



**RENYUM TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEME
ÖZELLİKLERİNİN ELDE EDİLMESİ ve
FOTODEDEKTÖR YAPILARINDA KULLANIMLARI**

Muhsin TURAN

**Yüksek Lisans Tezi
Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Çağlar DUMAN**

**2025
Her hakkı saklıdır.**



**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**RENYUM TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ELDE
EDİLMESİ VE FOTODEDEKTÖR YAPILARINDA KULLANIMLARI**

Muhsin TURAN

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Çağlar DUMAN

Anabilim Dalı: Elektrik Elektronik Mühendisliği

Erzurum

2025

Her hakkı saklıdır

T.C.
ERZURUM TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU

**RENYUM TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ELDE
EDİLMESİ VE FOTODEDEKTÖR YAPILARINDA KULLANIMLARI**

Doç. Dr. Çağlar DUMAN danışmanlığında, Muhsin TURAN tarafından hazırlanan bu çalışma 02 / 06 / 2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Elektrik Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **Oy birliği ile (3/3)** kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Bülent ÇAKMAK	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Tehvit KARACALI	İmza	:
Üye	: Doç. Dr. Çağlar DUMAN	İmza	:

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Doç. Dr. Bünyamin ÖZGERİŞ
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması tarafından nolu proje ile desteklenmiştir.

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Erzurum Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki tüm bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

02/06/ 2025

Muhsin TURAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RENYUM TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ELDE EDİLMESİ ve FOTODEDEKTÖR YAPILARINDA KULLANIMLARI

Muhsin TURAN

Erzurum Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Elektrik Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Çağlar DUMAN

Bu tez, tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 malzemelerinin kristal doğrultularına bağlı elektronik, optik ve yapısal özelliklerini karşılaştırmalı olarak birinci ilke hesaplamalarıyla incelemektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kapsamında hem PBE hem de HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak, bu malzemelerin elektronik bant yapıları, dielektrik tepkileri, absorpsiyon spektrumları, kızılötesi (IR) aktif fonon modları ve X-ışını kırınım (XRD) desenleri hesaplanmıştır. HSE06 düzeltmeli bant aralıkları ReS_2 için 1,846 eV, ReSe_2 için ise 1,628 eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan dielektrik fonksiyonlar, özellikle x ve y yönlerinde z yönüne göre daha büyük genlikler göstermiş ve belirgin düzlem içi anizotropiyi ortaya koymuştur. Absorpsiyon katsayıları, görünür ve UV spektral aralığında 10^5 – 10^6 cm^{-1} mertebesine ulaşarak, bu malzemelerin güçlü fakat anizotropik ışık-madde etkileşimlerine sahip olduğunu göstermiştir. IR spektrumları x, y ve z yönlerine özgü fonon modları ortaya koyarken, simüle edilen XRD desenleri baskın (00l) yansımalar aracılığıyla katmanlı yapıları doğrulamıştır. Literatürde sıklıkla yalnızca düzlem içi optik yanıtların ele alındığı ya da yalnızca tek bir bileşiğe odaklanıldığı çalışmaların aksine, bu tezde hem bütüncül hem de karşılaştırmalı bir yaklaşım sunarak düşük simetrlili 1T fazındaki ReX_2 malzemelerin anizotropik davranışlarını ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Ayrıca, DFT ile hesaplanan fiziksel parametreler kullanılarak SCAPS-1D simülasyon yazılımı ile $\text{Gr}/\text{ReX}_2/\text{PSi}/\text{p-cSi}/\text{Au}$ konfigürasyonuna sahip fotodedektör yapıları modellenmiştir. Simülasyon sonuçları, her iki yapının da %85–88 aralığında harici kuantum verimliliğine (EQE), 0,74–0,75 V açık devre gerilimine (V_{OC}), 40–43 mA/cm^2 kısa devre akım yoğunluğuna (J_{SC}), yaklaşık %83 doluluk faktörüne (FF) ve %25'in üzerinde güç dönüşüm verimine (PCE) sahip olduğunu göstermiştir.

2025, 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), ReS_2 , ReSe_2 , Fotodedektör, Anizotropi

ABSTRACT

MS. Thesis

OBTAINING THE PROPERTIES OF RENIUM-BASED TWO-DIMENSIONAL MATERIALS AND THEIR USE IN PHOTODETECTOR STRUCTURES

Muhsin TURAN

Erzurum Technical University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Electrical Electronic Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Çağlar DUMAN

This thesis presents a comparative first-principles investigation of the direction-dependent electronic, optical, and structural properties of monolayer ReS_2 and ReSe_2 materials. Within the framework of density functional theory (DFT), both PBE and HSE06 functionals were employed to compute the electronic band structures, dielectric responses, absorption spectra, infrared (IR)-active phonon modes, and X-ray diffraction (XRD) patterns of these materials. The HSE06-corrected bandgaps were found to be 1,846 eV for ReS_2 and 1,628 eV for ReSe_2 , showing better agreement with experimental values. The calculated dielectric functions revealed significantly higher magnitudes in the x and y directions compared to the z direction, indicating strong in-plane anisotropy. The absorption coefficients reached magnitudes on the order of 10^5 – 10^6 cm^{-1} within the visible and ultraviolet (UV) spectral ranges, demonstrating strong yet directionally dependent light-matter interactions. While the IR spectra revealed direction-specific phonon modes, the simulated XRD patterns confirmed the layered crystal structures via dominant (001) reflections. Unlike most previous studies that focus solely on in-plane optical responses or a single compound, this work provides both a unified and comparative perspective on the anisotropic behavior of distorted 1T-phase ReX_2 materials. Furthermore, the physical parameters obtained from the DFT calculations were incorporated into the SCAPS-1D simulation software to model photodetector structures with a $\text{Gr}/\text{ReX}_2/\text{PSi}/\text{p-cSi}/\text{Au}$ configuration. Simulation results showed that both structures possess an external quantum efficiency (EQE) in the range of 85–88%, an open-circuit voltage (V_{OC}) of 0.74–0.75 V, a short-circuit current density (J_{SC}) of 40–43 mA/cm^2 , a fill factor (FF) of approximately 83%, and a power conversion efficiency (PCE) exceeding 25%.

2025, 87 page

Keywords: Density Functional Theory (DFT), ReS_2 , ReSe_2 , Photodetector, Anisotropy

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince rehberliği, değerli katkıları ve desteği için danışmanım Doç. Dr. Çağlar DUMAN'a teşekkür ederim.

Tez sürecim boyunca sabrıyla, anlayışıyla ve manevi desteğiyle daima yanımda olan sevgili eşime gönülden teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen, sevgisi ve güveniyle bana güç veren değerli aileme teşekkür ederim.

SCAPS-1D yazılımını sağladığı için Belçika Gent Üniversitesi Elektronik ve Bilgi Sistemleri (ELIS) Bölümü'nden Dr. Marc BURGELMAN'a teşekkür ederim.

Muhsin TURAN

Haziran 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. Renyum Dikalkojenitler	4
2.1.1. Yapı	4
2.1.2. Bozulma	6
2.1.3. Katmanlar arası etkileşim.....	6
2.1.4. Bant aralığı.....	8
2.2. Yığın ReSe ₂	8
2.3. Tek Katmanlı ReSe ₂	9
2.4. Yığın ReS ₂	11
2.5. Tek Katmanlı ReS ₂	13
2.6. Anizotropi.....	13
2.7. Eksitonlar	14
2.8. Spin-Yörünge Etkileşimi.....	15
2.9. Van der Waals Heteroyapıları.....	16
2.10. ReX ₂ (X=Se, S)Uygulamaları.....	16
2.10.1. ReS ₂ ve ReSe ₂ Tabanlı Fotodetektörler	17
3.MATERYAL YÖNTEM.....	21
3.1. Geçiş Metali Dikalkojenitleri (TMD'ler)	21
3.2. Yığın TMD'lerin Yapısı	22
3.3. Tek Katmanlı TMD'lerin Yapısı	22
3.4. TMD'lerin Özellikleri ve Uygulamaları	23
3.5. Dolaylı Bant Aralığından Doğrudan Bant Aralığına Geçiş.....	24
3. 6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)	25

3.6.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	26
3.6.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri	26
3.6.3. Kohn-Sham Denklemleri	28
3.7. Değişim-Korelasyon	30
3.8. Bloch Teoremi ve Periyodik Süper Hücreler	32
3.9. Düzlem Dalga Taban Kümeleri	36
3.10. K-noktası Örnekleme	37
3.11. Pseudopotansiyeller	37
3.12. Az Katmanlı Malzemeler İçin DFT Hesaplamaları	41
3.13. Kullanılan Yazılımlar	42
3.14. Gevşeme (Relaxation) Algoritmaları	42
3.15. Kendi İçinde Tutarlı Alan (SCF) Hesaplaması	43
3.16. Atomik Orbitaler	44
3.16.1. D orbitallerinin ayrışması	46
3.17. Yansıtılmış Durum Yoğunluğu (PDOS)	46
3.18. Aygıt Simülasyonu	47
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	50
4. 1. ReSe ₂ Bant Aralığı Hesaplamaları	52
4. 2. ReS ₂ Bant Aralığı Hesaplamaları	55
4. 3. Tek Katmanlı ReSe ₂ Dielektrik Fonksiyonun Analizi	58
4.4. Tek Katmanlı ReS ₂ İçin Dielektrik Fonksiyon Analizi	59
4.5. ReX ₂ (X: S, Se) Yapılarının Kristal Doğrultusuna Bağlı Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k) Analizi	61
4.5.1. ReSe ₂ (Renyum Diselenid)	61
4.5.2. ReS ₂ (Renyum Disülfür)	63
4.6. ReX ₂ (X: S, Se) Yapılarının Absorpsiyon Katsayısı (α) Analizi	64
4.6.1. ReSe ₂ (Renyum Diselenid)	64
4.6.2. ReS ₂ (Renyum Disülfür)	65
4.7. IR Spektrumu Analizi	66
4.8. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	69
4.9. Aygıt Tasarımı	72
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Au	Altın
E	Enerji
E	Elektron
E _g	Bant aralığı
E _{Hartree}	Elektrostatik Hartree enerjisi
E _{xc} [n(r)]	Değişim-korelasyon enerjisi
F _{HK} [n(r)]	Hohenberg-Kohn fonksiyoneli
G _n	Elektron üretim oranlarını
G _p	Delik üretim oranlarını
Gr	Grafen
H	Altıgen
$\hbar$	Plank sabiti
J _m	Maksimum güç noktasındaki akım
J _n	Elektron akım yoğunlukları
J _p	Delik akım yoğunluklarını
J _{sc}	Kısa devre akımı yoğunluğu
k	Sönüm Katsayısı
n	Kırılma İndisi
n(x)	Serbest elektron yoğunlukları
N _A	Akseptör yoğunluğu
N _a (x)	İyonize olmuş akseptör katkı konsantrasyonları
N _c	İletkenlik bandı yoğunluğu
N _D	Donör yoğunluğu

$N_d(x)$	İyonize olmuş donör konsantrasyonları
$n_t(x)$	Elektron tuzak yoğunlukları
N_v	Valans bandı yoğunluğu
$p(x)$	Serbest delik yoğunlukları
p-cSi	p-tipi kristal silikon
PSi	Gözenekli Silikon
$p_t(x)$	Delik tuzak yoğunlukları
R	Rombohedral
ReS ₂	Renyum Disülfür
ReSe ₂	Renyum Diselenid
R_n	Elektron yeniden birleşme oranların
R_p	Delik yeniden birleşme oranların
T	Trigonal
V	Potansiyel Fark
$V_{Hartree}(r)$	Hartree potansiyeli
V_m	Maksimum güç noktasındaki gerilim
V_{oc}	Açık devre gerilimi
$V_{xc}(r)$	Değişim-korelasyon potansiyeli
α	Absorpsiyon katsayısı
ϵ_r	Dielektrik sabit
η	Verimlilik
Φ	Çok-cisimli dalga fonksiyonun
$\tilde{\phi}_{ai}$	Pseudo-kısmi dalga fonksiyonları
$\phi_{ai}(r)$	Kısmi dalga fonksiyonları
χ	Elektron ilgisi
$\Psi(r, t)$	Dalga fonksiyonu
$\psi_i(r)$	Yörünge kümesi

$T[n(r)]$	Sistemin kinetik enerjisi
$U[n(r)]$	Sistemin etkileşim enerjisi
$ \tilde{p}_{ai}\rangle$	Projektör fonksiyon kümesi
$ \tilde{\psi}_n\rangle$	Pseudo-dalga fonksiyonları
$ \psi_n\rangle,$	Kohn-Sham dalga fonksiyonları



Kısaltmalar

ARPES	Açısal Çözünürlüklü Fotoemiyon Spektroskopisi
BP	Siyah Fosfor
BZ	Brillouin Bölges
CBM	İletim bandı minimumu
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
EELS	Elektron Enerji Kayıp Spektroskopisi
EQE	Harici kuantum verimliliği
eV	Elektron volt
FF	Dolgu faktörü
GdW	Green fonksiyonu yöntemi
GGA	Genelleştiril gradyan yaklaşımı
HSE06	Heyd–Scuseria–Ernzerhof 2006 Fonksiyoneli
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof yaklaşımı
PCE	Güç dönüşüm verimi
PL	Fotoluminesans
QE	Quantum Espresso
QY	Kuantum verimi
SOC	Spin–Yörünge Etkileşimi
TMDC/TMD	Geçiş metali dikalkojenitleri
US	Ultrasoft Pseudopotential
VBM	Valans bandı maksimumu
VdW	Van der Waals
LAPW	Doğrusal artırılmış düzlem dalga yöntemini
PAW	Projektör artırılmış dalga

XRD	X-ışını kırınımı
SCF	Kendi İçinde Tutarlı Olmayan Hesaplamalar
PDOS	Yansıtılmış Durum Yoğunluğu
IR	Kızılötesi
NIR	Yakın Kızılötesi
UV	Ultraviyole
DFPT	Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi
LVMs	Lokalize titreşim modları
TCE	Şeffaf iletken elektrot
2B	İki boyutlu
3B	Üç boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ReX_2 yapısının görünümü	5
Şekil 2.2. İnversiyon simetrisi	12
Şekil 3.1. Tabakalı TMD'lerin trigonal prizmatik veya oktohedral koordinasyon yapısı	21
Şekil 3.2. Yığın TMD'lerin farklı polimorf yapıları.	22
Şekil 3.3. Tek tabakalı TMD'lerin farklı polimorf yapıları.	23
Şekil 3.4. Kendi İçinde Tutarlı Olmayan Hesaplamalar (SCF) Algoritması.....	44
Şekil 4.1. Tek katmanlı ReSe_2 'nin PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan bant aralığı	53
Şekil 4.2. Tek katmanlı ReSe_2 'nin PDOS eğrisi	54
Şekil 4.3. Tek katmanlı ReS_2 'nin PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan bant aralığı	55
Şekil 4.4. Tek katmanlı ReS_2 'nin PDOS eğrisi.....	57
Şekil 4.5 Tek katmanlı ReSe_2 'nin kristal yönleri boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun (ϵ) gerçek ve sanal bileşenleri.....	58
Şekil 4.6. Tek katmanlı ReS_2 'nin kristal yönleri boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun (ϵ) gerçek ve sanal bileşenleri.....	60
Şekil 4.7. Tek katmanlı ReSe_2 'nin kristalografik yönler boyunca hesaplanan kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k).	61
Şekil 4.8. Tek katmanlı ReS_2 'nin kristalografik yönler boyunca hesaplanan kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k).	64
Şekil 4.9. Tek Katmanlı ReSe_2 için hesaplanan soğurma katsayısı (α)	65
Şekil 4.10. Tek Katmanlı ReS_2 için hesaplanan soğurma katsayısı (α)	66
Şekil 4.11. Tek katmanlı ReX_2 (X:S,Se) için simüle edilmiş IR spektrumu.....	67
Şekil 4.12. Tek katmanlı ReX_2 (X:S,Se) için simüle edilmiş XRD deseni.....	71
Şekil 4.13. Modellenen aygıtın şematik yapısı ve enerji bant diyagramı	73

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. Tek katmanlı ReSe ₂ için hesaplanan ve literatürde bildirilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırması	52
Tablo 4.2. Tek katmanlı ReS ₂ için hesaplanan ve literatürde bildirilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırması	56
Tablo 4.3. Yapıda Kullanılan Katmanlara Ait Malzeme Özellikleri.....	74
Tablo 4.4. Literatürdeki Yapı ile Performans Karşılaştırması	75



1. GİRİŞ

2B malzeme alanı, Grafenin keşfi (Novoselov et al., 2004) ile ortaya çıkmıştır. İlgi çekici optik, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı yoğun ilgi görmüştür ve 2B malzeme alanı hızla büyümektedir (Akinwande et al., 2019). 2B malzemelerin çoğu, farklı düzlem içi kristal yönleri boyunca benzer elektriksel ve optik özellikler sergileyen nispeten simetrik 2B kristal kafeslere sahiptir. 2014’de, düşük simetrik kristal kafeslere sahip yeni bir 2B malzeme sınıfı bulunmuştur (Li et al., 2014; Tongay et al., 2014; Xia et al., 2014). Düşük simetrik bu 2B malzeme sınıfı, Siyah Fosfor (BP), BP’nin arsenik alaşımları, Germanyum (Ge) ve Kalay (Sn) gibi grup IV elementlerinin monokalkojenitlerini içeren bileşikler ve geçiş metali dikalkojenit (transition metal dichalcogenide-TMDC) ailesinden Renyum Disülfür (ReS_2) ve Renyum Diselenit (ReSe_2) yapılarından oluşmaktadır (Tian et al., 2016). Düşük kristal simetrisi sebebiyle farklı düzlem içi kristal yönleri boyunca farklı elektriksel ve optik özellikler sergilerler. Bu nedenle geleneksel izotropik 2B malzemelerin ötesinde yeni fotonik, elektronik ve optoelektronik cihazlar oluşturmak için ilgi çekici malzemelerdir (Zhao et al., 2020).

Popüler 2B malzeme sınıfı olan TMDC’lerin kritik bir özelliği, belirli sayıda katmana sahip kristallerin büyütülmesi optoelektronik özellikleri cihaz gereksinimlerine uyacak şekilde ayarlayabilme imkanı sunmalarıdır (Wang et al., 2012). Ancak, bu kalınlık kontrolü ve numune tekdüzeliği açısından teknik zorluklara neden olabilir. 2B ReX_2 ($\text{X}=\text{S}$ veya Se) tabanlı malzemelerle ilgili bazı çalışmalar, optoelektronik özelliklerinin katman sayısından bağımsız olduğunu göstermiştir. Diğer bir ifadeyle, toplu haldeki tabakalar bile, elektronik ve titreşimsel olarak ayrılmış tek tabaka gibi davranırlar ve bu özellik, bozuk 1T kafes yapısına atfedilir (Guo et al., 2019). Bu nedenle, ReX_2 optoelektronik nano cihazlar ve 2B heteroyapıların üretimi ve tekdüzelik kontrolündeki zorlukların aşılması için mükemmel bir potansiyel sunar. ReX_2 , diğer düşük simetrik malzemelerle karşılaştırıldığında mükemmel çevresel kararlılığa, sıradışı yapısal özelliklere ve yapısal kararlılığa sahiptir. Ayrıca, renyum dikalkojenitler büyük ölçekte ve kontrollü bir şekilde büyütülebilirler. ReX_2 ’nin düşük kafes simetrisinden dolayı polarizasyona duyarlı foto algılama gerçekleştirebilirler (Zhao et al., 2020). ReX_2 , yüksek ışık absorpsiyon kabiliyeti, yapısal esnekliği, mükemmel çevresel kararlılığı ve kalınlıktan bağımsız direkt bant aralığı nedeniyle yüksek performanslı fotodetektörler için ideal adaylardan biridir.

Son on yılda, Renyum tabanlı fotodedektörlerin araştırıldığı çok sayıda çalışma yapılmış ve 2B fotodedektör uygulamaları için umut vaat eden sonuçlar bildirilmiştir.

TMD'lerin büyük çoğunluğu altıgen (2H) simetriye sahiptir, fakat grup VII'ye ait renyum dikalkojenitleri (ReS_2 ve ReSe_2), bozulmuş triklinik 1T fazda kristallenerek yapısal simetrilerini önemli ölçüde kaybetmektedir. Bu sayede belirgin düzlem içi ve düzlem dışı anizotropi sergilemektedir. Re–Re dimerizasyonları sonucu oluşan zig-zag benzeri zincir yapılar, elektriksel taşınım, optik absorpsiyon, titreşimsel modlar ve dielektrik tepkilerde yön bağımlı davranışlara yol açmaktadır. Ayrıca, Re atomunun yüksek atom numarasına sahip olması nedeniyle bu malzemelerde spin–yörünge etkileşimi (Spin Orbit Coupling-SOC) oldukça güçlüdür ve bu etkileşim, özellikle bant yapısı üzerinde önemli etkiler doğurmaktadır.

Literatürde ReS_2 ve ReSe_2 üzerine yapılan kuramsal çalışmalar genellikle ortalama bant yapıları ve düzlem içi optik geçişlerle sınırlı kalmıştır. Özellikle z yönündeki optik yanıtlar çoğunlukla ihmal edilmiştir. Bazı çalışmalarda optik sabitler (ϵ_1 , ϵ_2), kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k) ve soğurma katsayısı (α) gibi parametreler incelenmiş olsada, farklı kristal doğrultularında (x, y, z eksenleri boyunca) sistematik bir analiz bulunmamaktadır. Ayrıca, bu tür hesaplamaların çoğu yalnızca PBE(Perdew–Burke–Ernzerhof) gibi genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation-GGA) fonksiyonelleri ile sınırlı olup, bant aralığını sistematik olarak düşük tahmin etmeleri nedeniyle deneysel verilerle önemli uyumsuzluklar göstermektedir.

Bu çalışmada, tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 yapıları için yoğunluk fonksiyonel teorisine (Density Functional Theory-DFT) dayalı tüm kristal doğrultularında (full-directional) elektronik ve optik özellik analizi gerçekleştirilmiştir. Elektronik bant yapıları ve bant aralıkları hem PBE hem de Heyd–Scuseria–Ernzerhof 2006 (HSE06) hibrit fonksiyonelleri kullanılarak elde edilmiştir. Optik özellikler kapsamında dielektrik fonksiyonların reel ve imajiner bileşenleri, kırılma indisi (n), sönüm katsayısı (k) ve soğurma katsayısı (α) x, y ve z kristal yönlerine göre hesaplanmıştır. Ayrıca, IR (kızılötesi) spektrumlar DFPT (Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi) yöntemiyle

benzetimi yapılmış ve yapısal doğrulama amacıyla X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction-XRD) desen analizleri yapılmıştır.

Elde edilen bu temel parametreler, teorik bir cihaz modellemesi için SCAPS-1D programına aktarılmış ve ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) tabanlı bir fotodedektör yapısı modellenmiştir.

Bu tez çalışması, ReX_2 bileşiklerinin detaylı optoelektronik karakterizasyonunun yanısıra teorik olarak modellenmiş bir fotodedektör yapısında bu parametrelerin cihaz performansına etkilerini de ortaya koymaktadır.

İkinci bölümde literatürden kaynak özetleri, üçüncü bölümde teorik yöntemler ve dördüncü bölümde ReS_2 ve ReSe_2 yapılarına ait elektronik ve optik parametreler kristal doğrultusuna bağlı olarak analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen veriler SCAPS-1D yazılımına entegre edilerek bir fotodedektör yapısı modellenmiş ve cihaz performansı değerlendirilmiştir. Son bölümde çalışmanın genel sonuçları değerlendirilmiş ve geleceğe yönelik öneriler sunulmuştur.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Renyum Dikalkojenitler

Renyum dikalkojenitler, ReX_2 ($X = \text{S}$ veya Se), MoS_2 veya WS_2 gibi daha yaygın çalışılan TMD'lere oranla daha az incelenmiş malzemelerdir. Ancak, bu malzemeler bozulmuş kafes yapılarından kaynaklanan anizotropi gibi benzersiz özelliklere sahip olmaları nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. (Aydin et al., 2025)

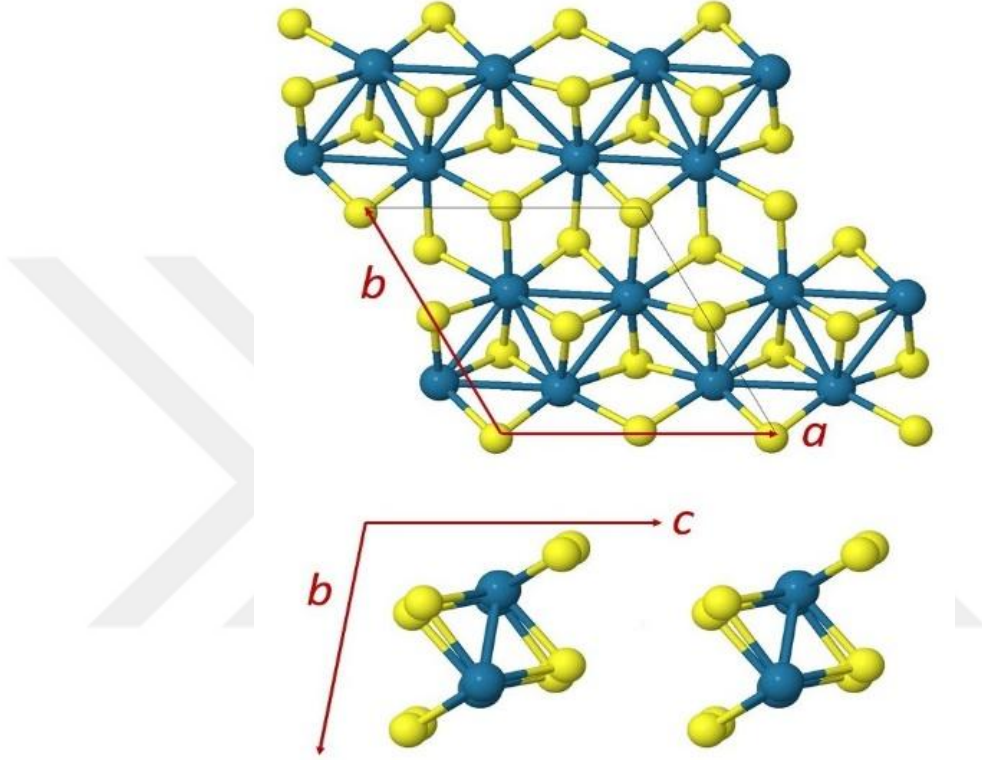
Bu tez kapsamında incelenen ReX_2 yapıları üzerine literatürde gerçekleştirilen temel çalışmalar sunulmaktadır.

2.1.1. Yapı

Renyum dikalkojenitlerin yapısı, kafeslerinde bulunan bozulma nedeniyle diğer TMD'den farklıdır. Bu yapılar, yıllar içerisinde birçok çalışmada incelenmiş ve literatürde birbirleriyle çelişen sonuçlar rapor edilmiştir. 1965 yılında yapılan bir çalışma, ReSe_2 'nin $\text{Cd}(\text{OH})_2$ benzeri bir yapıya sahip olduğunu öne sürmüştür (Alcock and Kjekshus, 1965). Ancak, 1971 yılında yapılan başka bir çalışma, ReSe_2 'nin yapısal parametrelerini $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ve CdCl_2 ile karşılaştırmış ve yapısının CdCl_2 'ye daha yakın olduğunu göstermiştir (Wildervanck and Jellinek, 1971). Tongay ve arkadaşları ReX_2 'lerin benzer bir yapıya sahip olduğunu öne sürmüştür (Tongay et al., 2014). Bu konu üzerinde bazı tartışmalar sürerken, yapılan bir çalışma, ReSe_2 ve ReS_2 'nin CdCl_2 'ye benzer bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir (Lamfers et al., 1996). Ayrıca, ReSe_2 'nin her bir birim hücrede simetri merkezleriyle ilişkili iki Se-Re-Se tabakasından oluştuğunu, ReS_2 'nin ise yalnızca bir tabaka içerdiğini belirtmişlerdir (Wolverson et al., 2014). Daha sonraki çalışmalar ReSe_2 ve ReS_2 'nin izostrüktürel (aynı yapıya sahip) olduğunu ve ReS_2 'nin her birim hücrede yalnızca bir tabaka içerdiğini göstermiştir (Jariwala et al., 2016).

Bu tartışmalara rağmen, günümüzde çoğu çalışma ReSe_2 ve ReS_2 'nin izostrüktürel olduğunu ve bozulmuş $1T'$ oktaedral kafese sahip olduklarını kabul etmektedir. Ayrıca, bu yapılar CdCl_2 ile benzer Renyum atomları boyunca zincirler içermektedir (Jariwala et

al., 2016) (Şekil 2.1). Her hücre, 4 Renyum atomu ve 8 kalkojen atomundan meydana gelir. Bu atomlar, dört Renyum atomunun bir araya gelerek paralelkenar şeklinde kümeler oluşturduğu bir düzende dizilmiştir (Alcock and Kjekshus, 1965). Re-Re bağları, komşu kümeleri birbirine bağlayarak Re atomlarının kafes vektörü boyunca zincirler oluşturmaya neden olur (Canadell et al., 1989).



Şekil 2.1. Üstteki görselde ReX_2 yapısının üstten, alttaki görselde ise yandan görünümü gösterilmektedir. Yan görünümde, a eksenini sayfanın içine doğru giderken, c ekseninin tabaka düzlemine dik olmadığı görülmektedir.

Renyum atomlarının dimerleşmesi, üçer uzun ve kısa Re-X bağının oluşmasıdır (Jariwala et al., 2016). Yığın halinde, katmanlar üst üste dizildiğinde, a- b kafes vektörleri katman düzleminde kalırken, c vektörü katmanlar arası yöndedir (Webb et al., 2017). Renyum dikalkojenitler, yalnızca tek bir simetri işlemi olan ters simetriye (inversion symmetry) sahip olduklarını belirten $\bar{P}1$ uzay grubunda yer alırlar. Bu durum, malzemelerde düzlem içi anizotropiye neden olur (Wolverson et al., 2014).

ReSe₂ ve ReS₂'nin kafes parametreleri Tablo 2.1 de verilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tablo 2.1. Renyum dikalkojenitlerinin kafes parametreleri

Kaynak	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
ReSe₂						
Bu çalışma	6,57	6,69	6,68	91,99	105,05	118,79
(Lamfers et al., 1996) (Deneysel)	6,352	6,446	12,779	91,84	104,90	118,91
(Wildervanck and Jellinek, 1971) (Deneysel)	6,362	6,455	6,401	91,60	105,04	118,97
(Ho et al., 1999) (Deneysel)	6,390	6,450	6,403	91,32	105,49	119,03
(Echeverry and Gerber, 2018)	6,42	6,57	6,34	93,7	104,2	119,8
ReS₂						
Bu çalışma	6,42	6,52	6,93	102,44	89,47	118,84
(Lamfers et al., 1996) (Deneysel)	6,597	6,71	6,721	91,84	104,9	118,91
(Wildervanck and Jellinek, 1971) (Deneysel)	6,602	6,716	6,728	91,82	104,9	118,94
(Ho et al., 1999) (Deneysel)	6,623	6,713	6,740	92,28	104,59	118,70
(Echeverry and Gerber, 2018)	6,68	6,86	6,76	95,0	103,8	119,8

2.1.2. Bozulma

Renyum dikalkojenitlerdeki bozulmanın temeli Peierls bozulması ile ilgilidir. Bir boyutlu (1B) Peierls bozulması, eşit aralıklı atomlardan oluşan bir zincirin bozulmaya uğrayarak atomların gruplar halinde toplanmasına, uzun ve kısa bağların dönüşümlü olarak oluşmasına neden olur. Bu süreç, enerjinin düşmesine ve Fermi enerjisinde bir bant aralığının açılmasına yol açar (Gaspard, 2016). Peierls bozulması, ReX₂ bileşiklerinin ikili renyum bağları oluşturmalarının ve zig-zag zincirler meydana getirmesinin nedeni olarak açıklanmıştır. Bu yapı değişiklikleri, bu malzemelerin metal yerine yarı iletken olmalarına neden olmaktadır (Choi and Jhi, 2018).

2.1.3. Katmanlar arası etkileşim

Yığın ReS₂'nin elektronik olarak birbirinden ayrılmış tek katmanlar gibi davrandığını öne sürülmüştür. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) pseudopotansiyelleri kullanılarak yapılan DFT hesaplamaları, yığın ve tek katmanlı ReS₂'nin bant yapılarının benzer olduğunu göstermiştir. Ayrıca, katman sayısına bağlı

olarak önemli bir değişiklik göstermeyen güçlü bir fotoluminesans (PL) zirvesi gözlemlenmiştir. Bu kanıtlara dayanarak, malzemenin elektronik olarak ayrılmış katmanlara sahip olduğunu öne sürülmüştür (Tongay et al., 2014)

Buna ek olarak, yığın ReS_2 'ye yaklaşık 7 GPa'lık yüksek bir basınç uygulanmış ve bunun katmanlar arası mesafenin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir. Eğer katmanlar güçlü bir şekilde etkileşime girseydi, katmanlar arasındaki mesafenin azalması, optik soğurmada bir değişikliğe yol açmalıydı. Çünkü katmanlar arası mesafenin azalması, katmanlar arasındaki elektron sıçramasını artırır. Katmanlar arası mesafe azaldığında optik soğurmada bir fark gözlenmemiştir. Buda katmanlar arasında elektron dalga fonksiyonlarının zayıf bir şekilde örtüştüğünü göstermiştir. Bu durum, MoS_2 gibi diğer geçiş metali dikalkojenitlerinden farklı olarak, bu malzemelerde zayıf katmanlar arası etkileşim olduğunu kanıtlamıştır (Tongay et al., 2014).

2017 yılında yapılan çalışmada DFT+GdW hesaplamalarını kullanarak yığın ReSe_2 'deki eksitonların esas olarak tek bir katmanda sıkıştığını buldular, bu da zayıf katmanlar arası etkileşime dair başka bir kanıt sundu (Arora et al., 2017). Eksitonların tek bir katmana hapsolması yığın MoS_2 'de de görülmüştür. Yüksek katmanlar arası mesafenin, dalga fonksiyonunun komşu katmanlara yayılmasını önlediği öne sürülmüştür (Molina-Sánchez et al., 2013).

Bununla birlikte, Gehlmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, k-uzayı mikroskopisi kullanılarak yığın ReS_2 'de k_z doğrultusunda önemli bir dağılım gözlemlenmiştir. Bu bulgu GW hesaplamalarıyla da doğrulanmıştır (Gehlmann et al., 2017). Bu sonuçlar, göz ardı edilemeyecek derecede güçlü bir katmanlar arası etkileşimi işaret etmiştir (Lin et al., 2015).

2017 yılında APRES (Açısal Çözünürlüklü Fotoemisyon Spektroskopisi) kullanılarak yapılan bir çalışmada da katmanlar arası etkileşim görülmüştür ve sonuçları DFT hesaplamalarıyla uyum göstermiştir (Biswas et al., 2017).

Buna ek olarak, Aslan ve arkadaşları tarafından yapılan bir PL ve yansıma spektroskopisi çalışması, ReS_2 'nin optik özelliklerinin katman kalınlığına göre değiştiğini

göstermiştir. Buda, göz ardı edilemeyecek derecede güçlü katmanlar arası etkileşimlerin varlığına dair başka bir kanıt sunmaktadır (Aslan et al., 2016).

2.1.4. Bant aralığı

Bant aralığının doğası, bir yarı iletkenin optoelektronik özelliklerini belirlemesi açısından oldukça önemlidir. Bu tür malzemelerde uyarılma için yalnızca fotonlar yeterlidir, kristal momentumu sağlamak amacıyla fononlara ihtiyaç yoktur (Mak et al., 2010).

Yığın ve tek katmanlı ReX_2 'de bant aralığının doğası büyük bir tartışma konusu olmuştur. Bu malzemelerde Peierls bozulması (Peierls, 1955) atomik yapıdaki küçük değişikliklerin bant aralığında farklılıklara yol açabileceğini bildirmiştir. Tek katmanlı ReSe_2 'de gerinim uygulanması durumunda bant aralığında büyük değişiklikler meydana gelmiştir (Yu et al., 2016). Bu durum, teorik ve deneysel bant aralığı tahminlerindeki farklılıkları kısmen açıklayabilir.

2.2. Yığın ReSe_2

Yığın ReSe_2 'nin bant aralığının doğrudan mı yoksa dolaylı mı olduğu ile ilgili çelişkiler mevcuttur. Standart DFT çalışmalarında, 1,06 eV (Wolverson et al., 2014) ve 0,92 eV (Arora et al., 2017) değerlerinde dolaylı bant aralıkları öngörülmüştür. Deneysel çalışmalarda da dolaylı bir bant aralığına işaret eden çeşitli bulgular elde edilmiştir. Ho ve arkadaşları tarafından, optik soğurma deneylerinde 1,19 eV değerinde dolaylı bir bant aralığı tespit edilmiştir (Ho et al., 1999). Ayrıca, Jian ve arkadaşları tarafından, gümüş (Ag) ve altın (Au) ile katkılanmış ReSe_2 üzerinde yaptıkları soğurma spektroskopisi deneylerinde 1,18 eV değerinde dolaylı bir bant aralığı bulunmuştur (Jian et al., 2013). Bir piezoreflektans çalışmasında ise 1,387 eV değerinde dolaylı bir bant aralığı tespit edilmiştir (Ho et al., 1998).

Bunun yanı sıra, bir fotoakustik çalışmasında, en küçük dolaylı bant aralığının 1,18 eV olduğunu belirtilmiş ve modüle edilmiş yansıma spektroskopisi kullanılarak yapılan ölçümler, en küçük doğrudan bant aralığının 1,31 eV olduğunu göstermiştir. Bu

bulgu, yığın ReSe_2 'nin genel olarak dolaylı bir bant aralığına sahip olduğunu düşündürmektedir (Zelewski and Kudrawiec, 2017).

Buna karşılık, LDA+GdW yöntemiyle yapılan bir hesaplama, doğrudan bant aralığının 1,49 eV değerinde olduğunu göstermiştir (Arora et al., 2017). Ayrıca, GW hesaplamalarıyla bant aralığının doğrudan 1,38 eV değerine sahip olduğunu bildirilmiştir (Echeverry and Gerber, 2018). ReTMD'lerin önemli derecede eksiton bağlanma enerjilerine sahip olduğu gösterildiğinden, optik bant aralığı tahminleri ile DFT verileri karşılaştırılırken dikkatli olunması gerektiği ifade edilmiştir. (Jadcak et al., 2019).

Bununla birlikte çoğu teorik çalışma yalnızca yüksek simetri noktalarını içeren yönleri ele almaktadır. Hart ve arkadaşlarından yapılan çalışmada, tam Brillouin bölgesi (BZ) dikkate alınmış ve malzemenin dolaylı bir bant aralığına sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, ters çevirme simetrisi ile ilişkili iki küresel valans bandı maksimumu (Valence Band Maximum-VBM) tespit edilmiş ve bu noktaların herhangi bir yüksek simetri noktasına yerleşmediği bildirilmiştir. Açısız çözünürlüklü fotoemiyon spektroskopisi sonuçları da valans bandı maksimumunun yüksek simetri noktalarına denk gelmediğini göstermiştir (Gunasekera et al., 2018).

2018'de yapılan bir çalışmada tam Brillouin bölgesini ele alınmış ve LDA kullanılarak yapılan DFT hesaplamalarında 0,98 eV değerinde dolaylı bir bant aralığı bulunmuştur. VBM'nin herhangi bir yüksek simetri noktasına karşılık gelmediği bildirilmiştir. Ancak, GdW hesaplamaları kullanılarak yapılan analizde, z noktasında 1,49 eV değerinde doğrudan bir bant aralığı tespit edilmiştir. (Eickholt et al., 2018). Bu durum bant yapısındaki belirsizlikleri ve ReSe_2 'nin bant aralığının doğası hakkındaki tartışmaların devam ettiğini göstermektedir.

2.3. Tek Katmanlı ReSe_2

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke, and Ernzerhof, 1996) yöntemiyle değişim-korelasyon enerjisi parametresini içeren genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) pseudopotansiyelleri ile yapılan DFT hesaplamalarında, Zhao ve arkadaşları bant aralığının dolaylı 1,15 eV olduğunu göstermiştir. Çalışmalarında, valans

bandı maksimumunun (Valence Band Maximum-VBM) Γ noktasına yakın olduğunu ve iletim bandı minimumunun (Conduction Band Minimum-CBM) ise Γ noktasında bulunduğunu tespit etmişlerdir. (Zhong et al., 2015).

Fotolüminesans deneylerinde bant aralığını 1,32 eV olarak belirlenmiştir. Tek katmanlı ReSe_2 'de gözlemlenen tepe yoğunluğu oldukça zayıf olup, katman sayısı arttıkça tepe yoğunluğu artmıştır. Fotolüminesans, bir fotonun soğurulmasının ardından ışığın yayılmasını içerdiğinden, dolaylı bant aralıkları genellikle daha zayıf sinyaller üretir. Bunun sebebi, bir fotonun soğurulmasının yanı sıra kristal momentumu sağlamak için bir fonona da ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. (Zhang et al., 2017). Bu nedenle, zayıf sinyal, dolaylı bir bant aralığının kanıtı olarak değerlendirilmiştir (Zhao et al., 2015). 2014 yılında yapılan çalışmada da DFT ile LDA kullanılarak yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada, dolaylı bant aralığı 1,34 eV olarak bulunmuştur (Wolverson et al., 2014).

2016 da yapılan çalışmada, LDA ve GGA pseudopotansiyelleri kullanarak bant aralığının dolaylı olduğunu tespit edilmiştir. VB'nin oldukça düz olduğunu ve Peierls bozulmasına sahip sistemlerde DFT'nin her zaman doğru sonuç vermeyeceği belirtmiş ama DFT ile hesaplanan yapının beklenen bozulmayı gösterdiği bildirilmiştir. Doğrudan bant aralığı, dolaylı bant aralığından çok az yüksek olup, VBM 'de kayma görülürken CBM Γ noktasında kalmıştır. (Liu et al., 2016).

LDA kullanarak 1,22 eV'lik dolaylı bir bant aralığı bildirilmiştir (Arora et al., 2017). LDA+GdW ile yapılan hesaplamalarda 2,44 eV'lik doğrudan bant aralığı bildirilmiştir (Liu et al., 2016). GW yaklaşımı kullanılarak yapılan hesaplamalarda, Zhong ve arkadaşları 2.09 eV (Zhong et al., 2015), Echeverry ve arkadaşları ise 2,05 eV'lik doğrudan bant aralıkları elde etmiştir. DFT parametreleri kullanılarak yapılan bir GW hesaplamasında ReSe_2 için dolaylı bant aralığı bildirilmiştir. (Echeverry and Gerber, 2018).

Bu nedenle, standart DFT hesaplamaları (LDA ve GGA kullanılarak yapılanlar) genellikle ReSe_2 'nin dolaylı bir bant aralığına sahip olduğunu tahmin ederken, GW hesaplamaları Γ noktasında doğrudan bir bant aralığını öngörmektedir. Genel olarak hem

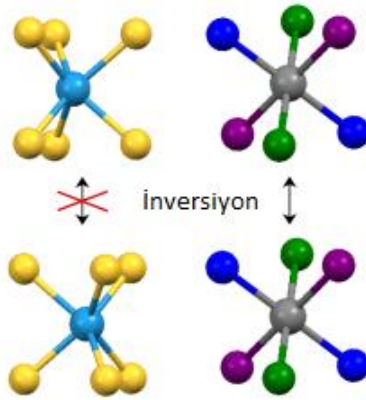
valans hem de iletim bantlarının oldukça düz olduğu kabul edilmektedir. Bu da VBM ve CBM'nin tam olarak nerede olduğunu belirlemeyi zorlaştırmaktadır.

2.4. Yığın ReS₂

Yığın ReS₂'nin bant aralığı konusunda hem DFT hesaplamaları hem de deneysel çalışmalar farklı sonuçlar ortaya koymuştur. Tongay ve arkadaşları, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) pseudopotansiyelleri kullanarak yaptıkları DFT hesaplamalarında, bant aralığının Γ noktasında 1,35 eV değerinde doğrudan olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, doğrudan bant aralığına bağladıkları güçlü bir fotoluminesans (PL) tepe noktası gözlemlemişlerdir (Tongay et al., 2014). Echeverry ve Gerber, GW yöntemi kullanarak z noktasında 1,6 eV'lik bir doğrudan bant aralığı belirlemişlerdir (Echeverry and Gerber, 2018). Liu ve arkadaşları ise LDA pseudopotansiyelleriyle yapılan DFT hesaplamalarında, Γ noktasında 1,35 eV'lik doğrudan bir bant aralığı tespit etmişlerdir (Liu et al., 2015). 2017 yılında yapılan bir çalışmada açılal çözünürlüklü fotoelektron spektroskopisi çalışması z noktasında doğrudan bir bant aralığı olduğunu bildirmiştir (Biswas et al., 2017).

ReS₂ için doğrudan bant aralığı belirtilen çalışmaların aksine dolaylı bir bant aralığına işaret eden çalışmalar da mevcuttur. Ho ve arkadaşları, farklı sıcaklıklarda optik absorpsiyon deneyleri yaparak, ReS₂'nin dolaylı bant aralıklı bir yarı iletken olduğuna dair güçlü kanıtlar sunduklarını belirtmiş ve 1,37 eV'lik bir bant aralığı tespit etmişlerdir (Ho et al., 1997). Ayrıca, 1998 yılında yapılan bir piezoreflectance çalışması 1,554 eV'lik dolaylı bir bant aralığı bildirmiştir (Ho et al., 1998). 2018 yılında Mohamed ve arkadaşları tarafından yapılan bir fotoluminesans çalışması, PL sinyalini ve aynı zamanda PL kuantum verimini hesaplamayı içermektedir. PL kuantum verimi, yayılan fotonların soğurulan fotonlara oranıdır. Işık yayan cihazların performansını ölçen önemli bir parametredir. Eğer bant aralığı dolaylıysa, doğrudan bir bant aralığından gelen PL sinyali oldukça zayıf olur ve PL kuantum verimi düşer. Çalışmada yığın ReS₂'nin çok düşük PL kuantum verimine sahip olduğu belirlenmiş ve bu durum dolaylı bant aralığına işaret etmiştir. Ek olarak, bir elektrolüminesans çalışması 1,41 eV'lik bir bant aralığı göstermiş ve araştırmacılar bunu dolaylı bir bant aralığı olarak bildirmişlerdir (Mohamed et al., 2018). Gehlmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir GW hesaplaması ise bant

aralığının dolaylı olduğunu ve 1,57 eV değerinde bulunduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, farklı k_z değerlerine sahip yönler analiz edilmiş ve geleneksel DFT çalışmalarında yalnızca özel simetri noktalarına karşılık gelen belirli k_z değerlerinin dikkate alınmasının yetersiz kalabileceği vurgulanmıştır. Valans bandı maksimumunun (Valence Band Maximum-VBM) Z noktasında olduğu ve iletim bandı minimumunun (Conduction Band Minimum-CBM) herhangi bir yüksek simetri noktasında bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca, açısal çözünürlüklü fotoelektron spektroskopisi verileri de valans bandı maksimumunun z noktasında olduğunu doğrulamışlardır. (Gehlmann et al., 2017).



Şekil 2.2. Solda, inversiyon simetrisine sahip olmayan bir yapı örneği görülmektedir. Sağda ise inversiyon simetrisine sahip yapı görülmektedir.

Dolaylı bant aralığını destekleyen fakat doğrudan bant aralığını da bulan çalışmalar mevcuttur. Aslan ve arkadaşları tarafından yapılan bir fotolüminesans (PL) çalışmasında, zayıf bir sinyal gözlemlenmiş ve 1,40 eV'lik dolaylı bir bant aralığı tahmin edilmiştir. Bunun yanı sıra, yansıma spektrumunda 1,47 eV doğrudan optik bant aralığı tespit edilmiştir (Aslan et al., 2016). Ayrıca, bir fotoakustik çalışması dolaylı bant aralığını 1,37 eV olarak belirlerken, modüle yansıma yöntemi ile 1,55 eV'lik doğrudan bir bant aralığı gözlemlenmiştir (Zelewski and Kudrawiec, 2017). Webb ve arkadaşları tarafından yapılan ve tüm Brillouin bölgesini kapsayan bir DFT hesaplaması, valans bandı maksimumunun herhangi bir özel simetri noktasında bulunmadığını ve iletim bandı minimumunun z noktasında olduğunu öne sürmüştür. Bu, 1,49 eV'lik bir dolaylı bant aralığı olduğunu ve z noktasında en düşük doğrudan bant aralığının 1,525 eV olduğunu göstermiştir. Bu malzemede doğrudan ve dolaylı bant aralıkları arasındaki farkın çok küçük olması, bant aralığının doğası hakkında devam eden tartışmaları açıklamaktadır (Webb et al., 2017).

2.5. Tek Katmanlı ReS₂

Tek katmanlı ReS₂, oldukça düz bir valans bandına sahiptir. Bu nedenle bant kenarlarını kesin olarak belirlemek zorlaşmaktadır. GGA pseudopotansiyelleri kullanarak yapılan DFT hesaplamalarında, Γ noktasında 1.44 eV değerinde doğrudan bir bant aralığı bildirilmiştir (Liu et al., 2015). Başka bir çalışmada ise GGA pseudopotansiyelleri ile yapılan hesaplamalarda 1,448 eV'lik dolaylı bir bant aralığı bildirilmiştir (Liu et al., 2016). Gehlmann ve arkadaşları, GW yöntemi kullanarak 1,85 eV değerinde dolaylı bant aralığı öngörmüşlerdir. Çalışmalarında, valans bandı maksimumunun (Valence Band Maximum-VBM) Γ noktasına yakın, iletim bandı minimumunun (Conduction Band Minimum-CBM) ise Γ noktasında olduğunu göstermişlerdir. Diğer GW çalışmaları, Γ noktasında 2,38 eV'lik bir doğrudan bant aralığı bildirmiştir (Echeverry and Gerber, 2018).

Tongay ve arkadaşları, GGA kullanarak yapılan DFT hesaplamalarında 1,43 eV'lik doğrudan bir bant aralığı bildirmişlerdir (Tongay et al., 2014). Doğrudan bant aralığına atfettikleri güçlü bir fotolüminesans sinyali tespit etmişlerdir. 2018 yılında yapılan bir fotolüminesans çalışmasında, tek katmanlı ReS₂ için düşük fotolüminesans kuantum verimi değerleri ölçülmüştür. Ölçülen bu değerlerin dolaylı bir bant aralığını işaret ettiği bildirilmiştir (Mohamed et al., 2018).

LDA kullanarak yapılan DFT hesaplamalarında Yu ve arkadaşları, uygulanan gerilimin bant aralığının doğasını değiştirebileceğini göstermişlerdir. Gerilim uygulanmadığında bant aralığının doğrudan 1,50 eV'de olduğunu bildirmişlerdir (Yu et al., 2016).

2.6. Anizotropi

ReX₂ malzemeler bozulmuş kafes yapılarından dolayı Renyum zincirlerine sahiptir. Bu durum, düzlem içi anizotropiye yol açar. 2004 yılında yapılan bir optik absorpsiyon çalışmasında, Re zincirlerine paralel ve dik elektrik alanlar uygulanmış; ReSe₂ için 1,18 eV ve ReS₂ için 1,35 eV dolaylı bant aralıkları bulunmuştur (Ho ve Huang, 2004). Diğer açısal bağımlı polarize ışık deneyleri de hem yığın hem de tek

katmanlı renyum dikalkojenitlerde bu anizotropiyi doğrulamıştır (Zhong et al., 2015). Bu anizotropi, optik mantık kapılarında potansiyel uygulamalara sahip olabileceğini göstermiştir (Arora et al., 2017).

ReS₂'de Re zincirlerine paralel ve dik yönlerdeki elektron hareketliliği oranının 3:1 olduğu bildirilmiştir (Liu et al., 2015). 1999 yılında yapılan çalışmada ReS₂ ve ReSe₂'deki dirençleri ölçerek, Re zincirlerine paralel ve dik direnç oranlarını sırasıyla 1:10 ve 1:4 olarak belirlemiştir. (Tiong et al., 1999)

ReX₂ yapılarında bant hizalanması anizotropik özellikler sergilemektedir. Zincirlere paralel olan valans bandı yayılım gösterirken, zincirlere dik yöndeki valans bandının düz olduğu bildirilmiştir (Echeverry and Gerber, 2018).

Raman yoğunluklarının, uyarma polarizasyon yönüne bağlı olduğu bulunmuştur (Wolverson et al., 2014). Renyum dikalkojenitlerin ters simetri dışında başka bir simetri işlemi bulunmadığından, dikey zıt yönlerde yer alan iki pul simetri açısından birbirine eşdeğer değildir. Hart ve arkadaşları, bu iki yönü ayırt etmek ve tanımlamak için Raman spektroskopisini kullanmışlardır (Hart et al., 2017).

2.7. Eksitonlar

Renyum dikalkojenitlerde eksitonların bağlanma enerjilerinin oldukça yüksek olduğu gösterilmiştir (Jadczak et al., 2019). Büyük etkin kütle, elektron-delik çiftlerinin lokalize olmasına neden olarak güçlü Coulomb etkileşimlerine yol açmaktadır. 2018 yılında yapılan çalışmada tek katmanlı ReS₂ ve ReSe₂ için sırasıyla 0,74 eV ve 0,57 eV bağlanma enerjileri hesaplamıştır (Echeverry and Gerber, 2018). Arora ve arkadaşları ise tek katmanlı ve yığın ReSe₂ için eksiton bağlanma enerjilerini sırasıyla 0,86 eV ve 0,12 eV olarak bildirmişlerdir (Arora et al., 2017).

Yığın ReSe₂'de eksitonların farklı kristal yönleri boyunca polarize olduğu ve bu durumun belirgin bir düzlemsel anizotropiye yol açtığı gözlemlenmiştir. Bu etki hem yığın hem de tek katmanlı yapı formlarında görülmüştür. Aslan ve arkadaşları, ReS₂'deki eksitonların anizotropik olduğunu ve numunenin kristalografik yönelimine bağlı olarak

doğrusal polarizasyona sahip soğurma ve yayılım özellikleri gösterdiğini belirlemiştir (Aslan et al., 2016). ReS_2 'de üçlü yük taşıyıcı kompleksleri olan trionların var olduğu bildirilmiştir. (Wang et al., 2019).

2.8. Spin-Yörünge Etkileşimi

Geçiş metali dikalkojenitler (TMD'ler), özellikle ağır atomlar içeren bileşiklerde, güçlü spin-yörünge etkileşimleri (Spin Orbit Coupling-SOC) sergileyen iki boyutlu yarıiletken malzemelerdir (Reyes-Retana and Cervantes-Sodi, 2016). Spin-yörünge etkileşimi, elektronun kendi spini ile çekirdek etrafındaki yörüngesel hareketi arasındaki görecelik temelli bir etkileşimdir. Bu etkileşim, özellikle atom numarası arttıkça daha belirgin hale gelir ve enerji bantlarında önemli değişimlere yol açar. Kristal yapılarda, özellikle ters simetriye (inversion symmetry) sahip olmayan sistemlerde, kafes potansiyelinin elektronun spiniyle farklı etkileşmesi sonucu enerji bantları spin yönelimine bağlı olarak ayrılabilir (Dresselhaus, 1955). Bu spin ayrımı, MoS_2 , MoTe_2 , WS_2 ve WSe_2 gibi ters simetri içermeyen 2H fazındaki TMD'lerde gözlemlenmiş ve bu malzemeleri spintronik ve valleytronik uygulamalar için cazip hale getirmiştir (Zibouche et al., 2014). Grafen gibi malzemelerde bant aralığı bulunmaması, düşük açma/kapama oranı ve içsel ters simetri nedeniyle spin bölünmesinin olmaması, bu alanlardaki kullanımını sınırladığı bildirilmiştir. (Reyes-Retana and Cervantes-Sodi, 2016).

Renyum bazlı dikalkojenitlerde renyum atomlarının ağır bir element olması nedeniyle d orbitallerine bağlı olarak spin-yörünge etkileşimi son derece güçlüdür (Mohamed et al., 2018). Bu d orbitalleri, valans ve iletkenlik bantlarının kenarlarında önemli katkılarda bulunduğu için, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalarda spin-yörünge etkisinin hesaba katılması büyük önem taşımaktadır (Hart et al., 2017). Bu amaçla, bant yapısının doğru bir şekilde elde edilebilmesi için tam görecelik (fully-relativistic) yalancı potansiyeller kullanılmakta ve bu potansiyeller yalnızca spin-yörünge etkileşimiyle birlikte görecelik etkileri de içermektedir. ReS_2 ve ReSe_2 gibi bazı renyum dikalkojenitler ters simetriye sahip olduğundan dolayı, bu yapılarda doğrudan spin bölünmesi meydana gelmez. Bazı kalkojen atomlarının yerinin değiştirilmesi veya harici bir elektrik alan uygulanması ile spin-yörünge bölünmesi ortaya çıkabilir ve bu

durum, ilgili malzemelerin elektronik ve optoelektronik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. (Hart et al., 2017b; Zibouche et al., 2014).

2.9. Van der Waals Heteroyapıları

Eksiton, bir elektron ve bir deliğin Coulomb kuvvetiyle birbirine çekilmesi sonucu oluşan bağlı bir durumdur. Eksitonlar elektriksel olarak yüksüz olduklarından, bir kristal içinde enerji taşıırken yük taşımazlar (Knox, 1983). Grup VI tek katmanlı TMD'lerde, genellikle yarı iletken olan ve 2H fazında bulunan (örneğin MoS₂ gibi) malzemelerde, iki boyutlu yapının zayıf dielektrik perdeleme ile birleşmesi güçlü Coulomb etkileşimlerine yol açar. Bu malzemeler optik olarak uyarıldığında güçlü bir şekilde bağlı eksitonlar oluşur (Mueller and Malic, 2018).

Farklı iki boyutlu TMD katmanları, kafes uyumu gerektirmeden üst üste yığılabilir ve van der Waals (vdW) heteroyapıları oluşturabilir (Geim and Grigorieva, 2013). Bu heteroyapılar, esnek elektronikler ve transistörler gibi cihazlarda kullanılabilecek benzersiz özelliklere sahip olabilir (Choi et al., 2017).

Van der Waals heteroyapılarında, elektron ve deliklerin farklı katmanlarda bulunduğu ara katman eksitonları gözlemlenmiştir. Bu eksitonlar oldukça dikkat çekicidir, çünkü bu tür bir heteroyapıya uygulanan voltaj, bir katmanda elektron akımının bir yönde, diğer katmanda ise delik akımının ters yönde hareket etmesine neden olur. (Rivera et al., 2015).

2.10. ReX₂ (X=Se, S) Uygulamaları

ReS₂ ve ReSe₂, hidrojen yakıtı üretmek için elektro katalitik hidrojen üretim reaksiyonunda kullanılmışlardır (Sun et al., 2020). Ayrıca, şarj edilebilir lityum-iyon ve sodyum-iyon pillerinde enerji depolama amacıyla kullanılmıştır. Bu cihazlarda, renyum dikalkojenitlerde metal-metal bağları oluşturan bitişik renyum atomları, yük transferi için avantaj sağlamaktadır. (Zhang et al., 2016; Xia et al., 2021) Zayıf katmanlar arası etkileşim, iyonların yayılması için geniş bir yüzey alanı sunarak optimal katalitik performansa katkıda bulunmaktadır. Anizotropi sayesinde iyonların yayılması için iki

boyutlu kanallar oluşur ve bu da katalitik aktiviteyi daha da optimize eder (Sun et al., 2020).

ReX₂ malzemeleri, zayıf katmanlar arası etkileşim nedeniyle yığın halde bile tek katmanlı benzeri bir davranış sergilemektedir (Corbet et al., 2015). Bu malzemeler tek katmanlı ve yığın formlarında birbirine çok yakın doğrudan bant aralıklarına sahiptirler. Fotodedektörler (Shim et al., 2016) ve alan etkili transistörler (FET) (Corbet et al., 2015) gibi cihazlarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Ayrıca, güçlü düzlemsel anizotropi ve bozulmuş yapı nedeniyle yüzeylerinde aktif bölgelerin bulunması, bu malzemeleri gaz sensörleri ve elektrokataliz uygulamaları için uygun hale getirmektedir (Martín-García et al., 2019).

ReS₂ ayrıca dijital invertörlerde de kullanılmıştır (Liu et al., 2015). Bununla birlikte, renyum dikalkojenitler, doğal gaz ve rafine petrol ürünlerinden kükürtün uzaklaştırılmasında kullanılan katalitik bir kimyasal işlem olan hidrodesülfürizasyon (HDS) süreçlerinde de yer almaktadır (Aliaga et al., 2017).

2.10.1. ReS₂ ve ReSe₂ Tabanlı Fotodedektörler

Fotodedektörler, optik bir sinyali elektrik sinyallerine dönüştüren optoelektronik aygıtlardır ve modern teknoloji uygulamalarının ana bileşenlerindendirler. Günümüze kadar çok sayıda fotodedektör çeşidi geliştirilmiştir. Biyomedikal görüntüleme için X-ışını; litografi ve canlı hücre incelemesi için ultraviyole; görünür ışık haberleşmesi, dijital kamera ve video görüntüleme için görünür ışık; gece görüşü ve optik iletişim için geniş aralıklı kızılötesi algılamadan yararlanılmaktadır. Silisyum fotodedektörlerin entegre edildiği CMOS (complementary metal–oxide–semiconductor) teknolojisiyle yüksek performanslı dijital kameralar ve optik algılama sistemleri elde edilebilmektedir. Silisyum, düşük dielektrik sabiti nedeniyle düşük kapasitans ve hızlı çalışma gibi avantajlara sahiptir. Silisyumun dolaylı bant aralığı, optik absorpsiyonunu ve görünür ile yakın kızılötesi bölgelerindeki kapsamını sınırlar. Civa Kadmiyum Tellür (HgCdTe) ve benzeri yapılardaki yarıiletken fotodedektörlerin ise imalatları karmaşıktır ve maliyeti arttıran teknikler ile üretilirler. Ayrıca, bu dedektörlerin CMOS teknolojilerine entegrasyonu da kafes uyumsuzluğu nedeniyle zordur. Bu yapıların diğer bir dezavantajı

ise düşük gürültü ve yüksek hassasiyet elde etmek için kriyojenik çalışma sıcaklığına ihtiyaç duymalarıdır (Huo and Konstantatos, 2018)

Geçiş metali dikalkojenitleri (TMD) ailesine ait van der Waals (vdW) malzemeleri, yarı iletken özellikleri sayesinde günümüzde optoelektronik alanındaki araştırmaların ön saflarında yer almaktadır. Bu malzemelerin atomik düzeyde hassasiyetle birbirleriyle birleşme yeteneği, geniş spektral aralığa sahip fotodetektörler tasarlamak için benzersiz fırsatlar sunmakta ve ayrı ayrı malzemelerde elde edilemeyen üstün performans göstergeleri sağlamaktadır.

Son yıllarda, Grup VII TMD malzemelerine (ReS_2 ve ReSe_2) olan ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bunun temel nedenleri, kütleden tek katmana kadar güçlü optik tepki vermeleri ve çevresel kararlılıklarının yüksek olmasıdır. Bu malzemelerin görünür ve yakın kızılötesi aralığına yayılan bant aralığı enerjileri ve bozulmuş oktahedral simetriden kaynaklanan güçlü doğrusal polarizasyon duyarlılığı, onları polarizasyona duyarlı fotodetektörler için ideal adaylar haline getirmektedir.

Fotodetektörlerin önemli uygulamalarından olan giyilebilir ve taşınabilir optoelektronik için CMOS uyumluluğu, düşük maliyetli üretim, şeffaflık ve esneklik benzeri özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak, geleneksel yarıiletkenler bu beklentileri karşılayamamaktadır. Geleneksel külçe yarıiletkenler sert, kırılğan ve opaklardır. Bu nedenle, külçe yarıiletkenlerin bükülebilir ve esnek optoelektronik uygulamaları ciddi derecede kısıtlanmaktadır. İki boyutlu malzemeler (2B) optoelektronik için yüksek potansiyel sunmaktadır (Long et al., 2019).

Giyilebilir optoelektronikten faydalanan akıllı sensörler, direkt deriye temas ettirilerek kalp atış hızının ölçülmesinde ve arteriyel kan akışının zamansal dinamiklerinin izlenmesinde, doku oksitlenmesinin ölçülmesinde kullanılabilmektedir. Bu ölçüm sonuçları hem hasta takibinde hem de erken teşhiste önemli bir potansiyele sahiptir. Sensör tasarımında kullanılan fotodetektörler, saçılan optik sinyalleri algılayıp sayısal verilerin elde edilmesini sağlar. Yüksek hassasiyete ve yanıt hızına sahip fotodetektörler, bu akıllı sensörlerin geliştirilmesinde faydalı olacaktır (Zhang et al., 2023). Fotodetektörlerin ön plana çıktığı diğer bir kullanım alanı veri iletimi için optik

sinyalleri kullanan görünür ışık haberleşme (VLC) sistemleridir. Radyo dalgalarını kullanarak veri iletimi gerçekleştiren sistemler, radyo dalgaları ortam koşullarından etkilenip bozulduğu için veya kullanıldığı ortamlardaki cihazların çalışmasını etkilediği için hastanelerde, havacılıkta, sualtı araştırmalarında ve enerji santrallerinde kullanılamamaktadır. Bu alanlarda görünür ışık doğası nedeniyle güvenli ve hızlı bir haberleşme alternatifi sunar. Görünür ışık haberleşmesi tarihi çok eskilere dayanmasına rağmen alıcı ve verici olarak kullanılan cihazların kısıtlı kapasiteleri nedeniyle henüz yeterince yaygınlaşamamıştır. VLC sistemlerine entegre edilebilen, yüksek hızlı algılama yapabilen ve yüksek ışık absorpsiyon kabiliyetine sahip fotodedektörler, bu teknolojinin gelişimine hız kazandıracaktır (Li et al., 2020).

Renyum dikalkojenidler, özellikle ReS_2 ve ReSe_2 bazlı fotodedektörler üzerine yapılan ilk araştırmalar 2014 yılına dayanmaktadır. Bu malzemeler, son 5 yılda oldukça ilgi görmüştür. Diğer 2B yarı iletkenlere oranla daha üstün çevresel kararlılığına ve olağanüstü optik özelliklere sahiptirler. Bu malzemelere dayalı fotodedektörler, yüksek foto-duyarlılıkları ve algılama yetenekleri sayesinde büyük bir potansiyel göstermiş ve birçok diğer 2B malzemeyi geride bırakmıştır.

Grup-VII TMDC'lerinden olan Renyum Disülfür (ReS_2), sıra dışı yapısal, elektriksel, optik ve kimyasal özellikleri ile dikkat çekmiştir. ReS_2 , düşük kristal simetrisi nedeniyle geleneksel simetrik 2B malzemelere göre fotonik, elektronik ve optoelektronik cihaz uygulamaları için daha fazla imkân sunar. ReS_2 , düşük simetrik kristal yapısı sayesinde külçe haldeyken bile elektronik ve titreşimsel olarak ayrılmış tek katmanlar gibi davranır. Böylece diğer 2B malzemelerin aksine çeşitli özellikleri katmandan bağımsızdır (Jariwala et al., 2016). Kontrol edilebilen optik ve elektronik özelliklerinden dolayı MoS_2 , külçe halden tek tabakaya düşürülürken dolaylı bant aralığı yapısı direkt bant aralığı (direct bandgap) yapısına dönüşür. ReS_2 ise düşük simetrik kristal yapısının bir sonucu olan kararlı 1T' kafes yapısı nedeniyle daima direkt bant aralıklı bir yarıiletken gibi davranır. Bu özelliği ile 2B malzemelerin katman kalınlığına bağımlılığı sorunu çözülmüş olacaktır. ReS_2 , çevresel olarak kararlı, kontrollü olarak büyük boyutlarda üretilebilir olması nedeniyle diğer düşük simetrik malzemelere üstünlük sağlar (Li et al., 2020)

Bu özellikleri nedeniyle ReS_2 , bilim dünyasına tanıtılmasıyla dünyanın dört bir yanından pek çok araştırma grubunun ilgi odağı olmuştur. On yıl gibi çok bir kısa sürede, geniş bant algılama, hassas algılama, zayıf ışık algılama, ultra hızlı algılama, polarizasyona duyarlı ışık algılama, yüksek hızlı uzay iletişimi benzeri uygulamaları için yüzlerce ReS_2 tabanlı fotodedektörler yapısı tasarlanıp bilim dünyasına sunulmuştur. Yüksek foto duyarlılığa, geniş bant aralığına ve yüksek algılama özelliklerine sahip bir fotodedektör için ReS_2 'nin ideal malzeme olabileceği bildirilmiştir (Dastgeer et al., 2021). ReS_2 tabanlı fotodedektörler, geniş spektral aralıkta (ultraviyole, görünür ışık ve yakın kızılötesi-UV-VIS-NIR) duyarlılığa sahiptirler (Elahi et al., 2020). Bu nedenle, kimyasal ve biyolojik algılama, duman algılama, füze uyarı sistemleri, uzay iletişim sistemleri ve benzeri hem bilimsel hem sivil hem de askeri uygulamalar için yüksek potansiyel taşırlar. ReS_2 yüksek optik absorpsiyon ve geniş algılama bant aralığına sahiptir ancak yanıt hızı düşüktür.

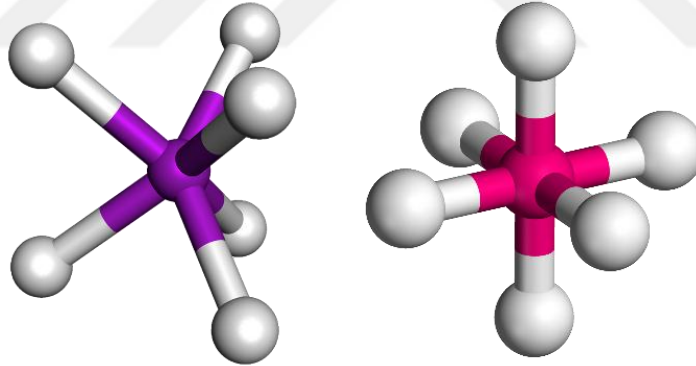
Renyum Diselenit (ReSe_2) de düşük simetrikli TMDC grubunun bir üyesidir ve Renyum'un doğası nedeniyle pek çok özelliği ReS_2 'ye benzemektedir. Ancak, ReS_2 'ye oranla düşük optik absorpsiyonu nedeniyle optik uygulamalarda nispeten daha az tercih edilmiştir (Jo et al., 2018). Renyum tabanlı TMDC'ler genel anlamda daha yüksek fotoduyarlılığa sahiptir ama yavaş fototepki özelliği gösterirler. Birbirleriyle karşılaştırıldıklarında tuzak görevi gören selenyum boşlukları, taşıyıcılar için kükürt boşluklarından daha kısa rekombinasyon ve oluşma sürelerine sahip olduğundan, ReSe_2 fotodedektörlerin tepkisi, ReS_2 fotodedektörlerden daha hızlıdır. Selenid bazlı cihazlar, sülfid bazlı cihazlara oranla daha hızlı fototepkilere sahiptir (Jo et al., 2018).

3.MATERYAL YÖNTEM

3.1. Geçiş Metali Dikalkojenidleri (TMD'ler)

TMD'ler GM_2 formuna sahip katmanlı malzemeler grubudur. Burada G; Re, Mo gibi bir geçiş metali; M ise S, Se veya Te gibi bir kalkojen atomudur (Wilson and Yoffe, 1969). Katmanlardaki atomlar kovalent bağlarla bağlıdır ve katmanlar arasındaki bağlanma van der Waals kuvvetleri ile sağlanır. Bu özellikleriyle malzemelerin tek katmanlı hale getirilmesine olanak tanır (Novoselov et al., 2005).

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi katmanlı TMD'ler trigonal prizmatik veya oktahedral yapıya sahip olabilirler. Bu yapılarda üç atomik düzlem bulunur. Kalınlıkları 6-7 Å mertebesinde. Trigonal prizmatik yapıda, üst ve alt kalkojen tabakaları birbirleriyle hizalanır. Oktahedral yapıda ise üst ve alt kalkojen atomları birbirleriyle hizalanmaz (Kolobov and Tominaga, 2016).

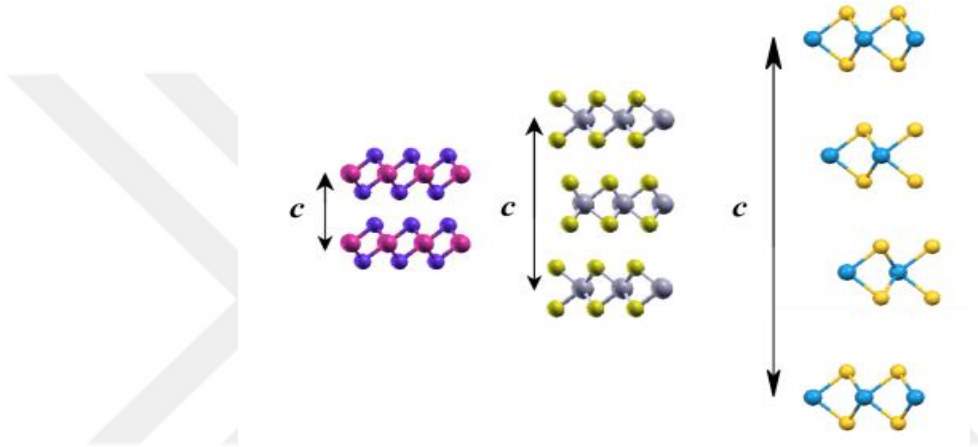


Şekil 3.1. Sol tarafta üçgen prizmatik yapı, sağ tarafta ise oktahedral yapı gösterilmektedir.

TMD'lerde, geçiş metali atomları +4 oksidasyon durumuna sahiptir. Bu durumda geçiş metali ile kalkojenler arasında 1:2 oranı olduğunu gösterir. Bir TMD'nin hangi fazı benimsediği, büyük ölçüde geçiş metalinin d-elektron sayısına bağlıdır, ancak atomların göreceli boyutları da bu durumu etkileyebilir. Grup IV, V ve X metalleri genellikle oktahedral yapılara, Grup VI metalleri ise ağırlıklı olarak trigonal prizmatik yapılara sahiptir. Grup VII metalleri, örneğin Renyum (Re), oktahedral yapıya sahiptirler ve bu malzemelerde bozulmuş kafes yapıları gözlemlenir (Chhowalla et al., 2013).

3.2. Yığın TMD'lerin Yapısı

Yığın TMD'ler genellikle üç farklı polimorf olarak bulunur: 2H, 1T ve 3R (Şekil 3.2). Rakamlar katman sayısını, harfler ise simetriyi ifade eder; *H* altıgen, *T* trigonal, *R* ise rombohedral yapı anlamına gelir. 1T polimorfu oktahedral koordinasyona sahipken, 2H ve 3R polimorfları trigonal prizmatik koordinasyona sahiptir. A ve b eksenleri katmanlar arası, c eksenleri katmanlara dik olacak şekilde belirlenir (Kolobov and Tominaga, 2016).



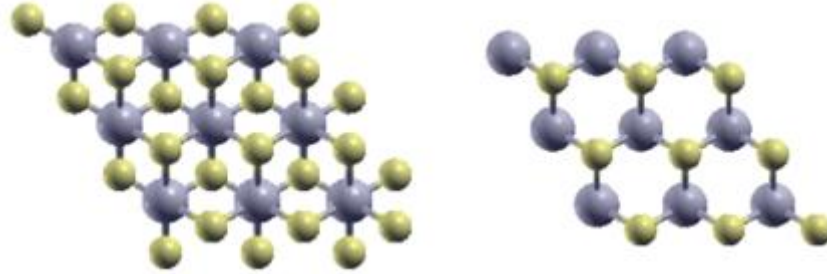
Şekil 3.2.Yığın geçiş metali dikalkojenitlerinin (TMD'lerin) farklı polimorf yapıları gösterilmektedir. Geçiş metali atomları mor, gri ve mavi renklerle, kalkojen atomları ise mor, sarı ve turuncu renklerle temsil edilmektedir. Solda 1T, ortada 2H ve sağda 3R yapıları yer almaktadır.

Bazı TMD'ler birden fazla polimorf olarak bulunabilir. MoS₂ doğada 2H yapısında bulunurken, sentezlendiğinde 3R polimorfuna da sahip olabilir (Chhowalla et al., 2013). Ayrıca, MoS₂'nin Li katyonları ile araya girmesi (interkalasyonu), yapısal bir değişime neden olarak 2H fazından 1T fazına geçişine yol açar (Bissessur et al., 1993). 2H ve 1T fazları arasındaki enerji farkının 0.28 eV olduğu tespit edilmiştir (Jiang et al., 2015).

3.3. Tek Katmanlı TMD'lerin Yapısı

Tek katmanlı TMD'ler, yani 2D TMD'ler, 2H veya 1T polimorfları olarak bulunabilir (Şekil 3.3). 2H ifadesindeki '2' teknik olarak hatalıdır ve birim hücredeki katman sayısını belirtir. Yığın halde 2H iki katman içerirken, tek katmanlı bir TMD her zaman yalnızca bir katmandan oluşur. Ancak, tutarlılığı korumak için bu adlandırma

kullanılmaya devam edilir ve bazı kaynaklar bunu 1H veya H olarak ifade eder (Kolobov and Tominaga, 2016).



Şekil 3.3. Geçiş metali atomları gri, kalkojen atomları ise sarı renkte gösterilmektedir. Solda 1T yapısının üstten görünümü, sağda ise 2H yapısının üstten görünümü yer almaktadır.

2H fazında geçiş metali atomu üstten bakıldığında 3 kalkojen atomu ile çevrilidir. Üst ve alt kalkojen katmanları birbirleriyle hizalanmıştır. 1T’de ise geçiş metali atomu, üstten bakıldığında 6 kalkojen atomu ile çevrilidir. İki kalkojen katmanı birbirine göre hizalanmamıştır. WS_2 , MoS_2 ve $MoSe_2$ 2H fazında bulunan bazı 2B TMD’lerdir (Kang et al., 2017). 1T fazında bulunan bazı 2D TMD örnekleri ise, TiS_2 , VS_2 ve $NbTe_2$ ’dir (Choi et al., 2017). ReX_2 gibi bazı TMD’ler, 1T’nin bozulmuş bir versiyonu olan 1T’ fazında olabilir (Kolobov and Tominaga, 2016). Ayrıca, yığın haldeki TMD’lerde olduğu gibi, tek katmanlı TMD’ler de kafese uygulanan gerilim veya yük değişimi ile 2H’den 1T’ye geçiş yapabilir (Friedman et al., 2017).

3.4. TMD’lerin Özellikleri ve Uygulamaları

Yığın TMD’ler 1960’lı yıllarda kapsamlı bir şekilde incelenmiş olmasına rağmen, bu malzemelerin uygulamaları büyük ölçüde tabakalar arasındaki van der Waals bağları sayesinde ortaya çıkan mekanik özelliklerinin kullanılmasıyla sınırlıydı (Kolobov and Tominaga, 2016). Yığın halde bol miktarda bulunan ve iyi çalışılmış bir malzeme olan MoS_2 , kuru yağlayıcılarda, lityum iyon pillerin katotlarında ve hidrodesülfürizasyon katalizörleri olarak kullanılmıştır (Song et al., 2015). Grafenin izole edilmesinden sonra (Novoselov et al., 2005), yığın ve az katmanlı TMD’lere olan ilgi yeniden artmıştır (Kolobov and Tominaga, 2016). Az katmanlı MoS_2 ’nin yarı iletken olması, onu alan etkili transistörler, fototransistörler ve fotodedektörler gibi cihazlarda kullanışlı hale getirmiştir (Li et al., 2012; Das et al., 2013; Park et al., 2017; Saenz et al., 2018)

Grafenin keşfinden sonra diğer iki boyutlu malzemelere yönelik büyük bir ilgi oluşmuştur. Günümüzde 40'tan fazla farklı tabakalı TMD bulunmaktadır (Wilson and Yoffe, 1969). 2B TMD'lerin van der Waals kuvvetleriyle zayıf bir şekilde bağlanmış olmaları, mekanik eksfoliasyon yöntemiyle kolayca izole edilmelerini sağlamaktadır (Choi et al., 2017).

2D MoS_2 , yüksek hareketliliğe, görünür spektrumda büyük optik soğurma kapasitesine ve yüksek akım açma/kapama oranına sahiptir (Choi et al., 2017). Bu özellikleriyle MoS_2 güneş pilleri, transistörler, fotodedektörler ve ışık yayan diyotlar gibi opto-elektronik cihazlarda kullanıma uygundur (Radisavljevic et al., 2011; Choi et al., 2017). Ayrıca, geniş yüzey alanı, yüksek yüzey-hacim oranı ve komşu katmanlar arasındaki van der Waals kuvvetleri sayesinde 2D TMD'ler süper kapasitörler, piller ve sensörler gibi cihazlarda kullanılabilir (Choi et al., 2017).

3.5. Dolaylı Bant Aralığından Doğrudan Bant Aralığına Geçiş

Grup VI TMD'lerinde, özellikle MoS_2 ve WS_2 gibi malzemelerde, yığın halindeki dolaylı bant aralığının tek katman halinde doğrudan bant aralığına dönüşmesi ayırt edici özelliklerdendir. Yığın halde, valans bandı maksimumu (Valence Band Maximum-VBM) Γ noktasında, iletkenlik bandı minimumu (Conduction Band Minimum-CBM) ise Γ -K arasında bir noktada bulunur. Katman sayısı azaldığında, iletkenlik bandı yukarı kayar ve bant aralığı genişler.

Katman sayısı azaldıkça, Γ noktasındaki değerlik bandı aşağı kayarken, Q noktasındaki iletkenlik bandı yukarı kayar. Bu dolaylı bant aralığından doğrudan bant aralığına geçiş katmanlar arası etkileşimler, kuantum kısıtlama etkileri ve uzun menzilli Coulomb etkileşimleri nedeniyle meydana gelir. Tek katmanlı MoS_2 'nin bant aralığı doğrudan olduğu için, bu malzemeler güçlü fotoluminesans (ışık yayımı) gösterir ve büyük eksiton bağlanma enerjisine sahiptir.

3. 6. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Bu tez çalışmasında, Renyum tabanlı TMD'ler incelenmiştir. Ortaya çıkan çoklu cisim problemi, bilinen herhangi bir analitik teknikle çözülemeyecek kadar karmaşıktır ve bu nedenle ab initio sayısal yöntemlerin kullanılmasını gerektirir.

DFT, kuantum mekaniğindeki çoklu cisim problemini yeniden formüle eden bir yöntemdir. Etkileşen parçacıklardan oluşan sistemlerin temel durum enerjisini ve elektron yoğunluğunu hesaplamak için kullanılır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi TMD'leri incelemek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Denklem 1.1'de verilen Schrödinger denkleminin temel durum enerjisini bulmak DFT'nin temel amaçlarındandır.

$$i\hbar \partial_t \Phi(r, t) = \left(\begin{aligned} & -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \delta_{r_i}^2 + \sum_{\alpha}^{N_{ion}} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \delta_{r_{\alpha}}^2 \\ & + \sum_{\alpha < \beta}^{N_{ion}} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} \delta_{r_i}^2 + \sum_{\alpha}^{N_{ion}} \sum_i^{N_e} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} \\ & + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \end{aligned} \right) \Phi(r, t) \quad 1.1$$

Burada $\Phi(r, t)$, N parçacıktan (iyonlar ve elektronlar) oluşan sistemin çok-cisimli dalga fonksiyonunu temsil eder. Her elektron i ve iyon α , sırasıyla m_i ve m_{α} kütesine, e ve Z_{α} yüküne ve r_i ile r_{α} konumlarına sahiptir. Çifte sayımı ve parçacıkların kendileriyle etkileşimini önlemek için $i < j$ ve $\alpha < \beta$ koşulları sağlanmaktadır. Birinci ve ikinci terim, sırasıyla elektronların ve iyonların kinetik enerjisini temsil eder. Üçüncü terim iyonlar arasındaki, dördüncü terim elektron-iyon arasındaki ve beşinci terim elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimlerini ifade etmektedir.

3.6.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Denklem 1.1'in çözümü için bazı yaklaşımlar kullanılır. Bunlardan ilki Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşımın odak noktası elektronlar ve iyonlardan oluşan bir sistemi analiz etmektir. İyonların kütlesi elektronlara göre çok büyük olduğu için, iyonların hareketleri ihmal edilir. Sabit iyonlar ve hareketli elektronlardan oluşan bir sistem ele alınır.

$$E\Psi(r) = \Psi(r) \left(- \sum_i^{N_e} \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \delta_{r_i}^2 + \sum_{\alpha}^{N_{ion}} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|r_i - r_{\alpha}|} \right) + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad 1.2$$

Burada Hamiltonyen, elektronların kinetik enerjisi $T(ri)$, iyonlar tarafından oluşturulan potansiyel $V_{ext}(ri)$ ve elektron-elektron etkileşimi U terimlerinden oluşmaktadır. Dalga fonksiyonu $\Psi(r,t)$ N_e elektron için tanımlanan dalga fonksiyonudur.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT) önemli bir büyüklük elektron yoğunluğu $n(r)$ olup, L^3 hacmi içinde Denklem 1.3 ile hesaplanabilir:

$$n(r) = \int_{\{L^3\}} d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad 1.3$$

Toplam potansiyel enerji V Denklem 1.4'teki gibi ifade edilir

$$V = \int d^3r V_{ext}(r) n(r) \quad 1.4$$

3.6.2. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Denklem 1.2'nin çözümü yapıldığında enerji E ve elektron yoğunluğu $n(r)$ elde edilir. Enerji, giriş potansiyeli $V_{ext}(r)$ 'nin bir fonksiyoneli olarak Denklem 1.5'teki gibi ifade edilir (Hohenberg ve Kohn, 1964):

$$E[V_{ext}(r)] = F_E[V_{ext}(r)] \quad 1.5$$

Denklemler 1.5'te F_E fonksiyoneli, iyonlar nedeniyle oluşan potansiyel $V_{ext}(r)$ girdi olarak alır ve enerji E 'yi çıktı olarak verir. Ancak, enerji toplamda kinetik enerji T , etkileşim enerjisi U ve toplam potansiyel enerji V terimlerini içerir ve yalnızca V , dış potansiyel $V_{ext}(r)$ 'ye bağlıdır. Bu nedenle, enerji Denklem 1.6'daki gibi yazılır (Hohenberg ve Kohn, 1964).

$$E[V_{ext}(r)] = F'[E[V_{ext}(r)]] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \quad 1.6$$

Burada enerji, kinetik ve etkileşim enerjilerini tanımlayan ayrı bir fonksiyonel F' ve potansiyel enerji cinsinden yazılır. Hohenberg ve Kohn iki teorem oluşturmuştur (Hohenberg ve Kohn, 1964).

1) Dış potansiyel $V_{ext}(r)$ ve dolayısıyla toplam enerji, elektron yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir fonksiyoneli ve bu fonksiyonel $F[n(r)]$ olarak yazılır. Bu nedenle, enerji Denklem 1.7'deki gibi ifade edilir (Hohenberg and Kohn, 1964).

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int d^3r V_{ext}(r)n(r) \quad 1.7$$

Temel durum enerjisi E_0 , varyasyonel ilke kullanılarak elde edilebilir. Böylece toplam enerjiyi minimize eden temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ olur.

Elektron yoğunluğunu sistemin temel durum enerjisiyle ilişkilendirebilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli $F_{HK}[n(r)]$, sistemin kinetik enerjisi T ve etkileşim enerjisi U cinsinden Denklem 1.8'deki gibi tanımlanır.

$$F_{HK}[n(r)] = T[n(r)] + U[n(r)] \quad 1.8$$

Bu fonksiyonelin kesin formu ve temel durum yoğunluğunu nasıl bulunacağı tam olarak bilinmemektedir. (Hohenberg and Kohn, 1964). Kohn ve Sham (1965), çok-cisim

etkileşim terimlerinin analitik olarak bilinmemesi durumunda bile sistemin temel durum yoğunluğunun bulunabileceğini göstermişlerdir.

3.6.3. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham (1965), iyonlar tarafından oluşturulan gerçek potansiyel ile tam olarak etkileşen elektron sisteminin, etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sisteme eşlenebileceğini göstermiştir. Elektronların tek parçacık seviyelerinde modellenerek, etkin bir Kohn-Sham potansiyeli V_{KS} içerisinde hareket ettiği bir yaklaşımla tanımlanır.

Bu yöntemde, elektronlardan oluşan çok-cisimli bir sistemin temel durum enerjisi, enerji fonksiyonelinin minimize edilmesiyle elde edilir. Elektron sayısının N olarak korunmasını sağlamak için bir Lagrange çarpanı μ kullanılır ve bu Denklem 1.9'daki Lagrange denklemi ile ifade edilir.

$$\delta \left(F[n(r)] + \int V_{ext}(r) n(r) d^3r - \mu \left(\int n(r) d^3r - N \right) \right) = 0 \quad 1.9$$

Kohn ve Sham, $F[n(r)]$ fonksiyonelinin Denklem 1.10'da verilen üç terime ayırmışlardır.

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + \left(\frac{e^2}{2} \right) \int d^3r d^3r' \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} + E_{xc}[n(r)] \quad 1.10$$

Burada $T_s[n(r)]$, yoğunluğu $n(r)$ olan etkileşmeyen bir gazın kinetik enerjisini temsil eder. İkinci terim, elektron yoğunluğu $n(r)$ 'nin kendi içinde etkileşimini tanımlayan klasik elektrostatik Hartree enerjisini, $E_{Hartree}$ 'yi ifade eder. Son terim ise $E_{xc}[n(r)]$ 'dir. $n(r)$ yoğunluğuna sahip bir Hartree-Fock sisteminin değişim ve parçacık başına korelasyon enerjisini tanımlar.

$E_{xc}[n(r)]$ Denklem 1.11'deki gibi yazılabilir:

$$E_{xc}[n(r)] = F_{HK} - (T_s[n(r)] + E_{Hartree}) \quad 1.11$$

Denklem 1.10 kullanılarak, Denklem 1.9 Denklem 1.12'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_{KS}(r) = \mu \quad 1.12$$

Burada Kohn-Sham potansiyeli $V_{KS}(r)$, Denklem 1.13'teki şekilde tanımlanır.

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_{xc}(r) + V_{Hartree}(r) \quad 1.13$$

Bu ifadede, değişim-korelasyon potansiyeli $V_{xc}(r)$ Denklem 1.14'teki gibi verilir.

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad 1.14$$

Hartree potansiyeli $V_{Hartree}(r)$ Denklem 1.15'teki gibi verilir.

$$V_{Hartree}(r) = \frac{\delta E_{Hartree}[n(r)]}{\delta n(r)} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad 1.15$$

Etkileşmeyen bu sistem için temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ 'yi bulmak için, tek elektronlu Schrödinger denklemlerinin çözümünün yapılması gereklidir. Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılan ifade Denklem 1.16'daki gibidir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad 1.16$$

Bu durumda, $\frac{1}{2} N$ tek parçacık durumu ψ_i ve enerjileri ε_i için, elektron yoğunluğu Denklem 1.17 kullanılarak hesaplanabilir.

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_{i(r)}|^2 \quad 1.17$$

Etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi $T_s[n(r)]$ Denklem 1.18 kullanılarak elde edilir.

$$T_s[n(r)] = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \int d^3r \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) \quad 1.18$$

Kohn-Sham potansiyeli $V_{KS}(r)$ yoğunluk $[n(r)]$ 'ye bağlı olduğundan, bu denklemleri kendi içinde tutarlı bir şekilde çözülmesi gereklidir. İlk olarak, yoğunluk $[n(r)]$ için bir başlangıç tahmini yapılır ve bu tahmine dayanarak Schrödinger denklemi çözülür. Bu işlem sonucunda bir $\psi_i(r)$ yörünge kümesi elde edilir. Bu yörüngeler kullanılarak yeni bir yoğunluk hesaplanır. Hesaplanan yoğunluk, başlangıçtaki yoğunluk ile karşılaştırılır. Giriş ve çıkış yoğunlukları arasında fark varsa, süreç tekrarlanır. Bu iteratif işlem, giriş ve çıkış yoğunlukları arasındaki fark sıfırlanana kadar devam eder.

3.7. Değişim-Korelasyon

$E_{xc}[n]$ 'nin fonksiyonel formu çıkarılırsa Bölüm 3.6'da elde edilen sonuçlar geçerlidir. Fakat bu fonksiyonun kesin formu bilinmemektedir. Değişim-korelasyon terimini belirlemek için, Kohn ve Sham (1965), yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak bilinen bir yöntemin kullanılmasını önermiştir. Belirli bir noktadaki değişim-korelasyon enerji yoğunluğunun o noktadaki elektron yoğunluğuna bağlı olduğunu varsayar.

LDA'da değişim-korelasyon fonksiyoneli Denklem 1.19'daki gibi ifade edilir.

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}[n(r)] n(r) d^3r \quad 1.19$$

Burada $\varepsilon_{xc}[n(r)]$, homojen bir elektron gazındaki her bir elektron için değişim-korelasyon enerjisini ifade eder ve gazın yoğunluğu düzgün (uniform) kabul edilir.

Değişim terimi, Hartree-Fock değişim enerjisi kullanılarak, görelî olmayan bir homojen elektron gazı için hesaplanabilir (Becke, 1988). Korelasyon terimi ise Kuantum Monte Carlo teknikleri kullanılarak belirlenebilir (Ceperley and Alder, 1980).

LDA, elektron yoğunluğundaki inhomojeniteleri göz önünde bulundurmadığı halde beklenenden daha iyi sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni kısmen, aynı spine sahip elektronların aynı kuantum durumunu işgal etmesini yasaklayan Pauli dışlama ilkesi sonucunda ortaya çıkan toplam kuralına ("sum rule") uymasından kaynaklanmaktadır (Payne et al., 1992).

LDA'nın bazı önemli geliştirmeleri arasında, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) bulunmaktadır. GGA, Denklem 1.20'de gösterildiği gibi toplam kuralını korurken, yük yoğunluğuna ek olarak yük yoğunluğunun gradyanını (∇) hesaba katar.

$$E_{xc}^{GGA} [n(r)] = \int \varepsilon_{xc}[n(r)]n(r)f_{xc}[n(r),\nabla n(r)]d^3r \quad 1.20$$

$f_{xc}[n(r),\nabla n(r)]$ terimi için farklı bir form bulunmamaktadır. Bu terim ampirik olmayan yöntemlerle belirlenebilir ve bu yaklaşıma örnek olarak Perdew-Wang 91 (PW91) (Perdew et al., 1992) ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke, and Ernzerhof, 1996) fonksiyonelleri verilebilir. Perdew et al., (1992), GGA yöntemini kullanarak PW91 fonksiyoneli geliştirmiştir. Bu fonksiyonel, ikinci mertebeden gradyan genişletmesiyle yapılan hesaplamalara analitik olarak uyarlanmış ve uzun menzilli terimler dışlama ilkesine uyması için kısaltılmıştır.

PBE fonksiyoneli, PW91'e kıyasla daha basit bir forma sahiptir ve daha düzgün bir değişim-korelasyon potansiyeli sunar. PBE fonksiyoneli, PW91 ile benzer sonuçlar vermekle birlikte, homojen sistemler için LDA ile daha iyi bir uyum göstermektedir.

GGA toplam enerji ve atomizasyon enerjileri açısından LDA'ya göre daha doğru sonuçlar verir. Özellikle, inhomojen sistemler için GGA genellikle LDA'dan daha hassas sonuçlar üretmektedir. Ancak, DFT'nin bant aralığını olduğundan küçük tahmin etmesi

yaygın bir sorundur. Meta-GGA (Sun et al., 2015) ve hibrit fonksiyoneller (Heyd et al., 2003), bant aralığını LDA veya GGA'ya göre daha doğru tahmin edebilmektedir.

Diğer yöntem ise GW yaklaşımıdır (Hedin, 1965). Burada G, tek parçacık Green fonksiyonunu, W ise perdelendirilmiş Coulomb etkileşimini temsil eder. Bu yöntem, birçok-cisimli elektron sisteminin öz-enerjisini hesaplamaya olanak tanır ve değişim-korelasyon potansiyelinden olan farkı değerlendirir. GW hesaplamaları bant aralıklarını daha doğru tahmin eder fakat bu yöntem yüksek hesaplama maliyetleri gerektirir.

Bir diğer yöntem ise LDA+GdW yöntemidir (Rohlfing, 2010). Bu yöntemde, metalik ve yarı iletken perdelendirme arasındaki farktan kaynaklanan kuaziparçacık düzeltmeleri hesaplanarak DFT'ye eklenir. LDA tarafından hesaplanan bant yapısına küçük bir pertürbasyon uygulanarak bant yapısındaki değişimler hesaplanır. Bu yöntem, GW'nin öz-enerji hesaplamasını tamamen gerçekleştirmek yerine daha basit bir model kullanır. Bu yaklaşım GW'ye göre hassasiyeti daha kötü ama daha hızlıdır.

3.8. Periyodik Süper Hücreler ve Bloch Yasası

Yığın kristallerde sistem sonsuzdur ve problemin sonlu bir sisteme dönüştürülmesi zorunludur. Periyodik olmayan sistemlerde, komşu birim hücreler arasındaki etkileşimleri en aza indirmek amacıyla, yapılar yeterli miktarda vakum boşluğu içeren bir süper hücre içerisine yerleştirilir. Sistemin periyodik özelliğinden faydalanan Bloch teoremi kullanılabilir (Bloch, 1929).

Bu sistemde, etkileşmeyen parçacıklar statik iyonlar tarafından oluşturulan bir potansiyel, $V(r)$ içinde hareket etmektedir. Bu potansiyel $V_{KS}(r)$ 'dir. Eğer kristal kusur içermiyorsa, çekirdekler düzenli bir periyodik dizilimde bulunur. Bu yapı, Bravais kafesi vektörleri $\{R\}$ ile tanımlanabilir.

Bu potansiyel periyodiktir ve Denklem 1.21'deki gibi ifade edilir.

$$V_{KS}(r + R) = V_{KS}(r) \quad 1.21$$

Her R için geçerli olmak üzere, bu potansiyelde tek bir parçacığın hareketini tanımlayan Schrödinger denklemi 1.22’de verilmiştir.

$$\hat{H} |\psi\rangle = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad 1.22$$

Her kafes vektörü R için öteleme operatörleri $\hat{T}_R$ tanımlanır. Bu operatörler, herhangi bir konum fonksiyonu $f(r)$ üzerinde Denklem 1.23’teki gibi etki eder.

$$\hat{T}_R f(r) = f(r + R) \quad 1.23$$

Potansiyel periyodik olduğu için, bu durum $\hat{H}(r + R) = \hat{H}(R)$ eşitliğini sağlayan periyodik bir Hamiltoniyan ile sonuçlanır. Öteleme operatörü ve Hamiltoniyan operatörü her R için Denklem 1.24’teki gibi değişmeli (commuting) bir küme oluşturur:

$$\hat{T}_R \hat{H}(r) \psi(r) = \hat{H}(r + R) \psi(r + R) = \hat{H}(r) \psi(r + R) = \hat{H}(r) \hat{T}_R \psi(r) \quad 1.24$$

Öteleme operatörleri de birbirleriyle değişmeli olup Denklem 1.25’teki bağıntıyı sağlar.

$$\hat{T}_R \hat{T}_{R'} = \hat{T}_{R'} \hat{T}_R = \hat{T}_{R+R'} \quad 1.25$$

Bu nedenle, bu ötelemeli simetri sonucunda, $|\psi\rangle$ dalga fonksiyonları hem $\hat{H}$ hem de $\hat{T}_R$ operatörlerinin eşzamanlı öz durumlarıdır.

$$\hat{H} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle \quad 1.26$$

$$\hat{T}_R |\psi\rangle = t(R) |\psi\rangle \quad 127$$

Burada ε ve $t(R)$, sırasıyla $\hat{H}$ ve $\hat{T}_R$ operatörlerinin özdeğerleridir. $\hat{T}_R$ Operatörünün değişme özellikleri nedeniyle, bu özdeğerler Denklem 1.28’de verilen durumu sağlar.

$$t(R + R') = t(R)t(R') \quad 1.28$$

Kafes vektörleri denklem 1.29'daki gibi ifade edilebilir.

$$R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad 1.29$$

Burada n_i tam sayı olup, üç temel kafes vektörü a_i ile verilmiştir. Bu nedenle, Denklem 1.28 ve Denklem 1.29 kullanılarak Denklem 1.30 elde edilebilir.

$$t(R) = t(a_1)^{n_1} t(a_2)^{n_2} t(a_3)^{n_3} \quad 1.30$$

Bu nedenle, özdeğerlerin Denklem 1.31'de verilen formda olması beklenir.

$$t(a_j) = e^{\{2\pi i x_j\}} \quad 1.31$$

Burada x_j , karmaşık sayılardır. Buna göre Denklem 1.32'de verilen ifade ele alındığında.

$$k = x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3 \quad 1.32$$

Burada b_i karşılıklı (reciprocal) kafes vektörlerini temsil eder ve $b_j \cdot a_l = 2\pi\delta_{jl}$ koşulunu sağlar. Bu bağıntıyı kullanarak, özdeğerler için Denklem 1.33'teki form elde edilir.

$$t(R) = e^{\{i k \cdot R\}} \quad 1.33$$

Sonuç olarak Denklem 1.34'te verilen Bloch teoreminin bir ifadesi elde edilir.

$$\hat{T}_R \psi(r) = \psi(r + R) = t(R)\psi(r) = e^{\{i k \cdot R\}}\psi(r) \quad 1.34$$

Eğer $f_x, k(r) = e^{-ik \cdot r} \cdot \psi(r)$ fonksiyonu ele alınırsa, Bloch teoremi, periyodik bir sistemde dalga fonksiyonunun bir hücre periyodik bileşen ve bir dalga benzeri bileşene ayrılabilirliğini ifade eder. Bu ayrım Denklem 1.35'teki gibi gösterilir.

$$\psi_{\{j,k\}}(r) = e^{i k \cdot r} f_{\{j,k\}}(r) \quad 1.35$$

Denklemden j bant numarasını, k dalga benzeri bileşenin dalga vektörünü, r dalga fonksiyonunun gerçek uzaydaki konumlarını ve $f_j(r)$ hücre periyodik bileşeni temsil eder.

Bu hücre periyodik bileşen, karşılıklı (reciprocal) kafes vektörleri tarafından tanımlanan dalga vektörlerinden oluşan ayırık bir düzlem dalga (plane wave) tabanı kullanılarak Denklem 1.36'daki gibi genişletilebilir.

$$f_{\{j,k\}}(r) = \sum_G c_{\{j,k,G\}} e^{i G \cdot r} \quad 1.36$$

Burada, karşılıklı kafes vektörleri G ile gösterilir ve $c_{\{j,k,G\}}$ j bandı için dalga fonksiyonunun dağılımını temsil eder. Karşılıklı kafes vektörleri $G \cdot l = 2\pi n$ bağıntısıyla tanımlanır; burada l kafes vektörlerini ve n bir tam sayı değerini ifade eder.

Bu nedenle, her bir elektronik dalga fonksiyonu, Denklem 1.37'deki gibi düzlem dalgaların (plane waves) lineer bir kombinasyonu olarak yazılabilir.

$$\psi_{\{j,k\}}(r) = \sum_G c_{\{j,k,G\}} e^{i (k+G) \cdot r} \quad 1.37$$

Böylece, problem tek bir süper hücre için dalga fonksiyonlarının çözülmesine indirgenmiştir. Bu dalga fonksiyonları Denklem 1.16'daki Kohn-Sham denklemlerinde kullanılarak 1.38'deki gibi yeniden yazılabilir.

$$\left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V_{\{KS\}}(r) \right] \sum_{\{G'\}} c_{\{j,k,G'\}} e^{\{i(k+G') \cdot r\}} = \varepsilon_{\{i,k\}} \sum_G c_{\{j,k,G\}} e^{\{i(k+G) \cdot r\}} \quad 1.38$$

Kohn-Sham potansiyelinin Fourier dönüşümünü, $\tilde{V}_{\{KS\}}$ olarak tanımlayarak Denklem 1.39'daki ifade elde edilir.

$$\tilde{V}_{\{KS\}}(q) = \sum_r e^{\{i q \cdot r\}} V_{\{KS\}}(r) \quad 1.39$$

Sonuç olarak Denklem 1.40'teki ifade elde edilir.

$$\sum_{G'} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |k + G|^2 \delta_{\{GG'\}} + \tilde{V}_{\{KS\}}(G - G') \right] c_{\{i,k,G'\}} = \varepsilon_{\{i,k\}} c_{\{i,k,G\}} \quad 1.40$$

Bu yaklaşım, dalga fonksiyonlarının sonsuz uzayda çözülmesi gereken bir problem yerine, çok daha yönetilebilir bir problem haline gelmesini sağlar. Hala sonsuz sayıda G değeri bulunmaktadır.

Denklem 1.40'ın çözümü yapıldığında $\varepsilon_{\{i,k\}}$ bant enerjileri k 'nın bir fonksiyonu olarak hesaplanır ve malzemelerin bant yapıları çıkarılabilir.

3.9. Düzlem Dalga Taban Kümeleri

Her bir k noktasında dalga fonksiyonlarını doğru şekilde ifade edebilmek için uygun bir taban fonksiyon kümesinin seçilmelidir. Düzlem dalga (plane wave) taban kümesi, Hilbert uzayını kapsadıkları ve dolayısıyla tam bir taban kümesi oluşturdıkları için yaygın olarak tercih edilir.

Denklem 1.37'de gösterilen Bloch teoremine göre her k noktası için dalga fonksiyonlarını genişletmek amacıyla sonsuz sayıda düzlem dalga gereklidir. Taban kümesi bir kesme enerjisi ile sonlu hale getirilebilir. Bu kesme enerjisi Denklem 1.41'deki gibi tanımlanır:

$$E_{cutoff} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |k + G|^2 \quad 1.41$$

Burada $\hbar$ indirgenmiş Planck sabiti, m ise elektron kütesidir. Bu yaklaşım düşük kinetik enerjiye sahip düzlem dalgalarını içeren sonlu bir taban kümesi ile çalışmayı mümkün kılar hesaplamalar yönetilebilir hale getirilir. Kesme enerjisinin belirli bir değerde sonlandırılması toplam enerji hesabında bir hata oluşturacaktır. Bu hata, kesme enerjisi arttırılarak ve toplam enerji yakınsayana kadar arttırılmaya devam edilerek en aza indirilebilir (Payne et al., 1992). Süper hücre içinde sonsuz sayıda k noktası bulunmaktadır.

3.10. K-noktası Örnekleme

Bloch teoremi kullanılarak, k noktaları Brillouin bölgesi ile sınırlandırılabilir. Dalga fonksiyonları Brillouin bölgesi boyunca düzgün bir şekilde değiştiğinden, sonlu sayıda k noktasındaki dalga fonksiyonları kullanılarak Brillouin bölgesindeki dalga fonksiyonları hesaplanabilir.

Bunun için Monkhorst-Pack yöntemi gibi teknikler kullanılarak, Brillouin bölgesi boyunca dalga fonksiyonlarını temsil eden bir k noktası örgü (mesh grid) oluşturulabilir (Monkhorst and Pack, 1976). Bu yöntem QUANTUM ESPRESSO gibi DFT yazılımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Giannozzi et al., 2009; Giannozzi et al., 2017). Hesaplamalarda yakınsamayı test etmek için, k noktası örgüsü daha yoğun hale getirilerek toplam enerji yakınsayana kadar örnekleme yapılır.

3.11. Pseudopotansiyeller

DFT’de çekirdeklerin yakınındaki Coulomb potansiyeli, daha zayıf ve değiştirilmiş bir potansiyel olan bir pseudopotansiyel ile değiştirilebilir. Pseudopotansiyeller, çekirdeklerin yakınında dalga fonksiyonlarının hızlı değişmesini önleyecek şekilde tasarlanmıştır. Böylece, düzlem dalga taban kümesi için daha küçük bir kesme enerjisi (cutoff energy) kullanılabilir bu da hesaplamaların daha verimli hale gelmesini sağlar.

Pseudopotansiyel, dalga fonksiyonunun $r = r_c$ noktasında düzgün bir şekilde değişmesini sağlar. Bu düzgünlük, m 'inci dereceden türevler kullanılarak Denklem 1.42'deki şekilde tanımlanır.

$$\lim_{\{r \rightarrow r_c^+\}} \partial_r^{\{(m)\}} \psi_{\{ps\}}(r) = \lim_{\{r \rightarrow r_c^-\}} \partial_r^{\{(m)\}} \psi_{\{ps\}}(r), \quad m = 0,1,2,3. \text{ için} \quad 1.42$$

Hesaplamalarda kullanılan pseudopotansiyelin seçimi büyük önem taşır. Norm korunumlu (NC) pseudopotansiyellerde, pseudo-dalga fonksiyonunun normu, kesme yarıçapı r_c içinde, tüm elektron dalga fonksiyonunun normuna eşittir (Hamann et al., 1979).

Bir norm-korunumlu (NC) pseudopotansiyel V_{ps} , genellikle yerel kısım $V_l(r)$ ve yerel olmayan kısım $V_{nl}(l)$ olarak iki bileşene ayrılır. Yerel olmayan kısım, atomik orbital l 'ye bağlı olarak Deklem 1.43'teki şekilde ifade edilir.

$$V_{nl}(l) = \sum_l |\chi_l\rangle V_l \langle \chi_l| \quad 1.43$$

$$V_{ps} = V_l(r) + \sum_l |\chi_l\rangle V_l \langle \chi_l| \quad 1.44$$

$V_{nl}(l)$ Yerel olmayan bir ifadedir, çünkü r 'den bağımsızdır ve çekirdek bölgesi içinde $|r| < |r_c|$ tüm-elektron potansiyelinden sapmayı tanımlar. Pseudo-dalga fonksiyonu ve elektron dalga fonksiyonu r_c yarıçapının dışında özdeştir.

Ultrasoft (US) pseudopotansiyeller, r_c içinde norm-koruma kısıtını gevşeterek, dalga fonksiyonunun yumuşatılmasını sağlar ve bu sayede gerekli taban kümesi boyutunu azaltır (Vanderbilt, 1990). Dalga fonksiyonunun yumuşatılması sonucunda, r_c içinde yük yoğunluğu hatalı olur. Bu hata, bir artırma yükü (augmentation charge) eklenerek düzeltilir, buda Kohn-Sham denklemlerine ek terimler eklenmesine sebep olur.

Projektör artırılmış dalga (PAW) yöntemi pseudopotansiyel yaklaşımını ve doğrusal artırılmış düzlem dalga (LAPW) yöntemini birleştirir.

LAPW yöntemi, potansiyelin belirli bölgelerde yaklaşık olarak temsil edilmesine dayanır. Atom çekirdeğinin yakınında ("muffin-tin" veya "artırma küresi" bölgesi), potansiyel küresel simetrik olarak kabul edilir, buna karşın $|r| > |r_c|$ olan ara yer bölgesinde potansiyelin sabit olduğu varsayılır.

Öncelikle düzgünleştirilmiş pseudo-dalga fonksiyonları $|\tilde{\psi}_n\rangle$ tanımlanır. Pseudo-dalga fonksiyonları, $\hat{A}$ doğrusal dönüşümü kullanılarak tüm-elektron dalga fonksiyonlarına dönüştürülür. Bu tüm-elektron dalga fonksiyonları, Denklem 1.45'te verilen tek parçacıklı Kohn-Sham dalga fonksiyonlarıdır.

$$|\psi_n\rangle = \hat{A} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad 1.45$$

Pseudo-dalga fonksiyonu ile tüm-elektron dalga fonksiyonlarının yalnızca iyon çekirdekleri yakınında farklı olmasını sağlamak için artırma küreleri Ω_R oluşturulur. Dönüşüm $\hat{A}_a$ yalnızca $|r - R_a| < r_a^c$ koşulunu sağlayan artırma küresi bölgelerine uygulanır. Burada r_a^c , kesme yarıçapı, a , atom indeksi ve R_a atomun konumudur.

Bu doğrusal dönüşüm $\hat{A}$ Denklem 1.46'daki gibi ifade edilebilir.

$$\hat{A} = \hat{I} + \sum_a \hat{A}_a \quad 1.46$$

Artırma bölgeleri (Ω_R) dışında, pseudo-kısmi dalgalar tüm-elektron kısmi dalgalar ile özdeştir.

Her atom a etrafında, pseudo-dalga fonksiyonlarını her bir i yörüngesine karşılık gelen pseudo-kısmi dalgalara $\tilde{\varphi}_i$ Denklem 1.47'deki gibi genişletebiliriz.

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \alpha_{\{in\}}^a \quad 1.47$$

Artırma bölgesi içinde, $\hat{A}$ operatörü doğrusal olduğundan, katsayılar $\alpha_{\{in\}}^a$ bir iç çarpım olarak, belirli bir projektör fonksiyon kümesi $|\tilde{p}_{ai}\rangle$ ile Denklem 1.48'deki gibi ifade edilebilir.

$$\alpha_{\{in\}}^a = \langle p_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle \quad 1.48$$

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\varphi}_j^a \rangle = \delta_{\{ij\}} \quad 1.49$$

Tüm-elektron kısmi dalgaları $|\varphi_{ai}\rangle = \hat{A} |\tilde{\varphi}_{ai}\rangle$ izole bir atom için Kohn-Sham Schrödinger denkleminin çözümleri olacak şekilde seçilir.

Dönüşüm $\hat{A}$ Denklem 1.50'deki gibi tanımlanır.

$$\hat{A} = \hat{I} + \sum_{\{i,a\}} (|\varphi_i^a\rangle - |\tilde{\varphi}_i^a\rangle) \langle p_i | \quad 1.50$$

Böylece, pseudo-kısmi dalga fonksiyonlarını projektör fonksiyonları aracılığıyla Denklem 1.51'deki gibi tüm-elektron kısmi dalga fonksiyonlarına dönüştürülebilir.

$$\hat{A}^\dagger \hat{H} \hat{A} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon_n \hat{A}^\dagger \hat{A} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad 1.51$$

Dönüştürülmüş Hamiltoniyan $\hat{A}^\dagger \hat{H} \hat{A}$ Denklem 1.52'deki şekilde ifade edilebilir.

$$\hat{A}^\dagger \hat{H} \hat{A} = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + \tilde{V}_{KS} + \sum_a \sum_{\{ij\}} |\tilde{p}_i^a\rangle H_{\{ij\}}^a \langle \tilde{p}_j^a | \quad 1.52$$

$H_{\{ij\}}^a$ Denklem 1.53'teki gibi tanımlanır:

$$H_{\{ij\}}^a = \langle \varphi_i^a | -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + V_{KS} | \varphi_j^a \rangle - \langle \tilde{\varphi}_i^a | -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + \tilde{V}_{KS} | \tilde{\varphi}_j^a \rangle \quad 1.53$$

PAW yöntemi kullanılarak, LAPW yöntemine benzer şekilde tam çekirdek elektron dalga fonksiyonlarını geri kazanan veri setleri oluşturulabilir. Ancak, bu yöntem LAPW'ye kıyasla daha düşük hesaplama maliyetine sahiptir ve pseudopotansiyel yöntemiyle benzer bir hesaplama yükü gerektirir.

PAW dönüşümü, pseudopotansiyel hesaplamalarından elde edilen pseudo-dalga fonksiyonları kullanılarak gözlemlenebilir büyüklüklerin hesaplanmasına olanak tanır. Bu yöntemin avantajı, hesaplama sırasında dalga fonksiyonlarının bellekte saklanması gerektirmemesidir.

Bu tez çalışmasında PAW pseudopotansiyelleri kullanılacaktır. Çünkü bu pseudopotansiyeller tüm-elektron dalga fonksiyonlarını elde edebilir ve taban kümesi boyutunu azaltan US pseudopotansiyeller ile benzer özelliklere sahiptirler.

3.12. Az Katmanlı Malzemeler İçin DFT Hesaplamaları

DFT, Bloch teoremine bağlı olarak yapının tüm yönlerde periyodik olmasını varsayar. Az katmanlı malzemeler ise yalnızca iki boyutta periyodiktir. Bu durum, düzlem dalga taban kümesinin katman düzlemi boyunca (x-y düzleminde) ayrık, ancak tek katman yüzeyine dik yönde (z yönünde) sürekli olmasına neden olur. Böyle bir durumda, sonsuz sayıda düzlem dalga taban kümesi gerekir ve periyodik bir süper hücre kullanılarak bu sorun önlenir.

Eğer vakum boşluğu yeterince büyükse, tek katmanlı yapılar birbirleriyle etkileşime girmez. Bu sebeple farklı vakum boşlukları kullanılarak yapılan hesaplamalarla test edilebilir.

3.13. Kullanılan Yazılımlar

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalar, açık kaynak kodlu ve düzlem dalga temelli ilk ilke hesaplama paketi olan Quantum ESPRESSO kullanılarak yürütülmüştür. Quantum ESPRESSO (Quantum opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization), kuantum mekaniğine dayalı yöntemlerle katı hal malzemelerinin elektronik yapılarını ve ilgili fiziksel özelliklerini hesaplamak üzere geliştirilmiş, modüler yapıya sahip bir yazılım paketidir. QE özellikle düzlem-dalga temel seti ve pseudopotansiyel yaklaşımları üzerine kuruludur. Hem metalik hem de yarı iletken sistemler için geniş bir uygulama alanı sunmaktadır.

Bu çalışmada, yapısal optimizasyon, kendi-kendine tutarlılık (self-consistent field, scf) ve bant yapısı (bands) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Her bir hesaplama adımı için uygun parametrelerle giriş dosyaları hazırlanmış ve sistemde yer alan atom türleri, atomik koordinatlar, kafes parametreleri, seçilen pseudopotansiyeller ve k-ızgarası (k-point grid) gibi temel bilgiler bu dosyalarda tanımlanmıştır. Ayrıca, enerji kesim değerleri, konverjans kriterleri ve değişim-korelasyon fonksiyonelleri gibi hesaplama doğruluğunu etkileyen parametreler dikkatle seçilmiştir.

3.14. Gevşeme (Relaxation) Algoritmaları

QUANTUM ESPRESSO içinde ‘relax’ ve vc-relax’ (vc değişken hücre anlamına gelir) şeklinde iki ana gevşeme algoritması bulunmaktadır. Bu algoritmaların çalışması için başlangıçta kristalin kafes vektörleri ve atomik konumlarının belirtilmesi gereklidir.

Vc-relax algoritması, enerjiyi en aza indirmek için hem atom konumlarını hem de kafes vektörlerini düzenler. Algoritma her adımda parametreleri değiştirir ve ardından bir kendi içinde tutarlı (self-consistent) hesaplama yapılıır. Eğer yeni hesaplanan enerji, önceki enerjiden daha düşükse, hesaplama yeni parametrelerle tekrarlanır. Bu işlem, ardışık iki hesaplama arasındaki enerji ve kuvvet farkları, kullanıcı tarafından belirlenen yakınsama eşiğinden daha düşük olana kadar devam eder.

Relax algoritması da benzer şekilde çalışır kafes vektörlerini sabit tutar yalnızca atom konumlarını değiştirir. Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar için ‘vc-relax’ algoritması kullanılmıştır. Bazen, atom konumlarını daha stabil bir hale getirmek için ek olarak ‘relax’ algoritması da çalıştırılmıştır. ‘Relax’ işlemi tamamlandıktan sonra, renyum dikalkojenid yapıları Peierls bozulmasının neden olduğu karakteristik "zig-zag" zincirlerini korumuştur (Peierls, 1955).

3.15. Kendi İçinde Tutarlı Alan (SCF) Hesaplaması

Bu işlem, herhangi bir DFT hesaplamasının başlangıcında yapılması gereken temel adımdır. SCF yöntemi, iteratif bir süreçtir ve sırasıyla şu adımları takip eder:

1. Başlangıçta bir yük yoğunluğu tahmini yapılır.
2. Kohn-Sham denklemleri çözülerek yeni yük yoğunluğu hesaplanır.
3. Bu işleme yük yoğunluğu yakınsama eşiğine ulaşana kadar devam edilir.

Bu süreç, Şekil 3.4’te gösterilen algoritmaya göre ilerler ve herhangi bir DFT hesaplamasının temelini oluşturur.

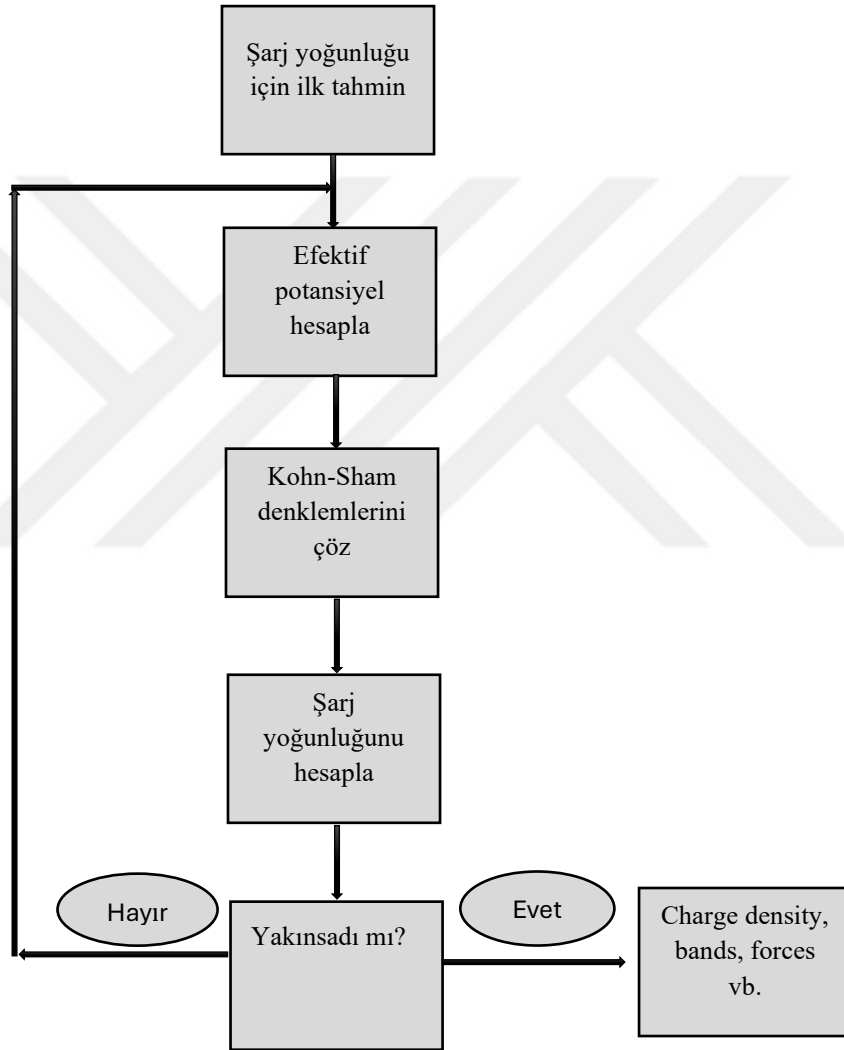
Bir scf hesaplaması tamamlandıktan sonra, bant enerjileri ve durum yoğunluğu (DOS) gibi özellikleri hesaplamak için bir kendi içinde tutarlı olmayan alan (non self-consistent field-nscf) hesaplaması gerçekleştirilir.

QUANTUM ESPRESSO içinde ‘nscf’ hesaplaması, kullanıcının belirlediği k-noktası ızgarası ve gerekli bant sayısı ile gerçekleştirilir. Bant sayısının belirtilmediği durumlarda yalnızca dolu bantlar hesaplanır.

Bu hesaplama, daha önce scf tarafından hesaplanmış sabit bir potansiyelde gerçekleştirilir. Bu nedenle, scf hesaplamasına göre daha yoğun bir ızgara kullanılarak daha hızlı bir şekilde çalıştırılabilir.

Nscf hesaplaması kendi içinde tutarlı olmadığı için, önceki scf çalıştırmasının yeterince yakınsamış olması gereklidir. Aksi halde, sonuçların doğruluğu azalabilir.

Yalnızca belirli bir k-noktası kümesindeki Kohn-Sham durumlarıyla ilgileniliyorsa (örneğin, yalnızca özel simetri noktaları), ‘bands’ hesaplaması gerçekleştirilebilir. Bu işlem de bir kendi içinde tutarlı olmayan hesaplama türüdür.



Şekil 3.4. Kendi İçinde Tutarlı Olmayan Hesaplamalar (SCF) Algoritması

3.16. Atomik Orbitaler

Bir elektronun bir atom içindeki konumunu ve hareketini dalga fonksiyonları aracılığıyla yaklaşık olarak tanımlayan matematiksel ifadelerdir. Bu fonksiyonlar,

elektronun çekirdek etrafında hangi bölgelerde bulunma olasılığının yüksek olduğunu belirlemek için kullanılır.

Bu yaklaşımda, elektronun hareketi küresel simetriye sahip bir potansiyel içinde gerçekleşiyor olarak kabul edilir. Bu nedenle, küresel koordinatlarda 3B Schrödinger denklemi kullanılarak orbitalleri tanımlayan fonksiyonlar için çözümler bulunabilir (Tipler and Mosca, 2003).

$$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\left(\frac{1}{r^2\sin\theta}\right)\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{r^2\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]-\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0r}\right)\psi=E\psi \quad 1.54$$

Burada $\hbar$ indirgenmiş Planck sabitidir. μ ise indirgenmiş kütle olup, Denklem 1.55'teki gibi tanımlanır.

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad 1.55$$

Burada m elektronun kütlesi, M ise çekirdeğin kütlesidir. Denklem 1.54'ün değişkenlerine ayrılarak çözülmesiyle Denklem 1.56'daki ifade elde edilir.

$$\psi_{\{n,l,m\}}(r,\theta,\phi) = R_n(r)Y_{\{l,m_l\}}(\theta,\phi) \quad 1.56$$

Burada $R_n(r)$ ana kuantum sayısı n 'e bağlı olan radyal kısmı, $Y_{\{l,m_l\}}(\theta,\phi)$ ise yörünge açısal momentum kuantum sayısı l ve manyetik kuantum sayısı m_l 'ye bağlı olan küresel kısmı ifade eder. Bu kuantum sayıları aşağıda verilen aralıklarda değişebilir.

$$n = 1,2,3 \dots, \quad l = 0,1,2,3 \dots n-1, \quad m_l = -l \dots +l$$

Farklı orbitaller farklı şekillere sahiptir ve bir atom içindeki belirli bir elektronun bulunma olasılığının yüksek olduğu bölgeyi tahmin etmeye yardımcı olur. Orbital loblarının büyüklüğü, ana kuantum sayısı n ile değişir.

3.16.1. D orbitallerinin ayrışması

Beş d orbitali, yoğunluk dağılımlarının eksenler üzerinde veya eksenler arasında bulunduğu bağlı olarak iki gruba ayrılmıştır. d_{xy}, d_{zx} ve d_{zy} orbitalleri eksenler arasında yer aldığı için t_{2g} grubu olarak adlandırılırken, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri eksenler boyunca uzandıkları için e_g grubu olarak adlandırılır (Kolobov and Tominaga, 2016).

Kristal alan teorisi, 1T fazındaki geçiş metali dikalkojenitlerinde d orbitallerinin t_{2g} ve e_g gruplarına ayrıldığını öngörür. Bu yapı oktaedrik koordinasyona sahiptir. Bu durumda, kalkojen atomlarından gelen elektronlar, üç eksen boyunca d orbitalleriyle karşı karşıya gelir, bu da elektrostatik itme kuvveti yaratır.

Özellikle e_g orbitalleri eksenler boyunca hizalandığından, bu itme kuvveti daha güçlü olur ve enerji seviyeleri yükselir. t_{2g} orbitalleri ise eksenler arasında yer aldıkları için daha az etkilenir ve daha düşük enerji seviyesine sahiptir. Bu durum, d_{xy}, d_{zx} ve d_{zy} orbitallerinden oluşan düşük enerjili bir üçlü grup ile $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinden oluşan yüksek enerjili bir ikili grup oluşturur (Kolobov and Tominaga, 2016). Bu ayrışma 1T fazı için geçerlidir.

2H fazına sahip geçiş metali dikalkojenitlerinde, koordinasyon trigonal prizmatik olduğu için 3 tane dejeneratif $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy}, d_{zx}, d_{zy} durumları ortaya çıkar. Bu orbitaller artan enerji sırasına göre düzenlenmiştir ve d_{z^2} ile $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ orbitalleri arasında yaklaşık 1 eV'lik bir enerji farkı bulunmaktadır. Renyum dikalkojenitlerinde, valans bandının alt bölgesi d_{z^2} ve p_z orbitallerinden, üst bölgesi ise $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinden oluşur.

3.17. Yansıtılmış Durum Yoğunluğu (PDOS)

Yansıtılmış Durum Yoğunluğu PDOS, $\rho_{ai}(\epsilon)$, PAW (Projector Augmented-Wave) yöntemi içinde hesaplanabilir ve $\rho_{ai}(\epsilon)$ Denklem 1.56'daki gibi ifade edilir.

$$\rho_{ai}(\varepsilon) = \sum_n |\langle \tilde{p}_i | \psi_n \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \approx \sum_n |\langle \varphi_i^a | \psi_n \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \quad 1.56$$

Burada $|\psi_n\rangle$ Kohn-Sham dalga fonksiyonlarını, $|\tilde{\psi}_n\rangle$ ise pseudo-dalga fonksiyonları, φ_i^a kısmi dalga fonksiyonları, $\tilde{\varphi}_i^a$ pseudo-kısmi dalga fonksiyonları ve $\tilde{p}_i$ atom a ve orbital i için projektör fonksiyonlarıdır. ε_n , $|\psi_n\rangle$ 'nin özdeğerlerini ve ε enerjii ifade eder.

Bu PDOS hesaplamaları, sıkı-bağ (tight-binding) modeli için parametreleri yönetilebilir bir seviyeye indirgenerek modelin uygulanabilirliğini artırabilir. Aynı zamanda, modelin doğruluk seviyesini korumasını sağlar. PDOS hesaplamaları, değerlik ve iletkenlik bantlarına orbitallerin sağladığı katkıyı belirlemek için kullanılır.

3.18. Aygıt Simülasyonu

Bu çalışmada, tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 malzemelerine ait elektriksel ve optik parametrelerin, yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı ilk ilke hesaplamaları yoluyla belirlenmesi hedeflenmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilecek parametreler ile literatürde önerilmiş bir fotodedektör yapısı (Aydin ve Duman, 2023) yeniden ve karşılaştırmalı olarak modelleneyecektir. İki boyutlu tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 malzemelerinin aygıt düzeyindeki potansiyel performansları değerlendirilerek karşılaştırmalı analizi yapılacaktır.

Fotodedektör yapılarına yönelik sayısal modelleme çalışmaları, yarıiletken cihaz fiziğine dayalı çeşitli simülasyon araçları kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaçla geliştirilen yazılımlar arasında AFORS-HET, wxAMPS ve SCAPS-1D gibi bir boyutlu modelleme araçları öne çıkmaktadır. Bu yazılımlar, malzeme parametrelerinin, katman yapısının, yüzey ve hacimsel tuzak seviyelerinin, absorpsiyon katsayısı verilerinin ve bant hizalamalarının tanımlanmasına olanak tanımaktadır. Böylece, foton soğurulması sonucu oluşan taşıyıcıların aygıt içerisindeki hareketi ve yeniden birleşim süreçleri ışık altında ve karanlık koşullarda ayrıntılı şekilde incelenebilmektedir.

Bu tez çalışmasında SCAPS-1D tercih edilmiştir. SCAPS-1D bir boyutlu çok katmanlı yapıları modelleyebilmesi, optik absorpsiyon verilerinin doğrudan entegre edilebilmesi ve kuantum verimliliği (QE) gibi dalga boyuna bağlı spektral çıktıları sağlayabilmesi açısından çalışmanın amacına uygun bir platform sunmaktadır. Ayrıca, kullanıcı dostu arayüzü ve geniş parametre tanımlama imkânı, hem teorik hem de uygulamalı verilerin modellenmesine olanak tanımaktadır. Bu bağlamda, DFT hesaplamalarıyla belirlenen ReS_2 ve ReSe_2 parametreleri kullanılarak oluşturulacak yapı, SCAPS-1D ortamında karşılaştırmalı olarak modellenenecektir.

SCAPS-1D, sırasıyla Denklem 1.57, 1.58 ve 1.59 ‘da ifade edilen Poisson denklemi ile elektron ve delik süreklilik denklemlerinin çözümüne dayanmaktadır.

Güneş hücrelerinde Poisson denklemi, elektrik potansiyelinin uzaydaki dağılımını belirleyen temel bir diferansiyel denklemdir. Yarı iletkenler için Poisson denklemi 1.57’deki gibi ifade edilir.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\varepsilon(x) \frac{\partial V}{\partial x} \right) = q [p(x) - n(x) + N_{D^+}(x) - N_{D^-}(x) + p_t(x) - n_t(x)] \quad 1.57$$

Güneş hücrelerinde elektron ve delik süreklilik denklemleri, taşıyıcıların uzaysal ve zamansal değişimlerini tanımlayan temel diferansiyel denklemlerdir. Bu denklemler, yük taşıyıcılarının taşınımı, üretimi ve yeniden birleşmesi arasındaki ilişkiyi Denklem 1.58 ve 1.59’daki gibi açıklar.

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \left(\frac{1}{q} \right) \frac{\partial J_n}{\partial x} + G_n - R_n \quad 1.58$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\left(\frac{1}{q} \right) \frac{\partial J_p}{\partial x} + G_p - R_p \quad 1.59$$

Burada, ε malzemenin dielektrik geçirgenliğini (permativitesini) ifade eder, V elektrik potansiyelini ve q elektron yükünü belirtir.

$p(x)$ Ve $n(x)$ sırasıyla serbest delik ve serbest elektron yoğunluklarını, $N_d(x)$ ve $N_a(x)$ iyonize olmuş donör ve akseptör katkı konsantrasyonlarını $p_t(x)$ ve $n_t(x)$ terimleri, sırasıyla delik ve elektron tuzak yoğunluklarını ifade eder. Bunun yanı sıra, J_n ve J_p , elektron ve delik akım yoğunluklarını, G_n ve G_p , elektron ve delik üretim oranlarını, R_n ve R_p ise elektron ve delik yeniden birleşme oranlarını temsil eder.

Cihazın fotovoltatik karakteristiklerinin hesaplanabilmesi için, katmanlara ait kalınlık, elektron ilgisi, bant aralığı ve dielektrik geçirgenlik gibi özellikler SCAPS-1D ortamında tanımlanacaktır. Açık devre gerilimi (V_{oc}) kısa devre akımı yoğunluğu (J_{sc}) dönüşüm verimi (PCE) dolgu faktörü (FF) harici kuantum verimliliği (EQE) ve spektral duyarlılık (SR) gibi çeşitli fotovoltatik karakteristikler, güneş hücresi performansının analizinde kullanılacaktır.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

İki boyutlu (2B) malzemeler, atomik kalınlıktaki yapıları sayesinde son yıllarda yoğun bilimsel ilgi görmektedir. Özellikle geçiş metali dikalkojenidleri (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs), esnek bant yapıları, yüksek yüzey alanı ve tabakalı yapıları sayesinde nanoelektronik, fotonik ve enerji dönüşüm teknolojilerinde geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Bu malzeme ailesi içerisinde renyum tabanlı bileşikler olan ReS_2 ve ReSe_2 , alışılmış 2H fazlı TMD'lerin aksine bozulmuş 1T fazında kristallenmeleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu yapı düşük simetri ve güçlü yön bağımlılığı (anizotropi) ortaya koymaktadır. Bu malzemeler elektronik taşınım ve optik cevap açısından oldukça farklı özellikler sergilemektedir. Ayrıca ReX_2 bileşikleri, yığın formlarında dahi tek katmanlı benzeri elektronik özelliklerini koruyabilmeleriyle öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada, ReS_2 ve ReSe_2 bileşiklerinin elektriksel iletkenlik, optik absorpsiyon, dielektrik fonksiyonu, bant yapısı ve yapısal kararlılıkları ilk ilke prensiplerine dayalı hesaplamalarla QE aracılığıyla analiz edilmiştir. Kullanılan hesaplamalar DFT çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Hem spin-yörünge etkileşimi (Spin Orbit Coupling-SOC) hem de farklı değişim-korelasyon fonksiyonelleri göz önünde bulundurulmuştur. Elde edilen sonuçlar, ReX_2 bileşiklerinin yön bağımlı taşıyıcı mobilitesi, dar bant aralıkları ve geniş spektral aralıkta ışık soğurma kapasiteleri ile yüksek performanslı fotodedektör, polarizasyon dedektörü ve diğer optoelektronik aygıtlarda kullanılabilme potansiyelini ortaya koymuştur.

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalar, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ilkelerine dayalı olarak Quantum ESPRESSO simülasyon paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşim, Born–Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde ele alınmıştır. Bu yaklaşım, elektronik ve nükleer hareketleri ayırıştırır ve elektronların, çekirdek konumlarındaki değişimlere anında tepki verdiğini varsayar. Kristal yapılarının periyodikliği Bloch teoremi kullanılarak tanımlanmış; bu sayede elektronik dalga fonksiyonları, ters uzayda düzlem dalga tabanı ile genişletilmiştir.

Değişim-korelasyon etkilerini modellemek amacıyla, yapısal optimizasyon ve temel elektronik yapı analizlerinde genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

kapsamında PBE fonksiyoneli kullanılmıştır. Bant aralığı tahminlerinin daha doğru elde edilebilmesi için ise bant yapısı hesaplamalarında HSE06 hibrit fonksiyoneli tercih edilmiştir. Değerlik elektronları ile iyonik çekirdekler arasındaki etkileşimleri tanımlamak üzere Norm Koruyan (Norm Conserving-NC) ve Projektörle Geliştirilmiş Dalga (Projector Augmented-Wave- PAW) yalancı potansiyeller kullanılmıştır.

Tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 yapıları, literatürde bildirilen deneysel kafes parametreleri temel alınarak modellenmiş ve her bir atom üzerindeki toplam kuvvet 10^{-3} Ry/Bohr 'un altına inene kadar tamamen optimize edilmiştir. Enerji yakınsama eşiği ise 10^{-6} Ry olarak belirlenmiştir. Periyodik görüntüler arasındaki etkileşimleri önlemek amacıyla z yönünde 20 Å vakum boşluğu eklenmiştir.

Yapısal gevşeme ve fonon hesaplamaları için $6 \times 6 \times 1$ Monkhorst-Pack k noktası ağı kullanılmıştır. Elektronik ve optik özellik hesaplamaları için ise daha yoğun bir $12 \times 12 \times 1$ k uzayı ağı tercih edilmiştir. Düzlem dalga enerji kesim değeri 60 Ry , yük yoğunluğu kesim değeri ise 600 Ry olarak belirlenmiştir.

Frekansa bağlı dielektrik fonksiyon bileşenleri (ϵ_1 ve ϵ_2), bağımsız parçacık yaklaşımı kapsamında *epsilon.x* modülü kullanılarak hesaplanmış ve x, y ve z kristal yönlerinde değerlendirilmiştir. Bu bileşenlerden yararlanılarak kırılma indisi (n), soğurma katsayısı (α) ve sönüm katsayısı (k) gibi temel optik sabitler standart ifadeler aracılığıyla elde edilmiştir.

Kızılötesi (IR) spektrumları, Γ noktasında DFPT (yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi) yöntemi kullanılarak *ph.x* modülü ile hesaplanmıştır. Her bir temel yön (x, y, z) için IR aktif modlar ve bunların şiddetleri ayrıştırılarak titreşimsel anizotropi analizi yapılmıştır.

Son olarak, tamamen gevşetilmiş yapılar kullanılarak XRD desenleri simüle edilmiş ve elde edilen teorik tepe noktaları, yapısal doğrulama amacıyla deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu hesaplamalar ışığında elde edilen temel parametreler kullanılarak SCAPS-1D simülasyon programı aracılığıyla ReX_2 tabanlı fotodedektör yapılarının optoelektronik performansı modellenmiştir. Elde edilen bulgular, tek katmanlı ReX_2 yapıların ışık soğurma, taşıyıcı ayrıştırma ve spektral duyarlılık açısından yüksek verimlilik göstermektedir. Bu yönüyle çalışma, ReX_2 temelli 2B fotodedektörlerin tasarım ve optimizasyonuna yönelik teorik bir zemin sunmaktadır.

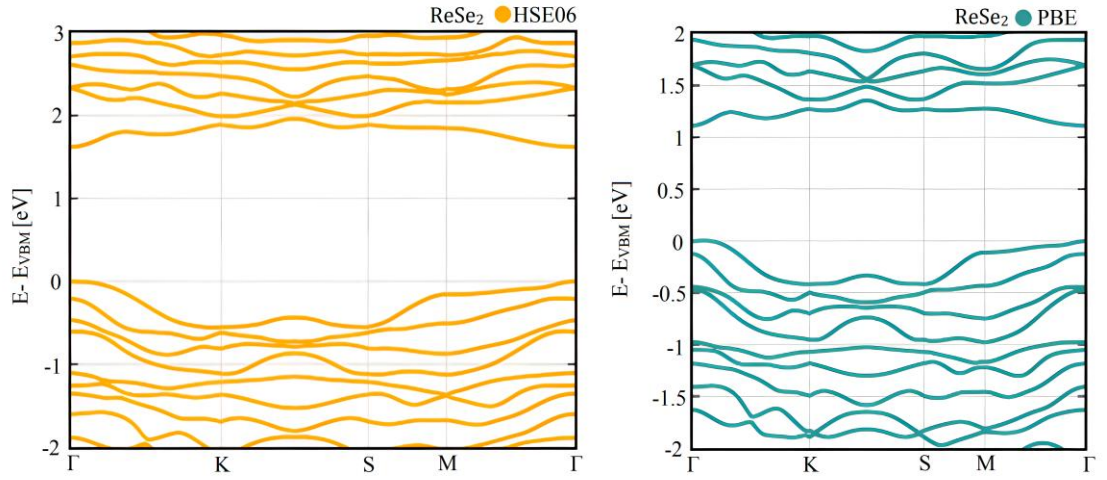
4. 1. ReSe_2 Bant Aralığı Hesaplamaları

Tek katmanlı ReSe_2 'nin elektronik bant yapısı, GGA kapsamındaki PBE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.1'de elde edilen sonuçlar, ReSe_2 'nin doğrudan bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir; hem değerlik bandı maksimumu (Valence Band Maximum-VBM) hem de iletim bandı minimumu (Conduction Band Minimum-CBM), Brillouin bölgesinin Γ noktasında konumlanmaktadır. Vakum seviyesine hizalandığında, PBE yaklaşımı ile 1.123 eV değerinde doğrudan bant aralığı elde edilmiştir. Aynı hesaplamalar SOC etkisi dikkate alınmadan tekrarlandığında bant aralığı 1,246 eV olarak elde edilmiştir. SOC, özellikle Re gibi ağır elementler içeren malzemelerde, değerlik ve iletim bantlarının enerji seviyelerini değiştirerek bant aralığını etkiler. ReSe_2 gibi malzemelerde, SOC etkisiyle değerlik bandı maksimumu yukarı, iletim bandı minimumu ise aşağı kayabilir, bu da bant aralığının daralmasına neden olur.

Tablo 4.1. Tek katmanlı ReSe_2 için hesaplanan ve literatürde bildirilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırması

Yöntem / Çalışma	BantAralığı (eV)	Bant Tipi	Açıklama
Bu çalışma – PBE	1,123	Doğrudan	Γ noktasında, vakum seviyesine hizalanmış
Bu çalışma – HSE06	1,628	Doğrudan	Hibrit fonksiyonel ile
(Zhao et al.,2015), GGA)	1,10	Dolaylı	Γ ile Λ noktaları arasında
(Zhong et al., 2015,) GW_0	1,80	Doğrudan	Kuaziparçacık düzeltmeli GW hesaplaması
(Yang et al.,2014) Deneysel	1,50	–	Optik soğurma başlangıcından tahmin edilmiştir
(Jo et al., 2024) PL	1,33	Doğrudan	Tek katmanlı CVD
(Lam et al., 2023)	1,7	Doğrudan	STS/STM Deneyleri

PBE fonksiyoneli, bant aralığını sistematik olarak düşük tahmin etme eğilimindedir. Bu durum, esas olarak yarı-yerel formülasyonu ve değişim-korelasyon potansiyelinde türev süreksizliğinin bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Bu yapısal sınırlamayı aşmak amacıyla, hesaplamalar HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi HSE06 hesaplamaları da Γ noktasında konumlanan doğrudan bir bant aralığını doğrulamış ve bant aralığı 1,628 eV olarak hesaplanmıştır.

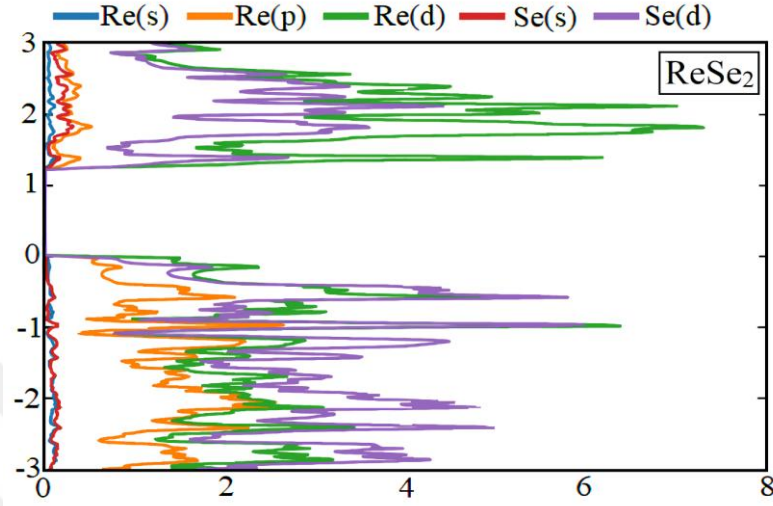


Şekil 4.1. Tek katmanlı ReSe₂'nin PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan bant aralığı

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi bu çalışmada HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan 1,628 eV’lik bant aralığı, deneysel tahminlerle (1,50 eV) geleneksel GGA ve GW düzeyindeki yöntemlerle elde edilen değerlere kıyasla daha yüksek uyum göstermektedir. Bu bulgu, ReSe₂’nin elektronik yapısının daha gerçekçi ve deneysel verilerle tutarlı bir şekilde tanımlandığını ortaya koymuştur. Küçük farklılıklar ise metodolojik ve fiziksel etkenlere dayandırılabilir. SCAN meta-GGA + BSE veya HSE06 +BSE gibi yaklaşımlarla ilerideki çalışmalarda bu küçük farklılıklar giderilebilir. Bu malzemelerin bant yapılarının anlaşılması, gelecekte anizotropik 2B optoelektronik uygulamalar açısından kritik önem taşımaktadır.

Yansıtılmış durum yoğunluğu (Projected Density of States-PDOS) analizleri, değerlik bandının büyük oranda Se atomlarının *p*-orbitalleri, iletim bandının ise Re atomlarının *d*-orbitalleri tarafından domine edildiğini ortaya koymuştur. Bu analiz, elektron geçişlerinin ve optik özelliklerin anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir.

Projwfc.x komutu ile gerçekleştirilen yansıtılmış durum yoğunluğu (Projected Density of States-PDOS) analizi sonucu *pdos.out* dosyasından elde edilen veriler Şekil 4.2'deki gibidir.



Şekil 4.2. Tek katmanlı ReSe₂'nin PDOS eğrisi

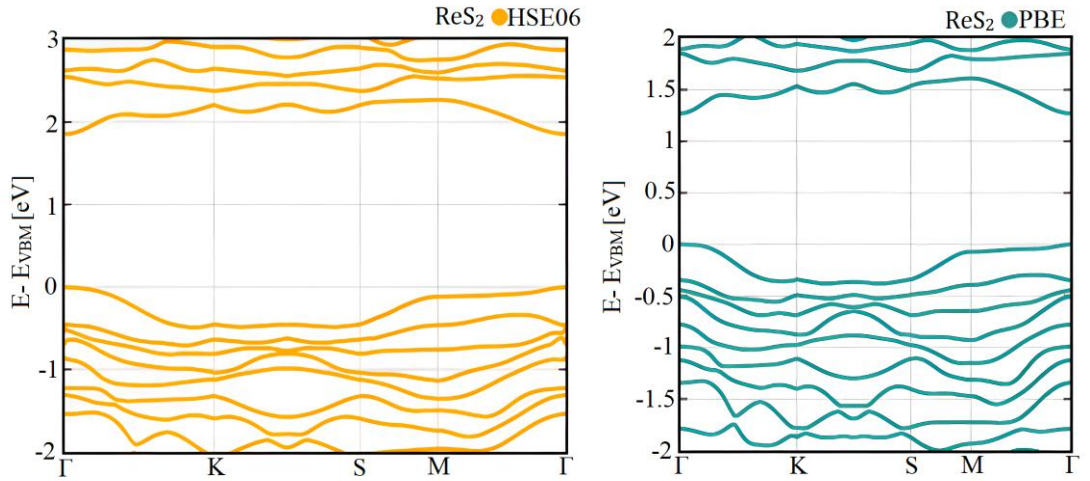
Yapı optimizasyonu ve SCF hesaplamaları için kullanılan *scf.in* giriş dosyasında sistem parametreleri, düzlem dalga kesim enerjisi (*ecutwfc*, *ecutrho*), *k*-noktası örgüsü (*K_POINTS*) ve pseudopotansiyel bilgileri tanımlanmıştır. Ardından yapılan *bands.in* hesaplaması ile bant yapısı çıkarılmıştır. Bands.out dosyasından elde edilen enerji seviyeleri Şekil 4.1'de verilmiştir.

Bu bölümde, tek katmanlı ReSe₂ malzemesinin elektronik bant yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde Quantum ESPRESSO (QE) yazılımı kullanılarak detaylı biçimde analiz edilmiştir. Hesaplamalarda PBE ve HSE06 fonksiyonelleri tercih edilmiş, ayrıca spin-yörünge etkileşiminin (Spin Orbit Coupling-SOC) sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen bant yapıları ve projeksiyonlu yoğunluk durumu (Projected Density of States-PDOS) analizleri ışığında, ReSe₂ malzemesinin yarı iletken doğası ve optoelektronik uygulamalara uygunluğu değerlendirilmiştir.

4. 2. ReS₂ Bant Aralığı Hesaplamaları

Tek katmanlı ReS₂'nin elektronik bant yapısı, GGA kapsamındaki PBE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3'de elde edilen sonuçlar, ReS₂'nin doğrudan bant aralığına sahip olduğunu göstermekte olup, hem değerlik bandı maksimumu (Valence Band Maximum-VBM) hem de iletim bandı minimumu (Conduction Band Minimum-CBM), Brillouin bölgesinin Γ noktasında konumlanmaktadır. Vakum seviyesine hizalandığında, PBE yaklaşımı ile hesaplanan bant aralığı 1,278 eV olarak bulunmuştur. Aynı hesaplama, spin-yörünge etkileşimi (Spin Orbit Coupling-SOC) dahil edilmeden tekrarlandığında bant aralığının 1,427 eV'ye çıktığı görülmüştür.

Literatürde de bildirildiği gibi, Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli, yarı-yerel doğası ve değişim–korelasyon potansiyelinde türev süreksizliğinin bulunmaması nedeniyle bant aralığını genellikle düşük tahmin etme eğilimindedir (Komsa and Krashennnikov, 2012). Şekil 4.3'de gösterildiği üzere, HSE06 ile elde edilen sonuçlar da Γ noktasında konumlanan doğrudan bir bant aralığını doğrulamış ve bant aralığı 1,846 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 4.3. Tek katmanlı ReS₂'nin PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan bant aralığı

Tablo 2'de edilen sonuçlar ile literatürde yer alan teorik ve deneysel bulgular karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Tablo 4.2. Tek katmanlı ReS₂ için hesaplanan ve literatürde bildirilen bant aralığı değerlerinin karşılaştırması

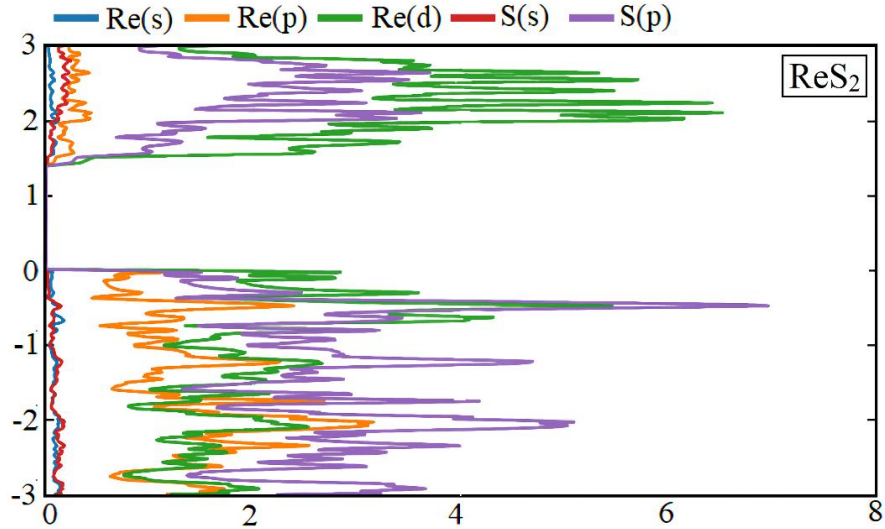
Yöntem / Çalışma	Bant Aralığı (eV)	Bant Tipi	Açıklama
Bu çalışma – PBE	1,278	Doğrudan	Γ noktasında; vakum seviyesine hizalanmış
Bu çalışma – HSE06	1,846	Doğrudan	Hibrit fonksiyonel; artırılmış doğruluk
(Zhong et al., 2015), GW ₀	1,85	Doğrudan	Kuaziparçacık düzeltmeli GW hesaplaması
(Zhou et al., 2021), PL	1,46 – 1,57	Doğrudan	Yığılma düzenine bağlı fotoluminesans tepe noktaları
(Ojo et al., 2025), PL	1,43	Doğrudan	CVD ile sentezlenmiş tek katmanlı ReS ₂ örnekleri
(Gehlmann et al., 2017), GW ₀	1,85	Doğrudan	k-uzayı (momentum uzayı) fotoemiyon mikroskopisi ile GW ₀
(Oliva et al., 2019), HSE06	1,42	Doğrudan	Eksiton bağlanma enerjisini içeren Hibrit Fonksiyonel
(Arora et al., 2017), PL	1,50	Doğrudan	Kutuplaşmaya duyarlı optik geçirgenlik ve fotoluminesans spektroskopisi

Tek katmanlı ReS₂, diğer TMDC’lerin aksine, tabaka sayısından nispeten bağımsız bir doğrudan bant aralığına sahiptir. Hem yığın (bulk) hem de tek tabaka ReS₂ yaklaşık 1,5 eV enerji değerinde bant aralığı sergiler. 2019’da yayımlanan bir çalışmada (Oliva et al.), fotoreflektans spektroskopisi ile ReS₂ için en güçlü optik geçiş 1,50 eV civarında ölçülmüştür. Benzer şekilde, düşük sıcaklıkta yapılan fotoluminesans (PL) ve soğurma ölçümleri ReS₂ tek tabakada yaklaşık 1,46–1,50 eV mertebesinde güçlü eksitonik tepe enerjileri vermektedir. Bu değer yığındaki eksiton enerjisine çok yakın olması, ReS₂’de zayıf tabakalar arası etkileşim sonucunda bant aralığının kalınlıktan neredeyse bağımsız kaldığını gösterir. Arora ve arkadaşlarının çalışmalarında da yığın kristalden tek katmana geçerken optik bant aralığının 1,37 eV’den 1,50 eV’ye kaydığı rapor edilmiştir. ReS₂’nin doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken olduğu, açılal çözünürlüklü fotoemiyon (ARPES) ölçümleriyle de desteklenmiştir. 2017 tarihli bir ARPES çalışması ReS₂’nin valans bandının tepesini ve iletim bandı tabanını aynı k-uzayı bölgesinde (Z noktası civarı) bularak tek tabakanın doğrudan bant aralıklı olduğunu doğrulamıştır. Tüm bu deneysel bulgular, tek katmanlı ReS₂ oda sıcaklığında yaklaşık 1,5 eV civarında optik bir bant aralığına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

DFT tabanlı hesaplamalar, deneysel verilerle uyumlu olarak ReS₂ tek tabakasının bant aralığının doğrudan karakterde olduğunu öngörmektedir. Öngörülen bant aralığı

büyüklüğü kullanılan yöntemeye duyarlıdır. Yaygın kullanılan PBE fonksiyoneli, delokalizasyon hatası nedeniyle bant aralığını önemli ölçüde düşük tahmin eder. HSE06 fonksiyoneli ise bant aralığını yükselterek gerçeğe yaklaştırır.

Bu tez çalışmasında ReS_2 için kullanılan HSE06 fonksiyoneli bant aralığını beklenenden daha yüksek tahmin etmiştir. Hibrit fonksiyoneller elektron–delik etkileşimini (eksitonları) içermez; bu nedenle hesaplanan kuasi-parçacık boşluğu, optik eksiton enerjisinden büyük olabilir. Sonraki çalışmalarda Hibrit Fonksiyonellere Bethe-Salpeter denklem (BSE) ile eksiton etkisi eklenerek deneysel sonuçlarla birebir örtüşen bant aralıkları hesaplanabilir.

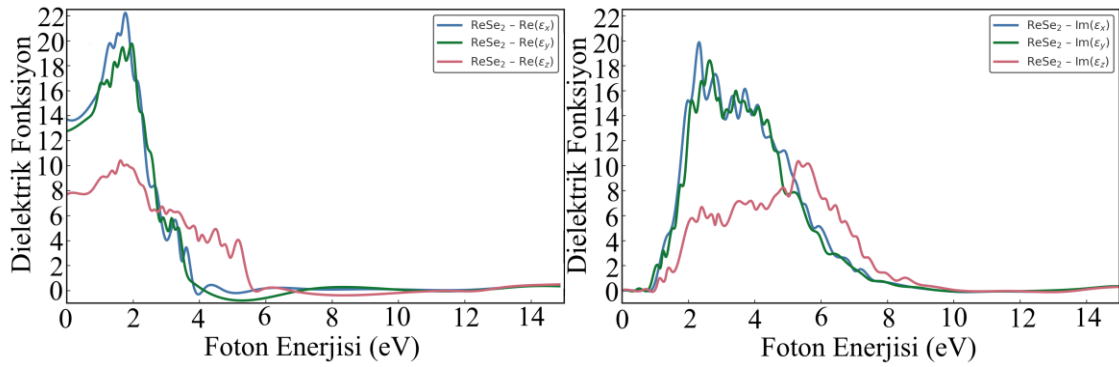


Şekil 4.4. Tek katmanlı ReS_2 'nin PDOS eğrisi

Bant yapısına katkıda bulunan atomik orbitallerin anlaşılabilmesi için yapılan projeksiyonlu yoğunluk durumu (Projected Density of States-PDOS) incelendiğinde iletim bandı ağırlıklı olarak Re atomlarının d-orbitalleri tarafından şekillenmiştir. Valans bandı ise Se atomlarının p-orbitalleri tarafından domine edilmiştir. Ayrıca, $\text{Re}(p)$ ve $\text{Se}(p)$ orbitallerinin valans bandı kenarındaki katkısı da dikkat çekmektedir. Bu durum, taşıyıcıların karakteri ile ilgili önemli bilgiler sunmakta ve ReS_2 'nin optoelektronik uygulamalardaki potansiyelini desteklemektedir.

4. 3. Tek Katmanlı ReSe₂ Dielektrik Fonksiyonun Analizi

Bu bölümde, tek katmanlı ReSe₂ 'nin yönelime bağlı (anizotropik) dielektrik özellikleri, Quantum ESPRESSO yazılımı kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, foton enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonun gerçek ($Re(\epsilon)$) ve hayali ($Im(\epsilon)$) bileşenlerini x, y ve z yönleri için ayrı ayrı analiz etme imkânı sağlamıştır. Dielektrik fonksiyon, bir malzemenin harici elektrik alanlara karşı gösterdiği kutuplanma tepkisini temsil ederken, $Im(\epsilon)$ bileşeni özellikle optik soğurma ve geçişlerin analizinde kullanılmaktadır.



Şekil 4.5 Tek katmanlı ReSe₂'nin kristal yönleri boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun (ϵ) gerçek ve sanal bileşenleri

Hesaplamalar sonucunda elde edilen statik dielektrik sabitleri (ϵ_0) x yönü için 13,62 y yönü için 13,04 ve z yönü için 7,65 olarak bulunmuştur. (Şekil 4.5) Bu değerler, ReSe₂'nin güçlü bir şekilde anizotropik bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle x ve y yönlerinde yüksek kutuplanabilirlik sergileyen malzeme, z yönünde yani katmanlar arası yönde daha düşük bir dielektrik yanıt vermektedir. Bu davranış, ReSe₂'nin tipik tabakalı yapısından kaynaklanmaktadır. Sistem yanıtının sadece yöne bağımlı değil, aynı zamanda yapısal simetriye de bağlı olduğunu göstermektedir.

Enerjiye bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri incelendiğinde, $Re(\epsilon)$ bileşeni tüm yönlerde düşük enerjide yüksek değerle başlamakta ve artan foton enerjisiyle birlikte azalmaktadır. $Im(\epsilon)$ bileşeni ise özellikle x ve y yönlerinde 2–6 eV aralığında belirgin tepe noktaları sergilemiştir. Bu durum optik geçişlerin ve foton soğurmanın en yoğun olduğu enerji aralığını göstermiştir. Z yönünde ise bu tepe daha düşük şiddette olup, soğurma potansiyelinin daha zayıf olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi gerçek kısım olan ε_1 , yönlere bağlı olarak farklı tepe değerleri bulunmuştur. X yönünde 21,67 (1,71 eV'de), y yönünde 19,39 (1,71 eV'de) ve z yönünde ise 10,42 (1,62 eV'de) olarak hesaplanmıştır. Ortalama ε_1 değerleri sırasıyla x, y ve z yönleri için 7,84, 8,94 ve 5,36 olarak hesaplanmıştır. Bu durum malzemenin düzlem içi baskın kutuplanabilirliğini doğrulamaktadır. Benzer şekilde, optik soğurmayı belirleyen sanal bileşen ε_2 x yönü için 2,38 eV'de 19,14, y yönü için 2,56 eV'de 17,74 ve z yönü için 2,44 eV'de 12,51 ile maksimum değerlerine ulaşmıştır. Farklı kristal doğrultularındaki ortalama değerler de bu farklılığı yansıtmakta olup, z yönündeki soğurmanın düzlem içi yönlere oranla daha zayıf olduğu gözlemlenmiştir.

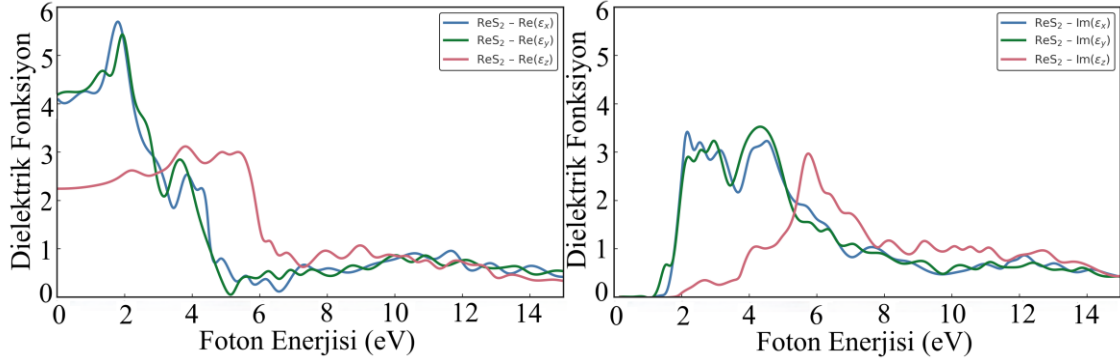
Bu çalışmada elde edilen dielektrik fonksiyon bileşenlerinin (ε_1 ve ε_2) kristal doğrultusuna bağımlılığı, literatürdeki teorik ve deneysel bulgularla uyum içerisinde. Tek katmanlı ReSe₂'de belirgin bir optik anizotropi gözlemlenmiş olup bozulmuş 1T kafes yapısına bağlı olarak kristalografik eksenler boyunca ε_1 ve ε_2 değerlerinde ortaya çıkan farklılıklarla doğrulanmıştır (Echeverry and Gerber., 2018). Görüntüleme spektroskopik elipsometri gibi deneysel tekniklerle yapılan çalışmalarda, düzlem içi dielektrik tepkimenin daha güçlü olduğunu ve z yönündeki bileşenlerin daha zayıf kaldığını göstermiştir. Bu bulgular, bu çalışmada sunulan tepe değerleriyle örtüşmektedir (Wang et al., 2024).

Ayrıca, malzemenin çift eksenli koşullar altında sergilediği güçlü çift kırılma (birefringence) ve yüksek kırılma indisi, bu çalışmada yönlere göre çözülmüş optik sabitlerin geçerliliğini desteklemektedir. GW-BSE (kuaziparçacık-bağıntılı elektron-delik) analizleri de güçlü düzlem içi optik geçişleri ve sınırlı düzlem dışı etkinliği doğrulayarak ReSe₂'nin katmanlı anizotropik yapısını ön plana çıkarmaktadır (Zhong et al., 2015). Bu bulgular yön bağımlı hesaplamalarımızın güvenilirliğini güçlendirmekte ve ReSe₂'nin belirgin katmanlı anizotropisini vurgulamaktadır.

4.4. Tek Katmanlı ReS₂ İçin Dielektrik Fonksiyon Analizi

Tek katmanlı ReS₂ için yapılan DFT hesaplamalarında, dielektrik fonksiyonun Gerçek ($Re(\varepsilon)$) ve Sanal ($Im(\varepsilon)$) bileşenleri 0-15 eV enerji aralığında hesaplanmıştır.

Şekil 4,6’da verilen hesaplamalar sonucunda elde edilen statik dielektrik sabitleri (ϵ_0) x yönünde 4,1, y yönünde 4,2 ve z yönünde 2,2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. Tek katmanlı ReS₂’nin kristal yönleri boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun (ϵ) gerçek ve sanal bileşenleri

$Re(\epsilon_x)$ fonksiyonu 2,2 eV civarında 5,6 değerine ulaşarak maksimumunu göstermektedir. $Im(\epsilon_x)$ ise 2,7 eV’de 3,4 seviyesine çıkarak bu enerji aralığında belirgin bir optik geçiş olduğunu göstermektedir. 5 eV sonrasında $Im(\epsilon_x)$ ’in düşüşe geçtiği, 10 eV üzerinde ise 1’in altına indiği gözlemlenmiştir. $Re(\epsilon_y)$ eğrisi 0 eV’de yaklaşık 4,2 değerindedir ve 2,3 eV civarında 5,5 ile maksimuma ulaşmaktadır. $Im(\epsilon_y)$ eğrisi ise 2 - 4 eV’de tepe değerine bu yönün görünür ışık aralığında yoğun bir soğurma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. $Re(\epsilon_z)$, 0 eV civarında 2,2 olarak belirlenmiş ve maksimum 3,1 değerine 4,2 eV civarında ulaşmıştır. $Im(\epsilon_z)$ ise 6 eV civarında 3 ile maksimuma ulaşmıştır. Katmanlar arası doğrultu olan z ekseninde düşük optik tepki, ReS₂’nin 2B doğasına uygun olarak x-y katman düzleminde optiksel olarak daha aktif olduğunu doğrulamaktadır.

Bu çalışmada tek katmanlı ReS₂ için hesaplanan kristal doğrultusuna bağlı optik sabitler, önceki araştırmalarla uyumludur. Nano-optik görüntüleme ve dalga kılavuzu modu analizleri, optik geçişlerin ağırlıklı olarak x-y düzleminde gerçekleştiğini doğrulamıştır (Mooshammer et al., 2022). Ayrıca, polarizasyon çözünürlüklü fotoluminesans ve yansıma ölçümleri de bu anizotropik davranışı desteklemiştir (Aslan et al., 2016). Bu bulgular, bu çalışmada elde edilen kristal doğrultusuna bağlı ϵ_1 ve ϵ_2 değerlerinin güvenilirliğini pekiştirmekte ve ReS₂’nin anizotropik optik doğasını doğrulamaktadır. Sonuçlar güçlü bir düzlem içi (in-plane) anizotropi ve oldukça zayıf bir düzlem dışı (out-of-plane) yanıt ortaya koymuştur.

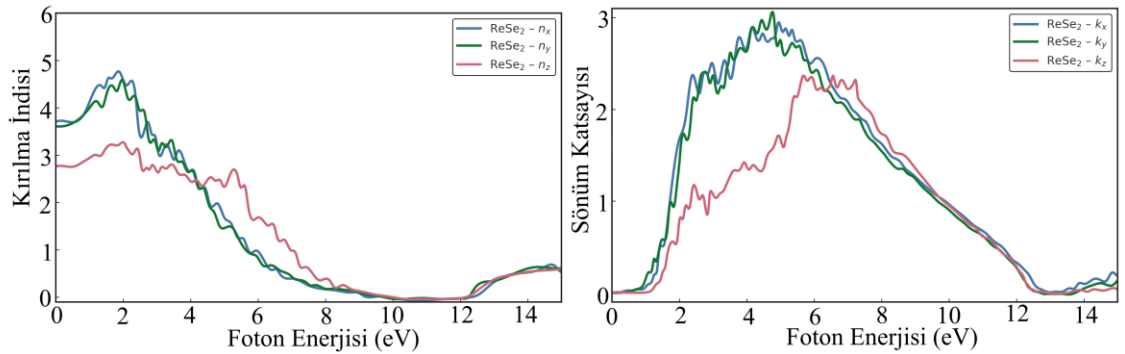
Zhang ve ark. ise ReS₂'nin spektral kırılma indisi verilerini kullanarak, katman düzleminde daha yüksek optik soğurma ve kırılma özelliklerine sahip olduğunu, z yönünde ise bu özelliklerin belirgin biçimde bastırıldığını göstermiştir. Bu bulgular, DFT hesaplamalarının yönel tepkileri ve enerjiye bağımlı optik geçişleri de doğru biçimde yansıttığını göstermektedir. (Zhang et al., 2017).

4.5. ReX₂ (X: S, Se) Yapılarının Kristal Doğrultusuna Bağlı Kırılma İndisi (n) ve Sönüm Katsayısı (k) Analizi

Bu çalışmada, tek katmanlı ReSe₂ ve ReS₂ malzemelerinin kristal doğrultusuna bağlı kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k), 0 – 15 eV enerji aralığında hesaplanan dielektrik fonksiyon bileşenlerinden türetilerek analiz edilmiştir. Optik parametreler her bir kristalografik yön (x, y, z) için ayrı ayrı elde edilmiştir. Elde edilen bulgular, ReX₂ (X = S, Se) yapılarında özellikle düzlem içi (in-plane) ve düzlem dışı (out-of-plane) yönler arasında belirgin bir optik anizotropi olduğunu ortaya koymaktadır.

4.5.1. ReSe₂ (Renyum Diselenid)

ReSe₂ malzemesinin kırılma indisi (n) değerleri, foton enerjisi spektrumu boyunca x, y ve z yönleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Kırılma indisi, malzemenin ışık geçirgenliği üzerindeki etkisini belirleyen temel optik parametrelerden biridir. Yüksek kırılma indisleri, malzemenin güçlü bir optik tepki verdiğini gösterir.



Şekil 4.7. Tek katmanlı ReSe₂'nin kristalografik yönler boyunca hesaplanan kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k).

Hesaplamalar sonucunda, x ve y yönlerinde kırılma indisi n 'in 1,5 – 2,5 eV aralığında değerleri 4,2 – 4,8 arasında değişmektedir. Z yönünde ise 3 civarındadır. Bu da ReSe₂'nin optik anizotropi gösterdiğini kanıtlar niteliktedir. Bu fark, ReSe₂'nin tabakalı yapısından kaynaklanmaktadır.

Enerji arttıkça, kırılma indisi değerlerinin tüm yönlerde azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma, malzemenin yüksek enerjili fotonlara karşı optik geçirgenliğinin arttığını ve kırılma etkisinin azaldığını gösterir. Bu davranış tipik olarak tüm yarı iletken malzemelerde gözlemlenir. ReSe₂'nin elektronik geçiş özelliklerinin de enerjiye duyarlı olduğunu doğrulanmıştır.

ReSe₂ malzemesi için hesaplanan sönüm katsayısı (imaginary refractive index, k) değerleri foton enerjisi (eV) ile ilişkilendirilerek üç kristal yönü (x, y, z) boyunca sunulmuştur. Bu parametre, malzemenin ışığı hangi oranlarda soğurduğunu ve fotonlarla etkileşim gücünü doğrudan yansıtır. Sönüm katsayısı, malzemenin elektromanyetik dalgalarla (özellikle görünür ve UV spektrumdaki fotonlarla) etkileşimini belirler ve doğrudan optik kayıplarla ilişkilidir.

Verilere göre, x ve y yönlerinde sönüm katsayısı değerleri oldukça benzerdir ve özellikle 2 – 4 eV enerji aralığında güçlü bir yükseliş göstermektedir. Tek katmanlı ReSe₂'nin DFT ile hesaplanan sönüm katsayısı (k) profilleri, k_x ve k_y için 5-6 eV aralığında 2,7–3,1, k_z için ise 6-6,5 eV'de 2,3 değerlerinde belirgin maksimumlar göstermiştir.

Görüntüleme spektroskopik elipsometri analizleri, düzlem içi yönlerde (x ve y) önemli ölçüde yüksek n ve k değerleri gösterirken, düzlem dışı (z) yönde belirgin şekilde daha düşük değerler ortaya koymuştur (Wang et al., 2024). Ayrıca, ReSe₂ için yakın kızılötesi spektral bölgede 5'e ulaşan rekor düzeyde kırılma indisi malzemenin belirgin çift eksenli (biaxial) optik anizotropisine atfedilebilir. Bu bulgular, ilk ilke hesaplamalarımızla ortaya koyulan kristal doğrultusuna bağlı optik farklılıkları güçlü bir şekilde desteklemektedir. Zhong ve arkadaşları, GW-BSE analizi yoluyla ReSe₂'nin özellikle optik sabitlerinde olmak üzere güçlü düzlemsel anizotropi gösterdiğini

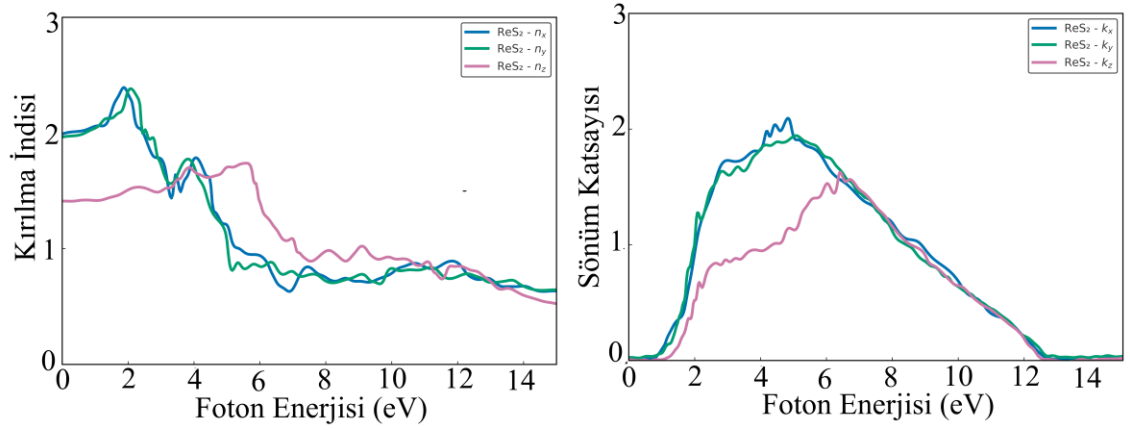
doğrulamıştır (Zhong et al., 2015). Bu bulgular, many-body (Bethe–Salpeter Denklemi) BSE hesaplamalarıyla elde edilen UV bölgesindeki belirgin eksitonik piklerin enerji ve genlik aralıklarıyla uyumludur.

4.5.2. ReS₂ (Renyum Disülfür)

X yönü için hesaplanan kırılma indisi (n_x), yaklaşık 2,3 eV civarında 2,5 değerine ulaşarak maksimum göstermiştir. Bu tepe, görünür ışığın mavi-yeşil bölgesine karşılık gelmekte olup optik yoğunluğun bu bölgede arttığını göstermektedir. Enerji arttıkça n_x değeri düşüş göstermekte ve 6 eV’ten sonra 1’in altına inmektedir. Y yönü, n_x ile benzer şekilde 2,3 eV civarında ulaştığı maksimum değeri yaklaşık 2,3 olarak gözlemlenmiştir. Z yönü, yönel farklılığın en belirgin hissedildiği eksenidir. Düşük enerji seviyelerinde 1,41 olan kırılma indisi yaklaşık 4,5 eV civarında 1,75 seviyelerine ulaştada, bu değer x ve y yönlerine kıyasla daha düşüktür.

Şekil 4.8’de gösterilen ve DFT yardımıyla hesaplanmış sönüm katsayısı (k) profilleri, k_x ve k_y için 4-6 eV aralığında sırasıyla 2,06 ve 1,94, k_z için ise 6,4 eV’de 1,67 değerlerine ulaşmıştır.

Bu çalışmada tek katmanlı ReS₂ için elde edilen kristal doğrultusuna bağlı kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri, önceki deneysel ve teorik araştırmalarla güçlü bir şekilde desteklenmektedir. Spektroskopik elipsometri ölçümleri, ReS₂’nin anizotropik optik davranışını doğrulamış; düzlem içi yönlerde daha yüksek n ve k değerleri, düzlem dışı (z) eksen boyunca ise belirgin şekilde daha düşük değerler rapor edilmiştir (Wang et al., 2024). Benzer şekilde, GW-BSE formülasyonuna dayalı birinci ilke hesaplamaları da düzlem içi yönlerde güçlü optik geçişler ve dik yönde zayıflatılmış yanıt olduğunu ortaya koyarak, ReS₂’deki optik sabitlerin kristal doğrultusuna göre farklılıkları vurgulamıştır (Deilmann, 2024). Bu bulgular, elde edilen sonuçların güvenilirliğini pekiştirmekte ve malzemenin optik anizotropisini bir kez daha doğrulamaktadır.



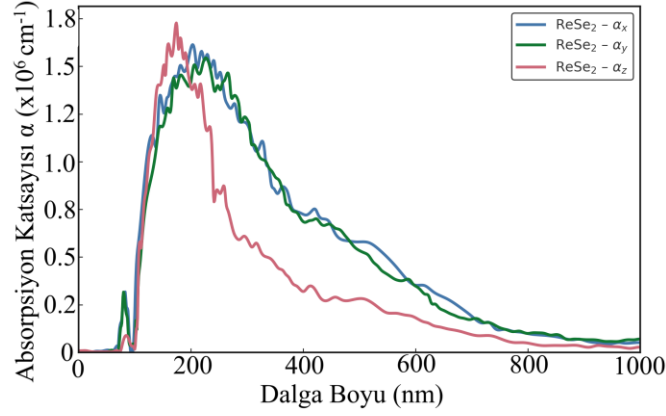
Şekil 4.8. Tek katmanlı ReS₂'nin kristalografik yönler boyunca hesaplanan kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k).

4.6. ReX₂ (X: S, Se) Yapılarının Absorpsiyon Katsayısı (α) Analizi

4.6.1. ReSe₂ (Renyum Diselenid)

Quantum ESPRESSO ile analiz edilen tek katmanlı ReSe₂ malzemesinin 0–1000 nm aralığındaki absorpsiyon katsayısı (α) değerleri, kristal yapısının x, y ve z yönelimleri Şekil 4.9’da ayrı ayrı gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ReSe₂'nin anizotropik yapısına işaret eder niteliktedir. Özellikle x ve y yönlerinde z yönüne göre daha yüksek absorpsiyon değerleri gözlemlenmiştir. Bu durum, ReSe₂'nin katmanlı ve doğrusal olmayan kristal yapısının bir sonucu olarak yön bağımlı optik geçişlere sahip olduğunu göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar, ReSe₂'nin katmanlı ve bozulmuş 1T kristal yapısıyla uyumlu olarak belirgin şekilde anizotropik bir soğurma davranışı sergilediğini göstermektedir. Şekil 4.9’da sunulan α spektrumları, soğurma katsayısının tepe değerlerinin 10^6 cm^{-1} mertebesinde olduğunu ortaya koymaktadır. Görünür ve yakın kızılötesi spektral bölgelerde $\alpha_x > \alpha_y > \alpha_z$ sıralaması korunmaktadır. Bu sonuçlar, özellikle polarizasyon duyarlı optoelektronik uygulamalar açısından önem taşımaktadır; çünkü düzlem içi yönlerdeki soğurma, düzlem dışı eksene kıyasla belirgin şekilde daha yüksektir. Yönler arasındaki büyüklük farkı ve tepe konumlarındaki belirgin ayrışma, ReSe₂ gibi malzemeler için tam-yönlü analizlerin gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

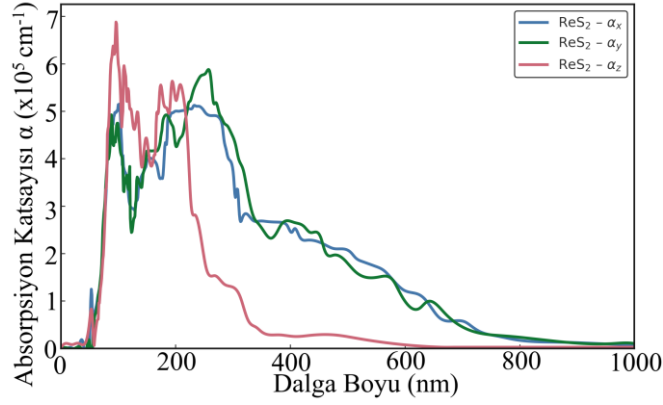


Şekil 4.9. Tek katmanlı ReSe₂ için hesaplanan soğurma katsayısı (α)

Mao ve arkadaşları ultra ince ReSe₂'nin 400–1000 nm aralığında geniş spektrumlu doğrusal olmayan soğurma sergilediğini ve güçlü bir optik sınırlama davranışı gösterdiğini bildirmiştir (Mao et al., 2023). CVD yöntemiyle sentezlenen ReSe₂ tabakalarında doyurulabilir soğurma (saturable absorption) gözlemlenmiş ve maksimum soğurma katsayısının 10^5 cm^{-1} 'i aştığını raporlanmıştır (Liu et al., 2019). Bu durum hesaplanan parametrelerle tutarlıdır.

4.6.2. ReS₂ (Renyum Disülfür)

Şekil 4.10'da gösterilen, ReS₂'nin soğurma katsayısı (α), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak x, y ve z kristalografik yönleri boyunca değerlendirilmiştir. x yönünde, α değeri 100-230 nm aralığında artış göstererek yaklaşık $5,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ seviyesine ulaşmaktadır. Görünür bölge genelinde ise ortalama değeri yaklaşık $2,61 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. y yönü, en yüksek soğurma performansını sergileyerek 250-300 nm aralığında $6,1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ seviyesine ulaşmaktadır. Görünür bölgede de istikrarlı bir soğurma eğilimi göstermektedir. Bu yönde ortalama α_y değeri $2,85 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık, z yönü sınırlı optik aktivite sergilemekte olup yalnızca 160–200 nm UV bölgesinde kayda değer bir soğurma göstermektedir ($\alpha_z \approx 6,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Görünür bölge boyunca ise α_z değeri belirgin şekilde düşüktür.

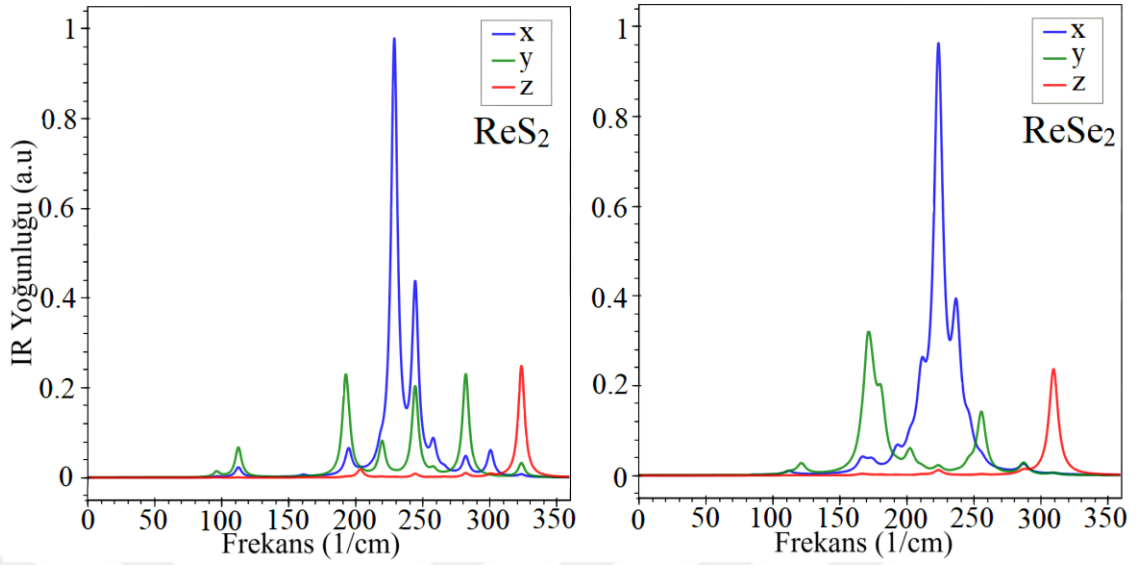


Şekil 4.10. Tek katmanlı ReS₂ için hesaplanan soğurma katsayısı (α)

CVD ile büyütülmüş tek katmanlı ve yığın ReS₂ yapılarında doyurulabilir (saturable) ve anizotropik bir soğurma davranışı gözlemlenmiştir. Soğurma katsayısının, kullanılan polarizasyon yönü ve ölçüm koşullarına bağlı olarak $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ aralığına ulaştığı bildirilmiştir (Liu et al., 2019; Meng et al., 2018). Geçici soğurma (transient absorption) ölçümleri, maksimum soğurmanın gelen ışığın Re atom zincirleri boyunca polarize edildiği durumda gerçekleştiğini doğrulamış ve bu durum kristalografik yönelimin optik yanıt üzerindeki rolünü vurgulamıştır (Cui et al., 2015). Ayrıca, doyurulabilir soğurma gibi doğrusal olmayan optik süreçlerin de belirgin bir yön bağımlılığı sergilediği gösterilmiştir (Chenet et al., 2015). Bu durum ReS₂'nin optik anizotropiye sahip olduğunu desteklemektedir. Literatürdeki bu gözlemler, mevcut hesaplamaların güvenilirliğini desteklemekte ve ReS₂'nin polarizasyon duyarlı optoelektronik uygulamalarda kullanım potansiyelini öne çıkarmaktadır.

4.7. IR Spektrumu Analizi

Tek katmanlı ReSe₂ ve ReS₂, düşük simetriye sahip 1T fazlı geçiş metali dikalkojenitleridir. Hem Raman hem de IR (kızılötesi) aktif titreşim modları sergilemektedir. Bu çalışmada, Quantum ESPRESSO kullanılarak DFT tabanlı fonon hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve her iki malzemenin IR spektrumları x , y ve z kristalografik yönleri boyunca analiz edilmiştir.



Şekil 4.11. Tek katmanlı ReX_2 (X:S, Se) için simüle edilmiş IR spektrumu

Hesaplamalar sonucunda elde edilen IR spektrumunda, $50\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında çok sayıda belirgin pik gözlemlenmiştir. Spektrumun genel yapısına bakıldığında en güçlü IR yoğunluğunun x yönünde olduğu görülmektedir.

Özellikle 243 cm^{-1} civarındaki pik hem frekans hem de yoğunluk bakımından baskındır ve normalize IR yoğunluğu yaklaşık 1 birimdir. Bu mod, Re–S bağlarının düzlem içi (in-plane) esneme hareketlerinden kaynaklanmakta olup, ReS_2 'nin yapısal titreşim parmak izi olarak kabul edilmektedir. Bu frekans bölgesi, literatürde de birçok çalışmada ReS_2 'nin baskın IR aktif modlarının bulunduğu aralık olarak tanımlanmıştır.

$210\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ Frekans aralığında birden fazla IR aktif mod tespit edilmiştir. Bu modlar, ReS_2 'nin yapısındaki Re atomlarının düzlem içindeki asimetrik kayma ve esneme hareketlerine karşılık gelmektedir. Daha düşük frekanslarda, $133\text{--}157\text{ cm}^{-1}$ aralığında da IR aktif modlar bulunmakta, ancak bunlar daha düşük yoğunlukludur. Yüksek frekans bölgesinde ($275\text{--}290\text{ cm}^{-1}$) ise daha zayıf modlara rastlanmakta, bu da ReS_2 'nin IR yanıtının belirli bir spektral aralıkta yoğunlaştığını göstermektedir.

Y yönü boyunca yönel IR yoğunluğu 0,4 birim düzeylerine kadar çıkmakta ve $190\text{--}290\text{ cm}^{-1}$ civarındaki modlar y yönünde de IR aktif olmaktadır. Bu eksenindeki IR modlar, Re atomlarının y doğrultusundaki simetrik olmayan titreşimlerinden

kaynaklanmaktadır. Bu durum, ReS₂'nin iki düzlem içi yönünde de IR aktif modlara sahip olduğunu ve bu özellik sayesinde polarizasyon seçici IR uygulamalarda avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

ReS₂ z yönünde yalnızca 290–320 cm^{-1} aralığında belirgin IR pikleri göstermektedir. Bu modlar, Re–S bağlarının z eksenı boyunca esnemesinden ve katmanlar arası titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu modların IR yoğunluğu 0,3 birim civarında olup, diğer yönlerı göre oldukça sınırlı kalmaktadır. Bu bulgular, ReS₂'nin katmanlar arası yönde (out-of-plane) optiksel olarak daha düşük etkileşim sunduğunu göstermektedir.

ReSe₂ için hesaplanan IR spektrumu incelendiğinde, piklerin 100–310 cm^{-1} arasında yoğunlaştığı görülmektedir. Verilere göre, belirgin IR aktif pikler 111 cm^{-1} , 121 cm^{-1} , 166 cm^{-1} , 170 cm^{-1} , 174 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , 192 cm^{-1} , 202 cm^{-1} , 210 cm^{-1} , 223 cm^{-1} , 236 cm^{-1} , 246 cm^{-1} , 255 cm^{-1} , 286 cm^{-1} ve 309 cm^{-1} frekansları nda gözlemlenmiştir. Bu frekanslardaki IR yoğunlukları, atomların kristal yapı içindeki titreşim modlarını ve bu modların IR ışıınımlı ile etkileşimini temsil etmektedir.

223 cm^{-1} frekansında elde edilen pik, en yüksek IR yoğunluğa sahip bölge olarak öne çıkmaktadır. Bu bölge, literatürde de sıklıkla ReSe₂'nin karakteristik düzlem içi (in-plane) Re–Se titreşim modlarına karşılık gelen en baskın IR aktif mod olarak rapor edilmiştir. Bu mod, Re atomlarının düzlem içi hareketleriyle Se atomlarının titreşimlerinin birleşimi ile oluşmaktadır. Malzemenin optik özellikleri açısından kritik bir öneme sahiptir. 166–180 cm^{-1} aralığında yer alan pikler, Re ve Se atomlarının düzlem içinde ve dışında (out-of-plane) yaptığı karışık esneme ve kayma modlarına karşılık gelmektedir. Bu düşük frekanslı modlar, katmanın mekanik titreşim özellikleri üzerinde doğrudan etkili olup, malzemenin polarizasyon duyarlı cihazlarda kullanılabilirliğini etkiler.

Yüksek frekanslı bölgede, özellikle 284–309 cm^{-1} aralığında tespit edilen pikler, genellikle Se atomlarının katman düzlemine dik (z yönü) yaptığı titreşimlere karşılık gelmektedir. 309 cm^{-1} civarındaki mod, katmanlar arası zayıf van der Waals kuvvetleri

etkisinde gelişen z yönlü titreşimleri temsil etmektedir. Bu modun varlığı, ReSe_2 'nin katman yapısına bağlı optik anizotropi özelliklerinin de bir göstergesidir.

ReSe_2 için $100\text{--}310\text{ cm}^{-1}$, ReS_2 için ise $50\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen IR-aktif titreşim modları, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (DFPT) ve IR yansıma spektroskopisi tabanlı önceki çalışmalarda bildirilen bulgularla uyumludur.

ReSe_2 'nin fonon aralığına (phonon gap) sahip olmadığı ve titreşim modlarının sürekli bir dağılım gösterdiği belirtilmiştir (Yukhymchuk et al., 2020).

ReSe_2 yapısında kükürt atomlarının neden olduğu safsızlık kaynaklı lokalize titreşim modlarının (LVMs), IR-aktif fononların frekanslarını ReS_2 'dekilere benzer değerlere kaydırıldığı bildirilmiştir. Bu da iki bileşiğin benzer titreşimsel davranışlar sergilediğine işaret etmektedir (Hart et al., 2017b). ReS_2 'nin Raman spektrumlarında gözlemlenen anizotropik optik yanıt desenlerinin IR bölgesine de uzandığı öne sürülmüştür (Chenet et al., 2015).

4.8. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

Tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 , düşük simetriye sahip bozulmuş 1T fazında kristallenmiş katmanlı malzemelerdir. Bu çalışmada, söz konusu malzemelerin kristal yapıları DFT tabanlı hesaplamalarla elde edilmiş, ardından X-ışını kırınımı (XRD) desenleri simülasyon yoluyla oluşturulmuştur. Simülasyonlar, VESTA (Momma and Izumi, 2011) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kırınım profilleri $2\theta = 0^\circ\text{--}120^\circ$ aralığında analiz edilmiştir.

Şekil 4.12'de gösterildiği üzere, ReS_2 ve ReSe_2 'ye ait XRD desenleri geniş açısal bölgelere yayılmış kırınım sinyalleri göstermektedir. Bu durum, bu yapıların hem yoğun düzlem paketlenmesine hem de bozulmuş simetrik kristal örgüsüne sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Kırınım piklerinin konumu ve şiddeti, düzlemler arası mesafe (d), atomik yerleşim düzeni ve yapısal faktörler gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir.

Özellikle her iki malzemede gözlemlenen belirgin (00 l) düzlemi yansımaları, yapılar içerisindeki van der Waals katmanlarının yüksek derecede düzenli olduğunu göstermektedir. Bu güçlü yansımalar, katmanlı yapının kristal yönelimine bağlı olarak ışığın z yönü boyunca daha net kırınımına uğradığını da göstermektedir.

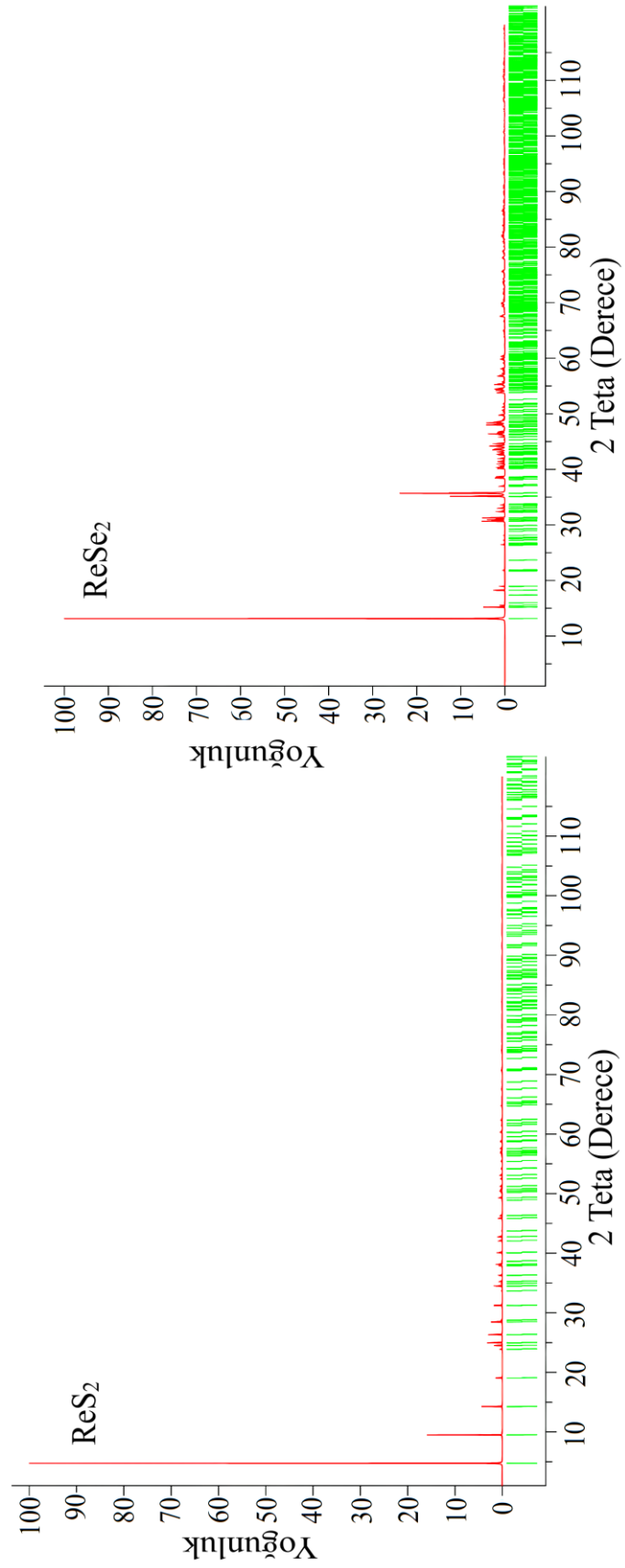
Her iki malzemenin XRD desenlerinde, 2θ eksenini boyunca çok sayıda karakteristik kırınım zirvesi gözlemlenmiştir. Yoğunluğu yüksek olan zirvelerin büyük çoğunluğunun (00 l) düzlemleriyle örtüştüğü tespit edilmiştir. Bu durum, Re-X ($X = S, Se$) katmanlarının belirli aralıklarla periyodik olarak tekrarlandığını ve her iki malzemenin de belirgin bir katmanlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

ReS₂ için güçlü yansımalar sırasıyla 4,7°, 9,4°, 14,2°, 19,1°, 23,8° ve 28,6° açılarında gözlenmiştir; ReSe₂ için ise bu yansımalar 4,6°, 9,3°, 13,9°, 18,7°, 23,5° ve 28,2° civarındadır.

Bunlara ek olarak, daha karmaşık düzlemlere karşılık gelen pikler de tespit edilmiştir. Kristallerin düşük simetriye sahip olması nedeniyle, küçük ancak ayırt edilebilir nitelikte pek çok kırınım yansıması da gözlenmiştir. Bu özellikler, yapıdaki düzlem içi bozulmaları ve Re ile X atomlarının asimetric dizilimlerini yansıtmaktadır (Horzum et al., 2014).

Tek katmanlı ReS₂ ve ReSe₂ için gerçekleştirilen X-ışını kırınımı (XRD) simülasyonları, özellikle (00 l) düzlemlerine karşılık gelen keskin ve periyodik kırınım zirveleri ortaya koymaktadır. Bu da düzenli katmanlı bir yapıya ve zayıf katmanlar arası etkileşime işaret etmektedir. Özellikle düşük açılarda (örneğin ~4°–30°) gözlemlenen güçlü yansımalar, van der Waals yığılı düzlemlere ve bozulmuş 1T fazlı TMD’lerde c -ekseni boyunca yönelime atfedilmektedir.

Eksfoliyasyon edilmiş ya da az katmanlı ReS₂ üzerine yapılan deneysel XRD çalışmalarında, sırasıyla 14°, 28° ve 42° civarında belirgin (001), (002) ve (003) piklerinin bulunduğu rapor edilmiştir. Bu pikler, katmanlı yapının ve bu faza özgü anizotropik yığılmanın varlığını doğrulamaktadır (Aliaga et al., 2017).



Şekil 4.12. Tek katmanlı ReX_2 ($\text{X}:\text{S}, \text{Se}$) için simüle edilmiş XRD deseni

ReSe₂ için yapılan çalışmalarda 9°–30° arasındaki 2θ bölgesinde güçlü (00l) yansımaları tespit edilmiş ve DFT modellerinden türetilen katmanlar arası mesafelerle uyum göstermektedir (Hu et al., 2006). Bu özellikler, yapıya özgü düzlem içi bozulmaları ve Re ile kalkojen atomlarının asimetrik dizilimlerini yansıtmaktadır. Bu durum, ReSe₂'nin triklinik ve ReS₂'nin monoklinik simetrik yapılarından kaynaklanmaktadır (Hu et al., 2006).

4.9. Aygıt Tasarımı

Bu tez çalışmasında Gr/ReS₂/PSi/p-cSi/Au konfigürasyonuna sahip bir fotodedektör yapısı (Aydın ve Duman., 2023) ele alınmış ve ReX₂ katman özelliklerinin aygıt performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Önerilen yapının fotoyanıt karakteristikleri, SCAPS-1D kullanılarak analiz edilmiştir. Yapıda grafen, ReS₂ ve poröz silikon (PSi), sırasıyla şeffaf iletken elektrot (Transparent Conductive Electrode-TCE), ara katman (interlayer) ve soğurucu katman (absorber layer) olarak yapılandırılmıştır.

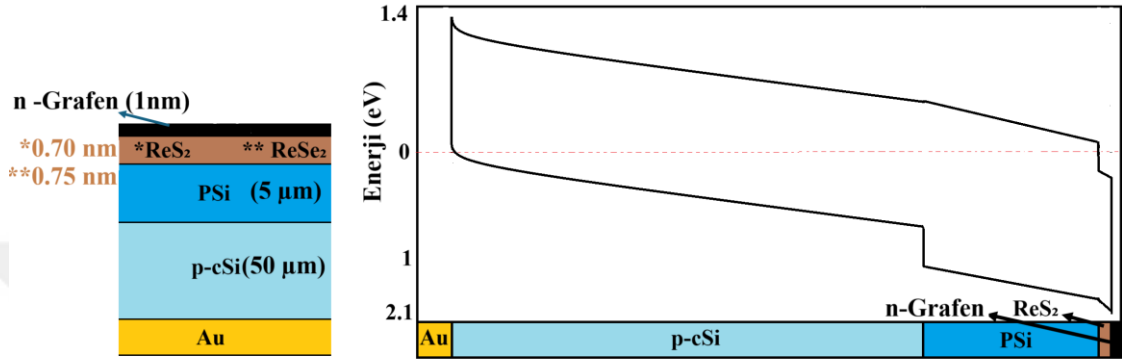
TMDC malzemeleri, yalnızca PSi tabanlı fotonik aygıtların performansını artırmakla kalmayıp, aynı zamanda PSi'nin çevresel kararlılığını da iyileştirmektedir. Bu nedenlerle, TMDC/PSi yapıları ilgi çekicidir. ReX₂ ara katmanının, yüksek ışık soğurma kapasitesi, kalınlıktan bağımsız doğrudan bant aralığı, polarizasyona duyarlı fotodedeksiyon yeteneği ve geniş spektrumlu fotoyanıtı sayesinde aygıt performansını artırması beklenmektedir.

Önerilen yapıda, poröz silikon (PSi), ışık soğurucu (absorber) katman olarak kullanılmıştır. Bu tercihin nedeni, PSi'nin geniş yüzey-hacim oranı, yüzey geçişlerinin pasivasyonu, yüzey dokulandırma etkileri ve geniş bant aralığı gibi özellikleri sayesinde, özellikle morötesi (UV) dalga boyu aralığında cihazın sorumluluğunu (responsivity) ve harici kuantum verimliliğini (External Quantum Efficiency-EQE) artırma potansiyelidir.

Aygıtın fotovoltaiik karakteristiklerini hesaplayabilmek amacıyla, katmanlara ait kalınlık, elektron ilgisi, bant aralığı ve dielektrik geçirgenlik gibi temel özellikler SCAPS-1D ortamında tanımlanmıştır. Simülasyonlarda kullanılan parametreler Tablo 4.3'de

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

sunulmuştur. Tüm hesaplamalar, 100 mW/cm^2 güç yoğunluğuna sahip AM1,5G güneş spektrumu altında ve 300 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Açık devre gerilimi (V_{OC}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), dönüşüm verimi (PCE), doluluk faktörü (FF), dış kuantum verimliliği (EQE) ve gibi çeşitli fotovoltaiik karakteristikler, aygıt performansının değerlendirilmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 4.13. Modellenen aygıtın şematik yapısı ve ReS₂ eklenmiş enerji bant diyagramı

Aydınlatma altında, elektron/delik çiftleri oluşur ve bu taşıyıcılar, p-n arayüzündeki yerleşik potansiyel farkı aracılığıyla ayrıştırılır. Azınlık taşıyıcılar, sırasıyla p ve n bölgelerine doğru hareket eder. Bu nedenle, hücre açık devre durumundayken (V_{OC} ölçülürken), p ve n bölgelerinde taşıyıcı yoğunluğu artar ve bu durum açık devre gerilimi (V_{OC})'nin oluşmasına neden olur. Kısa devre durumunda ise (J_{SC} ölçümünde), fazla taşıyıcılar elektrotlarda birikerek kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC})'na yol açar.

Güç dönüşüm verimi (PCE, η), hücre tarafından üretilen maksimum güç (P_{max})'ın, gelen ışık gücüne (P_{in}) oranı olarak tanımlanır ($\eta = P_{max} / P_{in}$). Maksimum güç, akım-gerilim eğrisinde maksimum güç noktasındaki akım (J_m) ve gerilim (V_m) değerleri kullanılarak hesaplanır. Dolgu faktörü (FF), J-V eğrisinin dikdörtgensel karakterini ölçen bir parametredir. FF değeri taşıyıcıların toplanmasının göstergesidir.

İdeal FF değeri %100'dür. Bu durumda J-V eğrisi tam anlamıyla dikdörtgen şeklindedir. Harici kuantum verimliliği (EQE), aygıtta gelen foton sayısı ile toplanan yük taşıyıcılarının oranı olarak tanımlanır. Bu parametrelerin hesaplamalarına ilişkin ifadeler literatürde çok sayıda çalışmada yer almaktadır. ReX_2 yapıları için absorpsiyon katsayısı dosyaları (.abs) DFT ile elde edilmiştir. Grafen ve p-Si için kullanılan absorpsiyon

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

katsayısı dosyaları Aydın ve Duman., 2023 çalışmasından, p-cSi için SCAPS 1D'de tanımlı absorpsiyon katsayısı dosyaları kullanılmıştır.

Tablo 4.3. Yapıda Kullanılan Katmanlara Ait Malzeme Özellikleri

Özellik	Grafen	ReS ₂	ReSe ₂	PSi	p-cSi
Kalınlık (nm)	1,002	0,7	0,75	5×10 ³	50×10 ³
Bant aralığı, E _g (eV)	0,1	1,846	1,628	1,86	1,124
Elektron ilgisi, χ (eV)	4.2	4,22	3.73	4.05	4
Dielektrik sabit, ϵ_r	15	4,2	13	4	11,9
İletkenlik bandı yoğunluğu, N _c (cm ⁻³)	1×10 ²²	1×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	3×10 ¹⁹	3×10 ¹⁹
Valans bandı yoğunluğu, N _v (cm ⁻³)	1×10 ²²	1×10 ¹⁹	1×10 ¹⁹	3×10 ¹⁹	3×10 ¹⁹
Elektron termal hızı (cm/s)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ¹⁹	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Delik termal hızı (cm/s)	1×10 ⁷	1×10 ⁷	1×10 ¹⁹	1×10 ⁷	1×10 ⁷
Elektron mobilitesi (cm ² /V·s)	1×10 ⁵	40	40	1350	1350
Delik mobilitesi (cm ² /V·s)	10	10	10	450	450
Donör yoğunluğu, N _D (cm ⁻³)	1×10 ²²	3×10 ¹⁹	3×10 ¹⁹	0	0
Akseptör yoğunluğu, N _A (cm ⁻³)	0	0	0	1×10 ¹²	1×10 ¹⁹
Absorpsiyon katsayısı (cm ⁻¹)	.abs	DFT	DFT	.abs	SCAPS

ReS₂ ve ReSe₂, geniş spektral absorpsiyon aralıkları ve yön bağımlı yapılarıyla bu alanda dikkat çeken malzemelerdir. Ayrıca PSi katmanlarının, ışık absorpsiyonunu ve verimi artırdığı bilinmektedir. Bu yapıda, grafen TCE, ReX₂ (ReS₂ veya ReSe₂) ara katman ve PSi aktif absorban olarak kullanılmıştır. ReX₂, Gr/PSi arayüzündeki yeniden birleşmeleri azaltırken, ReX₂ ve PSi katmanları UV–NIR aralığında taşıyıcı üretimine katkı sağlamaktadır.

Tablo 4.3'te verilen DFT hesaplamalarına dayalı olarak elde edilen ReS₂ ve ReSe₂'ye ait malzeme parametreleri kullanılarak, Şekil 4.13'te sunulan cihaz yapısı her biri için ayrı ayrı modellenmiştir. Gerçekleştirilen simülasyonlar sonucunda n-Gr/m-ReS₂/PSi/p-Si/Au yapısı için EQE = %85, V_{oc} = 0,75 V, J_{sc} = 40,84 mA/cm², FF = %83,07 ve PCE = %25,10 olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde, n-Gr/m-ReSe₂/PSi/p-

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Si/Au yapısı için ise $EQE = \%88$, $V_{oc} = 0,74$ V, $J_{sc} = 42,96$ mA/cm², $FF = \%83,06$ ve $PCE = \%26,45$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar, her iki malzemenin de yüksek performanslı fotovoltaiik uygulamalar için güçlü adaylar olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.4. Literatürdeki Yapı ile Performans Karşılaştırması (Aydin ve Duman., 2023)

Aygit	EQE (%)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Referans
Gr/PSi/n-Si	60	—	—	—	—	(Deneyisel)
Gr/MoS ₂ /PSi/n-Si	~80	0,52	33,62	74,39	13,18	(Deneyisel)
Gr/WS ₂ /PSi/n-Si	88	—	—	—	—	(Deneyisel)
MoS ₂ /PSi/p-cSi	—	—	—	—	—	(Deneyisel)
n-Gr/PSi/n-Si	~50	0,32	24,34	51,81	4,03	(Deneyisel)
p-Gr/PSi/n-Si	~70	0,50	32,75	64,25	10,69	(Deneyisel)
n-MoSe ₂ /p-Si	—	0,61	26,47	75,40	12,31	(Simülasyon)
n-WS ₂ /p-cSi	—	0,69	34,92	84,16	20,57	(Simülasyon)
n-Gr/ReS ₂ /PSi/p-Si	84,5	0,88	32,83	80,72	23,35	(Simülasyon)
n-Gr/ReS ₂ /PSi/p-Si/Au	85	0,75	40,84	83,07	25,10	Bu Tez
n-Gr/ReSe ₂ /PSi/p-Si/Au	88	0,74	42,96	83,06	26,45	Bu Tez

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, düşük simetrlili geçiş metali dikalkojenidleri (TMD'ler) olan tek katmanlı ReS_2 ve ReSe_2 malzemelerinin tam yönlü optik ve yapısal özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) tabanlı hesaplamalarla kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Literatürde genellikle düzlem içi yönlerle sınırlı kalan çalışmaların aksine, bu tezde x, y ve z eksenleri boyunca optik sabitler detaylı olarak incelenmiş ve her üç ana kristalografik yönde önemli düzeyde anizotropi olduğu gösterilmiştir. Çalışmada, yalnızca düzlem içi değil, genellikle ihmal edilen düzlem dışı yönlerin de dahil edilmesi, ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) tabanlı malzemelerin daha gerçekçi optoelektronik modellemesine olanak tanımıştır.

PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak yürütülen bant yapısı analizlerinde, hibrit fonksiyonel ile elde edilen bant aralığı değerlerinin (ReS_2 için 1,846 eV, ReSe_2 için 1,628 eV) deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülmüş, bu durum düşük simetrlili TMD sistemlerinde hibrit yaklaşımların önemini ortaya koymuştur. Dielektrik fonksiyonlar, kırılma indisleri ve absorpsiyon katsayıları gibi kristal doğrultusuna bağlı optik parametreler, malzemelerin ışıkla etkileşimlerinin yön bağımlı doğasını ortaya koymuştur. ReS_2 ile ReSe_2 'nin optik anizotropiye sahip malzemeler olarak sınıflandırılmasını desteklemiştir. Ayrıca, hesaplanan IR-aktif modlar ve XRD desenleri, her iki malzemenin karakteristik yapısal anizotropisini doğrulamıştır.

Bu teorik bulgular ışığında, hesaplanan optik ve yapısal parametreler SCAPS-1D ortamına entegre edilerek, tek katmanlı ReX_2 malzemeleri içeren farklı fotodedektör yapıları modellenmiştir. n-Gr/ ReS_2 /PSi/p-cSi/Au ve n-Gr/ ReSe_2 /PSi/p-cSi/Au konfigürasyonlarına sahip cihazlar için simülasyonlar gerçekleştirilmiş; her iki yapısında yüksek kısa devre akımı, açık devre gerilimi, doluluk faktörü ve güç dönüşüm verimi sergilediği görülmüştür. ReS_2 içeren yapı için $\text{EQE} = \%85$, $V_{\text{oc}} = 0,75 \text{ V}$, $J_{\text{sc}} 40,84 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} \%83,07$ ve $\text{PCE} \%25,10$; ReSe_2 içeren yapı için ise $\text{EQE} \%88$, $V_{\text{oc}} = 0,74 \text{ V}$, $J_{\text{sc}} = 42,96 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = \%83,06$ ve $\text{PCE} = \%26,45$ elde edilmiştir. Bu sonuçlar, her iki malzemeninde yüksek performanslı fotodedektörlerde kullanılabilirliğini ortaya koymuştur.

ReX₂ katmanlarının kristal doğrultusuna duyarlı optik özellikleri, bu malzemelerin sadece foton soğurucu olarak değil, aynı zamanda taşıyıcı geçişini düzenleyen ara katman olarak da etkin rol oynayabileceğini göstermektedir. Bu yönüyle ReS₂ ve ReSe₂, kristal doğrultusuna duyarlılığın önemli olduğu çok bantlı fotodedektörler, polarizasyon seçici dedektörler ve optik filtreler gibi gelişmiş optoelektronik sistemlerde değerlendirilmek üzere güçlü adaylardır. Özellikle optik sabitlerin yön bağımlılığı, bu malzemelerin dalga kılavuzu entegreli sensör sistemlerinde ve ışık yönüne duyarlı algılayıcı platformlarda kullanılmasını mümkün kılmaktadır.

Gelecek çalışmalarda sıcaklık etkileri ve kuantum verimlilik sınırları gibi parametreler dahil edilerek daha kapsamlı modellemeler yapılabilir. Ayrıca, bu tezde teorik olarak ortaya konan yapıların deneysel olarak sentezlenmesi ve karakterizasyonu, elde edilen bulguların doğrulanması açısından önemli bir adımdır. ReX₂ tabanlı heteroyapılar, farklı yarıiletken ve metal katmanlarla birleştirilerek şönt ve seri direnç etkileri de göz önünde bulundurularak daha gerçekçi cihaz simülasyonları geliştirilebilir. Simülasyon ortamı olarak SCAPS-1D'nin yanı sıra COMSOL Multiphysics gibi çok boyutlu modelleme platformlarının kullanılması, anizotropik sistemlerin daha hassas şekilde değerlendirilmesini sağlayacaktır.

Sonuç olarak, bu çalışma hem ReS₂ hem de ReSe₂ malzemelerinin optik anizotropisini tüm yönlerde ortaya koyarak, bu malzemelerin kristal doğrultusuna duyarlı optoelektronik aygıtlar için potansiyelini kapsamlı şekilde değerlendirmiştir. Hesaplanan fiziksel parametrelerin cihaz performansına doğrudan etkileri modellenmiş ve ReX₂ tabanlı 2B fotonik sistemlerin gelecekteki uygulamaları için sağlam bir teorik temel sunulmuştur.

KAYNAKLAR

- Akinwande, D., Huyghebaert, C., Wang, C. H., Serna, M. I., Goossens, S., Li, L. J., Wong, H. S. P. ve Koppens, F. H. L. 2019. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology. *Nature*, 573(7775), 507–518.
- Alcock, N. ve Kjekshus, A. 1965. The crystal structures of some rhenium disulfides and diselenides. *Acta Chemica Scandinavica*, 19, 79–94.
- Aliaga, J. A., Zepeda, T., Araya, J. F., Paraguay-Delgado, F., Benavente, E., Alonso-Núñez, G., Fuentes, S. ve González, G. 2017. Low-dimensional ReS₂/C composite as effective hydrodesulfurization catalyst. *Catalysts*, 7(12), 377.
- Arora, A., Noky, J., Drüppel, M., Jariwala, B., Deilmann, T., Schneider, R., Schmidt, R., Del Pozo-Zamudio, O., Stiehm, T., Bhattacharya, A., Krüger, P., Michaelis de Vasconcellos, S., Rohlfing, M. ve Bratschitsch, R. 2017. Highly anisotropic in-plane excitons in atomically thin and bulklike 1T'-ReSe₂. *Nano Letters*, 17(5), 3202–3207.
- Aslan, B., Chenet, D. A., van der Zande, A. M., Hone, J. C. ve Heinz, T. F. 2016. Linearly polarized excitons in single- and few-layer ReS₂ crystals. *ACS Photonics*, 3(1), 96–101.
- Aydin, B. ve Duman, Ç. 2023. Optimization of electrode, interlayer and absorber layers of a Gr/ReS₂/PSi/p-cSi photovoltaic solar cell with SCAPS. *Journal of Electronic Materials*, 52, 4809–4821.
- Aydin, B., Yazici, İ., Coşkun, A. ve Duman, Ç. 2025. A comprehensive review of two-dimensional rhenium diselenide (ReSe₂): Fundamentals of electronic and optoelectronic applications. *Journal of Electronic Materials*, 54, 2546–2569.
- Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100.
- Bissessur, R., Kanatzidis, M. G., Schindler, J. L. ve Kannewurf, C. R. 1993. Encapsulation of polymers into MoS₂ and metal to insulator transition in metastable MoS₂. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (20), 1582–1585.
- Biswas, D., Ganose, A. M., Yano, R., Riley, J. M., Bawden, L., Clark, O. J., Feng, J., Collins-Mcintyre, L., Sajjad, M. T., Meevasana, W., Kim, T. K., Hoesch, M., Rault, J. E., Sasagawa, T., Scanlon, D. O. ve King, P. D. C. 2017. Narrow-band anisotropic electronic structure of ReS₂. *Physical Review B*, 96(8), 085205.
- Bloch, F. 1929. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52, 555–600.
- Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953–17979.

- Born, M. ve Oppenheimer, R. 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484.
- Canadell, E., LeBeuze, A., El Khalifa, M. A., Chevrel, R. ve Whangbo, M. H. 1989. Origin of metal clustering in transition-metal chalcogenide layers MX_2 ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta , Mo , Re ; $\text{X} = \text{S}$, Se). *Journal of the American Chemical Society*, 111(11), 3778–3782.
- Ceperley, D. M. ve Alder, B. J. 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566–569.
- Chenet, D. A., Aslan, B., Huang, P. Y., Fan, C., van der Zande, A. M., Heinz, T. F. ve Hone, J. C. 2015. In-plane anisotropy in mono- and few-layer ReS_2 probed by Raman spectroscopy and scanning transmission electron microscopy. *Nano Letters*, 15(9), 5667–5672.
- Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P. ve Zhang, H. 2013. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 5(4), 263–275.
- Choi, J.-H. ve Jhi, S.-H. 2018. Origin of distorted 1T-phase ReS_2 : First-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30(10), 105403.
- Choi, W., Choudhary, N., Han, G. H., Park, J., Akinwande, D. ve Lee, Y. H. 2017. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3), 116–130.
- Corbet, C. M., McClellan, C., Rai, A., Sonde, S. S., Tutuc, E. ve Banerjee, S. K. 2015. Field effect transistors with current saturation and voltage gain in ultrathin ReS_2 . *ACS Nano*, 9(1), 363–370.
- Cui, Q., He, J., Bellus, M. Z., Mirzokarimov, M., Hofmann, T., Chiu, H.-Y., Antonik, M., He, D., Wang, Y. ve Zhao, H. 2015. Transient absorption measurements on anisotropic monolayer ReS_2 . *Small*, 11(44), 5565–5571.
- Das, S., Chen, H.-Y., Penumatcha, A. V. ve Appenzeller, J. 2013. High performance multilayer MoS_2 transistors with scandium contacts. *Nano Letters*, 13(1), 100–105.
- Dastgeer, G., Afzal, A. M., Nazir, G. ve Sarwar, N. 2021. p-GeSe/n- ReS_2 heterojunction rectifier exhibiting a fast photoresponse with ultra-high frequency-switching applications. *Advanced Materials Interfaces*, 8(19), 2100705.
- Deilmann, T. 2024. Effects of the spin-orbit interaction on the optical properties of ReS_2 and ReSe_2 . *Physical Review B*, 109(3), 035111.
- Dresselhaus, G. 1955. Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures. *Phys. Rev.*, 100(2), 580-586.

- Echeverry, J. P. ve Gerber, I. C. 2018. Theoretical investigations of the anisotropic optical properties of distorted 1T-ReS₂ and ReSe₂ monolayers, bilayers, and in the bulk limit. *Physical Review B*, 97(7), 075123.
- Eickholt, P., Nokty, J., Schwier, E. F., Shimada, K., Miyamoto, K., Okuda, T., Datzner, C., Drüppel, M., Krüger, P., Rohlfing, M. ve Donath, M. 2018. Location of the valence band maximum in the band structure of anisotropic 1T'-ReSe₂. *Physical Review B*, 97(16), 165130.
- Elahi, E., Khan, M. F., Rehman, S., Khalil, H. M. W., Rehman, M. A., Kim, D., Kim, H., Khan, K., Shahzad, M., Iqbal, M. W., Basit, M. A. ve Khan, F. 2020. Enhanced electrical and broad spectral (UV-Vis-NIR) photodetection in a Gr/ReSe₂/Gr heterojunction. *Dalton Transactions*, 49(29), 10017-10027
- Friedman, A. L., Hanbicki, A. T., Perkins, F. K., Jernigan, G. G., Culbertson, J. C. ve Campbell, P. M. 2017. Evidence for chemical vapor induced 2H to 1T phase transition in MoX₂ (X = Se, S) transition metal dichalcogenide films. *Scientific Reports*, 7(1), 3836.
- Gaspard, J.-P. 2016. Structure of covalently bonded materials: From the Peierls distortion to phase-change materials. *Comptes Rendus. Physique*, 17(3-4), 389-405.
- Gehlmann, M., Aguilera, I., Bihlmayer, G., Nemšák, S., Nagler, P., Gospodarič, P., Zamborlini, G., Eschbach, M., Feyer, V., Kronast, F., Młyńczak, E., Korn, T., Plucinski, L., Schüller, C., Blügel, S. ve Schneider, C. M. 2017. Direct observation of the band gap transition in atomically thin ReS₂. *Nano Lett.*, 17(9), 5187-5192.
- Geim, A. K. ve Grigorieva, I. V. 2013. Van der Waals heterostructures. *Nature*, 499(7459), 419-425.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Buongiorno Nardelli, M., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Cococcioni, M., Colonna, N., Carnimeo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Delugas, P., DiStasio, R. A., Ferretti, A., Floris, A., Fratesi, G. et al. 2017. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(46), 465901.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M. et al. 2009. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.
- Gunasekera, S. M., Wolverson, D., Hart, L. S., McKechnie, S. ve Schwarz, S. 2018. Electronic band structure of rhenium dichalcogenides. *Journal of Electronic Materials*, 47(7), 4314-4320.
- Guo, Z., Wei, A., Zhao, Y., Tao, L., Yang, Y., Zheng, Z., Luo, D., Liu, J. ve Li, J. 2019. Controllable growth of large-area atomically thin ReS₂ films and their thickness-dependent optoelectronic properties. *Applied Physics Letters*, 114(15), 153102.

- Hamann, D. R., Schlüter, M. ve Chiang, C. 1979. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494–1497.
- Hart, L. S., Webb, J. L., Dale, S., Barua, S., Parmar, K. P. S., Zhang, T., Rault, J. E., Lizzit, S., Baraldi, A., Avila, J., Asensio, M. C., Sloan, J., King, P. D. C. ve Eda, G. 2017. Electronic bandstructure and van der Waals coupling of ReSe₂ revealed by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Sci. Rep.*, 7, 5145.
- Hart, L. S., Webb, J. L., Murkin, S., Wolverson, D. ve Lin, D.-Y. 2017. Identifying light impurities in transition metal dichalcogenides: the local vibrational modes of S and O in ReSe₂ and MoSe₂. *npj 2D Materials and Applications*, 1(1), 41.
- Hedin, L. 1965. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem. *Physical Review*, 139(3A), A796–A823.
- Heyd, J., Scuseria, G. E. ve Ernzerhof, M. 2003. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207–8215.
- Ho, C. H., Huang, Y. S., Liao, P. C. ve Tiong, K. K. 1998. Piezoreflectance study of band-edge excitons of ReS_{2-x}Se_x single crystals. *Physical Review B*, 58(19), 12575–12578.
- Ho, C. H., Huang, Y. S., Liao, P. C. ve Tiong, K. K. 1999. Crystal structure and band-edge transitions of ReS_{2-x}Se_x layered compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60(11), 1797–1804.
- Ho, C. H., Liao, P. C., Huang, Y. S., Yang, T. R. ve Tiong, K. K. 1997. Optical absorption of ReS₂ and ReSe₂ single crystals. *J. Appl. Phys.*, 81(9), 6380–6383.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- Horzum, S., Çakır, D., Suh, J., Tongay, S., Huang, Y.-S., Ho, C.-H., Wu, J., Şahin, H. ve Peeters, F. M. 2014. Formation and stability of point defects in monolayer rhenium disulfide. *Physical Review B*, 89(15), 155433.
- Huo, N. ve Konstantatos, G. 2018. Recent progress and future prospects of 2D-based photodetectors. *Advanced Materials*, 30(35), 1801164.
- Jadczak, J., Kutrowska-Girzycka, J., Smoleński, T., Domaretskiy, P., Kapuściński, P., Goryca, M. ve Bryja, L. 2019. Exciton binding energy and hydrogenic Rydberg series in layered ReS₂. *Scientific Reports*, 9, 1578.
- Jariwala, B., Tamizhavel, A. ve Bhattacharya, A. 2016. ReSe₂: A reassessment of crystal structure and thermal analysis. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(4), 044001.
- Jian, Y. C., Lin, D.-Y., Wu, J.-S. ve Huang, Y. S. 2013. Optical and electrical properties of Au and Ag doped ReSe₂. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(4S), 04CH06.

- Jiang, L., Zhang, S., Kulinich, S. A., Song, X., Zhu, J., Wang, X. ve Zeng, H. 2015. Optimizing hybridization of 1T and 2H phases in MoS₂ monolayers to improve capacitances of supercapacitors. *Materials Research Letters*, 3(4), 177–183.
- Jo, S.-H., Lee, H. W., Shim, J., Heo, K., Kim, M., Song, Y. J. ve Park, J.-H. 2018. Highly efficient infrared photodetection in a gate-controllable van der Waals heterojunction with staggered bandgap alignment. *Advanced Science*, 5(4), 1700423.
- Kang, M., Kim, B., Ryu, S. H., Jung, S. W., Kim, J., Moreschini, L., Jozwiak, C., Rotenberg, E., Bostwick, A. ve Kim, K. S. 2017. Universal mechanism of band-gap engineering in transition-metal dichalcogenides. *Nano Letters*, 17(3), 1610–1615.
- Knox, R. S. 1983. Introduction to exciton physics. In: Di Bartolo, B. (ed), *Collective excitations in solids*, Vol. 88, 183–245, Springer.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- Kolobov, A. V. ve Tominaga, J. 2016. Two-dimensional transition-metal dichalcogenides. Springer, 239, Alanya.
- Komsa, H.-P. ve Krasheninnikov, A. V. 2012. Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS₂ from first principles. *Physical Review B*, 86(24), 241201.
- Lamfers, H. J., Meetsma, A., Wiegers, G. A. ve deBoer, J. L. 1996. The crystal structure of some rhenium and technetium dichalcogenides. *Journal of Alloys and Compounds*, 241(1-2), 34–39.
- Lee, J., Kwon, S., Kim, T., Lee, H., Park, J., Lee, J. H., Lee, S. ve Lee, J. H. 2021. Nonlinear optical property measurements of rhenium diselenide used for ultrafast fiber laser mode-locking at 1.9 μm . *Scientific Reports*, 11, 9320.
- Li, H., Su, S., Liang, C., Huang, M., Ma, X., Yu, G. ve Tao, H. 2020. Ultraviolet photodetector based on the hybrid graphene/phosphor field-effect transistor. *Optical Materials*, 109, 110439.
- Li, H., Yin, Z., He, Q., Li, H., Huang, X., Lu, G., Fam, D. W., Tok, A. I., Zhang, Q. ve Zhang, H. 2012. Fabrication of single- and multilayer MoS₂ film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. *Small*, 8(1), 63–67.
- Li, L., Yu, Y., Ye, G., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., Feng, D., Chen, X. H. ve Zhang, Y. 2014. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature Nanotechnology*, 9(5), 372–377.
- Lin, Y.C., Komsa, H.P., Yeh, C.H., Björkman, T., Liang, Z.Y., Ho, C.H., Huang, Y.S., Chiu, P.W., Krasheninnikov, A. V. ve Suenaga, K. 2015. Single-layer ReS₂: Two-dimensional semiconductor with tunable in-plane anisotropy. *ACS Nano*, 9(11), 11249–11257.

- Liu, E., Fu, Y., Wang, Y., Feng, Y., Liu, H., Wan, X., Zhou, W., Wang, B., Shao, Z., Ho, C.-H., Huang, Y.-S. ve Cao, X. 2015. Integrated digital inverters based on two-dimensional anisotropic ReS₂ field-effect transistors. *Nature Communications*, 6, 6991.
- Liu, F., Zhao, X., Yan, X.-Q., Xie, J., Hui, W., Xin, X., Liu, Z.-B. ve Tian, J.-G. 2019. Ultrafast nonlinear absorption and carrier relaxation in ReS₂ and ReSe₂ films. *Journal of Applied Physics*, 125(17), 173105.
- Liu, F., Zheng, S., Chaturvedi, A., Zólyomi, V., Zhou, J., Fu, Q., Zhu, C., Yu, P., Zeng, Q., Drummond, N. D., Fan, H. J., Kloc, C., Fal'ko, V. I., He, X. ve Liu, Z. 2016. Optoelectronic properties of atomically thin ReSSe with weak interlayer coupling. *Nanoscale*, 8(11), 5826–5834.
- Long, M., Wang, Y., Wang, P., Zhou, X., Xia, H., Luo, C., Huang, S., Zhang, G., Yan, H., Fan, Z., Wu, X., Chen, X., Lu, W. ve Hu, W. 2019. Palladium diselenide long-wavelength infrared photodetector with high sensitivity and stability. *ACS Nano*, 13(2), 2511–2519.
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. ve Heinz, T. F. 2010. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13), 136805.
- Mao, Y., Wang, H., Kislyakov, I., Wang, Z., Dong, N. ve Wang, J. 2023. Nonlinear optical properties and ultrafast carrier dynamics of ultrathin ReSe₂. *Optics Letters*, 48(23), 6259–6262.
- Martín-García, B., Spirito, D., Bellani, S., Prato, M., Romano, V., Polovitsyn, A., Brescia, R., Oropesa-Nuñez, R., Najafí, L., Ansaldo, A., D'Angelo, G., Pellegrini, V., Krahne, R., Moreels, I. ve Bonaccorso, F. 2019. Extending the colloidal transition metal dichalcogenide library to ReS₂ nanosheets for application in gas sensing and electrocatalysis. *Small*, 15(45), 1904670.
- Meng, X., Zhou, Y., Chen, K., Roberts, R. H., Wu, W., Lin, J.-F., Chen, R. T., Xu, X. ve Wang, Y. 2018. [Makale başlığı belirtilmemiş]. *Advanced Optical Materials*, 6(13), 1800137.
- Mohamed, N. B., Shinokita, K., Wang, X., Lim, H. E., Tan, D., Miyauchi, Y. ve Matsuda, K. 2018. Photoluminescence quantum yields for atomically thin-layered ReS₂: Identification of indirect-bandgap semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 113(12), 121112.
- Molina-Sánchez, A., Sangalli, D., Hummer, K., Marini, A. ve Wirtz, L. 2013. Effect of spin-orbit interaction on the optical spectra of single-layer, double-layer, and bulk MoS₂. *Physical Review B*, 88(4), 045412.
- Momma, K. ve Izumi, F. 2011. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276.
- Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192.

- Mooshammer, F., Chae, S., Zhang, S., Shao, Y., Qiu, S., Rajendran, A., Sternbach, A. J., Rizzo, D. J., Zhu, X., Schuck, P. J., Hone, J. C. ve Basov, D. N. 2022. In-plane anisotropy in biaxial ReS₂ crystals probed by nano-optical imaging of waveguide modes. *ACS Photonics*, 9(2), 443–451.
- Mueller, T. ve Malic, E. 2018. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. *npj 2D Materials and Applications*, 2(1), 29.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669.
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S. ve Geim, A. K. 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451–10453.
- Ojo, S., Onasanya, J., Benamara, M., Hamad, B. ve Manasreh, M. O. 2025. Optical spectroscopy of excitons in ReS₂ monolayers grown by chemical vapor deposition. *Optical Materials*, 160, 116729.
- Park, J., Park, Y., Yoo, G., Kim, H. ve Lee, J. 2017. Bias-dependent photoresponsivity of multi-layer MoS₂ phototransistors. *Nanoscale Research Letters*, 12, 599.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. ve Joannopoulos, J. D. 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097.
- Peierls, R. 1955. *Quantum theory of solids*. Oxford University Press, 356, Oxford.
- Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. ve Fiolhais, C. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671–6687.
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. ve Kis, A. 2011. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147–150.
- Reyes-Retana, J. ve Cervantes-Sodi, F. 2016. Spin-orbital effects in metal-dichalcogenide semiconducting monolayers. *Sci. Rep.*, 6, 2409
- Rivera, P., Schaibley, J., Jones, A., Ross, J., Wu, S., Aivazian, G., Klement, P., Seyler, K., Clark, G., Ghimire, N. J., Yan, J., Mandrus, D. G., Yao, W. ve Xu, X. 2015. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe₂–WSe₂ heterostructures. *Nature Communications*, 6, 6242.

- Rohlfing, M. 2010. Electronic excitations from a perturbative LDA+GdW approach. *Physical Review B*, 82(20), 205127.
- Saenz, G. A., Karapetrov, G., Curtis, J., Chung, C., Novoselov, K. S. ve Rosenmann, D. 2018. Ultra-high photoresponsivity in suspended metal–semiconductor–metal mesoscopic multilayer MoS₂ broadband detector from UV-to-IR with low Schottky barrier contacts. *Scientific Reports*, 8, 1276.
- Shim, J., Oh, A., Kang, D. H., Oh, S., Jang, S. K., Jeon, J., Jeon, M. H., Kim, M., Choi, C., Lee, J., Lee, S., Yeom, G. Y., Song, Y. J. ve Park, J. H. 2016. High-performance 2D rhenium disulfide (ReS₂) transistors and photodetectors by oxygen plasma treatment. *Advanced Materials*, 28(32), 6985–6992.
- Sun, J., Ruzsinszky, A. ve Perdew, J. P. 2015. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical Review Letters*, 115(3), 036402.
- Sun, Q., Zhang, B., Diao, L., Chen, B., Song, K., Ma, L. ve He, F. 2020. Engineering the electronic structure of 1T'-ReS₂ through nitrogen implantation for enhanced alkaline hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(23), 11607–11616.
- Tian, H., Tice, J., Fei, R., Tran, V., Yan, X., Yang, L. ve Wang, H. 2016. Low-symmetry two-dimensional materials for electronic and photonic applications. *Nano Today*, 11(6), 763–777.
- Tiong, K. K., Liao, P. C., Ho, C. H. ve Huang, Y. S. 1999. Growth and characterization of rhenium-doped MoS₂ single crystals. *J. Cryst. Growth*, 205(4), 543–547
- Tipler, P. A. ve Mosca, G. 2003. *Physics for scientists and engineers* (5. Baskı). Macmillan, 1232, New York.
- Tongay, S., Sahin, H., Ko, C., Luce, A., Fan, W., Liu, K., Zhou, J., Huang, Y.-S., Ho, C.-H., Yan, J., Ogletree, D. F., Aloni, S., Ji, J., Li, S., Li, J. ve Wu, J. 2014. Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling. *Nature Communications*, 5(1), 3252.
- Vanderbilt, D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895.
- Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. ve Strano, M. S. 2012. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699–712.
- Wang, X., Shinokita, K., Miyauchi, Y., Cuong, N.-T., Okada, S. ve Matsuda, K. 2019. Experimental evidence of anisotropic and stable charged excitons (trions) in atomically thin 2D ReS₂. *Adv. Funct. Mater.*, 29(50), 1905961.
- Wang, Y., Wei, M., Han, Y. ve Lian, J. 2024. In-plane optical anisotropy of two-dimensional ReS₂ and ReSe₂ based on imaging spectroscopic ellipsometry. *SSRN*, 4918611.

- Webb, J. L., Hart, L. S., Wolverson, D., Chen, C., Avila, J. ve Asensio, M. C. 2017. Electronic band structure of ReS₂ by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 96(11), 115205.
- Wildervanck, J. C. ve Jellinek, F. 1971. The dichalcogenides of technetium and rhenium. *Journal of the Less Common Metals*, 24(1), 73–81
- Wilson, J. A. ve Yoffe, A. D. 1969. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73), 193–335.
- Wolverson, D., Crampin, S., Kazemi, A. S., Ilie, A. ve Bending, S. J. 2014. Raman spectra of monolayer, few-layer, and bulk ReSe₂: An anisotropic layered semiconductor. *ACS Nano*, 8(11), 11154–11164.
- Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. ve Ramasubramaniam, A. 2014. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 8(12), 899–907.
- Xia, Z., Chen, X., Ci, H., Fan, Z., Yi, Y., Yin, W., Wei, N., Cai, J., Zhang, Y. ve Sun, J. 2021. Designing N-doped graphene/ReSe₂/Ti₃C₂ MXene heterostructure frameworks as promising anodes for high-rate potassium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 53, 155–162.
- Yang, S., Tongay, S., Li, Y., Yue, Q., Xia, J.-B., Li, S.-S., Li, J. ve Wei, S.-H. 2014. Layer-dependent electrical and optoelectronic responses of ReSe₂ nanosheet transistors. *Nanoscale*, 6(13), 7226–7231.
- Yu, S., Zhu, H., Eshun, K., Shi, C., Zeng, M. ve Li, Q. 2016. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance in ReS₂ monolayer. *Applied Physics Letters*, 108(19), 191901.
- Zelewski, S. J. ve Kudrawiec, R. 2017. Photoacoustic and modulated reflectance studies of indirect and direct band gap in van der Waals crystals. *Scientific Reports*, 7, 15365.
- Zhang, C., Zhang, S., Ding, J., Wang, W., Cao, Z., Han, T., Li, F., Zhu, X., Shan, L. ve Long, M. 2023. High-sensitive and fast speed UV photodetector based on HfSe₂/InSe heterostructure. *Advanced Sensor Research*, 2(1), 2300076.
- Zhang, D., Jia, T., Dong, R. ve Chen, D. 2017. Temperature-dependent photoluminescence emission from unstrained and strained GaSe nanosheets. *Materials*, 10(11), 1282.
- Zhang, Q., Tan, S., Mendes, R. G., Sun, Z., Chen, Y., Kong, X., Xue, Y., Rummeli, M. H., Wu, X., Chen, S. ve Fu, L. 2016. Extremely weak van der Waals coupling in vertical ReS₂ nanowalls for high-current-density lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 28(13), 2616–2623.

- Zhao, H., Wu, J., Zhong, H., Guo, Q., Wang, X., Xia, F., Yang, L., Tan, P. H. ve Wang, H. 2015. Interlayer interactions in anisotropic atomically thin rhenium diselenide. *Nano Research*, 8(12), 3651–3661.
- Zhao, S., Dong, B., Wang, H., Wang, H., Zhang, Y., Han, Z. V. ve Zhang, H. 2020. In-plane anisotropic electronics based on low-symmetry 2D materials: Progress and prospects. *Nanoscale Advances*, 2(1), 109–139.
- Zhong, H.-X., Gao, S., Shi, J.-J. ve Yang, L. 2015. Quasiparticle band gaps, excitonic effects, and anisotropic optical properties of the monolayer distorted 1T diamond-chain structures ReS₂ and ReSe₂. *Phys. Rev. B*, 92(11), 115438.
- Zhou, Y., Maity, N., Lin, J.-F., Singh, A. K. ve Wang, Y. 2021. Nonlinear optical absorption of ReS₂ driven by stacking order. *ACS Photonics*, 8(2), 405–411.
- Zibouche, N., Kuc, A., Musfeldt, J. ve Heine, T. 2014. Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications. *Ann. Phys.*, 526(5–6), 395–401.