

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2017-YL-033

**TEK TABAKALI BOR FOSFATIN ELEKTRONİK
YAPISINA MOLEKÜL TUTUNMASININ ETKİLERİ**

Nergül ÇAKMAK

Tez Danışmanı:
Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Nergül ÇAKMAK tarafından hazırlanan “Tek Tabakalı Bor Fosfatın Elektronik Yapısına Molekül Tutunmasının Etkileri” başlıklı tez, 28.07.2017 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Gökhan GÖKOĞLU	Karabük Üniv.	
Üye : Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK	Adnan Menderes Üniv.	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KALKAN	Adnan Menderes Üniv.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

28/07/2017
Nergül ÇAKMAK

ÖZET

TEK TABAKALI BOR FOSFATIN ELEKTRONİK YAPISINA MOLEKÜL TUTUNMASININ ETKİLERİ

Nergül ÇAKMAK

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK

2017, 45 sayfa

Bu tez çalışmasında, kuantum mekaniğine dayalı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (YFT) yardımıyla, iki boyutlu BP (Bor Fosfat) tek tabaka yapısının geometrik ve elektronik özellikleri Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile incelenerek mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Ayrıca elde edilen BP tek tabaka yapısının Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları ile etkileşmesi ve etkileşim sonucu oluşan yeni yapının geometrik ve elektronik özellikleri incelendi. Tüm atomların BP tek tabakasına çukur konumunda minimum enerjiyle bağlandıkları görüldü. Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları tek tabakalı BP geometrik yapısı üzerinde önemli bir deformasyona yol açmamıştır. Yarıiletken olan BP tek tabakasının bant aralığı bu çalışmada GEY için 0,90 eV, YYY için 0,82 eV olarak hesaplanmıştır. Ar ve Zn atomu BP tek tabakasının bant aralığı üzerine bir etki etmezken; Cu, In ve Tl atomları bağlanmış BP tek tabakası, metalik özellik sergilemektedir. Bu atomlar ile etkileşim sonrası BP tek tabakasının bant seviyeleri aşağı enerji seviyelerine doğru kayma göstermiştir. Elde edilen sonuçlar elektronik araçlarda iki boyutlu malzemelerin kullanım alanlarının geliştirilmesi ve deneycilerin kullanabileceği teorik alt yapının oluşturulmasına katkı sağlayacak niteliktedir.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonel Teori, Bor Fosfat, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.

ABSTRACT

EFFECTS OF MOLECULAR ADSORPTION ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SINGLE LAYER BORON PHOSPHIDE

Nergül ÇAKMAK

M.Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK

2017, 45 pages

In this thesis, geometric and electronic properties of two dimensional BP (Boron Phosphide) monolayer is investigated within Generalized Gradient Approximation (GGA) and Approximation, Local Density Approximation (LDA) by Density Functional Theory based upon quantum mechanics and compared the results with experimental and theoretical data in literature. Moreover interaction of BP monolayer with Ar, Cu, In, Tl and Zn adatoms and effects of this adsorption mechanism on geometric and electronic structure were presented. It is found that all the adatoms considered in this study bound over hollow site of BP and do not cause a significant deformation on geometric structure of BP. The band gap of semiconductor BP is calculated as 0.90 eV for GGA and 0.82 eV for LDA. While Ar and Zn atoms do not affect the band gap of BP, the electronic states of Cu, In, Tl adsorbed to BP systems shifted to lower energy states and these systems showed metallic property. The results of this study provide a contribution for usage area of two dimensional materials and a theoretical knowledge for experimental studies.

Key Words: Density Functional Theory, Boron Phosphide, Generalized Gradient Approximation, Local Density Approximation

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen, çalışmam boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren sayın hocam Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK'e,

Yüksek lisansa başladığımdan beri hem ders hem de tez aşamasında her türlü yardımını ve desteğiyle, bir ekip olmamızı sağlayan Doç. Dr. Ethem AKTÜRK'e,

Tez çalışmamda kullandığım programları öğrenmeme yardımcı olan, tez yazım aşamasında zamanını, bilgisini, yardımını ve sabrını benden esirgemeyen bölüm asistanlarımız Arş. Gör. Yelda KADIOĞLU ve Arş. Gör. Fatih ERSAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her zaman düştüğüm ümitsizlikten beni desteğiyle çıkaran Ortaklar Anadolu Lisesi mesai arkadaşlarıma ve beraber yüksek lisans yaptığım tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince beni her konuda destekleyip arkamda olan sevgili eşim Prof. Dr. İbrahim ÇAKMAK ve kızlarım Ece ve Özge'ye sonsuz teşekkürler.

Nergül ÇAKMAK

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ.....	4
2.1. Çok Cisim Problemi.....	4
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	4
2.3. Hartree Yaklaşımı ve Hartree Fock Yaklaşımı	5
2.4. Thomas Fermi Teorisi	7
2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	8
2.5.1. Hohenberg-Kohn Teorisi.....	9
2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri.....	10
2.5.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	11
2.5.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)	12
2.5.5. Sanki (Pseudo) Potansiyel (PP) Metodu	13
3. HESAPLAMA YÖNTEMİ	15
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	17
4.1. Bor Fosfat (BP) Kristal Yapısı.....	17
4.2. Adsorbe Atomların BP Tek Tabakasının Geometrik Yapısı Üzerine Etkileri	21
4.3. Adsorbe Atomların BP Tek Tabakasının Elektronik Yapısı Üzerine Etkileri.	25
4.3.1. BP Tek Tabakası ve Ar Atomunun Etkileşimi.....	25

4.3.2. BP Tek Tabakası ve Cu Atomunun Etkileşimi	27
4.3.3. BP Tek Tabakası ve In Atomunun Etkileşimi	29
4.3.4. BP Tek Tabakası ve Tl Atomunun Etkileşimi.....	31
4.3.5. BP Tek Tabakası ve Zn Atomunun Etkileşimi.....	33
5. SONUÇLAR	36
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Belirli bir kesme yarıçapında gerçek ve sanki dalga fonksiyonu ve potansiyeli (Kuralı, 2008).....	14
Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bilgisayar programı akış diyagramı	15
Şekil 4.1. (a) BP birim hücresi ve (b) 4x4 Monolayer (BP) (Çakmak vd., 2017)..	17
Şekil 4.2. Toplam Enerjinin Kesme Enerjisine göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için .	18
Şekil 4.3. Toplam Enerjinin K değerlerine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için	18
Şekil 4.4. Toplam Enerjinin Örgü Parametresine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.	19
Şekil 4.5. Basıncın Örgü Parametresine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.....	19
Şekil 4.6. 4x4 BP tek tabaka yapının bant grafikleri. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için	20
Şekil 4.7. 4x4 BP tek tabaka yapının durum yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için .	20
Şekil 4.8. 4×4 BP tek tabakasının olası bağlanma konumları. (H) Hegzagonal yapının ortası çukur durumu, (T) B ya da P atomlarının üstü tepe durumu, (K) iki atomun arası köprü durumu.....	21
Şekil 4.9. Ar atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği(Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).....	26
Şekil 4.10. Ar atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.....	26

- Şekil 4.11. BP tek tabakası ve Ar atomu arasındaki yük yoğunluğu. a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).27
- Şekil 4.12. Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.28
- Şekil 4.13. Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için28
- Şekil 4.14. BP tek tabakası ve Cu atomu arasındaki yük yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).29
- Şekil 4.15. In atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).....30
- Şekil 4.16. In atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.....30
- Şekil 4.17. BP tek tabakası ve In atomu arasındaki yük yoğunluğu. a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için31
- Şekil 4.18. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).....32
- Şekil 4.19. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için.....32
- Şekil 4.20. BP tek tabakası ve Tl atomu arasındaki yük yoğunluğu. a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).33

- Şekil 4.21. Zn atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için34
- Şekil 4.22. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için34
- Şekil 4.23. BP tek tabakası ve Zn atomu arasındaki yük yoğunluğu. a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017).35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. GEY için atomların BP tek tabakasına E_B : Bağlanma enerjileri (eV), R_B : B atomu ile bağ uzunlukları (Å), R_P : P atomu ile bağ uzunlukları (Å), E_G : Bant aralığı (eV) ve $\Delta\rho$: Yük geçişi değerleri.(Negatif işaret atomun yük kaybettiğini gösterir.)22

Çizelge 4.2. YYY için atomların BP tek tabakasına E_B : Bağlanma enerjileri (eV), R_B : B atomu ile bağ uzunlukları (Å), R_P : P atomu ile bağ uzunlukları (Å), E_G : Bant aralığı (eV) ve $\Delta\rho$: Yük geçişi değerleri.(Negatif işaret atomun yük kaybettiğini gösterir.)22

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte, dayanıklı malzeme üretimi ve nano ölçekteki yapılar giderek önem kazanmaktadır. Teknolojideki bu gelişme, boyutlardaki küçülmeyi de beraberinde getirdiğinden bu yeni bir araştırma ve uygulama alanı olan nanoteknolojinin doğmasına sebep olmuştur. Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji, matematik gibi temel bilimler arasında öncelikli olmak üzere, mühendislik, bilişim teknolojileri ve tıp gibi birçok bilim dalı içine girmiş ve fizik biliminin bir alt dalı haline gelmiştir. Nanoteknoloji; yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi, nanoyapılara yeni özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri teknolojiye, alet tasarımında ve elektronik devre tasarımında kullanmayı amaçlar. Bilindiği gibi nanoyapının elektronik özellikleri; boyutuna, büyüklüğüne, atom yapısına, dışardan sisteme bağlanan yabancı bir atomun elektronik özellikleri ve yerine göre çok farklı davranışlar gösterir. Bunun nedeni nano malzemeler, bulk özelliklerle karşılaştırıldığında, molekülle ya da yüzeyle etkileşen atom sayısının fazla oluşudur. Bu da katalitik özelliklerini arttırmaktadır. Bulk olarak bir molekülle etkileşmeye girmeyen bir yapı, nano boyutta oldukça yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Nano bilimin gelişmesiyle iki boyutlu yapıların elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Grafen, Silisen, MoS₂, BN, Fosforen gibi malzemeler iki boyutlu nano yüzeylerin başlıcalarıdır. En önemli özellikleri iki boyutlu bal peteği yapıda olmalarıdır. Bu iki boyutlu yapılar çeşitli koşullarda kararlı olmaları nedeniyle nanoteknolojide önem arzeden materyaller haline gelmişlerdir. Bunlar arasında özellikle MoS₂ ve Fosforen bant aralıklarının dar (1,8-2 eV) olmasından dolayı nano elektronikler alanında büyük önem kazanmış ve tercih sebebi olmuştur (Mak vd., 2010). İki boyutlu yapılar arasında seramik yapımında kullanılan bor bileşikleri, özellikle Bor Nitrit (BN) oldukça önemlidir. Literatürde BN üzerine birçok çalışma bulunmaktadır (Ovalı, 2010; Aydın ve Akıns, 2013).

Periyodik cetvelde IIIA ve VA grubu atomları B ve P atomlarından oluşan Bor Fosfat (BP) bileşiği, yarıiletken özelliği göstermesi ve sahip olduğu enerji bant aralığının dar olması nedeniyle endüstri için gelecek vaat eden dolayısıyla bilimsel araştırmalarda son yıllarda çok dikkat çeken bir yapıdır. Yapılan bir çalışmada, 2 boyutlu BP tek tabakasının doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletken olduğu bulunmuş olup LED uygulamalarında kullanılabileceği öngörülmüştür (Hallioğlu vd., 2014). Başka bir çalışmada, teorik olarak BP tek tabakasının bant aralığının

0.81~1.81eV arasında olan bir yarı iletken olduğu gösterilmiştir (şahin vd., 2009). IIIA ve VA grubu atomları ile oluşturulan bileşikler, ek atomlarla katkılanarak, sıkıştırma ya da germe uygulanarak, kristal yapıda kusur yaratılarak vb. yöntemlerle bant aralıkları belirgin bir şekilde değiştirilmektedir. Bylece sistemler farklı elektronik özellikler kazanarak nanoteknolojideki kullanım alanları artmaktadır. Yarı iletken bileşikler dar bir bant aralığına sahip olmalarından dolayı yüksek frekans cihazlarında ve kızılötesi-sarı bölgedeki optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu yarı iletkenler sayesinde yüksek elektron mobiliteli transistör, lazer ve dedektör gibi aletlerin geniş dalgaboyu spektrumunda yapılabilmesi mümkün olmuştur. Armchair bor fosfor nano şeritleri kararlı koherent ara yüzeyli hibrit nano yapıların üretiminde yer alır. Transformatörlerde kullanılan amorf metal alaşımların Bor (B) içermesinin transformatörde verim kaybını %60-%70 oranında önlediği tespit edilmiştir (Bilici, 2015).

Teorik alışmalar ile Bor bileşiklerinin (BP, BAs, BSb) tek katmanlı yapıları ile ilgili daha fazla bilgiye sahip olunmuş ve özellikle BP tek tabakasının grafene benzer özellikler sergilediği keşfedilmiştir (akır vd., 2015). İki boyutlu BP tek tabakası elektronik ve yapısal özellikleriyle grafene karşılaştırılmış ve grafene rakip olabilecek bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür (Xie vd., 2016). Ayrıca nano ölçekli elektronik cihaz uygulamalarında elektronik özelliklerinin kontrol edilmesi ve değiştirilmesi açısından da önemlidir.

Düşük boyutlu sistemlerin geometrik ve elektronik yapıları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Kuantum Monte Carlo (KMC), Sıkı Bağ Moleküler Dinamik (SBMD) ve vb. metodlar ile hesaplanabilmektedir. KMC, çok parçacıklı sistemlerde korelasyon enerjisini hesaplamada kullanılan yöntemlerden biridir. Yarı iletkenlerde yk taşınımına uygulanan istatikselsel bir metoddur. SBMD metodu çalışılan sistemin elektronik özelliklerini kuantum mekaniksel olarak açıklamakta ve deneylerden üretilen potansiyeller ile bir köprü oluşturarak atomlar arası kuvvetlerin hesaplanmasına olanak sağlamaktadır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan temel denklem olan Schrödinger denkleminin üzümlerini bulmak için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır. Deneylerle uyumlu sonuçlar üretebilmesi veya deneysel olarak incelenmemiş bir malzeme hakkında öngörü sağlaması Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin günümüzde popüler bir

yaklaşım olmasını sağlamıştır. Diğer yöntemlerde hesaplamalar için çok yüksek sayıda bilgisayar gücü gerekmektedir. Ayrıca YFT hesaplamaları bu yöntemler ile karşılaştırıldığında daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada iki boyutlu tek tabaka Bor Fosfat (BP)'ın geometrik ve elektronik yapısına molekül bağlanmasının etkilerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır.



2. TEORİK BİLGİ

2.1. Çok Cisim Problemi

N parçacıklı bir sistemde çekirdek ve elektronlar Coulomb potansiyelinden dolayı birbirleriyle etkileşim halindedirler. n elektron ve m çekirdekten oluşan böyle bir kristalin Hamiltoniyen'i şu şekilde ifade edilebilir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^m \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_j Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte birinci terim elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim ise çekirdekler için kinetik enerji operatörüdür. Üçüncü terim i. ve j. elektronlar arası itici etkileşme, dördüncü terim i. elektron ve j. çekirdek arası çekici etkileşme, beşinci terim ise i. ve j. çekirdekler arası Coulomb etkileşmesidir. Yani Hamiltoniyen;

$$H = T_e + T_\zeta + V_{ee} + V_{e\zeta} + V_{\zeta\zeta} \quad (2.2)$$

olur.

N parçacıktan oluşan bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (2.3)$$

Burada , $\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\})$ N parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Denklem (2.1) ve (2.2)' ye göre çözümü çok zordur. Bu yüzden problemin çözümü için bazı yaklaşımlardan yararlanmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bazıları Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bilindiği üzere çekirdek elektrondan daha ağırdır. Bu kütle farkından dolayı çekirdek, elektrona göre daha yavaş hareket eder. Yani n tane elektronun hareket etmeyen n tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım altında

denklem (2.1) oldukça basitleşir. Çekirdekler hareketsiz oldukları için kinetik enerjileri sıfır alınabilir. Bu durumda, iyonların (çekirdeklerin) kinetik enerjisini temsil eden 2.terim ve iyon-iyon etkileşimini temsil eden beşinci terim denklem (2.1)'den çıkarılırsa hamiltoniyen :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.4)$$

şeklini alır. Burada birinci terim iyon (çekirdek) potansiyeli etkisi altında hareket eden elektron bulutunun kinetik enerjisi, ikinci terim elektron –elektron etkileşmesinden doğan potansiyel enerji ve son terim iyonun (çekirdeğin) elektronlar üzerinde oluşturduğu potansiyeldir.

Buna göre Hamiltoniyen:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ec} \quad (2.5)$$

şeklini alır.

Hamiltoniyen basitleştirilmiş halde olmasına rağmen hala çözümü zordur. Sebebi elektron-elektron etkileşme potansiyelidir. Bu çözüm için iki tür yaklaşım kullanılır. Bunlardan biri dalga fonksiyonu yaklaşımı adı altında Hartree yaklaşımı ve Hartree- Fock yaklaşımı bir diğeri de yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT). Dalga fonksiyonu yaklaşımında elektron-elektron etkileşmeleri için ortalama bir potansiyel alınır. YFT yaklaşımında, molekül dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluğu hesaplanarak molekül özellikleri belirlenir.

Hartree yaklaşımı ve Hartree-Fock yaklaşımı dalga fonksiyonu yaklaşımının temelini oluşturur (Srivastava, 1999).

2.3. Hartree Yaklaşımı ve Hartree Fock Yaklaşımı

Hartree öz uyum alan yöntemini öne sürerek elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan zorluğu ortadan kaldırmayı amaçlamıştır (Hartree, 1928). Etkileşen elektronların potansiyeli V_{ee} sıfır alınıp elektronların etkileşimini hesaba katmak için bir öz uyumlu alan (self-consistent field) ortaya konulmuştur. Hartree buradan

yola çıkarak çok cisim dalga fonksiyonunu elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade etmiştir:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_n(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Fakat Hartree öz uyumlu alan yöntemi dalga fonksiyonlarının antisimetrik yapıya sahip olması ilkesini hesaba katmamıştır. Dolayısıyla Pauli İlkesine uymaz. Ayrıca bu yöntem katının elektronlarını tutan bağlanma enerjilerini yok saydığı ve elektronları katıdan koparmak için onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispatlayan deneysel bulgularla çelişir.

Hartree-Fock ve Slater dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğini sağlayarak, çok-elektron dalga fonksiyonunu Slater determinantı formunda ifade etti:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_N) \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Toplam enerjisi minimize edilmiş bir deneme dalga fonksiyonu içeren Slater determinantı ve tek elektron dalga fonksiyonunun oluşturduğu denklemin çözümü Hartree-Fock eşitliğini verir. i.elektronun dalga fonksiyonuna göre hamiltoniyenin beklenen değerini minimize edersek Hartree-Fock eşitliği:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{ex}(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i^{HF} \psi_i(\vec{r}) \quad (2.8)$$

olur.

(2.8) eşitliğinin Hartree yaklaşımından farkı değiş-tokuş potansiyel enerjisini içermesidir. Bu durumda Hartree-Fock enerjisi:

$$E^{HF} = E_H + E_{ex} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir.

Gerek Hartree gerekse Hartree-Fock korelasyon terimini hesaba katmadıkları için çok cisim problemini çözmeye başarılı olamamış fakat çok cisim problemini çözmeye en basit yaklaşım olarak önem kazanmıştır (Kaxiras, 2003).

2.4. Thomas Fermi Teorisi

Teori ilk kez Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarının ortaya çıktığı yıllarda, çok cisim probleminin çözümüne katkı olarak Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılmıştır. Teori, çok cisim probleminin kuantum mekaniksel bir çözümdür.

Bu teoriye göre çok elektron dalga fonksiyonu kullanılarak Schrödinger denklemini çözmek yerine; $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kullanılarak, sistemin toplam enerjisi minimize edilmektedir.

Thomas-Fermi teorisine göre toplam kinetik enerji:

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d(\vec{r}) n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu enerjiyle beraber Thomas-Fermi enerjisi:

$$E^{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d(\vec{r}) n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + \int d(\vec{r}) \frac{n(\vec{r})Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \int d(\vec{r}) d(\vec{r}') \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.11)$$

olur.

Burada birinci terim kinetik enerji, ikinci terim iyon(çekirdek)-elektron etkileşmesi, üçüncü terim ise Hartree terimidir.

Thomas ve Fermi elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğu cinsinden hesaplamışlardır. Thomas Fermi teorisi, basit atomik sistemlerde sağladığı başarıların yanı sıra, elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin eksikliği bu teorisinin doğruluğunu sınırlamıştır.

Elektronların yer değiştirmesinden kaynaklanan değiş-tokuş enerjisi 1930 yılında Dirac tarafından Thomas-Fermi teorisine eklenerek. Thomas-Fermi-Dirac teorisi adını almıştır. Korelasyon terimi ise homojen elektron gazına yapılan yerel

yaklaşım ile 1938 yılında Wigner tarafından bu teoriye eklenmiştir (Kohanoff, 2006).

2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) temeli ilk olarak 1927’li yıllarda Thomas ve Fermi tarafından atılmış, 1960’lı yıllarda Walter Kohn ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, çok parçalıklı bir sistemde toplam enerjiyi elektriksel yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak incelemektedir. YFT yaklaşımı, Hartree-Fock yaklaşımında olduğu gibi bireysel elektron hareketiyle ilgilenmez; uzayın herhangi bir noktasındaki elektron yoğunlukları ile ilgilenir. Hartree-Fock yaklaşımında sisteme ait dalga fonksiyonları baz alınırken YFT yaklaşımında sistemin elektron yoğunluk fonksiyonları baz alınmaktadır.

N elektronlu bir sistemde elektronlar Coulomb kuvvetinin etkisi ile birbirini itmekte ve birbirinden uzaklaşmak istemektedir. Yani herhangi bir elektronun diğer elektronların yakınında bulunma olasılığı düşük olacaktır. Ayrıca sistemdeki bir elektronun hareketinden dolayı diğer tüm elektronlar etkilenmektedir. Bu etki korelasyon etkisi olarak bilinir. Hartree –Fock yaklaşımında bu etki dikkate alınmadığı için elektronlar arasındaki etkileşim potansiyel enerjisi gerçek enerjiden bir miktar fazla olmaktadır. YFT ise elektron korelasyon problemine alternatif çözümler sunar. Çok elektronlu sistemin enerjisini, elektron-elektron etkileşmesini de dikkate alarak hesaplar. Buna göre enerji:

$$E = E_T + E_V + E_{ES} + E_{XC} \quad (2.12)$$

olur. Burada;

E_T : Elektronların kinetik enerjisi

E_V : Çekirdeğin elektronlar üzerinde oluşturduğu potansiyel enerji başka bir deyişle çekirdek- elektron ya da çekirdek-çekirdek arasındaki çekme ve ya itmeye ait potansiyel enerji

E_{ES} : Elektron-elektron itmesine ait potansiyel enerji

E_{XC} : Değiş tokuş ve korelasyon potansiyel enerjisi

YFT, teorik olarak temel durum özellikleri için iyi bir tanım verirken, uygulamaları değişim - korelasyon potansiyeli yaklaşımına dayanır. Değişim-korelasyon potansiyeli elektronların elektrostatik etkileşimi ötesinde Coulomb potansiyelini ve Pauli prensibinin etkilerini tanımlar (Mete, 2003; İyigör, 2011).

YFT, hem basit yapıları hem de karbon nanotüpler gibi kompleks yapıları malzemelere uygulanabilen başarılı bir teoridir. Schrödinger denkleminin çözümünün yanı sıra atomların taban durumu özelliklerini açıklamak için de YFT'nin önemi büyüktür. Ayrıca YFT, malzemelerin elektronik ve bant yapı hesaplamalarında da tercih edilmektedir.

2.5.1. Hohenberg-Kohn Teorisi

Çok parçacık probleminin çözümünde kullandığımız yoğunluk fonksiyonel teorisinin (YFT) temelini Hohenberg-Kohn tarafından ortaya atılan iki teorem oluşturmaktadır.

Hohenberg-Kohn, Thomas-Fermi modelini geliştirerek, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu bir varyasyonel yöntem buldular. Bu yöntem, genel bir dış $V_{EXT}(\vec{r})$ potansiyeli içinde etkileşen N elektron sistemi için temel değişken olan elektron yoğunluğunu; yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini gösterir. Bu fonksiyon, $F[n(\vec{r})]$ şeklinde tanımlanır.

1. Teori: N elektronlu sistemler için $V_{EXT}(\vec{r})$ potansiyeli, taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile tanımlanır. Bu teori ile taban durum elektron yoğunluğu, taban durum enerji ve dalga fonksiyonu da dahil olmak üzere sistemin bütün özellikleri belirlenebilir.

Bu teori çok elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemini çözmek ya da başka bir deyişle taban durum enerjisini bulmak için problemi 3 boyuta indirgeyerek kolaylaştırmıştır. Fakat teori kullanılan fonksiyoneli tam olarak tanımlanamamaktadır.

2. Teori: Schrödinger denklemini çözmede kullanılacak elektron yoğunluğu fonksiyoneli tanımlar. Taban durum enerjisi E ; dış potansiyeldeki $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kullanılarak $E[n(\vec{r})]$ şeklinde evrensel bir fonksiyonel ile tanımlanabilir.

Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$; sistemin taban durum parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ 'dir. Aynı zamanda Schrödinger denkleminin tam çözümüne de karşılık gelmektedir.

Sonuç olarak, $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli ile sistemin taban durum enerjisi ve yoğunluğu belirlenebilir (Kaxiras, 2003).

2.5.2. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini, taban durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. 1965 yılında Kohn-Sham, Hohenberg-Kohn yaklaşımını yeniden düzenleyerek sistemin hamiltoniyenini yeni bir denklem ile ifade ettiler. Bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir şeklidir. Hohenberg-Kohn teorisinden farkı elektron-elektron etkileşme potansiyel enerjisinin, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir.

Kohn-Sham etkileşen bir sistemin taban durum yoğunluğunu ve enerjisini belirlemek için, etkileşen sistemin taban yoğunluğunun etkileşmeyen bir sisteminki ile eşit olduğunu varsaymıştır. Böylece etkileşmeyen sistem için, yoğunluğun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok parçacık terimleri ile tam olarak çözülebilen bağımsız parçacık denklemleri elde etmiştir.

Bu denklemler etkin bir dış potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Parçacıkların öz-uyum [Self-Consistent Function (SCF)] yoğunluk fonksiyonel potansiyeli:

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{\zeta}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

şeklinde verilir. Denklemdeki $n(\vec{r}')$ ve $V_{XC}(\vec{r})$ 'nin açık ifadeleri:

$$n(\vec{r}') = \sum_i |\psi_i|^2, \quad V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta [n]}, \text{ dır.} \quad (2.14)$$

Bu eşitlikler Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrularak çözülebilmektedir. Burada değiş-tokuş korelasyon potansiyel terimi, PBE (Perdew-Burke_Ernzerhof) potansiyeli kullanan Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation (GGA)) (Perdew vd., 1996) ve PZ (Perdew-Zunger) potansiyeli kullanılan ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA)) (Perdew vd., 1981) ile hesaplanır.

2.5.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünü tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemesine rağmen değiş-tokuş korelasyon potansiyeli $V_{XC}(\vec{r})$ bilinmediğinden problemi tam olarak çözmek mümkün olmaz. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve enerjisini belirlemede en yaygın kullanılan yaklaşım, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)'dir. Sistemin temel durum özelliklerini açıklamada, kimyasal eğilimler hakkında bilgi almada, bant hesaplamalarında tercih edilen yaklaşımların başında gelmektedir. Elektron yoğunluğunun homojen olduğu sistemler için YYY daha iyi çalışır.

Yerel yoğunluk yaklaşımında temel mantık, homojen elektron gazı içindeki elektron yoğunluğunun çok yavaş değişmesi ve değiş-tokuş korelasyon etki aralığının da kısa olmasıdır. Bu yaklaşımda uzayın her noktasında değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi homojen elektron enerjisi ile yer değiştirir.

Bu yaklaşımda değiş –tokuş enerjisi:

$$E_{XC}[n(\vec{r})] \approx E_{XC}^{YYY} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır. Burada $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ terimi $n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazındaki parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

Buradan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli de:

$$V_{XC}^{YYY}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{YYY}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir.

YYY' nın başarısının yanı sıra bazı noksanlıkları da vardır. Yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği sistemlerde, hidrojen bağları gibi zayıf moleküler bağlarda ve yarıiletkenlerin enerji boşluklarını hesaplamada başarısızdır (Kuralı, 2008). Elektron yoğunluğu düzenli olan büyük hacimli metallerde iyi sonuç verir. Güçlü bağ oluşan sistemlerin geometrisini tayin etmede başarılıdır.

2.5.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) Kohn ve Sham'ın teorileriyle ilgili çalışmalarında ortaya çıkmış, Herman ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nda en önemli şart elektron yoğunluğunun yavaş değişmesidir. Fakat moleküller içerisinde yoğunluk beklenen yavaşlıkta değişmemektedir. Bu yüzden YYY'nın geliştirilmesi gerekmiştir. Bu amaçla YYY fonksiyonlarından farklı bir fonksiyonel yazılmıştır. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş -tokuş korelasyon bağıllığını ifade eder. Yeni yazılan fonksiyonel, yerel yoğunluğun fonksiyoneli üzerine yoğunluğun gradyenti $|\nabla n(\vec{r})|$ eklenerek belirlenir. Bu yaklaşımın genel formu:

$$E_{XC}^{GEY} = \int f\left(n(r), |\vec{\nabla}n(r)|\right) dr \quad (2.17)$$

şeklinindedir.

GEY'nda değiş-tokuş korelasyon enerjisi; bir F_{XC} faktörü YYY 'nda üzerine eklenerek:

$$E_{XC}^{GEY} [\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{\text{hom}} F_{XC}(r_s, r) d\vec{r} \quad (2.18)$$

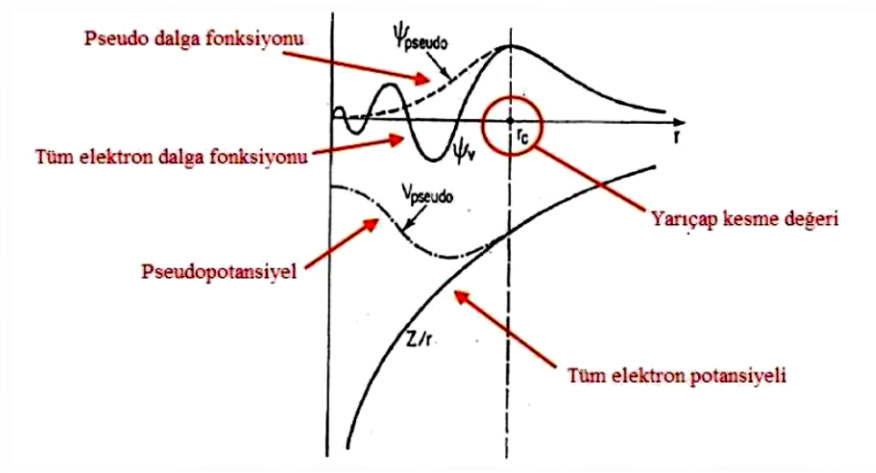
olarak genişletilebilir.

Son çalışmalarda DFT hesaplarında GEY kullanımı giderek artmaktadır. GEY' nın DFT hesaplarında kullanım amaçları arasında; sistemin örgü sabitlerinin bulunması, bağ uzunluklarının ve bağ açılarının belirlenmesi, temel durum özelliklerinin belirlenmesi, toplam enerjinin ve düşük bağlanma enerjilerinin hesaplanması sayılabilir. Yasak bant aralığının belirlenmesinde ve dielektrik sabitinin belirlenmesinde YYY'na göre daha başarılı sonuçlar verir.

2.5.5. Sanki (Pseudo) Potansiyel (PP) Metodu

Bir atom üç parçadan oluşan bir sistem olarak düşünülebilir. Bu parçalar; çekirdek, çekirdek etrafındaki orbitalleri dolduran kor elektronları ve değerlik elektronlarıdır. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme çekirdek koru denir. Kor elektronları çekirdeğin etrafındaki dolu orbitalleri temsil eder. Kimyasal bağlanmalarda ve reaksiyonlarda değerlik elektronları daha fazla etkindir. Sadece değerlik bölgesindeki elektronların katkısını alarak teorik olarak hesap yapmak daha hızlı ve etkilidir. Bu yaklaşımda, güçlü çekirdek potansiyeli, değerlik elektronlarının gerçek dalga fonksiyonları yerine pseudo dalga fonksiyonlarına etki eden daha zayıf bir pseudo potansiyel ile yer değiştirir (Kuralı, 2008).

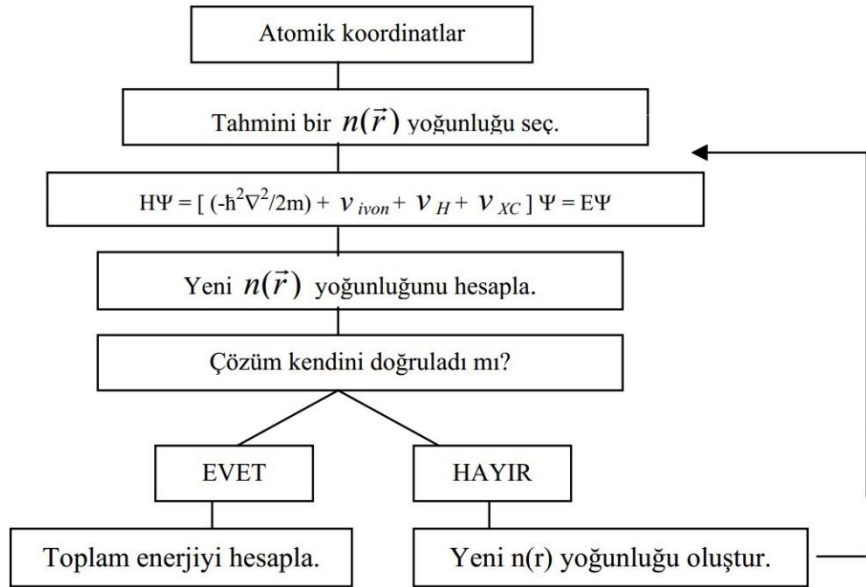
Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir kristali ele alalım. Bu kristalde, değerlik elektronlarının dalga fonksiyonlarının çekirdeğin yakınında bulunan kor elektronları ile doldurulan bölgede etkin çekirdek potansiyel nedeniyle hızlı titreşebilmesi için kor elektronlarının dalga fonksiyonları ile değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olmalıdır. Bunun nedeni, Şekil 2.1' de de görüldüğü gibi $r < r_c$ olan bölgede kor ve değerlik elektronları arasındaki etkileşme potansiyelinin çok büyük olmasıdır. Burada r_c kor elektron bölgesinin yarıçapıdır. Şekil 2.1' de düz çizgiler tüm elektronların potansiyellerini, kesikli çizgiler pseudo elektron potansiyellerini göstermektedir. Burada ifade edilmek istenilen dalga fonksiyonu fazla sayıda baz fonksiyonu gerektirmektedir. Bu da Coulomb potansiyeli yerine pseudo potansiyel; değerlik elektronları dalga fonksiyonu yerine de pseudo dalga fonksiyonu uygulanarak sağlanır. Böylece her iki potansiyel de her iki dalga fonksiyonu da aynı davranışa sahip olmuş olur.



Şekil 2.1. Belirli bir kesme yarıçapında gerçek ve sanki dalga fonksiyonu ve potansiyeli (Kuralı, 2008)

3. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bilgisayarlar yardımıyla yapılan hesaplarda aşağıda gösterilen algoritma kullanılır. Kullanılan program verilen $n(\vec{r})$ yoğunluklarını kullanarak enerjinin minimum değerini aldığı değeri bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren $n(\vec{r})$ aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözülmesi gerekir. Bu nedenle nümerik hesaplamalar düzlem dalga öz-uyum alan programı (PWSCF) (Giannozzi vd., 2009) kullanılarak gerçekleştirilir. Öz uyumlu hesap akış diyagramı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bilgisayar programı akış diyagramı

Şekil 3.1’deki diyagram incelendiğinde:

1.adımda: Uygun bir pseudo potansiyeli seçilerek kristalin örgü yapısı tanımlanır.

2. adımda: Kesme enerji değeri ve k noktaları belirlenir.

3. adımda: Bir deneme yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ seçilerek ve farklı yoğunluklar denenerak hesaplara başlanır ve buradan enerjinin minimum değerini veren yeni yük yoğunluğu hesaplanır.

4. adımda: Bulunan yük yoğunluğu kullanılarak $V_{XC}(\vec{r})$ ve $V_H(\vec{r})$ potansiyelleri hesaplanır.

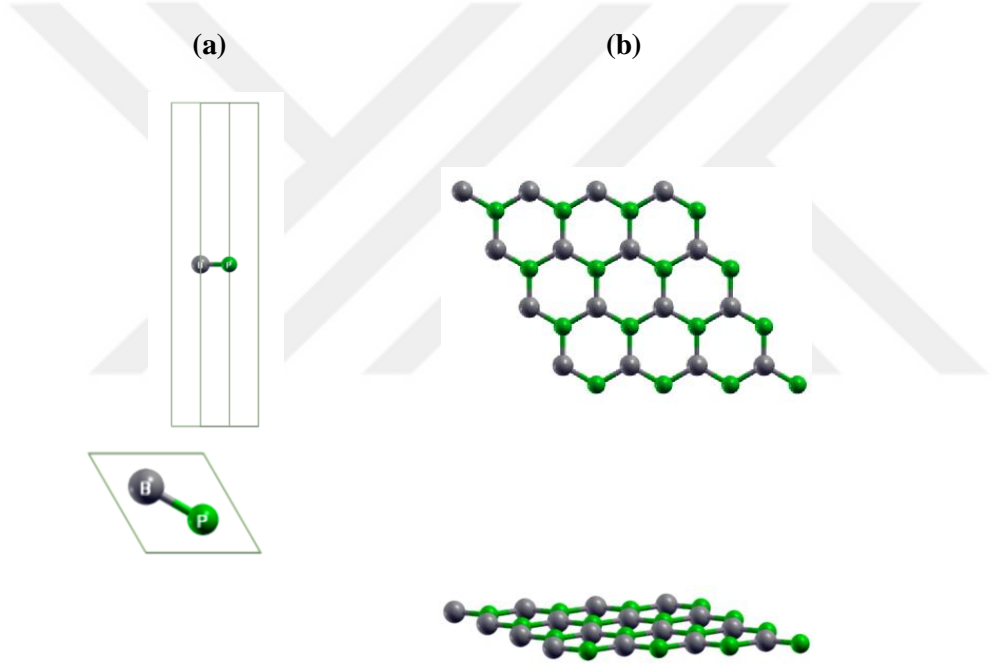
5. adımda: Hamiltoniyenin matrisi şekli oluşturulur ve sistem için Kohn-Sham denklemleri çözülür.

6. adımda: Elde edilen yeni dalga fonksiyonunun çözümünden yeni elektron yoğunluğu hesaplanır Başlangıçta seçilen elektron yoğunluğu ile arasındaki fark minimum olana kadar işlem devam eder. Fark minimum olduğunda işlem biter ve sistemin toplam enerjisi hesaplanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bor Fosfat (BP) Kristal Yapısı

İki boyutlu bal peteği yapıdaki tek tabakalı Bor Fosfat (BP), grafen yapısı gibi hegzagonal simetrik kristal yapıya sahiptir. Tek tabakalı Bor Fosfat (BP)'ın 1x1 birim hücresi Şekil 4.1(a)'da gösterilmiştir.

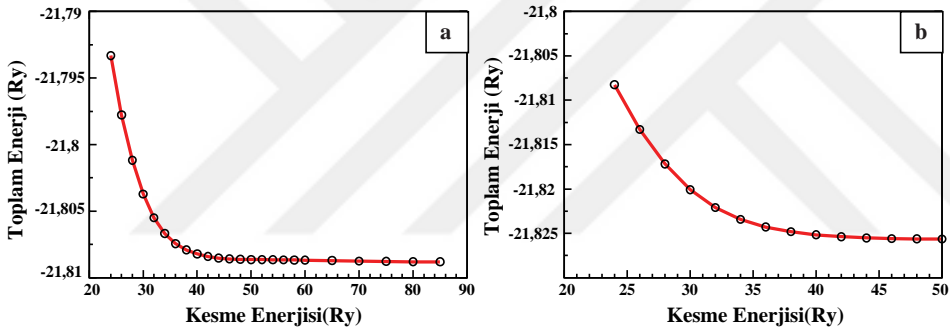


Şekil 4.1. (a) BP birim hücresi ve (b) 4x4 Monolayer (BP) (Çakmak vd., 2017)

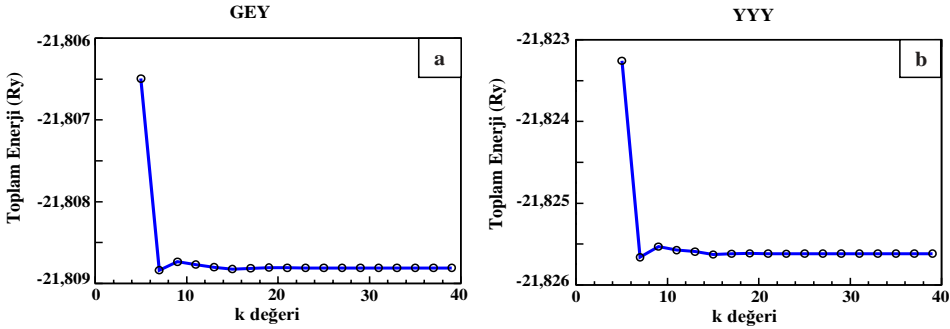
Kesme enerjisi 625eV, k değerleri de Monkhorst-Pack (Monkhorst vd.,1976) yöntemine göre 25x25x1 seçilmiş ve örgü sabiti $a=3,18 \text{ \AA}$ olarak alınmıştır. Sistemin ilk olarak kesme enerjisi ve k noktası testleri yapılmıştır. Kesme enerjisinin toplam enerjiye olan değişimi grafikleri Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Yapılan kesme enerjisini belirleme testleri sonucunda kesme enerjisi GEY'na göre 680 eV ve YYY'na göre 652eV olarak seçilmiştir. k değerleri belirlenirken bu kesme enerjisi değerleri kullanılmış ve k noktaları; 1x1 Bor Fosfat tek tabakası için, Şekil 4.3. 'de görüldüğü gibi GEY'na göre 13 ve YYY'na göre 15 olarak seçilebileceği bulunmuştur.1x1 Bor Fosfat tek tabakası için yapısal optimizasyon hesapları yapılmıştır. Bu hesaplar sonucunda B (Bor) ve P (Fosfor) atomları arası uzaklıklar GEY ile 1,85 Å, YYY ile 1,84 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler

literatürle uyumludur (Çakır vd., 2015). Toplam enerjisi en düşük olan örgü parametresi değerleri GEY ile $a=3,211 \text{ \AA}$ ve YYY ile $a=3,179 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.4.). Tüm hesaplamalar boyunca birim hücre üzerindeki basıncın 1 kbar'dan daha az olmasına dikkat edilmiştir (Şekil 4.5.).

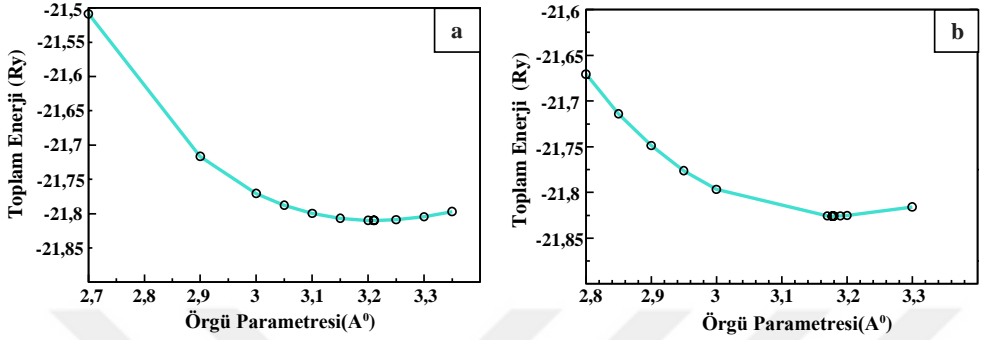
Sonuç olarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen verilere göre; GEY ile, örgü sabiti $a=3,211 \text{ \AA}$, kesme enerjisi 50Ry (680eV), k değerleri $13 \times 13 \times 1$ olarak, YYY ile, $a=3,179 \text{ \AA}$, kesme enerjisi 48Ry (652eV), k değerleri de $15 \times 15 \times 1$ olarak bulunmuştur (Çakmak vd., 2017).



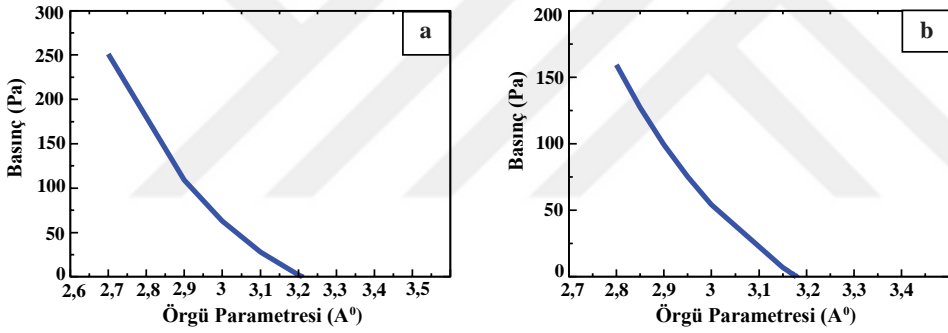
Şekil 4.2. Toplam Enerjinin Kesme Enerjisine göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



Şekil 4.3. Toplam Enerjinin K değerlerine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



Şekil 4.4. Toplam Enerjinin Örgü Parametresine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



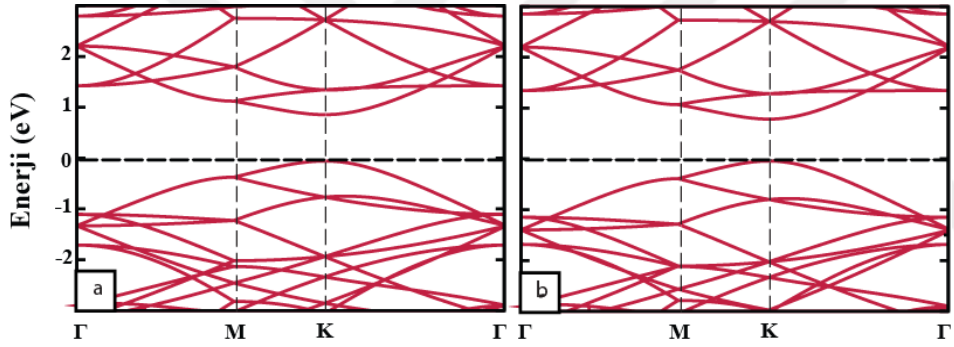
Şekil 4.5. Basıncın Örgü Parametresine Göre Değişimi a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

BP birim hücresi 32 atomdan oluşan 4x4 bir sistem olarak büyütülmüştür. Bu 4x4 tek tabakalı BP yapısı Şekil 4.1(b)'de görülmektedir. 4x4 yapısı için örgü parametreleri, GEY ile $a=12.844 \text{ \AA}$ ve YYY ile $a=12.716 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. K değerleri ise atom sayısının artması nedeniyle 4x4x1 olarak alınmıştır (Çakmak vd., 2017).

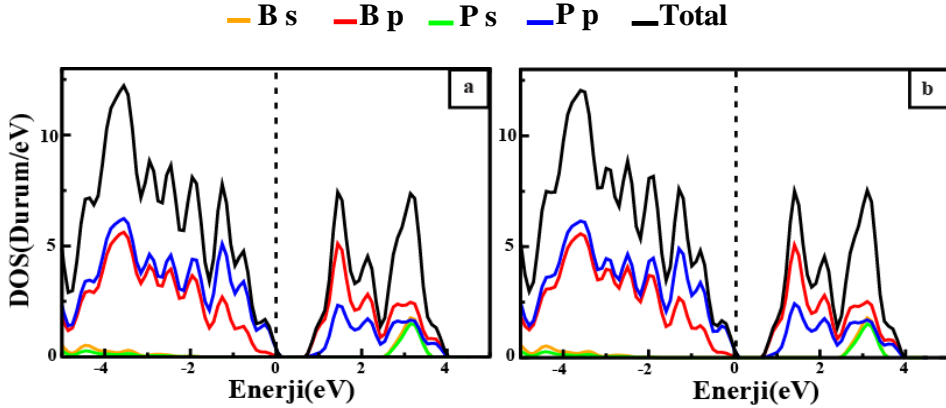
Bu sistemin elektronik özelliklerini incelemek için elektronik durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı hesaplamaları yapılmıştır Şekil 4.6.'da 4x4 BP tek tabakanın bant yapısı görülmektedir.

Hesaplamalar sonucu saf BP tek tabakasının bant aralığının doğrudan bant aralığı olduğu tespit edilmiştir. Bant aralığı GEY için 0,90 eV, YYY için 0,82 eV olarak bulunmuştur. (Şekil 4.6) (Çakmak vd., 2017). BP tek tabakasının bant aralığı literatürde GEY için 0,91 eV, YYY için 0,82 eV'dir (Şahin vd., 2009; Çakır vd., 2015). Bu da bizim bulduğumuz değerler ile uyumludur. BP Bant grafiklerinde

Fermi enerji seviyeleri sıfıra çekilmiş ve Şekil 4.6’da kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesinin altında kalan bantlar değerlik bantları, fermi enerji seviyesinin üstünde kalan bantlar da iletkenlik bantları olarak tanımlanmaktadır. Durum yoğunlukları incelendiğinde Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu görülmektedir. Hem GEY hem de YYY için değerlik bandına en fazla katkının P atomunun p orbitalinden geldiği Şekil 4.7’de görülmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletkenlik bandına en fazla katkı ise B atomunun p orbitalinden geldiği görülmektedir.



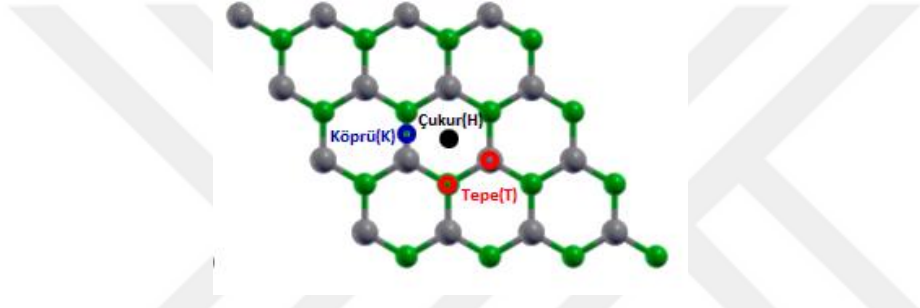
Şekil 4.6. 4x4 BP tek tabaka yapının bant grafikleri. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



Şekil 4.7. 4x4 BP tek tabaka yapının durum yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

4.2. Adsorbe Atomların BP Tek Tabakasının Geometrik Yapısı Üzerine Etkileri

BP tek tabakası ile Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları arasındaki etkileşimi incelemek için üç adet olası bağlanma konumu seçilmiştir. Tepe(T), çukur(H) ve köprü(K) olarak adlandırılan bu olası bağlanma konumları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. 4×4 BP tek tabakasının olası bağlanma konumları. (H) Hegzagonal yapının ortası çukur durumu, (T) B ya da P atomlarının üstü tepe durumu, (K) iki atomun arası köprü durumu

Her bir konum tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konum belirlenmiştir. Buna göre tüm atomların BP tek tabakasına çukur konumunda minimum enerjiyle bağlandıkları görülmüştür. Atomların bağlanma enerjileri GEY için Çizelge 4.1'de, YYY için ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. Atomların BP tek tabakasına bağlanma enerjisi:

$$E_{Bağlanma} = E_{BP+Atom} - E_{BP} - E_{Atom}$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu bağıntıda;

$E_{Bağlanma}$: Atomun BP tek tabakaya bağlanma enerjisi,

$E_{BP+Atom}$: BP tek tabakası ve atom/molekül sisteminin minimum enerjisi,

E_{BP} : 4x4 BP tek tabakanın minimum enerjisi,

E_{Atom} : Atom/molekülün minimum enerjisidir.

Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları tek tabakalı BP geometrik yapısı üzerinde önemli bir deformasyona yol açmamıştır.

Çizelge 4.1. GEY için atomların BP tek tabakasına E_B : Bağlanma enerjileri (eV), R_B : B atomu ile bağ uzunlukları (Å), R_P : P atomu ile bağ uzunlukları (Å), E_G : Bant aralığı (eV) ve $\Delta\rho$: Yük geçişi değerleri.(Negatif işaret atomun yük kaybettiğini gösterir.)

Atom	E_B (eV)	R_B (Å)	R_P (Å)	E_G (eV)	$\Delta\rho$
Ar	-0,07	3,90	3,91	0,91	-0,0043
Cu	-1,55	2,30	2,40	-	-0,9075
In	-1,71	3,14	3,18	-	-0,4297
Tl	-1,97	2,30	3,04	-	-0,3835
Zn	-0,25	3,51	3,52	0,91	-0,0434

Çizelge 4.2. YYY için atomların BP tek tabakasına E_B : Bağlanma enerjileri (eV), R_B : B atomu ile bağ uzunlukları (Å), R_P : P atomu ile bağ uzunlukları (Å), E_G : Bant aralığı (eV) ve $\Delta\rho$: Yük geçişi değerleri.(Negatif işaret atomun yük kaybettiğini gösterir.)

Atom	E_B (eV)	R_B (Å)	R_P (Å)	E_G (eV)	$\Delta\rho$
Ar	-0,21	3,60	3,61	0,82	-0,0098
Cu	-2,54	2,22	2,33	-	-0,9560
In	-2,27	3,02	3,06	-	-0,3842
Tl	-2,44	2,85	2,92	-	-0,3143
Zn	-0,53	3,30	3,30	0,82	-0,0722

Ar atomu BP tek tabakası üzerine çukur bölgesinden bağlanmaktadır. Bu durumda sistem minimum enerjili haldedir. GEY için bağlanma enerjisi -0,07 eV, YYY için -0,21 eV olarak bulunmuştur. Bu düşük bağlanma enerjisi Ar atomu ile BP tek tabakası arasında zayıf bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Bu zayıf bağlanma, Ar atomu ile B ve P atomları arasındaki bağ uzunluğuna baktığımızda da anlaşılmaktadır. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’ de Ar atomunun B ve P atomu ile yaptığı bağ uzunlukları verilmiştir. GEY için B ve P atomu ile yapılan ortalama bağ uzunluğu sırasıyla 3,90 Å ve 3,91 Å’dur. YYY için ise 3,60 Å ve 3,61 Å’dur (Çakmak vd., 2017). Ar atomu bir soygaz olduğu için bu sonuç çok şaşırtıcı olmamıştır. Literatürde Ar atomunun farklı bileşiklere bağlanması ile ilgili yapılan çalışmalar bizim hesaplarımızı doğrulamaktadır. Aronowitz (1983), çalışmasında Ar-B atomu bağ uzunluğunun 3,6 Å ‘dan büyük olduğunu belirtmiştir. Hillig vd. (1987) yaptıkları çalışmada Ar-P bağ uzunluğunu 3,814 Å ve 4,149 Å olarak bulmuşlardır.

Cu atomu BP tek tabakası üzerine hem GEY hem de YYY yaklaşımı için yapılan denemelerde çukur bölgesinden bağlanmıştır. Cu, B atomu ile üç adet bağ yapmış olup bu bağ uzunlukları yaklaşık olarak GEY için; ortalama 2.30 Å, YYY için ortalama 2.22 Å’ dur. P atomu ile ise GEY için 2.40 Å, YYY için 2,33 Å uzunluğunda üç adet bağ yapmıştır (Çakmak vd., 2017). Literatürde Cu-B bağ uzunluğu 2,10 Å olarak kaydedilmiştir (Dang vd., 2008). GEY için -1,55 eV, YYY için -2,54 eV olarak bulunan bağlanma enerjisi BP ile Cu atomunun güçlü şekilde bağlandığını göstermektedir. Yük yoğunluğu farkı grafiklerinden Cu ve yüzey arasında kovalent bağ olabileceği görülür ve bu güçlü bağlanma kovalent bağlanmaya atfedilebilir. Bu durum elektronik yapı kısmında detaylı bir şekilde incelenmiştir.

In atomunun BP tek tabakasına bağlanma enerjisi GEY ve YYY için sırasıyla -1,71eV ve -2,27 eV olarak hesaplanmıştır (Çakmak vd., 2017). Bu değerler In atomu BP tek tabakasına güçlü bir şekilde bağlandığını göstermektedir. In atomunun BP tek tabakası ile YYY için daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahip olduğu da söylenebilir. In atomu BP tek tabakasına çukur bölgesinden bağlanarak B ve P atomları ile üçer bağ yapmıştır. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi B atomu ile yapılan bağ GEY için ortalama 3,14 Å ve YYY için 3,02 Å olarak, P atomu ile yapılan bağ ise GEY için ortalama 3,18 Å ve YYY için 3,06 Å olarak ölçülmüştür. Literatüre bakıldığında In-P bağ uzunluğunun 2,65 Å olduğu

görülmüştür (Wells vd., 1992). In-B bağ uzunluğu literatürde 2,3 Å civarında bulunmuştur (Cowley, 2004).

Tl atomu ve BP tek tabakası arasındaki etkileşime baktığımızda, hem GEY hem de YYY' nda Tl atomu tabakaya minimum enerjiyle çukur bölgesinden bağlanmıştır. Bağlanma enerjisi sırasıyla -1,97 eV ve -2,44 eV olarak hesaplanmıştır (Çakmak vd., 2017). Bu değerler Tl atomunun BP tek tabakası ile güçlü bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Tl atomunun BP tek tabakası ile YYY için daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahip olduğu Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de bağlanma enerji değerlerinden görülmektedir. GEY için B atomu ile yapılan bağ uzunluğu 2,30 Å, P atomu ile yapılan bağın uzunluğu ortalama 3,04 Å olarak ölçülmüştür. YYY için B ve P atomları ile yapılan bağların ortalama uzunlukları sırasıyla 2,85 Å ve 2,92 Å'dur. Literatürde Tl-B bağına sahip bazı bileşikler için bağ uzunluğunun 2,063 Å- 2,772 Å arasında olduğu görülmektedir (Wright vd., 2005). Olofsson ve Gullman (1971), Tl atomunun farklı tabakalardaki P Atomu ile yaptığı bağ uzunluğunun 3,3 Å ile 3,7 Å arasında olduğunu tespit etmişlerdir.

Zn atomu ve BP tek tabakası arasındaki etkileşim ile ilgili hesaplamalar, GEY ve YYY için de en kararlı bağlanma konumunun çukur bölgesi olduğunu göstermiştir. Bağlanma enerjisi sırasıyla -0,25 eV ve -0,53 eV'dir (Çakmak vd., 2017). BP tek tabakasına bağlanma enerjisi YYY'nda, GEY yaklaşımına göre daha küçük değerdedir. Kararlı durumda Zn atomunun B ve P atomları ile yaptığı bağ uzunlukları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de de görüldüğü gibi bağlanma enerjisinin küçük olduğu YYY'nda daha küçüktür. B atomu ile yapılan bağ uzunluğu GEY ve YYY için sırasıyla 3,51 Å ve 3,30 Å olarak bulunmuştur. Literatürde ise Zn atomunun B atomu ile yaptığı bağ uzunluğu bazı bileşikler için 2,13 Å gibi çok kısa, bazı bileşiklerle yaptığı bağ uzunluğu da 3,16 Å gibi daha büyük bir değer olarak verilmiştir (Ravnsbæk vd., 2009). Zn atomu ve P atomu arasındaki etkileşim sonucu GEY için bağ uzunluğu ortalama 3,52 Å, YYY için 3,30 Å olarak bulunmuştur. Lee vd. (2006) Zn-P bağ uzunluğunu 2,24 Å verirken, Xiang vd. (2007) 2,18 Å olarak bulmuştur.

4.3. Adsorbe Atomların BP Tek Tabakasının Elektronik Yapısı Üzerine Etkileri

Atomların BP tek tabakasının elektronik yapısını nasıl değiştirdiğini incelemek için sistemin elektronik bant yapısı, durum yoğunluğu ve yük yoğunluğu farkı hesapları yapılmıştır. Yarıiletken olan BP tek tabakasının bant aralığı bu çalışmada GEY için 0,90 eV, YYY için 0,82 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatürde bulunan değerler ile uyumludur (Şahin vd., 2009; Çakır vd., 2015; Zeng, 2016).

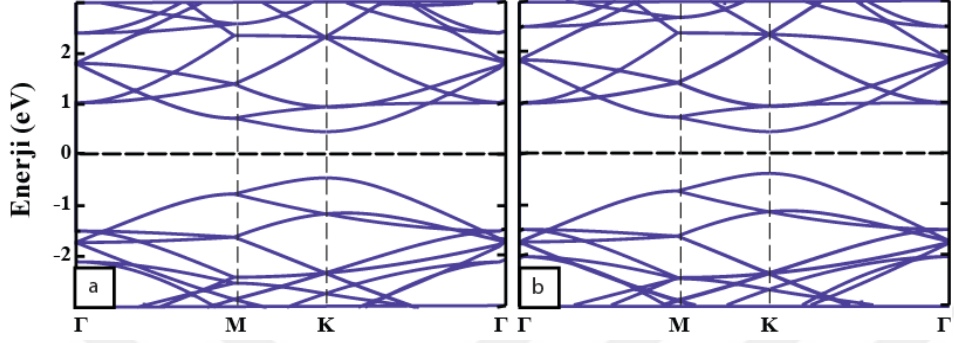
Ar ve Zn atomu BP tek tabakasının bant aralığı üzerine bir etki etmezken; Cu, In ve Tl atomları bağlanmış BP tek tabakası, metalik özellik sergilemektedir. Bu atomlar ile etkileşim sonrası BP tek tabakasının bant seviyeleri aşağı enerji seviyelerine doğru kayma göstermiştir.

Sistemlerin yük yoğunluğu analizleri, yük yoğunluğu farkı grafikleri ile yük geçiş miktarları ise Löwdin analizleri (Löwdin 1950) ile yapılmıştır. Genel olarak baktığımızda atomların BP tek tabakasına yük verdiği görülmüştür. Bu durum B ve P atomlarının elektronegativitelerinin adsorbat atomlarına oranla yüksek olması nedeniyledir. Yük yoğunluğu farkı grafiklerinden de bu durum desteklenmektedir. Daha detaylı inceleme aşağıda verilmiştir.

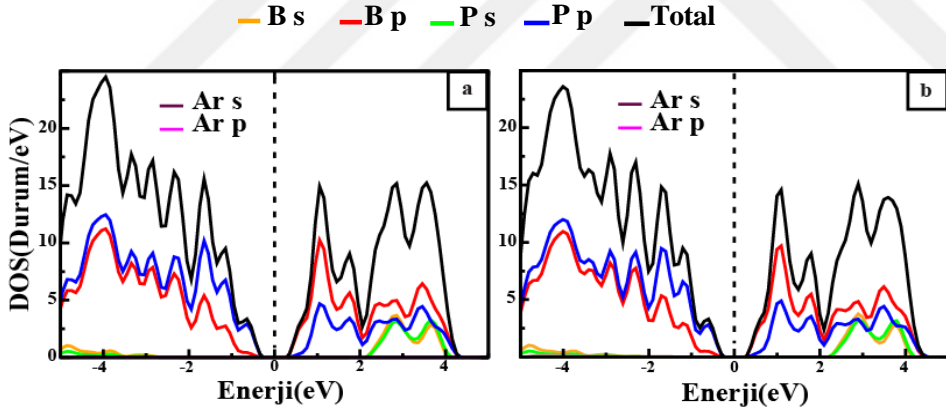
4.3.1. BP Tek Tabakası ve Ar Atomunun Etkileşimi

Ar atomu BP tek tabakası üzerine zayıf bağlanma enerjisi ile bağlanmış, dolayısıyla BP tek tabakasının bant aralığı değerinde bir değişme sergilememiştir. Saf BP tek tabakasının bant yapısını aşağı enerji seviyelerine doğru kaydırmış, dolayısıyla Fermi enerjisi hem GEY hem de YYY için 0,34 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Şekil 4.9.'da Ar atomu bağlanmış BP tek tabakasına ait bant grafiği görülmektedir.

Şekil 4.10'daki durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde, Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu görülmektedir. Bu elektronlar iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Ar atomunun herhangi bir orbitalinin katkısı olmadığı Şekil 4.10.'den de görülmektedir.

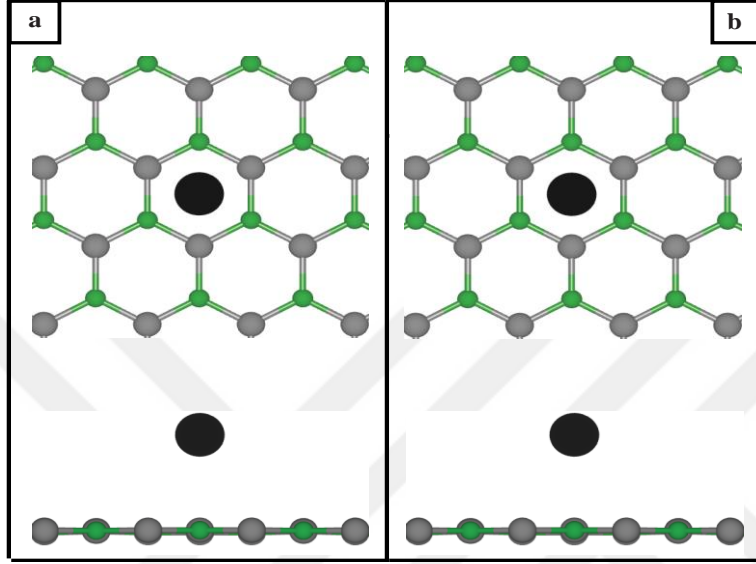


Şekil 4.9. Ar atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)



Şekil 4.10. Ar atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

Löwdin analizinde Ar atomu ile BP tek tabakası arasında yük alışverişinin olmadığı görülmüştür. Şekil 4.11.' teki yük yoğunluğu grafiklerinde de herhangi bir yük farkı değişimi görülmemiştir. Bu durum Ar ile BP tek tabakası arasında kayda değer bir bağlanma olmadığını göstermektedir.

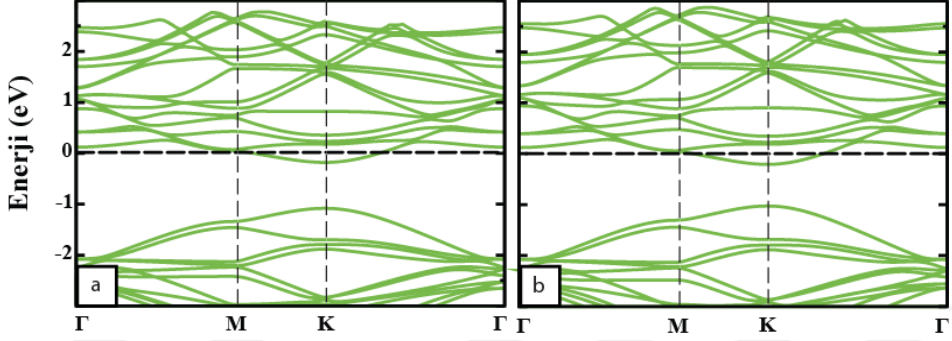


Şekil 4.11. BP tek tabakası ve Ar atomu arasındaki yük yoğunluğu. a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)

4.3.2. BP Tek Tabakası ve Cu Atomunun Etkileşimi

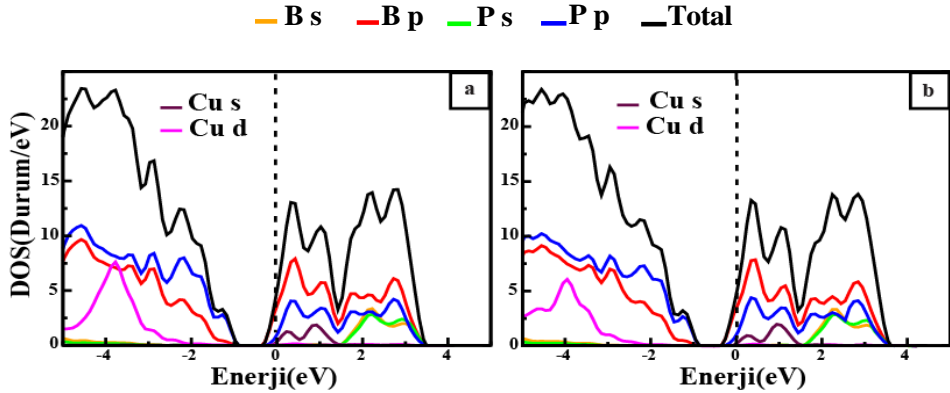
Cu atomu ile BP tek tabakası arasında hem GEY hem de YYY için güçlü bir bağlanma meydana gelmiştir. Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasının Şekil 4.12.'de bant grafiği görülmektedir. Fermi enerji seviyesi saf BP tek tabakasına göre GEY için 1 eV, YYY için 0,97 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymış, enerji bantları ise aşağı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Cu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiklerinde iletkenlik bantlarının Fermi enerji seviyesine katkısı olduğu görülmektedir. Bu nedenle saf BP tek tabakası Cu atomu ile etkileştikten sonra metalik özellik göstermektedir.

Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasına ait Şekil 4.13.'deki durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde GEY ve YYY'ları için Fermi enerji seviyesinde B ve P atomlarının p elektronlarının yoğun katkısı olduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra Cu atomunun s ve d orbitallerinin elektronları da Fermi enerji seviyesine bir miktar katkı sağlamaktadır. Özellikle GEY' da Fermi enerji seviyesinin altında -4 eV civarında Cu atomunun d orbitalindeki elektronların yoğun bir katkısı olduğu görülmektedir (Çakmak vd., 2017).

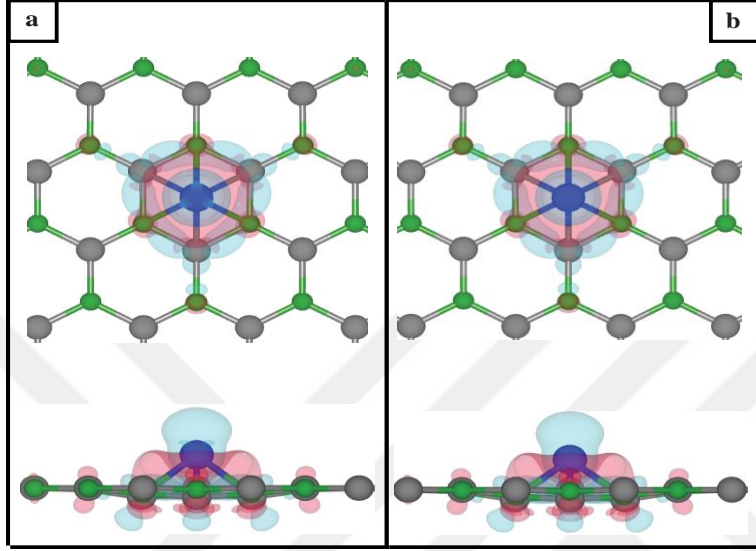


Şekil 4.12. Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasına ait Şekil 4.14.'deki yük yoğunluğu grafiklerinde kırmızı ile renklendirilmiş alanlar sistemin son durumda yük kazandığı, mavi ile renklendirilmiş alanlar ise yük kaybettiği bölgelerdir. Şekil 4.14.'deki yük yoğunluğu grafiğine baktığımızda yük kazanmış olan kırmızı bölgeler Cu atomu ile BP tek tabakası arasında yaygın olarak görülmektedir. Cu atomunun etrafında ise mavi bölgelerin yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum Cu ile BP tek tabakası arasındaki bağlanmada kovalent bağın baskın olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Löwdin analizine göre BP tek tabakasına GEY için 0,91e, YYY için 0,96e kadarlık yük geçişi olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.13. Cu atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



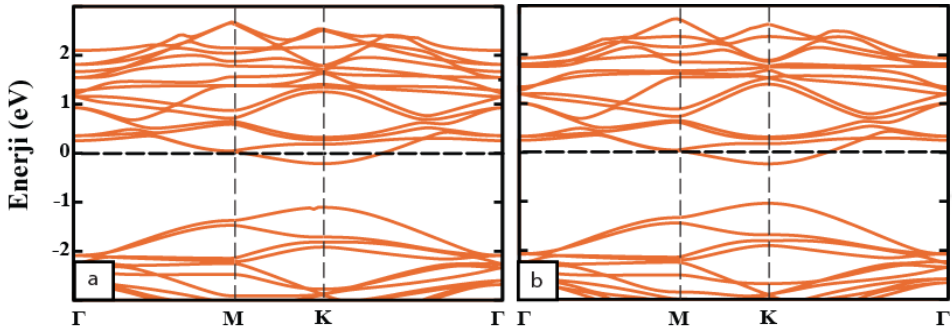
Şekil 4.14. BP tek tabakası ve Cu atomu arasındaki yük yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)

4.3.3. BP Tek Tabakası ve In Atomunun Etkileşimi

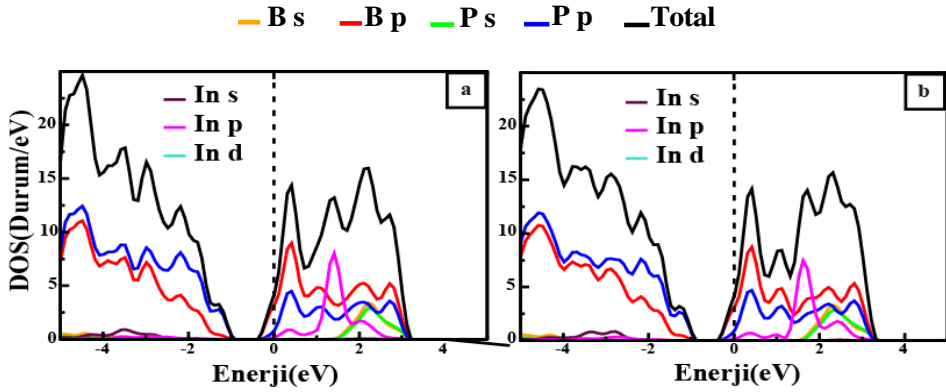
In atomu ile BP tek tabakası arasındaki etkileşimde, bulunan bağlanma enerjisi YYY için daha daha güçlü bir bağ olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.2). Şekil 4.15.' de sistemin her iki yaklaşım için de bant grafikleri görülmektedir. Grafikler incelendiğinde Fermi enerji seviyesinde iletkenlik bantlarının etkisi görülmektedir. Bu durum BP tek tabakasının In atomu ile etkileşme sonucu metalik özellik kazandığını göstermektedir. In atomu ile etkileşim sonucu Fermi enerji seviyesi saf BP tek tabakasına göre GEY için 1,02 eV, YYY için 1 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Enerji bantları ise aşağı enerji seviyelerine doğru kaymıştır.

In atomu bağlanmış BP tek tabakasına ait durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.16.'de görülmektedir. Grafikler incelendiğinde her iki yaklaşımda da B ve P atomlarının p orbitalindeki elektronların Fermi enerji seviyesini doldurmada katkısı olduğu görülmektedir. Ayrıca In atomunun p orbitalindeki elektronlar da Fermi enerji seviyesinde çok az bir miktar, Fermi enerji seviyesinin üzerinde 1,75 eV civarında ise kayda değer bir miktar katkı sağladığı görülmektedir. In

atomunun s orbitalinden Fermi enerji seviyesinin altında -3 eV civarında bir katkı olduğu, d orbitalinden ise hiç katkı olmadığı saptanmıştır.



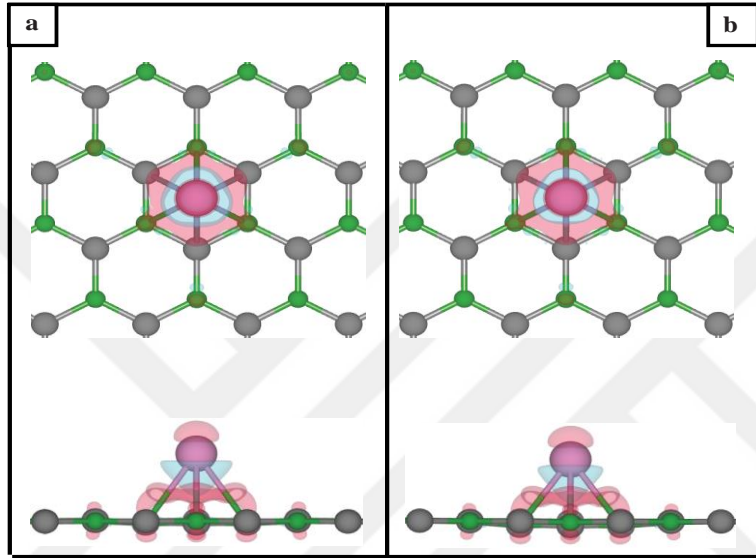
Şekil 4.15. In atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)



Şekil 4.16. In atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

In atomu ile BP tek tabakası arasındaki etkileşimin Şekil 4.17. ile verilen yük yoğunluğu farkı grafiklerine baktığımızda In atomu etrafında mavi bölgenin kırmızı bölgeye oranla daha büyük olduğu, BP tek tabakası etrafında ise kırmızı bölgelerin yoğun olduğu görülmektedir. Bu durum In atomundan BP tek tabakasına yük geçişi olduğunu göstermektedir. Bu yük geçişinin Löwdin

analizine göre değeri GEY için 0,4297e, YYY için 0,3842e olduğu hesaplanmıştır (Çakmak vd., 2017).



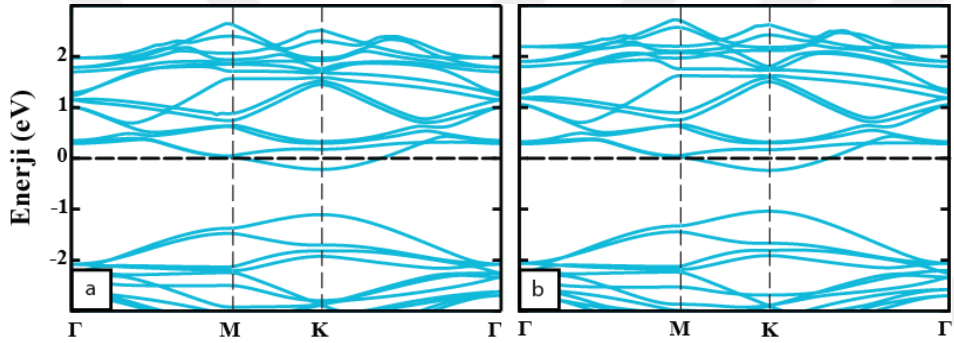
Şekil 4.17. BP tek tabakası ve In atomu arasındaki yük yoğunluğu.
a)Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b)Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

4.3.4. BP Tek Tabakası ve Tl Atomunun Etkileşimi

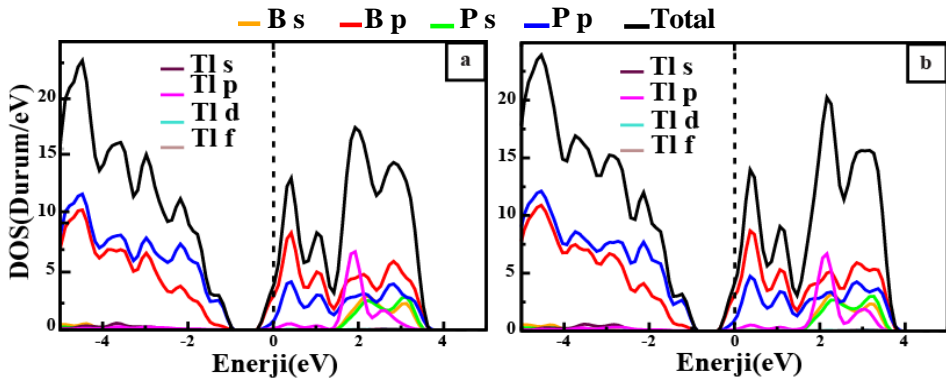
BP tek tabaka yapısının Tl atomu ile etkileşimi bant, durum yoğunluğu ve yük yoğunluğu grafikleri ile incelenmiştir. Tl atomunun BP tek tabakasına bağlanma enerji değerlerine bakıldığında GEY için -1,97 eV, YYY için -2,44 eV olduğu görülmektedir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'den de anlaşılacağı gibi YYY ile yapılan hesaplamalarda, Tl atomunun BP tek tabakasına daha güçlü bir bağlanma sergilediği görülmektedir (Çakmak vd., 2017).

Şekil 4.18.a ve b' de sistemin GEY ve YYY için bant grafikleri görülmektedir. BP tek tabakasının Tl atomu ile etkileşmesi ile iletkenlik bantlarının Fermi enerjisi seviyesine katkısı görülmektedir. Bu da BP tek tabakasının metalik özellik kazandığı anlamına gelmektedir. Tl atomu ile etkileşim sonucu Fermi enerjisi saf BP tek tabakasına göre, GEY için 1,05 eV, YYY için 0,96 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Enerji bantları ise aşağı enerji seviyelerine doğru kaymıştır.

Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.19.a ve b'de görülmektedir. Bu grafikler incelendiğinde BP tek tabakasının B ve P atomlarının p elektronlarının Fermi enerjisi seviyesinde baskın olduğu ve iletkenliğe katkıları görülmektedir. Ayrıca Tl atomunun p orbitalindeki elektronlardan da çok az da olsa Fermi enerjisi seviyesine katkı olduğu tespit edilmiştir. Tl atomunun p orbitalindeki elektronların katkısının Fermi enerjisi seviyesinin üzerinde 2 eV civarında yoğun olduğu Şekil 3.3.4.2a ve b'de görülmektedir.

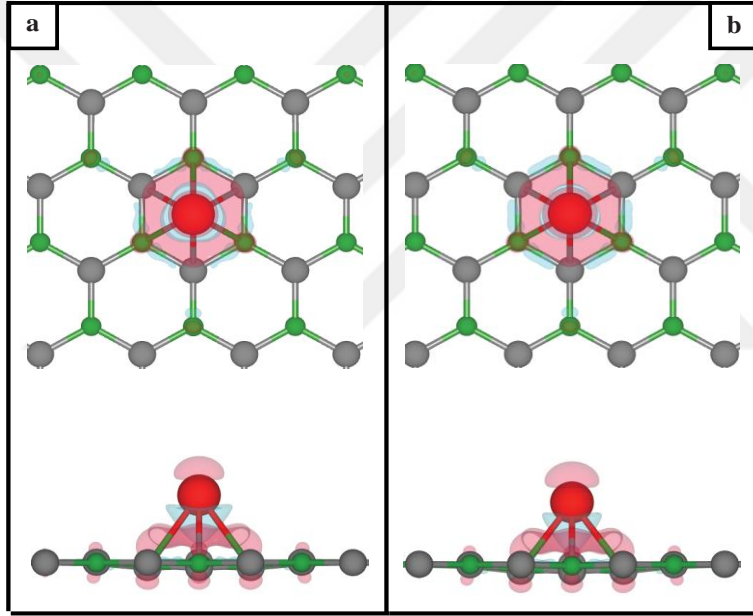


Şekil 4.18. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerjisi seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)



Şekil 4.19. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerjisi seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

Tl atomu ile BP tek tabakası arasındaki yük yoğunluğu farkı grafikleri Şekil 4.20.a ve b'de verilmiştir. Bu grafiklere göre Tl atomu ile BP tek tabakası arasındaki etkileşim sonucu Tl atomundan BP tek tabakasına yük geçişi olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple Tl atomu etrafında mavi bölge kırmızı bölgeye oranla daha büyük, BP tek tabakası etrafında ise kırmızı bölgeler daha büyük ve yoğundur. Tl atomundan BP tek tabakasına yük geçişinin Löwdin analizine göre değeri GEY için 0,3835e, YYY için 0,3143e olduğu hesaplanmıştır.

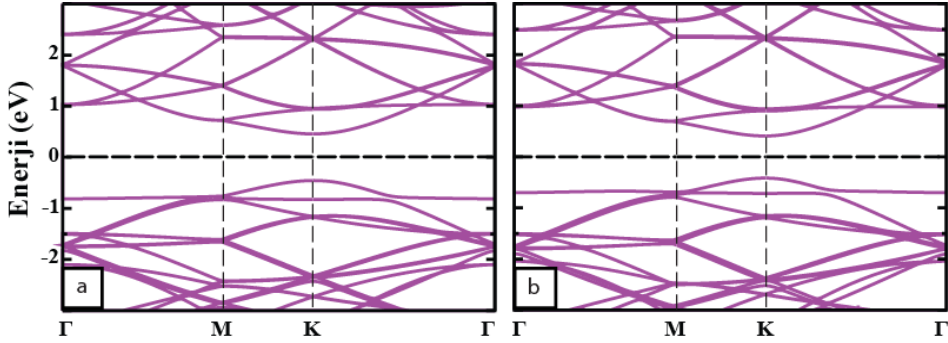


Şekil 4.20. BP tek tabakası ve Tl atomu arasındaki yük yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)

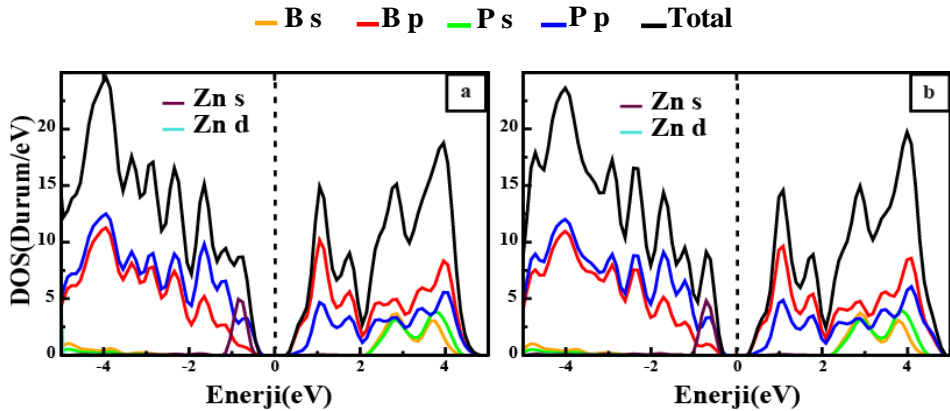
4.3.5. BP Tek Tabakası ve Zn Atomunun Etkileşimi

Zn atomu BP tek tabakası üzerine zayıf bağlanma enerjisi ile bağlanmış, dolayısıyla BP tek tabakasının bant aralığı değerinde bir değişme sergilememiştir. Bağlanma enerjisi değerleri GEY için -0,25eV, YYY için -0,53eV olarak bulunmuştur. Saf BP tek tabakasının bant yapısını aşağı enerji seviyelerine doğru kaydırmış, dolayısıyla Fermi enerjisi GEY için yapılan hesaplamalar sonucu 0,39 eV, YYY için yapılan hesaplamalar sonucu 0,35 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır (Çakmak vd., 2017). Şekil 4.21.'de Zn atomu bağlanmış BP tek tabakasına ait bant grafiği görülmektedir.

Şekil 4.22'deki durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde, Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu görülmektedir. Bu elektronlar iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Zn atomunun herhangi bir orbitalinin katkısı olmadığı Şekil 4.22'den de görülmektedir. Her iki yaklaşımda da fermi enerji seviyesinin altında -1 eV civarında Zn atomunun s orbitalinden gelen yoğun bir katkı, d orbitalinden ise hiçbir katkı olmadığı gözlemlenmiştir.

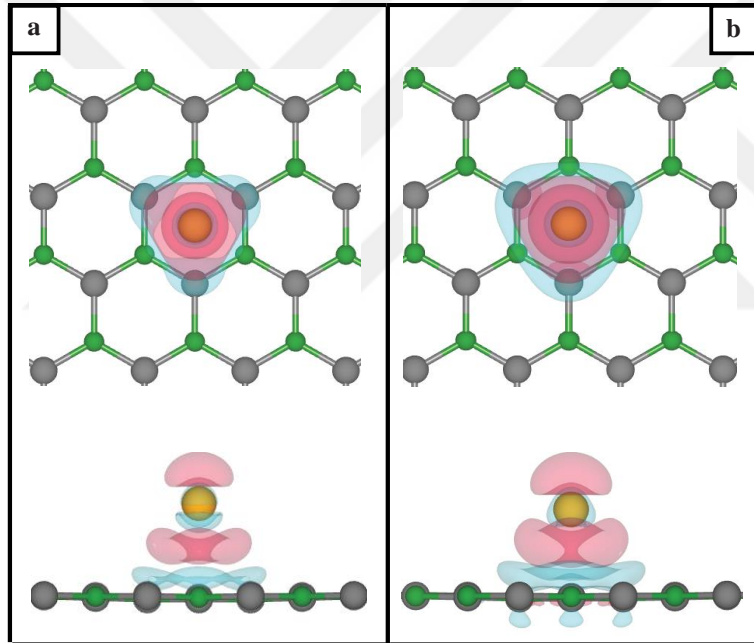


Şekil 4.21. Zn atomu bağlanmış BP tek tabakasının bant grafiği (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için



Şekil 4.22. Tl atomu bağlanmış BP tek tabakasının durum yoğunluğu (Kesikli çizgiler Fermi enerji seviyesini gösterir) a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için

Zn atomunun yük yoğunluğu farkı grafiklerine baktığımızda Zn atomunun ve BP tek tabakasının yük kaybettiği ve bu yüklerin Zn ile BP tek tabakası arasında toplandığı görülmektedir. Şekil 4.23.b’de de görüldüğü gibi YYY için elde edilen grafikte Zn ve BP arasındaki kırmızı ve mavi bölgelerin GEY ile elde edilen sonuçlara (Şekil 4.23.a) göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum BP ile Zn arasında Van der Waals bağına işaret etmektedir. Bu sonuç Löwdin analizi ile de desteklenmektedir. Löwdin analizine göre ise GEY için 0,0434e, YYY için 0,0722e miktarında yükün BP tek tabakasına geçtiği hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. BP tek tabakası ve Zn atomu arasındaki yük yoğunluğu. a) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) için, b) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) için (Çakmak vd., 2017)

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında 4x4 BP tek tabaka yapının atomik ve elektronik yapısı ve bu tek tabaka yapıya Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomlarının tutunma durumları yoğunluk fonksiyonel teoriye dayalı hesaplamalar yapılarak incelenmiştir. Bu kapsamda tek tabaka yapı ve bu yapıya tutunan atomların tutunma enerjileri, durum yoğunlukları, elektronik bant hesapları ve yük yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) kullanılarak her atom ve sistem için ayrı ayrı incelenmiştir.

BP 4x4 ün kararlı yapısı elde edildi. Bu yapı için örgü parametreleri, GEY ile $a=12.844 \text{ \AA}$ ve YYY ile $a=12.716 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürle uyumlu sonuçlar elde edildi (Çakır vd., 2015). Hesaplamalar sonucu 4x4 BP tek tabaka yapısı için bant grafikleri Fermi enerji seviyeleri sıfıra çekilerek çizilmiş ve saf BP tek tabakasının bant aralığı GEY için 0,90 eV, YYY için 0,82 eV olarak bulunmuştur. BP tek tabakasının doğrudan bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur. Durum yoğunlukları incelendiğinde Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu görülmüştür. Hem GEY hem de YYY için değerlik bandına en fazla katkının P atomunun p orbitalinden geldiği, Fermi enerji seviyesinin üstündeki iletkenlik bandına en fazla katkının ise B atomunun p orbitalinden geldiği tespit edilmiştir.

BP tek tabakasını ile Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları arasındaki etkileşimi incelemek için üç adet olası bağlanma konumu seçilmiştir. Tepe(T), çukur(H) ve köprü(K) olarak adlandırılan bu olası bağlanma konumları tek tek incelenmiş ve enerjisi en düşük olan konum belirlenmiştir. Buna göre tüm atomların BP tek tabakasına çukur konumunda minimum enerjiyle bağlandıkları görülmüştür.

Ar, Cu, In, Tl ve Zn atomları tek tabakalı BP geometrik yapısı üzerinde önemli bir deformasyona yol açmamıştır.

Ar atomu BP tek tabaka yapısına zayıf bir bağlanma sergilemiştir. Hesaplamalar sonucu GEY için bağlanma enerjisi -0,07 eV, YYY için -0,21 eV olarak bulunmuştur. B ve P atomları ile Ar atomu arasındaki uzaklık GEY için 3,90 Å ve 3,91 Å, YYY için ise 3,60 Å ve 3,61 Å olarak ölçülmüştür.

Cu atomu B ve P ile üçer adet bağ yapmış olup bu bağ uzunlukları B-Cu arasında GEY için; ortalama 2.30 Å, YYY için ortalama 2.22 Å' dur. P-Cu atomu arasında ise GEY için 2.40 Å, YYY için 2,33 Å olarak gözlenmiştir. GEY için -1,55 eV, YYY için -2,54 eV olarak bulunan bağlanma enerjisi BP ile Cu atomunun güçlü şekilde bağlandığını göstermektedir.

In atomunun BP tek tabakasına güçlü bir şekilde bağlandığı ve bağlanma enerjisi GEY ve YYY için sırasıyla -1,71eV ve -2,27 eV olarak hesaplanmıştır. In atomu BP tek tabakasına çukur bölgesinden bağlanarak B ve P atomları ile üçer bağ yapmıştır. B atomu ile yapılan bağ GEY için ortalama 3,14 Å ve YYY için 3,02 Å olarak, P atomu ile yapılan bağ ise GEY için ortalama 3,18 Å ve YYY için 3,06 Å olarak ölçülmüştür.

Tl atomu ve BP tek tabakasına, hem GEY hem de YYY'nda minimum enerjiyle çukur bölgesinden güçlü bir şekilde bağlanmıştır. Bağlanma enerjisi GEY için -1,97 eV ve YYY için -2,44 eV olarak hesaplanmıştır. GEY için B atomu ile yapılan bağ uzunluğu 2,30 Å, P atomu ile yapılan bağın uzunluğu ortalama 3,04 Å olarak ölçülmüştür. YYY için B ve P atomları ile yapılan bağların ortalama uzunlukları sırasıyla 2,85 Å ve 2,92 Å'dur.

Zn atomu ve BP tek tabakası arasındaki etkileşim ile ilgili hesaplamalar, GEY ve YYY için de en kararlı bağlanma konumunun çukur bölgesi olduğunu göstermiştir. Bağlanma enerjisi sırasıyla -0,25 eV ve -0,53 eV'dir. B atomu ile yapılan bağ uzunluğu GEY ve YYY için sırasıyla 3,51 Å ve 3,30 Å olarak bulunmuştur. Zn atomu ve P atomu arasındaki etkileşim sonucu GEY için bağ uzunluğu ortalama 3,52 Å, YYY için 3,30 Å olarak bulunmuştur.

Tüm atomların BP tek tabakasına bağlanma enerji değerleri YYY için yapılan hesaplamalarda en minumum değerde çıkmıştır.

Yarıiletken olan BP tek tabakasının bant aralığı bu çalışmada GEY için 0,90 eV, YYY için 0,82 eV olarak hesaplanmıştır.

Ar ve Zn atomu BP tek tabakasının bant aralığı üzerine bir etki etmezken; Cu, In ve Tl atomları bağlanmış BP tek tabakası, metalik özellik sergilemektedir. Bu atomlar ile etkileşim sonrası BP tek tabakasının bant seviyeleri aşağı enerji seviyelerine doğru kayma göstermiştir.

Ar atomu BP tek tabakası üzerine zayıf bağlanma enerjisi ile bağlanmış, dolayısıyla BP tek tabakasının bant aralığı değerinde bir değişme sergilememiştir. Fermi enerjisi hem GEY hem de YYY için 0,34 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu görülmektedir. Bu elektronlar iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Ar atomunun herhangi bir orbitalinin iletkenliğe katkısının olmadığı görülmüştür. Ar atomu ile BP tek tabakası arasında yük alışverişinin olmadığı görülmüştür. Bu durum Ar ile BP tek tabakası arasında kayda değer bir bağlanma olmadığını göstermiştir.

Cu atomu ile BP tek tabakası arasında hem GEY hem de YYY için güçlü bir bağlanma meydana gelmiştir. Fermi enerji seviyesi saf BP tek tabakasına göre GEY için 1 eV, YYY için 0,97 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Cu bağlanmış BP tek tabakası metalik özellik göstermiştir. GEY ve YYY'ları için Fermi enerji seviyesinde B ve P atomlarının p elektronlarının yoğun katkısı olduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra Cu atomunun s ve d orbitallerinin elektronları da Fermi enerji seviyesine bir miktar katkı sağlamaktadır. Özellikle GEY' nda Fermi enerji seviyesinin altında -4 eV civarında Cu atomunun d orbitalindeki elektronlardan yoğun bir katkı olduğu tespit edilmiştir. Cu atomundan BP tek tabakasına GEY için 0,91e, YYY için 0,96e kadarlık yük geçişi olduğu bulunmuştur.

In atomu ile BP tek tabakası arasındaki etkileşme sonucu Fermi enerji seviyesi civarında iletkenlik bantlarının bulunduğu görülmüştür. Bu durum BP tek tabakasının In atomu ile etkileşme sonucu metalik özellik kazandığını göstermiştir. In atomu ile etkileşim sonucu Fermi enerji seviyesi saf BP tek tabakasına göre GEY için 1,02 eV, YYY için 1 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Her iki yaklaşımda da B ve P atomlarının p orbitalindeki elektronların Fermi enerji seviyesine katkısı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca In atomunun p orbitalindeki elektronlar da Fermi enerji seviyesinde çok az bir miktar, Fermi enerji seviyesinin üzerinde 1,75 eV civarında ise kayda değer bir miktar katkı sağladığı görülmüştür. In atomunun s orbitalinden Fermi enerji seviyesinin altında -3 eV civarında bir katkı olduğu, d orbitalinden ise hiç katkı olmadığı saptanmıştır. In atomundan BP tek tabakasına GEY için 0,4297e, YYY için 0,3842e yük geçişi olduğu hesaplanmıştır.

BP tek tabakasının Tl atomu ile etkileşmesi ile Fermi enerji seviyesinde iletkenlik bantları görülmüş ve BP tek tabakasının metalik özellik kazandığı tespit edilmiştir. Tl atomu ile etkileşim sonucu Fermi enerji seviyesi saf BP tek tabakasına göre, GEY için 1,05 eV, YYY için 0,96 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Fermi enerji seviyesinde BP tek tabakasının B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu ve bu elektronların iletkenliğe katkısı olmuştur. Tl atomunun p orbitalindeki elektronların da çok az da olsa Fermi enerji seviyesine katkısı tespit edilmiştir. Tl atomunun p orbitalindeki elektronların katkısının Fermi enerji seviyesinin üzerinde 2 eV civarında yoğun olduğu saptanmıştır. Tl atomu ile BP tek tabakası arasındaki etkileşim sonucu Tl atomundan BP tek tabakasına yük geçişi olduğu anlaşılmaktadır. Yük miktarının GEY için 0,3835e, YYY için 0,3143e olduğu hesaplanmıştır.

Zn atomu BP tek tabakası üzerine zayıf bağlanma enerjisi ile bağlanmış, dolayısıyla BP tek tabakasının bant aralığı değerinde bir değişme sergilememiştir. Saf BP tek tabakasının Fermi enerjisi GEY için yapılan hesaplamalar sonucu 0,39 eV, YYY için yapılan hesaplamalar sonucu 0,35 eV yukarı enerji seviyelerine doğru kaymıştır. Fermi enerjisi civarında B ve P atomlarının p elektronlarının baskın olduğu ve bu elektronların iletkenliğe katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Zn atomunun herhangi bir orbitalinin iletkenliğe katkısının olmadığı saptanmıştır. Her iki yaklaşımda da fermi enerji seviyesinin altında -1 eV civarında Zn atomunun s orbitalinden gelen yoğun bir katkı, d orbitalinden ise hiçbir katkı olmadığı gözlemlenmiştir. Zn atomunun ve BP tek tabakasının yük kaybettiği ve aralarındaki bağın Van der Waals bağı olduğu tespit edilmiştir. GEY için 0,0434e, YYY için 0,0722e miktarında yükün BP tek tabakasına geçtiği hesaplanmıştır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, BP'nin elektronik özelliklerinin atomlarla etkileşmesi sonucunda değiştiği gözlemlenmiştir. Enerji bant aralığı değişmesi gibi elektronik özellikler nano teknolojide yarıiletken malzemelerin üretiminde önemlidir.

Bu çalışma makale formatına çevrilmiş ve SCI kapsamında yer alan Applied Surface Science dergisine gönderilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aronowitz, S., 1983. Quantum chemical modeling of boron and noble gas dopants in silicon. **Journal of Applied Physics**, 54: 3930.
- Aydin, M., Akins, D.L., 2013. Vibroelectronic Properties of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes and Double-Walled Boron Nitride Nanotubes, *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, Satoru Suzuki (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/51486. <http://www.intechopen.com/books/physical-and-chemical-properties-of-carbon-nanotubes/vibroelectronic-properties-of-functionalized-single-walled-carbon-nanotubes-and-double-walled-boron-> (Erişim Tarihi: 04.03.2017)
- Bilici, M.S. 2015. http://www.emo.org.tr/ekler/01d14c4837d9def_ek.pdf (Erişim Tarihi: 29.07.2015).
- Cowley, A.H., 2004. From group 13–group 13 donor–acceptor bonds to triple-decker cations. **Chemical Communications**, 11: 2369-2375.
- Çakır, D., Kecik, D., Şahin, H., Durgun, E., Peeters, F.M., 2015. Realization of a p-n junction in a single layer Boron-Phosphide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17: 13013-13020.
- Çakmak, N., Kadioğlu, Y., Gökoğlu, G., Aktürk, O.Ü., 2017. Effects of molecular adsorption on the electronic structure of single layer Boron Phosphide. **Applied Surface Science** (Gönderildi).
- Dang, L., Lin, Z., Marder, T.B., 2008. DFT studies on the Borylation of α,β -unsaturated Carbonyl compounds catalyzed by Phosphine Copper(I) Boryl complexes and observations on the interconversions between O- and C-bound enolates of Cu, B, and Si. **Organometallics**, 27: 4443–4454.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini. N., , Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Corso A. D., Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Samos L. M., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S.,

Sclauzero G., Seitsonen A. P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M., 2009. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 21: 395502.

Hallioglu, L., Sen, H.S., Sahin, H., Peeters, F., Durgun, E. 2014. Fosforizasyon yoluyla iki-boyutlu Boron Nitrürden yeni iki-boyutlu malzeme sentezi: Tek katmanlı iki-boyutlu Boron Fosfor ve özellikleri. 20. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Hacettepe Üniversitesi (26 Aralık 2014), Ankara

Hartree, D., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 24: 111-132.

Hillig II, K.W., Matos, J., Scioly, A., Kuczkowski, R.L., 1987. The microwave spectrum of argon-phosphorus trifluoride. **Chemical Physics Letters**, 133: 359-362.

İyigör, A., 2011. Bazı Kübik Yapıdaki CoZ (Z=Al, Be, Sc, Zr) İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Kaxiras, E., 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press, UK.

Kohanoff, J., 2006. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Cambridge University Press, UK.

Kurah, D., 2008. Üçlü Alaşım Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Malzemenin Band Yapısı Hesabı. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İzmir.

Lee, W.J., Kang, J., Chang, K.J., 2006. Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO. **Physical Review B**, 73: 024117.

- Lowdin, P.O. 1950. On the nonorthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. **Journal of Chemical Physics**, 18: 365.
- Mak, K.F., Lee, C., Hone, J., Shan, J., Heinz, T. F., 2010. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. **Physical Review Letters**, 105: 136805.
- Mete, E., 2003. Electronic Properties of Transition Metal Oxides. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., 1976. On special points for Brillouin zone integrations. **Physical Review B**, 13: 5188.
- Olofsson, O., Gullman, J., 1971. The crystal structure of TiP₅. **Acta Chemica Scandinavica**, 25: 1327-1337.
- Ovalı, R.V., 2010. Boron Nitride and Graphene 2d Nanostructures from First-Principles. Bilkent University, Institute of Engineering and Science, Ph.D. Thesis, Ankara.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, 77: 3865.
- Perdew, J.P., Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, 23: 5048.
- Ravnsbæk, D., Filinchuk, Y., Cerenius, Y., Jakobsen, H.J., Besenbacher, F., Skibsted, J., Jensen, T.R., 2009. A series of mixed-metal Borohydrides. **Angewandte Chemie**, 121: 6787-6791.
- Srivastava, G.P., 1999. Theoretical Modelling of Semiconductor Surfaces: Microscopic Studies of Electrons and Phonons. World Scientific Publishing, London, UK.
- Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T., Ciraci, S., 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. **Physical Review B**, 80: 155453.

- Wells, R.L., McPhail, A.T., Self, M.F., 1992. Synthesis and structural characterization of organoindium-phosphorus complexes containing a four-membered In-P-In-Cl or In-P-In-P ring: crystal structures of $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2\text{In}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}$ and $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. **Organometallics**, 11: 221-225.
- Wright, R.J., Phillips, A.D., Hino, S., Power, P.P., 2005. Synthesis and reactivity of dimeric $\text{Ar}'\text{TlAr}'$ and trimeric $(\text{Ar}''\text{Tl})_3$ (Ar' , Ar'') bulky terphenyl group) Thallium(I) derivatives: Tl(I)-Tl(I) bonding in species ligated by monodentate ligands. **Journal of the American Chemical Society**, 127: 4794-4799.
- Xiang, B., Wang, P., Zhang, X., Dayeh, S.A., Aplin, D.P.R., Soci, C., Yu, D., Wang, D., 2007. Rational synthesis of p-type Zinc Oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition. **Nano Letters**, 7: 323-328.
- Xie, M., Zhang, S., Cai, B., Zhu, A., Zou, Y., Zeng, H., 2016. Two-dimensional BX ($X = \text{P, As, Sb}$) semiconductors with mobilities approaching graphene. **Nanoscale**, 8: 13407-13413.
- Zeng, B., Li, M., Zhang, X., Yi, Y., Fu, L., Long, M., 2016. First-principles prediction of the electronic structure and carrier mobility in hexagonal Boron Phosphide sheet and nanoribbons. **The Journal of Physical Chemistry C**, 120: 25037–25042.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nergül ÇAKMAK

Doğum Yeri Ve Tarihi : Eski Zağra, 09.07.1975

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

-SCI

Çakmak, N., Kadioğlu, Y., Gökoğlu, G., Aktürk, O.Ü., 2017. Effects of molecular adsorption on the electronic structure of single layer Boron Phosphide. **Applied Surface Science** (Gönderildi).

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : nergulcakmak@gmail.com

Tarih :28/07/2017