TÜBİTAK

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Hesabı ile Siyah ve Mavi Arsenik Fosforen Tek Katmanlı Yapıların Farklı Atomlarla Adsorpsiyonunun, Katkılanmasının ve Boşluk Kusurlarının Yapısal ve Elektronik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Program Kodu: 1001

Proje Kodu:116F103

Proje yürütücüsü: Prof. Dr. Handan OLĞAR

Danışman:

Prof. Dr. Ethem Aktürk

Bursiyerler:

İlkay Özdemir

ÖNSÖZ

Projede, siyah ve mavi arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin üzerine farklı atomların adsorpsiyonunun, tek atom değiştirmeli katkılamanın ve boşluk kusurlarının ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla incelenmesi yapılmıştır. Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan Quantum Espresso ve VASP programları kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalarımızda arsenik fosforen benzeri farklı uygulamalar için yeni keşfedilmiş fonksiyonel yüzeyler üzerinde de çalışmalar yapılmıştır.

Proje kodu 116F103 olan bu proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ I

İÇİNDEKİLER II
TABLO LİSTELERİ III
ŞEKİL LİSTELERİ IV
ÖZET VI
ABSTRACT VIII
1. GİRİŞ 1
2.LİTERATÜR ÖZETİ2
3.YÖNTEM 6
3.1. Yük Yoğunluğu Fonksiyoneli Teorisi (DFT)……..6
3.1.1. Düzlem-Dalgalar 8
3.1.2. Element potansiyelleri (Pseudopotansiyeller) 9
3.1.3. Brillioun Bölgesi integralleri…….....9
4. BULGULAR 10
4.1. Arsenik Fosforen yapılarının birim hücrelerinin geometrik optimizasyonu 11
4.2. Yapıların 4x4 süper hücrelerinin oluşturulması ve geometrik optimizasyonları .. 14
4.3. Oluşturulan iki farklı yüzeyde boşuk kusurları ve yer-değiştirmeli katkılamanın yüzey yapısında yarattığı farklanmanın incelenmesi ……14
4.3.1. Mavi arsenik fosforende boşluk kusurları ve katkılamalar……. 15
4.3.2. Siyah arsenik fosforende boşluk kusurları ve katkılamalar……..17
4.4. Mavi arsenik fosforen ve siyah arsenik fosforen yüzeyde farklı atomların adsorpsiyonu……20
4.5. Grup V elementlerinden PN ‘nin farklı tek katmanlı yüzeylerinin araştırılması….24
4.6. Grup V elementlerinden hexagonal AsN yapısında As pozisyonuna ve N pozisyonuna farklı atomların katkılanması……...32
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 35
KAYNAKLAR……...38

TÜBİTAK

TABLO LİSTELERİ

Tablo 1. Mavi arsenik fosforen yüzeyde geometrik optimizasyonu yapılan sistemlerin kohezyon enerjileri (E_{coh}), katkılama enerjileri (E_{form}), yeni örgü sabitleri ve optimum yapının sahip olduğu magnetik moment değeri (NM: nonmagnetik durumu tanımlamaktadır.)……...16

Tablo 2. Siyah arsenik fosforen yüzeyde geometrik optimizasyonu yapılan sistemlerin kohezyon enerjileri (E_{coh}), katkılama enerjileri (E_{form}), yeni örgü sabitleri ve optimum yapının sahip olduğu magnetik moment değeri (NM: nonmagnetik durumu tanımlamaktadır.)……...18

Tablo 3. Mavi arsenik fosforen yapı üzerine farklı atomların adsorpsiyonda hesaplanan fiziksel nicelikler: Adsorpsiyonu gerçekleştirilen atom, optimum adsorpsiyon pozisyonu, adsorpsiyon enerjisi, atomlar arası mesafeler, magnetik moment değeri, yük değeri…….21

Tablo 4. Siyah arsenik fosforen yapı üzerine farklı atomların adsorpsiyonda hesaplanan fiziksel nicelikler: Adsorpsiyonu gerçekleştirilen atom, optimum adsorpsiyon pozisyonu, adsorpsiyon enerjisi, atomlar arası mesafeler, magnetik moment değeri, yük değeri…….22

Tablo 5. Hexagonal PN yapıya ait hesaplanan fiziksel nicelikler: Kohezyon enerjisi, formasyon enerjisi, bant aralığı, magnetik moment……...27

Tablo 6. Orthorombik PN yapıya ait hesaplanan fiziksel nicelikler: Kohezyon enerjisi, formasyon enerjisi, bant aralığı, magnetik moment……...27

Tablo 7. Hexagonal 5x5 AsN tek katmanlı yüzeyde As atom pozisyonuna katkılanan farklı atomlar ve yapıların özellikleri. a örgü parametresi, bant aralığı ve magnetik moment değeri verilmiştir. (d) direk bant aralığı özelliğini, (i) ise indirek bant aralığı ve NM de non magnetik özelliğini göstermektedir……33

Tablo 8. Hexagonal 5x5 AsN tek katmanlı yüzeyde N atom pozisyonuna katkılanan farklı atomlar ve yapıların özellikleri. a örgü parametresi, bant aralığı ve magnetik moment değeri verilmiştir. (d) direk bant aralığı özelliğini, (i) ise indirek bant aralığı ve NM de non magnetik özelliğini göstermektedir……34

TÜBİTAK

ŞEKİL LİSTELERİ

Şekil 1. Optimizasyon sonrası elde edilen (a) hexagonal bal peteği yapısındaki mavi arsenik fosforen ve (b) orthorombic yapıdaki siyah arsenik fosforen yapıları ve fonon dağılım eğrileri……12

Şekil 2. Mavi (ilk sütun) ve siyah (ikinci sütun) arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin bant yapıları, toplam durum yoğunlukları ve izdüşümlü durum yoğunluğu grafikleri……13

Şekil 3. Mavi ve siyah arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerde ele alınan boşluk kusurları ve yer-değiştirmeli katkılamalar (özet diyagram)……14

Şekil 4. Mavi arsenik fosforende incelenen boşluk ve yer değiştirmeli katkılama incelemelerinde elde edilen bant yapıları a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken d) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde (As ↔ P) e) As atomu P atomu yerine konduğunda f) P atomu As atomu yerine konduğunda. Örgü uzayında G-M-K-G yolu izlenmiştir……15

Şekil 5. Mavi arsenik fosforende a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları. (İzdüşümlü durum yoğunlukları boşluk çevresindeki atomların toplam durum yoğunluklarını vermektedir. Örneğin As boşluğunda çevresinde kalan üç P atomunun durum yoğunluğu gibi.)……16

Şekil 6. Mavi arsenik fosforende a) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde b) As atomu P atomu yerine atomu konduğunda c) P atomu As atomu yerine konduğunda yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları……17

Şekil 7. Siyah arsenik fosforende incelenen boşluk ve yer değiştirmeli katkılama incelemelerinde elde edilen bant yapıları a) As atomu yokken b) P atomu yokken (spin yukarı ve spin aşağı durumları aynı grafik üzerinde çizilmiştir.) c) bir As ve Bir P atomu yokken d) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde e) As atomu P atomu yerine konduğunda f) P atomu As atomu yerine konduğunda. Örgü uzayında G-X-S-G-Y-S yolu izlenmiştir……..18

Şekil 8. Siyah arsenik fosforende a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları. (İzdüşümlü durum yoğunlukları boşluk çevresindeki atomların toplam durum yoğunluklarını vermektedir. Örneğin As boşluğunda çevresinde kalan üç P atomunun durum yoğunluğu gibi.)……19

Şekil 9. Siyah arsenik fosforende a) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde b) As atomu P atomu yerine konduğunda c) P atomu As atomu yerine konduğunda yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları……..20

Şekil 10. İki yapıda da kullanılan adsorpsiyon pozisyonları. Ayrıca süper hücre büyüklüğü de verilmiştir……..21

Şekil 11. Mavi arsenik fosforen üzerine tek atom adsorpsiyonunda yapıların durum yoğunluk grafikleri. Ayrıca optimum yapılar da grafikler içinde gösterilmiştir……...22

Şekil 12. Siyah arsenik fosforen üzerine tek atom adsorpsiyonunda yapıların durum yoğunluk grafikleri. Ayrıca optimum yapılar da grafikler içinde gösterilmiştir……23

Şekil 13. Hexagonal PN ve orthorombik PN yapılar ve yapılara ait fonon eğrileri……..25

Şekil 14. Hexagonal ve orthorombik PN yapılar için enerji bant ve durum yoğunluğu grafikleri……26

Şekil 15. Hexagonal PN yapısında boşluk kusurları ve katkılamalı yapıların geometrik optimizasyon sonucu elde edilen geometrik durumları……28

Şekil 16. Hexagonal PN yapısına ait boşluk kusurları ve katkılamalı yapılara ait enerji bantları……..28

Şekil 17. Orthorombik (siyah) PN yapısında boşluk kusurları ve katkılamalı yapıların geometrik optimizasyon sonucu elde edilen durumları……29

Şekil 18. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait boşluk kusurları ve katkılamalı yapılara ait enerji bantları……29

Şekil 19. Hexagonal (mavi) PN yapısına ait boşluk kusurlu yapılara ait durum yoğunlukları……30

Şekil 20. Hexagonal (mavi) PN yapısına ait yerdeğiştirmeli katkılanan yapılara ait durum yoğunlukları……..30

Şekil 21. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait boşluk kusurlu yapılara ait durum yoğunlukları……..31

Şekil 22. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait yer değiştirmeli katkılanan yapılara ait durum yoğunlukları……..31

Şekil 23. Hexagonal AsN yapıya ait üst sıra enerji bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu alt sıra ise As ve N atomlarına ait durum yoğunluğu……32

Şekil 24. Projemizde yapılan çalışmaların özet şematik gösterimi ve iki çarpıcı sonuç……35

Şekil 25. Proje sonuçlarımızdan bir diğer örnek: Fosforen nitratta bir atom boşluk kusurunun sebep olduğu dar bant aralığı……..37

ÖZET

Nanoölçek fizikteki son çalışmalar, yeni tek katmanlı malzemeler keşfetmek ve farklı koşullar altında özelliklerini ortaya çıkarmayı amaç edinmiştir. Bu malzemeler arasında, karbonun tek katmanlı petek yapısında olan grafen, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık ve olağanüstü balistik iletkenlik olarak eşsiz özellikleri sebebiyle, elektronikten biyoteknolojiye kadar değişen çeşitli alanlarda büyük ilgi gördü.

Grafen için rakip arayışı, doğada var olmayan yeni tek katmanlı kristal nanoyapıların tahminine ve sentezine yol açmıştır. Siliken, germanen, stanen ve diğer grup IV veya V elementlerinin grafen benzerleri; IV-IV, III-V ve II-VI grup bileşiklerinin h-BN benzerleri üzerinde aktif çalışmalar yapılmıştır. Buna ek olarak, belirli optoelektronik uygulamalarda geçiş metali dikalkojenlerin grafenden üstün olduğu kanıtlanmıştır. Son zamanlarda, iki-üç siyah fosfor katmanından oluşan mikrometre büyüklüğünde ince parçalar kullanılarak FET transistörlerin üretimi ve onun teorik analizi, tek katmanlı allotroplarının kararlılığını ortaya çıkararak grup V elementlerini odak haline getirdi. Bugüne kadar, bu 2D katmanlı malzemeler, metaller, yarımetaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar dahil olmak üzere geniş elektromanyetik spektrum aralığını kaplamıştır. Özellikle, tek katmanlı graphene, doğal durumunda sıfır bant aralığı gösteren bir yarı metaldır ve güçlü bir elektrik alan kullanılarak, iki katmanlı grafende bir bant aralığı oluşturulabilir.

Fosforen ve arsenen dahil olmak üzere grup V elementlerinin birkaç katmanlı veya tek-katmanlı yapıları, iki boyutlu (2D) elektronik malzeme uygulamalarında, ümit verici adaylar olarak ortaya çıkmaktadır. Yarı metalik grafenden farklı olarak bu sistemler, hala nispeten yüksek taşıyıcı hareketliliğini korurken sıfırdan farklı bant aralığı göstermektedirler. En yeni 2D katmanlı malzeme ailesi üyelerinden biri, yığın şeklinde yaklaşık 0.3 eV ve tek katmanlı olarak 2.2 eV, orta bir bant aralığı sergileyen bir yarı iletken olan siyah fosfor, tek-katmanlı malzemelerin bant aralığını orta-dalga boyundaki kızıl ötesi rejimine getirmiştir. Bu nedenle, yukarıda belirtilen katmanlı materyaller ailesi geniş bir spektral aralığı kaplamıştır. Ancak bu yüzeylerle oldukça geniş bir elektromagnetik spektrum taranmış olmasına rağmen, halen sektörde uzun dalga boylu bölgede ışık radarları, atmosfer uygulamaları gibi alanlarda çok ihtiyaç duyulan bir bant aralığına sahip "akıllı yüzeylere" ihtiyaç bulunmaktadır. Bu amaç doğrultusunda bu projede ayarlanabilir akıllı yüzeyler üzerine çalışmalar yürütülmüştür.

Bu projede, siyah ve mavi arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin üzerine farklı atomların adsorpsiyonunun, tek atom değiştirmeli katkılamanın ve boşluk kusurlarının ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla incelenmesi amaçlanmıştır. Tüm durumlarda oluşturulan sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmış ve yapısal farklanmalar, elektronik özelliklere etkiler incelenmiştir. Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk

fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan Quantum Espresso ve VASP programları kullanılmıştır. Bu projede hedefimiz, bant aralığı ayarlanabilir “akıllı yüzeyler” ortaya çıkarmak ve bunları literatüre kazandırmaktı. Siyah ve mavi arsenik fosforen tek katmanlı yüzeyde adsorpsiyon, katkılama ve boşluk kusurları incelenmiş hatta arsenik fosforen benzeri henüz yeni keşfedilmiş başka yüzeylerde bant aralığı ayarlanabilir sistemler detaylı şekilde incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Arsenik fosforen, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, adsorpsiyon, tek atom katkılama, boşluk kusurları

ABSTRACT

Recent studies in nanoscale physics have aimed the discovering new monolayer materials and revealing their properties under different conditions. Among these materials, graphene, which is a single layer honeycomb structure of carbon, has attracted great interest in various fields ranging from electronics to biotechnology due to its unique properties, such as high mechanical strenght, chemical stability, and exceptional ballistic conductance.

The search for the contender of graphene has led to the prediction/synthesis of new single-layer, crystalline nanostructures, which do not exit in nature. Silicene, germanene, stanene, namely graphene analogs of group IV or V elements; h-BN analogs of group IV-IV, III-V, and II-VI compounds have been actively studied. Additionally, transition-metal dichalcogenides have proven to be superior than graphene in specific optoelectronic applications. More recently, the fabrication of field effect transistors using micrometer-sized flakes consisting of two and three layers of black phosphorus and their theoretical analysis, revealing the stability of its single-layer allotropes brought group V elements into the focus. To date, these 2D layered materials have covered a wide electromagnetic spectral range including metals, semimetals, semiconductors, and insulators. Specifically, monolayer graphene is a semimetal which exhibits a zero band gap in its natural states and strong electrical field can be used in order to create a band gap in bilayer graphene.

Few-layer and/or monolayer structures of group V elements, including phosphorene and arsenene, are emerging as promising candidates for two-dimensional (2D) electronic materials application. Different from semimetallic graphene, these systems display a nonzero band gap while still maintaining a relatively high carrier mobility. One of the newest members of the 2D layered material family is black phosphorus which is a semiconductor exhibiting a moderate band gap of around 0.3 eV in its bulk form and up to 2.2 eV as in a monolayer, further pushing the band gap of single layered materials to the middle-wavelength infrared regime. Therefore, a broad spectral range has now been covered by the above mentioned layered materials. Although a wide range in electromagnetic spectrum has been covered by these 2 D monolayer materials, there is still a big need to different smart materials because of the light radars and atmosferic applications in the longwavelength spectrum range.

In this project, we have been focus on investigating the effects of different adatom adsorption, atom substitution and the point defects in the physical properties of black and blue arsenic phosphorus monolayers by first principles calculations. In all structures the geometric optimization have been done and the recontruction, the effects on the electronic properties have been discussed. These calculations are done by means of Density functional

theory (DFT). The calculations have been performed by using the Quantum Espresso package and with VASP package, which are commonly used in this area world wide. The objective of this project is finding new smart monolayers whose band gaps are tunable. Further we have been also investigated other counterparts of arsenic phosphorus which have been newly predicted.

Key words: Arsenic phosphorus, density functional theory, adsorption, adatom substitution, vacany defects

TÜBİTAK

1. GİRİŞ

Nanomalzeme bilimi alanındaki son çalışmalar, yeni iki boyutlu malzemeler keşfetmek ve farklı koşullar altında özelliklerini incelemeyi amaç edinmiştir. 2004 yılında grafen keşfi sonrası, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık ve olağanüstü iletkenlik olarak eşsiz özellikleri sebebiyle, elektronikten biyoteknolojiye kadar değişen çeşitli alanlarda büyük ilgi görmüştür. Örneğin, lityum-iyon pillerde bir katot malzemesi olarak, nanokompozitlerde fonksiyonel bir nanofiller olarak veya sensörlerde elektrokimyasal algılama malzemesi olarak grafen oldukça popüler olmuştur ve bu alanda yapılacak çalışmalar çok önemlidir. Grafenin bu popülaritesi beraberinde başka grafen benzeri iki boyutlu malzemelerin keşfine yol açmıştır ve bu tek katmanlı malzemelerin sayısı her geçen gün artmaktadır.

Bu projede amacımız, siyah ve mavi arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin üzerine farklı atomların adsorpsiyonunun, tek atom değiştirmeli katkılamanın ve boşluk kusurlarının ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla incelemektir. Tüm durumlarda oluşturulan sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmış ve yapısal farklanmalar, elektronik ve magnetik özelliklere etkileri incelenmiştir.

Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan Quantum Espresso ve VASP programları kullanılmıştır.

Bu projede hedefimiz, bant aralığı ayarlanabilir “akıllı yüzeyler” ortaya çıkarmak ve bunları literatüre kazandırmaktı. Siyah ve mavi arsenik fosforen tek katmanlı yüzeylerde ve devamında başka grup V elementleri alaşımlarında adsorpsiyon, katkılama ve boşluk kusurları incelenmiş ve bu yüzeylerde bant aralığının ayarlanabilir olduğu yani elektronik ve magnetik özelliklerin değişimi oluşturulan sistemler üzerinde detaylı şekilde incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar pek çok araştırma grubunun ilgisini çekecek nitelikte ve özgün verilerdir. Böylelikle literatüre artı getirdiğimiz kanatindeyiz. Ayrıca çalışmalarımız bundan sonra farklı uygulamalar için henüz literatürde bulunmayan yeni fonksiyonel yüzeyler de ortaya çıkarabilir. Bu yönde bizim kendi araştırmalarımız da sürecektir.

Geleceğin teknolojisi, nanoboyutlarda malzemelerin özelliklerinin ve yapılarının kontrol edilmesi, amaca uygun yüzeylerin tasarlanması, işlenmesi böylelikle de “akıllı yüzeylerin” yaratılması üzerine kurulmuştur. Bu sebeple akıllı malzemelerin deneysel olarak elde edilmelerinden önce kararlılıkları, yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Grafenin 2004 yılında keşfi alışılmadık fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle bilim dünyasında çığır açmıştır (Novoselov vd., 2004; Geim ve Novoselov, 2007). Grafenin çelikten 30 kat daha güçlü oluşu ve sadece 0.42 nm kalınlığında olması elektrik akımını ışık hızına yaklaşan bir süratle iletmesi oldukça dikkat çekmiş ve bilim camiasında herkesi etkilemiştir (Novoselov vd., 2005). Bunun tabiki bilim ve teknoloji dünyasına çok büyük getirileri olmuştur. Daha hızlı bilgisayarlar, performansı yüksek teknolojik cihazların üretimi kolaylaşmış, mümkün olmuştur.

Tüm bu gelişmelerle birlikte, son yıllarda grafen yapısında yaratılan bazı değişikliklerle zaten üstün özelliklere sahip bu malzeme, mesela yapısına hidrojen-karbon bağları ile melezlenerek, veya güçlü bir elektrik alanı uygulanarak özellikleri farklılıştırılmış, grafenden yeni “akıllı malzeme” üretilme yolunu açmıştır (Zhang vd., 2009).

Tabi ki bu keşif ilerleyen zamanlarda periyodik tablonun tüm elemanları ile yeni ve işlevsel “akıllı malzemelerin” üretilmesinin kapısını açacak bir keşif olmuştur ve ardı ardına çığır açan buluşlar yaşanmıştır. 2014 yılında grafenin ardından germanyum atomlarından oluşan tek-katmanlı yapı “germanen” laboratuarda üretilmiştir (Davilla vd, 2014; Roome ve Carey, 2014). Tek-katmanlı malzemeler, sadece bir atom kalınlığında oldukları için uygun ortam sağlandığında yapılacak küçük kimyasal ve fiziksel etkiler ile büyük sonuçlar yaratabilirler. Pek çok farklı elementten veya bileşikten tek-katmanlı yapılar yapmak mümkündür. Nitekim grafenden sonra germanen (Davilla vd., 2014; Roome ve Carey, 2014), siliken (Cahangirov vd, 2014), h-Boron Nitrat (Novoselov vd, 2005), zinc oksit (Topsakal vd, 2009) ve diğer grup IV veya V elementlerinin grafen benzerleri (Durgun vd, 2005; Vogt vd., 2012; Özçelik vd., 2014; Xu vd., 2013), IV-IV, III-V, ve II-VI grup bileşiklerinin h-BN benzerleri (Şahin vd., 2015), graphyne (Tongay vd., 2005; Malko vd., 2012; Özçelik ve Çıracı, 2013) ve piezoelektrik 2D silikat malzeme (Özçelik vd., 2014; Xu vd., 2014), geçiş metali dikalkojenleri (Coleman vd., 2011; Ataca ve Çıracı, 2011; Ataca vd., 2011) gibi tek-katmanlı yapılar bulunmuş ve yapısal, elektronik özellikleri incelenecek sektörün farklı ihtiyaçlarını karşılamak üzere kazandırılmıştır.

Bu çalışmaları son yılların en büyük keşfi fosforen (siyah fosfordan -black phosphorus oluşturulan tek-katmanlı yapı -phosphorene) izlemektedir (Liu vd., 2014; Wang vd., 2015). Yarı metalik grafenden farklı olarak Grup V elementlerinin birkaç katmanlı veya tek-katmanlı yapıları, hala oldukça yüksek taşıyıcı hareketliliğini korurken sıfırdan farklı bant aralığı göstermektedirler [Novoselov vd., 2005; Zhang vd., 2005; Narita vd., 1983; Maruyama vd., 1981; Zhu vd., 2015: Liu vd., 2015; Li vd. 2014; Koenig vd., 2014; Castellanos-Gomez vd., 2014; Xia vd. 2014]. Siyah fosfor ultra ince katmanlarının izolasyonundaki son başarı,

elektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekmiştir [Ling vd. 2015; Liu vd., 2015; Qiao vd., 2014; Buscema vd., 2014; Liang vd., 2014). Bu siyah fosfor gibi katmanlı fosfor allotroplarının birkaç katmanlı yapıları, yüksek hareketlilik ve önemli bant aralıkları nedeniyle oldukça popülerdir (Zhu ve Tomanek, 2014; Guan vd., 2014). Kayda değer bir direkt bant aralığı, ve yüksek taşıyıcı mobilitesinin varlığı, birkaç katmanlı dahi olsalar siyah fosforu yeni yarı iletken uygulamaları için umut verici bir aday yapmaktadır (Rudenko ve Kastnelson, 2014; Tran vd., 2014). Siyah fosforenin yapısına sahip olan "phosphorene" adıyla literatüre giren tek-katmanlı yapı yani fosforen optik açıdan çok büyük özelliklere sahip oluşu aynı zamanda grafenin tersine direk bant aralığı olan bir yarıiletken özellik göstermesi grafene rakip yeni bir malzeme olarak lanse edilmesinin en büyük sebebidir. Ayrıca germanyumdan daha başarılı bir şekilde ışık dedeksiyonu sağlayan fosforen şu anda on-chip foto dedektörlerde kullanılabilecek "en iyi malzeme" durumundadır (Roberts, 2015; Low vd., 2014; Rodin vd., 2014; Buscema vd., 2014). Bu çalışmaları aynı gruptan olan ve teorik hesaplarla kararlı oldukları gösterilen mavi fosforen (blue phosphorus) (Zu ve Tomanek, 2014) ve 2015 yılında antimonen (kalay atomlarından oluşturulan tek-katmanlı yapı) (Üzengi vd., 2015, 2016) ve arsenen (arsenik atomlarından oluşturulan tek-katmanlı yapı) (Kamal ve Ezawa, 2015; Zhang vd., 2015) yapıları izlemiştir. Bu yüzeyler temel bant aralıkları ve fermi enerjisi civarındaki durum yoğunluklarının büyük oluşu dolayısıyla malzeme bilimi alanında 2015 yılının ilgi odağı durumundadır. Bu yüzeylerin ortaya çıkışı diğer grup V elementlerine dikkat çekerken arsenen ve amtimonnin de benzer siyah fosforen ve hexagonal bal peteği kararlı yapılarını göstermesi aynı zamanda da belirli bir bant aralığına sahip olması, grup IV- VI bileşiklerine de örneğin SnS, SnSe, GeSe, GeS yapılarına ilgiyi çekmiştir (Hu vd., 2015; Gomes ve Carvalho, 2015; Malano ve Kaxiras, 2013; Zu vd., 2015). Belki fosforen, arsenen ve yukarıda adı geçen yapılar henüz ortaya atılmamış 2 boyutlu yarıiletken tek-katmanlı yapıların ortaya çıkışına kılavuzluk edebilirler.

Söylediğimiz gibi fosforen sahip olduğu bant aralığı ile diğer bilinen 2D malzemelerin aksine büyük bir avantaja sahip iken, birkaç katmanlı siyah fosfor örnekleri, farklı ortam koşulları altında kristallerin hızlı bozulması ile sonuçlanan (Favron vd., Island vd., 2015; Wood vd., 2014), yüksek bir reaktivite göstermiştir ve bu sebepten kaçınılmaz olarak fosforen cihazların potansiyel performansı bir nebze engellenmiştir (Yuan vd., 2015).

Buna karşın yarı metalik gri yığın arseniğin kimyasal olarak daha az reaktif oluşu ve yine kayda değer bir bant aralığı göstermesi (Burford vd., 2010), bileşimi olan siyah fosfor ve gri arsenik yapılarından, hem yapısal hem de elektronik özellikleriyle (Li vd., 2015; Osters vd., 2012; Zhang vd. 2015) saf arsenen ve saf fosforene göre beklenmedik bir zenginlik gösteren birlikte var oldukları bir faz olabileceği henüz 2015 yılının sonlarında ortaya çıkmıştır (Zhu vd., 2015). Bu yapıya siyah arsenik fosforen ve bal peteği yapısında var olabilecek diğer bir

faza da mavi arsenik fosforen adı verilmiştir. Bu alanda henüz çalışmalar çok eksiktir. Bizde bu fazların elektronik özellikleri ayarlamanın ve daha fonksiyonel hale getirmenin adsorption ve katkılama ile mümkün olduğunu düşünmekteyiz ve bu projede bu doğrultuda çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Teknolojik olarak bir önemli dalga boyu aralığı, uzun dalga boyu kızılötesi (LWIR – 0.15 eV civarı), kolayca arsenik fosforen (AsP) tabanlı 2D katmanlı malzemeler tarafından karşılanabilir. Bu özel elektromanyetik spektral aralığı, LIDAR (ışık radar) sistemleri gibi uygulamalarda önemlidir, çünkü dünya atmosferi (çoğunlukla H_2O, O_3 ve CO_2) bu spektral aralığa karşı (yaklaşık 8 μm den başlayan), iyi derecede bir şeffaflığa sahiptir. Kimyasal bileşimlerinin ayarlanabilirliği sayesinde, bu katmanlı siyah arsenik fosforen malzemeler, tam ayarlanabilir bant aralıklarına sahip olabilirler ve diğer pek çok katmanlı 2D malzemeler ile ortak özellikleri paylaşan, güçlü düzlem içi kovalent bağ ve zayıf katmanlar arası van der walls etkileşmeleri gösteren durumda olabilirler. Orta ve uzun dalga boylu kızılötesi fotodedektör ve optik görüntüleme gibi elektronik ve optoelektronik de dahil olmak üzere çeşitli alanlarda bu katmanlı siyah arsenik fosforen malzemeler uygulamalarda temel teşkil etmektedir.

Dikkat edileceği üzere, daha önce de söylediğimiz gibi pek çok farklı elementten tek katmanlı yapılar yapmanın mümkün olduğunu biliyoruz ve bu yapılar ince oluşları dolayısıyla küçük kimyasal ve fiziksel değişikliklerle nanoteknoloji alanında farklı sorunları çözerek, kullanılabilecek “akıllı malzemeler” durumuna getirilebilirler. Deneysel sentezleme teknolojisinin geldiği durumda gözönüne alınacak olursa bu malzemelerin üretilmeleri konusunda ilerleme sağlanmış ve başta belki sadece teoride kalacağı düşünülen kimi malzemeler germanen, siliken, Boron nitrat, geçiş metalleri kalkojenleri (MXenes) daha sonra kimyasal işlemlerle (vapor deposition, chemical exfoliating gibi) elde edilmişler (Coleman vd., 2011), bugün ise kolay üretilebilir konuma gelmişlerdir.

Bu projede ilk olarak amacımız farklı tek-katmanlı malzemeler oluşturmak ve bunların kararlı yapılar olduklarını ispatlamak idi. İkinci amacımız ise bu tek-katmanlı yüzeylere tek atom adsorpsiyonu ve tek atom değiştirerek katkılama, boşluk kusurlarını inceleyerek bu yüzeylerin fonksiyon kazanmasını, farklı özellikler göstermesini sağlamak olmuştur.

Bu alanda önceki çalışmalar açıkça göstermektedir ki, tek-katmanlı yapılar atom adsorpsiyonu ile sonucu önemli ölçüde değiştirebilecek ve değişik uygulamalarda kullanılabilecek fiziksel ve kimyasal özellikler kazanabilmektedirler. Örneğin, grafen H_2 molekülü ile reaksiyona girmez iken Ti ve Li atomların grafene tutunmaları (adsorpsiyonu)

sağlanarak grafenin 4 -5 H_2 molekülü tutması böylelikle de yüksek kapasiteli hidrojen depolama aygıtı olarak kullanımı mümkün olmuştur (Yıldırım ve Çıracı, 2005; Durgun vd., 2006; Ataca vd., 2008). Bir başka örnek ise iki-katmanlı (bilayer) grafenin decamethylcobaltone molekülü ile katkılanması sonucu bant aralığı sıfır olan grafende 0.15 eV bant aralığı açılması gösterilebilir (Zhang vd., 2009). Bu örnekler daha da çoğaltılabilirler. Sonuç olarak, son zamanlardaki hem deneysel hemde teorik hesaplamalar molekül ve/veya atom katkılamanın, atomların o yüzeye adsorpsiyonunu sağlamanın iki boyutlu malzemelerin elektronik özelliklerini modüle etmede etkin ve esnek bir metod olduğunu göstermektedir. Projemiz kapsamında bu hedef doğrultusunda hesaplar gerçekleştirilmiştir. İki boyutlu tek-katmanlı yapılarda tek atom adsorpsiyonu ve tek atom değiştirerek katkılama ile değişen fiziksel ve kimyasal özellikler incelenmiştir. Özellikle grup V elementlerinden türetilen fosforen ve arsenenin türevi olabilecek arsenik fosforen üzerinde çalışmalar sürdürülmüştür. Çalışmamız kapsamında, arsenik fosforen tek-katmanlı yapısının ilk adımda kararlı yapılarını elde edip, geometrik optimizasyonu sonrasında bu tek-katmanlı yüzeylere farklı tek atomlarla adsorpsiyon ve değiştirmeli katkılama (substitutional impurity) ve boşluk kusurları ile değişen yapısal ve elektronik özelliklerini incelenmiş ve tüm oluşturulan farklı sistemler için geometrik optimizasyon yaparak yeniden yapılanmalar gözlemlenmiştir. Ama hesaplamalarımız bununla da sınırlı kalmamıştır. Ek olarak arsenik nitrat (AsN) ve fosforen nitrat (PN) tek katmanlı yapılarda da araştırmalar yapılmıştır.

Birçok iki boyutlu tek-katmanlı yapı ortaya atılmasına ve bunların farklı özelliklerinin incelenerek ortaya konmasına rağmen, bu alan halen özellikle yeni nesil geniş bant aralığına sahip yarıiletken akıllı malzeme arayışı içersindedir. Gün geçmesin ki yeni bir tek-katmanlı yapı ortaya çıkmasın, ancak sektörün ve bilim camiasının talepleri hiç bitmemektedir. Son yıllar içerisinde keşfedilen siyah fosforen, arsenen, antimonen gibi iki boyutlu tek-katmanlı yapılar sahip oldukları elektronik, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekmekte ve bunların varlığı grup IV-VI bileşiklerine (GeSe, GeS, SnSe, SnS) olan ilgiyi de artırmaktadır. Zamanımıza kadar gelen tek-katmanlı yapılar oldukça geniş bir elektromagnetik spektrale dağılmış durumdadır. Aralarında metaller, yarımetaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlar mevcuttur. Grafen bir uçta sıfır bant aralığı ile bir yarımetal iken, hexagonal Boron nitride (h-BN) yalıtkan özellik göstermektedir. Kalkojenler bileşiği oluşturan atomların özelliklerine bağlı olarak metal ve bant aralıkları 1.0 ve 1.9 eV arasında yarıiletken özellikler taşımaktadırlar. İki boyutlu tek-katmanlılar ailesinin en yeni üyeleri olan siyah fosforen 2.2 eV direk bant aralığı bulunan bir yarıiletken iken, arsenen ve antimonen ise yine aynı şekilde yarıiletken özellikte olup in-direk bant aralığı sahibidirler.

Bu yüzeylerle oldukça geniş bir elektromagnetik spektrum taranmış olmasına rağmen, halen sektörde uzun dalga boylu bölgede ışık radarları, atmosfer uygulamaları gibi alanlarda (0.15 eV civarı) ve yarıiletken teknolojisinde (2.0 eV den daha geniş) istenilen bant aralığına sahip "akıllı yüzeylerin" bulunması gereklidir.

Bizim hedefimiz, bu bant aralığında ayarlanabilir "akıllı yüzeyler" ortaya çıkarmak ve bunları literatüre kazandırmak idi. Bu alanda hem 0.15 eV civarı hemde 2.0 eV den büyük bant aralığına sahip malzemelere ihtiyaç büyüktür. Hesaplamalarımız sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar ile bant aralığı istenilen bölgelerde ayarlanabilen sistemler elde edilmiştir.

3. YÖNTEM

Bu projede yapılan kuantum mekaniksel hesaplarda malzeme biliminde en çok kullanılan metod, Yük Yoğunluğu 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. Yük Yoğunluğu 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:

$$\widehat{H}_e = \frac{-1}{2}\sum_{i}^{N_e}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{N_e}\sum_{I}^{N_n}\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N_e}\sum_{j\neq i}^{N_n}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

ile verilir. Denklem 1 ' de N_e toplam elektron sayısını, N_n toplam çekirdek sayısını, $\vec{r_i}$ elektronik koordinatları, $\overrightarrow{R_I}$ 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 (Kohn ve Sham, 1964). 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:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_e} \left|\varphi_n(\vec{r})\right|^2 \quad (2)$$

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

$$E = \frac{-1}{2}\sum_{n}^{N_e} \int d\vec{r}\,\varphi_n^{*}(\vec{r})\nabla^2\varphi_n(\vec{r}) + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} d\vec{r}\,d\vec{r}' - \sum_{I} \int \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} d\vec{r} + E_{xc}(\rho) \quad (3)$$

Denklem(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) (Hamann vd., 1979). 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 (Perdew vd., 1996).

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

¿

Elde edilen bu denklemler çözülüp Denklem 2 ‘de ve Denklem 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 (Broyden, 1970) ve eşlenik gradient (congugate gradient) (Hestenes ve Stiefel, 1952) olarak adlandırılır.

Bu işlemde atomlar çekirdekleri üzerindeki kuvvetler Hellman-Feynman (Feynmann, 1939) teoremine göre

$$\vec{F}_I = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi \right\rangle \quad (5)$$

ile hesaplanır. Denklem 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 imkansızdır. Bunun için yapılan teknik yaklaşımlardan biri düzlem dalga açılımıdır. Böylelikle problem bir özdeğer problemine dönüştürülür. Kohn-Sham orbitalleri seçilen yaklaşımda

$$\varphi_n(\vec{r}) = \sum_k C \exp\left(i\vec{k}.\vec{r}¿\right)(6)¿$$

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

$$\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 < E_{cut}(7)$$

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 (Vanderbilt, 1990). Projede, element potansiyelleri projektör artırılmış dalga (projector augmented wave, PAW) potansiyelleri (Blöchl, 1994) kullanılacaktır.

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

(Monkhorst ve Pack, 1976). Projede, brillouin bölgesindenki k-noktaları sisteme göre test edildikten sonra bulunan uygun değerler kullanılacaktır.

4. BULGULAR

Projemizde hesaplar, önerildiği gibi dünya çapında kullanılan Quantum Espresso paketi (Giannozzi vd., 2009) ve VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package, Kresse ve Fürtmüller, 1996) paketi kullanılarak yapılmıştır. Seçilen metodun ve kullanılan parametrelerin detaylarını şöyle sıralayabiliriz: Element potansiyelleri projektör artırılmış dalga (projector augmented wave, PAW), takas-korelasyon (exchange-correlation) potansiyelleri için lokal yoğunluk (LDA) ve genel gradyant (GGA) yaklaştırımları ile ifade edilmiştir. Düzlem dalga kinetik enerji limitleri, Brillouin bölgesindenki k-noktaları sisteme göre test edildikten sonra bulunan uygun değerler kullanılmıştır. Tüm atomik pozisyonlar, örgü parametreleri eşlenik gradyant (conjugate gradient) yöntemi ile optimize edilip, sistemin toplam enerjisi ve atomlar üzerindeki kuvvetler minimize edilmiştir. Elektronik hesap basamakları için hassas yakınsama limiti, enerji için 10^{-5} eV, atomlar üzerindeki Hellmann-Feynman kuvvetleri için 0.01 eV/A alınmıştır. Bu parametreler kullanılarak planlanan sistemler için ilk prensip hesaplamalarla geometrik optimizasyonlar yapılmış ve toplam enerjileri en düşük dolayısı ile de en kararlı geometriler saptanmıştır. Yapıdaki bağ uzunlukları, bağlar arasındaki açılar ve örgü sabiti elde edilmiştir. Yapısal bu özelliklerin yanı sıra elektronik bant yapıları ve elektron durum yoğunlukları elde edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir.

Bu hesaplarda tüm elementler için PBE değiş-tokuş/korelasyon potansiyelleri kullanılmıştır. Başlangıçta eşik enerji testi yapılarak 65 Ryd eşik enerjisi alınmıştır. Brillouin bölgesi Monkhorst-Pack tipi gridleme yöntemi ile k-noktaları 1x1 birim hücreler için 25x25x1 ile, 4x4 süper hücreler ise 9x9x1, 5x5 süper hücreler için ise 5x5x1 alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Yüzeylerde bir sonraki periyodik görüntü ile etkileşmeyi azaltmak için 20 A^0 vakum bırakılmıştır. Atom pozisyonları eşlenik gradiyent metodu ile optimize edilmiştir.

Proje genelinde, a) tek-katmanlı yapıların kararlılığına bakmak için kohezyon enerjisi,

$$E_{coh} = (n E_{As} + m E_P - E_{AsP}) / (n+m) \quad (8)$$

ile hesaplanmıştır. Denklemde E_{coh} yüzeyin atom başına kohezyon enerjisini, E_{AsP} yüzeyin toplam enerjisini, E_{As} ve E_P de sırasıyla As ve P atomlarının tek başına enerjilerini göstermektedir. n ve m ise ilgili birim hücredeki atom sayılarıdır.

b) Katkılama çalışmalarında (değişmeli katkı – substitutional impurity) katkılama enerjisi, Y atomu yüzey ağında X atomu ile yer değiştirdiğinde, bu durumu X_Y olarak tanımlarsak,

$$E_k = E_{(Yüzey+X_Y)} + E_Y - E_{Yüzey} - E_X \quad (9)$$

Formülüyle hesaplanmıştır. Burada $E_{(Yüzey+X_Y)}$ ve $E_{Yüzey}$ sırasıyla katkılı ve katkısız yüzeylerin enerjilerini, E_X ve E_Y de yine sırasıyla yüzeye eklenen X atomunun ve yüzeyden çıkan Y atomunun enerjilerini göstermektedir.

c) Adsorpsiyon çalışmalarında ise, yüzeye farklı atomların adsorpsiyonunun incelendiği sistemlerde, atomun yüzeye bağlanma enerjisi

$$E_b = E_{(yüzey)} + E_{(Atom)} - E_{(Yüzey+Atom)} \quad (10)$$

Bağıntısı ile hesaplanmıştır. Bağıntıda, $E_{(yüzey)}$tek başına yüzeyin enerjisini, $E_{(Atom)}$ tek başına atomun enerjisini, $E_{(Yüzey+Atom)}$ ise toplam sistemin enerjisini göstermektedir.

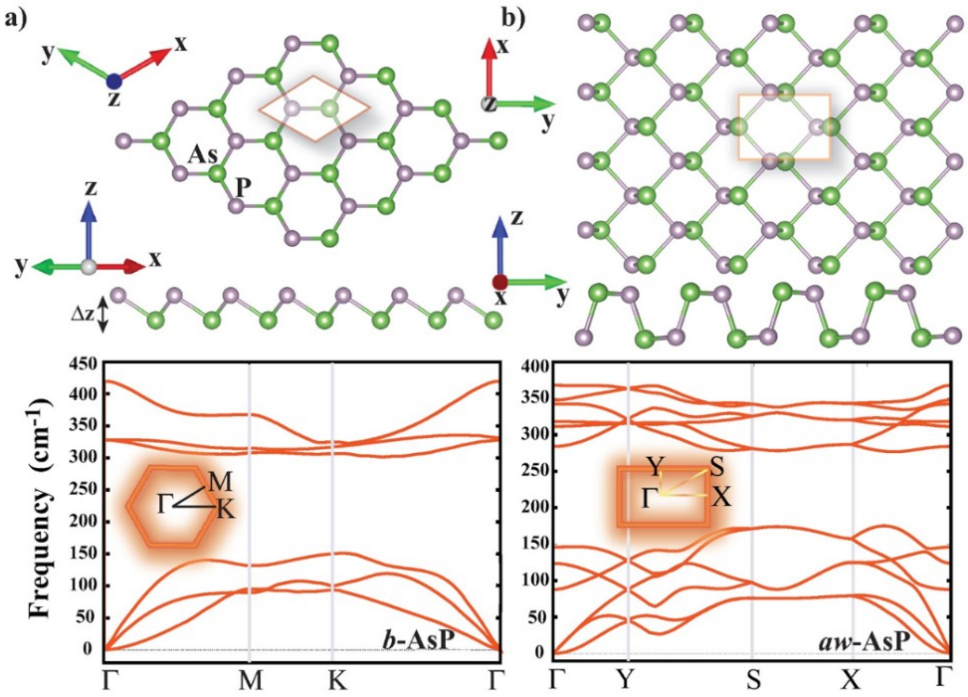
Yapılan çalışmalara bakacak olursak:

4.1. Arsenik Fosforen yapılarının birim hücrelerinin geometrik optimizasyonu

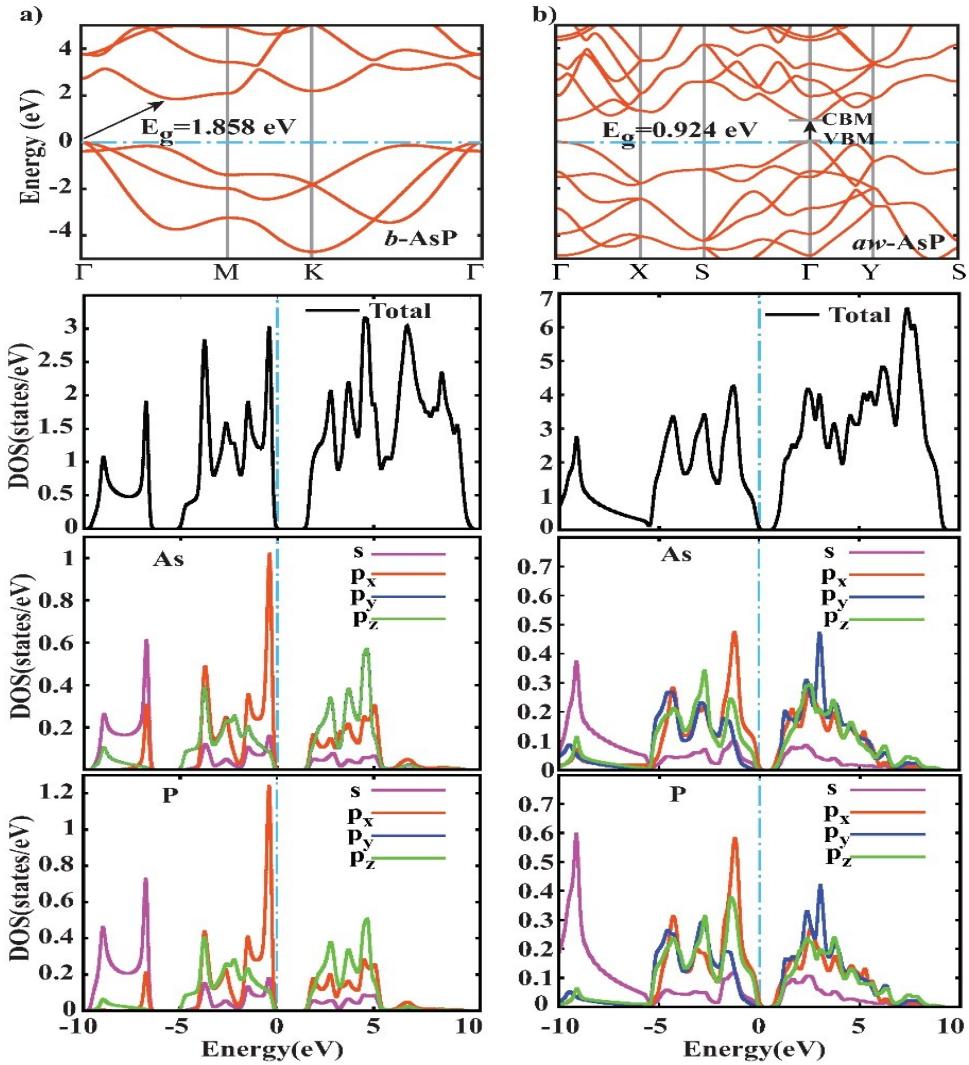
Hexagonal bal peteği yapısına sahip olan mavi arsenik fosforen örgü parametresi a= 3.46 A^0 (Şekil 1a), orthorhombic siyah fosforen yapısına sahip olan siyah arsenik fosforen örgü parametreleri ise a= 3.50 A^0 ve b= 4.68 A^0 (Şekil 1b) olarak hesaplanmıştır. Mavi arsenik fosforen yapısının birim hücresinde bir As atomu ve bir P atomu olmak üzere toplam iki atom, siyah arsenik fosforen yapısının birim hücresinde ise 2 As atomu ve 2 P atomu olmak üzere toplam 4 atom bulunmaktadır. Şekil1'de optimize edilen yapılar görülmektedir. Kohezyon enerjileri de yukarıda verilen bağıntıdan sırasıyla 4.802 eV ve 4.802 eV olarak hesaplanmıştır.

Yapıların kararlı olduklarını test etmek amacıyla fonon spektrumları hesaplanmıştır. Fonon spektrumlarını hesaplamak için siyah arsenik fosforen için 20 k noktasında, hexagonal mavi arsenik fosforen yapı için 65 k noktasında dinamik matrisler hesaplanmıştır. Daha sonra ters örgü uzayında olan bu matrisler Fourier dönüşümü ile normal uzaya taşınmıştır. Sonrasında hareket denklemi çözülerek yüksek simetri yönlerinde fonon eğrileri çizdirilmiştir (Şekil 1). Bu

eğriler çizdirilirken siyah arsenik fosforen için ters uzayda G-Y-S-X-G ve mavi arsenik fosforen için G-M-K-G yolu izlenmiştir. Her iki yapı için de negatif fonon frekansının olmaması ele aldığımız yapıların kararlı olduklarını göstermektedir.



Şekil 1. Optimizasyon sonrası elde edilen (a) hexagonal bal peteği yapısındaki mavi arsenik fosforen ve (b) orthorombic yapıdaki siyah arsenik fosforen yapıları ve fonon dağılım eğrileri.



Şekil 2. Mavi (ilk sütun) ve siyah (ikinci sütun) arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin bant yapıları, toplam durum yoğunlukları ve izdüşümlü durum yoğunluğu grafikleri.

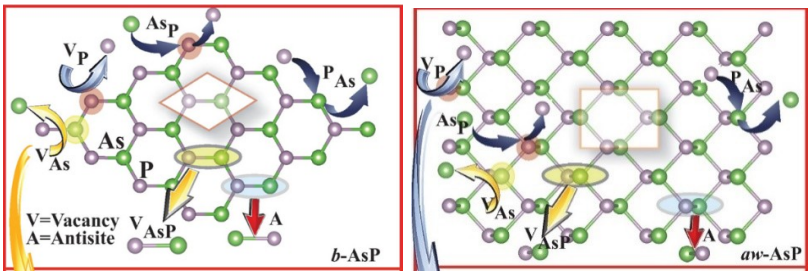
Ardından bu yapıların bant yapıları, durum yoğunlukları gibi elektronik özellikleri irdelenmiştir (Şekil 2). Bant yapısı grafikleri incelendiğinde, siyah arsenik fosforenin 0.924 eV bant aralığına sahip olduğu ve direk bant yapısı gösterdiği bulunmuştur. Mavi arsenik fosforen ise 1.858 eV bant aralığı ile in-direk bant yapısındadır. Bu band aralık değerlerine HSE düzeltme terimi ile tekrar VASP programı ile hesaplanarak sırasıyla 1.52 eV ve 2.55 eV değerleri bulunmuştur. Durum yoğunlukları incelendiğinde beklenildiği gibi, her iki yapıda da Fermi enerjisi seviyesinde (yakınında) hem *s* hemde *p* orbitallerinden katkı geldiği, ancak *p* orbitali katkısının çok baskın olduğu gözlenmiştir. Bu özellik grafenden farklı olarak planar hexagonal yapı göstermeyen germanen, siliken, fosforen gibi yapıların ortak özelliğidir.

4.2. Yapıların 4x4 süper hücrelerinin oluşturulması ve geometrik optimizasyonları

Çalışmalarımız, 4x4 süper hücrelerin oluşturulması ve geometrik optimizasyonu ile devam etmiştir. Böylelikle ilk adımda yüzeylerimiz boşluk kusurları ve katkılama çalışmaları için hazır hale getirilmiştir. 4x4 siyah arsenik fosforen süper hücresinde 64 atom ve mavi arsenik fosforen hexagonal yapıda ise 32 atom bulunmaktadır. Bu yüzeyler oluşturulmuş ve sonrasında geometrik optimizasyonları yapılarak sistemlerin toplam enerjileri elde edilmiştir. Buradan, yukarıda tanımı verilen kohezyon enerjisi bağıntısından tekrar kohezyon enerjileri 4x4 süper hücreler içinde hesaplanarak kararlıklıkları bir kez daha test edilmiştir. 4x4 siyah arsenik fosforen örgü parametreleri a= 14.02 A^0 ve b= 18.72 A^0 ve hexagonal bal peteği yapısına sahip olan mavi arsenik fosforen örgü parametresi ise a= 13.84 A^0 olarak hesaplanmıştır.

4.3. Oluşturulan iki farklı yüzeyde boşuk kusurları ve yer-değiştirmeli katkılamanın yüzey yapısında yarattığı farklanmanın incelenmesi

Bu bölümde, ilk olarak bir As atomu, bir P atomu, bir As ve bir P atomu olmak üzere toplam iki atom ağdan (network) yani yüzeyden çıkarılarak yaratılacak boşluk sistemde ne gibi etkiler yaratıyor, özellikleri nasıl değiştiriyor incelenmeye çalışılmıştır. Ek olarak, P atomu yerine As atomu, As atomu yerine P atomu yer-değiştirmeli olarak katkılanırsa ve yüzeyde bir As atomu bir P atomu ile yer değiştirirse (antisite) meydana gelen yapısal, elektronik ve magnetik özellikler araştırılmıştır. Kullanılan tanımlamalar ve ilgili özet şeklimiz aşağıda verilmiştir:



Şekil 3. Mavi ve siyah arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerde ele alınan boşluk kusurları ve yer-değiştirmeli katkılamalar (özet diyagram)

Tanımlar:

Boşluk Kusurları (Vacany): Bir As (P) atomu, yüzey içindeki yerinden çıkartıldığında bu durum **V_{As} (V_P)** olarak tanımlanmıştır.

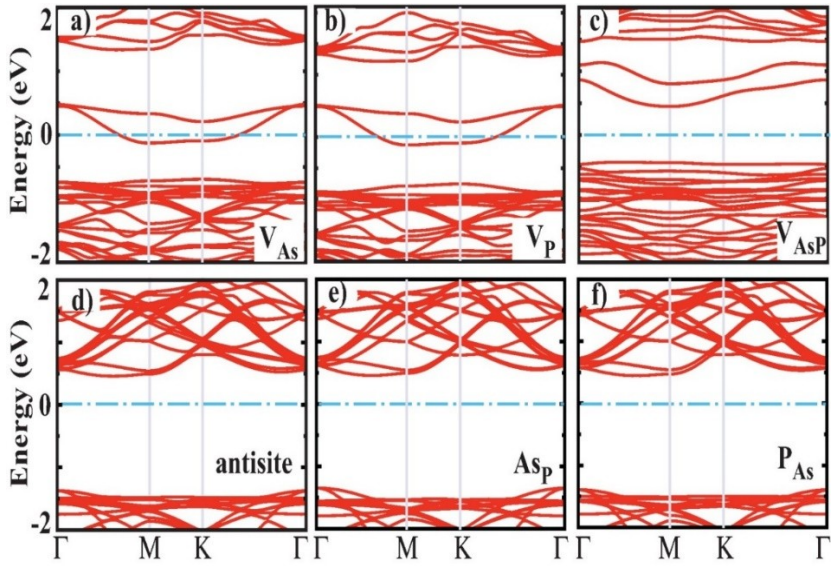
Katkılama: Bir As (P) atomu P (As) atomu yerine getirilirse **As_P (P_{As})** olarak tanımlanmıştır.

Antisite: Komşu As ve P atomları karşılıklı yer değiştirdiğinde **antisite** (As ↔ P) olarak tanımlanmıştır.

Bundan sonra anlatımlarda ve şekillerde bu tanımlamalar geçecektir.

4.3.1. Mavi arsenik fosforende boşluk kusurları ve katkılamalar

Oluşturulan tüm sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmış ve yapısal farklanmalar, yeniden yapılanmalar, elektronik özelliklere etkiler ve benzeri durumlar incelenmiştir. Yapıların şekilleri, bant yapıları ve durum yoğunlukları elde edilmiştir. Oluşturulan kusurların ve katkılamanın yüzeylerde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Aşağıda Şekil 4' de bant yapıları ve Şekil 5 'de de yapılardaki değişimler ve durum yoğunlukları görülmektedir.



Şekil 4. Mavi arsenik fosforende incelenen boşluk ve yer değiştirmeli katkılama incelemelerinde elde edilen bant yapıları a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken d) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde (As ↔ P) e) As atomu P atomu yerine konduğunda f) P atomu As atomu yerine konduğunda. Örgü uzayında G-M-K-G yolu izlenmiştir.

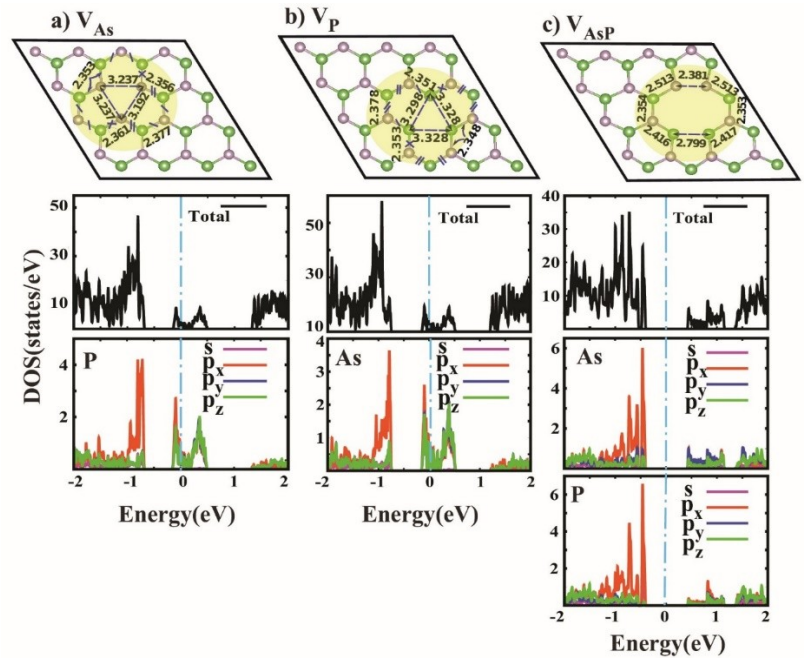
Bant yapıları incelendiğinde, ilk halinde 1.858 eV bant aralığına sahip olan mavi arsenik yüzeyin V_{As} ve V_P durumlarında metalik özellik kazandığı gözlenmiştir. V_{AsP} iki atom boşluk kusurunda ise bant genişliği 1.858 eV değerinden 0.847 eV değerine düşmüştür. Diğer antisite, As_P ve P_{As} durumlarında da sırasıyla 1.831 eV, 1.804 eV ve 1.842 eV bant aralıkları ölçülmüştür. Buradan çıkaracağımız sonuç, katkılama durumlarında pristine yapının yarıiletken durumu bant genişliği ile beraber korunurken, boşluk kusurlarında yapı metalik

karakter kazanmıştır ve iki atom boşluğu durumunda da bant genişliği 1 eV civarında daralmıştır. Tabi ki durum yoğunlukları da çalışmalarımızda en ince ayrıntısına kadar irdelenmektedir ve bant sonuçlarımız ile uyumludur (Benam vd. , 2017) .

Ayrıca hesaplanan fiziksel nicelikler de Tablo 1' de özetlenmiştir. Tablo1 'de geometrik optimizasyonu yapılan sistemlerin kohezyon enerjileri (E_{coh}), katkılama enerjileri (E_{form}), yeni örgü sabitleri ve optimum yapının sahip olduğu magnetik moment değeri verilmiştir. Buradan mavi arsenik fosforen yüzeyin ilk halindeki (pristine) nonmagnetik özelliğin devam ettiği görülmektedir.

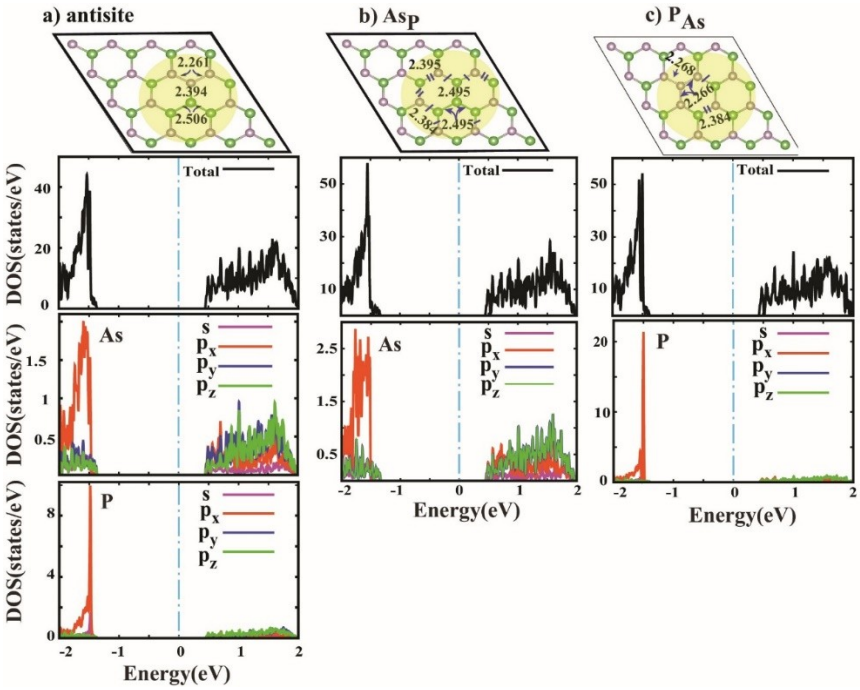
Tablo 1. Mavi arsenik fosforen yüzeyde geometrik optimizasyonu yapılan sistemlerin kohezyon enerjileri (E_{coh}), katkılama enerjileri (E_{form}), yeni örgü sabitleri ve optimum yapının sahip olduğu magnetik moment değeri (NM: nonmagnetik durumu tanımlamaktadır.)

	V_{As}	V_P	V_{AsP}	$As \leftrightarrow P$	As_P	P_{As}
E_{coh} (eV)	4.729	4.734	4.719	4.806	4.783	4.826
E_{form}(eV)	2.576	1.708	2.369	0.140	-0.092	-0.084
a (A^0)	13.70	13.71	13.58	13.84	13.84	13.78
μ (μ_B)	NM	NM	NM	NM	NM	NM



Şekil 5. Mavi arsenik fosforende a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları. (İzdüşümlü

durum yoğunlukları boşluk çevresindeki atomların toplam durum yoğunluklarını vermektedir. Örneğin As boşluğunda çevresinde kalan üç P atomunun durum yoğunluğu gibi.)



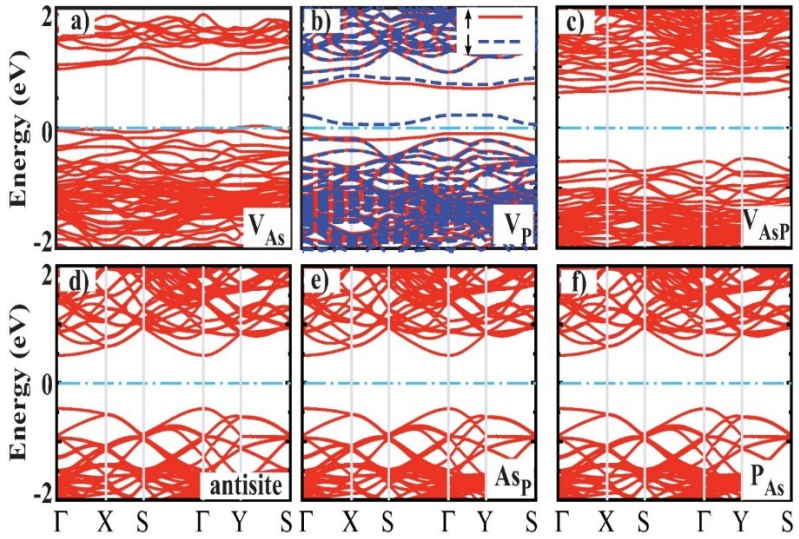
Şekil 6. Mavi arsenik fosforende a) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde b) As atomu P atomu yerine atomu konduğunda c) P atomu As atomu yerine konduğunda yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları.

4.3.2. Siyah arsenik fosforende boşluk kusurları ve katkılamalar

Yine oluşturulan tüm sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Yapıların şekilleri, bant yapıları ve durum yoğunlukları elde edilmiştir. Benzer şekiller aşağıda görülmekte ve hesaplanan nicelikler de Tablo 2' de özetlenmiştir. Tablodan ilk yüzeyden farklı olarak burada yüzeyin pristine halindeki nonmagnetik halin, V_p yapısında magnetizasyon kazandığı tesbit edilmiştir. Magnetik moment değeri de 1.19 μ_B dir.

Tablo 2. Siyah arsenik fosforen yüzeyde geometrik optimizasyonu yapılan sistemlerin kohezyon enerjileri (E_{coh}), katkılama enerjileri (E_{form}), yeni örgü sabitleri ve optimum yapının sahip olduğu magnetik moment değeri (NM: nonmagnetik durumu tanımlamaktadır.)

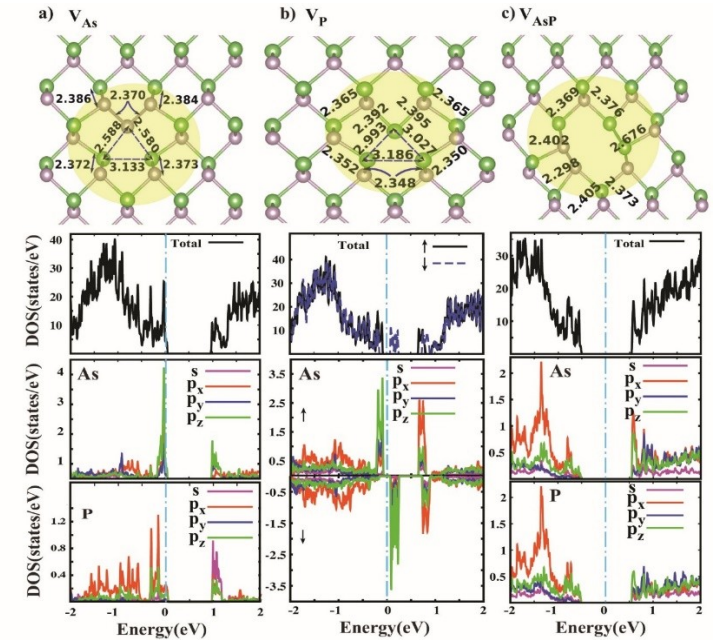
	V_{As}	V_P	V_{AsP}	$As \leftrightarrow P$	As_P	P_{As}
E_{coh} (eV)	4.759	4.754	4.765	4.784	4.772	4.795
E_{form}(eV)	1.739	1.336	0.926	-0.115	-0.052	1.336
a (A^0)	13.95	13.97	13.94	14.00	14.02	14.00
b (A^0)	18.65	18.68	18.64	18.72	18.74	18.72
μ (μ_B)	NM	1.19	NM	NM	NM	NM



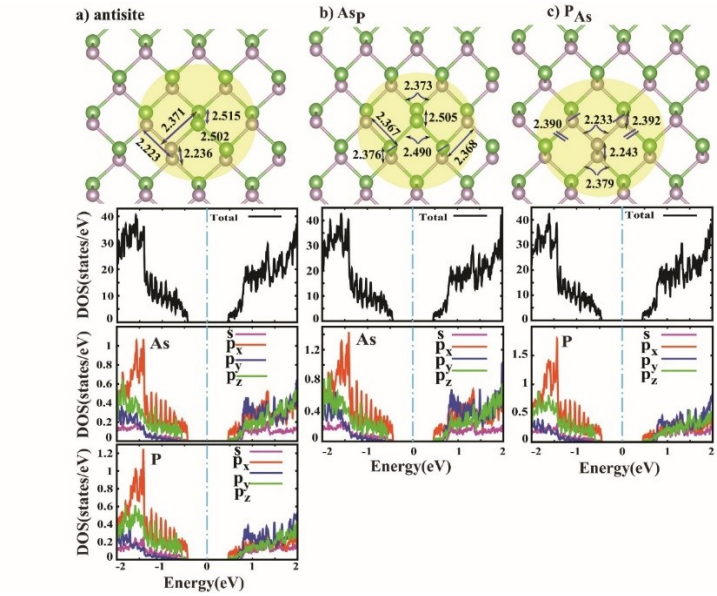
Şekil 7. Siyah arsenik fosforende incelenen boşluk ve yer değiştirmeli katkılama incelemelerinde elde edilen bant yapıları a) As atomu yokken b) P atomu yokken (spin yukarı ve spin aşağı durumları aynı grafik üzerinde çizilmiştir.) c) bir As ve Bir P atomu yokken d) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde e) As atomu P atomu yerine konduğunda f) P atomu As atomu yerine konduğunda. Örgü uzayında G-X-S-G-Y-S yolu izlenmiştir.

Bant yapıları incelendiğinde, ilk halinde 0.924 eV bant aralığına sahip olan siyah arsenik yüzeyin V_{As} boşluk kusuru durumunda metalik özellik kazandığı gözlenmiştir. V_P boşluk kusuru durumu magnetizasyon kazandığından spin-yukarı durumda bant aralığı 0.924 eV den 0.75 eV ye, spin aşağı durumda da band aralığı 0.25 eV ye düşmüştür. V_{AsP} boşluk

kusuru durumunda ise, diğer boşluk kusurlarından hatta diğer durumlardan da çok farklı olarak bant aralığı 1.086 olarak bulunmuştur. Diğer katkılama durumlarında (antisite, As_P, P_{As}) ise yüzeyin çok fazla etkilenmediği (örgü parametrelerinde de fazla değişim görülmemektedir.) bant aralığının 0.92 eV den ilk iki durumda 0.91 eV ye, üçüncü durum olan P_{As} de ise 0.92 eV olarak kaldığı gözlenmiştir. Buradan çıkaracağımız sonuç, katkılama durumlarında pristine yapının yarıiletken durumu bant aralığı da değişimi uğramadan korunurken, tekli boşluk kusurlarında yapı ya metalik karakter kazanmıştır ya da dar bant aralığına geçiş yapmıştır. İkili boşluk kusuru durumunda da bant aralığının genişlediği hesaplanmıştır. Durum yoğunlukları da bant yapıları ile uyumludur. (Benam vd. 2017).



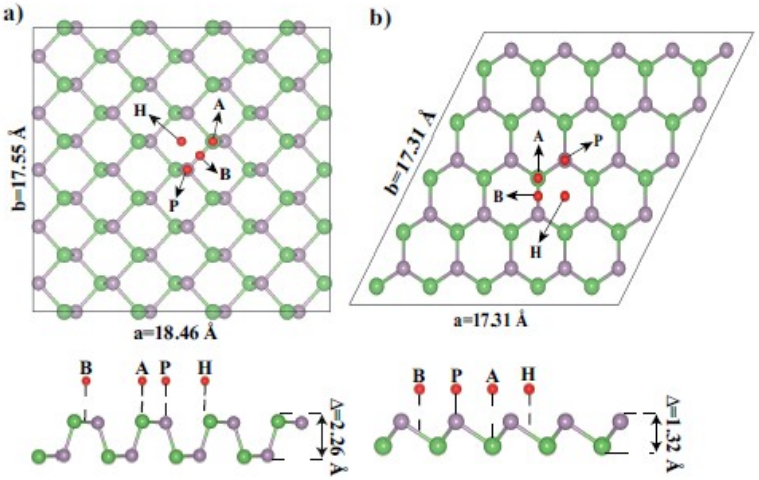
Şekil 8. Siyah arsenik fosforende a) As atomu yokken b) P atomu yokken c) bir As ve Bir P atomu yokken yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları. (İzdüşümlü durum yoğunlukları boşluk çevresindeki atomların toplam durum yoğunluklarını vermektedir. Örneğin As boşluğunda çevresinde kalan üç P atomunun durum yoğunluğu gibi.)



Şekil 9. Siyah arsenik fosforende a) bir As ve bir P atomu karşılıklı yer değitirildiğinde b) As atomu P atomu yerine konduğunda c) P atomu As atomu yerine konduğunda yüzeylerin yapısı ve toplam ve izdüşümlü durum yoğunlukları.

4.4. Mavi arsenik fosforen ve siyah arsenik fosforen yüzeyde farklı atomların adsorpsiyonu

Bu kısımda yine mavi arsenik fosforen ve siyah arsenik fosforen yüzeylerde bu kez farklı atomların adsorpsiyonu incelenmiştir. Mavi arsenik fosforen yapı 5x5 süper hücreye ve siyah arsenik fosforen yapı da 4x5 süper hücreye büyütülmüştür ve optimize edilmiştir. Böylece yüzeyler adsorpsiyon incelemelerimiz için hazır hale gelmiştir. Adsorption için bu iki yüzeyde, As atomunun üstü As pozisyonu (As-site), P atomunun üstü P-pozisyonu (P-site), As ve P atomlarının yaptığı bağın ortası B-pozisyonu (Bridge-site), altıgenin ortası H-pozisyonu (Hollow-site) olmak üzere dört farklı pozisyonda optimizasyon gerçekleştirilmiş ve her durum için en minimum enerjili yapı elde edilmiştir. Şekil 10 (a) ve (b) her iki yüzey için de farklı adsorpsiyon durumları gösterilmiştir. Oluşturulan herbir sistemin optimum durumları hangi pozisyonda oluştuğu tespit edilmiştir ve Her bir sistem için optimum duruma ait hesaplanan yapısal nicelikler de Tablo 3 ve Tablo 4' de sunulmuştur. Sonrasında tüm yapıların elektronik durum yoğunlukları elde edilmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12)



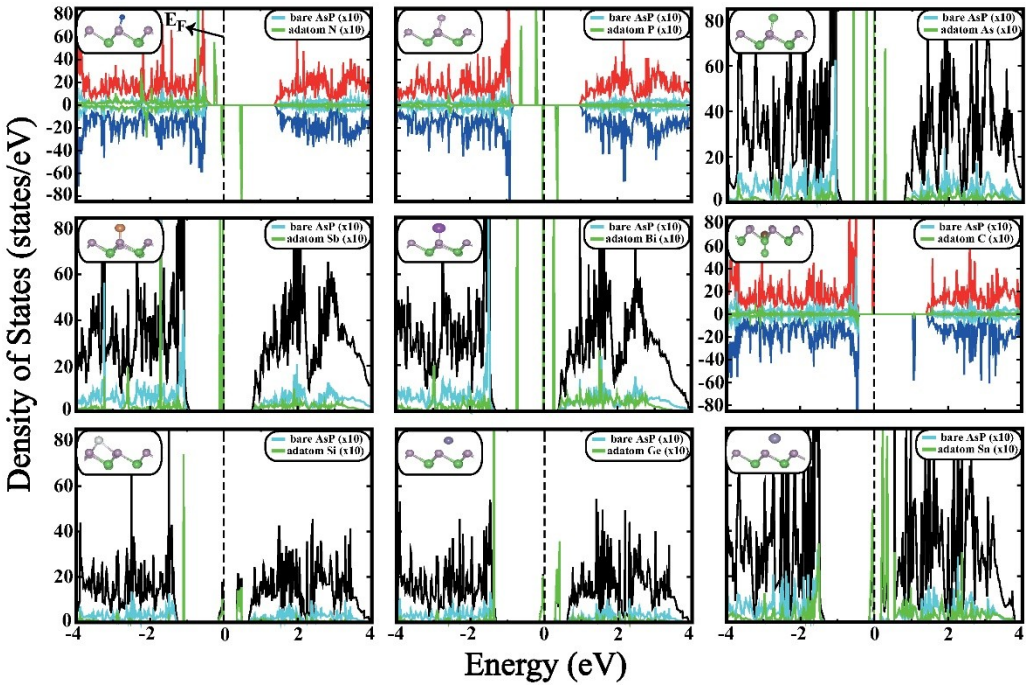
Şekil 10. İki yapıda da kullanılan adsorpsiyon pozisyonları. Ayrıca süper hücre büyüklüğü de verilmiştir.

Tablo 3. Mavi arsenik fosforen yapı üzerine farklı atomların adsorpsiyonda hesaplanan fiziksel nicelikler: Adsorpsiyonu gerçekleştirilen atom, optimum adsorpsiyon pozisyonu, adsorpsiyon enerjisi, atomlar arası mesafeler, magnetik moment değeri, yük değeri.

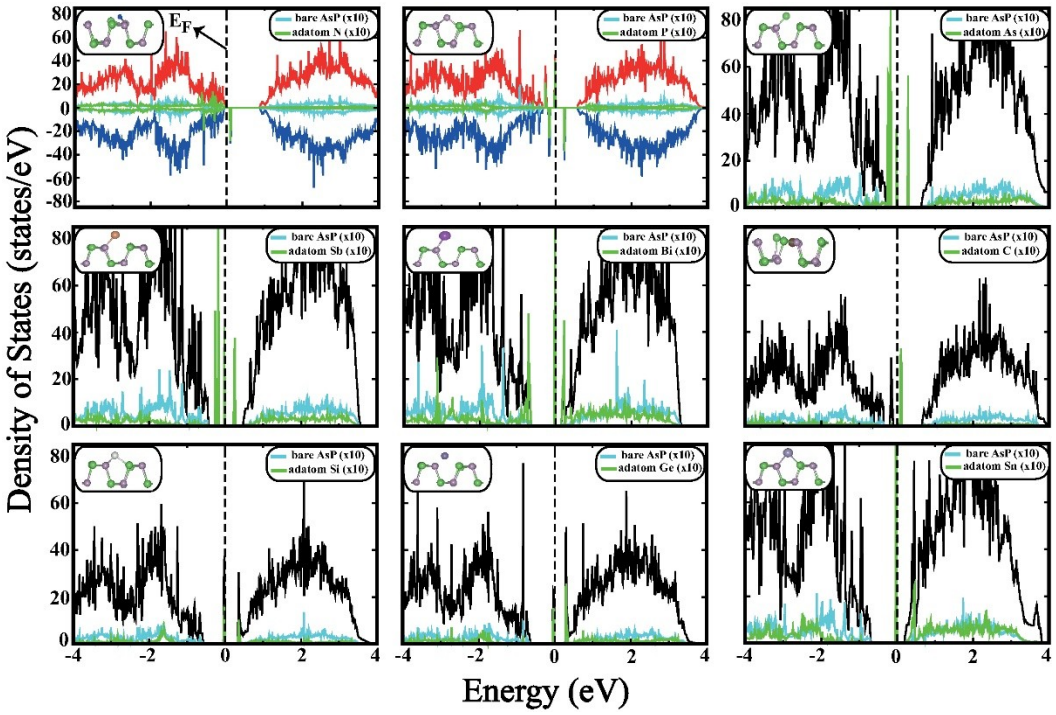
Adatom(A)	Site	E_{ads} (eV)	d_{A-As} (A^0)	d_{A-P} (A^0)	μ (μ_B)	Δρ (e)
N	B	-2.62	3.22	1.57	1.0	+1.18
P	B	-1.77	3.62	2.04	1.0	+0.006
As	B	-1.76	3.72	2.18	0.97	-0.04
Sb	P	-1.67	4.09	2.41	0.2	-0.19
Bi	P	-2.42	4.22	2.57	0.64	-0.23
C	As	-4.96	1.98	1.94	2.0	+1.16
Si	H	-2.29	3.58	2.44	NM	-0.62
Ge	H	-1.99	3.67	2.54	NM	-0.46
Sn	H	-1.93	3.84	2.75	NM	-0.59

Tablo 4. Siyah arsenik fosforen yapı üzerine farklı atomların adsorpsiyonda hesaplanan fiziksel nicelikler: Adsorpsiyonu gerçekleştirilen atom, optimum adsorpsiyon pozisyonu, adsorpsiyon enerjisi, atomlar arası mesafeler, magnetik moment değeri, yük değeri.

Adatom(A)	Site	E_{ads} (eV)	d_{A-As} (A^0)	d_{A-P} (A^0)	μ (μ_B)	Δρ (e)
N	B	-3.38	1.82	1.58	1.0	+1.52
P	As	-1.88	2.26	2.34	1.0	+0.14
As	B	-2.33	2.58	2.22	0.99	+0.04
Sb	H	-1.98	2.84	2.45	0.92	-0.17
Bi	P	-2.58	3.44	2.63	1.08	-0.16
C	H	-5.02	1.99	1.76	NM	+1.43
Si	As	-2.82	2.44	2.33	NM	-0.67
Ge	As	-2.38	2.53	2.45	NM	+2.52
Sn	B	-2.45	2.71	2.58	NM	-0.38



Şekil 11. Mavi arsenik fosforen üzerine tek atom adsorpsiyonunda yapıların durum yoğunluk grafikleri. Ayrıca optimum yapılar da grafikler içinde gösterilmiştir.



Şekil 12. Siyah arsenik fosforen üzerine tek atom adsorpsiyonunda yapıların durum yoğunluk grafikleri. Ayrıca optimum yapılar da grafikler içinde gösterilmiştir.

Görüldüğü gibi Tablo 3 'den mavi arsenik fosforen yapıda Ge, Si ve Sn atomlarının adsorpsiyonu yüzeyin non-magnetik yapısını korurken diğer atomların adsorpsiyonu magnetizasyona sebep olmuştur. Siyah yapıda da aynı atomlar yine non-magnetik durumu koruyorlarken mavi arsenik fosforenden farklı olarak bu kategoriye C atomu da eklenmiştir. Mavi arsenik fosforende grup V elementleri As, Sb ve Bi yüzeye yük transfer ederken diğerleri yüzeyden yük almıştır aynı şekilde Ge, Si, Sn atomları da yük transfer etmiştir. Siyah arsenik fosforende ise Sb, Bi, Si ve Sn atomları yüzeye yük transfer etmiştir.

Durum yoğunlukları incelendiğinde ise her iki yüzeyde de adsorpsiyon olayının temel enerji bant aralığında durumlar yarattığı gözlenmektedir. Kimi durumda bant aralığı daralmakta, kimi durumda ise yarı metal yapılar oluşma durumlarına sebebiyet vermiştir. Grup VA atomları temel bant aralığında spin polarize yerel durumlar oluşturmuşlardır. Aksine güçlü spin-yörünge etkileşmesine sahip Sb ve Bi atomları spin polarize durumlar oluşturmamıştır (hesaplarda spin-yörünge etkileşmesi dikkate alınmış ve ilgili terim eklenmiştir.). Si, Ge, Sn atomlarının mavi AsP üzerine adsorpsiyonu sonucu oluşan yerel durumlar birbirine benzer şekilde iletim bandının altına yakın bölgededir. Oysa C atomunun sebep olduğu yerel durumlar Fermi enerji seviyesinin altındadır, iletim bandının altındaki durumlar boş durumlardır. C atomunun sebebiyet verdiği magnetik moment 2.0 μ_B' dir. Grup VA atomları N,

P, Sb ve Bi ise mavi AsP yüzeyinde spin polarizasyon oluşturmuş ve 1 μ_B magnetik moment yaratmışlardır (Özdemir vd. 2019).

Benzer grafikler siyah AsP yüzey içinde incelendiğinde, grup IV atomları benzer özellikler göstererek iletim bandının kenarında yerel durumlar oluşturur ve non-magnetik yapı sergilerler. C atomu valans bandı yakınında yerel durumlar oluştururken, Si, Ge ve Sn atomları iletim bandının altında 0.4 eV civarında yerel durumlar oluşturur. Grup VA atomlarına bakacak olursak, N atomunun spin yukarı durumu valans bandının altında iken, boş spin aşağı durumu temel bant aralığında yerel durumlar oluşturur. P atomu dolu spin yukarı ve yarı dolu spin aşağı durumlara sahiptir. As atomu temel bant aralığında yerel durumlar oluşturmuştur. Sb atomunun yerel durumları bant aralığının tam ortasında bulunurken, Bi atomunun dolu spin yukarı ve boş spin aşağı durumları ise iletim bandı kenarına yakın bölgededir. Grup VA atomları 1 μ_B magnetik moment yaratmaları bu yüzeyde yarı-metal karakteri doğurmaktadır (Özdemir vd. 2019).

4.5. Grup V elementlerinden PN 'nin farklı tek katmanlı yüzeylerinin araştırılması

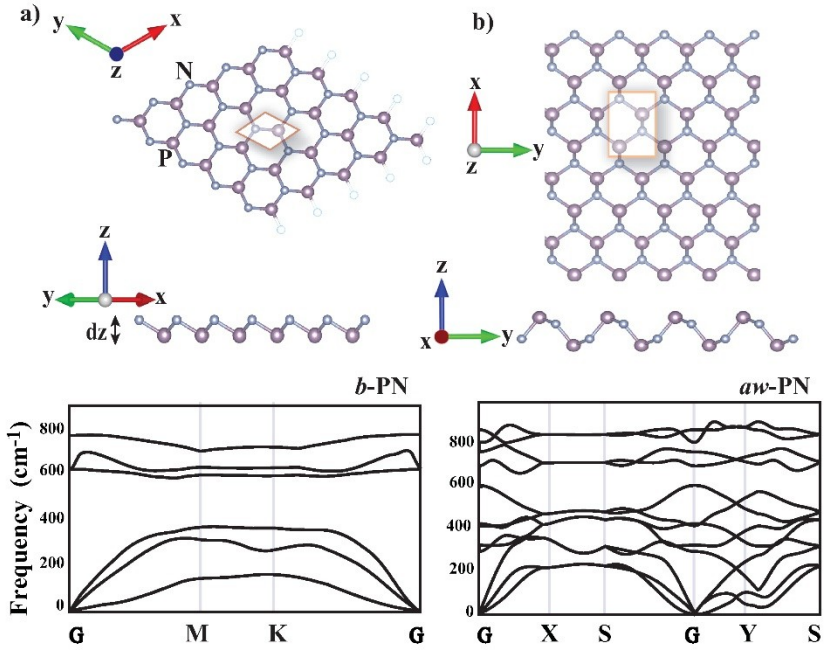
Siyah ve mavi AsP ile yaptığımız çalışmalarımıza ek olarak ayrıca grup V elementleri alaşımlarından PN tek katmanlı yapıda da benzer çalışmalar yapılmıştır. Siyah PN yapının örgü parametreleri a= 2.70 A^0 ve b= 4.10 A^0 ve hexagonal bal peteği yapısına sahip olan PN yapının örgü parametresi ise a= 2.72 A^0 olarak hesaplanmıştır. Şekil 13 'de yapılar ve yapılara ait fonon eğrileri görülmektedir. Optimize edilen yapıların kohezyon enerjileri de sırasıyla 6.84 eV ve 6.49 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler ve fonon eğrileri birlikte yapıların kararlı olduklarını göstermektedir. İki yapı da, yarıiletken in-direk bant yapısında olup bant aralıkları sırasıyla hexagonal yapıda 1.82 eV ve orthorombik yapıda 1.71 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 14). Yüzeyler 5x5 ve 4x5 süper hücrelere büyütülmüş, optimize edilmiş ve boşluk kusurları ve yer-değiştirmeli katkılama çalışmaları yapılmıştır.

Katkılama çalışmalarında kullanılan tanımlamalarımız arsenik fosforen yüzeylerdeki yaptığımız tanımlamalara benzer şekilde yapılmıştır:

Boşluk Kusurları (Vacany): Bir N (P) atomu, yüzey içindeki yerinden çıkartıldığında bu durum **V_N (V_P)** olarak tanımlanmıştır.

Katkılama: Bir N (P) atomu P (N) atomu yerine getirilirse **N_P (P_N)** olarak tanımlanmıştır.

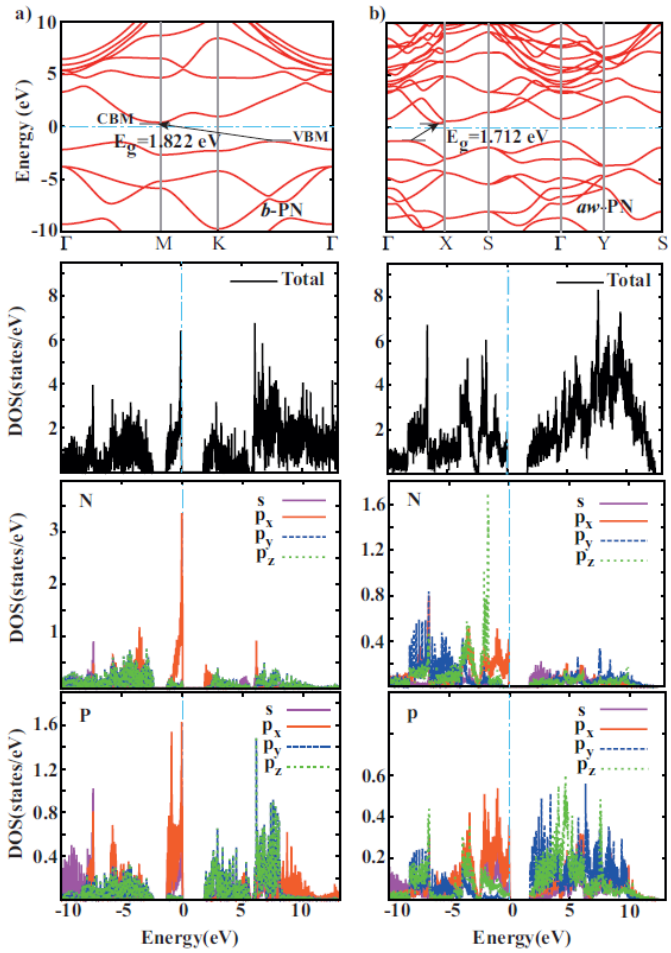
Antisite: Komşu N ve P atomları karşılıklı yer değiştirdiğinde **antisite** (N ↔ P) olarak tanımlanmıştır. Şekillerde bu tanımlamalar geçecektir.



Şekil 13. Hexagonal PN ve orthorombik PN yapılar ve yapılara ait fonon eğrileri.

Hexagonal ve orthorombik yapıda incelenen boşluk kusurları ve katkılamaya ait yapıların geometrik optimizasyon sonucu minimum enerjili durumları sırasıyla Şekil 15 ve Şekil 17' de gösterilmiştir. Yapılarla ilgili bant aralığı, magnetik moment gibi hesaplanan fiziksel nicelikler de yine sırasıyla Tablo 5 ve Tablo 6 'de verilmiştir. Tablodan, her iki yüzeyde de boşluk kusurlarının magnetizasyona sebep olduğu yapıların magnetik momentleri olduğu görülebilir. Diğer tek atom yer-değiştirmeli katkılama ve komşu atomların yer değiştirmesi durumlarında ise yüzeyler non-magnetik durumlarını korumuştur. Şekil 16 ve Şekil 18 ' da da sırasıyla hexagonal PN ve orthorombik PN yapılar için enerji bant grafikleri verilmiştir. Durum yoğunluk grafikleri de hexagonal PN için Şekil 19 ve Şekil 20 'de orthorombik PN için ise Şekil 21 ve Şekil 22 ' de verilmiştir. Durum yoğunluğu grafiklerinde toplam durum yoğunluğunun yanısıra kusur çeşidine göre kusur civarındaki ya P atomlarının ya da N atomlarının da durum yoğunlukları detaylı incelenmiştir. Örneğin bir N atomu çıkarılarak oluşturulan boşluk kusurunda çevrede kalan atom P atomudur, onun durum yoğunluğu da incelenmiştir. Böylelikle özellikle boşluk kusurlarında ortaya çıkan magnetik yapıların mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır. Görülmektedir ki, bu yüzeylerde boşluk kusurları tipine bakılmaksızın tekli veya ikili, non-magnetik olan hexagonal PN ve orthorombik PN yüzeylere magnetik moment kazandırmaktadır. Kusur bölgesinde atomlar arası uzaklıklar değiştiği ve bu sebeple de bağlar kırıldığı için, kırılan bu simetri orta bölge bant aralığında yerel durumlar oluşturmuş ve böylelikle yapıda magnetik moment indüklenmiştir. Enerji bantları incelendiğinde, yine her iki yüzeyde kusurlar temel enerji bant aralığında yerel kusur

durumları yaratmıştır. Bu durumlarda temel enerji bant aralığında periyodik olarak tekrarlarsa enerji bantında yeni band durumları oluşturabilir ve bant aralığında modifikasyon yaratabilir. Sonuçlar incelendiğinde genel itibarıyle yüzeylerde yaratılan boşluk kusurlarının bu tam bant aralığının orta bölgesinde Fermi enerji seviyesine yakın bölgeye denk gelen yerel kusur durumları yaratmaları sonucu bant aralığında genel daralma eğilimi gözlenmiştir (Benam vd. 2019).



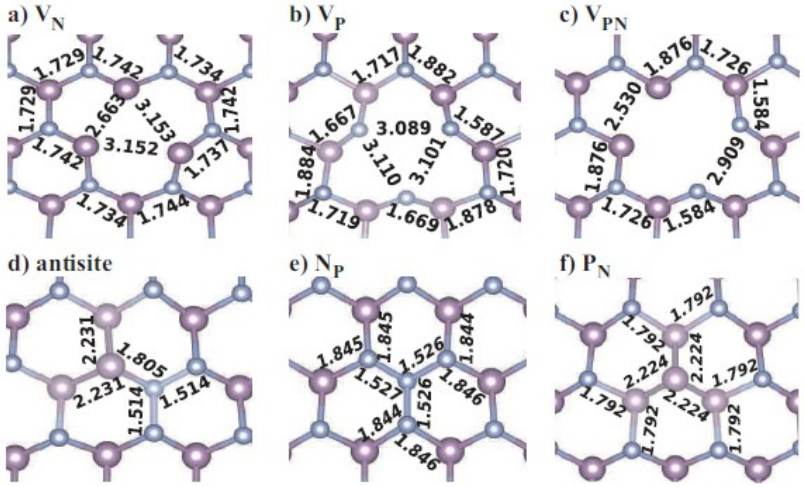
Şekil 14. Hexagonal ve orthorombik PN yapılar için enerji bant ve durum yoğunluğu grafikleri.

Tablo 5. Hexagonal PN yapıya ait hesaplanan fiziksel nicelikler: Kohezyon enerjisi, formasyon enerjisi, bant aralığı, magnetik moment (↑ işareti spin yukarı durumunu ve ↓ işareti spin aşağı durumunu göstermektedir, (d) direk bant aralığını ve (i) indirek bant aralığını temsil etmektedir.

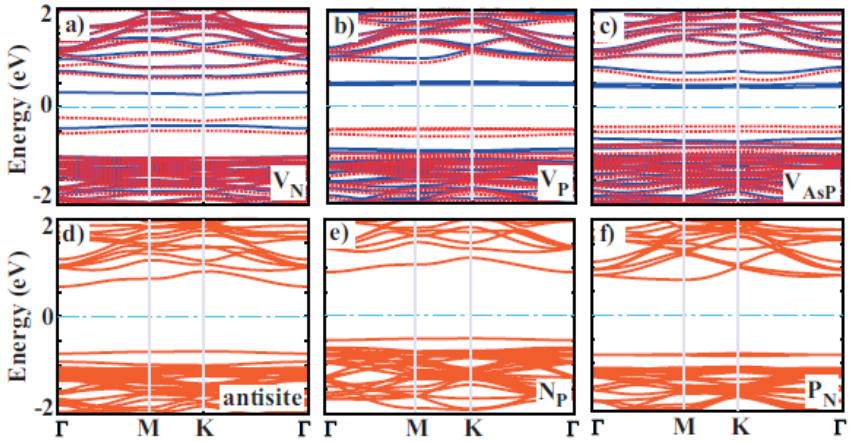
	V_N	V_P	V_{PN}	$N \leftrightarrow P$	N_P	P_N
E_{coh} (eV)	6.386	6.386	6.519	6.531	6.531	6.531
E_{form}(eV)	-0.930	1.110	1.828	2.515	3.533	0.180
E_{gap} (eV)	↑0.812 (i)	↑1.356 (d)	↑0.952 (i)	1.324 (i)	1.363 (i)	1.538 (i)
	↓0.632 (i)	↓1.321 (d)	↓1.046 (i)			
μ (μ_B)	1.18	3.34	2.30	NM	NM	NM

Tablo 6. Orthorombik PN yapıya ait hesaplanan fiziksel nicelikler: Kohezyon enerjisi, formasyon enerjisi, bant aralığı, magnetik moment (↑ işareti spin yukarı durumunu ve ↓ işareti spin aşağı durumunu göstermektedir, (d) direk bant aralığını ve (i) indirek bant aralığını temsil etmektedir.

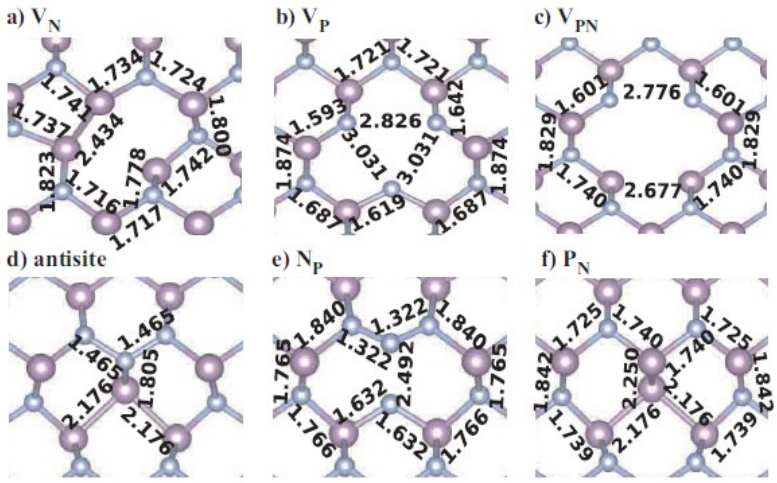
	V_N	V_P	V_{PN}	$N \leftrightarrow P$	N_P	P_N
E_{coh} (eV)	6.717	6.889	6.790	6.792	6.531	6.531
E_{form}(eV)	2.424	3.465	4.557	3.912	3.347	1.460
E_{gap} (eV)	↑1.541 (i)	↑0.257 (i)	↑1.276 (i)	1.638 (i)	0.747 (i)	1.690 (i)
	↓0.769 (i)	↓0.408 (i)	↓0.362 (i)			
μ (μ_B)	1.19	1.92	2.24	NM	NM	NM



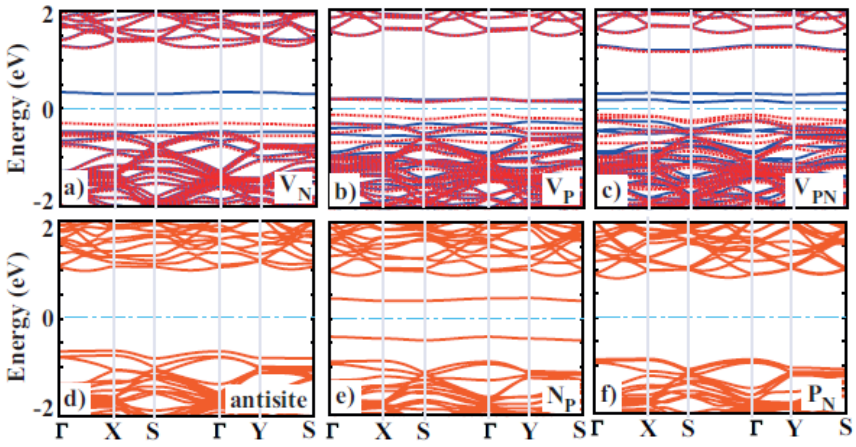
Şekil 15. Hexagonal PN yapısında boşluk kusurları ve katkılamalı yapıların geometrik optimizasyon sonucu elde edilen geometrik durumları



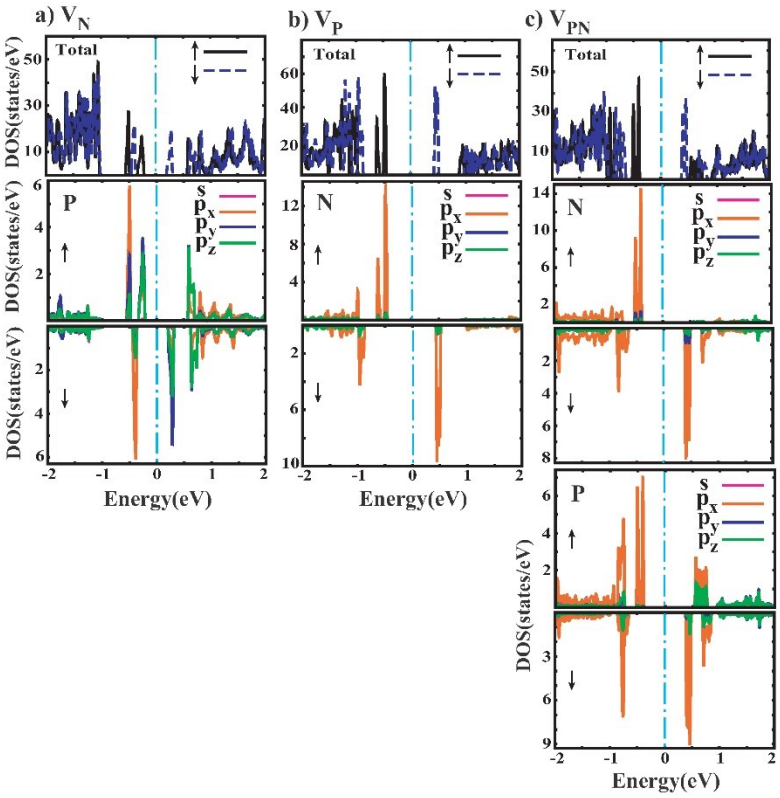
Şekil 16. Hexagonal PN yapısına ait boşluk kusurları ve katkılamalı yapılara ait enerji bantları



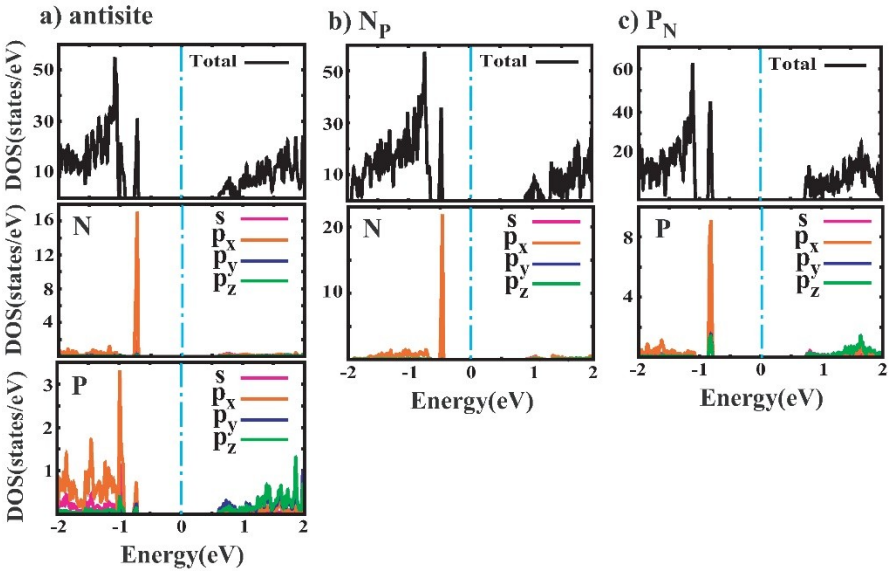
Şekil 17. Orthorombik (siyah) PN yapısında boşluk kusurları ve katkılamalı yapıların geometrik optimizasyon sonucu elde edilen durumları.



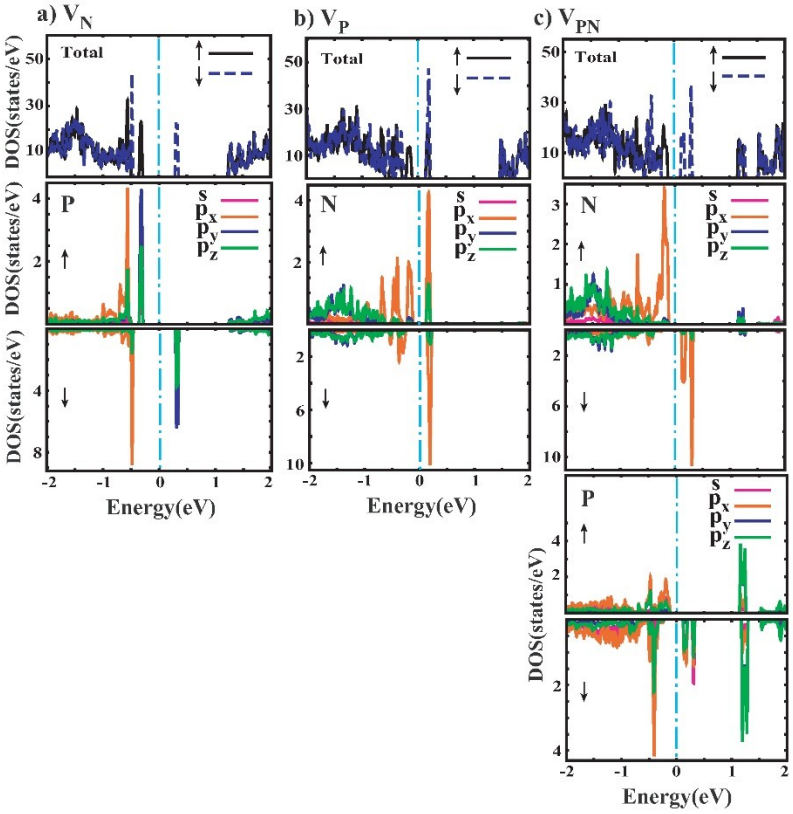
Şekil 18. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait boşluk kusurları ve katkılamalı yapılara ait enerji bantları



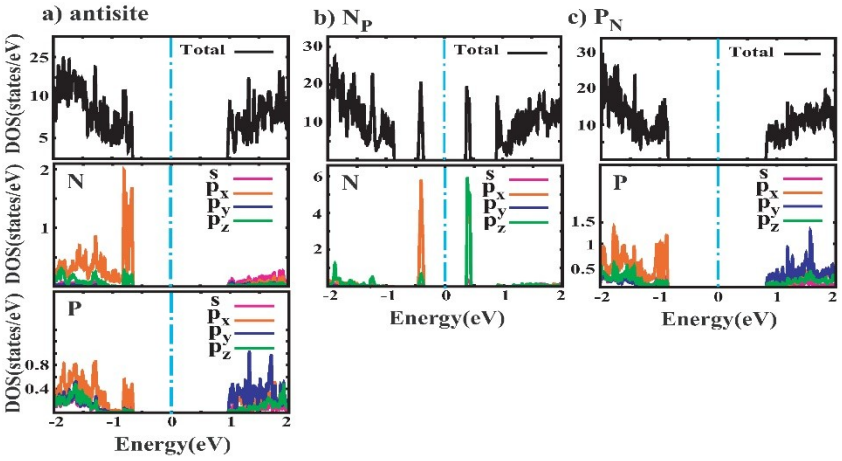
Şekil 19. Hexagonal (mavi) PN yapısına ait boşluk kusurlu yapılara ait durum yoğunlukları.



Şekil 20. Hexagonal (mavi) PN yapısına ait yerdeğiştirmeli katkılanan yapılara ait durum yoğunlukları.



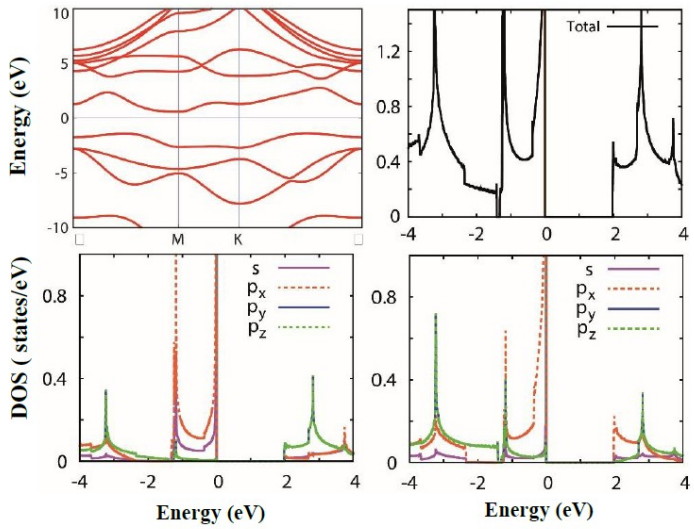
Şekil 21. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait boşluk kusurlu yapılara ait durum yoğunlukları.



Şekil 22. Orthorombik (siyah) PN yapısına ait yer değiştirmeli katkılanan yapılara ait durum yoğunlukları.

4.6. Grup V elementlerinden hexagonal AsN yapısında As pozisyonuna ve N pozisyonuna farklı atomların katkılanması

Ayrıca ek olarak grupV elementlerinden hexagonal AsN yapısında As pozisyonuna ve N pozisyonuna farklı atomların katkılanması çalışmaları yapılmıştır. Yüzeyin yapısal ve elektronik özellikleri elde edilmiştir. 1x1 hexagonal AsN tek katmanlı yüzeyin örgü parametresi 3.72 A^0 olarak bulunmuştur. Şekil 23' de bu yapının elde edilen bant ve durum yoğunluğu grafikleri görülmektedir.



Şekil 23. Hexagonal AsN yapıya ait üst sıra enerji bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu alt sıra ise As ve N atomlarına ait durum yoğunluğu.

Buradan hexagonal AsN tek katmanlı yüzeyin indirek bir bant aralığına sahip olduğu görülmüştür ve bant aralığı 1.97 eV olarak hesaplanmıştır. Durum yoğunlukları incelendiğinde de valans bant maksimum bölgesi civarında As ve N atomlarının p orbitallerinden kaynaklandığı görmek mümkündür. Sonrasında 5x5 süper hücreye büyütülerek optimize edilmiş ve katkılama çalışmaları yapılmıştır. Katkılamalar AsN tek katmanlı 5x5 süper hücredeki As atomunun bulunduğu pozisyona ve N atomunun bulunduğu pozisyona yapılmıştır. As atomunun pozisyonunda katkılama için, X katkılanan atom olmak üzere sistem X_{As} ve N atomunun pozisyonunda katkılama için, X katkılanan atom olmak üzere sistem X_N notasyonu ile tanımlanmıştır. Önceki tanımlamalarımıza benzer şekilde tek atom boşluk kusurları ise V_{As} ve V_N (V: vacancy) ile gösterilmiştir. Sonuçlar Tablo 7 ve Tablo 8' de özetlenmiştir. Tabiki tablodaki bilgiler tüm yapıların bant ve durum yoğunlukları detaylı şekilde incelenerek ulaşılmış sonuçlardır, grafikler raporu daha fazla büyütmemek amacıyla burada yer verilmemiştir.

Tablolardan görüldüğü gibi 1.97 eV bant aralığına sahip olan AsN tek katmanlı yüzey farklı atomlarla katkılanarak ve katkılama pozisyonuna da bağlı olarak bant aralığı geniş bir aralıkta modifiye edilebilmektedir. Üstelik saf halinde indirek bant yapı özelliği gösteren AsN tek katmanlı yüzey katkılama ile kimi durumlarda direk bant yapısına sahip olmuştur. Yine saf halinde magnetik olmayan özelliğe sahip olan AsN tek katmanlı yüzey kimi atomlarla katkılandığında (genellikle F, Cl, Ge ve Si atomları ile katkılama sonucu) magnetik özellik kazanmıştır. Ayrıca boşluk kusuru durumunda da (hem As atomu boşluk kusuru hemde N atomu boşluk kusuru durumunda) magnetik olmayan yüzeyde magnetik moment indüklenmiştir. Böylelikle birkez daha çalışmamızda tek atom katkılama, tek atom adsorpsiyonu işlemlerinin yüzey modifikasyonunda ve bant aralığının ayarlanmasında en önemli teknikler olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo 7. Hexagonal 5x5 AsN tek katmanlı yüzeyde As atom pozisyonuna katkılanan farklı atomlar ve yapıların özellikleri. a örgü parametresi, bant aralığı ve magnetik moment değeri verilmiştir. (d) direk bant aralığı özelliğini, (i) ise indirek bant aralığı ve NM de non magnetik özelliğini göstermektedir.

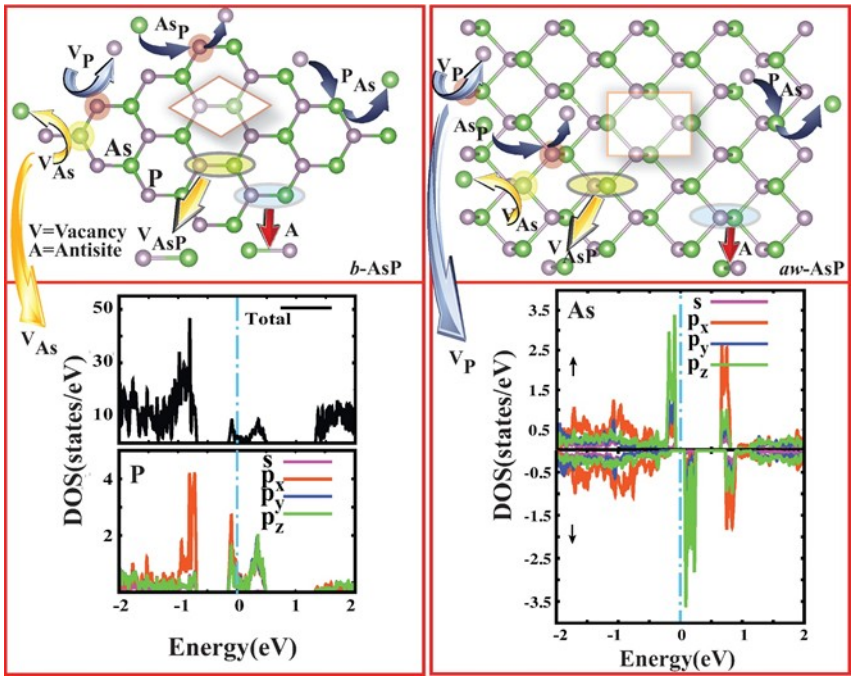
Sistem	a (A^0)	E_{gap} (eV) ↑	E_{gap} (eV) ↓	$\mu(\mu_B)$
V_{As}	14.89	1.93 d	0.58 i	3.50
B_{As}	14.76	1.83 i		NM
Al_{As}	14.86	1.98 i		NM
C_{As}	14.75	Metal		NM
Si_{As}	14.84	0.78 i	1.75 i	1.16
Ge_{As}	14.88	1.54 i	1.26 i	1.18
N_{As}	14.74	1.13 i		NM
P_{As}	14.81	1.54 i		NM
F_{As}	14.89	0.76 i	1.67 i	2.33
Cl_{As}	14.90	0.69 d	1.71 i	2.34

Tablo 8. Hexagonal 5x5 AsN tek katmanlı yüzeyde N atom pozisyonuna katkılanan farklı atomlar ve yapıların özellikleri. a örgü parametresi, bant aralığı ve magnetik moment değeri verilmiştir. (d) direk bant aralığı özelliğini, (i) ise indirek bant aralığı ve NM de non magnetik özelliğini göstermektedir.

Sistem	a (A^0)	E_{gap} (eV) ↑	E_{gap} (eV) ↓	μ(μ_B)
V_N	14.78	0.72 i	0.61 i	1.12
B_N	14.94	1.31 i		NM
Al_N	14.85	1.61 i		NM
C_N	14.89	1.58 i	1.06 i	1.19
Si_N	14.91	0.89 d	1.08 i	1.14
Ge_N	14.88	0.27 i	1.48 i	1.10
P_N	14.90	1.88 i		NM
As_N	14.92	1.82 d		NM
F_N	14.82	1.16 d	1.67 i	NM
Cl_{As}	14.82	1.18 d	1.71 i	NM

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu projede, iki boyutlu malzeme ailesinin son yıllarda popüler malzemelerinden bir haline gelen fosforen benzeri siyah ve mavi arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin üzerine farklı atomların adsorpsiyonunun, tek atom değiştirmeli katkılamanın ve boşluk kusurlarının ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla incelenmesi çalışmaları yürütülmüştür. Tüm durumlarda oluşturulan sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmış ve yapısal farklanmalar bu farklanmanın elektronik ve magnetik özelliklere olan etkiler incelenmiştir. Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı katıhal fiziğinde en çok tercih edilen kuram olan yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında tercih edilen Quantum Espresso ve VASP programları kullanılmıştır.

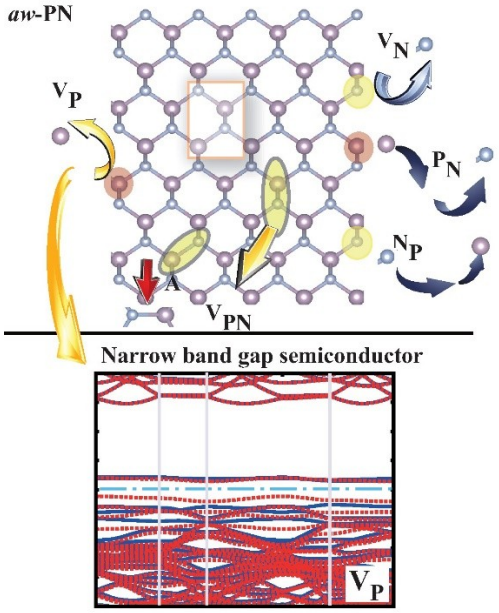


Şekil 24. Projemizde yapılan çalışmaların özet şematik gösterimi ve iki çarpıcı sonuç.

Nanomalzeme bilimi alanındaki son çalışmalar, yeni iki boyutlu malzemeleri keşfetmek ve farklı koşullar altında bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemeyi ve istenilen yeni özelliklerin kazandırılmasını amaç edinmiştir. Bu amaç doğrultusunda bu projede ayarlanabilir akıllı yüzeyler üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu bağlamda çalışmamızın sonuçları önemlidir. Literatüre katkı sağlayacaktır.

İlk halinde magnetik özellik göstermeyen iki boyutlu tek katmanlı yarıiletkenler olan mavi ve siyah arsenik fosforen yüzeyler üzerine farklı atomların adsorpsiyonu, tek atom değiştirmeli katkılama ve boşluk kusurları ile sahip olduğu bant aralığı modifiye edilebilir, metalik özellik kazandırılabilir ve hatta magnetik özellik gösteren yapıya dönüştürülebilir

olduğu bu çalışmalar ile gösterilmiştir (Benam vd. 2017, Özdemir vd. 2019). Devamında grup VA elementi alaşımlarında fosforen nitrat ve arsenik nitrat üzerinde de benzer çalışmalar yapılarak bant aralığı modifikasyonunun istenilen değere ayarlanabilirliği gösterilmiştir (Benam vd. 2019). Bu projeye başlarken amaçlarımızdan biri olan elektromagnetik spektrumda uzun dalga boylu bölgede bant aralığına sahip (0.15 eV civarı) yüzeyler oluşturabilme amacımız hem arsenik fosforende hemde fosforen nitratda oluşturduğumuz sistemlerde elde edilmiştir. Örneğin, Şekil 24' de projemizin özet diyagramında üst kısımda yarattığımız boşluk kusurlu, tek atom değiştirmeli ve tek atom adsorpsiyonu yapılan yüzeyler şematik olarak gösterilmiş ve alt sırada ise sistemlerden çarpıcı sonuçlardan ikisi gösterilmiştir. Bunlardan ilki non-magnetik bir yarıiletken olan mavi arsenik fosforenin yaratılan boşluk kusuru durumunda metallik karakter kazanabildiğini göstermektedir. İkinci sonuç ise, yine non-magnetik ve 0.924 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken olan siyah arsenik fosforenin yüzeyin boşluk kusuru durumunda hem magnetik özellik kazandığı hemde bant aralığının önemli ölçüde modifiye edilerek 0.15 eV civarına düştüğü tespit edilmiştir (Benam vd. 2017). Bir diğer örnek ise Şekil 25' de fosforen nitratta bir P atomu boşluğu yaratıldığında tek katmanlı yüzeyin dar bant aralığına sahip bir yarıiletken duruma geldiği tespit edilmiştir (Benam vd. 2019). Aynı şekilde AsN tek katmanlı yüzeyde de tek atom katkılama ile bant aralığı modifikasyonu sağlanmıştır. Bu proje çerçevesinde ulaşılan bu çarpıcı sonuçlar çoğaltılabilir, önemli olan burada istenen teknolojik uygulamada ne arandığıdır. Görüldüğü gibi bant aralığı istenilen teknolojik uygulamaya uygun hale getirilebilmektedir. Bant modifikasyonu bu anlamda son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Böylelikle geniş bir elektromagnetik spektrumda işlevsel olabilen akıllı malzemeler üretilebilir. Bu çalışmalarımız göstermektedir ki, atom adsorpsiyonu, yer değiştirmeli atom katkılama ve/veya nokta kusurlarla bazı yüzeylerin modifikasyonu, o yüzeyleri farklı teknolojik uygulamalar için fonksiyonel hale getirmektedir. Birçok yüzey ve sistem ilk olarak kuramsal çalışmalarla ortaya atıldıktan sonra farkına varılarak sentezlenme imkanı bularak teknolojik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Geleceğin teknolojisi, nanoboyutlarda malzemelerin özelliklerinin ve yapılarının kontrol edilmesi, amaca uygun yüzeylerin tasarlanması, işlenmesi böylelikle de "akıllı yüzeylerin" yaratılması üzerine kurulmuştur. Bu sebeple akıllı malzemelerin deneysel olarak elde edilmelerinden önce kararlılıkları, yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir. Bu projede, ulaşılan sonuçlar sonuçlar iki boyutlu materyaller dünyasındaki birçok araştırma grubunun ilgisini çekecek nitelikte ve özgün verilerdir. Böylelikle literatüre artı getirdiğimiz kanatindeyiz. Ayrıca çalışmalarımız bundan sonra özellikle biyoteknolojik ve medikal uygulamalar ile devam edecek ve belki bu alanda henüz literatürde bulunmayan yeni fonksiyonel yüzeyler ortaya çıkarma imkanımız olacaktır . Bu yönde bizim kendi araştırmalarımız da sürecektir.



Şekil 25. Proje sonuçlarımızdan bir diğer örnek: Fosforen nitratta bir atom boşluk kusurunun sebep olduğu dar bant aralığı.

TÜBİTAK

KAYNAKLAR

Ataca, C., Ciraci, S. 2011. "Functionalization of Single-Layer MoS2 Honeycomb Structures", J. Phys. Chem. C 115, 13303.

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.

Ataca, C., Aktürk, E., Ciraci, S., Üstünel, H. 2008. "High-capacity hydrogen storage by metallized graphene", Appl. Phys. Lett. 93, 043123.

Benam, Z.H, Arkın, H., Aktürk, E. 2017. "Point defects in buckled and asymmetric washboard phases of arsenic phosphorus: A first principles study", J. Comput. Mater. Sci. 140, 290-298.

Benam, Z.H, Arkın, H., Aktürk, E. 2019. "Tuning electronic and magnetic properties of single-layer PN phases by point defects", J. of Phys. and Chem. of Solids 125, 80-89.

Blöchl, P.E. 1994. "Projector augmented-wave method", Physical Review B 50, 17953-17979.

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.

Burford, N., Carpenter, Y.-Y., Conrad, E., Saunders, C.D.L. 2010. "Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth", Wiley, New York, pp. 1–17.

Buscema, M., Groenendijk, D.J., Steele, G.A., van der Zant, H.S.J., Castellanos-Gomez, A. 2014. "Photovoltaic effect in few-layer black phosphorus PN junctions defined by local electrostatic gating", Nat. Commun., 5, 4651.

Buscema, M., Groenendijk, D. J., Blanter, S. I., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J., Castellanos-Gomez, A. (2014). "Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors". Nano Letters 14 (6) 3347–3352.

Cahangirov, S., Topsakal, M., Akturk, E., Sahin, H., Ciraci, S. 2009. “Two and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium”, Phys. Rev. Lett. 102, 236804.

Castellanos-Gomez, A., Vicarelli, L., Prada, E., Island, J.O., Narasimha-Acharya, K.L., Blanter, S.I., Groenendijk, D.J., Buscema, M., Steele, G.A., Alvarez, J.V., Zandbergen, H.W., Palacios, J.J., van der Zant, H.S.J. 2014. “Isolation and characterization of few-layer black phosphorus”, 2D Mater., 1, 025001.

Coleman, J.N., Lotya, M., Neil, A.N., Bergin, S.D., King, P.K., Khan, U., Young, Y., Gaucher, A.,De, S., Smith, R.J., Shvets, I.V., Arora, S.K., Stanton, G., Kim, H.Y., Lee, K., Kim, G.T., Duesberg, G.S., Hallam, T., Boland, J.J., Wang, J.J., Donegan, J.F., Grunlan, J.C., Moriarty, G., Shmeliov,A., Nicholls, R.J., Perkins, J.M., Grieveson, E.M., Theuwissen, K., McComb, D.W., Nellist, P.D., Nicolosi, V. 2011. “Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials”, Science 331, 568-571.

Dávila, M.E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Lay, G.L. 2014. “Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene”, New J. Phys. 16, 095002.

Durgun, E., Tongay, S., Ciraci, S. 2005. “Silicon and III-V compound nanotubes: Structural and electronic properties”, Phys. Rev. B 72, 075420.

Durgun, E., Ciraci, S., Zhou, W., Yıldırım, T. 2006. “Transition-Metal-Ethylene Complexes as High-Capacity Hydrogen-Storage Media”, Phys. Rev. Lett, 97, 226102.

Favron, A., Gaufrès, E., Fossard, F., Lévesque, P.L., Phaneuf-L’Heureux, A.-L., Tang, N.Y.-W., Loiseau, A., Leonelli, R., Francoeur, S., Martel, R. 2014. “Exfoliating pristine black phosphorus down to the monolayer: photo-oxidation and electronic confinement effects”, arXiv: cond-mat/1408.0345.

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

Geim, A.K., Novoselov, K.S. 2007. “The Rise of Graphene”, Nat. Mater., 6, 183-191.

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

Gomes, L.C., Carvalho, A. 2015. “Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure”, Phys. Rev. B 92, 085406.

Guan, J., Zhu, Z., Tomanek, D. 2014. “Phase Coexistence and Metal-Insulator Transition in Few-Layer Phosphorene”, Phys. Rev. Lett. 113, 046804.

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

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).

Hohenberg, P., Kohn, W. 1964. “Inhomogeneous elektron gas”, Physical Review,136, B864.

Hu, Y., Zhang, S., Sun, S., Xie, M., Cai, B. 2015. “GeSe monolayer semiconductor with tunable direct band gap and small carrier effective mass”, Appl. Phys. Letters 107, 122107.

Island, J.O., Steele, G.A., van der Zandt, H.S.J., Castellanos-Gomez, A. 2015. “Environmental instability of few-layer black phosphorus”, 2D Mater., 2, 011002.

Kamal, C., Ezawa, M. 2015. “Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems”, Phys. Rev. B 91, 085423.

Koenig, S. P., Doganov, R. A., Schmidt, H., Neto, A., Castro H., Özyilmaz, B. 2014. "Electric field effect in ultrathin black phosphorus". Applied Physics Letters 104 (10): 103106.

Kohn, W., Sham, L. J. 1965. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Physical Review,A1133.

Kresse, G., Furthmüller, J. 1996. “VASP (Vienna An Initio Simulation Package)”, Phys. Rev. B 54, 11169.

Li, L., Yu, Y., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X.H., Zhang, Y. 2014. “Black phosphorus field-effect transistors”, Nat. Nanotechnol. 9, 372-377.

Liang, L., Wang, J., Lin, W., Sumpter, B.G., Meunier, V., Pan, M. 2014. “Electronic Bandgap and Edge Reconstruction in Phosphorene Materials”, Nano Lett., 14, 6400.

Ling, X., Wang, H., Huang, S., Xia, F., Dresselhaus, M.S. 2015. “The renaissance of black phosphorus”, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 112, 4523.

Liu, H., Du, Y., Deng, Y., Ye, P.D. 2015. “Semiconducting black phosphorus: synthesis, transport properties and electronic applications”, Chem. Soc. Rev., 44, 2732.

Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tomanek, D., Ye, P.D. 2014. “Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility”, ACS Nano, 8, 4033-4041.

Liu, B., Köpf, M., Abbas, A.N., Wang, X., Guo, Q., Jia, Y., Xia, F., Weihrich, R., Bachhuber, F., Pielnhofer, F., Wang, H., Dhall, R., Cronin, S., Ge, M., Fang, X., Nilges, T., Zhou, C. 2015. "Black Arsenic–Phosphorus: Layered Anisotropic Infrared Semiconductors with Highly Tunable Compositions and Properties", Adv. Mater., 27, 4423-4429.

Liu, B., Köpf, M., Abbas, A.N., Wang, X., Guo, Q., Jia, Y., Xia, F., Weihrich, R., Bachhuber, F., Pielnhofer, F., Wang, H., Dhall, R., Cronin, S.B., Ge, M., Fang, X., Nilges, T., Zhou, C. 2015. "Black Arsenic-Phosphorus: Layered Anisotropic Infrared Semiconductors with Highly Tunable Compositions and Properties," Advanced Materials *27*, 4423-4429.

Low, T., Rodin, A.S., Carvalho, A., Jiang, Y., Wang, H., Xia, F., Castro Neto, A.H. 2014. "Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films". Phys. Rev. B 90, 075434.

Malko, D., Neiss, C., Vines, F., Görling, A. 2012. "Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones", Phys. Rev. Lett. 108, 086804.

Malone, B.D., Kaxiras, E. 2013. "Quasiparticle band structures and interface physics of SnS and GeS", Phys. Rev. B 87, 245312.

Maruyama, Y., Suzuki, S., Kobayashi, K., Tanuma, S. 1981. "Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals", Physica B+C, 105, 99-102.

Monkhorst, H.J., Pack, J.D. 1976. "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical Review B 13,5188-5192.

Narita, S., Akahama, Y., Tsukiyama, Y., Muro, K., Mori,S., Endo, S., Taniguchi, M., Seki, M., Suga, S., Mikuni, A., Kanzaki, H. 1983. "Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals", Physica B+C, 117-118, 422-424.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., Firsov, A.A. 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", Nature (London) 438, 197- 200.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. 2004. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, Science 306, 666-669.

Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. 2005. “Two Dimensional Atomic Crystals”, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102,10451-10453.

Osters, O., Nilges, T., Bachhuber, F., Pielnhofer, F., Weihrich, R., Schöneich, M., Schmidt, P.A. 2012. “Synthesis and Identification of Metastable Compounds: Black Arsenic—Science or Fiction?”, Chem., Int. Ed., 51, 2994−2997.

Özçelik, V.O., Durgun, E., Ciraci, S., 2014. “New Phases of Germanene”, J. Phys. Chem. Lett. 5, 2694.

Özçelik, V.O., Ciraci, S. 2013. “Size Dependence in the Stabilities and Electronic Properties of α-Graphyne and Its Boron Nitride Analogue”, J. Phys. Chem. C 117, 2175.

Özçelik, V.O., Cahangirov, S., Ciraci, S. 2014. “Stable Single-Layer Honeycomblike Structure of Silica”, Phys. Rev. Lett. 112, 246803.

Özdemir, I., Özaydın, H.D., Arkın, H., Aktürk, E. 2019. “Functionalization of Monolayer AsP Phases by Adatoms: A First-Principles Study”, preprint.

Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Physical Review Letters,77,3865-3868.

Qiao, J., Kong, X., Hu, Z-X, Yang, F., ; Ji, W. 2014. "High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus". Nature Communications 5: 4475.

Roberts, K. 2015. "Five reasons phosphorene may be a new wonder material – MagLab". nationalmaglab.org.

Rodin, A. S.; Carvalho, A.; Castro Neto, A. H. (2014). "Strain-Induced Gap Modification in Black Phosphorus". Physical Review Letters 112 (17): 176801.

Roome, N.J., Carey, D.J. 2014. “Beyond Graphene: Stable Elemental Monolayers of Silicene and Germanene”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6 (10), 7743-7750.

Rudenko, A.N., Katsnelson, M.I. 2014. “Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus”, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 89, 201408(R).

Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T., Ciraci, S. 2009. “Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations”, Phys. Rev. B 80, 155453.

Tongay, S., Dag, S., Durgun, E., Senger, R.T., Ciraci, S. 2005. “Atomic and electronic structure of carbon strings”, J. Phys.: Condens. Matter 17, 3823.

Topsakal, M., Cahangirov, S., Bekaroglu, E., Ciraci, S. 2009. “First-principles study of zinc oxide honeycomb structures”, Phys. Rev. B 80, 235119.

Tran, V., Soklaski, R., Liang, Y., Yang, L. 2014. “Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus”, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 89, 235319.

Üzengi-Aktürk, O., Özçelik, V.O., Ciraci, S. 2015. “Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes, Phys. Rev. B 91, 235446.

Üzengi-Aktürk, O., Aktürk, E., Ciraci, S. 2016. “Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of antimonene”, Phys. Rev. B 93, 035450.

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

Vogt, P., Depadova, P., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M.C., Resta, A., Ealet, B., Lelay, G. 2012. “Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon”, Phys. Rev. Lett. 108, 155501.

Wang, X.M., Jones, A.M., Seyler, K.L., Tran, V., Jia, Y.C., Zhao, H, Wang, H., Yang, L., Xu, X. D., Xia, F.N. 2015. “Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus, Nat. Nanotechnol. 10, 517–521.

Wood, J.D., Wells, S.A., Jariwala, D., Chen, K.S., Cho, E., Sangwan, V.K., Liu, X., Lauhon, L.J., Marks, T.J., Hersam, M.S. 2014. “Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation”, Nano Lett., 14, 6964.

Xia, F., Wang, H., Jia, Y. 2014. "Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics". Nature Communications 5, 4458.

Xu, X., Zhuang, J., Du, Feng, H., Zhang, N., Liu, C., Lei, T., Wang, J., Spencer, M., Morishita, T., Wang, X., Dou, S. 2014. “Effects of oxygen ads orption on the surface state of epitaxial silicene on ag(111)”, Scientific Reports, 4 7543-1-7543-6.

Xu, Y., Yan, B., Zhang, H.J., Wang, J., Xu, G., Tang, P., Duan, W., Zhang, S.C. 2013. “Large-gap quantum spin Hall insulators in tin films”, Phys. Rev. Lett. 111, 136804.

Yıldırım, T., Ciraci, S. 2005. “Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium”, Phys. Rev. Lett. 94, 17, 175501.

Yuan, S., Rudenko, A.N., Katsnelson, M.I. 2015. “Transport and optical properties of single- and bilayer black phosphorus with defects”, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 91, 115436.

Zhang, Y., Tang, T.T., Girit, C., Hao, Z., Martin, M.C., Zettl, A., Crommie, M.F., Shen, Y.R., Wang, F. 2009. "Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene", Nature, 459 , 820.

Zhang, S., Yan, Z., Li, Y., Chen, Z., Zeng, H. 2015. "Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal–Semiconductor and Indirect–Direct Band-Gap Transitions", Angewandte Chemie, Vol. 54(10), 3112-3115.

Zhang, Y.,Tan, Y.W., Stormer, H.L., P. Kim, P. 2005. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", Nature, 438, 201-204.

Zhang, Z., Xie, J., Yang, D., Wang, Y., Si, M., Xue, D. 2015. "Manifestation of unexpected semiconducting properties in few-layer orthorhombic arsenene", Appl. Phys. Express, 8, 055201.

Zhu, Z., Guan, J., Tomanek, D. 2015. "Structural Transition in Layered As1–*x*P*x* Compounds: A Computational Study", ACS Nano Lett., 15 (9), pp 6042–6046.

Zhu, Z., Guan, J., Tomanek, D. 2015. "Strain-induced metal-semiconductor transition in monolayers and bilayers of gray arsenic: A computational study", Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 91, 161404.

Zhu, Z., Guan, J., Liu, D., Tomanek, D. 2015. "Designing Isoelectronic Counterparts to Layered Group V Semiconductors", ACS Nano*,* 9 *(*8), pp 8284–8290*.*

Zu, Z., Tomanek, D. 2014. "Semiconducting Layered Blue Phosphorus: A computational Study", Phys. Rev. Lett. 112, 176802.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. HANDAN OLĞAR
Proje No:	116F103
Proje Başlığı:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Hesabı Ile Siyah Ve Mavi Arsenik Fosforen Tek Katmanlı Yapıların Farklı Atomlarla Adsorpsiyonunun, Katkılanmasının Ve Boşluk Kusurlarının Yapısal Ve Elektronik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	ETHEM AKTÜRK
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ANKARA Ü. MÜHENDİSLİK F. FİZİK MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/02/2017 - 15/02/2019
Onaylanan Bütçe:	213400.0
Harcanan Bütçe:	115299.54
Öz:	Nanoölçek fizikteki son çalışmalar, yeni tek katmanlı malzemeler keşfetmek ve farklı koşullar altında özelliklerini ortaya çıkarmayı amaç edinmiştir. Bu malzemeler arasında, karbonun tek katmanlı petek yapısında olan grafen, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık ve olağanüstü balistik iletkenlik olarak eşsiz özellikleri sebebiyle, elektronikten biyoteknolojiye kadar değişen çeşitli alanlarda büyük ilgi gördü. Grafen için rakip arayışı, doğada var olmayan yeni tek katmanlı kristal nanoyapıların tahminine ve sentezine yol açmıştır. Siliken, germanen, stanen ve diğer grup IV veya V elementlerinin grafen benzerleri; IV-IV, III-V ve II-VI grup bileşiklerinin h-BN benzerleri üzerinde aktif çalışmalar yapılmıştır. Buna ek olarak, belirli optoelektronik uygulamalarda geçiş metali dikalkojenlerin grafenden üstün olduğu kanıtlanmıştır. Son zamanlarda, iki-üç siyah fosfor katmanından oluşan mikrometre büyüklüğünde ince parçalar kullanılarak FET transistörlerin üretimi ve onun teorik analizi, tek katmanlı allotroplarının kararlılığını ortaya çıkararak grup V elementlerini odak haline getirdi. Bugüne kadar, bu 2D katmanlı malzemeler, metaller, yarımetaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar dahil olmak üzere geniş elektromanyetik spektrum aralığını kaplamıştır. Özellikle, tek katmanlı graphene, doğal durumunda sıfır bant aralığı gösteren bir yarı metaldır ve güçlü bir elektrik alan kullanılarak, iki katmanlı grafende bir bant aralığı oluşturulabilir. Fosforen ve arsenen dahil olmak üzere grup V elementlerinin birkaç katmanlı veya tek-katmanlı yapıları, iki boyutlu (2D) elektronik malzeme uygulamalarında, ümit verici adaylar olarak ortaya çıkmaktadır. Yarı metalik grafenden farklı olarak bu sistemler, hala nispeten yüksek taşıyıcı hareketliliğini korurken sıfırdan farklı bant aralığı göstermektedirler. En yeni 2D katmanlı malzeme ailesi üyelerinden biri, yığın şeklinde yaklaşık 0.3 eV ve tek katmanlı olarak 2.2 eV, orta bir bant aralığı sergileyen bir yarı iletken olan siyah fosfor, tek-katmanlı malzemelerin bant aralığını orta-dalga boyundaki kızıl ötesi rejimine getirmiştir. Bu nedenle, yukarıda belirtilen katmanlı materyaller ailesi geniş bir spektral aralığı kaplamıştır. Ancak bu yüzeylerle oldukça geniş bir elektromagnetik spektrum taranmış olmasına rağmen, halen sektörde uzun dalga boylu bölgede ışık radarları, atmosfer uygulamaları gibi alanlarda çok ihtiyaç duyulan bir bant aralığına sahip ?akıllı yüzeylere? ihtiyaç bulunmaktadır. Bu amaç doğrultusunda bu projede ayarlanabilir akıllı yüzeyler üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu projede, siyah ve mavi arsenik fosforen tek-katmanlı yüzeylerin üzerine farklı atomların adsorpsiyonunun, tek atom değiştirmeli katkılamanın ve boşluk kusurlarının ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla incelenmesi amaçlanmıştır. Tüm durumlarda oluşturulan sistemlerin geometrik optimizasyonları yapılmış ve yapısal farklanmalar, elektronik özelliklere etkiler incelenmiştir. Projedeki hesaplar ve modellemeler kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan Quantum Espresso ve VASP programları kullanılmıştır. Bu projede hedefimiz, bant aralığı ayarlanabilir ?akıllı yüzeyler? ortaya çıkarmak ve bunları literatüre kazandırmaktı. Siyah ve mavi arsenik fosforen tek katmanlı yüzeyde adsorpsiyon, katkılama ve boşluk kusurları incelenmiş hatta arsenik fosforen benzeri henüz yeni keşfedilmiş başka yüzeylerde bant aralığı ayarlanabilir sistemler detaylı şekilde incelenmiştir.

TÜBİTAK

Anahtar Kelimeler:	Arsenik fosforen, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, adsorpsiyon, tek atom katkılama, boşluk kusurları
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Tuning electronic and magnetic properties of single-layer PN phases by point defects (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Point defects in buckled and asymetric washboard phases of arsenic phosphorus: A first principles study (Makale - İndeksli Makale),

TÜBİTAK