

**Ultra İnce Geçiş Metali Dikalkojenitleri
III-V Grubu Bileşikleri
ve Bunların Heteroyapıları**

Program Kodu: 1001

Proje No: 114F397

Proje Yürütücüsü
Prof. Dr. R. Tuğrul SENGER

Araştırmacı:

Doç. Dr. Hasan ŞAHİN

Bursiyerler:

Cihan BACAKSIZ

Fadıl İyikanat

Haziran 2017

İZMİR

ÖNSÖZ

Son yıllarda, grafen sonrası dönemde, iki boyutlu kristaller yoğun ilgi görmektedir. Bu projenin de temel amacı, bu kristallerin bir alt grubu olarak, geçiş-metali dikalkojenitlerinin ve III-V grubu bileşiklerin tek tabakalı hegzagonal yapılarının, ve bunların kendi aralarında veya farklı materyellerle oluşturduğu heteroyapıların yapısal, elektronik, manyetik, titreşimsel ve transport özelliklerinin kuramsal ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesidir.

Tek tabakalı kristal malzemelerin üzerindeki yoğun akademik ilgi, grafenin, yani tek atom kalınlığındaki grafit tabakasının sentezlenmesinin ardından başlamıştır. Yapılan grafen araştırmaları, sonrasında grafen benzeri birçok yeni malzemenin de önünü açmıştır. Bu yeni ve zengin malzeme sınıfının ortaya çıkışıyla “iki boyutlu elektronik” adı altında bir araştırma alanı hızla gelişmektedir.

Grafen malzemesinin birçok üstün özelliğine rağmen, bir enerji bant aralığına sahip olmayışı ve kimyasal olarak aktif olmasının getirdiği bazı elektronik kararsızlıklar, tranzistör ve benzeri uygulamalarda geçiş metali dikalkojenitleri (GMD) gibi malzemelerin gerekliliğini öne çıkarmıştır. Balpeteği biçimli kristal örgüye sahip olan GMD'ler MX_2 kimyasal formülü ile verilirler. Burada M bir geçiş metali ve X bir kalkojen atomudur. Grafene kıyasla GMD'lerin işlenmesi daha kolaydır ve yasak bant aralığına sahip olmaları, pek çok elektronik uygulama alanı için umut vermektedir. Ayrıca yeni teorik ve deneysel çalışmalar, GMD'lerin, grafen, silisen ve III-V malzemeleriyle oluşturdukları hetero yapılara ve Au (altın) gibi metalik alt taş üzerine konularak oluşturulan yapılara odaklanarak geniş bir çalışma alanı açmıştır.

Proje kapsamında yapılan teorik çalışmalar Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'nı temel alan hesap teknikleri ile yürütülmüştür. Ele alınan iki boyutlu malzemelerin kapsamlı analizleri yapılmış, elektronik, manyetik, mekanik ve transport özellikleri hesaplanmıştır. Projede ele alınan malzemeler ve sistemler şunlardır: TiS_3 , $TiSe_2$, h-AIN, MoS_2 , SnS_2 , penta-grafen, penta-BN, WS_2 ile heteroyapılar h-AIN/Mg(OH) $_2$ ve WS_2 /Mg(OH) $_2$. Elde edilen sonuçlar makaleler halinde basılmış, yurtiçi ve yurtdışı bilimsel toplantılarda bildiri olarak sunulmuştur.

Projede bursiyer olarak çalışan lisansüstü öğrencilerin eğitim ve tezleri proje kapsamında yapılan çalışmalara dayandırılmış, böylece proje, genç araştırmacıların fiziğın güncel bir alanında yetişmesine katkıda bulunmuştur.

Proje, TÜBİTAK tarafından 281.350 TL bütçe ile desteklenmiştir. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde sürdürülüp sonuçlandırılan proje, Prof. Dr. Tuğrul Senger yönetiminde, araştırmacı Doç. Dr. Hasan Şahin, bursiyerler Cihan Bacaksız, Fadıl İyikanat, Shen Wang, Somaiyeh Jafarpour ve çalışma ortağımız diğer araştırma gruplarının katkıları ile gerçekleşmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|-----|
| ÖNSÖZ | I |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | II |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | III |
| TABLolar DİZİNİ | IV |
| ÖZET..... | V |
| ABSTRACT..... | VI |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 4 |
| 3. KULLANILAN YÖNTEMLER | 5 |
| 4. ÇİFT TABAKA SNS ₂ KRİSTALİ..... | 5 |
| 5. İKİ BOYUTLU TIS ₃ , NANOŞERİTLERİ VE P-N EKLEMİ..... | 9 |
| 5.1. İki Boyutlu TiS ₃ kristali..... | 9 |
| 5.2. TiS ₃ Nanoşeritleri | 11 |
| 5.3. Tek tabaka TiS ₃ p-n Eklemının Kuantum Transport Özellikleri | 16 |
| 6. PENTAGON SİMETRİSİNE SAHİP BN VE DİĞER İKİ BOYUTLU KRİSTALLER | 18 |
| 7. HEGZAGONAL ALN..... | 21 |
| 8. ALN / MG(OH) ₂ HETEROYAPISI | 23 |
| 9. WS ₂ / MG(OH) ₂ HETEROYAPISI | 24 |
| 10. GENEL SONUÇLAR..... | 29 |
| KAYNAKLAR..... | 30 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 4.1 Tek-katman SnS ₂ 'ın (a) 1T ve (b) 1H fazı. | 6 |
| Şekil 4.2 İki katman SnS ₂ | 7 |
| Şekil 4.3 İki katman SnS ₂ 'ın istiflenme analizi | 8 |
| Şekil 5.1 TiS ₃ kristal ve elektronik yapısı | 10 |
| Şekil 5.2 TiS ₃ nanoşeritleri ve kenar oluşum enerjileri | 12 |
| Şekil 5.3 10-a-TiS ₃ nanoşeridi..... | 13 |
| Şekil 5.4 8-b-TiS ₃ nanoşeridi | 13 |
| Şekil 5.5 TiS ₃ nanoşeritlerin H ile doyurulması | 14 |
| Şekil 5.6 TiS ₃ nanoşeritlerinde gerilme etkisi | 15 |
| Şekil 5.7 TiS ₃ kristali..... | 17 |
| Şekil 5.8 TiS ₃ kristalinin Li ve F ile katkılanması | 17 |
| Şekil 5.9 Li ve F ile katkılanmış TiS ₃ ekleminin gösterimi | 17 |
| Şekil 5.10 Tek tabaka TiS ₃ p-n ekleminin akım-voltaj karakteristiği. | 18 |
| Şekil 6.1 Beşgen simetriye sahip kristaller. | 18 |
| Şekil 6.2 Elektronik bant yapıları. | 20 |
| Şekil 6.3 Fonon spektrumları. | 20 |
| Şekil 6.4 Pentagonal yapıların germe altında dayanıklılığı. | 21 |
| Şekil 7.1 Hegzagonal AlN | 22 |
| Şekil 7.2 Hegzagonal AlN'nin optik özellikleri | 23 |
| Şekil 8.1 h-AlN / Mg(OH) ₂ heteroyapısı | 24 |
| Şekil 9.1 WS ₂ ve Mg(OH) ₂ kristalleri..... | 25 |
| Şekil 9.2 WS ₂ ve Mg(OH) ₂ kristallerinin enerji bantları | 26 |
| Şekil 9.3 İki katmanlı WS ₂ / Mg(OH) ₂ heteroyapısı | 26 |
| Şekil 9.4 İki katmanlı WS ₂ / Mg(OH) ₂ heteroyapısına dik elektrik alan etkisi | 27 |
| Şekil 9.5 İki katmanlı WS ₂ / Mg(OH) ₂ heteroyapısında dik elektrik alan altında dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmının değişimi. | 28 |

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1 Çift tabaka SnS₂'de farklı istiflenme durumlarının fiziksel parametreleri.....7

Tablo 6.1 Tek katmanlı pentagonal yapılar için hesaplanan fiziksel parametreler19

ÖZET

Projenin temel amacı geçiş-metali dikalkojenitlerinin tek tabakalı kristal yapılarının ve bunların kendi aralarında veya farklı metaryellerle oluşturduğu heteroyapıların yapısal, elektronik, manyetik, titreşimsel ve transport özelliklerinin kuramsal ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesidir. Tek tabakalı kristal malzemelerin üzerindeki yoğun akademik ilgi, grafenin, yani tek atom kalınlığındaki grafit tabakasının sentezlenmesinin ardından başlamıştır. Son yıllarda yapılan grafen araştırmaları, gerek deneysel gerekse teorik olarak bu yeni malzeme sınıfı konusunda hızlı bir bilgi birikimi sağlayarak farklı birçok grafen benzeri malzemelerin de önünü açmıştır. Bunlar arasında florografen, grafan, klorografen, silisen, germanen, III-V bileşiklerinin hegzagonal yapıları (h-BN, h-AlN) ve geçiş metali dikalkojenitleri (GMD, örneğin MoS₂) sayılabilir. Bu yeni ve zengin malzeme sınıfının ortaya çıkışıyla “iki boyutlu elektronik” adı altında bir araştırma alanı hızla gelişmektedir.

Proje kapsamında yapılan teorik çalışmalar çoğunlukla Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı'nı temel alan hesap teknikleri ile yürütülmüştür. Teorik olarak umut vaat eden bu malzemelerin kapsamlı analizlerinin yapılması, dünyada pek çok grubun aktif çalışma konusu olan deneysel sentezlenme çalışmalarıyla sinerji yaratabilecek bir potansiyel taşımaktadır.

Proje kapsamında öncelikle, ele alınan GMD'lerin iki boyutlu yapıların elektronik, manyetik, mekanik ve transport özellikleri hesaplandı. Ardından, bu yapılarda eksik atom durumlarına, diğer kusur durumlarına ve bu kusurlarla beraber elektronik, manyetik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ele alındı. Sonrasında, yabancı atomlarla bu malzemelerin etkileşimleri ve buna bağlı olarak özelliklerindeki değişimler incelendi. Ayrıca, bu malzemelerin heteroyapılarının kararlılıkları ve kararlı olanların diğer özellikleriyle beraber elektronik ve transport özellikleri incelendi.

Konusu, güncel ve hızla gelişen bir alana giren bu projede özgün çıktılar elde edilmiş ve bu çıktılar nitelikli uluslararası dergilerde yayınlanmıştır.

Anahtar kelimeler: İki boyutlu malzemeler, Geçiş Metali Dikalkojenitleri, III-V Bileşikler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ABSTRACT

The main objective of the project was to investigate structural, electronic, magnetic, vibrational and transport properties of single layer crystal structures of Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) and their heterostructures using theoretical and computational methods. Intense academic interest on two dimensional materials has started after successful synthesis of graphene. Graphene is a monolayer of carbon hexagonal sheet, which has attracted a great attention due to its remarkable structural, electronic and thermal properties. In recent years, theoretical and experimental studies on graphene provided a quick knowledge to this new class of materials and have opened up possibilities for many other graphene-like materials such as; flourographene, graphane, clorographene, silicene, germanene, hexagonal structures of III-V binary compounds (e.g. h-BN, h-AIN) and transition metal dichalcogenides (TMDs, such as MoS₂).

Theoretical studies performed in the project were carried out by Denstiy Functional Theory based methods. We hope that the findings in this project will resonate with the research aiming at the synthesis of these materials.

In this Project, first, electronic, magnetic, and mechanical properties of two-dimensional TMDs have been examined to complement the present and rapidly growing literature on these materials. Then, we have investigated how their vacancy defects and adatoms affect their electronic, mechanical and magnetic properties. Then, we have studied adsorption of foreign atoms on these materials and tried to understand the dynamical variables of these adsorbate-substrate systems in detail. Finally, we have investigated the stability of their heterostructures and electronic and transport properties in these systems.

The project, which tackled materials of a contemporary and rapidly developing field, has led to original outputs and several qualified publications in international journals.

Key words: Two Dimensional Materials, Transition Metal Dichalcogenides, III-V Compounds, Density Functional Theory

1. GİRİŞ

Proje kapsamında temel olarak incelenmesi planlanan malzemeler 'grafen-benzeri, iki boyutlu kristal yapılar' sınıfına girmektedir. Grafen (Novoselov vd., 2004; Novoselov vd., 2005), karbon atomlarının iki boyutlu altıgen örgü diziliminden oluşan tek katmanlı bir malzemedir. Grafen, enerji bant aralığına sahip olmayan bir yarıiletken veya iletim ve değerlik bantlarının sadece bir noktada birbirine temas ettiği bir yarımetal olarak tanımlanabilir. Tek atom kalınlığında grafen tabakalarının sentezi 2004 yılında başarılı olmuş olmasına rağmen, geçtiğimiz yıllarda yüzlerce araştırma grubunun ilgisini çekerek çok sayıda bilimsel çalışmanın konusu haline gelmiştir. Grafenin sahip olduğu birçok sıradışı özellik, bu malzemeyi yarıiletken teknolojisinde silisyumun yerine geçebilecek bir aday olarak ön plana çıkartmaktadır. Grafenin güçlü karbon bağları ona bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliği kazandırmıştır (Soler vd., 2002). Buna ek olarak grafen iyi bir iletken olduğu bilinen bakırdan milyon kat daha iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca oda sıcaklığında ölçülen intrinsik yük taşıyıcı mobilitesi $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ civarında olup, bu değer bilinen diğer malzemelerden çok daha yüksektir (Chen vd., 2008; Morozov vd., 2008; Mayorov vd., 2011). Grafen, yüksek termal iletkenlik (5000 W mK^{-1}) ve oda sıcaklığında kuantum Hall etkisi (Novoselov vd., 2005; Zhang vd., 2005) gibi oldukça önemli özellikler göstermektedir. Mekanik olarak elmastan daha sert, çelikten daha sağlam ve çok daha hafiftir (Meyer vd., 2007). Grafen tabakasının tek başına benzersiz özelliklerinin yanısıra, üzerine alkali, soy ve geçiş metalleri yerleştirildiğinde fonksiyonel nano yapıların temel yapıtaşlarını oluşturmaya adaydır (Okamoto, 2006; Chan vd., 2008; Ishii vd., 2008; Okazaki-Maeda vd., 2008; Sevincli vd., 2008; Uchoa vd., 2008; Cao vd., 2010; Dai vd., 2010; Vo-Van vd., 2010; Yazyev ve Pasquarello, 2010).

Grafen üzerine yapılan çalışmalardan sonra, farklı malzemelerin iki boyutlu hallerine olan ilgi gün geçtikçe artmıştır. İlk olarak, grafenin yayımlanmasının ertesinde, boron nitrat, çeşitli kalkojenitler ve bazı kompleks oksitlerin kararlı iki boyutlu halleri rapor edilmiş (Novoselov vd., 2005) ve ardından farklı sentezleme yöntemleriyle, çinko oksidin (Tusche vd., 2007), boron nitrat'ın (Jin vd., 2009), molibdenum disülfid'in (Mak vd., 2010) ve silisyum karbür'ün (Lin, 2012) tek atom kalınlığında kararlı düzlemsel yapıları üretilmiştir. Yapılan çeşitli teorik çalışmalarda da bazı III-V bileşiklerinin, grup IV elementlerinin (Sahin vd., 2009; Zhuang vd., 2013) ve birçok GMD'nin (geçiş metali dikalkojenitin) (Ataca vd., 2012) tek katmanlı düzlemsel hallerinin kararlı olacakları öngörülmüştür.

Grafene benzerliği nedeniyle boron nitrat (BN) üzerinde ayrıca durulabilir. Hatta bu benzerlik nedeniyle 'white graphene' (beyaz grafen) olarak nitelenir (Zeng vd., 2010). BN üzerine de birçok araştırma mevcuttur. Bunlardan birinde, BN morötesi ışık kaynağı olarak rapor edilmiştir (Kubota vd., 2007). BN üzerine yapılan teorik bir çalışmada, BN üzerine çeşitli atomlar koyarak ya da boşluk oluşturularak muhtemel manyetizasyonlar aranmiş (Liu ve Cheng, 2007), bir başka çalışmada ise, tek katman BN üzerine silisen konmuş, silisenin band aralığının 30 meV kadar açıldığı rapor edilmiştir (Li vd., 2013). Balpeteği örgü yapısındaki BN, örgü parametresinin grafene yakın oluşunun yanısıra, yaklaşık 5.9 eV'lik bant aralığına sahiptir (Taniguchi vd., 2004; Watanabe vd., 2004; Kubota vd., 2007). Diğer bir çalışmada, Silisen-BN çalışmasında olduğu gibi, grafen ve BN'ın heteroyapılarına odaklanılmış, daha düzgün grafen elde edebilmek adına, BN'ı taban olarak kullanıp üzerinde grafen üretilmiştir (Dean vd., 2010). Bir teorik çalışmada, iki grafen katmanı arasına BN katmanı koyularak, nano kapasitör modellenmiştir (Ozcelik ve Ciraci, 2013). Örneklere göre görüldüğu üzere, birbirine geometrik yapı itibariyle benzer fakat elektronik olarak farklı iki malzemenin hetero yapıları çeşitli farklı uygulama alanları açmaktadır.

Proje kapsamında odaklanılan GMD'ler, son birkaç yıl içinde üzerlerine topladığı ilgiyi fazlasıyla hak etmektedir. Örneğin, yığınsal (bulk) hallerindeyken, TaS₂ ve NbSe₂'de süperiletkenlik, 1T-TaS₂ yapısında Mott geçişleri ve TiSe₂'da yük yoğunluğu dalgası (charge density wave) gibi birçok sıradışı özellik GMD'lerde bulunmaktadır (Jishi ve Alyahyaei, 2008; Sipoş vd., 2008). Ayrıca, GMD'lerin elektronik ve optik özelliklerinin katman sayısı ile değiştiği, çeşitli teorik çalışmalarda rapor edilmiştir (Splendiani vd., 2010; Cappelluti vd., 2013; Sahin vd., 2013). Daha açık söylemek gerekirse, bazı GMD'ler iki katman durumunda, elektronik alanında kullanılmaya uygun olan dolaylı bant aralığına sahipken, tek katmanlı durumda, optoelektronik cihazların, sensör ve katalizörlerin yapısında temel unsur olan direkt bant aralığına sahiptir. Buna ek olarak, tek ve çok tabakalı GMD'lere dayalı n ve p tipi alan etkili tranzistörler üzerine de çeşitli çalışmalar mevcuttur (Radisavljevic vd., 2011; Fang vd., 2012). Bunlar dışında, grafen üzerine konulan metal atomlarının kümelenme eğiliminden hareketle, GMD'lerin üzerinde de benzer metal kümelenmelerin oluşumuna dair yapılan çalışmalar dikkat çekicidir. Bu çalışmalardan birinde, TiSe₂ (0001) yüzeyi üzerine ekledikleri Li atomunun, çok yüksek enerji bariyerine rağmen, doğrudan interkalasyonunun mümkün olduğu bulunmuştur (Ramirez ve Schattke, 2001). Başka bir çalışmada, TiSe₂ üzerine eklenen bakır atomlarının, elektronik durum yoğunluğunu önemli ölçüde arttırdığı gösterilmiştir (Jishi ve Alyahyaei, 2008). Ayrıca, Meziane ve grubunun yaptığı hesaplamalar ile Li ve Na atomlarının Tantalyumun dikalkojenitleri üzerinde interkalasyonu, termoelektrik uygulamalar açısından umut verici adaylardan olduğu gösterilmiştir (Meziane vd., 2013). Bazı

araştırmalarda ise, birkaç tabakadan oluşan GMD yüzeyinin Au, Ag ve Pt gibi metal nanoparçacıklarla dekorasyonunun n ve p tipi katkılama sağlayabileceği rapor edilmiştir (Rao vd., 2012; Kim vd., 2013; Shi vd., 2013). Yüzeyine metal atomları tutunan GMD yapıları, fotonik (Seol vd., 2010), biyosensör (He vd., 2012) ve elektrokatalizör (Lu vd., 2010) gibi çeşitli uygulama alanları için önemli adaylardır. Bunlara ek olarak, metal nanoparçacıkları eklenmiş GMD/grafen istif yapıları ileri optoelektronik uygulamalar için umut vermektedir (Britnell vd., 2013). Ayrıca bir diğer çalışmada, Sreeprasad ve grubu, yüksek kapasitif altın nanoparçacıklarının MoS₂ katmanlarına eklenmesiyle etkin kapı voltajının artırılma olasılığı gösterilmiştir (Sreeprasad vd., 2013). Bunlarla beraber, kendi grubumuzun bir çalışmasında, Pt atomunun ve kümelerinin, grafende, tek katman MoS₂'ta ve tek katman TaS₂'ta emilimine, difüzyonlarına ve de manyetik özelliklerine odaklanılmıştır (Ozaydin vd., 2014).

Bunların da ötesinde, tek katman durumunda sentezlenmesi mümkün olan birçok materyalin, istenilen sırada ve istenilen amaca uygun olarak, 'Lego' gibi dizilebileceğini Geim ve Grigorieva göstermiştir (Geim ve Grigorieva, 2013). Kastedilen materyaller içinde grafen, BN, MoS₂, WSe₂, florografen vardır. Bu çalışmanın ardından, son birkaç ayda yapılan yayınlar, öngörülen doğrultuda sonuçlar vermiştir. Örneğin, teorik olarak MoS₂/MoSe₂ iki katmanlı yapısında, katman-katman etkileşiminin istiflenme biçimiyle birlikte elektronik bant kenarlarını değiştirdiği rapor edilmiştir (Kang vd., 2013). Bir diğer çalışmada, p-tipi SiO₂ üzerine n-tipi tek katman MoS₂ ile oluşturulan hetero yapının güneş pili ve LED uygulamalarında verimli olduğu gösterilmiştir (Lopez-Sanchez vd., 2014). Benzer iki çalışmanın birinde grafen üzerine MoSe₂ diğerinde ise MoS₂ üzerine tek katman Au büyütülmüş ve fotoşinim sırasında grafen ve Au katmanlarının GMD örneklerine yüksek soğurma etkisiyle katkıda bulunduğu gösterilmiştir (Bhanu vd., 2014; Shim vd., 2014). Yine bir deneysel çalışmada, tek katman WSe₂ ve tek katman MoS₂ arasına birkaç katman h-BN koyarak katmanlar arası etkileşim modifiye edilmiş ve böylelikle yapının fotoşinim verimliliği düzenlenebilmiştir (Fang vd., 2014). Bunlara ek olarak, kendi gurubumuzun bir çalışmasında, Au ve Ag atomlarının iki katmanlı GMD'ler ve de iki katmanlı grafen-GMD yapısında, difüzyonlarının ve kümelenmelerinin üzerinde durulmuştur (Iyikanat vd., 2014). Bu projede de h-AIN/Mg(OH)₂ ve WS₂/Mg(OH)₂ heteroyapıları ayrıntılı olarak çalışılmıştır.

Son yıllarda, düşük boyutlu malzemelerin sahip olduğu özellikler sebebiyle transport özelliklerinin incelenmesi oldukça ilgi gören bir konu haline gelmiştir. Zamanla deneysel olarak çok daha kolay bir şekilde üretilmeye başlanan grafenin transport özellikleri ile ilgili bir çok çalışma yayımlanmıştır (Cantele vd., 2009; Areshkin ve Nikolic, 2010; Maassen vd., 2010; Treske vd., 2010). Bunlara ek olarak, bu projede çalışan araştırmacıların çeşitli nano

yapıların transport özelliklerini inceleyen yayınları da literatürde mevcuttur (Tongay vd., 2004; Senger vd., 2005; Senger vd., 2005; Durgun vd., 2006; Durgun vd., 2006; Sahin ve Senger, 2008; Sahin vd., 2010).

Ayrıca heteroyapıların transport özelliklerine de değinen, çok daha yakın geçmişte yapılmış çalışmalar da bulunmaktadır. Daha ayrıntılı açıklamak gerekirse, üretilen yeni tek katmanlı yapıların bir alttaş'a ihtiyacı olacağı açıktır. Bu tek katmanlı yapıların üretildiği alttaşın tek katmanlı yapının özelliklerini nasıl değiştirdiği önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Tan ve arkadaşları BN alttaş üzerinde grafenin oldukça yüksek elektron mobilitesine sahip olduğunu göstermiştir. Dahası grafenin WS₂, MoS₂ ve GaSe alttaşları üzerinde sırasıyla yaklaşık olarak 38000 cm²/Vs, 10000 cm²/Vs ve 2200 cm²/Vs değerlerinde mobilitelere sahip olduğunu gösterilmiştir (Tan vd., 2014).

Grafen benzeri tek katmanlı yapıların bir araya getirilmesiyle oluşturulan heteroyapıların transport özelliklerinin incelenmesini konu alan yakın tarihli çalışmalar da mevcuttur (Young ve Kim, 2011; Chen vd., 2014; Fisichella vd., 2014).

2. GENEL BİLGİLER

Projenin konusu, grafen sonrası ilgi çekmeye başlayan yeni nesil iki boyutlu (ultra ince) malzemelerin, yani geçiş metali dikalkojenitlerin ve III-V grubu bileşiklerin yapısal, elektronik, manyetik ve transport özelliklerinin, teorik ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesidir. Bu malzemelerin kendi aralarında ve diğer materyallerle farklı kombinasyonlarda bir araya getirildiği sistemlerde ortaya çıkabilecek yeni özellikler ve avantajlar araştırılmıştır. Bu çerçevede, yoğunluk fonksiyoneli teorisi yöntemleriyle, ilgili sistemlerin toplam enerji, yapısal kararlılık, titreşimsel spektrum, enerji bant yapısı, manyetizasyon ve transport hesapları yapılmıştır. İki boyutlu olmaları nedeniyle tamamen yüzeyden oluşan bu malzemelerin kusurları ve yabancı atomlarla işlevselleştirilmesi yoluyla kazanacakları özellikler ve katalizör etkileri de bazı sistemler için incelenmiştir.

Geleceğe dönük uygulama potansiyeli çok yüksek olduğu düşünülen, taşıdığı fiziksel özellikleriyle dikkat çeken iki boyutlu malzemelerin, işlevsel özellikler taşıyan yeni nanoyapılarının kuramsal ve hesaplamalı yöntemlerle araştırılması, tasarlanması ve karakterizasyonu yapılmıştır.

3. KULLANILAN YÖNTEMLER

Projedeki sayısal hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli kuramının (Density Functional Theory, DFT) standart yöntemleri ile yapılmıştır. Bu amaçla DFT tabanlı, lisanslı yazılımlar SIESTA (Soler vd., 2002) ve VASP (Kresse ve Hafner, 1993; Kresse ve Hafner, 1994; Kresse ve Furthmuller, 1996; Kresse ve Furthmuller, 1996) kullanılmıştır. Denge dışı istatistiksel mekaniğin yöntemleri ve Green fonksiyonlarına dayalı balistik iletkenlik hesapları yine Tran-SIESTA modülü ile yapılmıştır (Brandbyge vd., 2002).

Temel durum atomik yapıları, düzlem-dalga baz kümesi kullanan VASP ile, veya yerel sayısal orbital kümeleri kullanan SIESTA ile hesaplanmıştır. Exchange-Correlation fonksiyonunu hesaplayabilmek için Perdew, Burke ve Ernzerhof'un "genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA)" (Perdew vd., 1996) ile gerektiğinde, van der Waals düzeltmesi kullanılmıştır (Grimme, 2006).

Periyodik yapıları simule edebilmek için süper hücreler kullanılmıştır. Bu süper hücreler için uygun k-nokta örgüsü seçilmiştir. Periyodik olmayan yönlerde, süper hücrede yeterli (en az 12 Å) vakum bölgeleri bırakılmıştır. Örgü sabitlerinin ve toplam enerjinin hesaplanmasında atomik kuvvetlerin ve toplam enerjilerin minimize edildiği conjugate gradient yöntemi kullanılmıştır.

Yazılımların kullanım şekli ve o çalışmaya yönelik parametreleri her bölümde ayrıca verilecektir.

4. ÇİFT TABAKA SnS₂ KRİSTALİ

Bu bölümde sunulacak olan çalışma Physical Review B dergisinde yayınlanmıştır (Bacaksiz vd., 2016).

Grafen benzeri yeni iki boyutlu malzemeler araştırılırken Sn-dikalkojenitleri iyi bir aday olarak karşımıza çıkar, çünkü bu bileşikler atomik kalınlıkta tabakalı bir kristal yapısına ve görünür ışık dalga boyuyla uyumlu bir yasak bant aralığına sahiptir. Bu ailenin bir üyesi olarak SnS₂ bulk kristalleri çeşitli uygulamalar açısından daha önce çalışılmıştır (Fotouhi vd., 1985; Parkinson, 1988; Parkinson, 1990; Delawski ve Parkinson, 1992; Schlaf vd., 1995). İki

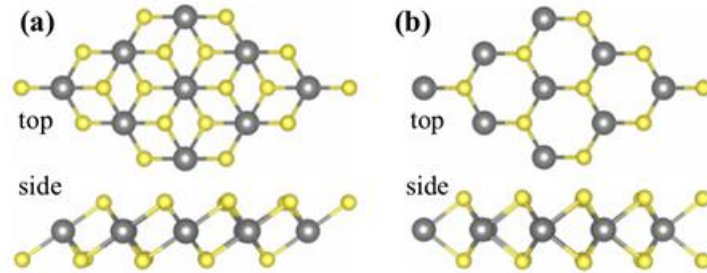
boyutlu malzemelerin gündeme gelmesiyle birlikte birkaç nanometre kalınlığında SnS₂ sentezlenmiştir (Kim vd., 2007; Seo vd., 2008; Zhai vd., 2011; Ma vd., 2012). Alan etkili tranzistör yapımında tek tabaka ve birkaç tabaka SnS₂ kullanılmıştır (Pan vd., 2013; Song vd., 2013). Bu malzeme üzerine bazı teorik çalışmalar (Zhuang ve Hennig, 2013; Xia vd., 2014) yapılmış olsa da, proje kapsamında tek ve çift-tabaka SnS₂ kristallerinin elektronik ve optik özelliklerini ayrıntısıyla çalıştık.

Yöntem

Katmanlı SnS₂'nin yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin hesapları yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı VASP programı ile yapılmıştır. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Katmanlı yapılarda etkin olan van der Waals kuvvetleri hesaba katılmıştır. Hesaplama sırasında, ardarda gelen adımlar arasındaki toplam enerji farkının kriteri 10⁻⁵ eV olarak alınmıştır. Yapılarda birim hücre başına düşen toplam kuvvet 10⁻⁴ eV/Å'dan ve toplam basınç da 1.0 kB'dan az olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, hesaplamalarda tersörgü uzayı için Γ -merkezli 35x35x1 örnekleme şeması kullanılmıştır.

Sonuçlar

Hesaplamalara göre, tek katman formunda iki farklı fazı olarak 1H ve 1T fazları kıyaslandığında, önceki çalışmalarda da rapor edildiği gibi, 1T fazı taban durumu olarak bulundu (Şekil 4.1).



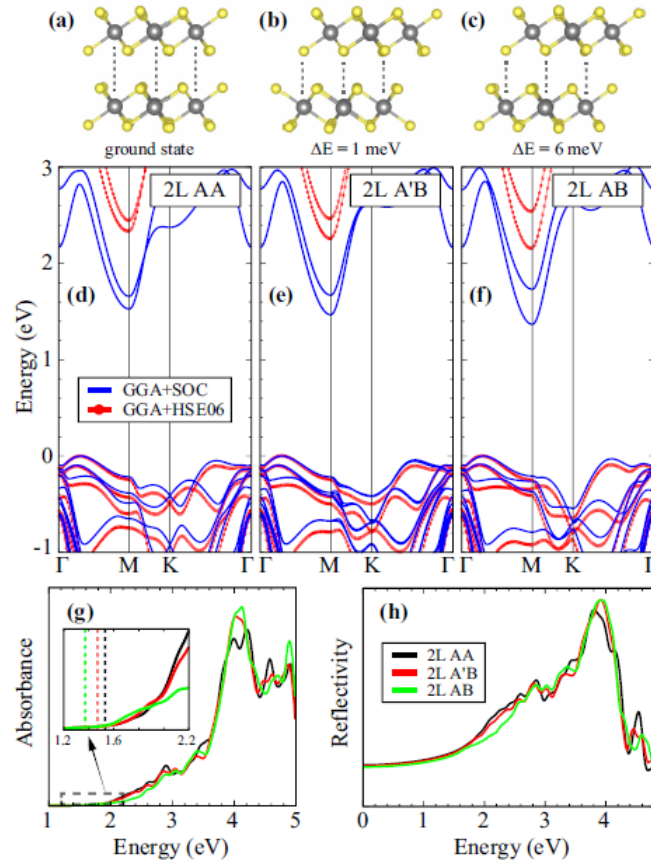
Şekil 4.1 Tek-katman SnS₂'nin (a) 1T ve (b) 1H fazı.

Ayrıca, iki katmanlı SnS₂'nin farklı istiflenme durumları değerlendirildi ve AA istiflenmesinin en tercih edilir durum olduğu gösterildi (Şekil 4.2). Foton enerjisine göre soğurma ve yansıtma grafiklerinde olası istiflenme işaretleri ayrıca gösterildi (Şekil 4.2). İki-katman SnS₂'nin katmanları arasındaki etkileşimin MoS₂ gibi tipik geçiş-metali-kalkojenitlerinden daha düşük

olduğu görüldü. Ayrıca, istiflenme durumları arasındaki düşük enerji farkı sayesinde nano seviyede yağlayıcı madde olarak kullanımı açısından aday olduğu gösterildi (Tablo 4.1 ve Şekil 4.3).

Tablo 4.1 Çift tabaka SnS₂'de farklı istiflenme durumlarının fiziksel parametreleri
Birinci sütunda farklı istiflenmeler verilmek üzere; a, örgü sabiti; d_{L-L}, katmalar arası uzaklık; ΔE birim hücre başına düşen enerji farkı; E_{L-L}, katmanlar arası etkileşim enerjisi; Φ, iş fonksiyonu; E_c, kohezif enerji; E_g^{GGA} ve E_g^{HSE06} farklı yaklaşımlara göre hesaplanan yasak bant aralıkları.

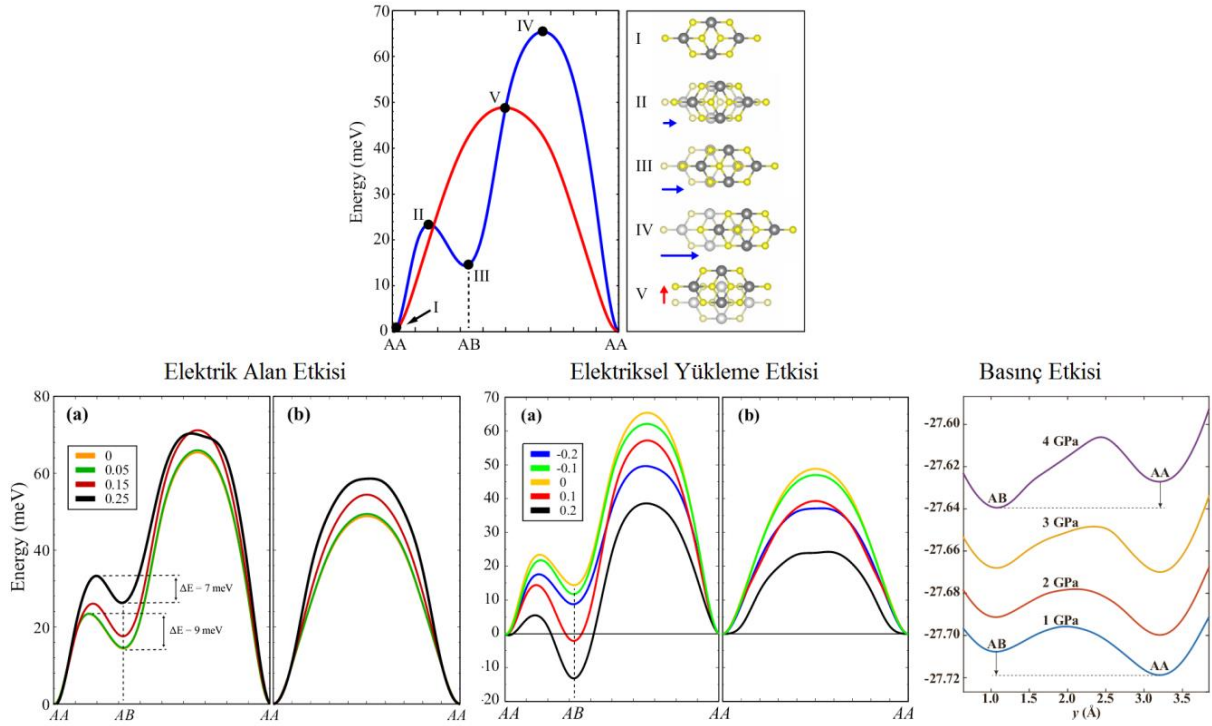
| | a | d _{L-L} | ΔE | E _{L-L} | Φ | E _c | E _g ^{GGA} | E _g ^{HSE06} |
|-----|------|------------------|-------|------------------|------|----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| | (Å) | (Å) | (meV) | (meV) | (eV) | (eV) | (eV) | (eV) |
| AA | 3.68 | 2.95 | 0 | 38 | 6.50 | 3.81 | 1.53 | 2.34 |
| A'B | 3.68 | 2.97 | 1 | 38 | 6.50 | 3.81 | 1.47 | 2.27 |
| AB | 3.68 | 3.03 | 6 | 35 | 6.58 | 3.81 | 1.37 | 2.17 |



Şekil 4.2 İki katman SnS₂

Sırasıyla AA, A'B ve AB istiflenmelerinin, (a), (b) ve (c) yandan görünüşleri, (d), (e) ve (f) bant diyagramları, (g) ve (h) ise farklı istiflenmelerin foton enerjisine göre sırasıyla soğurma ve yansıtma grafikleri.

Bunlara ek olarak, dış elektrik alan, elektriksel yükleme ve basınç altında farklı istiflenmeler arası enerji farkları incelendi ve görüldü ki; (i) elektrik alan arttığında katmanlar arası etkileşim artıyor, (ii) yasak bant değeri dış elektrik alanla değiştirilebiliyor ve uygun elektrik alan değerinde iki katmanlı yapı yarı-metal duruma geçebiliyor, (iii) elektriksel yükleme ve (iv) basınç altında en tercih edilir istiflenme durumu değiştirilebiliyor (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 İki katman SnS₂'ın istiflenme analizi

Üst sol panelde, iki-katman SnS₂'ın bir katmanının diğerine göre arm-chair (mavi) ve zig-zag (kırmızı) doğrultuda yer değiştirmesi halinde toplam enerjideki değişim verilmekte. Üst sağ panelde, sol panelde işaretlenen noktalarında yapının üstten görünümü verilmekte. Alt sol, orta ve sağ panellerde, sırasıyla elektrik alan (V/Å), elektriksel yükleme (elektron yükü) ve dikey basınç (GPa) etkileri altında istiflenmeler arası enerji bariyerleri farklı renklerde eğrilerle verilmektedir.

Literatürde daha çok çalışılmış MoS₂ ile karşılaştırıldığında SnS₂ tabakaları arasındaki etkileşimin daha zayıf olduğu, buna rağmen bu bileşiğin çift tabakalı yapısının istiflenme tipinin yasak enerji bandı değerleri ve soğurma spektrumları ile ayırt edilebileceği öngörüldü. Tabakaların birbirine göre kaydırılması sırasında karşılaşılabilecek en yüksek enerji bariyerinin 65 meV olduğu hesaplandı. Bu değer diğer TMD malzemelerine göre daha düşüktür. İstiflenme tipinin elektriksel yükleme ile değiştirilebileceği de gösterilmiştir. Bu özellikleri ile SnS₂ nano ölçekte bazı elektromekanik uygulamalar için uygun bir malzeme olarak tespit edilmiştir.

5. İKİ BOYUTLU TiS₃, NANOŞERİTLERİ ve p-n EKLEMİ

5.1. İki Boyutlu TiS₃ kristali

Geçiş metali dikalkojenitleri gerek yapısal çeşitlilikleri gerek uygun enerji bant aralıkları sebebiyle dijital elektronik için oldukça elverişli malzemeler olma potansiyelini taşımaktadırlar. Çok sayıda geçiş metali dikalkojenitleri tek tabaka olarak elde edilmiş, elektronik ve optik özelliklerinin kontrol edilebileceği gösterilmiş hatta bu malzemelerin tek tabakasından transistörler yapılmıştır. Geçiş metali dikalkojenitlerinden stokiometrik olarak farklılaşan trikalkojenitlerin de iki boyutlu formları sentezlenmiştir. TiS₃ bu grup malzemeler arasında en yeni örneklerden biridir.

Geçiş metali dikalkojenitleri, grafen ve h-BN gibi hegzagonal örgü yapısına sahipken, TiS₃ daha farklı bir kristal yapısına sahiptir. Bulk TiS₃'ün kristal simetrisi P21/m uzay grubuna aittir ve metal atomlarının merkezde olduğu üçgen prizmaların meydana getirdiği moleküler zincirlerden oluşur (Brattas ve Kjekshus, 1972; Furuseth vd., 1975). Önceki çalışmalar TiS₃ kristalinin oda sıcaklığında 30 cm²/(V s)'lik mobilitesi olan bir yarı iletken olduğunu gösterdi (Finkman ve Fisher, 1984). Geçiş metali dikalkojenitlerinden farklı olarak yüzlerce tabaka kalınlığındaki TiS₃ direkt enerji bant aralığına sahiptir. Yapılan çalışmalar ile çok ince TiS₃ filmleri elde edildi ve bu kadar ince filmlerin 1.10 eV değerinde enerji bant aralığına sahip olduğu görüldü (Ferrer vd., 2012). Dahası yakın zamanda yapılan bir çalışmada mekanik ayırıştırma yöntemiyle tek tabakalı TiS₃ elde edildi (Island vd., 2014; Island vd., 2015).

Son dönemde TiS₃ malzemesine karşı artan deneysel ve teorik ilgiden etkilenilerek, bu yeni malzemenin tek tabakalı halinin yapısal ve elektronik özelliklerini inceledik. Ayrıca örgü kusurlarının (yapıdan herhangi bir veya daha fazla atomun eksilmesi veya çevrede O atomu veya moleküllerinin bulunmasıyla oluşabilecek kusurlar) TiS₃ malzemesinin elektronik ve optik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar bir makale haline getirilip yayınlanmıştır (Iyikanat vd., 2015).

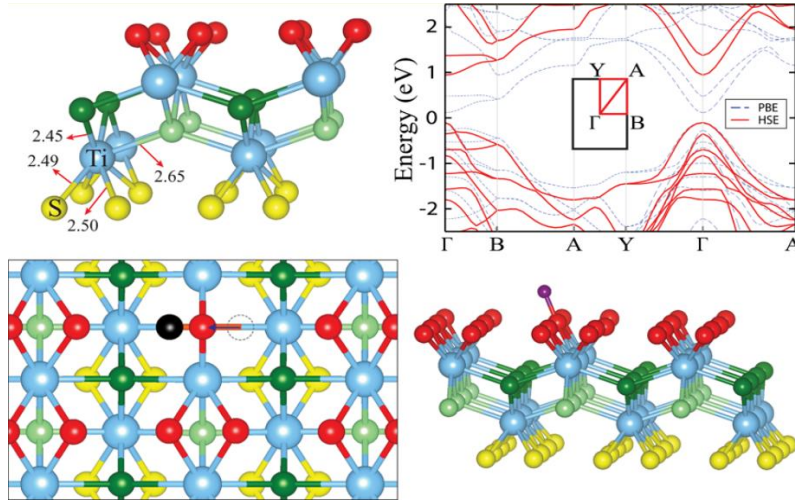
Yöntem

Tek tabaka TiS₃'ün geometrik, elektronik ve manyetik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı VASP programı ile hesaplanmıştır. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Katmanlı yapılarda etkin olan van der Waals kuvvetleri hesaba katılmıştır. Hesaplama sırasında,

ardarda gelen adımlar arasındaki toplam enerji farkının kriteri 10^{-5} eV olarak alınmıştır. Yapılarda birim hücre başına düşen toplam kuvvet 10^{-4} eV / Å'dan ve toplam basınç da 1.0 kB'dan az olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda tersörgü uzayında birim hücre için 19x19x1'lik, süper hücre içinse 5x5x1' lik örneklem şemaları kullanılmıştır.

Sonuçlar

Tek tabaka TiS_3 malzemesinin geometrik yapısının yandan görünüşü Şekil 5.1(a)'da gösterilmektedir. Hesaplarımız tek tabaka TiS_3 'ün birim hücresinin dikdörtgen olduğunu gösterdi ve örgü parametrelerini önceki çalışmalar ile uyumlu bir şekilde $a_1 = 4.99$ Å ve $a_2 = 3.39$ Å olarak bulduk. Tek tabaka TiS_3 'ün PBE ve HSE06 metotları kullanılarak elde edilmiş bant diyagramı Şekil 5.1(b)'de gösterilmektedir. PBE yaklaşımı ile elde edilen hatalı enerji bant aralığı (0.23 eV), HSE06 yaklaşımı kullanılarak deneysel veriler ile oldukça uyumlu olarak 1.05 eV bulundu.



Şekil 5.1 TiS_3 kristal ve elektronik yapısı

(a) Tek tabakalı TiS_3 malzemesinin yandan görünüşü. Sarı, açık yeşil, koyu yeşil ve kırmızı atomlar farklı düzlemlerdeki S atomlarını göstermektedir. (b) Mavi kesikli çizgiler ve kırmızı çizgiler sırasıyla PBE ve HSE06 yaklaşımı ile elde edilmiş tek tabaka TiS_3 'ün bant diyagramlarını göstermektedir. (c) S atomu çıkarılmış TiS_3 'ün kuş bakışı görünüşü. Siyah atom çıkarılmış atomu göstermektedir. Geometri optimizasyonu sonrası yer değiştiren atomun hareket doğrultusu ve ilk konumu sırasıyla mavi ok ve kesikli çizgili mavi daire ile gösterilmektedir. (d) O atomu bağlanmış tek tabakalı TiS_3 malzemesinin yandan görünüşü.

Şekil 5.1(c)'de S atomu çıkarılmış 3×3 'lük TiS_3 süper hücresinin kuş bakışı görünüşü verilmiştir. Tek S atomunun çıkarılmasının sistemin elektronik ve manyetik özelliklerini çok

fazla etkilemediği görülmüştür. Bu hesaba ek olarak Ti atomu, iki S atomu, ve Ti ve S atom çifti (Ti-S) çıkarılmış yapılarında hesapları yapılmıştır. S, Ti ve Ti-S çıkarılmış örgü kusurlarının sistemi yarı iletken halden metalik hale getirdiği bulunmuştur, ayrıca S, Ti ve Ti-S çıkarılmış hallerin sistemde manyetik moment oluşturdıkları görülmüştür.

Son olarak TiS_3 kristalinin oksitlenme özellikleri de incelenmiştir. Bunun için Şekil 5.1(d)'de gösterilen tek atom bağlanmasının yanında O_2 ve O_3 moleküllerinin de TiS_3 yüzeyine bağlanma karakteristikleri incelenmiştir. Geometrik optimizasyon sonuçlarımız O atomu ve O_3 moleküllerinin TiS_3 kristalinin yüzeyine bağlanabileceğini fakat O_2 molekülünün TiS_3 kristali yüzeyi üzerine bağlanma olasılığının düşük olduğunu göstermiştir. Ek olarak yüzeyde oluşabilecek S atom kusurlarının sistemin oksitlenmesini arttırdığı gözlenmiştir.

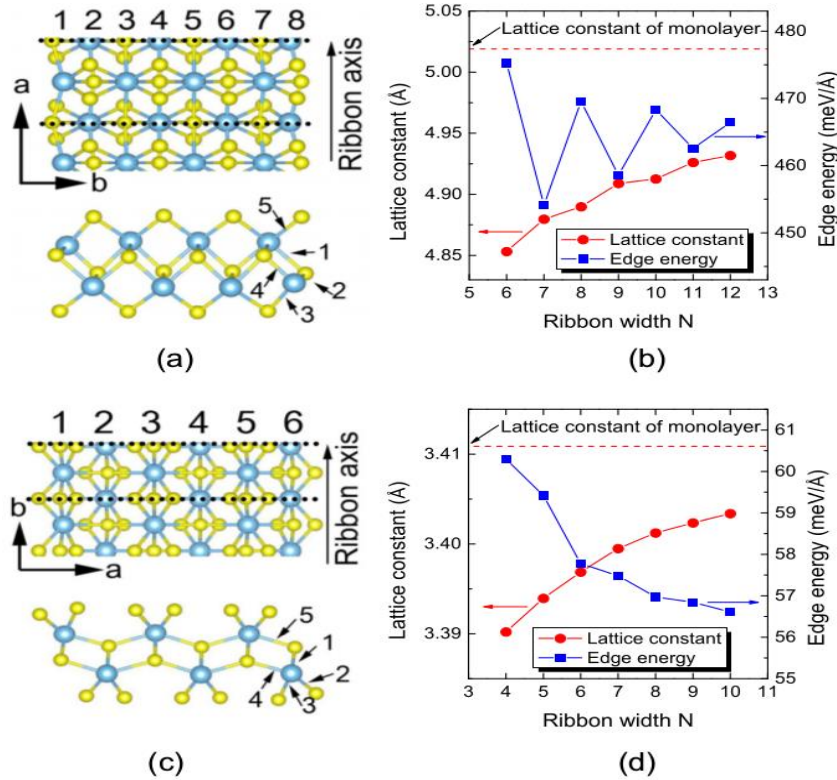
5.2. TiS_3 Nanoşeritleri

Bu bölümde, TiS_3 nanoşeritlerin elektronik özellikleri, taşıyıcı devinirliği ve gerginlik tepkisi hesaplamalı yöntemlerle incelenmiştir. Şerit eksen \mathbf{a} ve \mathbf{b} vektörü yönünde periyodik olmak üzere iki farklı tür nanoşerit çalışıldı. Bunlar N- \mathbf{a} - $TiS_3N\mathcal{S}$ ve N- \mathbf{b} - $TiS_3N\mathcal{S}$ olarak isimlendirildi, burada N değeri \mathbf{a} - veya \mathbf{b} -ekseni boyunca alınan nanoşeritlerin birim hücrelerindeki Ti atomlarının sayısı olup nanoşeridin genişliğinin bir ölçüsüdür. \mathbf{a} -ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritleri N=6-12 ve \mathbf{b} -ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritleri ise N=4-10 değerleri için değerlendirdik (Şekil 5.2).

N-kalınlıklı TiS_3 nanoşeritlerin oluşum kenar enerjisi için $(E_{N\mathcal{S}} - N/2 E_{2D})/2L$ formülünü kullandık, burada $E_{N\mathcal{S}}$ nanoşeritlerin şerit birim hücresinin toplam enerjisi, E_{2D} tek-tabakalı TiS_3 'ün ilkel hücresinin toplam enerjisini ve L şeridin kafes sabiti olarak alınmıştır. Kenar enerjisi, TiS_3 tek tabakasından elde edilecek nanoşeritleri oluşturmak için sisteme verilmesi gereken enerjiyi tanımlamaktadır. \mathbf{a} -ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlerin kenar enerjileri farklı kalınlıktaki şeritler için salınımlı değer göstermektedir (454 meV/Å dan 475 meV/Å). Bu değer farklı geçiş-metal kalkojenit şeritleri için elde edilen sonuçlara (Gueller vd., 2015) oldukça yakındır (MoS_2 , WS_2 gibi). Bu durum \mathbf{b} -ekseni boyunca periyodik olan \mathbf{b} - $TiS_3N\mathcal{S}$ için biraz daha farklıdır çünkü yaklaşık olarak 60 meV/Å civarında bulunan kenar enerjisi şerit kalınlığı arttıkça azalmaktadır. Bu sonuç grafen ve bazı diğer geçiş-metal kalkojenit nanoşeritlerinin enerjisinden (1 eV/Å) oldukça düşüktür. Buradan, iki boyutlu TiS_3 tabakasından \mathbf{b} -ekseni boyunca periyodik nanoşerit elde etmenin daha kolay olduğu sonucu çıkarılabilir. Zaten, deneysel olarak rapor edilmiş olan TiS_3 nanoşeritleri \mathbf{b} -eksenlidir (Island vd., 2014).

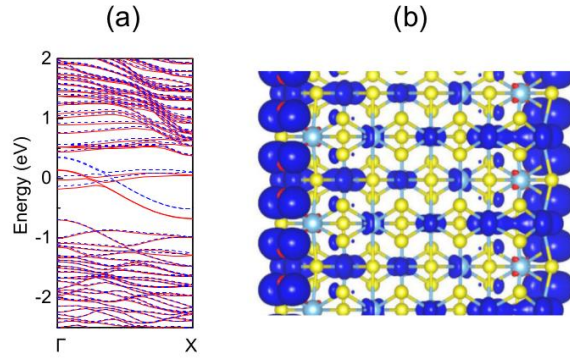
a-ekseni boyunca periyodik olan **a**-TiS₃NŞ'in elektronik karakteri metaliktir ve Fermi seviyesinde sıfırdan farklı durum yoğunluğuna sahiptir. Şekil 5.3(a)'da 10-**a**-TiS₃NŞ için gösterilmiş olan enerji-bant diyagramı diğer bütün **a**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritler için emsal alınabilir. Şekilde görüldüğü üzere Fermi seviyesinde spin-yukarı ve spin-aşağı bantlar Brillouin bölgesinin farklı noktalarında kesişmektedir. Aynı zamanda **a**-TiS₃NŞ taban durumunda manyetiktir (birim hücre başına 0.2 μ_B ve 0.8 μ_B manyetik moment).

Şekil 5.3(b)'deki spin yük yoğunluğuna bakılırsa eğer (spin-yukarı ve spin-aşağı yükler arasındaki fark) spin-kutuplu durumların esasen kenar atomlarının eşlenmemiş elektronlarından kaynaklandığı ve çok az miktarda (neredeyse ihmal edilebilir seviyede) şeridin içindeki Ti (S) atomlarından kaynaklandığı sonucu elde edilir.



Şekil 5.2 TiS₃ nanoşeritleri ve kenar oluşum enerjileri

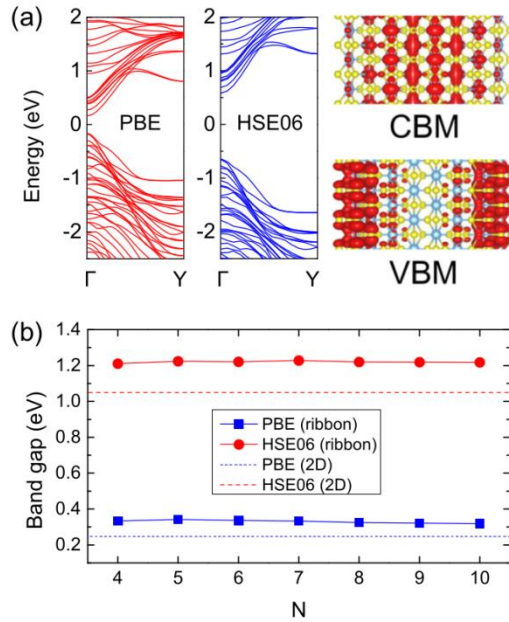
(a) 8-**a**-TiS₃NŞ yukarıdan ve yandan görüntüsü. **a** ve **b** 2-boyutlu TiS₃ tabakasının birim vektörleri ve kesikli çizgi 8-**a**-TiS₃NŞ için birim hücredir. Kenar atomlarının kenar bağları 1-5 olarak isimlendirilerek gösterilmiştir. (b) Farklı kalınlıktaki **a**-TiS₃NŞ kafes sabiti ve kenar enerjisi değerleri gösterilmiştir. Kırmızı kesikli çizgi 2-boyutlu tek tabaka TiS₃ için **a**-eksenindeki kafes birim vektörünün değeridir. (c) ve (d) aynı şekilde ancak **b**-TiS₃NŞ için elde edilmiştir.



Şekil 5.3 10-a-TiS₃ nanoşeridi

(a) 10-a-TiS₃NŞ için GGA-PBE metodu ile elde edilmiş enerji-bant diyagramı (kırmızı çizgiler spin-yukarı ve mavi kesikli çizgiler spin-aşağı bantlar). Fermi seviyesi sıfır seçilmiştir. (b) 10-a-TiS₃NŞ için manyetik yük yoğunluğu.

a-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlerden farklı olarak **b**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritler, **b**-TiS₃NŞ, yarıiletken özellik göstermektedir ve Gamma-noktasında direkt bant boşluğuna sahiptir. Taban durumunda manyetik momentleri yoktur.



Şekil 5.4 8-b-TiS₃ nanoşeridi

(a) GGA-PBE ve HSE06 metotları ile 8-b-TiS₃NŞ'in enerji-bant diyagramı ile CBM ve VBM için durum yoğunlukları. (b) Bant aralığının şerit genişliklerine bağlı değişimi.

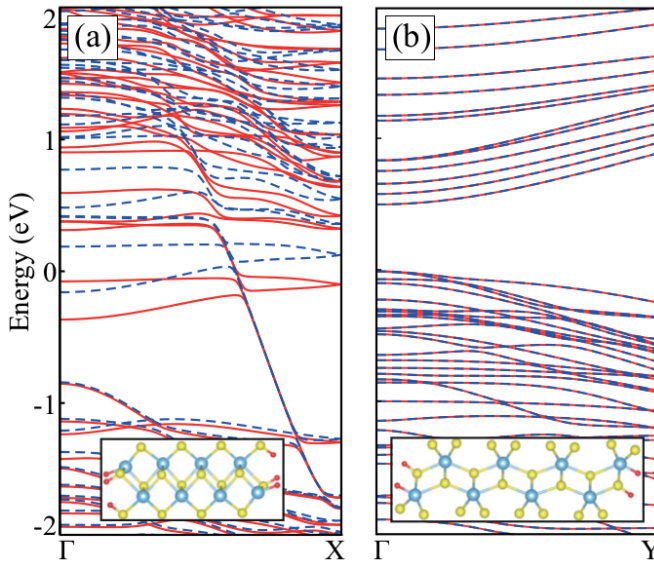
Şekil 5.4(a)'da gösterildiği gibi 8-b-TiS₃NŞ (**b**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlere bir örnek olarak) yaklaşık 0.32 eV bant aralığına sahiptir. HSE06 metodu (genellikle PBE metoduna göre daha geniş bant aralığı elde edilen düzeltme) ile bant-aralığı yaklaşık olarak

1.22 eV bulunmuştur. İletkenlik bandı minimumunda (CBM) ve değerlik bandı maksimumunda (VBM) yük yoğunluğuna bakılırsa, VBM durumları kenar atomları üzerinde lokalize olmuştur ve S atomlarının p_y orbitalleri başta olmak üzere Ti d_{xy} ve d_{yz} orbitallerinden kaynaklanmaktadır. CBM durumları ise ξ rit eksenini boyunca dağılım göstermektedir ve Ti atomlarının $d_{x^2-y^2}$ ve d_z^2 orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 5.4(b)'de ise **b**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlerin bant aralıklarının ξ rit genişliğine göre değişimi görülmektedir. Genellikle, kuantum sınırlama etkisi dolayısıyla, nanoşeritlerdeki bant aralığı ξ ritlerin genişliğine bağlıdır ve ξ rit genişliği arttıkça bant aralığı azalarak 2-boyutlu malzemenin bant aralığı değerine ulaşır. Ancak burada elde edilen ilgi çekici sonuç, **b**-ekseni boyunca periyodik olan ξ ritlerin bant aralığının ξ rit genişliğinden bağımsız olmasıdır. **b**-TiS₃ nanoşeritlerinin hepsi direkt ve yaklaşık olarak 0.32 eV bant aralığına sahiptirler. Bu sonucun bir gereği olarak, **b**-TiS₃ nanoşeritlerin kenar kusurlarının veya genişlik salınımlarının ξ ritin elektronik özelliklerini fazlaca etkilemeyeceği beklenebilir.

TiS₃ nanoşeritlerin H ile doyurulması

Nanoşeritlerde kenar etkilerini minimize etmek için en kolay yöntem, kenar atomlarına hidrojen bağlayarak pasifize edilmesidir. Bu şekilde doyurulan ξ ritin enerji dispersiyonu Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Buna göre, **a**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlerin (temsili olarak 8-**a**-TiS₃NŞ verilmiştir) kenar atomlarının hidrojen ile pasifize edilmesine rağmen halen metalik olduğu (Şekil 5.5(a)), aynı zamanda manyetik momentlerinin arttığı (birim hücre başına 0.3 μ_B 'den 1.1 μ_B değerine) sonucu elde edilmiştir.

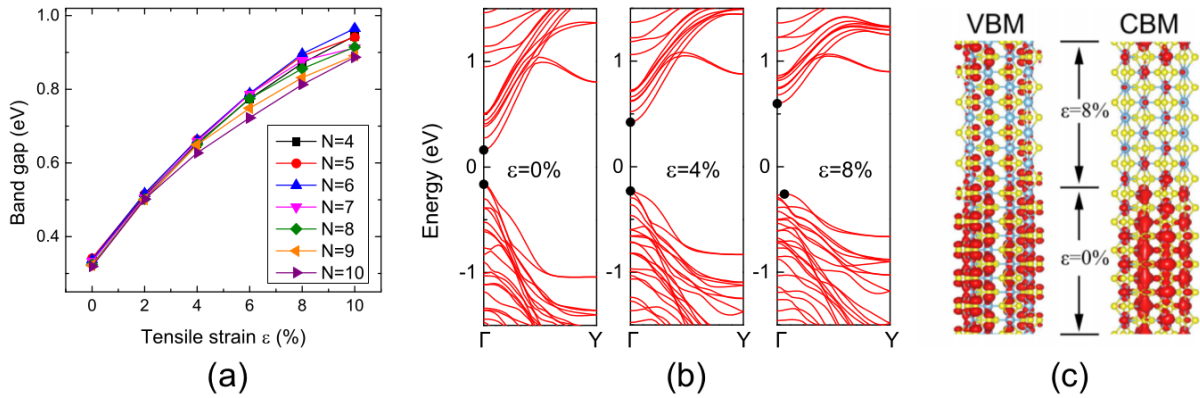


Şekil 5.5 TiS₃ nanoşeritlerin H ile doyurulması
(a) 8-**a**-TiS₃NŞ ve (b) 8-**b**-TiS₃NŞ verilmiştir. Kırmızı ve mavi kesikli çizgiler spin-yukarı ve spin-aşağı bantları göstermektedir. Ekli küçük resimlerde ise kenar atomlarının hidrojen ile doyurulması ile oluşan yapıların yandan görünüşü.

Bunun yanısıra, **b**-ekseni boyunca periyodik olan nanoşeritlerin (temsili olarak 8-**b**-TiS₃NŞ verilmiştir) bant aralığının kenar atomlarının hidrojen ile pasifize edilmesiyle birlikte arttığı (0.32 eV'den 0.51 eV'ye) sonucu elde edilmiştir. Ancak manyetizasyon ile ilgili herhangi bir değişiklik olmamıştır, yani manyetik değildir.

TiS₃ nanoşeritlerde gerilme etkisi

Bütün bunların yanısıra, tekeksenli gerilme (ϵ) altında **b**-TiS₃NŞ'lerin bant diyagramındaki değişikliklere bakılmıştır (%10 gerilmeye kadar). Bant aralığının gerilme ile arttığı görülmüştür. Şekil 5.6(a)'da gösterildiği gibi $\epsilon=0\%$ için bant aralığı yaklaşık 0.3 eV iken gerginlik $\epsilon=10\%$ olunca yaklaşık olarak 0.9 eV'ye çıkmaktadır. $0 < \epsilon < 4\%$ aralığında tüm nanoşeritler için bant aralığı neredeyse özdeş bulunmuştur. Yasak bant aralığı 4-**b**-TiS₃NŞ için direkt iken, farklı genişlikteki **b**-ekseni boyunca periyodik olan şeritler için gerginlik yeterince arttırıldığında yasak bant aralığında indirekte geçiş olmuştur. Aslında direkt ve indirekt bant aralığı değerleri arasında 10 meV mertebesinde bir fark söz konusudur ve VBM hala Gamma noktasına çok yakındır. Bu sebeple tekeksenli gerginlik uygulanınca **b**-ekseni boyunca periyodik olan şeritler direkt veya yarıdirekt yasak bant aralığına sahiptir denebilir (Şekil 5.6(b)). 4-**b**-TiS₃NŞ için CBM ve VBM durumlarının yük yoğunlukları hesaplandığında (Şekil 5.6(c)'de gösterilmiştir) her iki durumun da gerilmemiş olan kısımda lokalize olduğu elde edilmiştir.



Şekil 5.6 TiS₃ nanoşeritlerinde gerilme etkisi

- (a) Tekeksenli gerilme altında **b**-eksenince periyodik olan şeritlerin bant aralığının değişimi. (b) Farklı gerilme yüzdeleri altında 8-**b**-TiS₃NŞ için enerji-bant diyagramları. Nokta ile gösterilen yerler iletkenlik bandı minimumu (CBM) ve değerlilik bandı maksimumu (VBM). (c) 4-**b**-TiS₃NŞ için lokal olarak %8 gerginlik altınca CBM ve VBM yük yoğunlukları.

Yarıiletken malzemeler için taşıyıcı devirgenliği kritik bir özelliktir. Deformasyon potansiyel enerji (deformation potential energy) ve efektif kütle yaklaşımı birleştirilerek elde edilen hesaplamalar sonucunda **b**-TiS₃NŞ'ler için elde edilen maksimum taşıyıcı mobilitesi 10³ cm²V⁻¹ s⁻¹ mertebesinde bulunmuştur. Bununla beraber 2-boyutlu sonsuz TiS₃ tabakadan nanoşeritlere giderken elektron devirgenliği azalırken, boşluk (hole) devirgenliği artmıştır.

TiS₃ nanoşeritler ile ilgili hesaplarımız Physical Review B dergisinde yayınlanmıştır (Kang vd., 2015).

5.3. Tek tabaka TiS₃ p-n Eklemine Kuantum Transport Özellikleri

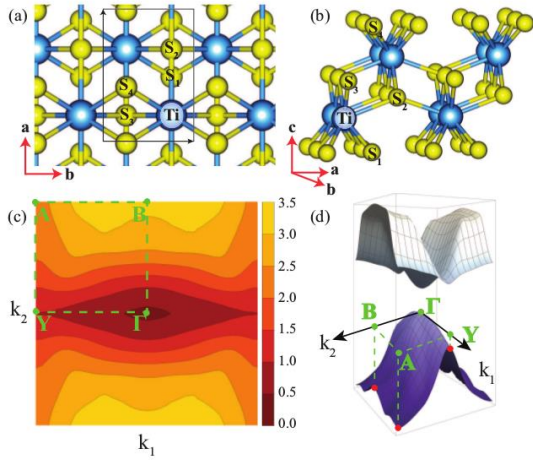
Bu bölümde, elektronik ve optik uygulamalar açısından oldukça önemli bir malzeme olan tek tabaka TiS₃'ün kuantum transport özellikleri yoğunluk fonksiyoneli kuramı ve *Denge-dışı Green* fonksiyonları (NEGF) methodu kullanılarak incelendi.

Transport hesapları TranSIESTA modülü ile yapılacağından, tek tabaka TiS₃'ün geometrik, elektronik ve manyetik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı SIESTA programı ile yapılmıştır. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Katmanlı yapılarda etkin olan van der Waals kuvvetleri hesaba katılmıştır. Hesaplama sırasında, ardarda gelen adımlar arasındaki toplam enerji farkının kriteri 10⁻⁵ eV olarak alınmıştır. Yapılarda birim hücre başına düşen toplam kuvvet 10⁻⁴ eV/Å'dan ve toplam basınç da 1.0 kB'dan az olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Hesaplamalarda tersörgü uzayında birim hücre için 7x11x1'lik, süper hücre içinse 3x3x1'lik örneklem şemaları kullanılmıştır.

Sonuçlar:

Tek tabaka TiS₃ malzemesinin geometrik yapısının kuşbakışı ve yandan görünüşü Şekil 5.7(a) ve (b)'de gösterilmektedir. Hesaplarımız tek tabaka TiS₃'ün oldukça anizotropik elektronik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 5.7(c) ve (d)).

Yapılan hesaplar göstermektedir ki tek tabaka TiS₃, Li ve F atomları ile katkıldığında n-tipi ve p-tipi malzemeler elde edilebilir. Ayrıca Şekil 5.8(b) ve (c)'de görüldüğü gibi Li atomu TiS₃ kristalinde Ti atomlarını manyetik hale getirmektedir.

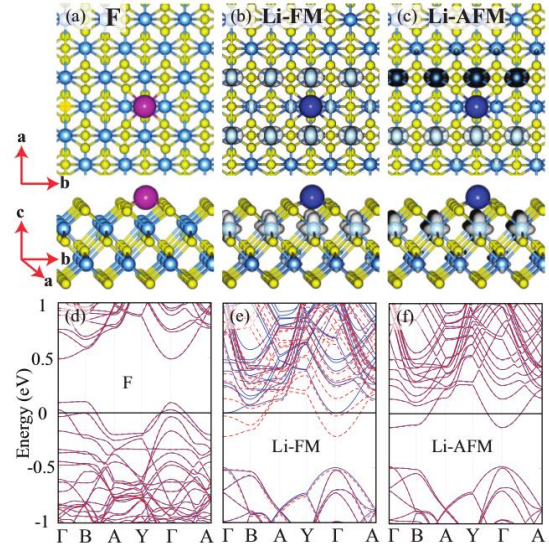


Şekil 5.7 TiS_3 kristali

Tek tabakalı TiS_3 malzemesinin (a) kuş bakışı, ve (b) yandan görünüşü. Sarı, ve mavi atomlar sırasıyla S ve Ti atomlarını göstermektedir. (c)

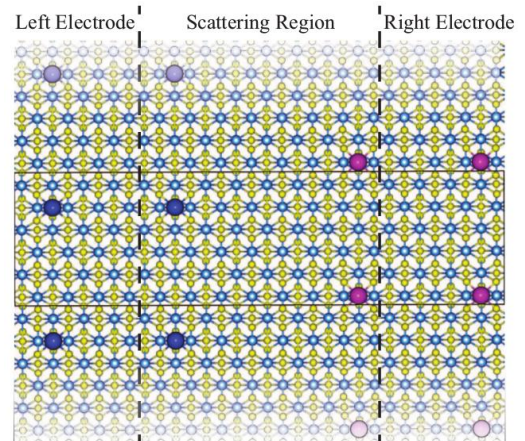
Elektronik bant aralığı değerinin eşyükselti eğrileri ile gösterimi (eV biriminde). (d) Değerlik (valence) ve iletim (conduction) bantlarının üç boyutlu yüzey çizimlerinin yandan görünüşü.

Şekil 5.8 TiS_3 kristalinin Li ve F ile katkılanması
Yapısal olarak optimize edilmiş (a) F katkılanmış, (b) Li katkılanmış ferromanyetik durumdaki (Li-FM) (c) Li katkılanmış anti-ferromanyetik durumdaki (Li-AFM) TiS_3 tek tabakasının kuş bakışı ve yandan görünüşü, ve (d)-(f) bunlara ait elektronik bant diyagramları. Pembe ve mavi atomlar sırasıyla F ve Li atomlarını göstermektedir.

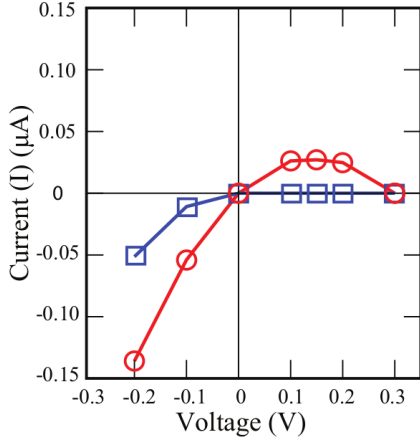


Sonrasında, n-tipi ve p-tipi katkılanmış TiS_3 bölgelerinin birleştirilmesiyle Şekil 3'te gösterilen p-n eklemi oluşturuldu. Li ve F atomları katkılanmış TiS_3 geometrik olarak tamamen optimize edilip, yapısal kararlılıkları çalışıldı. Li katkılanmanın bu malzemede manyetik özelliklere sebep olabileceği bulundu.

Şekil 5.9 Li ve F ile katkılanmış TiS_3 eklemine gösterimi



Tek tabaka TiS_3 'tan oluşturulan p-n eklemının akım-voltaj (I-V) karakteristikleri çalışıldı (Şekil 4). Oluşturulan p-n eklemının negatif diferansiyel direnç ve diyot rektifikasyon davranışı gösterdiği belirlendi. Ayrıca tek tabaka TiS_3 'tan oluşturulan p-n eklemının spintronik uygulamalarında önemli olabileceği bulundu.

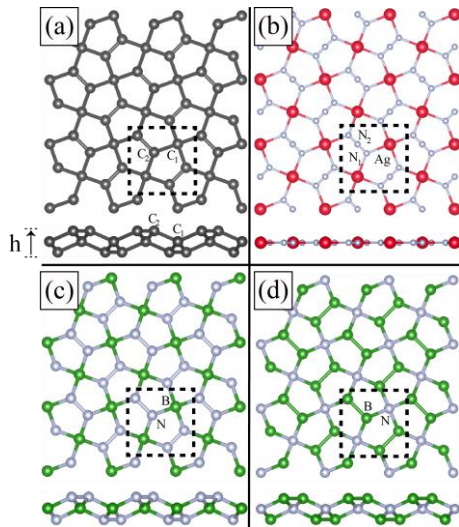


Şekil 5.10 Tek tabaka TiS_3 p-n eklemının akım-voltaj karakteristiği. Spin-yukarı akım kırmızı, spin-aşağı akım mavi eğri ile gösterilmiştir

Bu çalışmamız, ChemPhysChem yayınlanmıştır (Iyikanat vd., 2016).

6. PENTAGON SİMETRİSİNE SAHİP BN VE DİĞER İKİ BOYUTLU KRİSTALLER

Genellikle altıgen simetriye sahip olan iki boyutlu kristal yapılarına ek olarak yakın zamanda karbon atomlarının pentagonal (beşgen) simetriye (penta-grafen) sahip oldukları bir fazı teorik hesaplamalarla öngörülerek rapor edilmiştir (Zhang vd., 2015). Bu bağlamda proje kapsamında ilgilendiğimiz III-V bileşiklerinden boron nitrat ve gümüş azit bileşiklerinin de bu beşgen simetriye sahip olup olamayacakları incelendi.



Şekil 6.1 Beşgen simetriye sahip kristaller. Tek-katmanlı (a) penta-grafen, (b) penta- AgN_3 , (c) penta- B_2N_4 ve (d) penta- B_4N_2 kristalleri ve yandan görüşleri.

Karbon elementi, boron nitrat ve gümüş azit bileşiklerinin tek katmanlı beşgen simetriye sahip kristallerinin yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerinin hesapları yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı VASP programı ile yapılmıştır. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Hesaplama sırasında, ardışık adımlar arasındaki toplam enerji farkının kriteri 10^{-5} meV olarak alınmıştır. Yapılarda birim hücre başına düşen toplam kuvvet 10^{-4} eV/Å'dan ve toplam basınç da 1.0 kB'dan az olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, tersörgü uzayı için Γ -merkezli 21x21x1 örneklem şeması kullanılmıştır. Mekanik hesaplamalar için her bir yapı için 2x2 lik bir süper hücre alınmıştır.

Sonuçlar:

Yapılan hesaplamaların sonuçları yakın zamanda rapor edilen penta-grafen gibi boron nitrat ve gümüş azit bileşiklerinin de tek katmanlı pentagonal kristallerinin toplam enerji kriterine göre sentezlenebileceğini göstermiştir (Şekil 6.1). Boron nitrat bileşiğinin 2 farklı stokiyometride olabileceği hesaplanmıştır. Penta-B₂N₄ ve Penta-B₄N₂ olarak isimlendirdiğimiz bu yapılar ile daha önce de rapor edilen penta-grafen kristalleri buruşuk (buckled) tek katmanlı yapılar, penta-AgN₃ (pentagonal gümüş azit yapısı) düz tek katmanlı bir yapıdır.

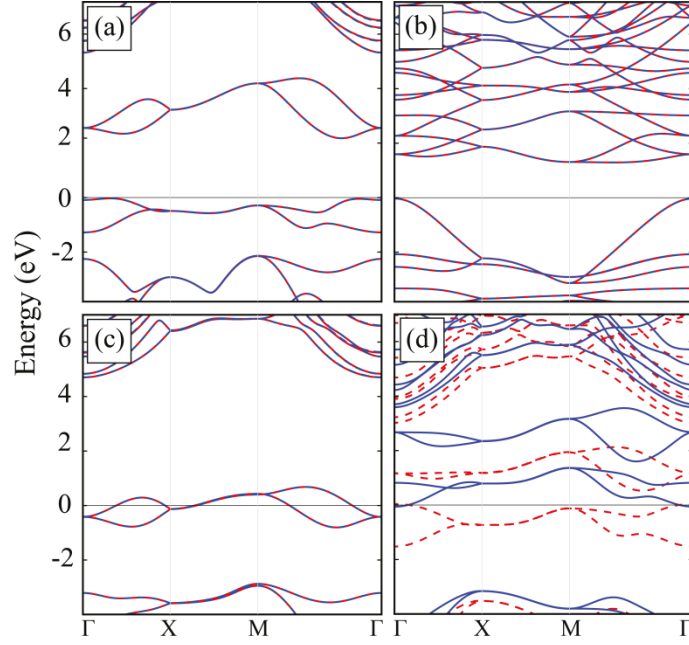
Tablo 6.1 Tek katmanlı pentagonal yapılar için hesaplanan fiziksel parametreler

Geometrik yapısı, a ; örgü sabiti; d_{XY} , atom bağ uzunluğu, h ; buruşma miktarı, μ ; toplam manyetik moment, $\Delta\rho$; birim hücredeki toplam yük transferi, E_c ; birim hücreye düşen oluşum enerjisi, E_g ; yasak bant aralığı, Φ , iş fonksiyonu, ν ; Poisson oranı ve C ; yatık esneme katsayısı.

| | Geometry | a (Å) | d_{XY} (Å) | h (Å) | μ (μ_B) | $\Delta\rho$ (e) | E_c (eV) | E_g (eV) | Φ (eV) | ν | C (eV/Å ²) |
|---------------------------------|----------------|------------|--|------------|----------------------|-------------------------|---------------|---------------|----------------|-------|-----------------------------|
| p-Graphene | <i>buckled</i> | 3.64 | 1.34 (C ₁ -C ₁) 1.55 (C ₁ -C ₂) | 1.21 | 0 | 0.3 | 42.40 | 2.21 | 6.01 | -0.08 | 16.71 |
| p-AgN ₃ | <i>planar</i> | 6.01 | 1.19 (N-N) 2.33 (Ag-N) | - | 0 | 2.1 | 31.45 | 1.33 | 3.43 | 0.90 | 0.37 |
| p-B ₂ N ₄ | <i>buckled</i> | 3.62 | 1.34 (N-N) 1.55 (B-N) | 1.26 | 0 | 4.2 | 34.49 | - | 5.19 | -0.02 | 3.62 |
| p-B ₄ N ₂ | <i>buckled</i> | 3.79 | 1.59 (B-B) 1.57 (N-B) | 1.23 | 1.95 | 4.3 | 33.58 | - | 3.88 | -0.19 | 7.59 |

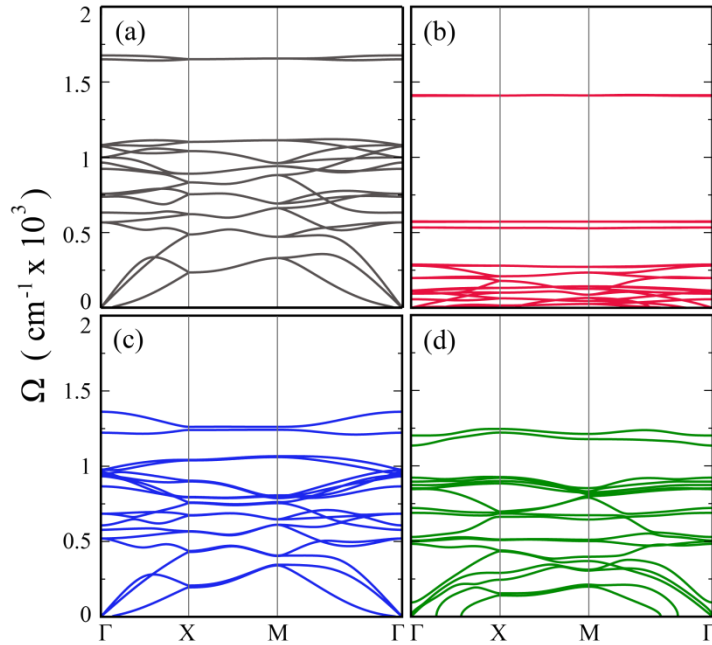
Şekil 6.1'de gösterilen dört pentagonal yapıya ait elektronik-bant yapıları Şekil 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.2(a) ve (b)'de görüldüğü üzere, penta-grafen ve penta-AgN₃ yapıları yarı iletken özelliğe sahipken penta-B₂N₄ ve penta-B₄N₂ metalik özellik göstermektedir. Bu dört yapı içinde sadece penta-B₄N₂ manyetik taban durumuna sahip tek katmanlı yapıdır. Şekil 6.3'te görüldüğü üzere yapılan fonon analizlerinde penta-grafen ve penta-B₂N₄ yapılarının

dinamik olarak kararlı oldukları hesaplanmıştır. Dolayısıyla ele alınan yapılardan sadece bu iki malzemenin deneysel olarak sentezlenebileceği öngörülmüştür.



Şekil 6.2 Elektronik bant yapıları.

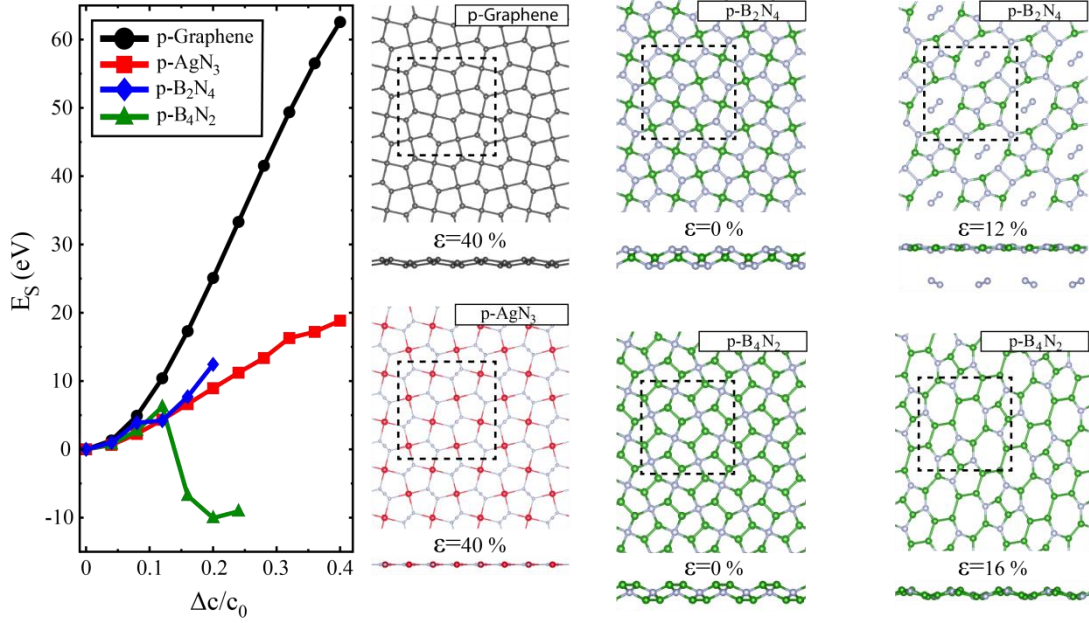
(a) penta-grafen, (b) penta-AgN₃, (c) penta-B₂N₄ ve (d) penta-B₄N₂ kristalleri.



Şekil 6.3 Fonon spektrumları.

(a) penta-grafen, (b) penta-AgN₃, (c) penta-B₂N₄ ve (d) penta-B₄N₂ kristalleri.

Ele alınan pentagonal yapıların mekanik özellikleri de incelenmiştir. Şekil 6.4'te bu malzemelere ait toplam enerji değişiminin uygulanan germeye bağlı değişimi ve kritik germe değerlerine ait yapılar gösterilmiştir. Yapılan hesaplamalar penta-grafen ve penta-AgN₃ yapılarının yüksek germe değerleri altında dahi yapılarını koruyabildiklerini göstermektedir. Buna karşın penta-B₂N₄ ve penta-B₄N₂ yapılarının %12 ve %16 lık germeler altında mevcut yapılarını koruyamadıkları gösterilmiştir.



Şekil 6.4 Pentagonal yapıların germe altında dayanıklılığı.

Sol panel: tek katmanlı pentagonal yapılara ait toplam enerjinin germeye bağlı değişimi.

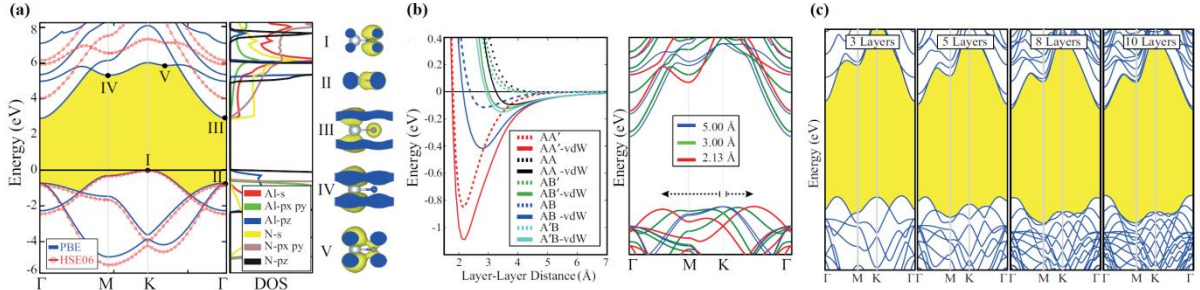
Sağ panel: kritik germe değerleri altında bu yapılarının sahip oldukları fazlar.

Bu çalışma, Journal of Applied Physics dergisinde yayınlanmıştır (Yagmurcukardes vd., 2015).

7. Hegzagonal AlN

Proje kapsamında yaptığımız bir diğer çalışmada, birkaç katman halinde sentezlendiği yakın zaman önce rapor edilen hegzagonal AlN (Tsipas vd., 2013) bileşiğinin iki ve daha fazla katmanlı yapılarının elektronik özellikleri incelendi. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı hesaplarımıza göre, tek katman hegzagonal AlN'nin dolaylı (indirect) bant aralığına sahip olduğu görülürken (Şekil 7.1(a)), iki-katmanlı yapı yine dolaylı bant aralığına sahip olduğu fakat değerlik bandının en üst noktasının, ters uzaydan K noktasından uzaklaştığı görüldü

(Şekil 7.1(b)). Katman sayısı arttıkça bu uzaklaşmanın arttığı, 10 ve daha fazla katman olması halinde yapının direk bant aralığına sahip olduğu gösterildi (Şekil 7.1(c)).

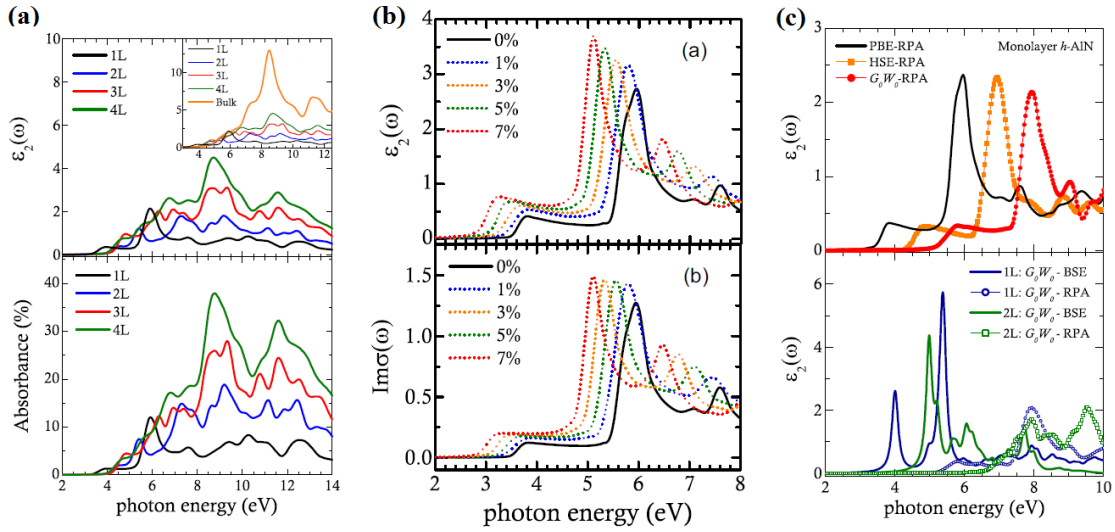


Şekil 7.1 Hegzagonal AlN

- (a) Tek-katman hegragonal AlN'nin bant diyagramı ve orbitallere göre ayrıştırılmış durum yoğunluğu; (b) İki-katman hegzagonal AlN'nin farklı istiflenmelere göre katmanlar arası etkileşimin uzaklığa bağlı grafiği ve AA istiflenmesinin farklı uzaklıklardaki bant diyagramı; (c) 3- 5- 8- ve 10 katmalı yapıların enerji bant diyagramları.

Bu çalışma, Physical Review B dergisinde yayınlanmıştır (Bacaksız vd., 2015).

h-AlN ile ilgili yaptığımız bir diğer çalışmada, tek- ve daha fazla katmanlı hegzagonal AlN yapılarının katman sayısına bağlı optik özellikleri ve gerilme (strain) altında özelliklerinin değişimleri incelendi. YFT tabanlı hesaplamalarımızda, ayrıca GW yaklaşımı üzerine Bethe-Salpeter dekleme çözülerek eksiton durumları da hesaplandı. Hesaplamalar göre, tek-katman yapının imajiner dielektrik fonksiyonunun, dolayısıyla absorpsiyonun, kendini göstermeye başladığı ve en yüksek değerini verdiği enerji bölgeleri, 1'den fazla katmanlı yapının enerji bölgelerine göre farklılık gösterdiği bulundu (Şekil 7.2(a)). Ayrıca, tek-katman hegzagonal AlN'nin imajiner dielektrik fonksiyonunun başladığı ve en yüksek değerini verdiği enerji bölgelerinin, gerilme altında düşük enerji yönüne doğru kaydığı görüldü (Şekil 7.2(b)). Bunlara ek olarak, sade-YFT-RPA, HSE ve G_0W_0 yaklaşımlarına göre hesaplanan imajiner dielektrik fonksiyonlarının formu değişmeksizin yüksek enerjili bölgeye kaydığı görüldü. Eksiton durumlarının hesaba katılması halinde, imajiner dielektrik fonksiyonun tek-katmandan 2-katmana geçildiğinde, fazlasıyla değiştiği bulundu. Tek-katmanlı yapının baskın iki pik bölgesi 4 ve 5.5 eV iken, 2-katmanlı yapının baskın pikleri 5 ve 6 eV bölgesinde görüldüğü hesaplandı (Şekil 7.2(c)). Bu durum tek ve iki tabaka h-AlN bölgelerinin optik olarak tespit edilmesini sağlayabilir.



Şekil 7.2 Hegzagonal AlN'nin optik özellikleri

(a) 1-, 2-, 3- ve 4-katman hegzagonal AlN'nin enerjiye bağlı dielektrik fonksiyonun imajiner bölümü (üst) ve absorbands (alt) grafikleri. (b) Tek-katman hegzagonal AlN'nin gerilme göre optik özellikleri ve (c) Sade YFT-RPA, HSE ve G_0W_0 yaklaşımlarına (üst) ve Bethe-Salpeter denkleminin çözümüyle elde edilen eksiton durumlarına göre (alt) imajiner dielektrik fonksiyonu.

h-AlN'in optik özelliklerinin ele alındığı bu çalışma, Physical Review B dergisinde basılmıştır (Kecik vd., 2015).

8. AlN / Mg(OH)₂ HETEROYAPISI

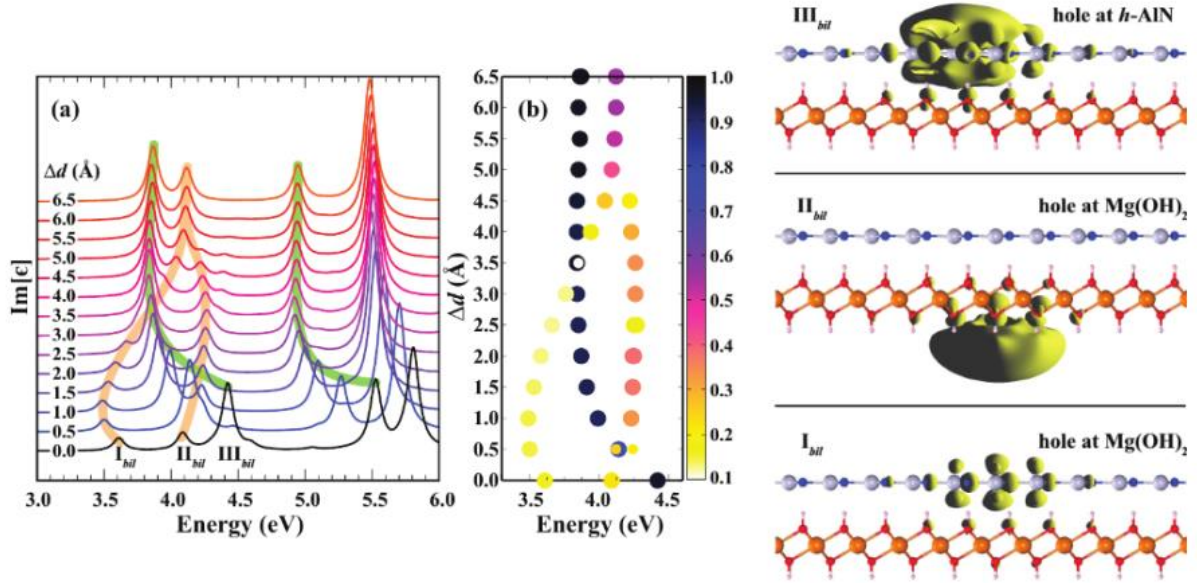
Proje kapsamında yaptığımız ve bir önceki bölümde sunulan h-AlN bileşiği ile Mg(OH)₂ tek tabakasından oluşan bir heteroyapı bu bölümde tartışılacaktır. Çalışmamızda, tek katman halleri çok yakın zamanda sentezlenmiş hegzagonal alüminyum nitrat (Tsipas vd., 2013) ve magnezyum hidroksitin (Suslu vd., 2016) iki katmanlı heteroyapısının elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) kullanılarak incelendi.

Hesaplamalarımıza göre,

- (i) heteroyapının farklı istiflenmeleri optik olarak ayırdedilebilmekte,
- (ii) AlN orijinli en düşük enerjili eksiton enerjileri komşu Mg(OH)₂ katmanın yaklaşması sonucunda, perdeleme etkisinin artmasıyla yüksek enerjili bölgeye kaymakta (Şekil 8.1(a) ve (b)),

(iii) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ katmanının en düşük enerjili eksitonu, iki yüzeydeki O atomundan kaynaklanmakta ve bir taraftan yaklaşan h-AIN nedeniyle iki farklı eksitonun ortaya çıktığı (Şekil 8.1(a) ve (b)),

(iv) İkiye ayrılan bu eksitonun düşük enerjili olanın değiştiği $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'de iken elektronu AIN katmanında olduğu görüldü (Şekil 8.1 sağ panel).



Şekil 8.1 h-AIN / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ heteroyapısı

(a) İki katman arası uzaklığın farklılaşmasıyla imajiner dielektrik fonksiyonundaki değişimler gösteriliyor, (b) En düşük enerjili üç pike ait salınıcı frekansları uzaklığa bağlı olarak renk kodu ile verilmistir. Sağ panelde, heteroyapıya ait en düşük enerjili üç eksitonun gerçek uzay dalga fonksiyonları yapı üzerinde gösteriliyor.

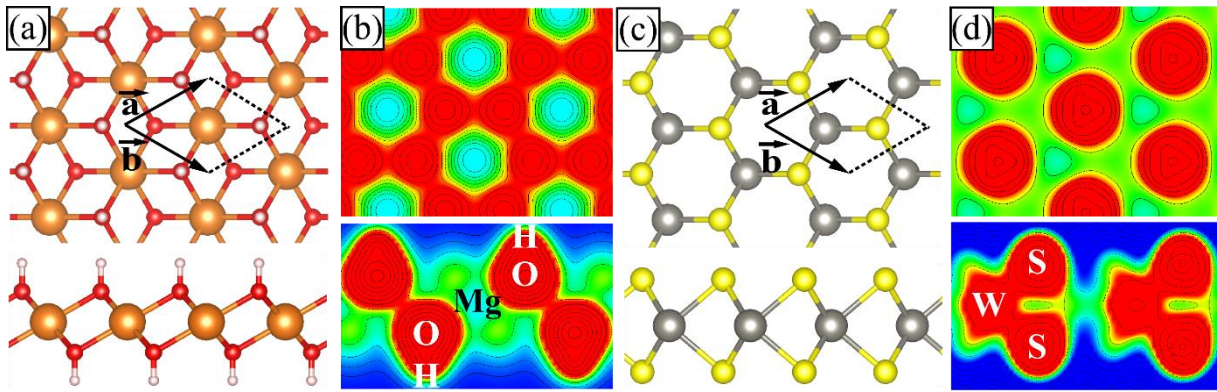
Bu çalışma Physical Review B dergisinde basılmıştır (Bacaksiz vd., 2017).

9. WS_2 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ HETEROYAPISI

Magnezyum hidroksit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) iki boyutlu, tek katmanlı yapıların yeni bir üyesi olarak yakın zamanda sentezlenmiştir (Suslu vd., 2016). Yapılan deneysel çalışmada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'nin sentezlenmesine ek olarak tek katmanlı MoS_2 ile oluşturduğu iki katmanlı heteroyapının da fiziksel özelliklerine bakılmıştır. Bu deneysel çalışmadan motivasyonla, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve WS_2 tek katmanlı yapılarının ve bu malzemelerin oluşturduğu iki katmanlı heteroyapının elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi yöntemleriyle çalışıldı. WS_2 de GMD grubu

sentezlenmiş iki boyutlu kristaller arasında yer almaktadır (Boker vd., 2001; Klein vd., 2001; Thomalla ve Tributsch, 2006; Ramasubramaniam, 2012; Mak vd., 2013; Shi vd., 2013).

İndirekt yasak bant aralığına sahip olan iki katmanlı heteroyapının uygulanan dik dış elektrik alan altında direkt bant aralığı karakteri göstereceği öngörüldü. Yapılan G_0W_0 hesapları, heteroyapıda görülen katman içi salınım gücünün katmanlar arası salınım gücünden daha büyük olduğunu gösterdi.



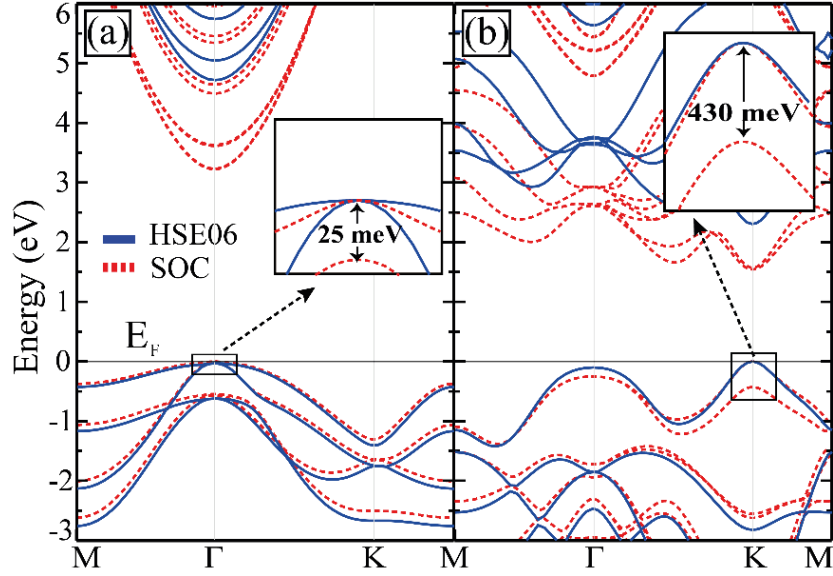
Şekil 9.1 WS₂ ve Mg(OH)₂ kristalleri

İki boyutlu tek katmanlı (a) Mg(OH)₂ ve (c) WS₂ yapıları. (b) ve (d) Mg(OH)₂ ile WS₂ yapılarında oluşan yük transferleri. Artan yük yoğunluğu maviden kırmızıya olacak şekilde değişmektedir.

Mg(OH)₂ ve WS₂ tek katmanlı kristallerinin (bkz. Şekil 9.1) ve oluşturdukları iki katmanlı heteroyapısının yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin hesapları yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı VASP programı ile yapılmıştır. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon terimlerini tanımlamak için, genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılmıştır. Hesaplama sırasında, ardışık adımlar arasındaki toplam enerji farkının kriteri 10^{-5} meV olarak alınmıştır. Yapılarda birim hücre başına düşen toplam kuvvet 10^{-4} eV/Å'dan ve toplam basınç da 1.0 kB'dan az olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca, hesaplamalarda tersörgü uzayı için Γ -merkezli $27 \times 27 \times 1$ örneklem şeması kullanılmıştır. Dielektrik fonksiyonu ve optik salınım gücü hesaplamaları için Bethe-Salpeter denklemi GW yaklaşımı üzerine çözülmüştür.

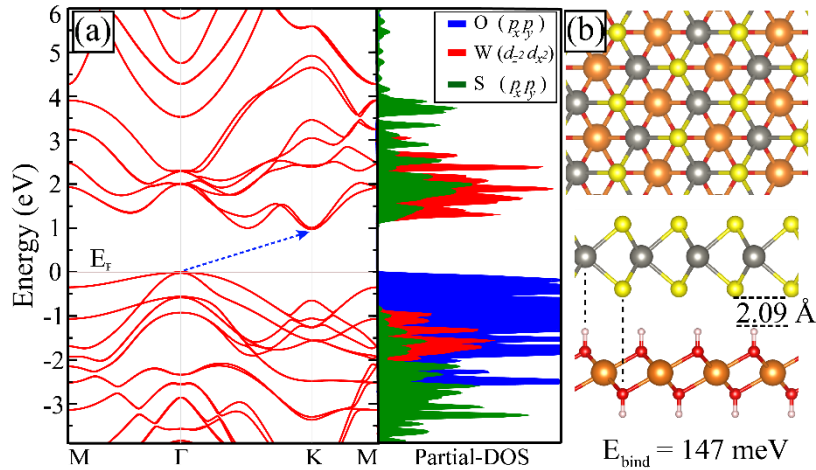
Sonuçlar:

Yapılan hesaplamalar sonucunda bu iki tek katmanlı yapının da direkt yasak bant aralığına sahip yarı iletkenler oldukları gösterilmiştir: 4.75 eV Mg(OH)₂ için ve 2.30 eV WS₂ için (Şekil 9.2).

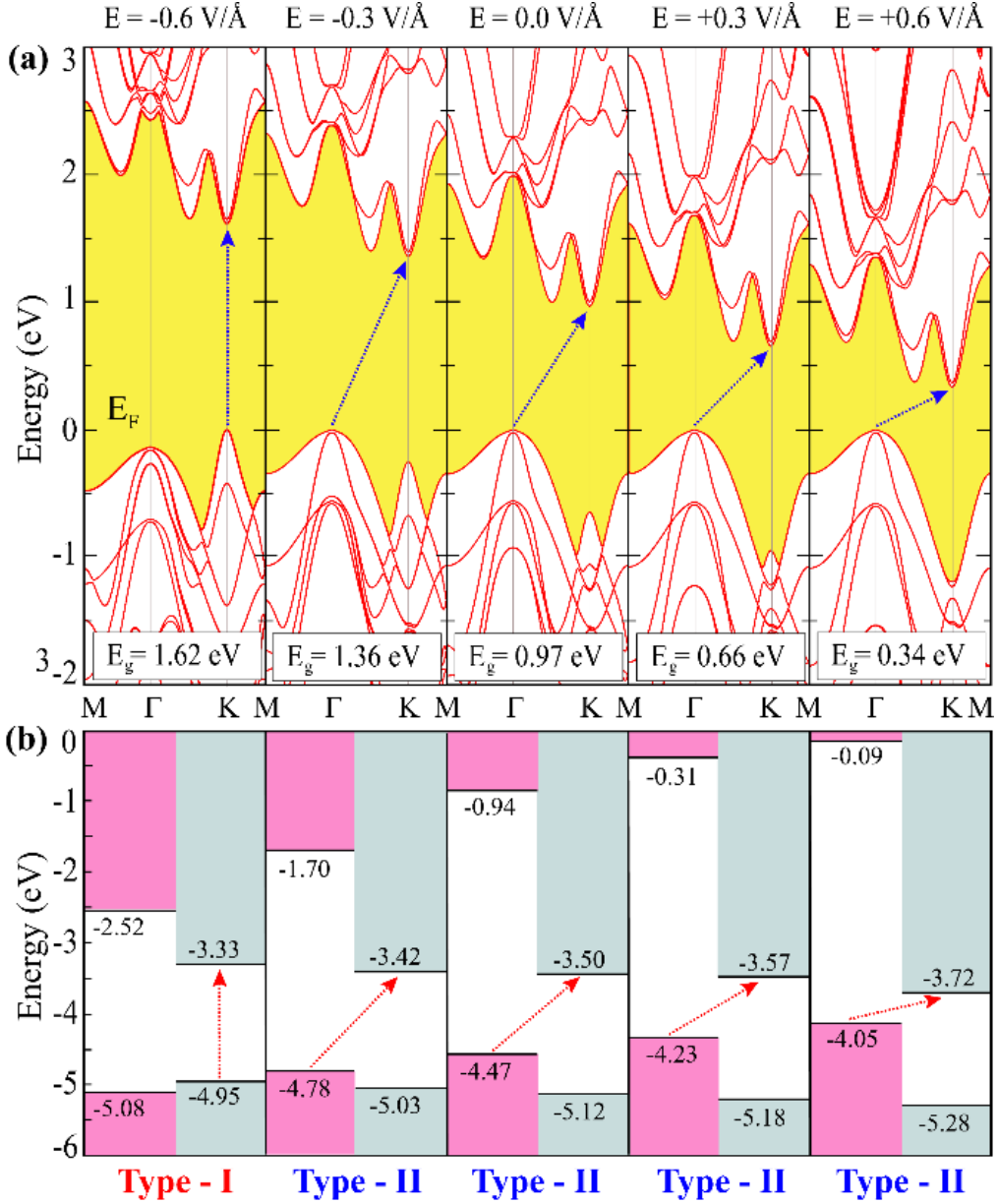


Şekil 9.2 WS₂ ve Mg(OH)₂ kristallerinin enerji bantları
 (a) Mg(OH)₂ ve (b) WS₂. Fermi enerji seviyesi (E_F) değeri
 bandının maximum olduğu seviyeye ayarlanmıştır.

Bu iki farklı malzemenin oluşturacağı olası iki katmanlı heteroyapının en düşük enerjili konumlanma durumu ve bu duruma karşılık gelen elektronik bant yapısı Şekil 9.3'te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere zayıf etkileşen bu iki yapının oluşturduğu heteroyapı indirekt yasak bant aralığına sahip (2.24 eV) bir yarı iletkenidir. Heteroyapıda en yüksek değerlilik bandı Mg(OH)₂ den gelirken en düşük iletim bandı ise WS₂ ye aittir.

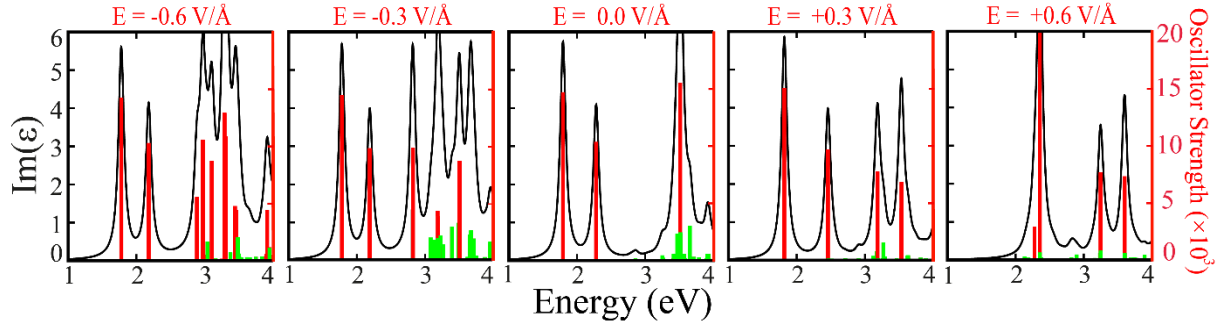


Şekil 9.3 İki katmanlı WS₂ / Mg(OH)₂ heteroyapısı
 (a) Elektronik-bant yapısı ile kısmi durum yoğunluğu; (b) En düşük enerjili konumlanım.



Şekil 9.4 İki katmanlı $WS_2 / Mg(OH)_2$ heteroyapısına dik elektrik alan etkisi
(a) Elektronik-bant yapısının ve (b) Katmanlar arası bant hizalanmasının değişimi.

Heteroyapıdaki indirekt karakterdeki elektronik bant yapısı üzerinde düzleme dik bir dış elektrik alanın etkisi incelenmiştir. Şekil 9.4'te de görüldüğü üzere dış elektrik alan şiddeti belirli bir eşik değere ulaştığında (-0.51 V/Å) iki katmanlı heteroyapı direkt yasak bant aralığına sahip bir yarıiletkeneye dönüşmektedir. Ayrıca, dış elektrik alanın, bu heteroyapıda dielektrik fonksiyonun imajiner kısmına etkisi de incelenmiştir (Şekil 9.5).



Şekil 9.5 İki katmanlı $WS_2 / Mg(OH)_2$ heteroyapısında dik elektrik alan altında dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmının değişimi.

Bu çalışma, Physical Review B dergisinde yayınlanmıştır (Yagmurcukardes vd., 2016).

10. GENEL SONUÇLAR

İki boyutlu malzemeler adıyla sürdürülen yeni araştırma alanında somut uygulamaların önümüzdeki yıllarda yaygınlaşması beklenmelidir. Bu alanın miladı olan grafenin yanısıra, tabakalı kristal yapısı olan pek çok malzemenin de atomik kalınlıkta, tek tabaka kristalleri ayrıştırılmakta veya büyütülebilmektedir. Bazı öngörülere göre farklı elektronik ve mekanik özelliklere sahip 500'ün üzerinde iki boyutlu kristalin sentezlenmesi mümkün olabilir. Bu iki boyutlu yapıların uygun tasarımlarla biraraya getirileceği çok sayıda, yeni, yapay, hetero-yapıların uygulamaya elverişli sonuçlar vermesi muhtemeldir. Dolayısıyla bu alandaki çalışmaların daha en az bir on yıl yoğun olarak devam edeceği beklenebilir.

Bu projede h-AIN, penta BN, bazı GMD'ler ve iki yeni heteroyapının elektronik, mekanik ve optik özellikleri ayrıntılarıyla incelendi. Elde edilen sonuçlar etki faktörü yüksek dergilerde yayınlandı.

KAYNAKLAR

- Areshkin, D. A. ve Nikolic, B. K. 2010. "Electron density and transport in top-gated graphene nanoribbon devices: First-principles Green function algorithms for systems containing a large number of atoms", *Physical Review B*, 81(15), 155450.
- Ataca, C., Sahin, H. ve Ciraci, S. 2012. "Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure", *Journal of Physical Chemistry C*, 116(16), 8983-8999.
- Bacaksiz, C., Cahangirov, S., Rubio, A., Senger, R. T., Peeters, F. M. ve Sahin, H. 2016. "Bilayer SnS₂: Tunable stacking sequence by charging and loading pressure", *Physical Review B*, 93(12), 125403.
- Bacaksiz, C., Dominguez, A., Rubio, A., Senger, R. T. ve Sahin, H. 2017. "h-AlN-Mg(OH)(₂) van derWaals bilayer heterostructure: Tuning the excitonic characteristics", *Physical Review B*, 95(7).
- Bacaksiz, C., Sahin, H., Ozaydin, H. D., Horzum, S., Senger, R. T. ve Peeters, F. M. 2015. "Hexagonal AlN: Dimensional-crossover-driven band-gap transition", *Physical Review B*, 91(8).
- Bhanu, U., Islam, M. R., Tetard, L. ve Khondaker, S. I. 2014. "Photoluminescence quenching in gold - MoS₂ hybrid nanoflakes", *Scientific Reports*, 4.
- Boker, T., Severin, R., Muller, A., Janowitz, C., Manzke, R., Voss, D., Kruger, P., Mazur, A. ve Pollmann, J. 2001. "Band structure of MoS₂, MoSe₂, and alpha-MoTe₂: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations", *Physical Review B*, 64(23).
- Brandbyge, M., Mozos, J. L., Ordejon, P., Taylor, J. ve Stokbro, K. 2002. "Density-functional method for nonequilibrium electron transport", *Physical Review B*, 65(16), 165401.
- Brattas, L. ve Kjekshus, A. 1972. "PROPERTIES OF COMPOUNDS WITH ZRSE₃ TYPE STRUCTURE", *Acta Chemica Scandinavica*, 26(9), 3441-3449.
- Britnell, L., Ribeiro, R. M., Eckmann, A., Jalil, R., Belle, B. D., Mishchenko, A., Kim, Y. J., Gorbachev, R. V., Georgiou, T., Morozov, S. V., vd. 2013. "Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films", *Science*, 340(6138), 1311-1314.
- Cantele, G., Lee, Y.-S., Ninno, D. ve Marzari, N. 2009. "Spin Channels in Functionalized Graphene Nanoribbons", *Nano Letters*, 9(10), 3425-3429.
- Cao, C., Wu, M., Jiang, J. Z. ve Cheng, H. P. 2010. "Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures", *Physical Review B*, 81(20).

- Cappelluti, E., Roldan, R., Silva-Guillen, J. A., Ordejon, P. ve Guinea, F. 2013. "Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂", *Physical Review B*, 88(7).
- Chan, K. T., Neaton, J. B. ve Cohen, M. L. 2008. "First-principles study of metal adatom adsorption on graphene", *Physical Review B*, 77(23).
- Chen, C.-C., Li, Z., Shi, L. ve Cronin, S. B. 2014. "Thermoelectric Transport Across Graphene/Hexagonal Boron Nitride/Graphene Heterostructures".
- Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S. D., Ishigami, M. ve Fuhrer, M. S. 2008. "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂", *Nature Nanotechnology*, 3(4), 206-209.
- Dai, X. Q., Tang, Y. N., Zhao, J. H. ve Dai, Y. W. 2010. "Absorption of Pt clusters and the induced magnetic properties of graphene", *Journal of Physics-Condensed Matter*, 22(31).
- Dean, C. R., Young, A. F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kim, P., Shepard, K. L., vd. 2010. "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics", *Nature Nanotechnology*, 5(10), 722-726.
- Delawski, E. ve Parkinson, B. A. 1992. "LAYER-BY-LAYER ETCHING OF 2-DIMENSIONAL METAL CHALCOGENIDES WITH THE ATOMIC FORCE MICROSCOPE", *Journal of the American Chemical Society*, 114(5), 1661-1667.
- Durgun, E., Senger, R. T., Mehrez, H., Dag, S. ve Ciraci, S. 2006. "Nanospintronic properties of carbon-cobalt atomic chains", *Europhysics Letters*, 73(4), 642-648.
- Durgun, E., Senger, R. T., Sevincli, H., Mehrez, H. ve Ciraci, S. 2006. "Spintronic properties of carbon-based one-dimensional molecular structures", *Physical Review B*, 74(23).
- Fang, H., Battaglia, C., Carraro, C., Nemsak, S., Ozdol, B., Kang, J. S., Bechtel, H. A., Desai, S. B., Kronast, F., Unal, A. A., vd. 2014. "Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(17), 6198-6202.
- Fang, H., Chuang, S., Chang, T. C., Takei, K., Takahashi, T. ve Javey, A. 2012. "High-Performance Single Layered WSe₂ p-FETs with Chemically Doped Contacts", *Nano Letters*, 12(7), 3788-3792.
- Ferrer, I. J., Macia, M. D., Carcelen, V., Ares, J. R. ve Sanchez, C. (2012). On the photoelectrochemical properties of TiS₃ films. *Emrs Symposium T: Materials for Solar Hydrogen Via Photo-Electrochemical Production*. M. Gratzel. **22**: 48-52.
- Finkman, E. ve Fisher, B. 1984. "ELECTRICAL TRANSPORT MEASUREMENTS IN TiS₃", *Solid State Communications*, 50(1), 25-28.
- Fisichella, G., Greco, G., Roccaforte, F. ve Giannazzo, F. 2014. "Current transport in graphene/AlGa_N/Ga_N vertical heterostructures probed at nanoscale", *Nanoscale*, 6(15), 8671-8680.

Fotouhi, B., Katty, A. ve Gorochoy, O. 1985. "PHOTOELECTROCHEMICAL AND CORROSION STUDY OF N-TYPE SNSSE", *Journal of the Electrochemical Society*, 132(9), 2181-2184.

Furuset, S., Brattas, L. ve Kjekshus, A. 1975. "CRYSTAL-STRUCTURES OF TIS₃, ZRS₃, ZRSE₃, ZRTE₃, HFS₃, AND HFSE₃", *Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry*, 29(6), 623-631.

Geim, A. K. ve Grigorieva, I. V. 2013. "Van der Waals heterostructures", *Nature*, 499(7459), 419-425.

Grimme, S. 2006. "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799.

Gueller, F., Llois, A. M., Goniakowski, J. ve Noguera, C. 2015. "Prediction of structural and metal-to-semiconductor phase transitions in nanoscale MoS₂, WS₂, and other transition metal dichalcogenide zigzag ribbons", *Physical Review B*, 91(7).

He, S. J., Liu, K. K., Su, S., Yan, J., Mao, X. H., Wang, D. F., He, Y., Li, L. J., Song, S. P. ve Fan, C. H. 2012. "Graphene-Based High-Efficiency Surface-Enhanced Raman Scattering-Active Platform for Sensitive and Multiplex DNA Detection", *Analytical Chemistry*, 84(10), 4622-4627.

Ishii, A., Yamamoto, M., Asano, H. ve Fujiwara, K. 2008. "DFT calculation for adatom adsorption on graphene sheet as a prototype of carbon nano tube functionalization", *Proceedings of the 17th International Vacuum Congress/13th International Conference on Surface Science/International Conference on Nanoscience and Technology*, 100.

Island, J. O., Barawi, M., Biele, R., Almazan, A., Clamagirand, J. M., Ares, J. R., Sanchez, C., van der Zant, H. S. J., Alvarez, J. V., D'Agosta, R., vd. 2015. "TiS₃ Transistors with Tailored Morphology and Electrical Properties", *Advanced Materials*, 27(16), 2595-2601.

Island, J. O., Buscema, M., Barawi, M., Clamagirand, J. M., Ares, J. R., Sanchez, C., Ferrer, I. J., Steele, G. A., van der Zant, H. S. J. ve Castellanos-Gomez, A. 2014. "Ultrahigh Photoresponse of Few-Layer TiS₃ Nanoribbon Transistors", *Advanced Optical Materials*, 2(7), 641-645.

Iyikanat, F., Sahin, H., Senger, R. T. ve Peeters, F. M. 2014. "Ag and Au atoms intercalated in bilayer heterostructures of transition metal dichalcogenides and graphene", *APL Materials*, 2(9), -.

Iyikanat, F., Sahin, H., Senger, R. T. ve Peeters, F. M. 2015. "Vacancy Formation and Oxidation Characteristics of Single Layer TiS₃", *Journal of Physical Chemistry C*, 119(19), 10709-10715.

Iyikanat, F., Senger, R. T., Peeters, F. M. ve Sahin, H. 2016. "Quantum-Transport Characteristics of a p-n Junction on Single-Layer TiS₃", *Chemphyschem*, 17(23), 3985-3991.

- Jin, C. H., Lin, F., Suenaga, K. ve Iijima, S. 2009. "Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments", *Physical Review Letters*, 102(19).
- Jishi, R. A. ve Alyahyaei, H. M. 2008. "Electronic structure of superconducting copper intercalated transition metal dichalcogenides: First-principles calculations", *Physical Review B*, 78(14).
- Kang, J., Li, J. B., Li, S. S., Xia, J. B. ve Wang, L. W. 2013. "Electronic Structural Moire Pattern Effects on MoS₂/MoSe₂ 2D Heterostructures", *Nano Letters*, 13(11), 5485-5490.
- Kang, J., Sahin, H., Ozaydin, H. D., Senger, R. T. ve Peeters, F. M. 2015. "TiS₃ nanoribbons: Width-independent band gap and strain-tunable electronic properties", *Physical Review B*, 92(7).
- Kecik, D., Bacaksiz, C., Senger, R. T. ve Durgun, E. 2015. "Layer- and strain-dependent optoelectronic properties of hexagonal AlN", *Physical Review B*, 92(16).
- Kim, J., Byun, S., Smith, A. J., Yu, J. ve Huang, J. X. 2013. "Enhanced Electrocatalytic Properties of Transition-Metal Dichalcogenides Sheets by Spontaneous Gold Nanoparticle Decoration", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(8), 1227-1232.
- Kim, T.-J., Kim, C., Son, D., Choi, M. ve Park, B. 2007. "Novel SnS₂-nanosheet anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 167(2), 529-535.
- Klein, A., Tiefenbacher, S., Eyert, V., Pettenkofer, C. ve Jaegermann, W. 2001. "Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂: Influence of interlayer van der Waals interactions", *Physical Review B*, 64(20).
- Kresse, G. ve Furthmuller, J. 1996. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50.
- Kresse, G. ve Furthmuller, J. 1996. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, 54(16), 11169-11186.
- Kresse, G. ve Hafner, J. 1993. "ABINITIO MOLECULAR-DYNAMICS FOR LIQUID-METALS", *Physical Review B*, 47(1), 558-561.
- Kresse, G. ve Hafner, J. 1994. "AB-INITIO MOLECULAR-DYNAMICS SIMULATION OF THE LIQUID-METAL AMORPHOUS-SEMICONDUCTOR TRANSITION IN GERMANIUM", *Physical Review B*, 49(20), 14251-14269.
- Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O. ve Taniguchi, T. 2007. "Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure", *Science*, 317(5840), 932-934.
- Li, L. Y., Wang, X. P., Zhao, X. Y. ve Zhao, M. W. 2013. "Moire superstructures of silicene on hexagonal boron nitride: A first-principles study", *Physics Letters A*, 377(38), 2628-2632.

- Lin, S. S. 2012. "Light-Emitting Two-Dimensional Ultrathin Silicon Carbide", *Journal of Physical Chemistry C*, 116(6), 3951-3955.
- Liu, R. F. ve Cheng, C. 2007. "Ab initio studies of possible magnetism in a BN sheet by nonmagnetic impurities and vacancies", *Physical Review B*, 76(1).
- Lopez-Sanchez, O., Llado, E. A., Koman, V., Morral, A. F. I., Radenovic, A. ve Kis, A. 2014. "Light Generation and Harvesting in a van der Waals Heterostructure", *Acs Nano*, 8(3), 3042-3048.
- Lu, Y. C., Xu, Z. C., Gasteiger, H. A., Chen, S., Hamad-Schifferli, K. ve Shao-Horn, Y. 2010. "Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 132(35), 12170-12171.
- Ma, J., Lei, D., Mei, L., Duan, X., Li, Q., Wang, T. ve Zheng, W. 2012. "Plate-like SnS₂ nanostructures: Hydrothermal preparation, growth mechanism and excellent electrochemical properties", *Crystengcomm*, 14(3), 832-836.
- Maassen, J., Ji, W. ve Guo, H. 2010. "Graphene Spintronics: The Role of Ferromagnetic Electrodes", *Nano Letters*, 11(1), 151-155.
- Mak, K. F., He, K., Lee, C., Lee, G. H., Hone, J., Heinz, T. F. ve Shan, J. 2013. "Tightly bound trions in monolayer MoS₂", *Nature Materials*, 12(3), 207-211.
- 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).
- Mayorov, A. S., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L. A., Blake, P., Novoselov, K. S., Watanabe, K., Taniguchi, T., vd. 2011. "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature", *Nano Letters*, 11(6), 2396-2399.
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J. ve Roth, S. 2007. "The structure of suspended graphene sheets", *Nature*, 446(7131), 60-63.
- Meziane, S., Feraoun, H., Ouahrani, T. ve Esling, C. 2013. "Effects of Li and Na intercalation on electronic, bonding and thermoelectric transport properties of MX₂ (M = Ta; X = S or Se) dichalcogenides - Ab initio investigation", *Journal of Alloys and Compounds*, 581, 731-740.
- Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A. ve Geim, A. K. 2008. "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer", *Physical Review Letters*, 100(1).
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V. ve Firsov, A. A. 2005. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438(7065), 197-200.

- 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. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V. ve Geim, A. K. 2005. "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451-10453.
- Okamoto, Y. 2006. "Density-functional calculations of icosahedral M-13 (M = Pt and Au) clusters on graphene sheets and flakes", *Chemical Physics Letters*, 420(4-6), 382-386.
- Okazaki-Maeda, K., Yamakawa, S., Morikawa, Y., Akita, T., Tanaka, S., Hyodo, S. ve Kohyama, M. 2008. "Simulation of growth process of Pt-particles - First-principles calculations", *Proceedings of the 17th International Vacuum Congress/13th International Conference on Surface Science/International Conference on Nanoscience and Technology*, 100.
- Ozaydin, H. D., Sahin, H., Senger, R. T. ve Peeters, F. M. 2014. "Formation and diffusion characteristics of Pt clusters on Graphene, 1H-MoS₂ and 1T-TaS₂", *Annalen der Physik*, n/a-n/a.
- Ozcelik, V. O. ve Ciraci, S. 2013. "Nanoscale Dielectric Capacitors Composed of Graphene and Boron Nitride Layers: A First-Principles Study of High Capacitance at Nanoscale", *Journal of Physical Chemistry C*, 117(29), 15327-15334.
- Pan, T. S., De, D., Manongdo, J., Guloy, A. M., Hadjiev, V. G., Lin, Y. ve Peng, H. B. 2013. "Field effect transistors with layered two-dimensional SnS_{2-x}Sex conduction channels: Effects of selenium substitution", *Applied Physics Letters*, 103(9).
- Parkinson, B. 1990. "LAYER-BY-LAYER NANOMETER SCALE ETCHING OF 2-DIMENSIONAL SUBSTRATES USING THE SCANNING TUNNELING MICROSCOPE", *Journal of the American Chemical Society*, 112(21), 7498-7502.
- Parkinson, B. A. 1988. "DYE SENSITIZATION OF VANDERWAALS SURFACES OF SNS₂ PHOTOANODES", *Langmuir*, 4(4), 967-976.
- Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. 1996. "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. ve Kis, A. 2011. "Single-layer MoS₂ transistors", *Nature Nanotechnology*, 6(3), 147-150.
- Ramasubramaniam, A. 2012. "Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides", *Physical Review B*, 86(11).
- Ramirez, C. ve Schattke, W. 2001. "Diffusion and intercalation of alkali atoms in transition metal dichalcogenides", *Surface Science*, 482, 424-429.

- Rao, C. N. R., Matte, H. S. S. R., Voggu, R. ve Govindaraj, A. 2012. "Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles", Dalton Transactions, 41(17), 5089-5120.
- Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R. T. ve Ciraci, S. 2009. "Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations", Physical Review B, 80(15).
- Sahin, H. ve Senger, R. T. 2008. "First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes", Physical Review B, 78(20).
- Sahin, H., Senger, R. T. ve Ciraci, S. 2010. "Spintronic properties of zigzag-edged triangular graphene flakes", Journal of Applied Physics, 108(7).
- Sahin, H., Tongay, S., Horzum, S., Fan, W., Zhou, J., Li, J., Wu, J. ve Peeters, F. M. 2013. "Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂", Physical Review B, 87(16).
- Schlaf, R., Louder, D., Lang, O., Pettenkofer, C., Jaegermann, W., Nebesny, K. W., Lee, P. A., Parkinson, B. A. ve Armstrong, N. R. 1995. "MOLECULAR-BEAM EPITAXY GROWTH OF THIN-FILMS OF SNS₂ AND SNSE₂ ON CLEAVED MICA AND THE BASAL PLANES OF SINGLE-CRYSTAL LAYERED SEMICONDUCTORS - REFLECTION HIGH-ENERGY ELECTRON-DIFFRACTION, LOW-ENERGY-ELECTRON DIFFRACTION, PHOTOEMISSION, AND SCANNING-TUNNELING-MICROSCOPY ATOMIC-FORCE MICROSCOPY CHARACTERIZATION", Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 13(3), 1761-1767.
- Senger, R. T., Tongay, S., Dag, S., Durgun, E. ve Ciraci, S. 2005. "Carbon string structures: First-principles calculations of quantum conductance", Physical Review B, 71(23).
- Senger, R. T., Tongay, S., Durgun, E. ve Ciraci, S. 2005. "Atomic chains of group-IV elements and III-V and II-VI binary compounds studied by a first-principles pseudopotential method", Physical Review B, 72(7).
- Seo, J.-W., Jang, J.-t., Park, S.-W., Kim, C., Park, B. ve Cheon, J. 2008. "Two-Dimensional SnS₂ Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries", Advanced Materials, 20(22), 4269-4273.
- Seol, J. H., Jo, I., Moore, A. L., Lindsay, L., Aitken, Z. H., Pettes, M. T., Li, X. S., Yao, Z., Huang, R., Broido, D., vd. 2010. "Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene", Science, 328(5975), 213-216.
- Sevincli, H., Topsakal, M., Durgun, E. ve Ciraci, S. 2008. "Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons", Physical Review B, 77(19).
- Shi, H., Pan, H., Zhang, Y.-W. ve Yakobson, B. I. 2013. "Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂", Physical Review B, 87(15).

- Shi, Y. M., Huang, J. K., Jin, L. M., Hsu, Y. T., Yu, S. F., Li, L. J. ve Yang, H. Y. 2013. "Selective Decoration of Au Nanoparticles on Monolayer MoS₂ Single Crystals", *Scientific Reports*, 3.
- Shim, G. W., Yoo, K., Seo, S. B., Shin, J., Jung, D. Y., Kang, I. S., Ahn, C. W., Cho, B. J. ve Choi, S. Y. 2014. "Large-Area Single-Layer MoSe₂ and Its van der Waals Heterostructures", *Acs Nano*, 8(7), 6655-6662.
- Sipos, B., Kusmartseva, A. F., Akrap, A., Berger, H., Forro, L. ve Tutis, E. 2008. "From Mott state to superconductivity in 1T-TaS(2)", *Nature Materials*, 7(12), 960-965.
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon, P. ve Sanchez-Portal, D. 2002. "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation", *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(11), 2745-2779.
- Song, H. S., Li, S. L., Gao, L., Xu, Y., Ueno, K., Tang, J., Cheng, Y. B. ve Tsukagoshi, K. 2013. "High-performance top-gated monolayer SnS₂ field-effect transistors and their integrated logic circuits", *Nanoscale*, 5(20), 9666-9670.
- Splendiani, A., Sun, L., Zhang, Y. B., Li, T. S., Kim, J., Chim, C. Y., Galli, G. ve Wang, F. 2010. "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂", *Nano Letters*, 10(4), 1271-1275.
- Sreeprasad, T. S., Nguyen, P., Kim, N. ve Berry, V. 2013. "Controlled, Defect-Guided, Metal-Nanoparticle Incorporation onto MoS₂ via Chemical and Microwave Routes: Electrical, Thermal, and Structural Properties", *Nano Letters*, 13(9), 4434-4441.
- Suslu, A., Wu, K. D., Sahin, H., Chen, B., Yang, S. J., Cai, H., Aoki, T., Horzum, S., Kang, J., Peeters, F. M., vd. 2016. "Unusual dimensionality effects and surface charge density in 2D Mg(OH)(2)", *Scientific Reports*, 6.
- Tan, J. Y., Avsar, A., Balakrishnan, J., Koon, G. K. W., Taychatanapat, T., O'Farrell, E. C. T., Watanabe, K., Taniguchi, T., Eda, G., Neto, A. H. C., vd. 2014. "Electronic transport in graphene-based heterostructures", *Applied Physics Letters*, 104(18).
- Taniguchi, T., Watanabe, K. ve Koizumi, S. 2004. "Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT", *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 201(11), 2573-2577.
- Thomalla, M. ve Tributsch, H. 2006. "Photosensitization of nanostructured TiO₂ with WS₂ quantum sheets", *Journal of Physical Chemistry B*, 110(24), 12167-12171.
- Tongay, S., Senger, R. T., Dag, S. ve Ciraci, S. 2004. "Ab-initio electron transport calculations of carbon based string structures", *Physical Review Letters*, 93(13).
- Treske, U., Ortmann, F., Oetzel, B., Hannewald, K. ve Bechstedt, F. 2010. "Electronic and transport properties of graphene nanoribbons", *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 207(2), 304-308.
- Tsipas, P., Kassavetis, S., Tsoutsou, D., Xenogiannopoulou, E., Golias, E., Giamini, S. A., Grazianetti, C., Chiappe, D., Molle, A., Fanciulli, M., vd. 2013. "Evidence for graphite-like

hexagonal AlN nanosheets epitaxially grown on single crystal Ag(111)", *Applied Physics Letters*, 103(25).

Tusche, C., Meyerheim, H. L. ve Kirschner, J. 2007. "Observation of depolarized ZnO(0001) monolayers: Formation of unreconstructed planar sheets", *Physical Review Letters*, 99(2).

Uchoa, B., Lin, C. Y. ve Neto, A. H. C. 2008. "Tailoring graphene with metals on top", *Physical Review B*, 77(3).

Vo-Van, C., Kassir-Bodon, Z., Yang, H. X., Coraux, J., Vogel, J., Pizzini, S., Bayle-Guillemaud, P., Chshiev, M., Ranno, L., Guisset, V., vd. 2010. "Ultrathin epitaxial cobalt films on graphene for spintronic investigations and applications", *New Journal of Physics*, 12.

Watanabe, K., Taniguchi, T. ve Kanda, H. 2004. "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal", *Nature Materials*, 3(6), 404-409.

Xia, C., Peng, Y., Zhang, H., Wang, T., Wei, S. ve Jia, Y. 2014. "The characteristics of n- and p-type dopants in SnS₂ monolayer nanosheets", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(36), 19674-19680.

Yagmurcukardes, M., Sahin, H., Kang, J., Torun, E., Peeters, F. M. ve Senger, R. T. 2015. "Pentagonal monolayer crystals of carbon, boron nitride, and silver azide", *Journal of Applied Physics*, 118(10).

Yagmurcukardes, M., Torun, E., Senger, R. T., Peeters, F. M. ve Sahin, H. 2016. "Mg(OH)(2)-WS₂ van der Waals heterobilayer: Electric field tunable band-gap crossover", *Physical Review B*, 94(19).

Yazyev, O. V. ve Pasquarello, A. 2010. "Metal adatoms on graphene and hexagonal boron nitride: Towards rational design of self-assembly templates", *Physical Review B*, 82(4).

Young, A. F. ve Kim, P. 2011. "Electronic Transport in Graphene Heterostructures", *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Vol 2, 2, 101-120.

Zeng, H. B., Zhi, C. Y., Zhang, Z. H., Wei, X. L., Wang, X. B., Guo, W. L., Bando, Y. ve Golberg, D. 2010. ""White Graphenes": Boron Nitride Nanoribbons via Boron Nitride Nanotube Unwrapping", *Nano Letters*, 10(12), 5049-5055.

Zhai, C., Du, N., Zhang, H. ve Yang, D. 2011. "Large-scale synthesis of ultrathin hexagonal tin disulfide nanosheets with highly reversible lithium storage", *Chemical Communications*, 47(4), 1270-1272.

Zhang, S., Zhou, J., Wang, Q., Chen, X., Kawazoe, Y. ve Jena, P. 2015. "Penta-graphene: A new carbon allotrope", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(8), 2372-2377.

Zhang, Y. B., Tan, Y. W., Stormer, H. L. ve Kim, P. 2005. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, 438(7065), 201-204.

Zhuang, H. L. ve Hennig, R. G. 2013. "Theoretical perspective of photocatalytic properties of single-layer SnS₂", Physical Review B, 88(11).

Zhuang, H. L. L., Singh, A. K. ve Hennig, R. G. 2013. "Computational discovery of single-layer III-V materials", Physical Review B, 87(16).

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

| | |
|---|--|
| Proje Yürütücüsü: | Prof. Dr. RAMAZAN TUĞRUL SENER |
| Proje No: | 114F397 |
| Proje Başlığı: | Ultra İnce Geçiş Metali Dikalkojenitleri, III-V Grubu Bileşikleri Ve Bunların Heteroyapıları |
| Proje Türü: | 1001 - Araştırma |
| Proje Süresi: | 24 |
| Araştırmacılar: | HASAN ŞAHİN (Yurt Dışı) |
| Danışmanlar: | |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 15/04/2015 - 15/04/2017 |
| Onaylanan Bütçe: | 281350.0 |
| Harcanan Bütçe: | 155170.68 |
| Öz: | <p>Projenin temel amacı geçiş-metali dikalkojenitlerinin tek tabakalı kristal yapılarının ve bunların kendi aralarında veya farklı metaryellerle oluşturduğu heteroyapıların yapısal, elektronik, manyetik, titreşimsel ve transport özelliklerinin kuramsal ve hesaplamalı yöntemlerle incelenmesidir. Tek tabakalı kristal malzemelerin üzerindeki yoğun akademik ilgi, grafenin, yani tek atom kalınlığındaki grafit tabakasının sentezlenmesinin ardından başlamıştır. Son yıllarda yapılan grafen araştırmaları, gerek deneysel gerekse teorik olarak bu yeni malzeme sınıfı konusunda hızlı bir bilgi birikimi sağlayarak farklı birçok grafen benzeri malzemelerin de önünü açmıştır. Bunlar arasında florografen, grafan, klorografen, silisen, germanen, III-V bileşiklerinin hegzagonal yapıları (h-BN, h-AIN) ve geçiş metali dikalkojenitleri (GMD, örneğin MoS₂) sayılabilir. Bu yeni ve zengin malzeme sınıfının ortaya çıkışıyla ?iki boyutlu elektronik? adı altında bir araştırma alanı hızla gelişmektedir.</p> <p>Proje kapsamında yapılan teorik çalışmalar çoğunlukla Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı?nı temel alan hesap teknikleri ile yürütülmüştür. Teorik olarak umut vaat eden bu malzemelerin kapsamlı analizlerinin yapılması, dünyada pek çok grubun aktif çalışma konusu olan deneysel sentezlenme çalışmalarlarıyla sinerji yaratabilecek bir potansiyel taşımaktadır.</p> <p>Proje kapsamında öncelikle, ele alınan GMD?lerin iki boyutlu yapıların elektronik, manyetik, mekanik ve transport özellikleri hesaplandı. Ardından, bu yapılarda eksik atom durumlarına, diğer kusur durumlarına ve bu kusurlarla beraber elektronik, manyetik ve mekanik özelliklerindeki değişimler ele alındı. Sonrasında, yabancı atomlarla bu malzemelerin etkileşimleri ve buna bağlı olarak özelliklerindeki değişimler incelendi. Ayrıca, bu malzemelerin heteroyapılarının kararlılıkları ve kararlı olanların diğer özellikleriyle beraber elektronik ve transport özellikleri incelendi.</p> <p>Konusu, güncel ve hızla gelişen bir alana giren bu projede özgün çıktılar elde edilmiş ve bu çıktılar nitelikli uluslararası dergilerde yayınlanmıştır.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | 2 boyutlu malzemeler, Geçiş Metali Dikalkojenitleri, III-V Bileşikler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |

| | |
|----------------------------|--|
| Projeden Yapılan Yayınlar: | <p>1- Pentagonal monolayer crystals of carbon, boron nitride, and silver azide (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>2- Layer- and strain-dependent optoelectronic properties of hexagonal AlN (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>3- TiS₃ nanoribbons: Width-independent band gap and strain-tunable electronic properties (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>4- Vacancy Formation and Oxidation Characteristics of Single Layer TiS₃ (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>5- Bilayer SnS₂: Tunable stacking sequence by charging and loading pressure (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>6- Electronic and magnetic properties of 1T-TiSe₂ nanoribbons (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>7- Exploring Two-Dimensional Materials for Novel Properties (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),</p> <p>8- Exploring Two-Dimensional Materials for Novel Properties (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),</p> <p>9- Electronic and Mechanical Properties of Pentagonal Monolayer Crystals (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>10- Tek Tabaka MoS₂'nin Sınır Kusurlarının Elektronik, Manyetik ve Transport Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>11- Electric Field Driven Bandgap Crossover in Mg(OH)₂-WS₂ Heterobilayer (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>12- Electric Field Driven Bandgap Crossover in Mg(OH)₂-WS₂ Heterobilayer (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>13- Tek Tabaka MoS₂'nin Sınır Kusurlarının Elektronik, Manyetik ve Transport Özellikleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>14- Electronic and Mechanical Properties of Pentagonal Monolayer Crystals (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>15- TiS₃ Nanoribbons: Width Independent Bandgap and Strain-Tunable Electronic Properties (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>16- Hexagonal AlN: Dimensional-crossover-driven band-gap transition (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>17- Vacancy Formation and Oxidation Characteristics of Single Layer TiS₃ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</p> <p>18- Quantum-Transport Characteristics of a p-n Junction on Single-Layer TiS₃ (Makale - İndeksli Makale),</p> <p>19- h-AlN-Mg(OH)₂ van der Waals bilayer heterostructure: Tuning the excitonic characteristics (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> |
|----------------------------|--|