene-graphene hybrid material as high-capacity anode for sodium-ion batteries”, Nature Nanotechnology, 10, 980.

[25] Deng, Y., Luo, Z., Conrad, J. N., Lui, H., Gong, Y., Najmaei, S., Ajayan, P. M., Lou, J., Xu, X., and Ye, P. D. 2014. “Black Phosphorus Monolayer MoS_2 van der Waals Heterojunction p n Diode ”, ACS Nano, 8,8292.

[26] Schmidt, H., Rode, J.C., Smirnov, D. Haug, R. J. 2014. “Superlattice structures in twisted bilayers of folded graphene”, Nature Comm. , 5, 5742.

[27] Sboychakov, A.O, Rakhmanov, A. L., Rozhkov, A. V., and Nori, F. 2015. “Electronic spectrum of twisted bilayer graphene”, Phys. Rev. B, 92, 057402.

[28] Kohn W., Sham L. J., 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev., 140, A1133.

[29] Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C. 1979. “Norm-Conserving Pseudopotentials”, Physical Review Letters, 43, 1494-1497.

[30] Perdew J. P., Burke K., 1996. “Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Phys. Rev. Lett., 77, 3865.

[31] Broyden, C.G. 1970. “The convergence of a class of double-rank minimization algorithms”, Journal of the Institue of Mathematics and Its Applications 6 76-90.

[32] Hestenes, M. R., Stiefel E. 1952. “Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems”, Journal of Research of the National Bureau of Standards 49(6).

[33] Feynman, R.P. 1939. “Forces in Molecules”, Physical Review 56 340.

[34] Vanderbilt, D. 1990. “Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism”, Physical Review B41 (Rapid Communications), 7892.

[35] Blöchl P. E., 1994. “Projector augmented-wave method”, Phys. Rev. B, 50, 17953.

[36] Monkhorst, H.J., Pack, J.D. 1976. “Special points for Brillouin-zone integrations”, Physical Review B 13,5188-5192

[37] Kresse G., Hafner, J., 1993. “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, Phys. Rev. B, 47, 558.

[38] Kresse G., Furthmuller J., 1996. “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, Phys. Rev. B, 54, 11169.

[39] Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth C. D., Lundqivst, B. I, 2004. “Van der Waals Funcitonal for General Geometries” , Phys. Rev. Lett. , 92, 246401.

[40] Grimme S. J., 2006. “Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction”, Comput. Chem., 27, 1787.

[41] Heyd, J., Scuseria, G. E., and Ernzerhof, M., 2003. “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”, J. Chem. Phys. 118, 8207.

[42] Paier, J.,Marsman, M., Hummer, K. , Kresse, G., Gerber, I. C., Ángyán, J. G. 2006. “Screened hybrid density functionals applied to solids” , J. Chem. Phys. , 124, 154709.

[43] Gürel H.H, Ciraci S., 2013. “Effects of charging and electric field on graphene functionalized by titanium”, Journal of Physics: Condensed Matter, 25/275302.

[44] Gürel H.H, Ciraci S. 2013. “Enhanced reduction of graphene oxide by charging and electric field applied to hydroxyl groups”, Journal of Physics: Condensed Matter, 25, 435304

.

[45] Topsakal M. , Gürel H.H. , Ciraci S. 2013. “Effects of Charging and Electric Field on Graphene Oxide Journal of Physical Chemistry C, 117,5943.

[46] Gürel H.H, Özçelik V.O, Ciraci S. 2013. “Effects of charging and perpendicular electric field on the properties of silicene and germanene”, Journal of Physics: Condensed Matter, 25,305007.

[47] Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D. 2002. “The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation”, J. Phys.: Condens. Matter, 14 (11), 2745−79.

[48] Dunlap, B. I, and Rösch, N., 1990. “The Gaussian-Type Orbitals Density-Functional Approach to Finite Systems”, Adv. Quantum Chem., 20, 317.

[49] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jonsson, H., 2000. “A climbing image nudged elastic band method for finding saddle point and minimum energy paths”, J. Chem. Phys., 113, 9901.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. ETHEM AKTÜRK
Proje No:	116F059
Proje Başlığı:	Grafin Ve Mos2 Yapılarıyla Desteklenmiş Fosforen Yongaların Mekaniksel Ve Elektronik Özellikleri
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	SALİM ÇIRACI
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	AYDIN ADNAN MENDERES Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2017 - 15/02/2019
Onaylanan Bütçe:	357990.0
Harcanan Bütçe:	265941.22

TÜBİTAK

Öz:	Grafen, silisen, bor nitrür, ve çinko oksit, gibi yapılar bulk yapılarında göstermedikleri pek çok yeni özelliğe sahip olmaları nedeniyle oldukça dikkat çekmektedirler. Ancak yüksek performansa sahip alan etkili transistörler için elektronik bant aralığının değiştirilmesi ve düşük etkin kütleli yük taşıyıcılarına gereksinim duyulması, istenilen özelliklere sahip yeni iki boyutlu (2D) yarıiletkenlerin bulunmasını gerektirmektedir. Tomanek ve çalışma grubu son zamanlarda yapmış oldukları teorik çalışmada fosfor tabanlı yeni bir 2D yarıiletkenin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu makalenin sonuçları, fosfor tabanlı fosforenin sıradışı elektronik ve optikal özellikler göstermesi nedeniyle ilgi çekici olmuştur. Fosforen ile diğer iki boyutlu yapıların etkileşmesinin incelenmesine rağmen, grafen, MoS2, siyah fosforene (?-P) ve mavi (?-P) fosferen yüzeyi üzerinde fosforen nanoyongaların özellikleri, dönme dinamiği ve bağlanma mekanizmaları hakkında detaylı bir bilgi yoktur. Bu nedenle siyah fosforen (?-PNF) ve mavi fosforen nanoyongaların (?-PNF) grafen, ?-P, ?-P ve MoS2 tabakaları üzerinde dönme ve öteleme dinamiği incelenmiştir. Çeşitli boyutlarda hem zikzak hem de koltuk kenarlı şekilde olan değişik boyutlarda üçgen, coronen ve paralelkenar nanoyongalar ele alınmıştır. Yonga ve yüzey arasındaki etkileşmeyi görebilmek için nanoyongaların seçilen yüzeyler üzerindeki konumları hesaba katılarak enerji profile ve bağlanma enerji değerleri belirlenmiştir. Bağlanma enerjisi yonga boyutuna bağlılık gösterdiği bulunmuştur. Hesaplamalar sonucunda, saf haldeki yongaların köşeleri yapısal kararsızlığa neden olmuştur. Ancak hidrojen ile passivize edildiklerinde kararlı olduklarını bulduk. Hidrojenli nanoyongaların elektronik özellikleri kuantum boyut etkisi ve geometri etkileri içermektedir. Bu yongaların kohesif ve oluşum enerjileri boyuta, geometrik şekle ve köşelerin cinsine bağlılık göstermektedir. Yongaların kohesiv enerjileri yonga boyutu arttıkça artmakta, ancak bunların oluşum enerjilerinin hepsinin pozitif olması bu yongaların iki boyutlu hallerinden ve H2 molekülünden kendiliğinden elde edilemeyeceği anlamına gelmektedir. Siyah fosforen (?-PNF) ve mavi fosforen nanoyongaların (?-PNF) grafen, ?-P, ?-P ve MoS2 tabakaları üzerine bağlanmaları zayıf van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmıştır. Bu durum saf haldeki tüm yongaların seçilen yüzeyin elektronik özelliklerinde önemli değişikliğe neden olmadığı anlamına gelmektedir. Tüm mavi yongalar grafen yüzeyi üzerine diğer incelenen yüzeylere göre daha fazla tutunmuşken, siyah fosforen yongalar ise grafen veya ?-P yüzeylerine yonga boyutuna göre bağlanmıştır. Yabancı molekül, örneğin glisin ve dışardan eklenen yüklerin davranışı ve yongaların dinamiği ayrıca incelenmiştir. Denge noktasından dönme ve lineer yerdeğiştirme geri çağırıcı kuvvetin doğmasına neden olmaktadır. Benzer yongalar sanki fiziksel sarkaç gibi basit harmonik haraket yaparlar. Denge noktası etrafında yongaların titreşimlerin librasyon frekansları elde edilmiştir. Bu frekans değerleri yongaların şekline, boyutuna ve geometrisine bağımlılık göstermektedir. Buna ek olarak yonga+tektabaka sisteminin librasyon frekansı, elektronik ve manyetik özellikleri elektrik alan, yük etkisi, yabancı atom etkisi tarafından değiştirilebilir. Dönme ve öteleme enerji barıyerleri belirlenmiştir. Bu parametrelerin yonga boyutuna ve yonga-yüzey etkileşmesine etkisi tartışılmıştır. İlk-prensiplere dayalı hesaplamalardan elde edilen sonuçlar yonga/alttaş arasındaki oluşan dinamik davranışı açıklamaya yardımcı olacaktır. Yongalar ve yüzeyler arasındaki zayıf etkileşmenin ortaya çıkarılması nanoskalada bu yapıların uygulanabilirliğine ışık tutacaktır. Proje kapsamında yapılan hesaplamalar ilk-prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak yapılmıştır.
Anahtar Kelimeler:	Siyah ve mavi fosforen nanoyongalar, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, libration frekansı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Farklı Yüzeyler Üzerinde Küçük Fosforen Yongaların Dinamiği (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),

TUBITAK