

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALKALİ VE TOPRAK ALKALİ ATOMLARIN İKİ BOYUTLU
KURŞUN MONOKSİTE ADSORPSİYONU**

Sabire ULUDAĞ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2022**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALKALİ VE TOPRAK ALKALİ ATOMLARIN İKİ BOYUTLU KURŞUN MONOKSİTE ADSORPSİYONU

Sabire ULUDAĞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk ilkesel hesaplamalar ile iki boyutlu PbO yapısına alkali ve toprak alkali atomların adsorplanması ile oluşturulmuş yeni yapıların yapısal ve elektronik özelliklerinin yanı sıra bu özelliklerin gerinme (strain) ve elektrik alan etkisi altında değişmesi incelenmiştir. Başlangıç olarak adatomlar PbO yapısına 4 farklı bölgede adsorplanmış ve her bir yapının dinamik olarak kararlı olup olmadıkları incelenmiştir. Optimizasyon hesapları sonrasında adatomların konumlanmalarına göre her bir adatom için birer yapı olmak üzere toplam altı adet yapı üzerinden hesaplamalara devam edilmiştir. Farklı adatomların alt taş malzemenin yapısal ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştirdiğinin yanısıra bu özelliklerin gerinme (strain) etkisinde ve elektrik alan altında nasıl tepki verdiği araştırılmıştır. Bu incelemelere ek olarak yapı ile ilgili yük analizi ve yük yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır.

Temmuz 2022, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Adatom, Alkali ve Toprak Alkali Atomlar, Kurşun Monoksit, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ABSTRACT

Master Thesis

ADSORPTION OF ALKALI AND ALKALINE EARTH ATOMS ON MONOLAYER LEAD OXIDE

Sabire ULUDAĞ

Ankara University
Graduate school of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Yeşim MOĞULKOÇ

In this thesis, the structural and electronic properties of new structures formed by adsorption of alkali and alkaline earth atoms to the two-dimensional PbO structure with the first principle calculations based on the density functional theory, as well as the change of these properties under the influence of strain were investigated. Initially, adatoms were adsorbed on the PbO structure in 4 different regions and it was examined whether each structure was dynamically stable. According to the positioning of the adatoms, calculations were continued on a total of six structures one for each adatom. It was investigated how different adatoms change the structural and electronic properties of the substrate material, as well as how these properties respond under the strain effect and electric field. In addition to these examinations, charge analysis and charge density calculations related to the structure were made.

July 2022, 68 pages

Key Words: Adsorption, Adatom, Alkali and Alkaline Earth Metals, Lead Oxide, Density Functional Theory

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Doç. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ'a çalışmalarım sırasında değerli zamanlarını harcayarak bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan, yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Rabia ÇAĞLAYAN ve Doğukan LELOĞLU'na, bu süreçte birçok fedakarlıklar göstererek desteklerini benden asla esirgemeyen başta annem Neriman ULUDAĞ ve babam Özay ULUDAĞ'a en derin duygularla teşekkür ederim. Bu tez çalışmasında yer alan nümerik hesaplamaların bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında), bir diğer kısmı ise Ankara Üniversitesi AYP (Grand No. 7A0443001) aracılığıyla Hesaplamalı Yoğun Madde Fiziği (HYMF) Grubu'na ait yüksek başarımlı hesaplama sisteminde yapılmıştır.

Sabire ULUDAĞ
Ankara, Temmuz 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Kristal Yapılar.....	4
2.2 Tek Katmanlı İki Boyutlu Malzemeler	7
2.3 İki Boyutlu Malzemelerde Adsorpsiyon	10
2.4 Alkali ve Toprak Alkali Metallerin Özellikleri	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1 Çok Parçacık Problemi.....	15
3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)	15
3.2.1 Hohenberg ve Kohn Teoremleri	17
3.2.2 Kohn-Sham eşitlikleri	19
3.2.3 Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli	21
3.2.4 Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....	22
3.2.5 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)	23
3.2.6 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	24
3.2.7 Hartree yaklaşımı.....	24
3.2.8 Hartree-Fock Yaklaşımı	25
3.2.9 Pseudo-potansiyel Metodu.....	26
3.3 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1 Yapısal Özellikler ve Adsorpsiyon Enerjisi Hesabı	29
4.2 Elektronik Özellikler	33
4.2.1 Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrilerinin hesaplanması	34

4.2.2 Adsorplanmış PbO yapılarının gerinme etkisi altındaki yapısal ve elektronik özellikleri.....	44
4.2.3 Adsorplanmış PbO yapılarının elektrik alan etkisi altındaki yapısal ve elektronik özellikleri.....	54
5. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	68



SİMGELER DİZİNİ

PbO	Kurşun monoksit
Li	Lityum
K	Potasyum
Na	Sodyum
Be	Berilyum
Mg	Magnezyum
Ca	Kalsiyum
Fe	Demir
Al	Alüminyum

Kısaltmalar

2B	İki Boyut
3B	Üç Boyut
vdW	van der Waals
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGY	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
VASP	Viyana Ab-initio Simülasyon Paketi
CBM	İletim Bandının Minimumu
VBM	Değerlik Bandının Maksimumu
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Weigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996)	4
Şekil 2.2 Brillouin bölgesi sınırında kırınım şartı sağlanması	7
Şekil 2.3 a) Üç boyutlu tek katmanlı grafit yapısı, b) iki boyutlu tek katmanlı grafen yapısı, c) Dirac konisi ve d) grafenin elektronik bant yapısı (Miro vd. 2014)	8
Şekil 2.4 Çeşitli elementlerin 2B'lu allotropları (Glavin vd. 2019).....	9
Şekil 2.5 Adsorbent ve adsorban.....	10
Şekil 2.6 İyonik adsorpsiyon şematik gösterimi	11
Şekil 2.7 Periyodik tabloda alkali atomlar	12
Şekil 2.8 Periyodik tabloda toprak alkali metaller	13
Şekil 3.1 Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu (Payne vd. 1992).....	27
Şekil 4.1 2B'lu tek katmanlı PbO yapısının üstten ve yandan görünümü	29
Şekil 4.2 Her bölgedeki adatomların mutlak adsorpsiyon enerjileri.....	31
Şekil 4.3 Alkali ve toprak alkali adatomların adsorplanması ile oluşturulmuş PbO yapıları a) Li b) Na c) K d) Ca e) Mg f) Be adatomları ile adsorplanan PbO ..	32
Şekil 4.4 Enerji bantlarında elektron dağılımı a) metal b) yalıtkan c) yarıiletken d) yarımetal (Dikici 1993)	34
Şekil 4.5 2B'lu tek katmanlı PbO bant eğrisi.....	35
Şekil 4.6 Alkali atomlardan a) K b) Li ve c) Na ile adsorplanmış PbO yapılarının bant eğrileri.....	36
Şekil 4.7 Toprak alkali atomlardan a) Mg b) Ca ve c) Be ile adsorplanmış PbO yapılarının bant eğrileri	37
Şekil 4.8 Alkali atomlar ile adsorplanmış PbO yapılarının adatomlarına bağlı oluşturulmuş durum yoğunluğu eğrileri a) PbO+K b) PbO+Li c) PbO+Na ..	39
Şekil 4.9 Toprak alkali atomlar ile adsorplanmış a) PbO+Mg b) PbO+Ca c) PbO+Be durum yoğunluğu eğrileri	40
Şekil 4.10 Adsorplanmış yapıların yük yoğunluk farklarının a) PbO+K b) PbO+Li c) PbO+Na d) PbO+Mg e) PbO+Ca f) PbO+Be için üstten ve yandan görünümü.....	42
Şekil 4.11 Adatomların türüne bağlı iş fonksiyonu grafiği.....	43
Şekil 4.12 PbO+K yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	46
Şekil 4.13 PbO+K yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	47
Şekil 4.14 PbO+Li yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri.....	47
Şekil 4.15 PbO+Li yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	48

Şekil 4.16 PbO+Na yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri.....	48
Şekil 4.17 PbO+Na yapısının sıkıştırma etkisindeki bant eğrileri	49
Şekil 4.18 PbO+Mg yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri.....	50
Şekil 4.19 PbO+Mg yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	50
Şekil 4.20 PbO+Mg yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki	51
Şekil 4.21 PbO+Ca yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri.....	51
Şekil 4.22 PbO+Ca yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	52
Şekil 4.23 PbO+Ca yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki değişimi.....	52
Şekil 4.24 PbO+Be yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri.....	53
Şekil 4.25 PbO+Be yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri	53
Şekil 4.26 PbO+Be yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki değişimi.....	54
Şekil 4.27 PbO+K yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	55
Şekil 4.28 PbO+Li yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	56
Şekil 4.29 PbO+Na yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	56
Şekil 4.30 PbO+Mg yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	57
Şekil 4.31 PbO+Mg yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi.....	57
Şekil 4.32 PbO+Ca yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	58
Şekil 4.33 PbO+Ca yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi.....	58
Şekil 4.34 PbO+Be yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri	59
Şekil 4.35 PbO+Be yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 İki boyutta örgü türleri (Kittel 1996)	5
Çizelge 2.2 Üç boyutta örgü türleri (Kittel 1996)	5
Çizelge 4.1 Adsorplanmış PbO yapıların konumlandıkları bölge, kurşun (Pb) atomu ile adatom arasındaki bağ uzunluğu ($d_{\text{Pb-adatom}}$) ve her adatom için adsorpsiyon enerjileri (E_{ads})	32
Çizelge 4.2 Alkali ve toprak alkalik adatomların grafen ve germanyum karbür yapılarında açığa çıkan adsorpsiyon enerjileri	33
Çizelge 4.3 Bader yük analizi ve iş fonksiyonu (Φ)	41
Çizelge 4.4 Alkali adatomlar ile oluşturulmuş yapılarda adatomların en yakın komşu atom ile bağ yaptığı uzunluğu (d), adsorpsiyon enerjileri ($ E_{\text{ads}} $) ve bant aralıkları (E_g)	44
Çizelge 4.5 Toprak alkalik adatomlar ile oluşturulmuş yapılarda adatomların en yakın komşu atom ile bağ yaptığı uzunluğu (d), adsorpsiyon enerjileri ($ E_{\text{ads}} $) ve bant aralıkları	45

1. GİRİŞ

İki boyutlu (2B) malzemeler, bir atom kalınlığında, aralarında güçlü ya da zayıf bağlar olan farklı katmanlar bulunmayan malzemelerdir. Bu malzemelerin keşfiyle malzeme biliminde yeni bir döneme geçilmiştir. 2B'lu malzemeler, elektronik olarak kararlı olması, atomik olarak ince ve esnek yapısı ile kolay uygulanabilir olması, geniş optik ve elektriksel özelliklere sahip olması sebebiyle çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere en çok tercih edilen yapılar arasında yerini almıştır. Bu malzemeler grafenin (Novoselov vd. 2004), çığır açan sentezinin ardından çeşitli alanlarda kullanılmak üzere araştırmalara konu olmuştur, bununla birlikte avantajları ve dezavantajları araştırılmıştır. Saf grafen, optoelektronik cihazların gerektirdiği minimum bant aralığını sağlayamadığı için bu alanda kullanılmaya uygun değildir. Grafenin buna benzer dezavantajlarına bağlı olarak, araştırmacılar yeni 2B'lu malzeme arayışına girmiş ve silisen (Lin vd. 2013, Tao 2015), bor nitrit (Zhang vd. 2017), fosforen (Li vd. 2014), geçiş metali dikalkojenitleri (Radisavljevic vd. 2013) gibi malzemeler ile çalışmalar hız kazanmıştır. 2B'lu malzemeler uygulamalarına bağlı olarak geniş bir iletkenlik aralığını kapsar. Ayarlanabilir bant aralığı sayesinde optik (Ren vd. 2017) ve optoelektronik (Guo vd. 2017) cihazlarda, ultra hızlı lazerler için doyurulabilir soğurucular (SAs) (Sun vd. 2010, Mao vd. 2015), fotodedektörler (Youngblood vd. 2015), transistörler (Tao vd. 2015) ve sensörler (Wan vd. 2015) alanlarında da umut verici çalışmalara sahiptir. Diğer boyutlu malzemelerle kıyaslandığında, 2B'lu malzemeler yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması sebebiyle metal elektrotlarla daha uyumludur (Zeng vd. 2018). Ayrıca 2B'lu malzemeler ince film üretim tekniklerinde kolayca uygulanabilmektedir (Xu vd. 2015).

Optoelektronik ve fotovoltaik algılama için uygulanabilecek yeni 2B'lu malzeme arayışı giderek hız kazanırken Kumar ve ekibi iki boyutlu tek katmanlı kurşun monoksit (PbO) yapısını mikro mekanik ve sonokimyasal yöntemlerle sentezlemeyi başarmışlardır (Kumar vd. 2018). PbO, IV-VI grup elementlerinden oksidasyona dirençli bir yapıdır. Tipik olarak bileşiklerde 4+ oksidasyon durumunda meydana gelen daha hafif grup-IV elementlerinin aksine, Pb tercihen 2+ durumunda meydana gelir.

Bu nedenle, monokalkojenitleri ve monoksitleri, daha hafif grup-IV elementlerinden daha kararlıdır (Das vd. 2018).

Optoelektronik (Kurniawan vd. 2019) ve fotovoltaiik (Droessler vd. 2012) aygıtlar ve sensörler için kullanılabilecek malzemelerde, görünür ışık geçirgenliği aranılan bir özellik olması sebebiyle PbO yapısı bu uygulamalar için en kullanışlı malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir (Miro vd. 2014). Optoelektronik moleküler algılama ve fotokataliz gibi uygulamalar için kullanılabilir olmasının yanı sıra PbO, doğada kolayca bulunabilir olması ve radyasyonu soğurabilir olması ile de araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir (Semeniuk vd. 2017).

İki boyutlu malzemelerin fiziksel özellikleri yığın (bulk) malzemelere göre farklı özellikler göstermektedir. Bu farklılıklar fiziksel özelliklerinin uygulama alanlarında yapılarına katılan farklı türde elementlerin eklenmesi (Goudarzi vd. 2019), yapıya germe (strain) uygulanması (Du vd. 2020, Hoat 2021), elektrik alan altında elektronik ve optik özelliklerinin değiştirilmesi ya da ayarlanması (Vi vd. 2020) olarak öngörülmektedir. İki boyutlu malzemelerin fiziksel, elektronik veya optik özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de adsorpsiyon (Lameon ve Presson 1997, Chan vd. 2008) işlemidir. Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyine tutunma olayıdır. Fiziksel kuvvetler ve/veya kimyasal bağlar nedeniyle meydana gelir ve yoğun madde fiziğinde bilinen yapıların elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin değiştirilmesine sebep olur. Böylece günümüz teknolojisinde sıklıkla kullanılan temel mekanizmalar arasında yer almaktadır. Yarı metalik bir malzeme adsorpsiyon sonrasında adatom olarak metalik veya yarıiletken malzeme özelliği sergileyebilmektedir.

Doğadaki en geniş bileşik sınıfına sahip olan oksitler manyetizma uygulamalarında genellikle kullanırken, yarıiletken uygulamalarda daha az tercih edilirler. Bu çalışmada, 2B'lu malzemelerin teknolojiye kullanım alanları dikkate alındığında ve adsorpsiyon işlemi ile malzemelerin yapısal, elektriksel ve optoelektronik özelliklerini değiştirilebilmesi motivasyonu; oksit bileşikler sınıfına ait olan iki boyutlu tek katmanlı kurşun monoksit bir adatom eklenmesiyle adsorpsiyon özelliklerinin

incelenmesi amaç edinilmiştir. İki boyutlu kurşun oksit yapıya ayrı ayrı alkali (Na, Li, K) ve toprak alkali (Be, Mg, Ca) atomlarının adsorpsiyonu kuantum mekaniksel bir hesaplama tekniği olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak incelenmiştir. YFT hesaplamaları için VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) paket programı kullanılırken, YFT altında Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGY) kullanılmıştır.

İlk olarak, belirlenen 2B'lu yapılar VESTA kristalografi programı (Momma ve Izumi 2008) kullanılarak oluşturulmuştur ve örgü sabitleri VASP paket programı (Kresse vd. 1993) kullanılarak belirlenmiştir. Ardından 2B'lu yapıların adsorpsiyon enerjileri hesaplanarak elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır. Kararlı bulunan yapılar için elektronik bant hesaplamaları yapılmıştır ve durum yoğunlukları belirlenmiştir. Yapıya katılan adatomla bağlı olarak elektronik bant yapılarının ve elektronik özelliklerindeki değişime bağlı olarak yük aktarımının incelenmiştir.

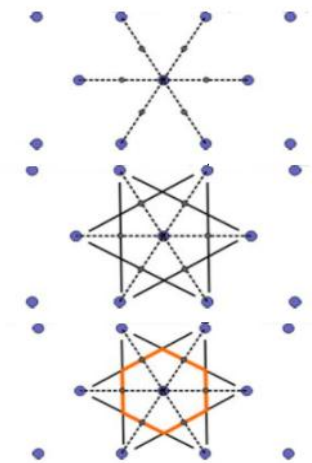
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapılar

Kristal yapılar, atomların üç boyutlu olarak belirli bir geometrik düzende dizilmeleri ile oluşur. Bir malzemenin kristal yapısı, kristale ait örgü içerisinde bulunan atomların diziliş, örgü şekli ve boyutuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimli birimine ilkel hücre denir (Kittel 1996). Örgü noktaları $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleri ile tanımlanmaktadır:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de belirtilen $\vec{r}'$ konumlu yerde de aynı olur. Kristal; örgü ve baz olmak üzere iki ayrı parametreden oluşur. Burada $\vec{r}'$ noktaları kümesine örgü denir. Baz ise, örgünün düğüm noktalarında bulunan atomlar grubudur ve bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Birim hücreye bir alternatif, her Bravais örgüsü için Wigner-Seitz hücresi adı verilen başka bir tür ilkel hücre vardır. Wigner-Seitz ilkel hücresinde, örgü noktası hücrenin merkezindedir ve çoğu Bravais örgüsü için şekil bir paralelkenar veya paralel yüzlü değildir. Wigner-Seitz hücresini oluşturmak için **şekil 2.1**'de görüldüğü gibi bir örgü noktası merkez olarak seçilir, bu örgü noktasından en yakın komşularına doğrular çizilerek birleştirilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğru parçaları seçilir ve arada kalan en küçük hacimli bölgeye Wigner Seitz hücresi denir.



Şekil 2.1 Weigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996)

2.1.1 Örgü yapıları

Öteleme vektörleri uzunlukları ve aralarındaki açılar belli sınırlar içerisinde oluşturulmuş örgülere “Bravais örgüsü” adı verilir. Çizelge 2.1’de verildiği üzere, iki boyutta dört adet Bravais örgüsü mevcuttur (Kittel 1996).

Çizelge 2.1 İki boyutta örgü türleri (Kittel 1996)

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Birim hücre eksen/açı özellikleri
Kare örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \phi = 90^0$
Altıgen örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \phi = 120^0$
Dikdörtgen örgü	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \phi = 90^0$
Merkezli dikdörtgen örgü	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \phi = 120^0$

Üç boyutta ise, 7 kristal sisteminde 14 adet Bravais örgüsü tanımlanır. Çizelge 2.2’de üç boyutta 7 kristal sistemde bulunan örgülere ait birim hücrenin eksen ve açılarının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 Üç boyutta örgü türleri (Kittel 1996)

Örgü Türü	Örgü Sayısı	Birim hücre eksen/açı özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Trigonal	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma < 120^0 \neq 90^0$
Hegzagonal	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^0$

Hücrelerin kenar uzunlukları; $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ve kenarlar arasındaki açılar; α, β, γ ve ϕ örgü parametreleridir.

2.1.2 Ters örgü vektörleri

Ters örgü, Fourier serisi ve Fourier dönüşümlerinin örgü periyodikliği ile birlikte izin verilen dalga vektörü değerlerini temsil etmektedir (Kittel 1996).

$$f(\vec{r}) = \int d^3k f(\vec{k}) \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.2)$$

Denklem (2.2)'yi bir T ötelemesi altında düzenlersek;

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = \int d^3k f(\vec{k}) \frac{\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{T}))}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.3)$$

denklemini elde ederiz. Bu iki denklemin eşit olması gerektiğinden $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{T}) = 1$ sınırlandırması getirilir. Bu sınırlama sayesinde yalnızca belirli bir $\vec{k}$ vektörüne izin verilir. Bu sınırlamayı sağlayacak vektörler ise; $\vec{k}T = 2\pi n$ olur. Burada, $\vec{k}$ vektörü ters örgü vektörüdür ve $\vec{G}$ ile gösterilmektedir (Kittel 1996).

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.4)$$

Bu denklemde $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleri, h, k , ve l ise katsayılarıdır. Ters örgü vektörlerini $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ örgü vektörleri türünden yazarsak;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}, \quad (2.5)$$

şeklinde verilir.

2.1.3 Brillouin bölgeleri

Brillouin bölgesi ters uzayda Wigner-Seitz birim hücresi olarak adlandırılır. Brillouin bölgesi sınırlarında Bragg Kırınım Şartı sağlanmalıdır (Kittel 1996).

$$\vec{k}^l = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.6)$$

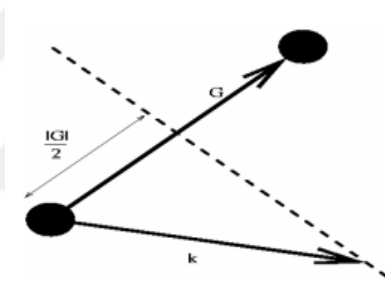
Denklem (2.6)'da yer alan saçılan dalga vektörü ($\vec{k}$) ve ters örgü vektörünün ($\vec{G}$) karesi alınır;

$$k^{l^2} = k^2 + 2 \cdot k \cdot G + G^2 \quad (2.7)$$

Dalganın esnek saçıldığını kabul edersek, $\vec{k}^l = \vec{k}$ olur. Sonuç olarak **denklem (2.7)**

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.8)$$

haline gelir. Buna göre, **şekil 2.2**'de de gösterildiği gibi, saçılan dalga vektörü k , örgü vektörü G 'yi dik olarak bölen düzlemde bulunuyor ise, saçılım şartlarını sağlıyordur (Kittel 1996).



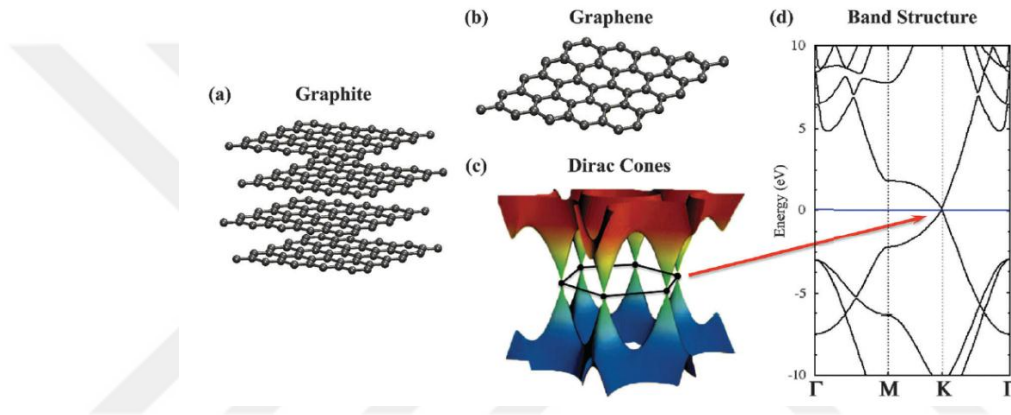
Şekil 2.2 Brillouin bölgesi sınırında kırınım şartı sağlanması

2.2 Tek Katmanlı İki Boyutlu Malzemeler

Tek bir atom katmanından oluşan kristal yapılar malzeme biliminde iki boyutlu ya da tek katmanlı malzemeler olarak adlandırılır. Günümüz teknolojisinde 2B'lu malzemeler önemli bir yere sahiptir. Modern spektroskopinin gelişmesi ile tek katmanlı üç boyutlu (3B) yapılar gözlenmiş ve bu yapılardan tek katmanlı yapılar elde edilmiştir. Tek katmanlı yapılar ilk olarak, 2004 yılında Andre Geim, Konstantin Novoselov ve çalışma arkadaşlarının yapışkan bir bant yardımıyla 3B'lu grafit üzerinden tek katmanlı grafen katmanını ayırması ile sentezlenmiştir. Elde edilen bu yeni yapıdan keşfedilen yüksek yük taşıyıcı mobilitelerine sahip olmaları (Novoselov vd. 2005), elektrostatik potansiyelden

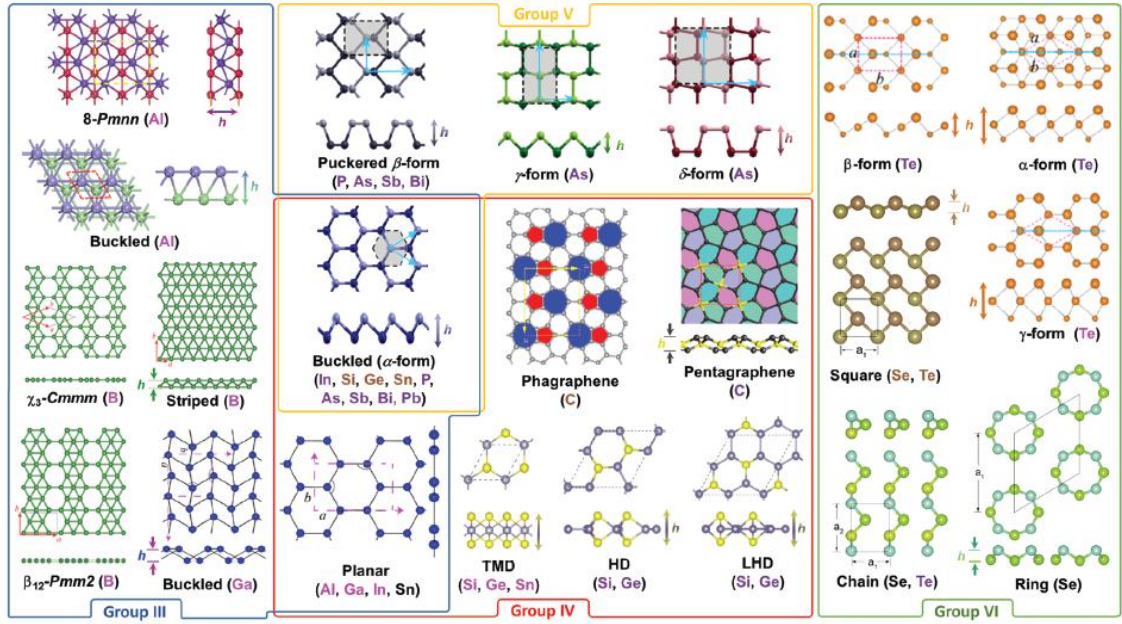
kaçış kanalı sağlayan Klein tünellemesi (Young ve Kim 2009) ve anomal kuantum Hall etkisi (Zhang vd. 2005) gibi olgular sayesinde grafene olan ilgi artmıştır.

Ayrıca, **şekil 2.3**'te de görüleceği gibi tek katmanlı 2B'lu grafenin elektronik bant yapısında değerlik (valance) bandı ve iletim (conduction) bandı arasında enerji farkı bulunmamaktadır. Bu özellik grafenin elektronik anahtar olarak kullanılamayacağını göstermektedir (Miro vd. 2014). Grafenin cazip olan diğer özelliklerini değiştirmeden bant aralığını açmak için grafene doping (Goudarzi vd. 2019) ve adsorpsiyon (Chan vd. 2008) gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.



Şekil 2.3 a) Üç boyutlu tek katmanlı grafit yapısı, b) iki boyutlu tek katmanlı grafen yapısı, c) Dirac konisi ve d) grafenin elektronik bant yapısı (Miro vd. 2014)

Bugüne kadar kuramsal yöntemler ile birçok tek katmanlı malzemenin kararlı olduğu keşfedilmiştir. Grafenin yanı sıra, sanayi ve endüstride en çok kullanılan 2B'lu malzemelere örnek olarak; germanen (Derivaz vd. 2015), borofen (Zhang vd. 2015), silisen (Cahangirov vd. 2009, Galashev ve Vorobev 2021), stanen (Yuhara vd. 2018) ve fosforen (Mogulkoc vd. 2018) gibi allotropların yanı sıra bor nitrat (Zhang vd. 2017), ve geçiş metali dikalkojenitleri (Radisavljevic vd. 2013) gibi bileşik halleri verilebilir. **Şekil 2.4**'te allotrop örneklerine ek olarak 2B'lu yapı örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Çeşitli elementlerin 2B'lu allotropları (Glavin vd. 2019)

İki boyutlu bu yeni nesil malzemelerin elektronik özellikleri yarıiletken, metal, yarı metal ve süperiletken gibi pek çok türde sergilenmektedir (Bhimanapati vd. 2015, Tian vd. 2016). Keşfedilen her katmanlı malzeme olabildiği en ince katmana ulaştığında fiziksel, elektronik ya da optiksel özellikleri oldukça değişmektedir. Tek katmanlı olmasından kaynaklanan benzersiz özellikler elektronik, fotonik, piezoelektronik ve termoelektrik gibi birçok uygulama alanına fayda sağlayabilmektedir (Tian vd. 2016).

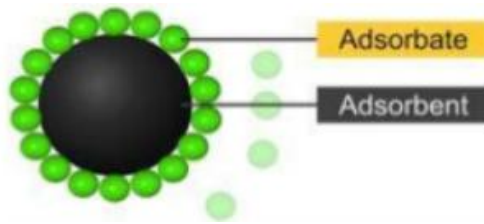
İki boyutlu malzemeler kendilerine özgü sahip olduğu özelliklere bağlı olarak: sensörler ve spintronik uygulamalar için elektronik alanında; dedektör, fotonik, fotovoltaik ve plazmonik sistemler için optoelektronik alanında; batarya, süper kapasitör ve termoelektrik uygulamalar için ise enerji alanında yaygın olarak kullanılırlar (Glavin vd. 2020).

2.3 İki Boyutlu Malzemelerde Adsorpsiyon

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte araştırmacılar, istenen özellikleri elde etmek için yeni nesil 2B'li malzemeler geliştirmeye ve onları işlevselleştirmeye odaklanmıştır.

Keşfedilen 2B'li malzemelerin yapısal, elektronik ve optiksel özelliklerini modüle edebilmek adına adsorpsiyon, doping, heteroyapılar, alaşımlaştırma gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan adsorpsiyon işlemi, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyine tutunması olayıdır. Adsorpsiyon, fiziksel kuvvetler veya kimyasal bağlar nedeniyle meydana gelebilir. Yoğun madde fiziğinde de bilinen yapıların elektronik, optik ve manyetik özelliklerinin değiştirilmesine sebep olur. Böylece günümüz teknolojisinde sıklıkla kullanılan temel mekanizmalar arasında yer alır. Yarı metalik bir malzeme adsorpsiyon sonrasında adatom olarak metalik veya yarıiletken bir malzemeye dönüştürülebilir.

Adsorpsiyon; gaz, çözülmüş madde veya herhangi bir atomun yapıya bağlanmasını ifade ederken, yüzeye bağlanan madde ise adsorban ya da adatom olarak adlandırılmaktadır. Adatom kristal bir yüzeye eklenen bir atomdur ve yüzey boşluğunun tersi olarak düşünülebilir (Bonzel 1987).

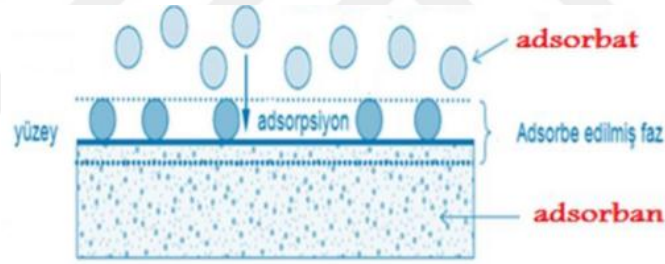


Şekil 2.5 Adsorbent ve adsorban

Fiziksel Adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon genel olarak adsorblanan madde ile adatom arasındaki zayıf van der Waals kuvvetlerine dayanmaktadır. Koşulların değiştirilmesi ile adatom ve adsorpsiyon işlemi uygulanan malzeme kolaylıkla ayrılabilir. Adsorpsiyon enerjisi 10 kcal/mol'den azdır. Bu tip adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur ve sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon enerjisi artar.

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, adatomlar ile yüzey arasındaki kimyasal etkileşime dayanmaktadır. Bu adsorpsiyon daha güçlü kimyasal bağlara sahiptir, reaksiyon geri döndürülemez ve tek katmanlıdır. Adsorpsiyon sırasında en az 40 kcal/mol ısı ortaya çıkar. Bu ısı tepkime ısısından büyüktür bu sebeple adsorpsiyon işlemi için aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine, adsorpsiyon enerjisi sıcaklık arttıkça azalır.

İyonik (Elektrostatik) Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, adatomlar ile yüzey arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerine dayanmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adatom ile adsorplanan maddenin iyonik güçleri önem taşımaktadır. İyonik adsorpsiyonda elektrostatik çekim kuvveti söz konusu olması sebebiyle adatom ve adsorplanan yapı kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Yüzeye adsorpsiyon işlemi ile bağlanan adatomlar **Şekil 2.6**'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 İyonik adsorpsiyon şematik gösterimi

Adsorpsiyon, moleküler algılama, heterojen kataliz, malzeme sentezi ve elektrokimya gibi katı-gaz ve katı-sıvı arayüzlerini içeren kimyasal ve biyolojik işlemler için çok önemlidir.

Adsorpsiyon uygulaması sanayide; aktif kömür kullanılarak gaz maskelerinin hazırlanmasında, sülfür cevherlerinin konsantrasyonu için kullanılan köpük yüzdürme yönteminde, silika jel, nemi gidermek ve nemi kontrol etmek için, suyu yumuşatmak için kullanılan iyon değiştirme yönteminde ve kristal yapılarda, yapının elektronik, optik vb. özelliklerini değiştirmek ya da geliştirmek için kullanılabilir (Kadioglu 2016).

2.4 Alkali ve Toprak Alkali Metallerin Özellikleri

Periyodik cetvelin 1A grubunda yer alan alkali metaller Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr elementleridir. Fr dışında olan alkali metaller yumuşak yapılıdır ve parlak görünümündedir. Bu elementler, son yörüngelerinde bir elektron bulundurmaktadır dolayısıyla değerlik elektron sayıları 1'dir. 1A grubundaki elementlerin elektron dağılımları s^1 ile bittiğinden bu grup için periyodik tabloda (s) bloğu elementleri adı verilir. Değerlik elektronlarının yer aldığı enerji düzeylerinde tek elektron taşırlar. Bu tek değerlik elektron zayıf bağlıdır ve kolaylıkla +1 yüklü iyon oluşturabildikleri için, düşük iş fonksiyonu sergilerler. Buna bağlı olarak elektropozitif elementler kategorisinde yer alırlar. Bunlara ek olarak ısı ve elektriği çok iyi iletmektedirler (Hölzl ve Schulte 1979).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Şekil 2.7 Periyodik tabloda alkali atomlar

Lityum (Li) doğada saf halde bulunmaz. Havadaki oksijen ile birleşerek Li_2O bileşiğini oluşturur.

Li başta tıbbi ilaçlar olmak üzere piller ve ağırlığa yüksek direniş göstermesi sebebiyle hava taşıtlarında kullanılır. Sodyum (Na) elementi lityuma göre daha aktiftir dolayısıyla sofraya tuzu (NaCl) gibi doğal bileşiklerin içinde yer alır. Li metali havadan minimum düzeyde etkilenen alkali metaldir.

Toprak alkali metaller ise periyodik cetvelin 2A grubunda yer alan Be, Mg, Ca, Sr, Ba ve Ra elementleridir. Çoğunlukla beyaz renkli, yumuşak ve işlenebilir yapıya sahiptirler. Toprak alkali metalleri, alkali metallerden daha nadir bulunmasına rağmen oldukça reaktif elementlerdir. Yüksek reaktiviteleri nedeniyle, toprak alkali metaller doğada serbest bulunmaz. Çok çeşitli bileşiklerde ve minerallerde yaygındır. Elektronegatiflikleri düşüktür dolayısıyla düşük iyonlaşma enerjisine sahiptirler. Toprak alkali metallerin en dış yörüngelerinde bulunan iki elektron sayesinde 2 değerlik elektronlu katyonlar oluşturmak amacı ile değerlik elektronlarını kolayca kaybederler. Atom yarıçapları alkali metallerden daha küçüktür. Bu elementler hava ile tepkimeye girmeleri sebebiyle soluk renkli olmalarına rağmen, saf metaller gibi gümüş ya da beyaz renklere sahiptir. Tüm toprak alkali metaller halojenler ile tepkimeye girerek iyonik kristallerden olan halojenürleri oluşturur (Wu 2008).

1																	2																				
H																	He																				
3	Li	4	Be													5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg													13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr		
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe		
55	Cs	56	Ba	57-71	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn			
87	Fr	88	Ra	89-103	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og			
↓																																					
		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Berilyum (Be) nükleer endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, silah, uçak ve füze gibi askeri teçhizat yapımında da kullanılmaktadır.

Doğada saf halde bulunmayan Be, yüksek sıcaklığa maruz kaldığında ısıyı soğurabilmesi özelliğine sahip olması sebebiyle bakır üretimi için gerekli alaşımın elde edilmesi için kullanılır. Be kullanılarak mikroskobik entegre devreler ve güneş ışığını filtreleyen ince tabaka levhalar üretilir. Magnezyum (Mg), demir (Fe) ve alüminyumdan (Al) sonra en çok kullanılan üçüncü metaldir. Mg, malzemelerin ağırlığını azaltmak için alüminyum alaşımlara eklenirken, demir, çelik üretiminde kükürdün giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılır. Kalsiyum (Ca) ise, orta derecede aktif bir elementtir. Oksijen ile kolayca reaksiyona girerek CaO bileşiğini oluşturur. Ca, toryum (Th) ve uranyum (U) gibi metallerin elde edilme tepkimelerinde indirgeyici olarak kullanılırken, alüminyum, bakır, kurşun vb. alaşımların üretiminde ise katalizör görevinde kullanılır.

Alkali ve toprak alkali metaller, yüksek oranda reaktif türler olması sebebiyle araştırmacıların ilgisini çekmeyi başarmıştır. Bu yüksek reaktif elementlerin alttaşı üzeri uygulanması ilk olarak alkali metaller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Alkali metaller grafit içerisinde yer aldıklarında potansiyel vericiler gibi davrandıkları, buna bağlı olarak da grafitin serbest taşıyıcı konsantrasyonunu ve dolayısıyla alttaşın özelliklerini değiştirebildiği keşfedilmiştir (Dresselhaus 1981). Bu sebeple alkali ve toprak alkali metallerin çeşitli malzemeler üzerinde nasıl değişiklikler yapabileceği son 20 yılda yoğun olarak çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Sonuç olarak, alkali ve toprak alkali metaller interkalasyon (Durajski vd. 2019), katkılandırma (Hussain vd. 2017) ve adsorpsiyon (Kadioğlu vd. 2016) gibi yöntemleri ile 2B'lu ve 3B'lu malzemelerin elektronik, optik ve yapısal özelliklerinin düzenlenmesi, ayarlanması veya güçlendirilmesi amacı ile kullanılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Çok Parçacık Problemi

Çok parçacık problemi fiziğin çözülmesi en zor konularından biridir. Çok parçacıklı sistemlerde parçacıkların birbirleriyle olan etkileşimi hesaba katılırsa, sistemin serbestlik derecesi oldukça büyük olacaktır. Buna bağlı olarak Schrödinger denkleminin çözümü de zorlaşır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için bazı yöntemler uygulanır:

- Dalga fonksiyonları yöntemi,
- Green fonksiyonları yöntemi,
- Elektron yoğunluğu yöntemi.

Bu tez çalışmasında üçüncü yöntem olan elektron yoğunluğu yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) olarak adlandırılırken temel durumdaki sistemde dalga fonksiyonu yerine başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu kullanır.

Kristal sistem içerisindeki iyon ve elektronların davranışı dalga fonksiyonu (Ψ) ile tanımlanır. Dalga fonksiyonunu Schrödinger (1926) denkleminde kullanılırsa **denklem (3.1)** elde edilir.

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2 \dots \vec{r}_N, \sigma_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2 \dots \vec{r}_N, \sigma_N) \quad (3.1)$$

Parçacık sayısı az olan basit sistemler için Schrödinger denkleminin analitik olarak çözümü mümkünken, elektron sayıları fazla olan karmaşık sistemler için bu çözümleri kullanmak mümkün değildir.

3.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonu yerine sistemin temel durum elektron yoğunluğu dikkate alınır. Yoğunluk

fonksiyoneli teorisi (YFT) ilk olarak Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından ele alınmıştır.

Hohenberg ve Kohn moleküllerin enerjisini hesaplarken çok parçacıklı fonksiyonun kullanılmasını kullanışlı bulmayarak yer ve zamanın fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesaplarını sürdürmüşlerdir. Başka bir deyişle, hamiltonyeni taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ belirlediğine göre hamiltonyene bağlı türetilen her özelliği de yine taban durum yoğunluğu olan $n(\vec{r})$ belirler. $n(\vec{r})$, yalnızca üç uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için, tek parçacık yoğunluğunu temel alan YFT sayesinde büyük sistemlerin hesaplamaları daha kolay yapılır.

Çok parçacıklı bir sistemde r noktasında, $V(\vec{r})$ potansiyeline sahip N tane parçacık için hamiltonyen;

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_i V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)'de N tane tek parçacıklı Schrödinger denkleminde indirgendiğinde şu şekilde verilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon \psi_i(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$\psi_i(\vec{r})$ tek elektron dalga fonksiyonu ve $V(\vec{r})$ ise elektronun iyonlar ile olan etkileşimi, diğer elektronlar ile olan etkileşimi ve değiş-tokuş korelasyon etkileşimlerinin toplamıdır.

Taban durum dalga fonksiyonu Ψ_0 olan bu sistemde parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ şu şekilde verilir:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (3.4)$$

Toplam enerji fonksiyoneli minimizasyonunda sistemin taban durumu yoğunluğunu elde edebilmek için Kohn ve Sham, Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn 1964) teoremini kullanarak Kohn-Sham (Kohn ve Sham 1965) denklemlerini türetmişlerdir:

$$E[\Phi_i] = 2 \sum_i \int \Phi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \Phi_i d\mathbf{r} + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.5)$$

$$V_{etk} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V(\vec{r}) \quad (3.6)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.7)$$

Denklem (3.6) ile ifade edilen yoğunluk fonksiyonelinin, **Denklem (3.7)**'de verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle **Denklem (3.8)** elde edilir:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Bu denklem öz uyum gerektirir. Bunun için başlangıç yoğunluğundan etkin potansiyel (V_{etk}) hesaplanır ve **denklem (3.8)**'de yerine yazılır, Ψ_i bulunur. Bulunan Ψ_i , **denklem (3.7)**'de yerine yazılarak yoğunluk bulunur ve bu sayede taban durumu enerjisi de elde edilir. Sistemin taban durumu özellikleri, taban durum yoğunluk fonksiyoneli olarak ifade edilirken, değiş-tokuş korelasyon enerjisini içeren E_{xc} formu tam olarak bilinmemektedir. Bu belirsizlikten kurtulmak için iki yaklaşıma başvurulur. Bunlar Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)'dir. (Hohenberg ve Kohn 1964).

3.2.1 Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında Thomas-Fermi (Fermi 1928) modelini araştırırken değişken olarak elektron yoğunluğunun rol aldığı bir yöntem geliştirdiler ve yöntemleri sayesinde YFT'nin iki temel teoremini kanıtladılar.

Bu yöntemde $F[n(r)]$ fonksiyoneli tanımlıydı ve bu fonksiyoneli dış potansiyelden bağımsız olarak temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanabiliyordu. Böylece, bu fonksiyonelin bilinmesiyle temel durum enerjisini tespit etmek kolaylaşıyordu.

Teorem-1: Bir $V_{all}(\vec{r})$ dış potansiyeline sahip bir sistemde temel durum, parçacık yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile belirlenir. Bu teoreme göre, hamiltonyendeki tüm terimler parçacık yoğunluğu tarafından belirlenmesi sebebiyle temel durum enerjisi ve dalga fonksiyonu, temel parçacık yoğunluğu cinsinden belirlenebilir.

Teorem-2: Tüm etkileşen sistemler için, parçacık yoğunluğu $n(\vec{r})$ fonksiyoneli olan $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli tanımlanabilir. Bu fonksiyonelin parçacık yoğunluğuna göre minimumu, toplam temel durum enerjisini verir. Bir $V_{all}(\vec{r})$ kapalı alan içinde, dış potansiyelinin ve Coulomb itmelerinin etkisi altında temel durumun korunduğu N sayıdaki elektron topluluğu için hamiltonyen denklemi **denklem (3.9)**'da gösterilmiştir:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (3.9)$$

Bu denklemde yer alan T , V ve V_{ee} sırasıyla;

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.10)$$

$$V = \int V_{all}(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.11)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.12)$$

Şeklindedir. Temel durumdaki parçacık yoğunluğu ise Ψ cinsinden şu şekilde yazılır;

$$n(\vec{r}) = (\Psi, \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \Psi) \quad (3.13)$$

Dalga fonksiyonu, parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonelidir. Buna göre, kinetik ve etkileşim enerjileri de parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonelidir.

Herhangi bir $V_{du}(\vec{r})$ dış potansiyelinde, N sayıdaki parçacık için evrensel fonksiyonel $F[n(\vec{r})]$ şu şekilde belirtilir;

$$F[n(\vec{r})] = (\Psi, (T + v_c)\Psi) \quad (3.14)$$

Buna göre, verilen $V_{du}(\vec{r})$ dış potansiyeli için enerji fonksiyoneli;

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{du}(\vec{r})n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (3.15)$$

olarak bulunur. $F[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli biliyorsa dış potansiyel altındaki temel durum enerjisini bulmak kolay olacaktır. Çünkü bu fonksiyonelin parçacık yoğunluğuna göre minimumu, toplam temel durum enerjisini verir.

3.2.2 Kohn-Sham eşitlikleri

1965 yılında Kohn ve Sham (Kohn ve Sham 1965), değişim korelasyon etkilerini içeren, Hartree-Fock denklemlerine benzer özuyumlu denklemler için yeni bir formül türetti. Bu formülasyon, etkileşmeyen parçacık denklemlerinin kullanılarak etkileşen bir sistemin toplam enerjisinin hesaplanabileceğini gösterdi. Bunun için reel, etkileşen bir sistem, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilir. Bu potansiyele Kohn-Sham tek parçacık potansiyeli denir. Etkileşmeyen parçacıklar için hamiltonyen şu şekilde verilir:

$$H_s = T + V_{du} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{du}(\vec{r}_i) \quad (3.16)$$

Denklem (3.16)'da yer alan dalga fonksiyonu ise şu şekildedir:

$$\Psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots = \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.17)$$

Tek parçacık Schrödinger denklemi ise;

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{du}(\vec{r}_i) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Denklem (3.18)'de verilmiştir. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerine göre, sistem için kesin sonuçlar Slater determinantı ile bulunur. Bu durumda elektron yoğunluğu şu şekilde yazılır;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.19)$$

Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı sistemin kinetik enerjisi **denklem (3.20)** şeklinde yazılabilir.

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (3.20)$$

Bu durumda enerji **denklem (3.21)** ile verilir.

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n] + \int V_{all}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.21)$$

Enerji bağıntısını Euler denklemini kullanarak düzenlediğimizde;

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{all}(\vec{r}) = \mu \quad (3.22)$$

Bağıntısını elde ederiz. Bu bağıntıda yer alan μ ilgili maddenin elektro kimyasal potansiyelini simgeler. **Denklem (3.22)** kullanılarak taban durum özellikleri hesaplanabilir. Bu sistemde Schrödinger denklemini zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon olan $V[n]$ ifadesini kullanarak yazarsak;

$$H = T + U + V_{all} \quad (3.23)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (3.24)$$

$$\frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} = V_{etkin}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{etkin}(\vec{r}) = \mu \quad (3.26)$$

Denklem (3.24)'da yer alan Schrödinger denklemi ile **denklem (3.26)** karşılaştırılabilir ve **denklem (3.26)**'de ki Euler denkleminin sonuçları **denklem (3.27)**'da verilmiştir.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.27)$$

Burada $\Psi_i(\vec{r})$ 'nin diferansiyel denklemi sağlaması gerekir. Bu durumda;

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{etkin}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir. (3.25), (3.27) ve (3.28) eşitlikleri Kohn-Sham (Kohn ve Sham 1965) denklemleri olarak adlandırılır. Bu eşitlikler yardımı ile, etkileşen bir sistemin taban durumu yoğunluğu hesaplanabilir. Kohn-Sham yaklaşımı, *sp*-bağlı metaller, grup IV ve II-V yarıiletkenler, ayrıca kovalent veya iyonik bağa sahip moleküllerin olduğu sistemlerde iyi çalışır. Yaklaşım, güçlü korelasyonlu ve van der Waals kuvvetlerinin fazla olduğu sistemlerde, yarıiletkenlerdeki bant aralığı vb. hesaplamalarında bazı zorluklara sahiptir.

Etkin potansiyel değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{XC}) cinsinden **denklem (3.29)** bağıntısıyla yazılabilir:

$$\frac{\delta Exc[n]}{\delta n(\vec{r})} + e\phi(\vec{r}) = V_{etkin}(\vec{r}) \quad (3.29)$$

Değiş-kokuş korelasyon enerjisi **denklem (3.30)** ile ifade edilir.

$$Exc = E[n] - T_s[n] - V_{a\ddot{u}}l[n] - H[n] \quad (3.30)$$

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli çözmek için bazı yaklaşımlar kullanılabilir. Bu yaklaşımların başında Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY) gelmektedir.

3.2.3 Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli

Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevinden değiş-tokuş potansiyelini elde edebiliriz ve bu türev,

$$\partial Exc[n]/\partial n(\vec{r}) \quad (3.31)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade, homojen sistemlerde parçacık yoğunluğuna bağlıyken, homojen olmayan bir sistemde ise $\vec{r}$ noktasındaki potansiyel hem yoğunluğa hem de $\vec{r}$ 'ye yakın olan değişime bağlıdır. Bundan dolayı yoğunluğun keyfî gradyanlar üzerinden **denklem (3.32)**'deki gibi yazılabilir:

$$V_{XC}[n] = V_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla(\nabla n(\vec{r})), \dots] \quad (3.32)$$

Enerji fonksiyonelinin doğru formunun bilinmemesine ek olarak, yoğunluk gradyanının eklenmesi YFT denklemlerinin çözümünü zorlaştırmaktadır. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini **denklem (3.33)**'deki gibi yazılabilir:

$$E_{XC} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.33)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), parçacık yoğunluğunun hızlı değişmediği sistemlerde başarılı sonuçlar vermesine rağmen bazı materyallerin yoğunluk gradyanları çok büyük değerlere sahip olduğu için farklı yaklaşımlar da önerilmiştir. Yine de YYY, gradyanın küçük olmadığı sistemlerde de iyi sonuçlar vermektedir. GGY ise uzaysal değişimi de hesaba katan bir yaklaşımdır. Çoğu sistemde toplam enerji ve bağ uzunluklarını tahmin etme konusunda YYY'den daha başarılıdır.

3.2.4 Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

YYY, bir elektronik sistemin değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğunun, aynı yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazının değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğuna eşit olduğunu kabul eder. Ayrıca, bu yaklaşım bir moleküldeki her noktanın belli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğunu ve elektronların da çevre elektronlar ile etkileşim halinde olduğunu kabul eder. Dolayısıyla, hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların toplamı, tüm moleküllerin değişim-korelasyon enerjisini verir.

$$E_{XC}^{YYY} = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.34)$$

Yerel elektron yoğunluğundan dolayı her bir hacim elemanından gelen katkı farklı olmaktadır. Denklemlerde ifade edilen korelasyon enerjisi olan E_{XC} 'yi hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım, Ceperley-Alder (Ceperley vd. 1980) yaklaşımıdır. Değişim-korelasyon potansiyelinin, parçacık yoğunluğunun homojenliğine bağlı olması sebebiyle YYY'nin doğruluğu da yük yoğunluğu sisteminin homojen elektron gazının yoğunluğuna ne kadar yakın olduğuna bağlıdır. Sonuç olarak, değişim ve korelasyonun etkilerinin kısa menzilli olduğu katılarda yerel yoğunluk yaklaşımı iyi sonuçlar verirken homojen olmayan sistemler için başarı oranı düşüktür (Payne vd. 1992). Bunun yanı sıra, zayıf moleküler bağa sahip moleküllerde bağlanma enerjisi homojen olmayan sistemlerden etkileneyeceği için yerel yoğunluk yaklaşımı bu sistemlerde de başarısız olur. Temel durum özelliklerinin bu yaklaşım ile başarılı bir şekilde açıklanmasıyla, YYY bant hesaplarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2.5 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY)

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında yerel yoğunluk yaklaşımının aksine homojen olmayan elektron gazı dikkate alınır. Homojen olmayan elektron gazında durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından, korelasyon enerjisi, durum yoğunluğu ve gradyanına bağlı olarak değişiklik gösterecektir.

$$E_{XC}^{GGY} = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (3.35)$$

Özetle, yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılmaktadır. Langreth-Mehl (Langreth ve Mehl 1981, Perdew ve Wang 1986, Perdew ve Wang 1991, Becke 1988) tarafından geliştirilen birkaç değişim korelasyon fonksiyoneli vardır. GGY, atomik ve moleküler bağlanma enerjisi hesaplarında, hidrojen bağı içeren sistemlerde ve manyetik katılar için yapılan hesaplamalarda yerel yoğunluk yaklaşımından daha iyi sonuçlar vermektedir. Hem GGY hem de YYY hesaplamalarda yaklaşık değerler verir. Değiş-tokuş korelasyon terimi bu iki yaklaşımda

da kesin olarak belirlenemez. Bu nedenle, söz konusu sistemler için hangi yaklaşımın daha iyi çalıştığını kontrol etmek gerekmektedir.

3.2.6 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşıma göre; bir molekül içerisindeki atom çekirdekleri ile elektronların hareketi ayrılabilir (Born ve Oppenheimer 1927).

Elektronların iyonlara göre hafif olması ve buna bağlı olarak çok daha hızlı olması sebebi ile iyonlar, elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Bununla birlikte, elektronların hareketlerinden etkilenirler. Yaklaşıma göre toplam dalga fonksiyonu elektronik ve iyonik dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilebilir.

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Psi_e(\mathbf{R}, t) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.36)$$

Çekirdeklerin hareketleri elektronların yanında ihmal edilebilir ve moleküler dalga fonksiyonu olarak sadece Ψ_e kullanılabilir. Bu yöntem, çekirdek ve elektron hareketleri birbirinden ayrılmadığında etkisizdir.

3.2.7 Hartree yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımının her zaman geçerli olmaması sebebi ile çok parçacık problemini çözmek için yeni yöntemler geliştirilmeye devam edilmiştir. Buna bağlı olarak Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra Hartree (Hartree 1927) ve Hartree-Fock yöntemleri (Fock 1930) olarak bilinen iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Bu iki yaklaşımda temel olarak çok elektrona sahip Schrödinger denklemi, tek elektrona sahip Schrödinger denklemine uyarlanarak daha basit bir sistem elde edilmesi amaçlanır. Her iki yaklaşımda da elektron-elektron etkileşimi hamiltonyen potansiyeline doğrudan eklenmezken, bir elektronun diğeri üzerine yaptığı ortalama etki eklenir. Hartree teorisi N adet elektronu basitçe tek sistemli elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade eder:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.37)$$

Elektrona etkiyen potansiyel **denklem (3.38)**'de gösterildiği gibi iyon potansiyeli ve Hartree potansiyelinin toplamıdır:

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (3.38)$$

$$V_{iyon}(\vec{r}) = - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{r}_a|} \quad (3.39)$$

$$V_H(\vec{r}) = - \int d\vec{r}' \cdot \frac{r(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.40)$$

Elektronlara ekti eden Hartree potansiyelindeki yoğunluk ise, **Denklem (3.41)**'de gösterilmiştir.

$$\rho(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (3.41)$$

$$\hat{H} = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (3.42)$$

Denklem (3.42)'de ifade edilen hamiltonyenin beklenen değerini minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem şu şekildedir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_k(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_k(\vec{r}') = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}') \quad (3.43)$$

Bu yöntem, değiş-tokuş korelasyon etkileri hesaba katılmadığından ve Pauli Dışarlama İlkesini sağlamaması sebebi ile nadir olarak kullanılmaktadır.

3.2.8 Hartree-Fock yaklaşımı

Etkileşmeyen elektron orbitallerinin dalga fonksiyonunu temsil eden Hartree-Fock yaklaşımı (Fock 1930), Pauli Dışarlama İlkesine göre dalga fonksiyonu anti-simetrik olmalıdır. Bu durum hesaplamalarda güçlük sağlayacağı için mevcut dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının Slater determinantı ile gösterilebilir. Spin-yörünge etkileşimini ihmal eden Slater (Slater 1930) determinantı:

$$\Psi(r, S_1, r_2 S_1, \dots, r_N S_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, S_1) & \Psi_1(r_2, S_2) & \dots & \Psi_1(r_N, S_N) \\ \Psi_2(r_1, S_1) & \Psi_2(r_2, S_2) & \dots & \Psi_2(r_N, S_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(r_1, S_1) & \Psi_N(r_2, S_2) & \dots & \Psi_N(r_N, S_N) \end{vmatrix} \quad (3.44)$$

İki satır ya da iki sütun yer değiştirdiği takdirde determinant işaret değiştireceğinden, anti-simetriklik koşulu sağlanmış olur.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_l} \nabla_l^2\right) + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i, +V_{ex}(r_i))\phi_i(r) = E_i^{HF} \phi_i(r) \quad (3.11)$$

Denklem (3.45)'de bulunan V_{ex} değiş-tokuş potansiyelidir. Bu potansiyel, **denklem (3.46)**'daki gibi ifade edilir:

$$V_{ext}\phi_i(r) = -e^2 \sum_j \phi_j(r) \int \frac{\phi_j^*(r^l)\phi_i(r^l)}{|r-r^l|} d'r^l \quad (3.46)$$

Değiş-tokuş potansiyeli, anti-simetrik dalga fonksiyonunu kullanır ve doğrudan Pauli Dışarlama İlkesi ile ilişkilidir. Hartree-Fock enerjisi, Hartree enerjisine $E_{HF}=E_H+E_{EX}$ bağıntısı eklenerek yazılabilir (Devreese and Camp 1985).

Hartree-Fock yöntemi, atomların taban durum enerji hesaplarında kullanılmasına rağmen, değiş-tokuş etkileşmesinin korelasyon etkisinin ihmal edilmesi sebebiyle, yalıtkanlar ve yarıiletkenlerin elektronik durumlarını ve taban durum enerjilerini hesaplamada yetersiz kalmaktadır.

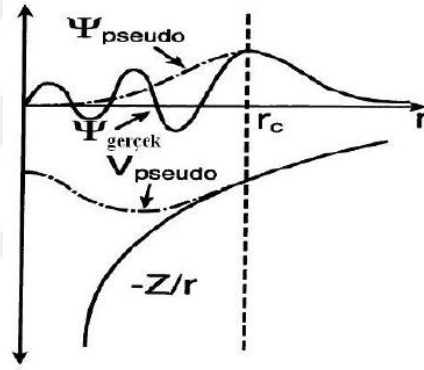
3.2.9 Pseudo-potansiyel metodu

Atom yörüngesinde bulunan elektronların dağılımı, malzemenin özelliklerinin belirlenmesine katkı sağlar. Çekirdek (core) elektronları çekirdeğin çevresine yerleşirken değerlik elektronları bağlanmaya katılırlar. Değerlik elektronlarının

bağlanmaya katılması nedeniyle malzeme özellikleri değerlik elektronlar ile belirlenmiş olur. Buna bağlı olarak, bu hesaplara çekirdek elektronları dahil edilmez.

Pseudo-potansiyel yaklaşımı, malzemenin karakteristik özellikleri üzerinde etkisi olan ve olmayan elektronları açıklar. Bu yaklaşım iyonik potansiyel ile çekirdek elektronlarının etkileşiminin bir kombinasyonunu temsil eder ve malzemelerin özelliklerini belirlemek için kullanılır.

Bu yaklaşıma göre, iyon çekirdekleri bir kristalin elektronik özelliklerini belirlemede hiçbir etkiye sahip değilken, değerlik elektronları bu özellikleri belirlemede etkilidir. Çekirdeğe yakın bölgede değerlik elektronlarının dalga fonksiyonunu az sayıda düzlem dalga seti ile genişletmek için Pseudo-potansiyel teorisi kullanılır (Payne vd. 1992).



Şekil 3.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu (Payne vd. 1992)

3.3 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

VASP, atomik ölçekli malzemelerin elektronik yapılarını incelemek için kullanılır. Kuantum mekaniksel moleküler dinamik simülasyonları için “ilk ilkeler prensibini” kullanan bir bilgisayar programı olduğundan, çok atomlu sistemler için tam (exact) olarak çözülemeyen Schrödinger denkleminin yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanarak yaklaşık bir çözüm sunar.

Bu çalışmada ilk ilkesel hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı projekte olarak arttırılmış düzlem dalga metodu (Blöchl 1994) kullanılarak VASP (Kresse vd.

1993) yazılımı ile yapılmıştır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew vd. 1996) formunda kullanılmıştır.

Düzlem dalga kesilim enerjisi tüm hesaplamalar için 550 eV olarak seçilmiştir. Örgü sabitleri konjuge gradyan algoritması (Powell 1977) yardımıyla optimize edilmiştir. Ayrıca Brillouin bölgesi integrasyonu $16 \times 16 \times 1$ k-noktası kullanılarak Gamma merkezli Monkhorst-Pack (Monkhorst vd. 1976) metoduyla yapılmıştır. Komşu katmanlar arası etkileşimleri engellemek amacıyla vakum parametresi 26 Å olarak seçilmiştir. Adsorplanmış yapıların adsorpsiyon enerjisi $|E_{ads}| = E_{PbO+adatom} - E_{PbO} - E_{adatom}$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. İki boyutlu kurşun monoksit (PbO) yapısı ve adatomlar arası yük transferini incelemek amacıyla Bader yük analizi (Henkelman vd. 2006) gerçekleştirilmiştir. Adsorplanmış yapıların yük yoğunlukları farkları ($\Delta\rho$) **denklem (3.47)** ile hesaplanmıştır.

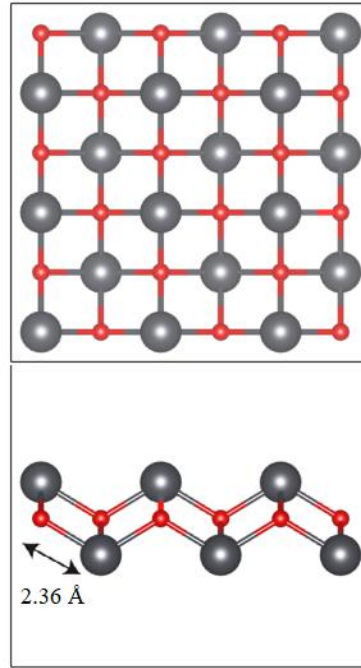
$$\Delta\rho = \rho_{PbO+adatom} - \rho_{PbO} - \rho_{adatom} \quad (3.47)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında tek katmanlı PbO yapısına sırasıyla alkali atomlardan olan Li, K, Na ve toprak alkali atomlardan olan Be, Mg, Ca atomları adsorplanarak yeni yapılar oluşturulmuştur. İncelenen yapılara ait bulgu ve sonuçlar ilgili başlıklar altında tablo ve şekiller ile açıklanmıştır.

4.1 Yapısal Özellikler ve Adsorpsiyon Enerjisi Hesabı

İlk olarak tek katmanlı kurşun monoksit (PbO) yapısının örgü parametresi belirlenmiştir. Örgü parametresi 12.07 Å olarak hesaplanan saf haldeki PbO yapısı **şekil 4.1**'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 2B'lu tek katmanlı PbO yapısının üstten ve yandan görünümü

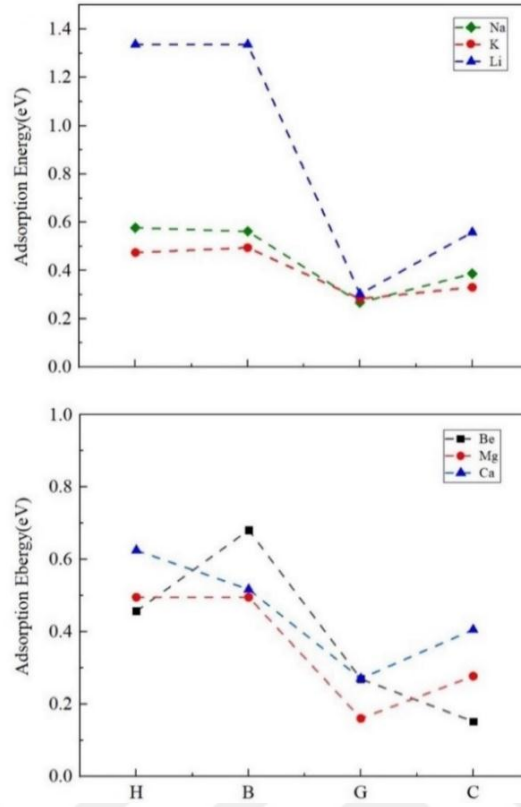
İkinci adımda adatom olarak seçilen alkali (Li, K ve Na) ve toprak alkali (Be, Mg ve Ca) metaller PbO yapısına Pb atomu üst (B) ve alt bölgesine (G), O atomu (C) üst bölgesine ve boşluk (H) bölgesine olmak üzere toplam 4 farklı bölgeye eklenerek adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır.

Yapılan optimizasyon hesaplamalarına bağı olarak elde edilen adsorplanmış 3×3×1 PbO süper hücrelerin örgü parametrelerinin saf haldeki tek katmanlı PbO yapısının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Kadioğlu vd. 2016, Muhammady vd. 2020).

Optimizasyon hesaplamaları sonrasında her bir yapı için adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisi; adsorplanmış PbO'in toplam enerjisi, saf haldeki PbO'in toplam enerjisi ve izole adatomun enerjisi cinsinden ifade edilir. Adsorpsiyon enerjisi bağıntısı **denklem (4.1)**'de sunulmuştur:

$$|E_{ads}| = E_{PbO+adatom} - E_{PbO} - E_{adatom} \quad (4.1)$$

Hesaplanan adsorpsiyon enerjileri **çizelge 4.1**'de sunulmuştur. Adatomlar, adsorpsiyon enerjisi büyük olan bölgeye konumlanacaklarından adsorpsiyon enerjilerini hesaplayarak bu atomların tek katmanlı PbO yapısına hangi bölgelerde konumlandıkları tespit edilmiştir. **Şekil 4.2** ile verilen grafiklerde adatomların hangi bölgeye konumlandıkları görülmektedir.

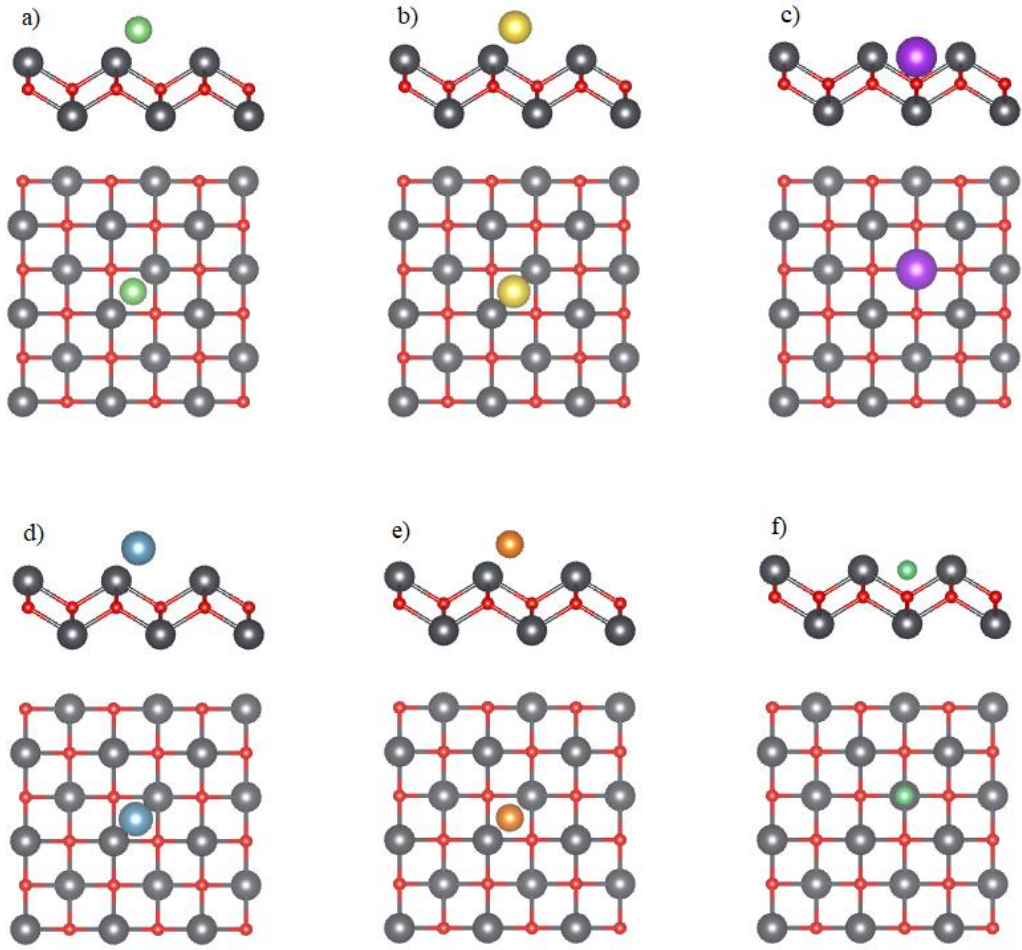


Şekil 4.2 Her bölgedeki adatomların mutlak adsorpsiyon enerjileri

Pb atomunun üst bölgesi: B, Pb atomunun alt bölgesi: C, O atomunun üst bölgesi: G ve boşluk bölgesi: H olarak belirtilmektedir.

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi hesaplanan adsorpsiyon enerjilerine bakarak adatomların PbO üzerindeki difüzyon basamaklarını tahmin etmek mümkündür. Özellikle alkali atomlar için 0.01 eV gibi çok küçük enerji farkları ile H bölgesinden B bölgesine geçiş mümkündür.

Alkali ve toprak alkali adatomlar ile oluşturulan altı adet 2B’lu tek katmanlı yapılar şekil 4.3’te sunulmuştur.



Şekil 4.3 Alkali ve toprak alkali adatomların adsorplanması ile oluşturulmuş PbO yapılar a) Li b) Na c) K d) Ca e) Mg f) Be adatomları ile adsorplanan PbO

Çizelge 4.1 Adsorplanmış PbO yapıların konumlandıkları bölge, kurşun (Pb) atomu ile adatom arasındaki bağ uzunluğu ($d_{\text{Pb-adatom}}$) ve her adatom için adsorpsiyon enerjileri (E_{ads})

Adatomlar	Bölge	$d_{\text{Pb-adatom}} (\text{\AA})$	$E_{\text{ads}} (\text{eV})$
K	B	3.79	-0.492
Li	H	1.34	-1.337
Na	H	2.35	-0.577
Mg	H	3.56	-0.496
Ca	H	3.72	-0.625
Be	B	1.99	-0.681

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi adsorpsiyon enerjisi arttıkça adatomun komşu Pb atomu ile yaptığı bağ uzunluğu azalmıştır. Adsorpsiyon enerjisi büyük dolayısıyla adatomun yapıya en yakın olduğu yapılar en kararlı yapılar olduğu için hesaplamalara bu yapılar ile devam edilmiştir. Hesaplanan adsorpsiyon enerjileri literatür ile karşılaştırılmıştır, K adatomu dışındaki tüm adatomlar kurşun monoksit yapısına adsorpsiyonu grafen (Wang vd. 2019) yapısına göre daha düşük enerjiler ile tutunduğu tespit edilirken, germanyum karbür (Gökçe vd. 2016) yapısına göre daha yüksek adsorpsiyon enerjisi ile tutunduğu görülmüştür. Alkali ve toprak alkali adatomların grafen (Wang vd. 2019) ve germanyum karbür (Gökçe vd. 2016) yapılarına adsorplanması sonucu elde edilen adsorpsiyon enerjileri **çizelge 4.2**'de belirtilmiştir.

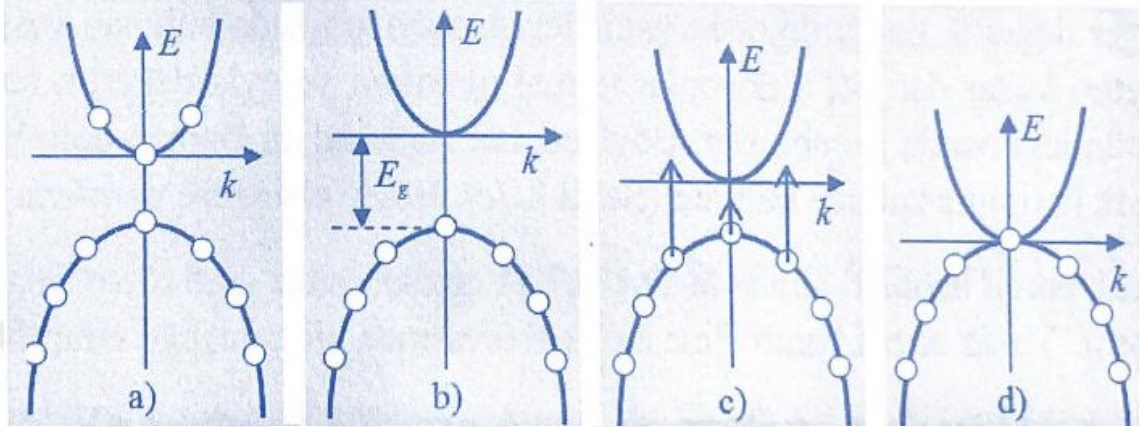
Çizelge 4.2 Alkali ve toprak alkali adatomların grafen ve germanyum karbür yapılarında açığa çıkan adsorpsiyon enerjileri

Adatom	Grafen- E_{ads} (eV)	GeC- E_{ads} (eV)
K	-1.489	-0.904
Li	-1.925	-0.796
Na	-1.409	-0.469
Mg	-0.423	-0.097
Ca	-2.135	-0.504
Be	-1.13	-0.261

4.2 Elektronik Özellikler

Kuantum mekaniğine göre atomlar kesikli enerji düzeylerine sahip olduğundan iki atom bir araya geldiğinde daha yüksek ve daha düşük enerji seviyelerine ayrılan orbitaller oluşur. Kristalde yer alan atom sayısı arttığında etkileşim miktarı da artacağından enerji düzeyleri ortaya çıkar ve buna bağlı olarak da bant yapısı oluşur. Bant yapısı, bir atomun çok sayıda bantlara sahip olmasından dolayı “yasak” ve “izinli” bantlar içerir. Birbirlerinden yasak enerji aralığı (E_g) ile ayrılmış iki banttandır, altta yer alan bant elektronlar ile doldurulmuşken üstte yer alan bant tamamen boştur. Fermi enerjisi bu aralıkta yer almaktadır.

Elektronların doldurduğu en yüksek enerji seviyesi Fermi enerji seviyesidir (E_F). Yalıtkanlar izinli enerji düzeyine sahip olmadığı için elektriği iletemezken metaller, aksine çok fazla izinli enerji düzeyine sahip olduğu için elektriği iyi iletirler.



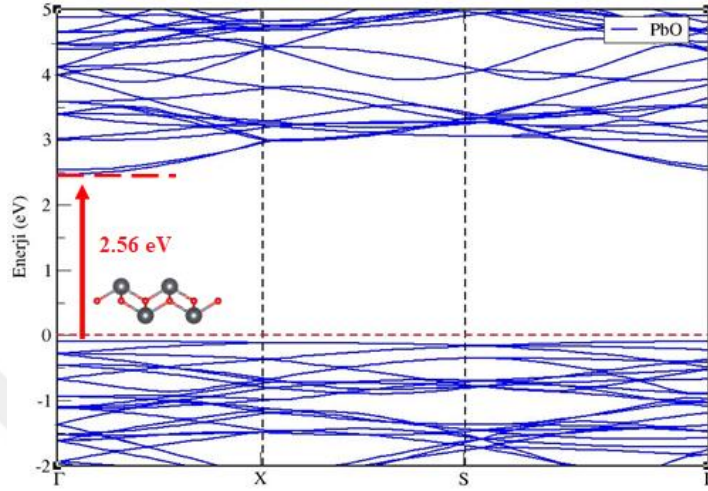
Şekil 4.4 Enerji bantlarında elektron dağılımı a) metal b) yalıtkan c) yarıiletken d) yarımetal (Dikici 1993)

Yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı daha küçük olması sebebi ile değerlik bandından iletim bandına elektron geçişi olabilir. İletkenliğin oluşması için iletim bandına geçen elektronlar değerlik bandında boşluklar bırakırlar. Başka elektronlar bu boşlukları doldurduğunda boşluk hareket etmiş olur ve pozitif yüklü parçacık gibi davranır (Dikici 1993).

4.2.1 Elektronik bant yapıları ve durum yoğunluğu (DOS) eğrilerinin hesaplanması

Adsorplanan PbO yapısının elektronik özellikleri, ilk olarak saf kurşun monoksitin elektronik bant yapısı PBE metodu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere (3×3×1) tek katmanlı PbO yapısı Γ noktası civarında iletim bandı minimumu (CBM) ve değerlik bandı maksimumunda (VBM) daha baskın olduğu gözlenmiştir ve bu noktada 2.56 eV doğrudan bant aralığına sahiptir.

Bu bulgular, Amin Masihi ve ekibinin tek tabakalı PbO yapısının elektronik ve optik özelliklerinin incelendiği çalışmada keşfedilen 2.55 eV’luk direk bant aralığı sonucu ile uyumludur (Masihi vd. 2019).



Şekil 4.5 2B’lu tek katmanlı PbO bant eğrisi

Alkali ve toprak alkali atomlar ile adsorplanan PbO yapısının elektronik özelliklerini anlamak için, oluşturulan PbO+Li, PbO+Na, PbO+K, PbO+Ca, PbO+Mg ve PbO+Be yapılarına ait yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve durum yoğunluk eğrileri PBE yöntemi ile hesaplanarak grafikleri çizdirilmiştir. İlgili yapılarda Fermi enerji (E_F) seviyeleri sıfır olarak seçilmiştir. Her adatomun katkısını analiz etmek için, adatomona bağlı olarak renklendirilmiş bant yapıları, **şekil 4.6** ve **şekil 4.7**’de gösterilmektedir. Mavi çizgiler adsorplanmış PbO yapısını gösterirken, adatomların katkısı farklı renkler ile ifade edilmiştir.

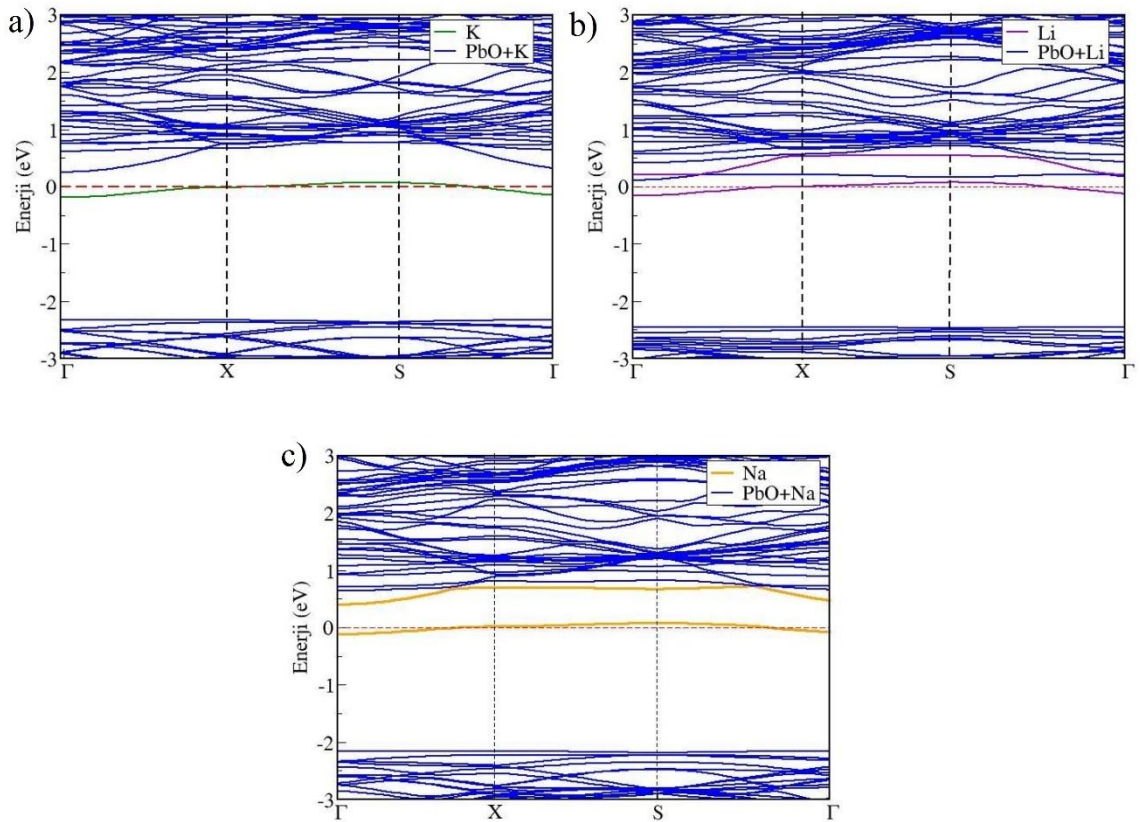
Adsorplanmış PbO yapılarının elektronik bant yapıları incelendiğinde, adatomların tek katmanlı kurşun monoksit yapı üzerinde önemli elektronik etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Elektronik özelliklerdeki en dikkate değer etki, *p*-tipi veya *n*-tipi iletkenliği indüklemeye olasılığı ile sistemin bant aralığının ayarlanabilir olmasıdır.

Alkali adatomların adsorpsiyonundan sonra iletim bantlarının Fermi seviyesine doğru kaydığı **şekil 4.6**'da yer alan elektronik bant grafikleri ve **şekil 4.8**'de yer alan durum yoğunluğu eğrilerinde görülmektedir.

K, Li ve Na alkali adatomlarının elektronik özellikler üzerindeki etkisi Fermi enerjisi seviyesinin civarındaki elektronlar üzerindedir ve elektronik katkı esas olarak s ve p orbitallerinden gelmektedir.

Alkali adatomların bant yapılarına katkısı **şekil 4.6**'da verilmiştir. Yarıiletken özellik gösteren PbO, K, Li ve Na katkılanmasından sonra sistemler metal davranış sergilemektedir. Alkali adatomlardan K, Li ve Na için elektronik bant katkıları -0.8 eV'tan 0.8 eV civarındadır.



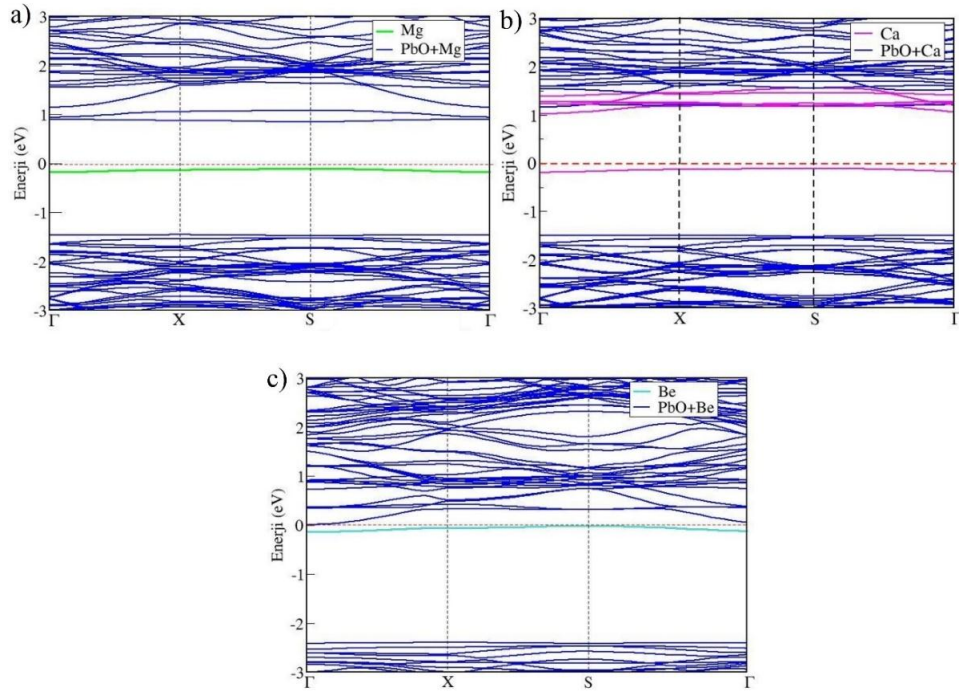
Şekil 4.6 Alkali atomlardan a) K b) Li ve c) Na ile adsorplanmış PbO yapılarının bant eğrileri

Sonuç olarak, alkali atom adsorpsiyonundan sonra iletim bandının Fermi seviyesine doğru hareket ettiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, alkali atom adsorpsiyonu,deşiklerin (hole) yoğunluğuna göre elektronların yoğunluğunu artıran, PbO üzerinde bir tür *n*-tipi katkılama gibi davranır, bu nedenle alkali atomları donörler gibi davranır.

Toprak alkali adatomların adsorpsiyonundan sonra da Fermi seviyesinin iletim bandına doğru yaklaştığı **şekil 4.7**'de yer alan elektronik bant grafikleri ve **şekil 4.9**'de yer alan durum yoğunluğu eğrilerinde görülmektedir.

Mg, Ca ve Be toprak alkali adatomlarının elektronik özellikleri üzerindeki etkisi tıpkı alkali adatomlarda olduğu gibi Fermi enerji seviyesi civarındadır ve esas olarak katkı s ve p orbitallerinden gelir.

Şekil 4.7'de görülen, Ca adatomlarının elektronik bandı incelendiğinde adatomların düz (flat) bantlar oluşturduğu ve bant eğrilerini iletim bandına doğru kaydırıldığı gözlenirken, Mg ve Be adatomlarının değerlik bandında flat bant oluşturduğu gözlemlenmiştir. İletim bandına katkıları bulunmamaktadır.



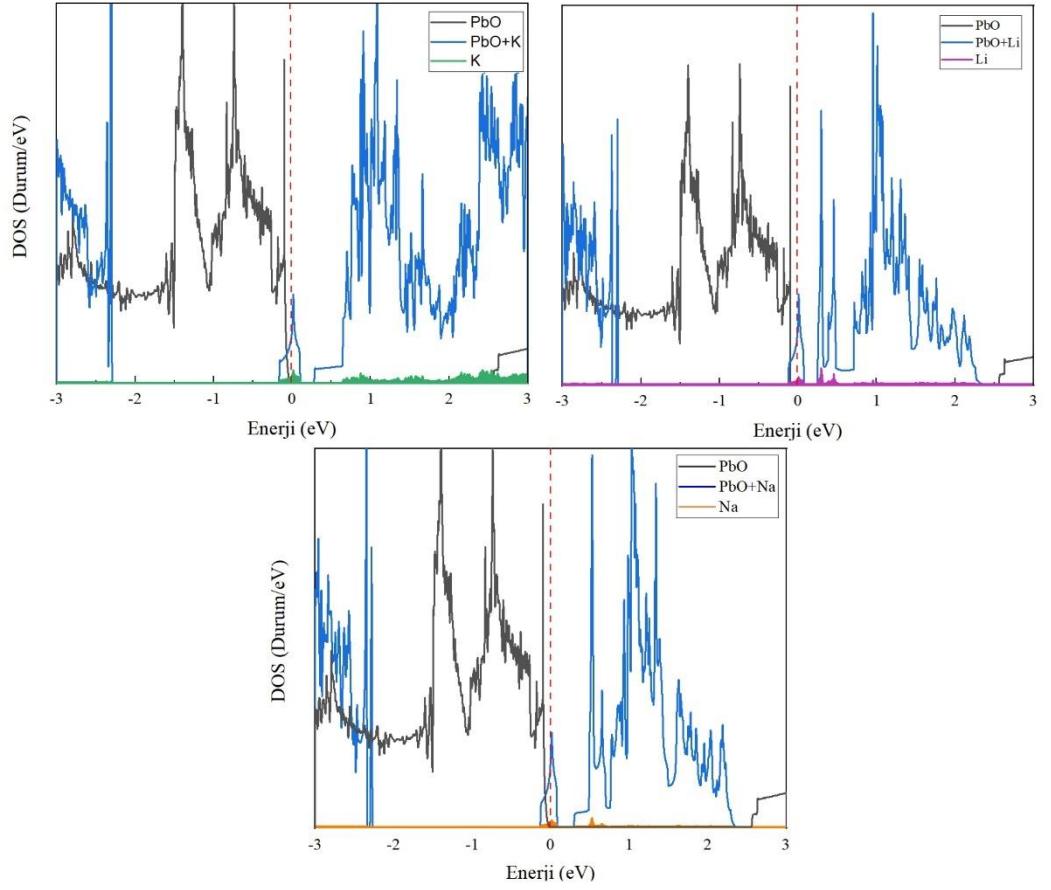
Şekil 4.7 Toprak alkali atomlardan a) Mg b) Ca ve c) Be ile adsorplanmış PbO yapılarının bant eğrileri

Sonuç olarak, alkali adatom etkisine benzer olarak, toprak alkali atom adsorpsiyonundan sonra da iletim bandının Fermi seviyesine doğru hareket ettiği gözlemlenmiştir. Mg ve Ca adatomlarının etkisiyle oluşan iletim bandının Fermi enerjisine yaklaşma hareketi diğer adatomlara göre çok daha az olması sebebi ile bu adatomların adsorplanması ile oluşan PbO+Mg, PbO+Ca ve PbO+Be yapıları saf PbO yapısında olduğu gibi yarıiletken özellik göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında iletim bantlarının Fermi enerjisine yaklaşması sebebiyle bant aralıkları da azalmıştır.

PbO+Mg yapısı 0.94 eV S yüksek simetri noktasında direkt bant aralığına sahiptir. PbO+Ca yapısı ise 1.12 eV indirekt bant aralığına ile yarıiletken özellik gösterir. PbO üzerinde Mg ve Be adatomları iletkenliğe *n*-tipi katkılama gibi davranırken, Ca hem *p*-tipi hem de *n*-tipi katkılama davranışı göstermektedir.

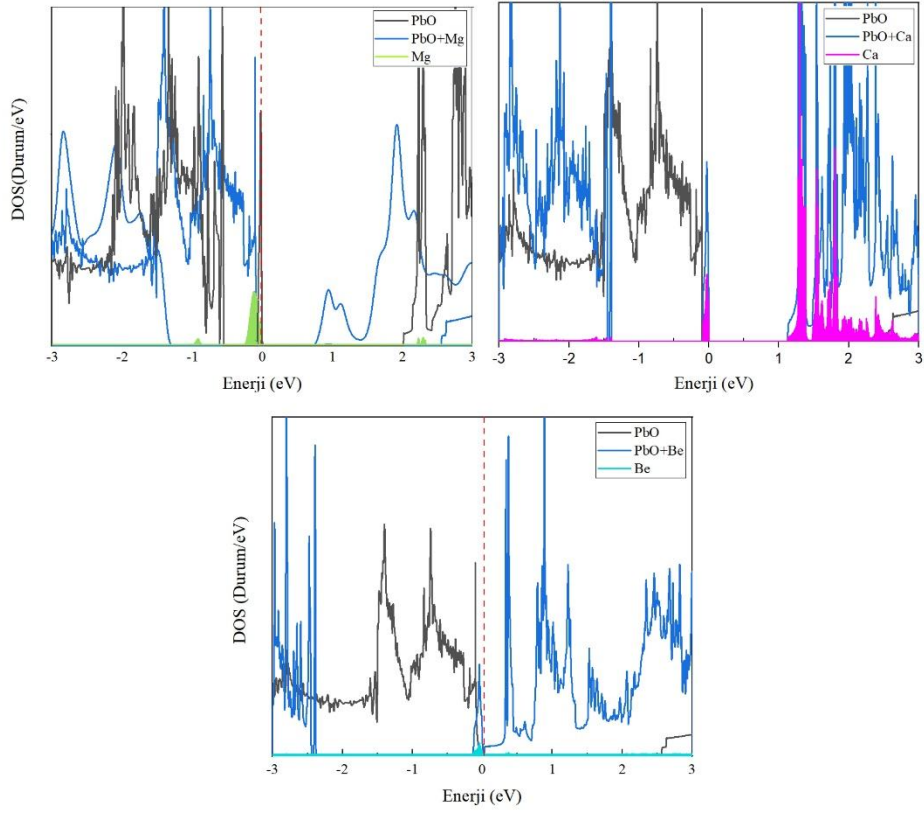
Adsorplanmış PbO yapılarının elektronik bant eğrilerinin incelenmesinin yanı sıra durum yoğunluğu eğrileri de incelenmiştir. **Şekil 4.8**'de katmanlı PbO yapısı ve alkali adatomlar ile adsorplanmış PbO yapılarına (PbO+K, PbO+Li ve PbO+Na) ait durum yoğunluğu eğrileri birlikte verilmiştir.

Buna göre, tek katmanlı PbO yapısına ait durum yoğunluğu eğrisi siyah, PbO+K, PbO+Li ve PbO+Na yapılarına ait durum yoğunluğu eğrileri mavi ve alkali adatomların (K, Li ve Na) adsorplanmış yapılara etkileri sırasıyla yeşil, mor ve turuncu renkler ile belirtilmiştir.



Şekil 4.8 Alkali atomlar ile adsorplanmış PbO yapılarının adatomlarına bağlı oluşturulmuş durum yoğunluğu eğrileri a) PbO+K b) PbO+Li c) PbO+Na

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, adsorpsiyon işlemi sonrasında iletim bandının, Fermi seviyesine doğru kaydığı görülmektedir. Ayrıca, adatomlardan gelen katkıların da Fermi seviyesi yakınılarında etki ettiği ve bu sebeple saf halde yarıiletken olan PbO yapısının adsorplandıktan sonra adatomların etkisiyle metalik özellik göstermeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.9 Toprak alkali atomlar ile adsorplanmış a) PbO+Mg b) PbO+Ca c) PbO+Be durum yoğunluğu eğrileri

Şekil 4.9'da, tek katmanlı PbO yapısı ve toprak alkali adatomlar ile adsorplanmış PbO yapılarına (PbO+Mg, PbO+Ca ve PbO+Be) ait durum yoğunluğu eğrileri birlikte verilmiştir. Buna göre, tek katmanlı PbO yapısına ait durum yoğunluğu eğrisi siyah, tek katmanlı PbO yapısına toprak alkali adatomların adsorplanması ile oluşturulmuş PbO+Mg, PbO+Ca ve PbO+Be yapılarına ait durum yoğunluğu eğrileri mavi ve toprak alkali adatomların (Mg, Ca ve Be) adsorplanmış yapılara etkileri sırasıyla yeşil, pembe ve turkuaz renkleri ile belirtilmiştir.

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, adsorpsiyon işlemi sonrasında iletim bandının, Fermi seviyesine doğru kaydığı görülmektedir.

Ayrıca, adatomlardan gelen katkıların da Fermi seviyesi civarında etki etmektedir. Saf halde yarıiletken olan PbO yapısının Mg ve Ca adatomları adsorplandıktan sonra da yarıiletken özellik gösterdiği gözlenmiştir.

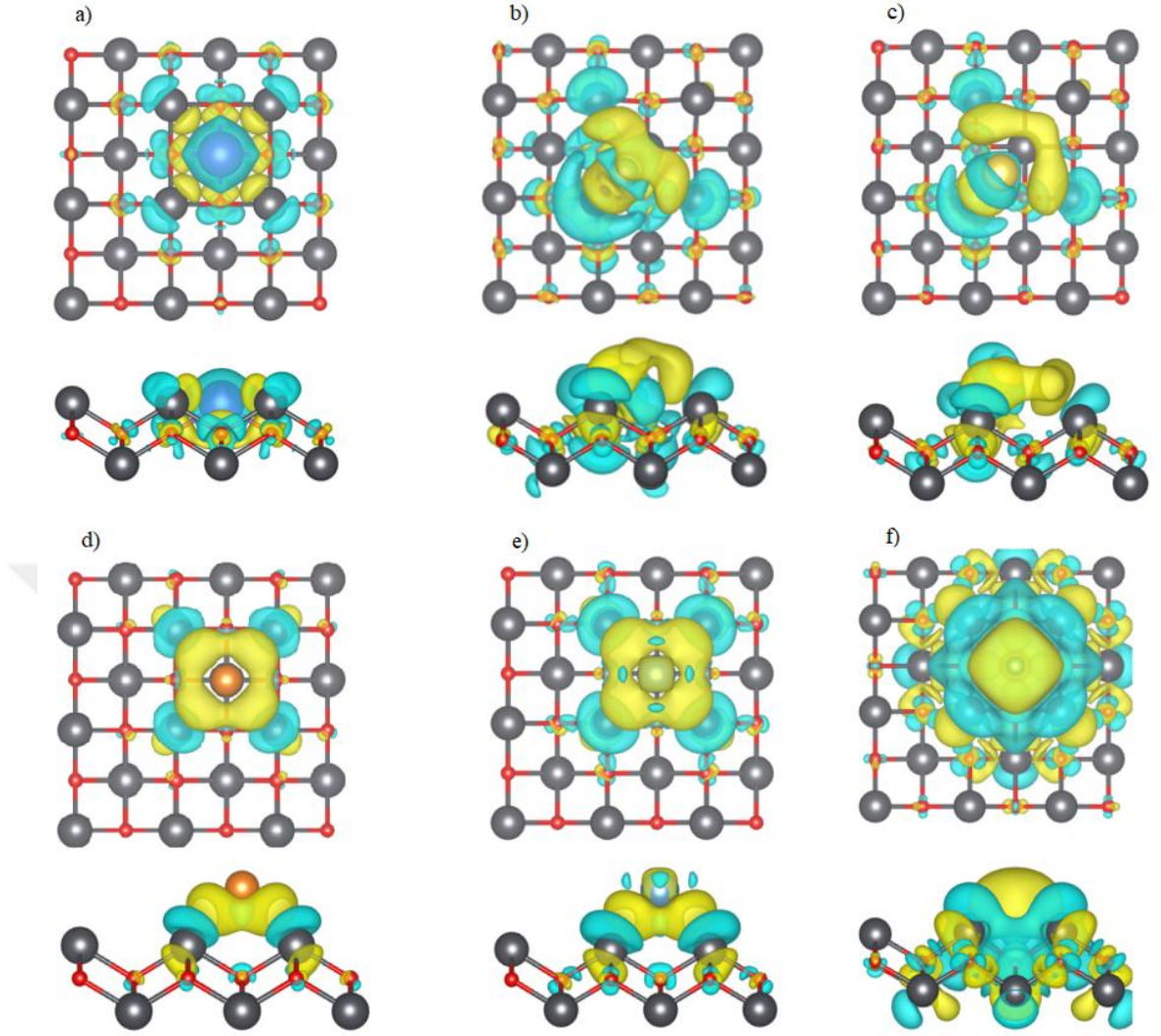
Çizelge 4.3 Bader yük analizi ve iş fonksiyonu (Φ)

Yapılar	PbO($ e $)	Adatom ($ e $)	Φ (eV)
PbO+K	0.41	-0.41	-2.02
PbO+Li	0.44	-0.44	-2.40
PbO+Na	0.32	-0.32	-2.44
PbO+Mg	0.18	-0.18	-4.01
PbO+Ca	0.43	-0.43	-3.18
PbO+Be	0.89	-0.89	-2.36

Adatomlar ve PbO yapısı arasındaki yük aktarımını tanımlamak için Bader yük analizi incelenmiştir. **Çizelge 4.3**'te belirtildiği gibi atomlar arası yük geçişi adatomlardan PbO yapısına doğru olmaktadır ve alkali adatomlar için $\sim 0.4 |e|$ civarında iken toprak alkali adatomları için aktarılan yük değişiklik göstermektedir. Sonuç olarak, alkali metal atomlarından PbO yapısına doğru gerçekleşen yük aktarımı nedeniyle alkali metal atomları kurşun monoksit için donör gibi davranır ve bağ karakteri iyonik tiptedir.

Adsorplanmış yapıların yük yoğunlukları farkı yöntemde verilen formüle uyularak hesaplanmıştır. Yük yoğunluk farkı hesaplarında izoyüzey (isosurface) değeri $0.0004 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$ olarak alınmıştır.

Şekil 4.10'da gösterilen mavi renkler tükenme bölgelerini (depletion), sarı renkler birikme bölgelerini (accumulation) ifade etmektedir. **Çizelge 4.3**'te verilen değerlere ve **şekil 4.10**'da verilen görsellere göre yük transferi en büyük olan yapı PbO+Be yapısıdır. Bu sonuç Be'un elektronegatifliği en yüksek olduğu için tutarlıdır. **Çizelge 4.3** incelendiğinde Be haricindeki adatomların Bader yük analizlerinin yakın olduğu ve buna bağlı olarak da **şekil 4.10**'de verilen yük dağılımlarının benzer olduğu görülmektedir.

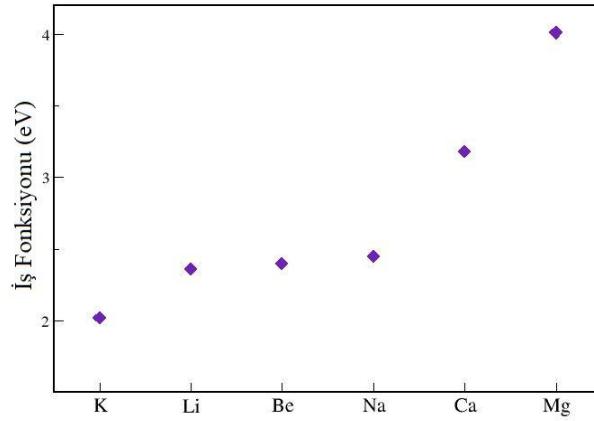


Şekil 4.10 Adsorplanmış yapıların yük yoğunluk farklarının a) PbO+K b) PbO+Li c) PbO+Na d) PbO+Mg e) PbO+Ca f) PbO+Be için üstten ve yandan görünümü

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi aktarılan yük miktarı tüm alkali atomları için hemen hemen aynıdır. Alkali adatomlar arasında yük transferi en büyük olan adatom Li adatomudur. Bunun sebebi, Li atomunun alkali adatomlar arasında en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ve alkali atomlar arasında en yüksek elektronegatifliğe sahip olmasıdır.

Aynı şekilde; Be adatomu, toprak alkali adatomlar arasında en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması sebebiyle toprak alkali adatomlar arasında yük transferi en büyük olan adatomdur.

Yük transferine ek olarak iş fonksiyonu hesaplamaları da yöntem kısmında verilen formüle bağlı kalınarak yapılmıştır. İş fonksiyonu, mutlak sıfırda katı bir vakumun Fermi enerji seviyesindeki bir elektronu çıkarmak için gereken enerji miktarıdır. Malzemelerin yüzey koşulları, yapısındaki elektronların dağılımından kaynaklanan yüzey elektrik alanının değişmesine bağlı olarak iş fonksiyonu kolaylıkla değiştirilebilir (Tsoeu vd 2020). .



Şekil 4.11 Adatomların türüne bağlı iş fonksiyonu grafiği

Buna bağlı olarak adsorplanmış yapıların fotoelektrik eşiğini gösteren iş fonksiyonu **çizelge 4.3**'te verilmiştir. K, Li ve Na alkali adatomların iş fonksiyonları sırasıyla 2.02, 2.4 ve 2.44 eV; Mg, Ca ve Be toprak alkali adatomların iş fonksiyonları sırasıyla 4.0, 3.18 ve 2.36 eV olarak hesaplanmıştır. Düşük iş fonksiyonu, elektronları VBM'dan CBM kenarlarına çıkarmak için daha az enerjiye ihtiyaç duyulacağı anlamına gelir; bu nedenle, daha fazla elektron transfer edilecektir. Buna bağlı olarak, K, Li, Na ve Be adatomları adsorplandıkları PbO yapısının bant özelliklerini daha belirgin olarak değiştirebileceklerdir.

4.2.2 Adsorplanmış PbO yapılarının gerinme etkisi altındaki yapısal ve elektronik özellikleri

Bu bölümde alkali ve toprak alkali adatomlar ile adsorplanan PbO yapılarına çift ekseninde (biaxial), çekme (tensile) ve sıkıştırma (compressive) gerinmesi (strain) uygulanmıştır. Gerinme işleminin adsorpsiyon enerjisine, yapısal ve elektronik özelliklere olan etkileri incelenmiştir. Optimizasyon hesaplamaları sonrasında elde edilen adsorpsiyon enerjileri, adatomların en yakın atom ile yaptıkları bağ uzunlukları ve elektronik bant hesapları sonucunda malzemelerin karakteristik özellikleri **çizelge 4.4** ve **çizelge 4.5**'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Alkali adatomlar ile oluşturulmuş yapılarda adatomların en yakın komşu atom ile bağ yaptığı uzunluğu (d), adsorpsiyon enerjileri ($|E_{ads}|$) ve bant aralıkları (E_g)

		PbO+K			PbO+Li		PbO+Na		
ϵ	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)
0%	3.79	0.49	M	2.05	1.34	M	2.35	0.58	M
-2%	3.90	0.45	M	2.22	1.30	M	3.80	0.46	M
-4%	3.97	0.41	M	2.19	1.29	M	3.90	0.43	M
-6%	3.91	0.32	M	3.19	0.52	M	3.91	0.42	M
2%	3.70	0.56	M	2.22	0.44	M	2.70	0.66	M
4%	3.43	0.72	M	2.23	1.56	M	2.72	0.80	M
6%	3.45	0.91	M	2.24	1.65	M	2.65	0.96	M
8%	3.87	1.06	M	2.26	1.71	M	2.65	1.06	M

Çizelge 4.5 Toprak alkali adatomlar ile oluşturulmuş yapılarda adatomların en yakın komşu atom ile bağ yaptığı uzunluğu (d), adsorpsiyon enerjileri ($|E_{ads}|$) ve bant aralıkları

	PbO+Mg			PbO+Ca			PbO+Be		
ϵ	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)	d (Å)	$ E_{ads} $ (eV)	E_g (eV)
0%	3.56	0.50	0.94/S	3.72	0.63	1.12/ Γ -S	1.99	0.68	M
-2%	3.58	0.46	0.31	3.77	0.24	M	1.95	0.83	0.73
-4%	3.59	0.44	0.38	3.81	0.52	M	1.91	1.04	0.79
-6%	3.61	0.42	0.49	3.83	0.49	M	1.78	3.31	0.86
2%	3.77	0.58	0.23	2.31	1.56	M	1.78	2.23	M
4%	3.50	0.62	0.23	2.29	1.85	M	1.79	1.59	M
6%	3.46	0.67	0.24	2.24	2.88	M	2.45	0.57	M
8%	3.45	0.70	0.26	2.25	2.00	M	2.49	0.59	0.58

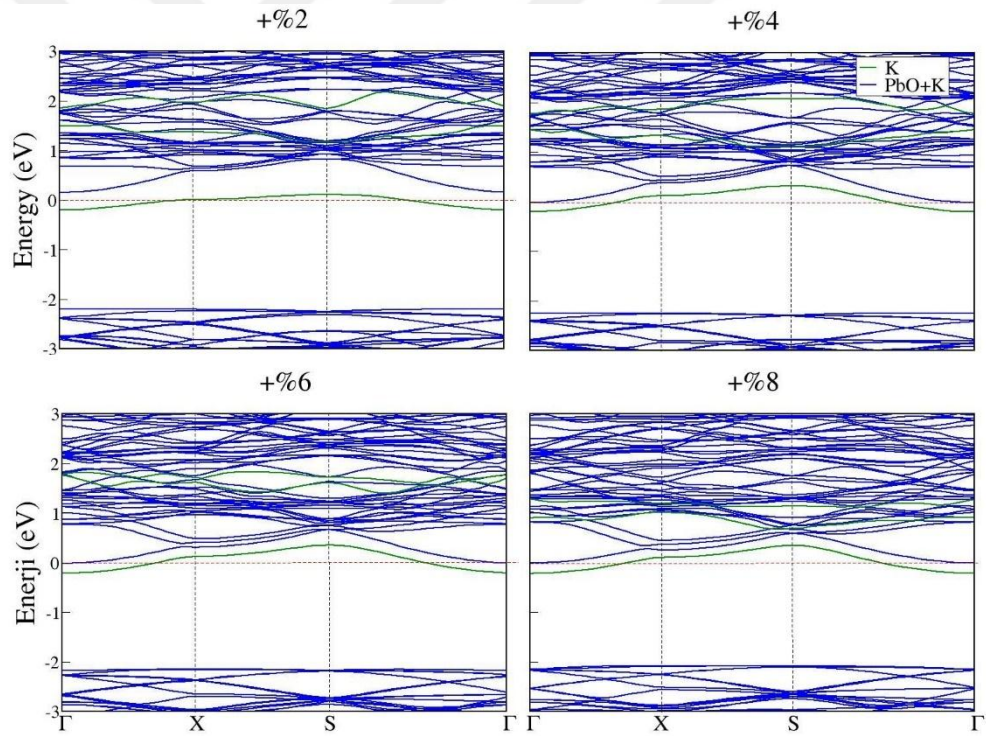
Çizelge 4.4 ve çizelge 4.5'te görüldüğü gibi tüm yapılarda sıkıştırma etkisindeyken gerinme parametresi arttıkça adsorpsiyon enerjilerinin azalmaktayken, çekme etkisindeyken ise gerinme parametreleri arttıkça adsorpsiyon enerjilerinin de artmaktadır.

Ayrıca alkali adatomların adsorplanması ile oluşan ve metalik özelliğe sahip olan yapılar (PbO+K, PbO+Li ve PbO+Na) çekme ve sıkıştırma gerinmesi etkisinde de metalik özelliklerini muhafaza etmişlerdir. Toprak alkali adatomların adsorplanması sonucu oluşan ve tek metalik özellik gösteren PbO+Be yapısı ise +%8gerinme etkisinde 0.58 eV bant aralığına sahipken, +%2, +%4 ve +%6 gerinme etkisinde metalik özelliğini muhafaza etmiştir. Ayrıca, -%2, -%4 ve -%6 gerinme etkisinde küçük bant aralıkları ile yarıiletken özellik göstermiştir.

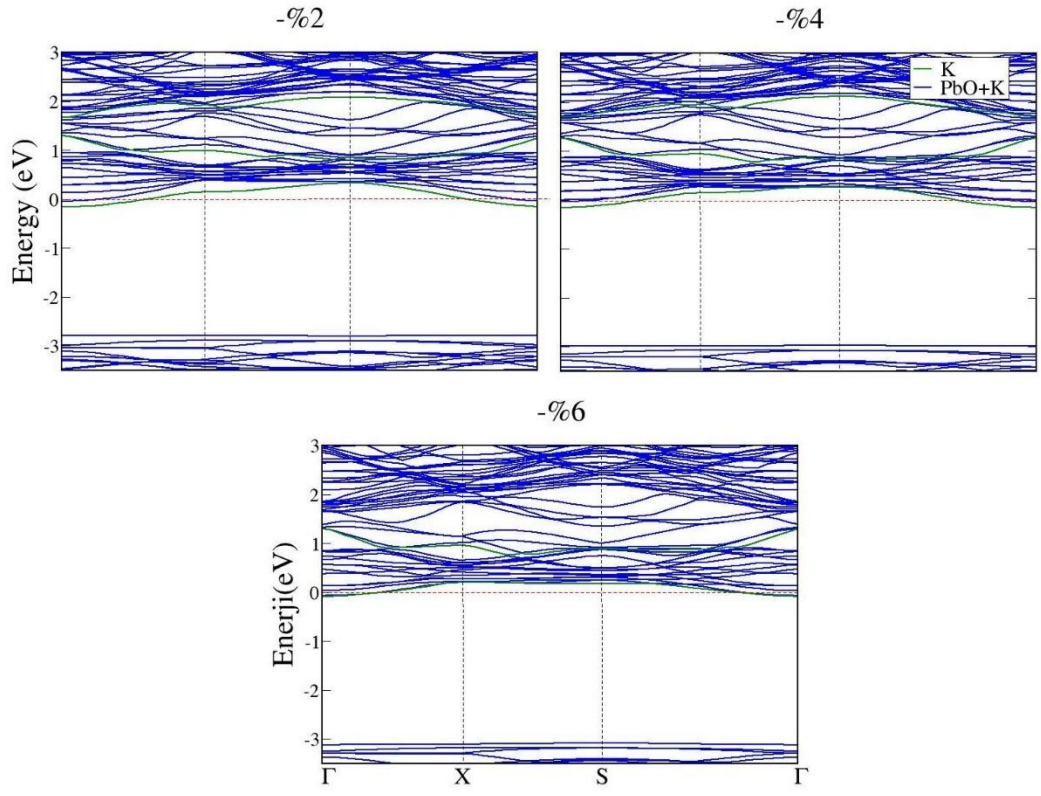
Gerinme etkisi yokken yarıiletken özellik gösteren PbO+Ca yapısı çekme ve sıkıştırma etkisinde metalik özellik göstermiştir.

PbO+Mg yapısının bant aralığı, gerinme etkisindeyken azalmış olmasına karşın yarıiletken özelliğini muhafaza etmiştir. **Çizelge 4.5**'te bu yapıların bant aralıkları verilmiştir.

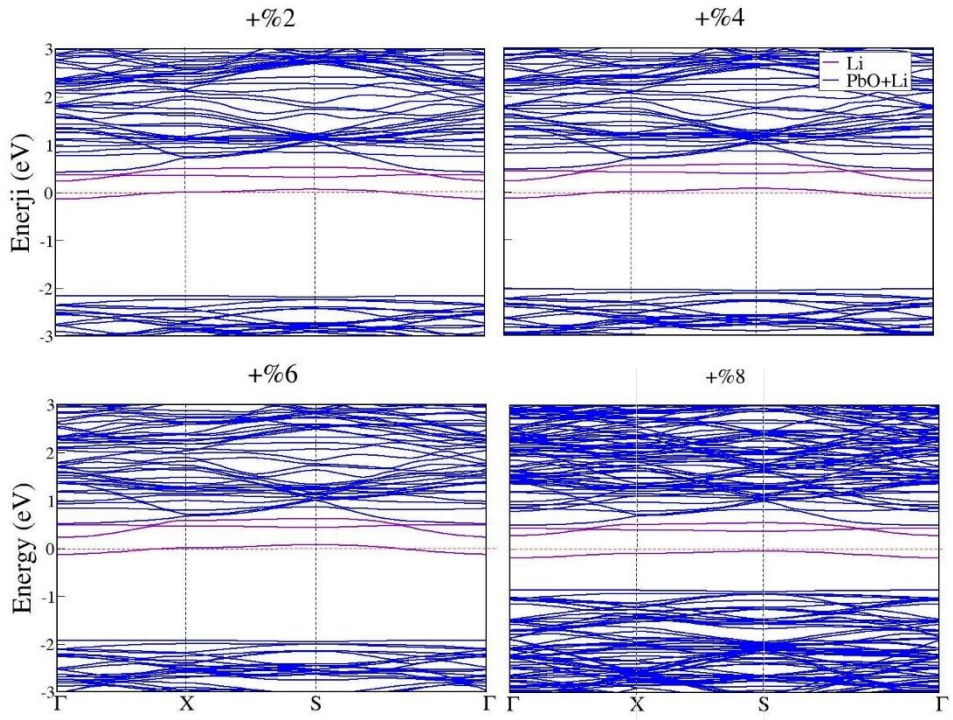
İlk olarak, adsorplanmış PbO yapılarına $\pm\%2$, $\pm\%4$, $\pm\%6$ ve $+\%8$ çekme ve sıkıştırma gerinmesi uygulanarak her bir yapı optimize edilmiştir. Gerinme parametresi $\%8$ 'in üzerine çıktığında yapıda bozulmalar meydana gelmiştir. Optimize hesapları sonrasında her bir yapı elektronik bant yapısı PBO metodu kullanılarak incelenmiştir. **Şekil 4.12** - **şekil 4.17** arasında alkali adatomlar ile adsorplanmış yapıların, **şekil 4.18** - **şekil 4.26** ise Toprak alkali adatomlar ile adsorplanmış yapıların $\pm\%2$, $\pm\%4$, $\pm\%6$ ve $+\%8$ gerinme etkisindeyken hesaplanan bant eğrileri verilmiştir.



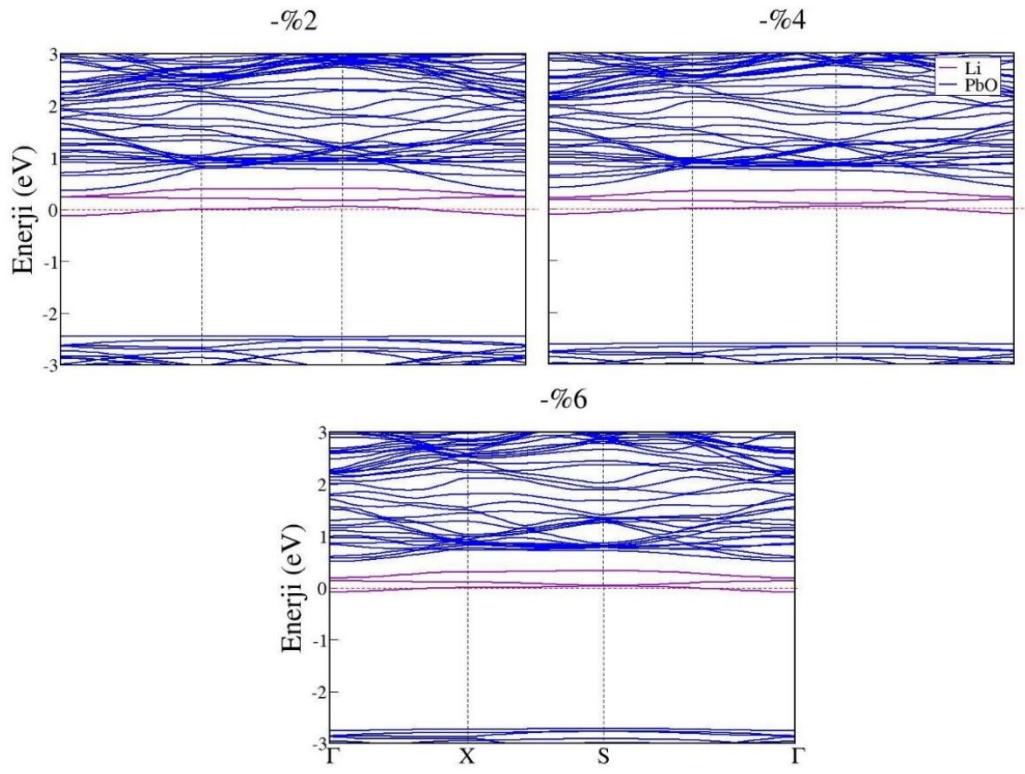
Şekil 4.12 PbO+K yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



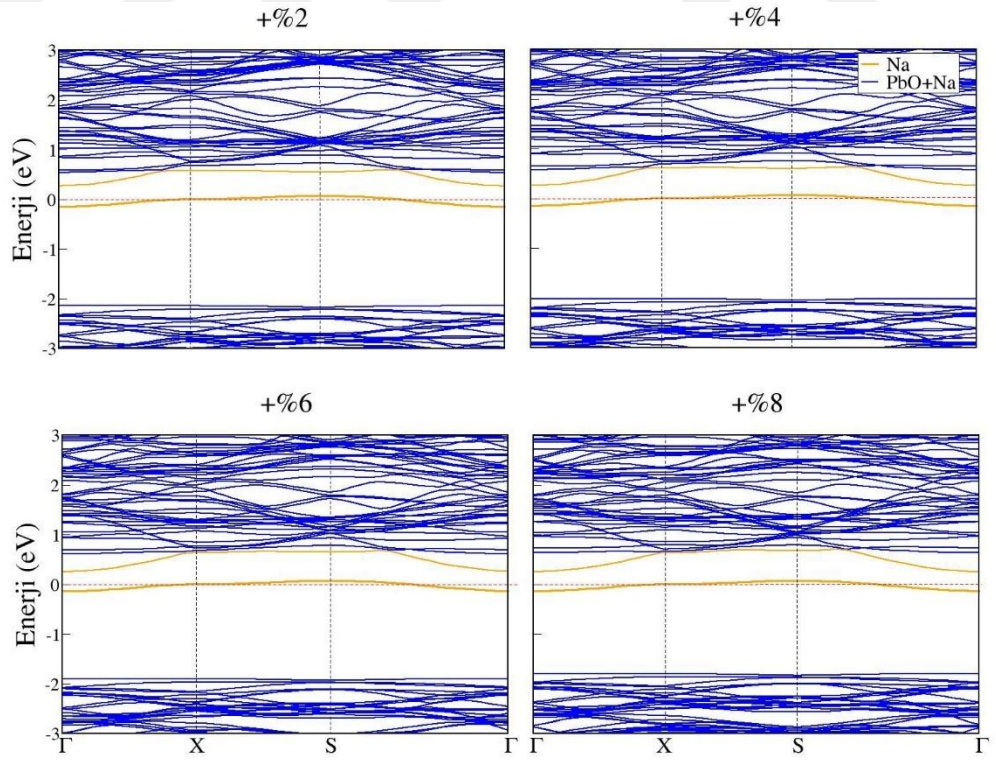
Şekil 4.13 PbO+K yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



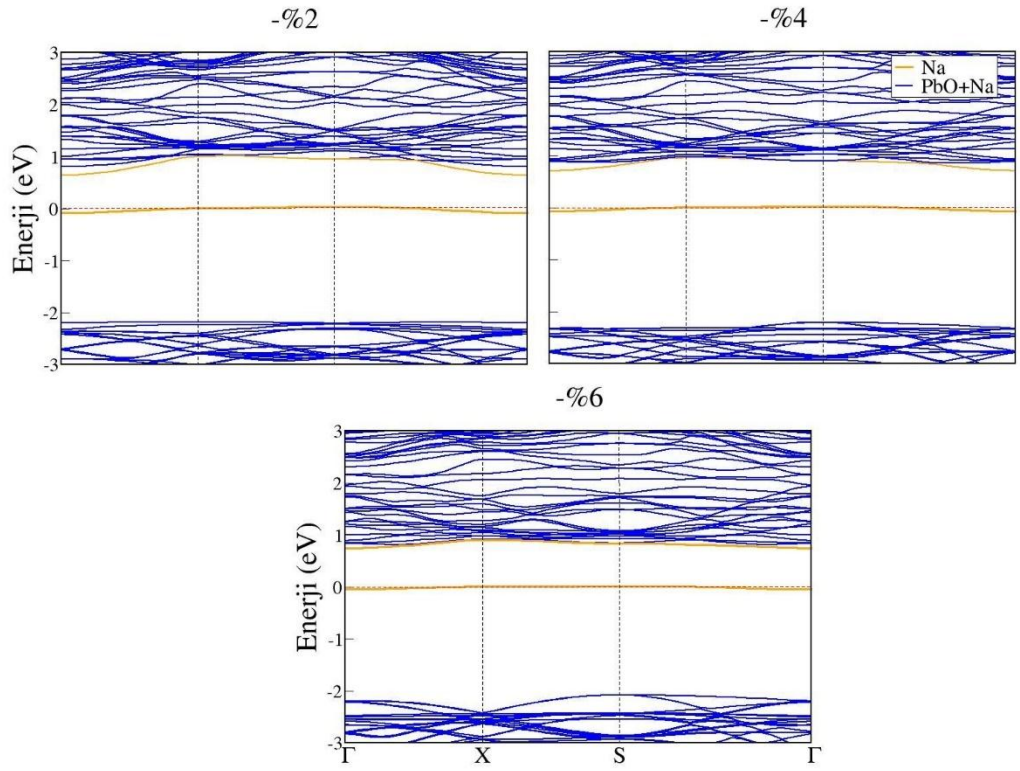
Şekil 4.14 PbO+Li yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



Şekil 4.15 PbO+Li yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri

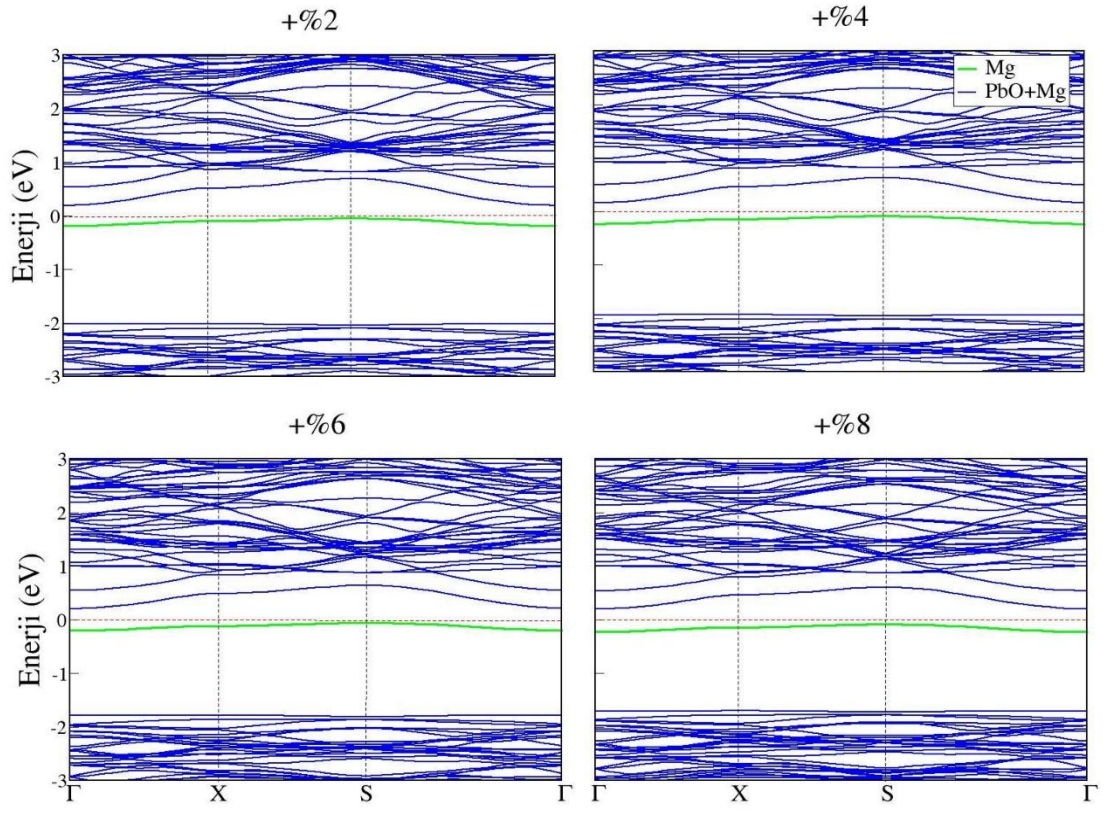


Şekil 4.16 PbO+Na yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri

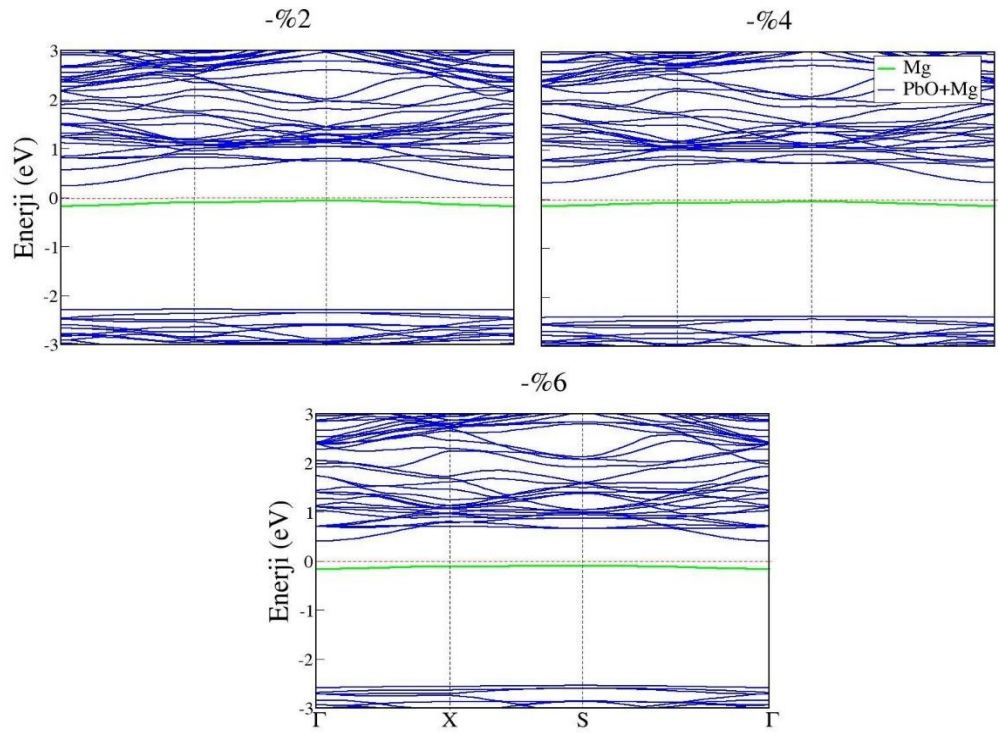


Şekil 4.17 PbO+Na yapısının sıkıştırma etkisindeki bant eğrileri

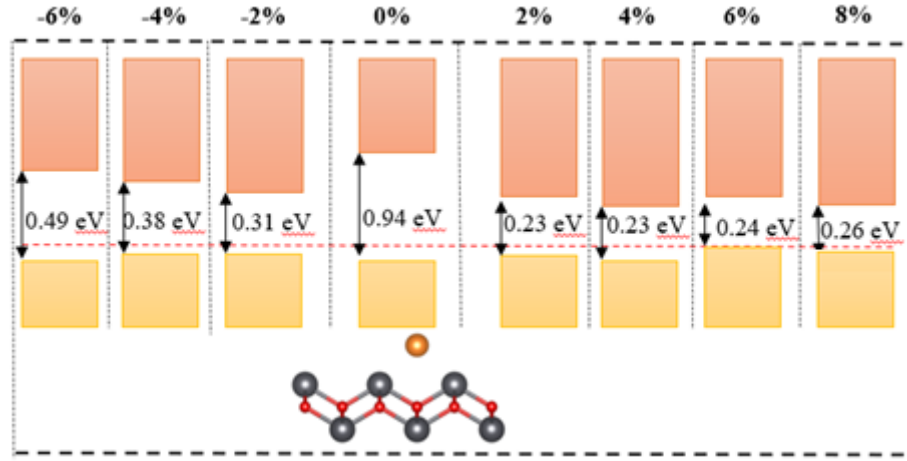
Grafiklerde görüldüğü gibi alkali adatomlarda çekme gerinmesi altında iletim bandı Fermi enerji seviyesinden uzaklaşırken, sıkıştırma gerinmesi altında ise iletim bandı Fermi enerji seviyesine yaklaşmaktadır. Sonuç olarak, alkali adatomlar ile adsorplanmış yapılar çekme ve sıkıştırma etkisindeyken metalik özellik sergilemeye devam etmiştir.



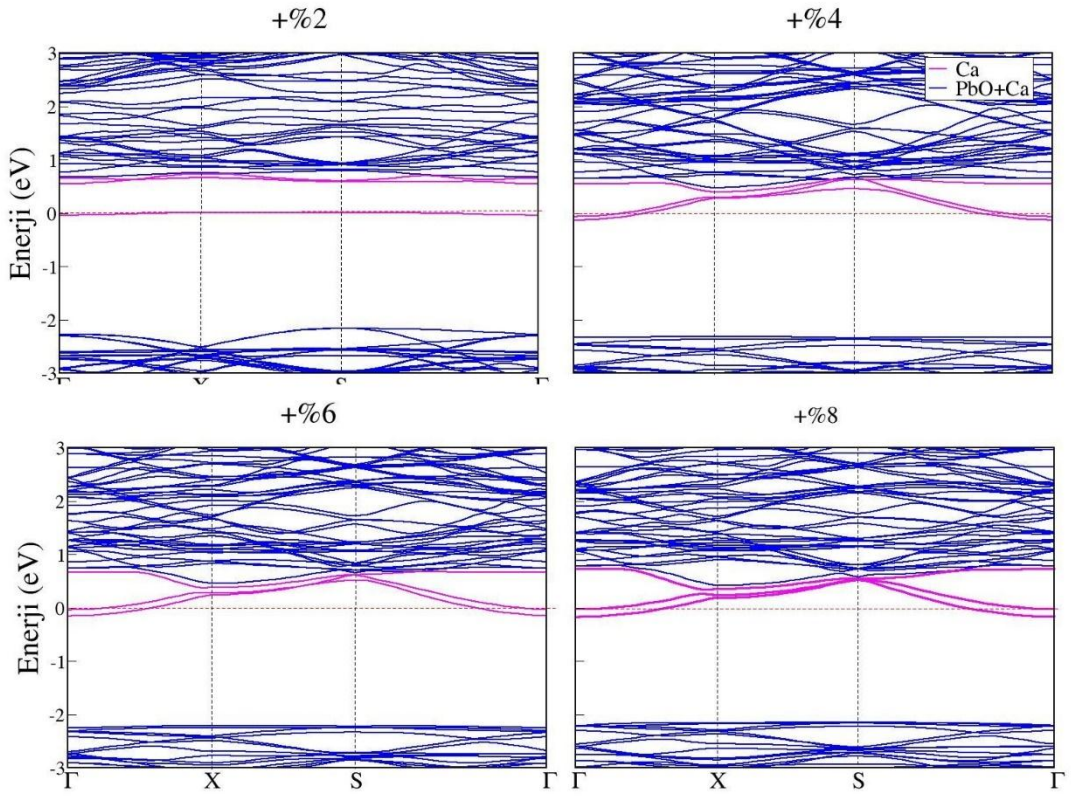
Şekil 4.18 PbO+Mg yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



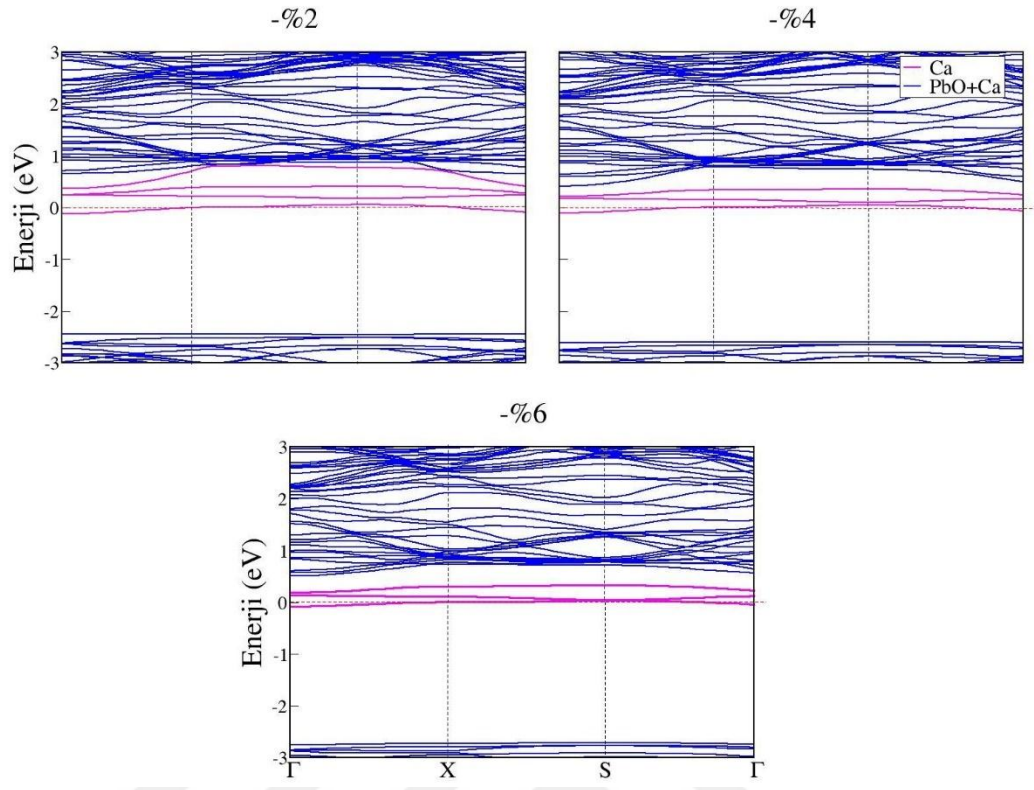
Şekil 4.19 PbO+Mg yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



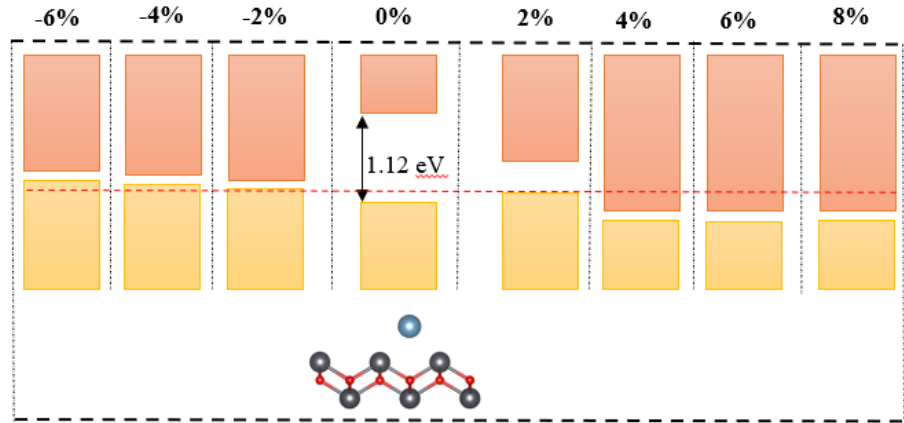
Şekil 4.20 PbO+Mg yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki



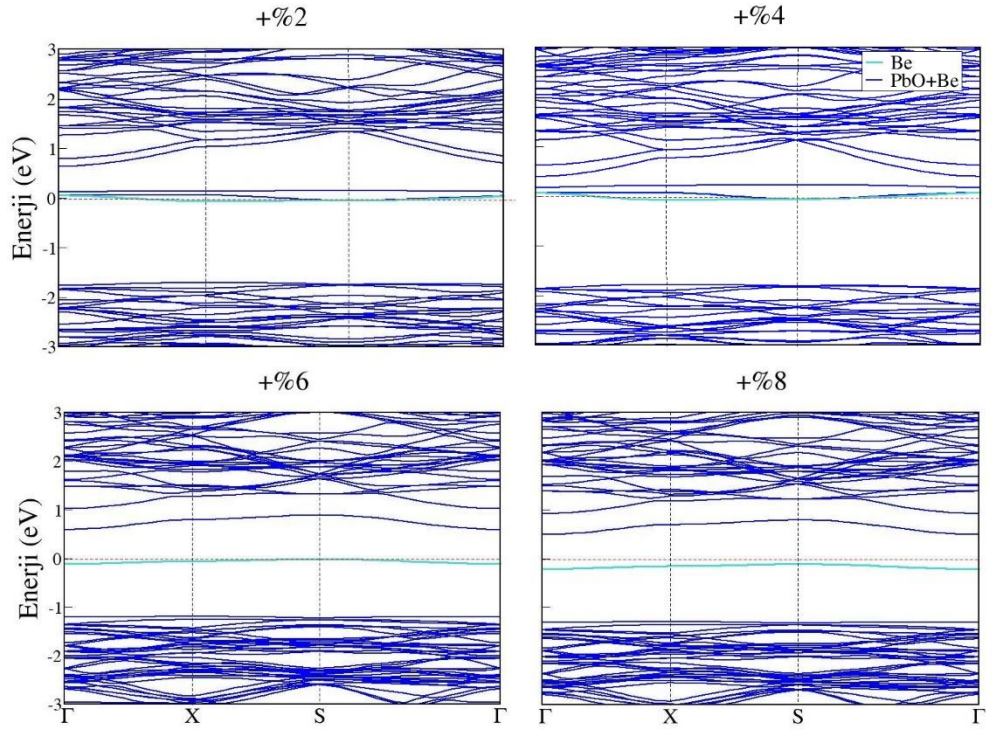
Şekil 4.21 PbO+Ca yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



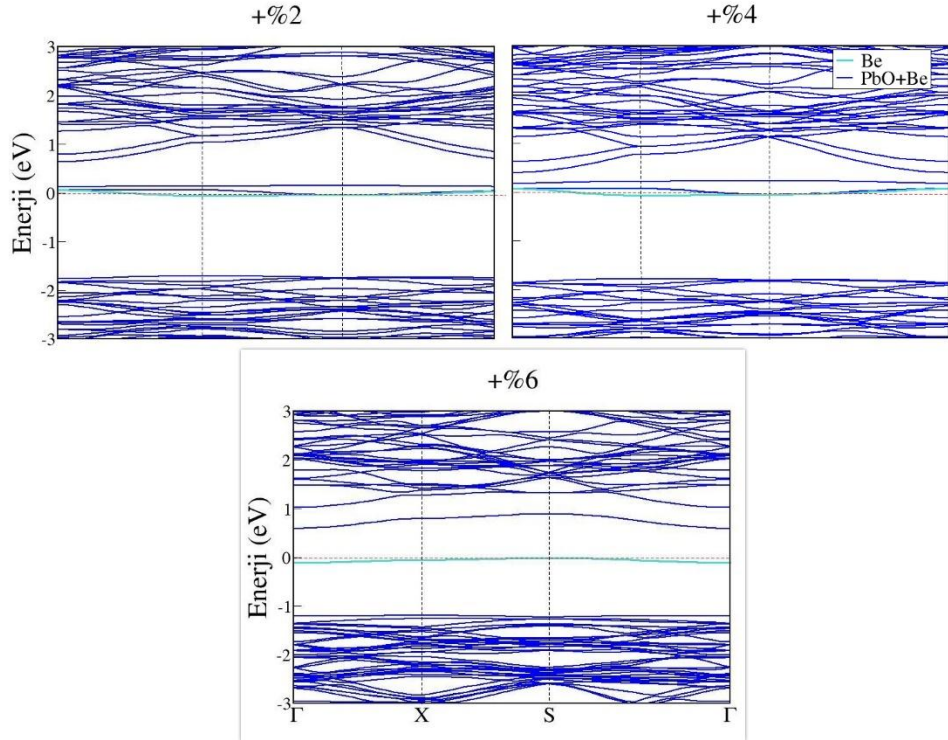
Şekil 4.22 PbO+Ca yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



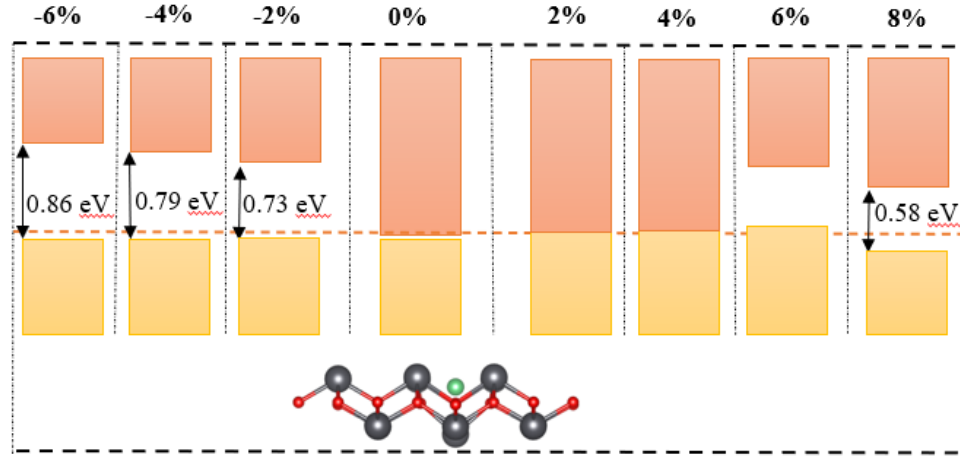
Şekil 4.23 PbO+Ca yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki değişimi



Şekil 4.24 PbO+Be yapısının çekme gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



Şekil 4.25 PbO+Be yapısının sıkıştırma gerinmesi etkisindeki bant eğrileri



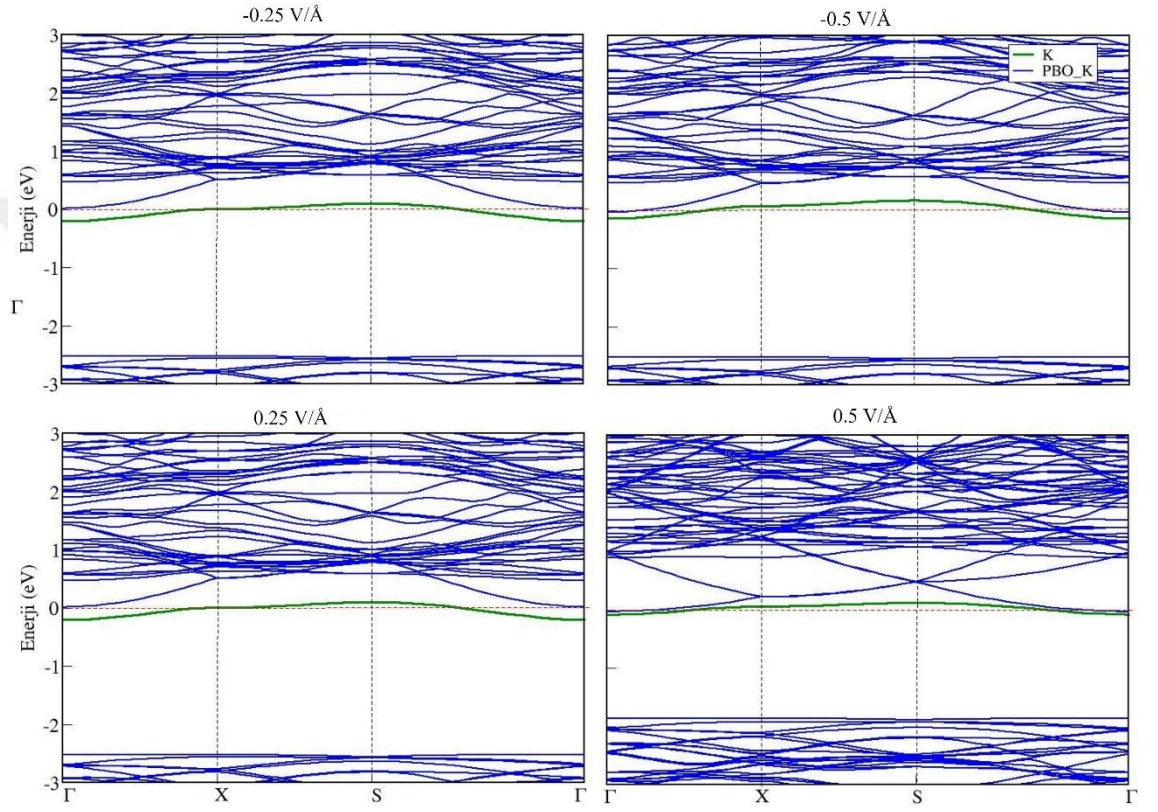
Şekil 4.26 PbO+Be yapısının gerinme etkisiyle bant aralığındaki değişimi

Şekil 4.20 ve şekil 4.23'te görüldüğü gibi Mg ve Ca toprak alkali adatomları ile adsorplanarak oluşturulmuş yarıiletken özellik gösteren yapıların iletim bantları çekme ve sıkıştırma etkisi altındayken Fermi enerjisi seviyesine yaklaşmaktadır. Buna bağlı olarak PbO+Mg yapısının bant aralığı azalırken yarıiletkenlik özelliğini korur. PbO+Ca yapısı ise gerinme etkisinde metalik özellik göstermeye başlar. Be adatomu ile adsorplanmış PbO+Be yapısı ise Mg ve Ca adatomları ile adsorplanmış yapıların aksine, Şekil 4.26'da görüldüğü gibi iletim bantları Fermi enerji seviyesinden uzaklaşarak yarıiletken özellik sergilemeye başlar. Yapılan bant hesapları sonrasında, sıkıştırma gerinmesi etkisinde olan PbO+Be yapısında gerinme katsayısı arttıkça bant aralığının da arttığı ortaya çıkmıştır. Çekme gerinmesi etkisinde %6 gerinme katsayısının uygulanmasıyla iletim ve valans bant aralığı açılmaya başladığı gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak çekme gerinmesi etkisinde yalnızca %8 gerinme uygulanan PbO+Be yapısı yarıiletken özellik göstermeye başlar.

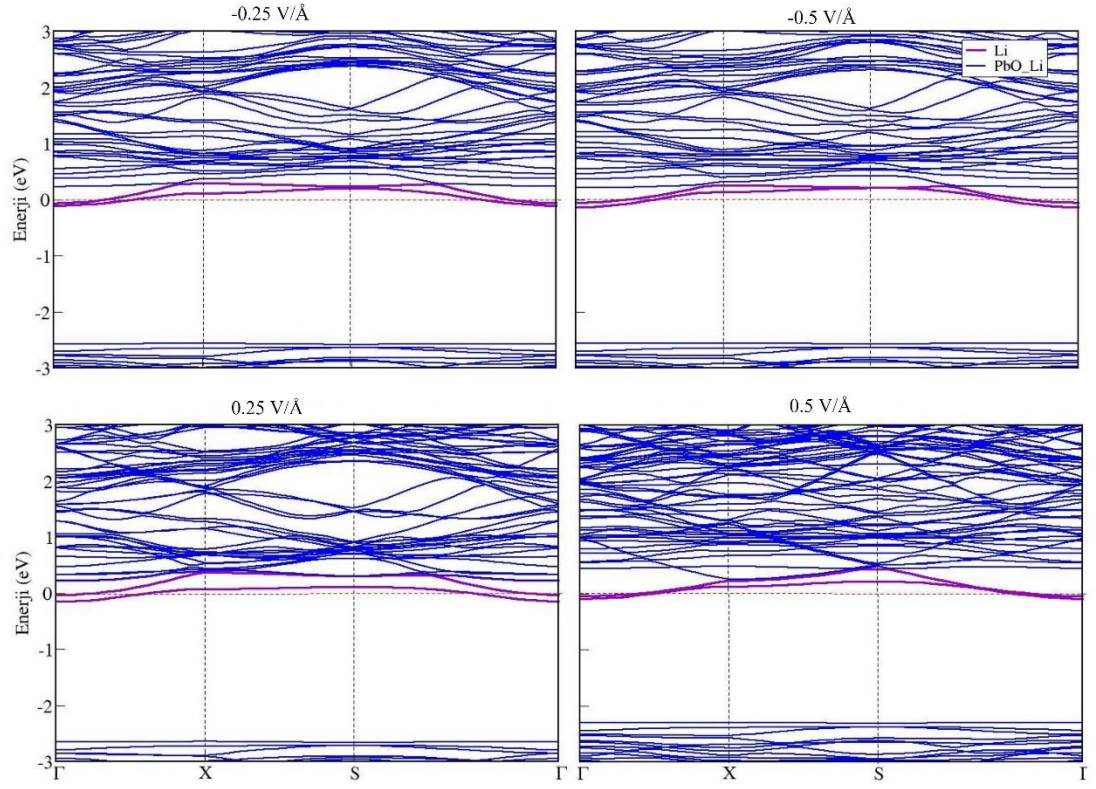
4.2.3 Adsorplanmış PbO yapılarının elektrik alan etkisi altındaki yapısal ve elektronik özellikleri

İki boyutlu Pb üzerine harici elektrik alan uygulamak, elektronik özelliklerin modüle edilmesinde ve dolayısıyla uygulama aralığının çeşitlendirilmesinde etkili bir rol oynar (Xing vd. 2018). Bu tez çalışmasında alkali ve toprak alkali adatomlar ile adsorplanmış iki boyutlu PbO yapılar üzerine uygulanan elektrik alanın etkileri araştırılmıştır.

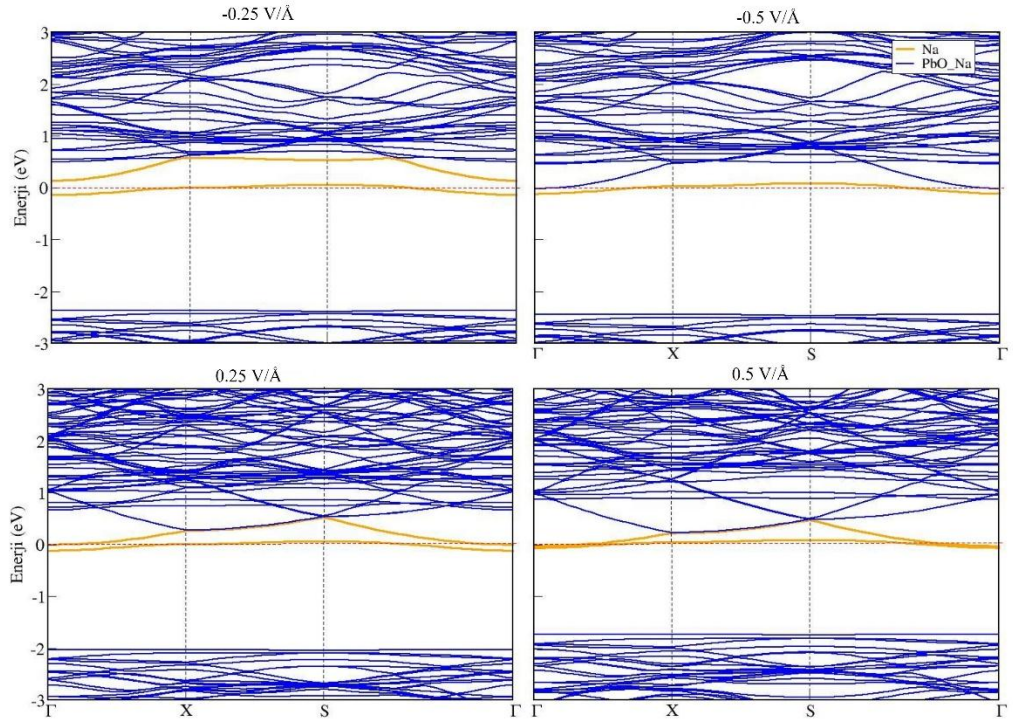
Elektrik alanı, $0.25 \text{ V/\AA}$ 'lik bir aralıkla adsorplanmış iki boyutlu PbO katmanların düzlemine dik olarak -0.5 ila $0.5 \text{ V/\AA}$ arasında uygulandı. Elektrik alan altındaki yapıların elektronik bant grafikleri incelendi ve elektrik alanın olmadığı durumlarda elde edilen bant grafikleri ile karşılaştırıldı. **Şekil 4.27-şekil 4.29**'da alkali adatomlar ile adsorplanmış yapıların elektrik alan etkisinde elde edilen bant grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.27 PbO+K yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri

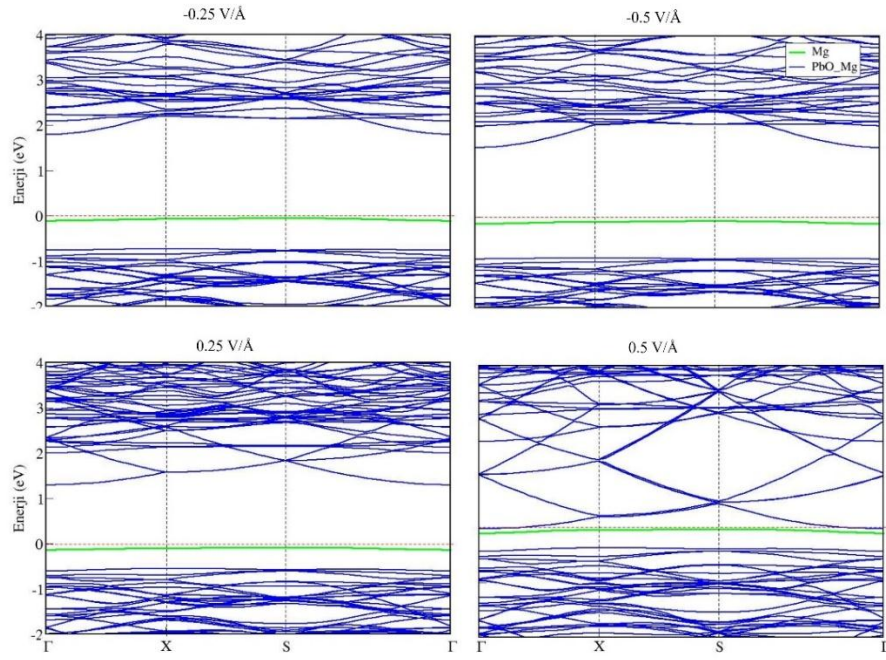


Şekil 4.28 PbO+Li yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri

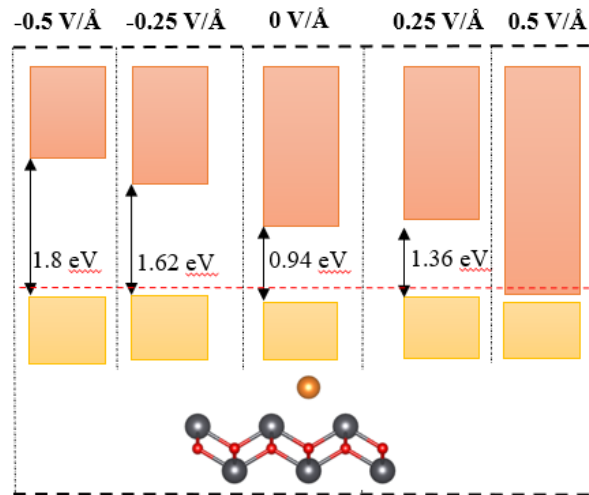


Şekil 4.29 PbO+Na yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri

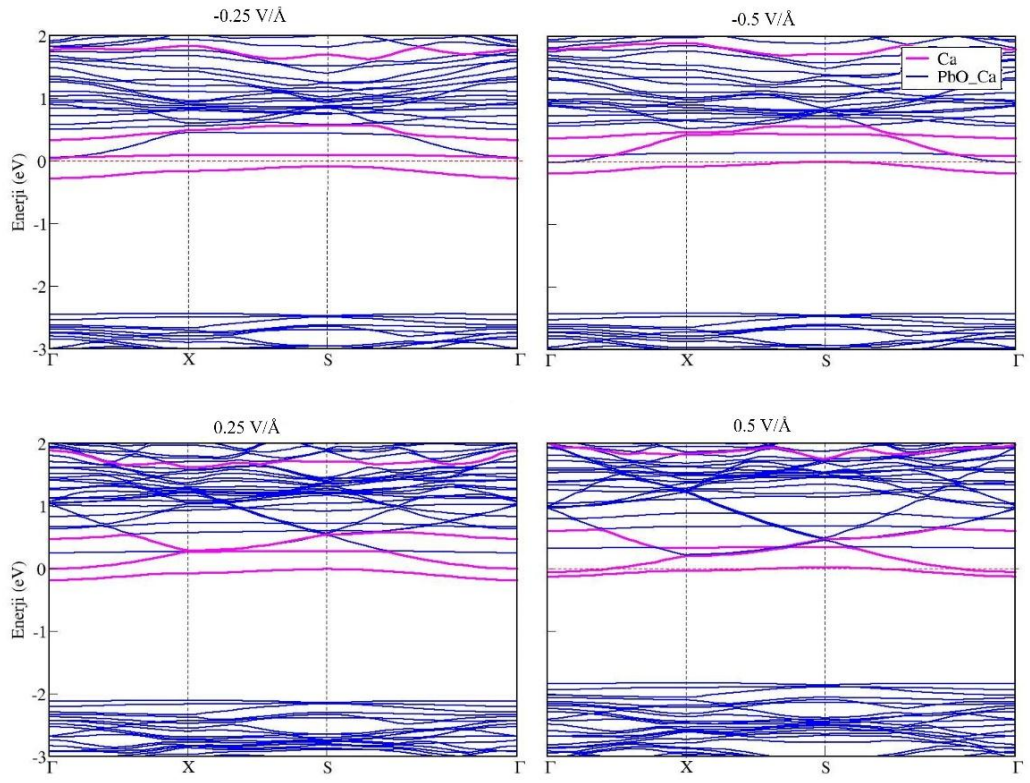
Şekil-4.27, şekil 4.28 ve şekil 4.29’da görüldüğü gibi $\pm 0.5 \text{ V/\AA}$ ve $\pm 0.25 \text{ V/\AA}$ elektrik alan etkisinde olan PbO+K, PbO+Li ve PbO+Na yapılarında iletim bantları Fermi enerjisi seviyesine yaklaşmıştır. Elektrik alan etkisi yokken metalik özelliğe sahip olan alkali adatomlar ile adsorplanmış PbO yapıları elektrik alan etkisinde metalik özelliklerini muhafaza etmişlerdir. Şekil 4.30-şekil 4.35’da alkali adatomlar ile adsorplanmış yapıların elektrik alan etkisinde elde edilen bant grafikleri gösterilmektedir.



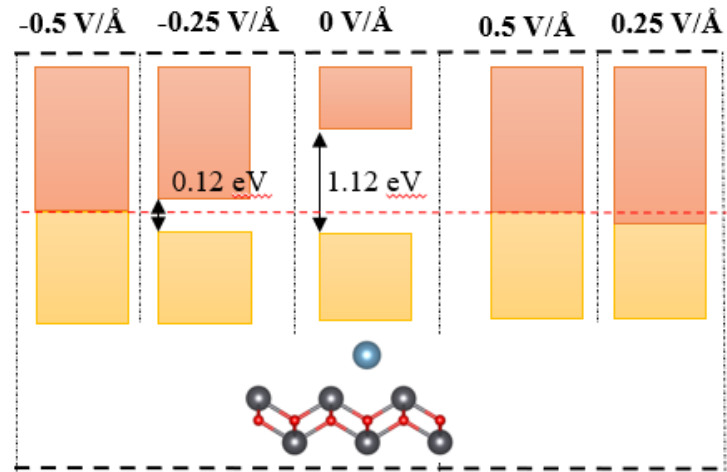
Şekil 4.30 PbO+Mg yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri



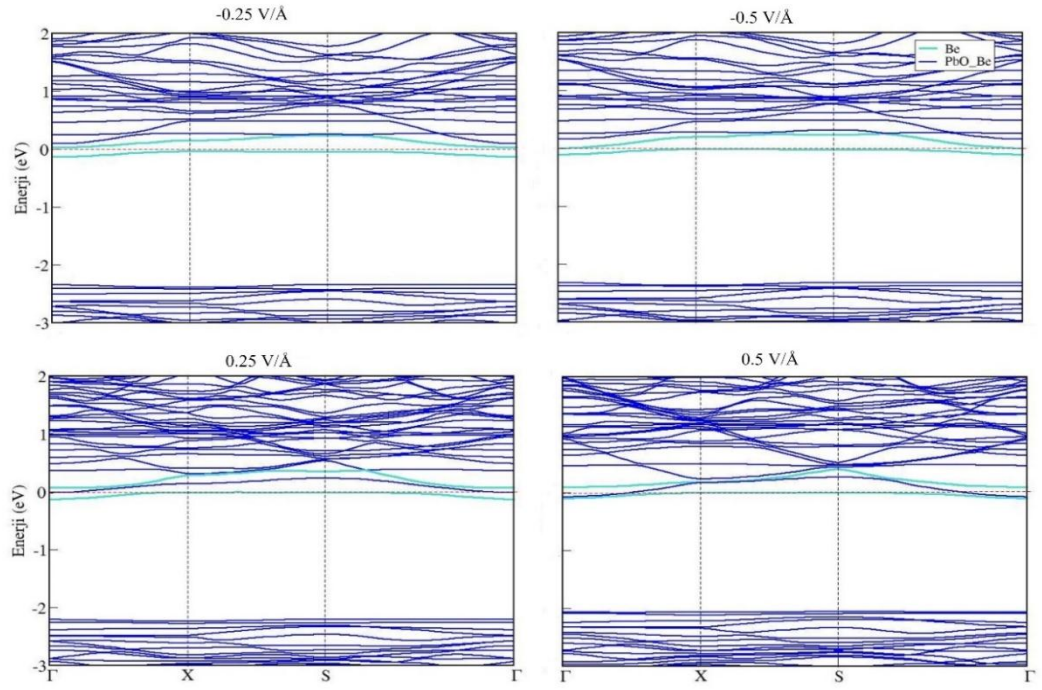
Şekil 4.31 PbO+Mg yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi



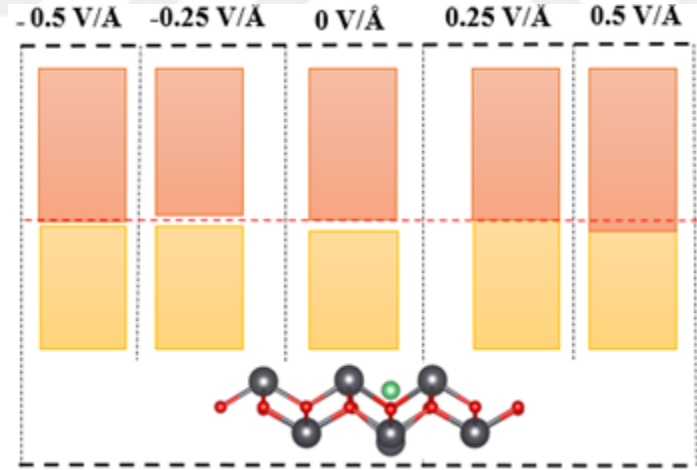
Şekil 4.32 PbO+Ca yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri



Şekil 4.33 PbO+Ca yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi



Şekil 4.34 PbO+Be yapısının elektrik alan etkisinde elde edilen elektronik bant grafikleri



Şekil 4.35 PbO+Be yapısının elektrik alan etkisiyle bant aralığındaki değişimi

Şekil 4.30, şekil 4.32 ve şekil 4.34'te görüldüğü gibi elektrik alan değeri arttıkça PbO+Mg, PbO+Ca ve PbO+Be yapılarında iletin bantları Fermi enerji seviyesine yaklaşmıştır. Toprak alkali atomların adsorplanması ile oluşturulmuş yapılar, elektrik alan etkisindeyken metalik özellik sergiledikleri tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma iki boyutlu tek katmanlı PbO yapısının elektronik özelliklerinin, alkali ve toprak alkali adatomların adsorpsiyonu ile değiştirilebilir olduğunu ortaya çıkarmıştır. Literatür ile karşılaştırıldığında, söz konusu adatomlar grafen (Chan vd. 2008), germanen (Pang vd. 2014) ve stanen (Kadioğlu vd. 2016) yapılarına göre daha zayıf bağlar ile kurşun monoksit yapısına tutundukları tespit edilmiştir. Yapılan optimizasyon hesaplarına göre her adatomun aynı bölgeye tutunmadığı tespit edilmiştir. K ve Be adatomlarının kurşun atomu üzerine, Li, Na, Mg ve Ca adatomlarının ise boşluk (hollow) bölgesinde konumlandıkları tespit edilmiştir. Adsorpsiyon enerjisi arttıkça adatomun komşu Pb atomu ile yaptığı bağ uzunluğu azalmıştır.

Optimizasyon hesapları sonrasında elektronik bant yapısı PBE metodu ile incelenmiştir. Buna bağlı olarak saf PbO yapısının 2.56 eV olan bant aralığı, adatomların eklenmesi ile azaldığı görülmüştür. Adsorplanmış PbO yapılarının elektronik bant yapıları incelendiğinde, adatomların tek katmanlı kurşun monoksit yapı üzerinde önemli elektronik etkilere sahip olduğu tespit edilmiştir. Alkali atomların PbO üzerine adsorpsiyonu, deliklerin yoğunluğuna göre elektronların yoğunluğunu artıran, PbO üzerinde bir tür *n*-tipi katkılama gibi davrandığı tespit edilmiştir. Yapılan Bader analizi sonrasında alkali metal atomlarından PbO yapısına doğru gerçekleşen yük aktarımı nedeniyle alkali metal atomları kurşun monoksit için donör gibi davrandığı ve bağ karakteri iyonik tipte olduğu tespit edilmiştir.

Toprak alkali adatomların etkisiyle iletim bandının Fermi enerjisine yaklaşma hareketi diğer adatomlara göre çok daha az olması sebebi ile bu adatomların adsorplanması ile oluşan PbO+Mg ve PbO+Ca yapıları saf PbO yapısında olduğu gibi yarıiletken özellik göstermektedir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında iletim bantlarının Fermi enerjisine yaklaşması sebebiyle bant aralıkları da küçülmüştür. Buna göre, PbO+Mg yapısı 0.94 eV S yüksek simetri noktasında direkt bant aralığına ile, PbO+Ca yapısı ise 1.12 eV indirekt bant aralığına ile yarıiletken özellik gösterir. Be adatomu ise, alkali adatomlarda olduğu gibi deliklerin yoğunluğuna göre elektronların yoğunluğunu artıran, PbO üzerinde bir tür *n*-tipi katkılama gibi davranır.

Adatomlar ve PbO yapısı arasında gerçekleşen yük aktarımını incelemek için yük yoğunluğu farkı hesabı yapılmıştır. Bu hesaplara göre alkali adatomlar arasında yük transferi en büyük olan adatomun Li adatomu olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi, Li atomunun alkali adatomlar arasında en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olmasıdır. Aynı şekilde; Be adatomu, toprak alkali adatomlar arasında en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması sebebiyle toprak alkali adatomlar arasında yük transferi en büyük olan adatom olduğu görülmüştür.

K, Li ve Na alkali adatomların iş fonksiyonları sırasıyla 2.02, 2.4 ve 2.44 eV; Mg, Ca ve Be toprak alkali adatomların iş fonksiyonları sırasıyla 4.0, 3.18 ve 2.36 eV olarak hesaplanmıştır. Düşük iş fonksiyonu, elektronları VBM'den CBM kenarlarına çıkarmak için daha az enerjiye ihtiyaç duyulacağı anlamına gelir; bu nedenle, daha fazla elektron transfer edilecektir. Buna bağlı olarak, iş fonksiyonu hesap sonuçlarına göre K, Li Na ve Be adatomları adsorblandıkları PbO yapısının bant özelliklerini daha belirgin olarak değiştirebilecekleri tespit edilmiştir.

Son olarak, adsorplanmış yapıların elektronik özelliklerinin modüle edilebilir olma durumunun öğrenilmesi açısından söz konusu yapıların elektronik özelliklerinin, gerinme ve elektrik alan etkisindeyken nasıl değiştiği incelenmiştir. Gerinme etkisi, $\pm\%2$, $\pm\%4$, $\pm\%6$, ve $\pm\%8$ gerinme katsayıları uygulanarak incelenmiştir. Metalik özellik gösteren PbO+K, PbO+Li ve PbO+Na yapılarının iletim bantlarının Fermi enerji seviyesine yaklaşmasının yanı sıra, gerinme etkisinde metalik olma özelliklerini muhafaza ettikleri tespit edilmiştir. Aynı şekilde, yarıiletken özellik sergileyen PbO+Mg yapısının bant aralığının daralmasına rağmen yarıiletken olma özelliğini muhafaza etmiştir. Bunun yanı sıra, yarıiletken özellik sergileyen bir diğer yapı olan PbO+Ca yapısının iletim bandı Fermi seviyesine kayarak tıpkı alkali adatomlar gibi metalik özellik sergilemeye başlamıştır. PbO+Be yapısı ise tüm yapılardan farklı olarak, sıkıştırma gerinmesi etkisinde küçük bant aralıkları ile yarıiletken karaktere sahipken, çekme gerinmesi etkisi altında metalik olma özelliğini muhafaza ettiği gözlemlenmiştir.

Gerinme etkisinin yanı sıra, elektrik alan etkisi de incelenerek benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yarıiletken özelliğe sahip olan PbO+Mg yapısı dışındaki tüm yapıların metalik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, alkali ve toprak alkali metallerin iki boyutlu tek katmanlı PbO yapısına adsorplanması ile saf PbO yapısının elektronik özelliklerinin değiştirilebilir olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, adsorplama işlemi ile oluşturulan yapıların gerinme ve elektrik alan etkisindeki özellikleri de incelenmiş olup, toprak alkali adatomlar ile oluşturulan PbO+Mg, PbO+Ca ve PbO+Be yapılarının elektronik özelliklerinin büyük ölçüde değiştirilebilir olduğu tespit edilmiştir. Ayarlanabilir bant aralığı, nano ölçekli cihaz uygulamaları için umut verici bir özelliktir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların uygulamalı çalışmalar için faydalı olacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
- Bhimanapati, G. R., Lin, Z., Meunier, V., Jung, Y., Cha, J., Das, S., & Robinson, J. A. (2015). Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 9(12), 11509-11539.
- Bonzel, H. P. (1988). Alkali-metal-affected adsorption of molecules on metal surfaces. *Surface Science Reports*, 8(2), 43-125.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., & Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804.
- Chan, K. T., Neaton, J. B., & Cohen, M. L. (2008). First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. *Physical Review B*, 77(23), 235430.
- Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7), 566.
- Das, S., Shi, G., Sanders, N., & Kioupakis, E. (2018). Electronic and optical properties of two-dimensional α -PbO from first principles. *Chemistry of Materials*, 30(20), 7124-7129.
- Derivaz, M., Dentel, D., Stephan, R., Hanf, M. C., Mehdaoui, A., Sonnet, P., & Pirri, C. (2015). Continuous germanene layer on Al (111). *Nano letters*, 15(4), 2510-2516.
- Devreese, J. and Camp. P.V.1985. *Electronic Structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter*. Plenum Pres, 430s, New York.
- Dikici, M. 2013. *Katıhal Fizği*. Seçkin Yayınevi, 456-283, Ankara.
- Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (1981). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30(2), 139-326.
- Droessler, L. M., Assender, H. E., & Watt, A. A. (2012). Thermally deposited lead oxides for thin film photovoltaics. *Materials Letters*, 71, 51-53.
- Du, J., Yu, H., Liu, B., Hong, M., Liao, Q., Zhang, Z., & Zhang, Y. (2021). Strain engineering in 2D material- based flexible optoelectronics. *Small Methods*, 5(1), 2000919.
- Durajski, A. P., Skoczylas, K. M., & Szcześniak, R. (2019). Superconductivity in bilayer graphene intercalated with alkali and alkaline earth metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(11), 5925-5931.

- Galashev, A. Y., & Vorob'ev, A. S. (2021). First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 378, 138143.
- Glavin, N. R., Rao, R., Varshney, V., Bianco, E., Apte, A., Roy, A., ... & Ajayan, P. M. (2020). Emerging applications of elemental 2D materials. *Advanced Materials*, 32(7), 1904302.
- Goudarzi, M., Parhizgar, S. S., & Beheshtian, J. (2019). Electronic and optical properties of vacancy and B, N, O and F doped graphene: YFT study. *Opto-Electronics Review*, 27(2), 130-136.
- Gökçe, A. G., & Ersan, F. (2017). Adsorption of alkali and alkaline earth metal atoms and dimers on monolayer germanium carbide. *Philosophical Magazine*, 97(3), 155-167.
- Guo, Z., Chen, S., Wang, Z., Yang, Z., Liu, F., Xu, Y., ... & Yu, X. F. (2017). Metal-ion-modified black phosphorus with enhanced stability and transistor performance. *Advanced Materials*, 29(42), 1703811.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- Henkelman, G., Arnaldsson, A., & Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), 354-360.
- Hoat, D. M., Amirian, S., Alborznia, H., Laref, A., Reshak, A. H., & Naseri, M. (2021). Strain effect on the electronic and optical properties of 2D Tetrahexcarbon: a YFT-based study. *Indian Journal of Physics*, 95(11), 2365-2373.
- Hölzl, J., & Schulte, F. K. (1979). Work function of metals. *Solid surface physics*, 1-150.
- Hussain, T., Hankel, M., & Searles, D. J. (2017). Graphenylene monolayers doped with alkali or alkaline earth metals: promising materials for clean energy storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(27), 14393-14400.
- Kadioglu, Y., Ersan, F., Gökoğlu, G., Aktürk, O. Ü., & Aktürk, E. (2016). Adsorption of alkali and alkaline-earth metal atoms on stanene: A first-principles study. *Materials Chemistry and Physics*, 180, 326-331.
- Kittel, C. 1990. *Katıhal Fiziğine Giriş*. Güven Yayın, 434s, İstanbul.
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.

- Kumar, P., Liu, J., Ranjan, P., Hu, Y., Yamijala, S. S., Pati, S. K., ... & Cheng, G. J. (2018). Alpha lead oxide (α -PbO): a new 2D material with visible light sensitivity. *Small*, 14(12), 1703346.
- Kurniawan, Y., Muhammady, S., Widita, R., & Darma, Y. (2019). Optical properties and plasmonic states in two-dimensional alpha lead oxide systems: a density-functional study. *Materials Research Express*, 6(5), 055908.
- Langreth, D. C., & Mehl, M. J. (1981). Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional. *Physical Review Letters*, 47(6), 446.
- Lamoen, D., & Persson, B. N. J. (1998). Adsorption of potassium and oxygen on graphite: A theoretical study. *The Journal of chemical physics*, 108(8), 3332-3341.
- Li, W., Zhang, G., & Zhang, Y. W. (2014). Electronic properties of edge-hydrogenated phosphorene nanoribbons: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(38), 22368-22372.
- Lin, C. L., Arafune, R., Kawahara, K., Kanno, M., Tsukahara, N., Minamitani, E., ... & Takagi, N. (2013). Substrate-induced symmetry breaking in silicene. *Physical review letters*, 110(7), 076801.
- Mao, D., Wang, Y., Ma, C., Han, L., Jiang, B., Gan, X., ... & Zhao, J. (2015). WS₂ mode-locked ultrafast fiber laser. *Scientific reports*, 5(1), 1-7.
- Masihi, A., Naseri, M., & Fatahi, N. (2019). A first-principles study of the electronic and optical properties of monolayer α -PbO. *Chemical Physics Letters*, 721, 27-32.
- Miró, P., Audiffred, M., & Heine, T. (2014). An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 43(18), 6537-6554.
- Mogulkoc, Y., Modarresi, M., Mogulkoc, A., & Alkan, B. (2018). Electronic and optical properties of boron phosphide/blue phosphorus heterostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(17), 12053-12060.
- Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, 41(3), 653-658.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Muhammady, S., Noor, F. A., Widita, R., & Darma, Y. (2020). Ferromagnetism and structural deformation in monolayer alpha lead oxide induced by N and F doping: New insights from first principles. *International Journal of Quantum Chemistry*, 120(16), e26268.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I., ... & Firsov, A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac Fermions in graphene. *nature*, 438(7065), 197-200.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Pang, Q., Zhang, C. L., Li, L., Fu, Z. Q., Wei, X. M., & Song, Y. L. (2014). Adsorption of alkali metal atoms on germanene: A first-principles study. *Applied surface science*, 314, 15-20.
- Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822.
- Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- Powell, M. J. D. (1977). Restart procedures for the conjugate gradient method. *Mathematical programming*, 12(1), 241-254.
- Radisavljevic, B., & Kis, A. (2013). Reply to 'Measurement of mobility in dual-gated MoS₂ transistors'. *Nature nanotechnology*, 8(3), 147-148.,
- Ren, X., Li, Z., Huang, Z., Sang, D., Qiao, H., Qi, X., ... & Zhang, H. (2017). Environmentally robust black phosphorus nanosheets in solution: application for self- powered photodetector. *Advanced Functional Materials*, 27(18), 1606834.
- Semeniuk, O., Grynko, O., Juska, G., & Reznik, A. (2017). Amorphous lead oxide (a-PbO): suppression of signal lag via engineering of the layer structure. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.
- Sun, Z., Hasan, T., Torrisi, F., Popa, D., Privitera, G., Wang, F., ... & Ferrari, A. C. (2010). Graphene mode-locked ultrafast laser. *ACS nano*, 4(2), 803-810.
- Tao, L., Cinquanta, E., Chiappe, D., Grazianetti, C., Fanciulli, M., Dubey, M., ... & Akinwande, D. (2015). Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature nanotechnology*, 10(3), 227-231.
- Tian, H., Tice, J., Fei, R., Tran, V., Yan, X., Yang, L., & Wang, H. (2016). Low-symmetry two-dimensional materials for electronic and photonic applications. *Nano Today*, 11(6), 763-777.
- Tsoeu, S. E., Opoku, F., & Govender, P. P. (2020). Tuning the electronic, optical and structural properties of GaS/C₂N van der Waals heterostructure for photovoltaic application: first-principle calculations. *SN Applied Sciences*, 2(3), 1-11.

- Vi, V. T., Hieu, N. N., Hoi, B. D., Binh, N. T., & Vu, T. V. (2020). Modulation of electronic and optical properties of GaTe monolayer by biaxial strain and electric field. *Superlattices and Microstructures*, 140, 106435.
- Von V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. (Eingegangen am 21. Februar 1930.)
- Wan, P., Wen, X., Sun, C., Chandran, B. K., Zhang, H., Sun, X., & Chen, X. (2015). Flexible transparent films based on nanocomposite networks of polyaniline and carbon nanotubes for high- performance gas sensing. *Small*, 11(40), 5409-5415.
- Wang, H., Luo, W., Tian, Z., & Ouyang, C. (2019). First principles study of alkali and alkaline earth metal ions adsorption and diffusion on penta-graphene. *Solid State Ionics*, 342, 115062.
- Xu, S., Yan, Z., Jang, K. I., Huang, W., Fu, H., Kim, J., ... & Rogers, J. A. (2015). Assembly of micro/nanomaterials into complex, three-dimensional architectures by compressive buckling. *Science*, 347(6218), 154-159.
- Young, A. F., & Kim, P. (2009). Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, 5(3), 222-226.
- Youngblood, N., Chen, C., Koester, S. J., & Li, M. (2015). Waveguide-integrated black phosphorus photodetector with high responsivity and low dark current. *Nature Photonics*, 9(4), 247-252.
- Yuhara, J., Fujii, Y., Nishino, K., Isobe, N., Nakatake, M., Xian, L., ... & Le Lay, G. (2018). Large area planar stanene epitaxially grown on Ag (1 1 1). *2D Materials*, 5(2), 025002.
- Zeng, M., Xiao, Y., Liu, J., Yang, K., & Fu, L. (2018). Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: from monomer design to assembly control. *Chemical reviews*, 118(13), 6236-6296.
- Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *nature*, 438(7065), 201-