

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İKİ BOYUTLU MAGNETİK SİSTEMLERİN
FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ**

Rabia ÇAĞLAYAN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İKİ BOYUTLU MAGNETİK SİSTEMLERİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMESİ

Rabia ÇAĞLAYAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ

Bu tez çalışmasında, iki boyutlu magnetik CrN kristalinin elektronik ve magnetik özelliklerinin etkin bir şekilde ayarlanabilmesi amacıyla H, F, Cl ve Br atomları ile yüzey fonksiyonelleştirmesi uygulanmıştır ve hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı ilk-ilkesel yöntemler ile yapılmıştır. Magnetik CrN tek tabakasına fonksiyonelleştirme uygulanırken muhtemel tüm kaplama konfigürasyonları (tam ve yarım kaplama) ele alınmıştır ve titreşimsel kararlılıkları incelenmiştir. Fonksiyonelleştirilen CrN'nin tüm yapıları için (H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN) yarım kaplama konfigürasyonları titreşimsel olarak kararlı bulunmuştur. Fonksiyonelleştirme sonucunda magnetik CrN'nin -elektronik ve magnetik özelliklerini etkileyen- burkulma yüksekliği kazandığı gösterilmiştir. Ayrıca fonksiyonelleştirmenin elektronik band yapıları üzerinde etkisi olduğu; H-CrN yarıiletken, F-CrN ve Cl-CrN yarım metal, Br-CrN ise metalik özellik sergilediği gözlenmiştir. Bununla birlikte, fonksiyonelleştirmenin etkisiyle magnetik CrN'nin momentlerinin azaldığı gözlenmiştir. Fonksiyonelleştirmenin magnetik CrN'nin kolay magnetizasyon eksenlerinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. H-CrN, F-CrN ve Cl-CrN'nin kolay magnetizasyon eksenlerinin düzlem içinde; Br-CrN'nin kolay magnetizasyon eksenlerinin ise düzlem dışında olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında, fonksiyonelleştirilen CrN yapısının kristal alan etkisi ile *d* orbitallerinin yarılmaları incelenmiştir. Son olarak, fonksiyonelleştirmenin spin dalga spektrumları ve Curie sıcaklıkları üzerindeki etkisi rastgele faz yaklaşımı temel alınarak analitik olarak hesaplanmıştır. Magnetik CrN kristalinin Curie sıcaklığının fonksiyonel atomların değiştirilmesi ile etkin bir şekilde değiştirilebildiği sonucuna varılmıştır.

Haziran 2021, 55 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kuantum Magnetizması, İki-Boyutlu Sistemler, Fonksiyonelleştirme, Curie Sıcaklığı, Heisenberg Modeli, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ABSTRACT

Master Thesis

FUNCTIONALIZATION OF TWO DIMENSIONAL MAGNETIC SYSTEMS

Rabia ÇAĞLAYAN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ

In this thesis, surface functionalization with H, F, Cl, and Br atoms has been applied to modify effectively the electronic and magnetic properties of the two-dimensional magnetic CrN crystal. The calculations have been made using first-principles methods based on density functional theory. All possible coverage configurations (full and half coverage) are considered while applying functionalization to the magnetic CrN monolayer, and their vibrational stability is investigated. Half-coverage configurations are found to be vibrationally stable for all functionalized CrN structures (H-CrN, F-CrN, Cl-CrN, and Br-CrN). It has been shown that magnetic CrN gains buckling height as a result of functionalization, which influences its electronic and magnetic properties. Furthermore, functionalization affects electronic band structures; H-CrN is a semiconductor, F-CrN and Cl-CrN are half-metal, and Br-CrN is metallic. However, the magnetic moment of CrN is found to decrease as a result of functionalization. The influence of functionalization on the easy magnetization axes of magnetic CrN is investigated. It is determined that the easy magnetization axes of H-CrN, F-CrN, and Cl-CrN are in-plane, and the easy magnetization axis of Br-CrN is out-of-plane. Besides, splitting of *d* orbitals by crystal field effect of functionalized CrN structure is investigated. Finally, the effect of functionalization on spin-wave spectra and Curie temperatures is calculated analytically based on the random phase approximation. It is deduced that the selection of functional atoms can efficiently change the Curie temperature of the magnetic CrN crystal.

June 2021, 55 pages

Key Words: Quantum Magnetism, Two-Dimensional Systems, Functionalization, Curie Temperature, Heisenberg Model, Density Functional Theory

TEŞEKKÜR

Akademik ve sosyal hayatımda bana her zaman yol gösteren, çalışmalarım süresince çok büyük bir ilgiyle her zaman yardımcı olan, başaramayacağımı düşündüğüm zamanlarda beni yüreklendiren, hayata karşı dik duruşuyla her zaman örnek aldığım ve güçlü bir bilim kadının ne demek olduğunu gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ'a (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) bilim yapmaya olan isteğimi ve inancımı arttırdığı için teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Doç. Dr. Aybey MOĞULKOÇ'a (Ankara Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı) içtenlikle teşekkür ederim.

Hesaplamalı Yoğun Madde Fiziği Araştırma Grubunun kurulmasına öncülük eden hocam Sayın Prof. Dr. Bora ALKAN'a (Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) yönlendirmelerinden ve çalışmalarına verdiği katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, daha küçükken içime bilim aşkını düşüren ve başarabildiğim her şeyin mimarı olan sevgili annem Zeliha ÇAĞLAYAN'a, bana olan inancını ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili babam Oğuz ÇAĞLAYAN'a ve her zaman ve her koşulda yanımda olan sevgili kız kardeşim Beyzanur ÇAĞLAYAN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 119F361 Numaralı Proje kapsamında desteklenmiştir.

Tez çalışmasında yer alan hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) ve Ankara Üniversitesi AYP (Grand No. 7A0443001) aracılığıyla yüksek başarılı hesaplama tesisinde gerçekleştirilmiştir.

Rabia ÇAĞLAYAN

Ankara, Haziran 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2.1 İki Boyutlu Magnetik Malzemeler.....	4
2.2 İki Boyutlu Malzemelerin Fonksiyonelleştirilmesi	7
3. MATERYAL VE YÖNTEM	11
3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)	11
3.2 Hubbard Etkileşmesi	15
3.3 Spin Hamiltoniyeni	17
3.4 Rastgele Faz Yaklaşımı.....	20
3.5 VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package).....	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1 Yapısal ve Titreşimsel Özellikler	23
4.2 Elektronik Özellikler	27
4.3 Magnetik Özellikler	33
4.3.1 Magnetokristalin anizotropi enerjisi	34
4.3.2 Kristal alan etkisi.....	35
4.3.3 Curie sıcaklığı.....	38
5. SONUÇLAR.....	41
KAYNAKLAR	43
EKLER.....	49
EK 1 Dinamik olarak kararsız bulunan tam ve yarım kaplama H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları ve fonon spektrumları.....	50
EK 2 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının atom bağımlı elektronik band spektrumu	54

EK 3 Lineer yanıt yaklaşımı ile H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Hubbard parametrelerinin belirlenmesi.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
eV	Elektron volt
meV	Milielektron volt
µeV	Mikroelektron volt
µ _B	Bohr magnetonu
M	Magnetik moment
U	Hubbard parametresi
σ	Magnetokristalin anizotropi enerjisi
K	Kelvin
T _C	Curie sıcaklığı
T _{KT}	Kosterlitz–Thouless sıcaklığı

Kısaltmalar

1B	Bir boyutlu
2B	İki boyutlu
3B	Üç boyutlu
vdW	van der Waals
TMDC	Geçiş Metalleri Dikalkojenitleri
YFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
RPA	Rastgele faz yaklaşımı
FM	Ferromagnetik
AFM	Antiferromagnetik
SOC	Spin yörünge çiftlenimi
PDOS	Kısmi durumlar yoğunluğu
VASP	Vienna Ab-Initio Simulation Package

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 (a) Ising modeli, (b) XY modeli, (c) Heisenberg modeli spin konfigürasyonu (Dayen vd., 2020).....	5
Şekil 2.2 (a) İki boyutlu ve (b) üç boyutlu kristallerin spin dalga uyarılmalarının, (c) tek tabaka (d) çoklu-tabaka ve (e) yığın malzemenin spin dalgalarının durum yoğunluklarının şematik gösterimleri (Gong vd., 2017)	6
Şekil 3.1 Düzlem içi yönelmiş spinlere ait (a) FM _z , (b)AFM _z , (c) FM _x ,ve FM _y ve (d) AFM _x fazlarındaki magnetik momentlerin dağılımı	17
Şekil 3.2 Magnetik momentlerin yakın komşuluklarının şematik gösterimi	18
Şekil 3.3 Düzlem dışı yönelmiş spinlere ait (a) FM _z , (b)AFM _z , (c) FM _x ve (d) AFM _x fazlarındaki magnetik momentlerin dağılımı	19
Şekil 4.1 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN, (d) Br-CrN atomları yapılarının üstten ve yandan görünüşleri	24
Şekil 4.2 Yarımlı kaplama (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN, (d) Br-CrN yapılarının fonon spektrumları (sol panel) ve kısmi durum yoğunlukları (sağ panel)	25
Şekil 4.3 Saf tek tabaka CrN'nin elektronik band yapısı	28
Şekil 4.4 Saf tek tabaka CrN'nin orbitallere bağımlı band eğrileri.....	29
Şekil 4.5 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN'nin elektronik band yapıları (sol panel) ve durum yoğunlukları (sağ panel)	30
Şekil 4.6 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapısının orbitallere bağımlı kısmi durumlar yoğunluğu	31
Şekil 4.7 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapılarının yük dağılımları. Eş yüzey değeri 0.00304 eÅ ⁻³ olarak ayarlanmıştır.	32
Şekil 4.8 Saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin spinlerinin yönelimleri.....	34
Şekil 4.9 Saf CrN'nin orbital bağımlı kısmi durumlar yoğunlukları ve trigonal kristal alanın şematik gösterimi	36

Şekil 4.10 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapılarının orbital bağımlı kısmi durumlar yoğunlukları ve trigonal kristal alanın şematik gösterimi37

Şekil 4.11 (a) Saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN yapılarının spin dalga spektrumu, (b) spinleri düzlem dışında yönelen yapıların, (c) spinleri düzlem içinde yönelmiş yapıların spin dalga spektrumları39

Şekil 4.12 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Curie sıcaklıklarının değişimi40



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN kristallerinin yapısal parametreleri (Hubbard parametresi (U), örgü sabiti (a), Cr ve N arasındaki bağ uzunluğu (d_{Cr-N}), Cr ve X arasındaki bağ uzunluğu (d_{Cr-X}) (X: H, F, Cl, Br), Cr ve N ($\angle Cr-N$) ve Cr ve H ($\angle Cr-N$) arasındaki bağ açısı burkulma yüksekliği (Δ), oluşum enerjisi (E_f)).....	26
Çizelge 4.2 Bader yük analizi (X: H, F, Cl, Br).....	27
Çizelge 4.3 Lineer yanıt yaklaşımından bulunan Hubbard parametresi (U), magnetik moment ve magnetokristalin anizotropi enerjisi	35
Çizelge 4.4 Hubbard düzeltme terimi (U), değiş-tokuş etkileşme terimi (J), tek-iyon anizotropi terimi (A), düzlem dışı anizotropi terimi (δ), düzlem içi anizotropi terimi (Γ) ve Curie sıcaklıkları (T_C)	40

1. GİRİŞ

İki boyutlu (2B) malzemelerin ilk örneği bal peteği örgü biçiminde sp^2 -hibritlenmiş karbon atomlarından meydana gelen grafendir. 2004 yılında A. Geim, K. Novoselov ve grubu tarafından yığın grafitin tek tabakasının izolasyonu yoluyla sentezlenmiştir (Novoselov vd., 2004). Elde edilen atomik kalınlıktaki grafen tabakasının mekanik, elektronik ve optik gibi birçok fiziksel özelliği, grafitin sahip olduğu fiziksel özelliklerden farklıdır. Bu farklılığa malzemedeki boyut kısıtlamalarıyla ortaya çıkan kuantum hapis etkileri ve katmanlar arası zayıf vdW (van der Waals) etkileşimlerinin ortadan kalkması neden olmaktadır. Grafenin keşfi malzeme biliminde yeni bir çağ başlatmış ve hali hazırda bilinen malzemelerin gizli kalmış özelliklerinin keşfine öncülük etmiştir. Geçtiğimiz yıllarda grafenin ardından silisen (Chiappe vd., 2014), fosforen (Li vd., 2014), borofen (Mannix vd., 2015), geçiş metalleri dikalkojenitleri (TMDC) (Hill vd., 2016; Radisavljevic vd., 2011) ve bu yapıların alaşımları (Feng vd., 2014; Wang vd., 2017) gibi yeni birçok 2B malzeme önerilmiş ve birçoğu başarıyla sentezlenebilmiştir. Bu malzemeler, geniş band aralıklı yalıtkanlar (hegzagonal bor nitrit (Wickramaratne vd., 2018)), metaller (borofen (Mannix vd., 2015)), yarıiletkenler (fosforen (Li vd., 2014), MoS_2), sıfır band aralığına sahip yarıiletkenler (semimetal ya da Dirac malzemesi) (grafen (Neto vd., 2009), silisen, germanen (Cahangirov vd., 2009)), yarım metaller (half-metals) (CrN (Modarresi vd., 2019), CrP , $CrAs$, $CrSb$ (Mogulkoc vd., 2020)) ve süperiletkenler (NbS_2 , (Yan vd., 2019) $NbSe_2$ (El-Bana vd., 2013)) gibi geniş bir elektronik özellik çeşitliliğine sahiptir. Bunlara ek olarak, 2B malzemelerin uygulama amaçlarına yönelik fiziksel özelliklerinin ayarlanabilmesi de mümkündür. Bu ayarlamalar, farklı 2B malzemeler ile vdW heteroyapılar oluşturularak, dış bir elektrik veya magnetik alan uygulayarak, dışarıdan sıkıştırma ve germe etkileriyle, malzemedeki kusurlar oluşturup yapıyı deforme ederek, malzemeyi magnetik ya da magnetik olmayan atomlar ile katkılayarak ya da yüzey fonksiyonelleştirilmesi gibi birçok yöntem ile gerçekleştirilebilir. İki boyutlu malzemelerin fonksiyonelleştirilmesi, hızla gelişen önemli araştırma alanlarından birisidir. Fonksiyonelleştirme yoluyla; 2B malzemelerin çevre ile olan etkileşimleri iyileştirilerek kararlı hale getirilebilir, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilebilir. Ayrıca malzemelere yeni özellikler kazandırılabilir. (Karlicky vd., 2013; Nguyen vd., 2015; Su vd., 2019).

Birçok yöntem kullanılarak modifiye edilebilen yeni nesil düşük boyutlu malzemeler ilginç fiziksel özellikler göstermektedir. Bu düşük boyutlu yapıların yarıiletken teknolojisinde birçok cihazda önemli bir bileşen olarak kullanılması düşünülmektedir.

İki boyutlu tek tabakalara dayanan teknolojik gelişmelerin yanı sıra iki boyutlu malzemelerin kendine özgü doğasından ortaya çıkan yeni ilgi çekici olgular da keşfedilmiştir. Düşük boyutlarda (tek veya iki boyutta) magnetik momentlerin uzun-erimli düzeninden (ferromagnetik ve anti-ferromagnetik) kaynaklanan iki boyutlu ferromagnetler bu olguların en önemlileri arasında sayılabilir. İki boyutlu ferromagnetik yalıtkan olan CrI_3 (Huang vd., 2017) ve $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (Gong vd., 2017) kristalleri, 2017 yılında sentezlenmiştir ve atomik kalınlıkta yük ve spin serbestlik derecelerinin kontrolünü temel alan spintronik teknolojisi için potansiyel uygulama alanları için çığır açan bir keşif olmuştur. Sentezlenmesi başarılan CrI_3 ve $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ kristallerinin Curie sıcaklıkları sırasıyla 45 K ve 20 K olması nedeniyle oda sıcaklığında çalışması beklenen teknolojik uygulamalar için uygun değildir. Bundan dolayı, iki boyutlu ferromagnetlerin Curie sıcaklıklarının ayarlanabilmesi ve oda sıcaklığında ferromagnetik özellik gösteren uzun erimli magnetik düzene sahip magnetik kristallere ilgi artmıştır (Bonilla vd., 2018; Torelli vd., 2020). Bununla beraber, malzemelerin Curie sıcaklıklarının magnetik malzemelerin magnetik olmayan malzemeler vdW heteroyapılar ile oluşturulması ile (Chen vd., 2019), germe etkileri ile (Khan ve Hong, 2020; Memarzadeh vd., 2021) ve yüzey fonksiyonelleştirilmesi gibi harici etkiler yoluyla da değiştirilebilmesi mümkündür. Ancak literatürde bulunan magnetik malzemelerin yüzey fonksiyonelleştirilmesi çalışmalarında, malzemelerin Curie sıcaklıklarının incelenmemesi büyük bir eksiklik olmak ile birlikte bu çalışmanın motivasyonlarından birisidir.

Oda sıcaklığında uzun erimli magnetik düzenlerini kaybetmeyen malzemeler, spintronik nanoaygıtlar, nanomagnetik sensörler ve bilgi depolama alanındaki uygulamalar için uygun bir adaydır. Bu uygulamalardan en önemlileri arasında tez çalışması kapsamında incelenen sistemlerin de potansiyel uygulama alanlarından biri olabilecek magnetik sensörlerdir. İki boyutlu magnetik alan sensörleri, yön ve konum ölçmek için yaygın olarak uygulanmaktadır (Banjevic vd., 2012; Schmitz ve Schelten, 2003). 2B magnetik alan sensörlerinden oluşan cihazlar genel olarak Hall elemanları (Banjevic vd., 2012), anizotropik magneto dirençleri (Shick vd., 2010), magnetik hassasiyet transistörleri (Song

vd., 2006) ve magnetik hassasiyet diyotlarını (Zhao vd., 2015) içermektedir. Harici bir magnet olmaksızın çalışabilen 2B magnetik sensörler yüksek akış oranına ve yüksek hassasiyete sahiptir.

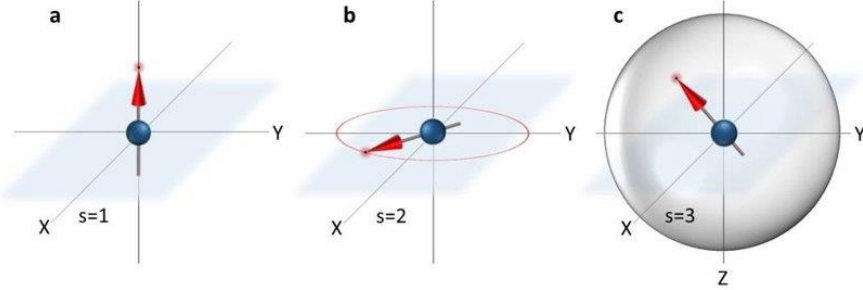
2B magnetik malzemelerin teknolojik uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılabilmesi malzemelerin oda sıcaklığında magnetik düzenlerini korumalarına bağlıdır. Yüzey fonksiyonelleştirilmesi ile magnetik malzemelerin elektronik ve magnetik özellikleri geliştirilir ve uygulama alanları genişletilebilir. Bu motivasyon ile bu tez kapsamında magnetik tek tabaka CrN Hidrojen (H), Flor (F), Klor (Cl) ve Brom (Br) elementleri ile fonksiyonelleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilen iki boyutlu ferromagnetik sistemlerinin, yapısal, titreşimsel, elektronik ve magnetik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir ve fonksiyonelleştirilen tüm yapılara ait Curie sıcaklıkları belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 İki Boyutlu Magnetik Malzemeler

Genel olarak malzemelerde kalıcı magnetizasyon (sonlu sıcaklıklarda uzun erimli ferromagnetik düzen), belirli yönelimleri tercih eden komşu spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşimi (exchange interaction) tarafından yönlendirilen, çiftlenmemiş elektronlardan (3d ve 4f) kaynaklanan magnetik momentlerin makroskopik çerçevede sıralı bir düzeninin varlığı ve terslenir zaman simetrisinin (time-reversal symmetry) kırılmasından meydana gelmektedir. Sıcaklık arttıkça, magnetik kristalde termal dalgalanmalar oluşur ve komşu bölgelerdeki magnetik momentler rastgele hizalanma eğilimi gösterirler. Magnetik momentlerin gösterdikleri bu eğilim Curie sıcaklığı (T_C) adı verilen kritik sıcaklığa gelene kadar devam eder ve Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda uzun erimli ferromagnetik düzen tamamen kaybolur ve malzeme paramagnetik faza geçer. Ayrıca, malzemenin boyutu (1B, 2B ya da 3B), termal dalgalanmaların çok parçacık sistemlerinin kritik davranışları üzerindeki etkisini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Üç boyutlu bir yığın örgüde magnetik bir faz geçişi her zaman ve herhangi bir sonlu sıcaklıkta meydana gelebilirken, bir boyutlu bir zincirde uzun erimli ferromagnetik düzen yalnızca mutlak sıfır ($T = 0$ K) sıcaklıkta (Peierls, 1936) meydana gelebilir. İki boyutlu örgüler için herhangi bir sonlu sıcaklıkta uzun erimli ferromagnetik düzeninin varlığı, önemli ölçüde ilgili spin boyutlarının (spin dimensions) sayısına bağlıdır. Spin boyutları $s=1, 2$ ve 3 olarak tanımlanır. Spinlerin yalnızca yukarı veya aşağı hizalanabilecekleri Ising modeli (Ising, 1925) ($s=1$), yalnızca iki boyutlu bir düzlemde hizalanabilecekleri XY modeli ($s=2$) ve spinlerin üç boyutta her yöne hizalanabilecekleri (izotropik) Heisenberg modeli (Heisenberg, 1928) ($s=3$) olarak tanımlanır (**Şekil 2.1**). İki boyutlu örgülerdeki uzun erimli magnetik düzenin üç boyutlu örgüler gibi olmamasının nedeni; Mermin-Wagner Teoremi (Mermin ve Wagner, 1966) (ayrıca Mermin-Wagner-Hohenberg ve Mermin-Wagner-Berezinskii teoremi olarak da bilinir) ile açıklanır. Bu teorem, spinlerin izotropik hizalanabileceği durumda ($s=3$, Heisenberg modeli), herhangi bir sonlu sıcaklıkta termal dalgalanmaların spin kararlılığını etkileyerek, iki boyutlu uzun erimli magnetik düzeni yok ettiğini belirtmektedir. Diğer bir ifade ile sürekli simetriye (continuous symmetry) sahip izotropik

bir model, iki boyutta sonlu bir durum yoğunluğunda aralıksız (gapless) uzun dalga boylu uyarılmalara yol açar.



Şekil 2.1 (a) Ising modeli, (b) XY modeli, (c) Heisenberg modeli spin konfigürasyonu (Dayen vd., 2020)

Diğer bir yandan, L. Onsager'ın (Onsager, 1944) iki boyutlu Ising modelinin çözümüne göre; spinleri düzleme dik bir şekilde hizalayan anizotropi, spin dalgası spektrumunda bir aralık (spin wave gap) oluşturur ve oluşan bu spin dalga aralığı termal dalgalanmaların etkisini telafi eder. Ising modeline zıt olarak, Berezinskii (Berezinskii, 1971), Kosterlitz ve Thouless'in (Kosterlitz ve Thouless, 1973) gösterdikleri şekilde XY modelinde iki boyutlu örgüler için uzun erimli magnetik düzene geçiş yoktur. Ancak duyarlılık (susceptibility) sonlu bir sıcaklığın altında ıraksamaktadır. Bu ıraksama spin korelasyonlarının bozunmasıyla ve spinlerin vorteks (girdap) ve anti-vorteks düzenlerine bağlı olan topolojik düzeniyle ilişkilidir. Ayrıca, XY modelinde tanımlanan Kosterlitz–Thouless sıcaklığının (T_{KT}) altındaki sıcaklıklar için sanki-uzun (quasi-long) erimli bir magnetik düzen oluşur. Ancak sıcaklık, T_{KT} sıcaklığını geçtiği zaman oluşan magnetik düzen hemen bozulmaya başlar. Son olarak, Mermin-Wagner teoreminde de belirtildiği üzere izotropik Heisenberg modeli için bir ve iki boyutta termal dalgalanmaların düşük boyutlu sistemlerde yarattığı spin kararsızlığı nedeniyle uzun erimli magnetik düzen oluşmaz. İzotropik Heisenberg Hamiltoniyeni **eşitlik (2.1)**'deki gibi tanımlanır:

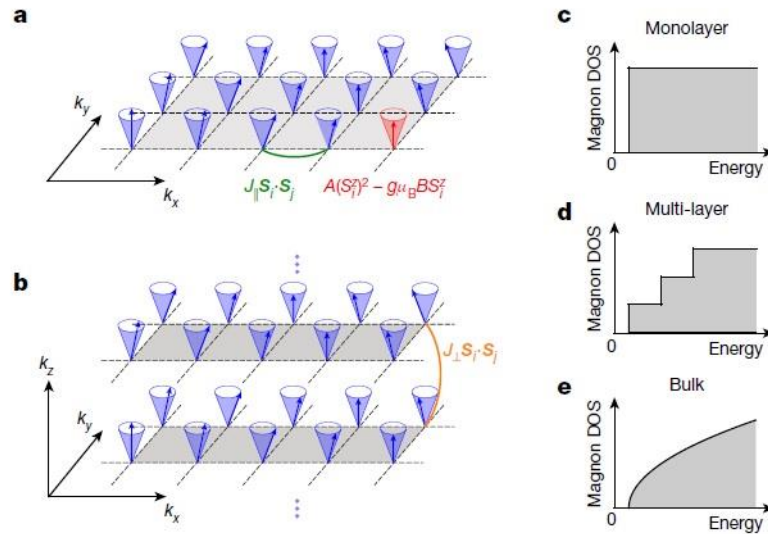
$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \quad (2.1)$$

Burada J , komşu bölge S_i ve S_j spinleri arasındaki değiş-tokuş etkileşimini veren parametredir ($J > 0$ ise ferromagnetik ve $J < 0$ ise antiferromagnetik düzeni temsil eder). Magnetik momentler, kolay eksen (easy-axis) boyunca hizalanmayı tercih eder. Bu hizalanmalar, van Vleck (van Vleck, 1937) tarafından formüle edilmiş magnetokristalin

anizotropi enerjisi (magnetocrystalline anisotropy energy) ile sağlanabilir. Magnetokristalin anizotropisi, magnetik momentler ve kristal alan (crystal-field) arasındaki etkileşimin neden olduğu malzemenin spin-yörünge çiftleniminden kaynaklanan içsel bir özelliktir (dışarıdan herhangi bir uyarılma ile elde edilemez). Ayrıca, mıknatısların magnetik momentlerinin yönlerini kolay eksenden zor eksene (hard-axis) döndürmek için gereken enerjiyi belirler ve iki boyutlu malzemelerde uzun erimli magnetik düzenin kararlılığında önemli rol oynar. Bununla birlikte, genelleştirilmiş Heisenberg modeli (Eşitlik (2.2)) deki gibi verilir:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - \sum_i A (S_i^z)^2 - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{ij} S_i^z S_j^z \quad (2.2)$$

Burada A tek-iyon ve δ_{ij} düzlem-dışı yönelmiş spinlerin magnetik anizotropisini ve $\langle i,j \rangle$ spinler arasındaki birinci yakın komşuluğu temsil etmektedir.



Şekil 2.2 (a) İki boyutlu ve (b) üç boyutlu kristallerin spin dalga uyarılmalarının, (c) tek tabaka (d) çoklu-tabaka ve (e) yığın malzemenin spin dalgalarının durum yoğunluklarının şematik gösterimleri (Gong vd., 2017)

İki boyutlu kristallerdeki uzun erimli ferromagnetik düzen, magnetik anizotropinin gücüne bağlıdır. İki ve üç boyutlu spin dalgası (magnon) uyarılmaları şematik olarak **şekil 2.2**'de verilmiştir. Burada koniler, termal olarak uyarılmış spinlerin klasik presesyon yörüngelerini temsil etmektedir. Spin dalgası durumlar yoğunlukları incelendiğinde; iki boyutlu bir magnetik kristalin durumlar yoğunluğu basamak fonksiyonu gibi

davranmaktadır ve üç boyutlu bir magnetik kristalde ise uyarılma enerjisi (E) ile orantılıdır (Şekil 2.2.c-e). İki boyutlu magnetik kristallerde verilen termal enerji tarafından magnonların uyarılması üç boyutlu kristallere göre daha fazladır. Ayrıca termal dalgalanmalar üç boyutlu sistemlerde de mevcuttur ancak iki boyutlu sistemlerin termal uyarılmalarından daha zayıftır. İki boyutlu sistemlerde magnetik anizotropinin dahil edilmesi spin dalga spektrumunda bir enerji aralığına neden olur. Bu aralık, uzun dalga boylu spin dalgalarının uyarılmasına karşı bir enerji bariyeri görevi görür, böylece sonlu sıcaklıklarda magnetik düzenin bozulmasını engeller. Ayrıca, oda sıcaklığı civarında çalışabilecek teknolojik uygulamalar açısından önemli bir parametre olan Curie sıcaklığı, iki boyutlu sistemler için magnetik anizotropiden kaynaklanan uyarma aralığı tarafından belirlenirken, üç boyutlu sistemler için esas olarak değiş-tokuş etkileşimleri tarafından belirlenir.

2.2 İki Boyutlu Malzemelerin Fonksiyonelleştirilmesi

Yüzey fonksiyonelleştirilmesi, iki boyutlu malzemenin yüzeyine yapısında bulunanlardan farklı atomlar yerleştirilerek malzemenin yüzeyinin değiştirilmesidir. 2B malzemelerin yüzey fonksiyonelleştirilmesi kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler olarak iki şekilde gerçekleştirilebilir. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirilme, fonksiyonel atomlar ile iki boyutlu malzemelerin -elektrostatik etkileşimler gibi- fiziksel etkileşimi ile gerçekleşir. Kovalent fonksiyonelleştirme, fonksiyonel atomların 2B malzemelere doğrudan kimyasal bağ yapması ile oluşturulur. Kovalent olmayan fonksiyonelleştirmelerde, 2B malzemelerin yapısını değiştirmez ve malzemelerin içsel özellikleri yük ölçüde korunabilir. Kovalent fonksiyonelleştirilmede ise daha kararlı ve güçlü hibrit yapılar elde edilir. Ancak fonksiyonelleştirme hassas bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Literatürde çeşitli teorik ve deneysel çalışmalarda malzemeye uygulanan yüzey fonksiyonelleştirilmesiyle, malzemenin elektronik, optik ve magnetik özellikler gibi birçok uygulamaya direkt etkisi olan fiziksel özelliklerini etkin bir şekilde değiştirdiği görülmektedir. Örneğin; Bianco vd. tarafından sentezlenen hidrojenize germanenin (Bianco vd., 2013) elektronik band yapısının -saf (pristine) halinin aksine- yarıiletkeneye ayarlanabildiği gösterilmiştir. Bu fonksiyonelleştirme sonucu yeni nesil yarı iletken teknolojisi için potansiyel malzemeler önermek de mümkün hale gelmektedir.

Ma vd. (Ma ve Mi, 2020) tarafından, hidrojen, oksijen, flor gibi elementler yardımı ile magnetik tek tabaka CrC_2 'nin fonksiyonelleştirilmesi ilk ilkesel metodlar ile yapılmıştır. Bu çalışmada, CrC_2 'nin her iki yüzeyine oksijen ile fonksiyonelleştirme yapılarak malzemelerin iki kutuplu (bipolar) yarım metal ve aynı şekilde hidrojen ile fonksiyonelleştirme yapıldığında ise malzemelerin iki kutuplu yarıiletken özelliğe sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, dışarıdan uygulanan tek eksenli bir germe (tensile) etkisi ile, oksijen ile fonksiyonelleştirilmiş CrC_2 'de yarım metal- p-tipi yarıiletken (half metal- p-type semiconductor) geçişi gözlenmiştir. Son olarak, magnetik anizotropi enerjisinin de germe etkisi ile değişebildiği gösterilmiştir. Sonuç olarak, fonksiyonelleştirilmiş tek tabaka CrC_2 'nin gelecek iki boyutlu spintronik uygulamalarında umut vadeden bir aday olduğu vurgulanmıştır. Akgenç (Akgenç, 2019) tarafından yapılan magnetik tek tabaka Ti_2C 'nin yüzey fonksiyonelleştirilmesi çalışmasında, Ti_2C 'nin T ve H fazları flor, oksijen ve hidroksil (OH) ile fonksiyonelleştirilmiştir. Ti_2C 'nin H fazının fonksiyonelleştirilmesi sonucunda, malzemenin elektronik özelliğinin, yarım metalden metale doğru geçtiği gözlemlenmiş, ayrıca T fazının fonksiyonelleştirilmesi ile de malzemenin magnetik bir metalden magnetik olmayan bir metal ve yarıiletkene dönüştüğü gösterilmiştir. Bu sonuçların ışığında, fonksiyonelleştirilmiş Ti_2C 'nin H fazının enerji depolama ve spintronik gibi birçok gelecek nesil teknoloji için kullanılabileceği ön görülmüştür. Flor ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmiş T fazının da süperiletken teknolojisi için uygun bir aday olduğu sonucuna varılmıştır. He vd. (He vd., 2016) tarafından yapılan Mangan tabanlı MXenes malzemelerin fonksiyonelleştirilmesi çalışmasında, Mn_2C tek tabakasının her iki yüzeyi H, F, Cl, hidroksil ve oksijen ile fonksiyonelleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirme sonucunda malzemelerin ferromagnetik düzenlerinin korunduğu gösterilmiş ve yüzey fonksiyonelleri tarafından elektronik ve magnetik özelliklerinin etkin bir şekilde ayarlanabilir olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, fonksiyonel grubunun elektronegatifliğine bağlı olarak Mn_2C 'nin ferromagnetik yarım metal, antiferromagnetik metal ya da yarıiletken özellik gösterebileceği sonucuna ulaşılmıştır. Son olarak, fonksiyonelleştirilmiş Mn_2C 'nin Curie sıcaklığı Monte Carlo simülasyonu ile hesaplanmış ve 520 K olarak bulunmuştur. Sonuç olarak yüksek Curie sıcaklığına sahip bu tek tabakanın gelecek nesil spintronik teknolojisinde kullanılabileceği ön görülmüştür. Si vd. (Si vd., 2015) yapmış oldukları çalışmada, tek tabaka Cr_2C 'nin yüzey

fonksiyonelleştirilmesi hidrojen, flor, hidroksil (OH) ve Cl ile yapılmıştır. Cr_2C 'nin serbest d elektronlarından kaynaklanan ferromagnetik düzenin malzemede 2.85 eV band aralığına sahip bir yarım metal özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca, tamamen yüzey fonksiyonelleştirmesinin indüklediği lokalize olmuş d elektronlarının neden olduğu bir ferromagnetik yarım-metal-antiferromagnetik yalıtkan faz geçişi ve yalıtkan mertebesindeki band aralığının farklı fonksiyonel gruplar seçilerek ayarlanabildiği gösterilmiştir. Sonuç olarak, fonksiyonelleştirilmiş Cr_2C 'nin ayarlanabilir elektronik ve magnetik özelliklere sahip nano-spintronik uygulamalara yönelik gelecek vaat eden bir malzeme olduğu sonucuna vurgu yapılmıştır.

Pan (Pan, 2014a) tarafından gerçekleştirilen hidrojenize edilmiş (hydrogenated) vanadyum dikalkojen çalışmasında, hidrojenizasyonun, ferromagnetik ve yarı-metalik (semi-metallic) magnetik tek tabakaları, magnetik olmayan/antiferromagnetik saf yarıiletkenlere veya antiferromagnetik n-tipi katkılı yarı iletkenlere dönüştürebildiği gösterilmiştir. Ayrıca, yarı-metalik veya hafif katkılı yarıiletken tek tabakalarda lokalize spinlerin çift değiş-tokuşu (double-exchange) sebebiyle ferromagnetik düzenin ve içsel veya aşırı katkılı yarıiletken tek tabakada süper değiş-tokuşu (super-exchange) sebebiyle antiferromaneetik düzenin kaynağı olduğunu göstermişlerdir. Bu bulguların ışığında, hidrojen ile fonksiyonelleştirilmiş vanadyum dikalkojen malzemelerin, gelecek nano-spintronik ve sensör teknolojilerinde kullanılabileceğini ön görmüşlerdir. Pan (Pan, 2014b) tarafından, hidrojen ile fonksiyonelleştirilmiş (hidrojenize) tek tabaka VT_2 'nin germe etkisi altında elektronik ve magnetik özellikleri incelenmiştir. Germe etkisinin artması ile, hidrojenize VT_2 'nin sırasıyla yarıiletkenden metale ve daha sonrasında half metale dönüştüğü gösterilmiştir. Ayrıca, düşük bir germe etkisi altında yarıiletken veya metalik karaktere sahip bir antiferromagnetik düzenin süper değiş-tokuşa katkıda bulunduğunu ve yüksek bir germe etkisi yarım metalik ferromagnetik düzenin ise çift değiş-tokuş ile indüklendiğini göstermişlerdir. Son olarak, germe etkisi altında hidrojenize vanadyum kalkojenlerinin elektronik ve magnetik özelliklerinin ayarlanabilir olduğu ifade edilmiş ve çok fonksiyonlu nano cihaz uygulamaları için bir kılavuz olacağı belirtilmiştir.

Hu vd. (Hu vd., 2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, V_2C 'nin F ve hidroksil ile fonksiyonelleştirilmesi ile elektronik özelliklerinin ve Lityum depolama kapasitesinin fonksiyonelleştirilme ile değişimi incelenmiştir. V_2C 'nin fonksiyonelleştirme sonrası

yapılarda anti ferromagnetik metalden antiferromagnetik düşük band aralığına sahip bir yarıiletken geçiş olduğunu belirtilmiştir. Saf bir tek tabaka V_2C 'nin yüksek lityum depolama kapasitesine sahip iken, fonksiyonelleştirmenin lityum depolama kapasitesini oldukça düşürdüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, fonksiyonelleştirilmiş V_2C 'nin lityum-iyon pilleri için bir anot malzemesi olarak kullanılabileceği ön görülmüştür.



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, basit metaller, yarı metaller, geçiş metalleri, yığın (bulk), yüzeyler ve nanoyapılar gibi farklı formlardaki yarıiletkenler gibi büyük malzeme sınıflarının temel durum özelliklerinin tanımlanmasındaki başarısı nedeniyle modern elektronik yapı teorisinin hesaplama aracı haline gelmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi karmaşık çok elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu ($n(r)$) temel alarak, analitik olarak çözülmesi mümkün olmayan çok parçacık Schrödinger denklemini tek elektron problemine indirgeyerek etkin bir şekilde çözülmesini sağlar. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi ilk olarak Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi, 1927) tarafından çok elektronlu sistemi, etkileşmeyen homojen bir elektron gazı cinsinden tanımlanmıştır. Ardından Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn ve Sham (Kohn ve Sham, 1965), çok parçacıklı sistemin tüm temel durum özelliklerinin benzersiz bir şekilde temel durum parçacık yoğunluğu $n(r)$ ile tanımlandığını belirten teoremler ve denklemler ile geliştirmişlerdir.

N tane elektron ve M tane çekirdekten oluşan bir sistemde ağır çekirdeklerin kütlesi, çok daha hafif elektronların kütlelerine kıyasla ihmal edilebilir derecede küçük olması sebebiyle çekirdek ve elektron dalga fonksiyonları birbirlerinden ayrılabilirler. Bu, dejenere olmayan temel durum ψ 'nin Schrödinger denklemi tarafından verildiği Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır.

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= [\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{d\iota s}] \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N v_{d\iota s}(r_i, R^\mu) \right] \psi \\ &= E\psi\end{aligned}\tag{3.1}$$

$$\hat{H}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{\mu} \frac{e^2 Z^\mu}{|r_i - R^\mu|} \right] \psi = E\psi\tag{3.2}$$

Burada denklem 2.1 ve 2.2’de bahsedilen dış potansiyel elektronların atom çekirdeği μ ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, dış potansiyel atomik konuma (R) bağlıdır. Kinetik enerji operatörü $\hat{T}$ ve etkileşim operatörü $\hat{U}$ herhangi bir sistem için aynıdır, ancak dış potansiyel sisteme bağlıdır.

Elektron-elektron arasındaki Coulomb etkileşimleri bilindiğinden, artık çok elektronlu sistemin taban durumu dalga fonksiyonu ve taban durumu yoğunluğu dış potansiyel tarafından belirlenir. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, dış potansiyel ile taban durumu yoğunluğu arasındaki birebir eşleşmeyi temsil eder ve bu eşleşme potansiyelle eklenecek herhangi bir katkıya kadar tersinebilir olduğunu ifade eder. Yani, dış potansiyel, $v_{ext}[n_0(r, R)]$ ile ifade edilebilen temel durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli. Her dalga fonksiyonu dış potansiyelin bir fonksiyoneli olduğu için, dalga fonksiyonu aynı zamanda taban durumu yoğunluğunun da bir fonksiyoneli. Yani, her kuantum mekaniksel gözlenebilir, taban durumu yoğunluğunun bir fonksiyoneli. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, harici bir dış potansiyel için, taban durumu enerjisini $E_0 = E[n_0(r, R)]$ olarak tanımlayan ve taban durumu yoğunluğunu elde eden bir deneme elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanabileceğini ifade eder.

$$E[n(r, R)] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \widehat{V}_{dış} | \psi \rangle \quad (3.3)$$

Bir $F[n(r, R)]$ fonksiyoneli tanımlanarak **eşitlik (3.3)** tekrar yazılırsa,

$$E[n(r, R)] = F[n(r, R)] + \int n(r, R) v_{dış} n(r, R) dr \quad (3.4)$$

$$F[n(r, R)] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (3.5)$$

Eğer $F[n(r, R)]$ fonksiyoneli tam olarak biliniyorsa varyasyon prensibi ile taban durumu enerjisi bulunabilir. Taban durumu enerjisi,

$$E_0 = \min_n \left(F[n] + \int n(r, R) v_{dış} n(r, R) dr \right) \quad (3.6)$$

Hohenberg ve Kohn teoremleri, sistemin özelliklerini hesaplamak için taban durumu elektron yoğunluğunun kullanılabileceğini gösterir fakat bunu bulmanın bir yolunu sağlamaz. Taban durumu elektron yoğunluğunu bulmak için türetilen Kohn-Sham denklemleri, elektronların birbiriyle etkileşmediği ancak bir etkin bir dış potansiyelden etkilendiğini varsayar. Tanımlanan etkin potansiyelde, etkileşmeyen sistemin elektron yoğunluğu, gerçek sistemin elektron yoğunluğuna eşit olarak kabul edilir ve Hohenberg-Kohn denkleminde tanımlanan fonksiyonel elektron-elektron etkileşimine bağlıdır. Elektron-elektron etkileşimi ihmal edilirse sistemin toplam enerji fonksiyoneli **eşitlik (3.7)**'deki gibi verilir.

$$E[n(r)] = T[n(r)] + \int n(r) v_{etkin}(r, R) dr \quad (3.7)$$

Sistemde tanımlanan $F[n(r)]$ fonksiyoneli elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi ihmal edildiğinden kinetik enerji terimine indirgenir. Varyasyon prensibi yardımıyla sistem için Euler-Lagrange denklemi çözülürse, birbirleriyle etkileşmeyen elektronlar için yük yoğunluğu,

$$n(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (3.8)$$

olarak bulunur ve kinetik enerji terimi,

$$T[n(r)] = \sum_i \int \varphi_i^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(r) dr \quad (3.9)$$

Kohn-Sham denklemlerinin başarısı, toplam enerji fonksiyoneline katılan ekstra değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli. Toplam enerji fonksiyoneli **eşitlik (3.10)**'daki gibi verilir.

$$E[n(r)] = T[n(r)] + \int n(r, R) v_{dış} n(r, R) dr + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] \quad (3.10)$$

Denklem 10’da tanımlanan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli,

$$E_{xc}[n(r)] = F[n(r)] - T[n(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (3.11)$$

Varyasyon prensibi denklem 10’a uygulanırsa,

$$\frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + v_{dış}(r, R) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} - \mu = 0 \quad (3.12)$$

Ayrıca etkin potansiyel,

$$v_{etkin}(r, R) = v_{dış}(r, R) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}[n(r)](r) \quad (3.13)$$

şeklinde tanımlanır. Son olarak değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli denklem 14’teki gibi ifade edilir.

$$v_{xc}[n(r)](r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.14)$$

Kohn-Sham denklemlerinde tanımlanan değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri, çok parçacık problemleri ile ilgili tüm bilgileri kapsar. Ancak bu fonksiyonel tam olarak bilinemediğinden belirli yaklaşım altında incelenmesi gerekir. Bu yaklaşımlardan ilki yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA), değiş-tokuş korelasyon enerjisi aynı yoğunluktaki homojen elektron gazındaki bir elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisi ile yaklaşık olarak belirlenir.

$$E_{xc}^{LDA} = [n(r)] \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (3.15)$$

Eşitlik (3.15)'te belirtilen ϵ_{xc} için en doğru veriler Monte Carlo hesaplamalarından elde edilir. LDA genellikle yavaş değişen yük yoğunluklarına sahip sistemler için genellikle çok iyi sonuçlar verir. Ancak, yerel yoğunluk yaklaşımı, yoğunluğun her yerde aynı olduğunu varsayar ve değiş-tokuş enerjisini hafife alır ve genellikle korelasyon enerjisini fazla tahmin eder. Diğer bir yaklaşım ise, yoğunluğun homojen olmadığı durumlarda, elektron yoğunluğunun gradyanlarının hesaba katıldığı genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır (GGA).

$$E_{xc}^{GGA} = [n(r)] \int \epsilon_{xc}(n(r))n(r)dr \quad (3.16)$$

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı, örneğin 3d geçiş metallerinin örgü parametreleri için yerel yoğunluk yaklaşımının sonuçlarını iyileştirir. Literatürde, aralarında bu çalışma boyunca kullanılacak olan Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew vd., 1996) yaklaşımı dahil olmak üzere çeşitli GGA fonksiyonelleri vardır.

3.2 Hubbard Etkileşmesi

Geleneksel band teorilerine göre, magnetik özellik gösteren geçiş metallerinin d ve f orbitallerinin lokalize yapılarından dolayı; bu malzemelerin iletken olduğu tahmin edilmekte, ancak deneysel olarak yalıtkan davranış gösterdiği gözlenmektedir. Band teorisinin bu yanlış öngörüsüne işaret eden Nevil Mott, elektronlar arası kuvvetlerin ihmal edilemeyeceğini ve bunun metallerde (Mott yalıtkanları) band aralığının varlığına yol açtığını belirtmiştir (Anisimov vd., 1991). Mott yalıtkanlarında, band aralığı, kristal alan etkisinden veya Hund kuralından kaynaklanan 3d karakteri gibi yörüngelerin alt yörüngeleri arasındaki benzer karakterdeki bandlar arasında bulunur. Taban durumun yalıtkan karakteri, elektronlar arasındaki orbitallerde (Mott lokalizasyonu) lokalize olmaya zorlayan güçlü Coulomb itmesinden kaynaklanır. Lokalizasyondan sorumlu olan bu Coulomb potansiyeli “U” terimi ile tanımlanır ve elektronlar kuvvetli bir şekilde lokalize olduğunda, atomlar arasında serbestçe hareket edemezler.

Magnetik özellik gösteren geçiş metallerinde, d ve f orbitallerinin lokalize yapılarından dolayı temel YFT yaklaşımında sorunlar çıkmaktadır. LDA ve GGA yaklaşımlarının, elektronları gereğinden fazla delokalize ettiği (overdelocalization) ve dolayısıyla dar olması gereken d bandının enini yapay bir biçimde genişlettiği bilinen bir sorundur (Liechtenstein vd., 1995). Bu sorunun giderilmesi amacıyla, sistemin Hamiltonyenine Hubbard U ismiyle anılan bir düzeltme parametresi eklenir (Anisimov vd., 1997; Dudarev vd., 1998). U düzeltmesi, lokalize elektronların güçlü yerleşik (on-site) Coulomb etkileşimini ek bir Hubbard benzeri terimle iyileştirir. DFT yaklaşımları değerlik elektronlarının tanımlarken, Hubbard Hamiltoniyeni güçlü korelasyona sahip (d ve f orbitalleri) elektronik durumları tanımlar. Bu yeni Hamiltonyenin potansiyel terimi şu şekilde yazılabilir:

$$V |\phi_i^\sigma\rangle = V_{DFT} |\phi_i^\sigma\rangle + \sum_{l,m} U^l \left(\frac{1}{2} - n_m^{l\sigma} \right) |x_m^l\rangle \langle x_m^l | \phi_i^\sigma\rangle \quad (3.17)$$

Burada, σ spin durumunu, ϕ_i^σ i indisli Kohn-Sham orbitalini, $n_m^{l\sigma}$ l indisli atom üzerinde bulunan elektron yoğunluğunu, $|x_m^l\rangle$ l indisli atom üzerine lokalize olmuş projeksiyon fonksiyonlarını temsil eder. Burada projeksiyon fonksiyonları için, lokalize oldukları sürece herhangi bir form seçilebilir. U parametresi, d ve f elektronlarının aynı atom üzerinde konumlandığı durumlarda, elektronların lokalizasyonunu sağlar. Bu parametrenin kullanılması ile d ve f orbitallerine sahip elementlerin örgü parametreleri, elektronik band yapıları ve magnetik özellikleri daha doğru hesaplanabilir.

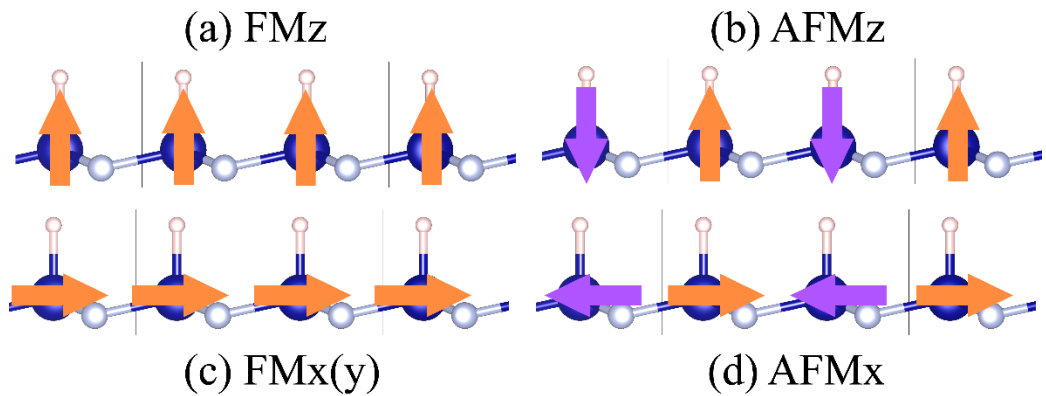
Hesaplamalı bilimlerde DFT+ U 'nun pratik uygulaması için, yerleşik etkileşimlerin gücü birkaç parametre ile tanımlanır: yerleşik Coulomb terimi U ve bölge (site) değişim terimi J . Bu parametreler genellikle yarı deneysel olarak elde edilir ancak ilk-ilkesel hesaplamalarından da çıkarılabilir. Fonksiyonelleştirilmiş her bir sistemin U parametresi, Cococcioni ve De Gironcoli (Cococcioni ve De Gironcoli, 2005) tarafından önerilen doğrusal yanıt yaklaşımı (linear response approach) ile belirlenecektir.

3.3 Spin Hamiltoniyeni

Ferromagnetlerin Curie sıcaklıklarının belirlenmesi için değiş-tokuş etkileşimi ve anizotropi enerjilerinin belirlenmesi gerekir. YFT hesapları sonuçlarının Heisenberg modeli ile eşleştirilmesi (mapping) suretiyle bu iki temel terim belirlenebilir. Ancak, değiş-tokuş etkileşimi ve anizotropi terimlerinin belirlenebilmesi için öncelikle magnetik malzemelerinin magnetokristalin anizotropi enerjisi hesaplanmalı ve bu sayede magnetik momentlerin kolay eksenleri belirlenmelidir. Magnetik momentlerin kolay eksenleri düzlem içinde (kolay eksenin x veya y yönünde olması) veya düzlem dışında (kolay eksenin z yönünde olması) olabilirler. Magnetik momentleri düzlem içinde yönelmiş spinlerin Hamiltoniyeni **Eşitlik (3.18)**'de verilmiştir.

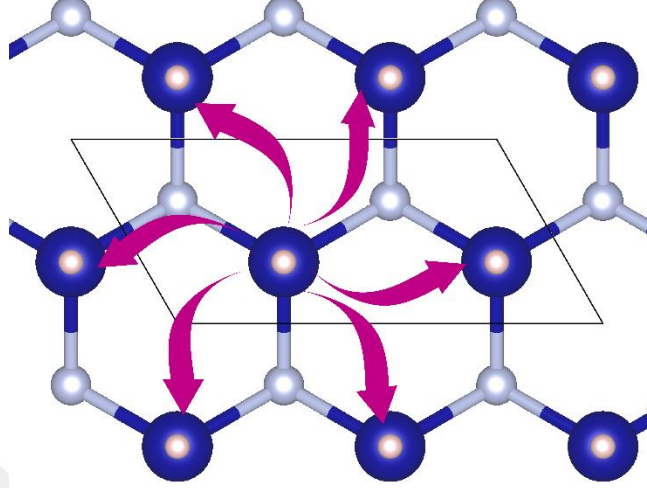
$$\hat{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i A_i (S_i^z)^2 - \sum_{i \neq j} \delta_{ij} S_i^z S_j^z - \sum_{i \neq j} \Gamma_{ij} (S_i^x S_j^x - S_i^y S_j^y) \quad (3.18)$$

Burada J_{ij} spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşimini, δ_{ij} düzlem dışı yönelmiş spinlerin anizotropik değiş-tokuşunu, A_i tek-iyon anizotropisini temsil etmektedir ve Γ_{ij} düzlem içi yönelmiş spinlerin anizotropik değiş-tokuşunu ifade etmektedir. Ayrıca Γ_{ij} teriminin spin Hamiltoniyenine dahil edilmesi ile spin dalga spektrumunda bir dalga aralığına karşılık gelecek ve uzun erimli magnetik düzenin oluşumuna izin verecektir.



Şekil 3.1 Düzlem içi yönelmiş spinlere ait (a) FM_z, (b) AFM_z, (c) FM_x, ve FM_y ve (d) AFM_x fazlarındaki magnetik momentlerin dağılımı

Değiş-tokuş etkileşmesi ve anizotropi terimleri magnetik atomların yakın komşuluklarına göre belirlenmektedir. Fonksiyonelleştirilmiş hegzagonal CrN tek tabakasında her bir magnetik Cr atomunun ait altı yakın komşuluk vardır (**Şekil 3.1**).



Şekil 3.2 Magnetik momentlerin yakın komşuluklarının şematik gösterimi

$$J = \frac{1}{48S^2} (3AFM_X - 2FM_Y - FM_X) \quad (3.19)$$

$$A = \frac{1}{4S^2} [3(AFM_X - AFM_Z) + FM_X] \quad (3.20)$$

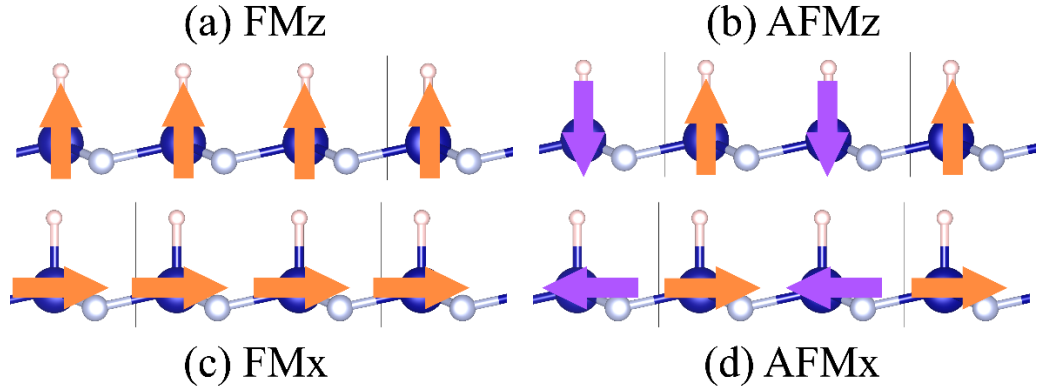
$$\delta = \frac{1}{48S^2} [3(AFM_X - AFM_Z) - (FM_Z - FM_X)] \quad (3.21)$$

$$\Gamma = \frac{1}{16S^2} (FM_Y - FM_X) \quad (3.22)$$

Magnetik momentleri düzlem dışına yönelmiş spinlerin Hamiltonyeni **Eşitlik (3.23)**'te verilmiştir.

$$\hat{H} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i A_i (S_i^Z)^2 - \sum_{i \neq j} \delta_{ij} S_i^Z S_j^Z \quad (3.23)$$

Burada J_{ij} spinler arasındaki değiş-tokuş etkileşimini, δ_{ij} düzlem dışı yönelmiş spinlerin anizotropik değiş-tokuşunu, A_i tek-iyon anizotropisini temsil etmektedir. Ayrıca düzlem dışı yönelmiş δ_{ij} anizotropi terimi spin dalga spektrumunda bir dalga aralığına karşılık gelecek ve uzun erimli magnetik düzenin oluşumuna izin verecektir.



Şekil 3.3 Düzlem dışı yönelmiş spinlere ait (a) FMz, (b)AFMz, (c) FMx ve (d) AFMx fazlarındaki magnetik momentlerin dağılımı

$$J = \frac{1}{16S^2} (AFM_x - FM_x) \quad (3.24)$$

$$A = \frac{1}{4S^2} [3(AFM_x - AFM_z) + FM_x] \quad (3.25)$$

$$\delta = \frac{1}{16S^2} [3(AFM_x - AFM_z) - (FM_z - FM_x)] \quad (3.26)$$

Ferromagnetik düzenin paramagnetik düzene geçtiği kritik sıcaklık olan Curie sıcaklığı, uzun erimli spin dalgalanmalarını hesaba katan minimum bir yaklaşım olan rastgele faz yaklaşımı (Memarzadeh vd., 2021; Rusz vd., 2005) ile hesaplanabilir ve **Eşitlik (3.27)** ile ifade edilebilir:

$$k_B T_C = \frac{2}{3} \frac{S(S+1)}{\langle S^z \rangle} \left\{ \frac{1}{\Omega} \int dq [N(q)] \right\}^{-1} \quad (3.27)$$

Burada Ω Brillouin bölgesinin alanıdır ve hegzagonal örgü için $\Omega = 8\pi^2/\sqrt{3}a^2$ olarak tanımlanır. Spin dalga spektrumu ise $N(q) = (\Delta + J(0) - J(q)) \langle S^z \rangle$ ile tanımlanır. Burada, Δ spin dalga aralığı ve $J(q)$, $J(R_{ij})$ 'nin Fourier dönüşümüdür. Düzlem içi yönelmiş spinler için, spin dalga aralığı

$$\Delta = \sqrt{(18\Gamma - 6\delta - A)^2 - 4 \left[\frac{3}{2} (2\Gamma + 2\delta) + \frac{A}{2} \right]^2} \quad (3.28)$$

ve düzlem dışı yönelmiş spinler için spin dalga aralığı,

$$\Delta = 12\delta + 2A \quad (3.29)$$

ile tanımlanır.

3.4 Rastgele Faz Yaklaşımı

Yarı yerel (semi-local) yaklaşımların ötesine geçmenin sistematik bir yolu, elektron korelasyonunun bir bölümünü tam olarak tüm sistemler için geçerli fonksiyoneller oluşturmaktır. RPA (Bohm ve Pines, 1951), bu tip fonksiyoneller için bir başlangıç noktası olarak ortaya çıkmaktadır. Rastgele faz yaklaşımı, sıfır sıcaklık dalgalanma-kaybı (zero-temperature fluctuation-dissipation) (Furche ve Van Voorhis, 2005) teoremine dayanır ve ilk olarak Langreth ve Perdew (Gunnarsson ve Lundqvist, 1976) tarafından önerilmiştir. Pertürbasyon teorisinden farklı olarak, RPA, sabit bir elektron gazı dahil olmak üzere küçük aralıklı (small-gap) sistemler için uygundur. Yüksek yoğunluklu veya zayıf korelasyon sınırında kullanılabilecek en doğru yaklaşımdır. RPA, tam değiş-tokuş ile uyumludur ve bundan dolayı yarı lokal değişim ile (GGA hesaplamalarında moleküler özellikleri etkileyen) korelasyon arasında hata oluşturmamasından dolayı oldukça kesin sonuçlar elde edilir. Constantin vd. (Constantin vd., 2008) RPA'ya yerel alan (local-field) düzeltmesini temsil eden homojen olmayan Singwi-Tosi-Land-Sjölander (ISTLS) fonksiyoneli önermişlerdir.

3.5 VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package)

Çok parçacıklı sistemlerin çözümlerine ulaşabilmek için Kohn-Sham denkleminde değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlanmıştır. Denkleminde belirtilen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri tam olsa bile pratik uygulamalarda bu fonksiyonellerin yaklaşım altında incelenmeleri gerekmektedir. Bu yaklaşımlar, Perdew ve Schmidt (Perdew ve Schmidt, 2001) tarafından “Jacob’un merdiveni” olarak adlandırılan bir hiyerarşi ile sınıflandırılmıştır. Bu merdivendeki en alt basamak, değiş-tokuş korelasyon enerjisi yoğunluğunun, kuantum Monte-Carlo simülasyonlarından (Ceperley ve Alder, 1980) elde edilen homojen bir elektron gazı ile aynı yoğunluğa sahip olduğu gibi alınan

yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA) (Perdew ve Wang, 1992). Bir sonraki basamakta elektronların hem yoğunluğunu hem de gradyanını her noktada kullanan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) vardır. GGA yaklaşımları, LDA'dan daha maliyetli olmasına karşın, daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlarlar. Daha sonra Kohn-Sham kinetik enerji yoğunluğuna bağlı olan meta-GGA'lar (Tao vd., 2003) bir sonraki basamakta yer alırlar. Son basamakta hibrit fonksiyonelleri yer almaktadır. Hibrit fonksiyoneller, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneline bir yaklaşım sınıfıdır. Tam (exact) değiş-tokuş enerji fonksiyoneli, yoğunluk yerine Kohn-Sham orbitalleri ile ifade edilirler. Hibrit fonksiyonellerde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi tanımlanır. Korelasyon bileşeni de PBE fonksiyoneli ile ifade edilir (Heyd vd., 2003; Krukau vd., 2006; Perdew vd., 1996). Jacob'un merdiveninde ifade edilen tüm fonksiyoneller spin-dejenere ve spin-polarize (magnetik hesaplamalar için) versiyonlarında da geçerlidir.

YFT'yi temel alan çok parçacık problemlerini modelleyen ve simüle eden VASP paket programı (Kresse ve Furthmüller, 1996a; Kresse ve Furthmüller, 1996b; Kresse ve Hafner, 1993) projekte arttırılmış düzlem dalgaları (PAW) seti ile hesaplamaları gerçekleştirir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin her seviyesi VASP'ta uygulanmıştır ve Kohn-Sham denklemleri, uygun olarak seçilen temel fonksiyonellerden orbitallerin genişlemesi kullanılarak yinelemeli olarak çözülür. VASP'ta benimsenen projekte düzlem dalga (PW) seti iyi birleştirilmiş PW hesaplamasının doğruluğunu eşleştirmek için çok büyük yerel taban durumu enerjilerine ihtiyaç duyar (Paier vd., 2006) ve bir hesaplamanın doğruluğu için (ve özellikle basınçların, kuvvetlerin ve streslerin tahmini için) çok önemlidir. Ayrıca, PW metodu ile, Hellmann-Feynman teoremi kullanılarak birim hücredeki atomlara ve gerilmelere etki eden kuvvetler belirlenir. PW temel kümelerinin başarılı bir şekilde kullanılmasının bir ön koşulu, elektron-iyon etkileşimini bir potansiyelimsi ile tanımlamaktır (Kresse ve Hafner, 1994; Vanderbilt, 1990). Potansiyelimsilerin bazı dezavantajları vardır. DFT'deki değiş-tokuş fonksiyonunun doğrusal olmamasına bağlı olarak, çekirdek ve değerlik-elektron arasındaki örtüşmenin tüm sistemlerde valans-çekirdek etkileşiminin doğru bir tanımlaması için ayrıntılı olması için doğrusal olmayan çekirdek düzeltmelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Blöchl (Blöchl, 1994) tarafından geliştirilen ve Kresse ve Joubert (Kresse ve Joubert, 1999) tarafından VASP'ta uyarlanan ve uygulanan projekte edilmiş dalga (PAW) yaklaşımı tam

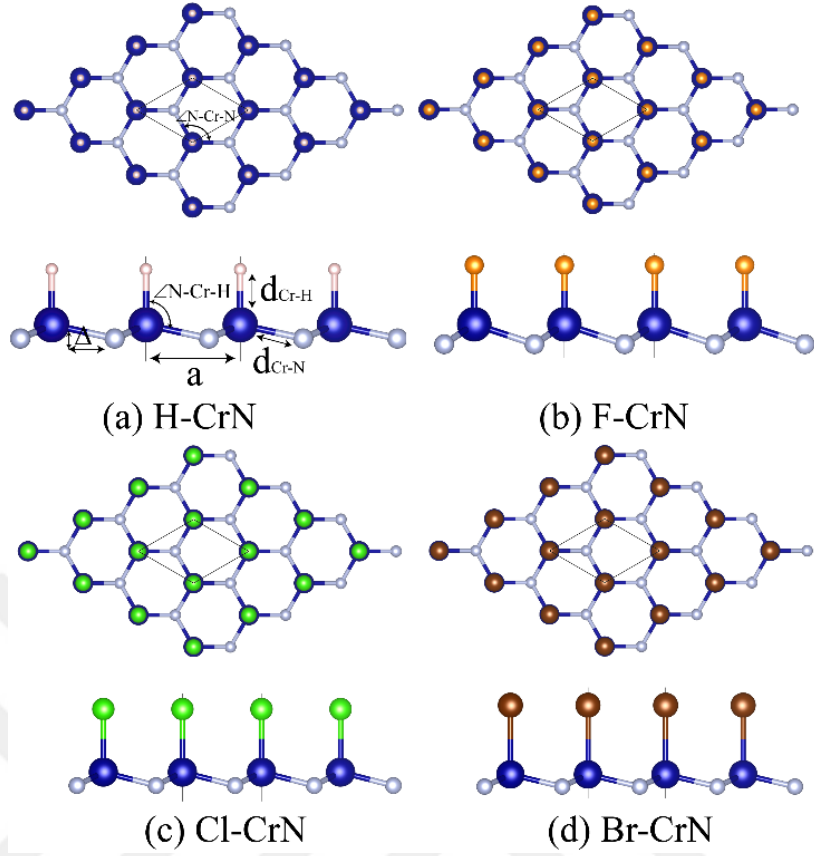
elektron yoğunluğunu yeniden yapılandırır ve doğrusal olmayan çekirdek düzeltmelerinin gerekliliğini ortadan kaldırır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

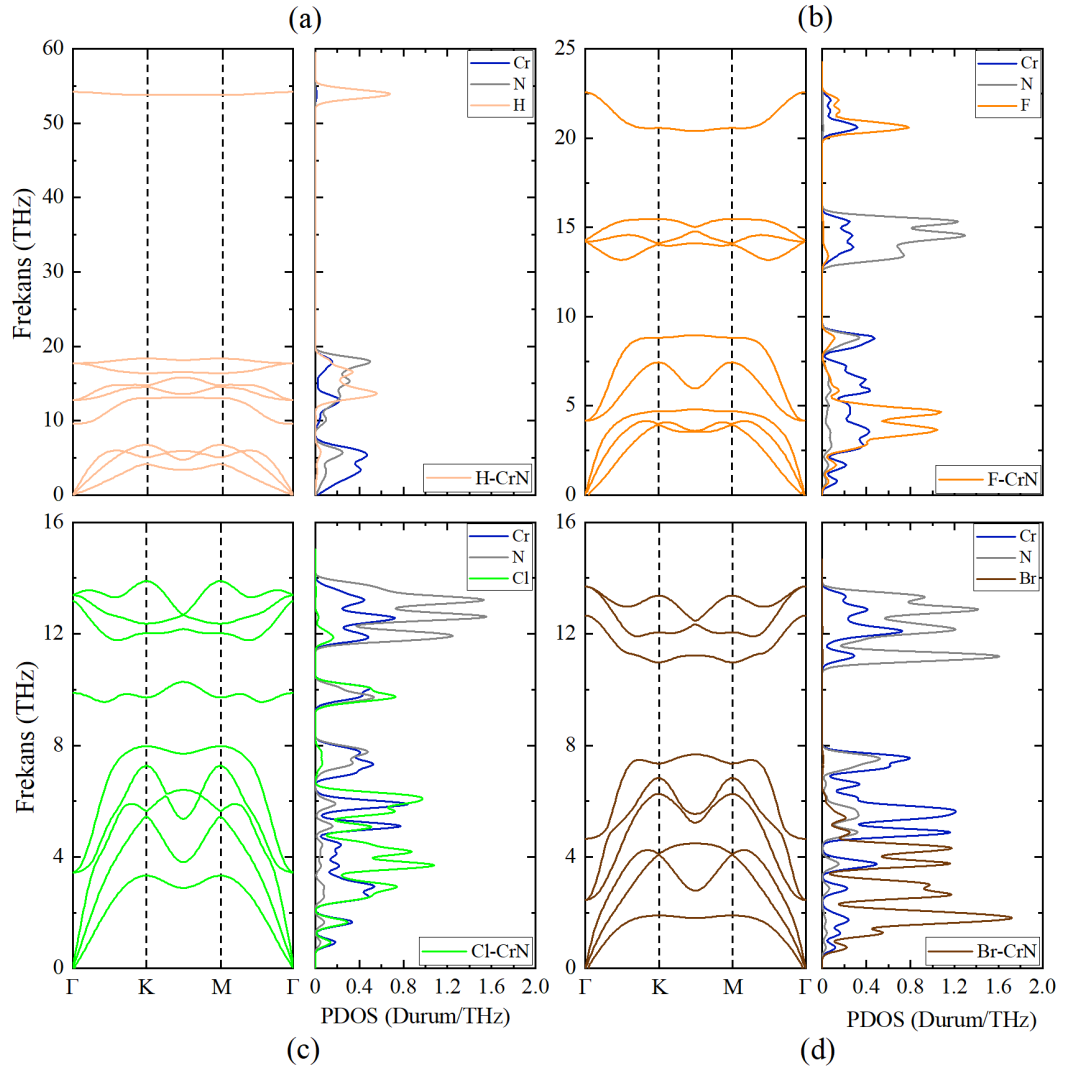
4.1 Yapısal ve Titreşimsel Özellikler

Tek tabaka CrN yapısını H, F, Cl, Br atomları ile fonksiyonelleştirmeden önce pristine CrN'nin optimizasyon çalışması yapılmıştır. Örgü parametresi, bağ uzunluğu ve Cr ve N arasındaki bağ açıları **çizelge 4.1**'de verildiği üzere sırasıyla 3.264 Å, 1.885 Å, 120° olarak bulunmuştur ve literatürdeki sonuçlar ile tutarlıdır (Modarresi vd., 2019; Zhang vd., 2014). Tek tabaka CrN fonksiyonelleştirken tam kaplama (full coverage) ve yarım kaplama (half coverage) olarak iki farklı kaplama şekli ele alınmıştır. Tam kaplama tek tabakanın her iki yüzeyinin ve yarım kaplama ise tek bir yüzeyinin fonksiyonel atomlar ile kaplanmasına denir. Tek tabaka CrN tam kaplama ile fonksiyonelleştirilirken olası üç konfigürasyon bulunmaktadır. Bunlar Cr (veya N) atomunun her iki yüzeyine fonksiyonel atomlar bağlanması yoluyla ve bir fonksiyonel atomun Cr atomuna diğer fonksiyonel atomun N'ye -farklı yönler bakacak şekilde- bağlanması ile elde edilir. Diğer bir taraftan, CrN yarım kaplama ile fonksiyonelleştirilirken iki muhtemel konfigürasyon vardır. Bu konfigürasyonlar Cr ve N atomlarının bir yüzlerine fonksiyonel atomların bağlanması ile elde edilir. Dikkate alınan tüm konfigürasyonlar **EK 1**'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN, (d) Br-CrN atomları yapılarının üstten ve yandan görünüşleri

Önerilen H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN kristallerinin titreşimsel (ya da dinamik) kararlılığı fonon spektrumu yardımı ile incelenmiştir. Denge konumundaki bir kristalde atomların titreşimine bağlı olarak kristal içindeki potansiyel enerji artarsa kristal karardır. Bu tüm fonon kiplerinin (mode) pozitif (ya da gerçel) frekanslara sahip olması anlamına gelir. Ancak, bir kristalin dinamik kararsızlığını gösteren negatif (ya da sanal) fonon kipleri de mevcuttur ve bu durumda atomların titreşimi ile kristal içindeki potansiyel enerjinin azaldığı anlamına gelmektedir. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının yalnızca yarım kaplama konfigürasyonları titreşimsel olarak kararlı çıkmıştır. Titreşimsel olarak kararlı bulunan konfigürasyonlar **şekil 4.1**'de sunulmuştur.



Şekil 4.2 Yarımcı kaplama (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN, (d) Br-CrN yapılarının fonon spektrumları (sol panel) ve kısmi durum yoğunlukları (sağ panel)

Fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin titreşimsel olarak kararlı bulunan konfigürasyonların fonon spektrumları **şekil 4.2**'de ve kararsız olan konfigürasyonlar ise **EK 1**'de gösterilmektedir. **Şekil 4.2**'deki fonon spektrumunun sağ tarafındaki panelde fononların atomlara bağlı kısmi durumlar yoğunluğu (PDOS) bulunmaktadır. H ve F gibi daha hafif atomlar ile fonksiyonelleştirilmiş CrN yapısının fonon spektrumları düşük, orta ve yüksek frekanslı kısımlara ayrılmıştır. PDOS eğrisi de göz önünde bulundurulduğunda yüksek frekanslı optik fonon dallarına en fazla katkı fonksiyonel (H ve F) atomlardan gelmektedir. Cr atomu düşük frekanslı akustik fonon dallarına en fazla katkıyı verirken, N atomu orta frekanslı karışık akustik ve optik fonon dallarına katkı vermektedir. Diğer

bir taraftan, CrN'nin Cl ve Br gibi daha ağır atomlar ile fonksiyonelleştirildiği durumlarda fonon spektrumları yalnızca düşük ve orta frekanslı olarak iki kısma ayrılmıştır. Düşük frekanslı akustik dallara katkı Cr ve fonksiyonel atomlardan (Cl ve Br) gelirken, orta frekanslı optik dallara en fazla katkı N atomundan gelmektedir. Titreşimsel olarak kararlı bulunan yarı kaplama ile fonksiyonelleştirilmiş yapıların yapısal parametreleri **çizelge 4.1**'de sunulmuştur. Yarım kaplama ile fonksiyonelleştirilen CrN yapısında düşük burkulma meydana gelmiştir. Burkulma yüksekliği, birbirlerine bağlı Cr ve N atomlarının düşey eksenindeki bulundukları konumlar birbirlerinden çıkarılarak elde edilir. Bu burkulma, düzlemsel CrN'nin sahip olduğu sp^2 hibritleşmesinin karışık sp^2 - sp^3 hibritleşmesine dönüştüğü anlamına gelir ve CrN'nin elektronik ve magnetik özelliklerini etkileyebilmektedir.

Çizelge 4.1 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN kristallerinin yapısal parametreleri (Hubbard parametresi (U), örgü sabiti (a), Cr ve N arasındaki bağ uzunluğu (d_{Cr-N}), Cr ve X arasındaki bağ uzunluğu (d_{Cr-X}) (X: H, F, Cl, Br), Cr ve N ($\angle Cr-N$) ve Cr ve H ($\angle Cr-N$) arasındaki bağ açısı burkulma yüksekliği (Δ), oluşum enerjisi (E_f))

	a (Å)	d_{Cr-N} (Å)	d_{Cr-X} (Å)	$\angle Cr-N$ (°)	$\angle Cr-X$ (°)	Δ (Å)	E_f (eV/atom)
CrN	3.264	1.885	-	120	-	-	-
H-CrN	3.159	1.867	1.604	115.559	102.344	0.400	-1.619
F-CrN	3.010	1.886	1.759	110.552	108.368	0.594	-3.928
Cl-CrN	3.215	1.915	2.219	114.096	104.318	0.474	-1.693
Br-CrN	3.242	1.922	2.505	114.945	103.204	0.439	-0.902

Fonksiyonel atomların kütlelerin artması ile, burkulma yüksekliği artmaktadır bu da örgü parametresinin azalmasına neden olur. Bununla beraber, burkulma Cr ve N atomları arasındaki bağ açılarını azaltmakta ve bağ uzunluğunu arttırmaktadır. Ayrıca, fonksiyonel atomların kütlelerin artması ile fonksiyonel atom ile Cr arasındaki bağ uzunlukları artmaktadır. Bunun nedeni, periyodik tabloda soldan sağa ve yukarıdan aşağı doğru atom yarıçapları artmaktadır ve bağ uzunluğu atom yarıçapı ile orantılı bir şekilde değişmektedir.

Son olarak; fonksiyonelleştirilmiş CrN yapısının oluşum enerjisi araştırılmıştır. Oluşum enerjisi, atomlardan bir konfigürasyon oluşturmak için gereken (veya bu konfigürasyonun oluşumu sırasında salınan) enerjidir. Oluşum enerjisi, **eşitlik (4.1)**'deki gibi tanımlanır:

$$E_f = \frac{[E_{Toplam} - E_{CrN} - N_X E_X]}{N_X} \quad (4.1)$$

Burada E_{Toplam} fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin toplam enerjisi, E_{CrN} bozulmamış CrN'nin enerjisi, E_X serbest haldeki fonksiyonel atomun enerjisi ve N_X ise birim hücredeki fonksiyonel atomların konsantrasyonudur. **Çizelge 4.1**'de gösterildiği üzere halojen atomların kütlelerin artması ile oluşum enerjisi azalmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda **çizelge 4.2**'de sunulan Bader yük analizi sonuçları ile tutarlıdır. Bader yük analizi, kurucu atomlar arasındaki elektron paylaşımını ifade etmektedir. Fonksiyonel atomlar ile CrN arasındaki yük paylaşımının miktarını da elektronegatiflik belirlemektedir.

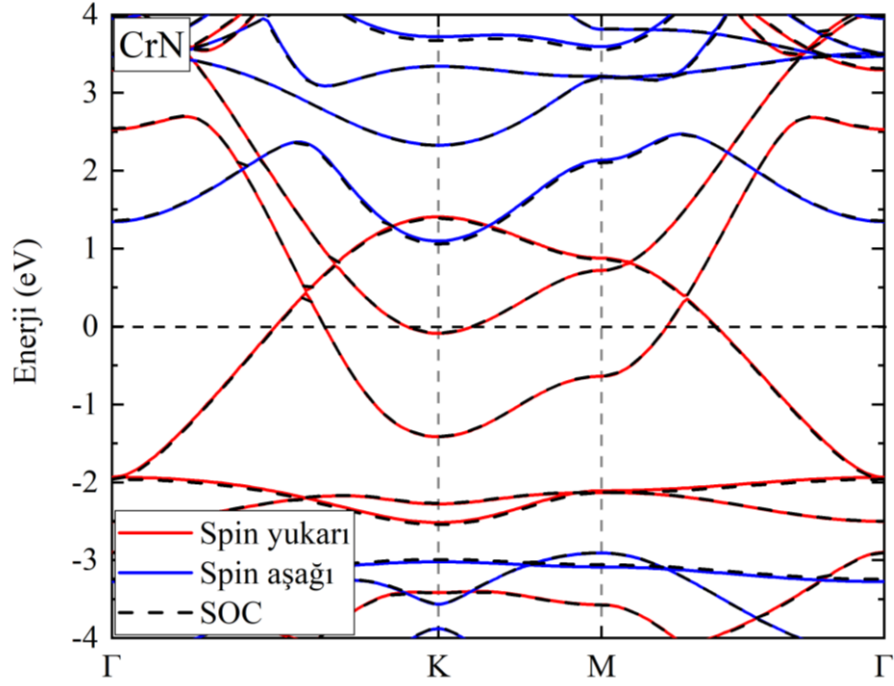
Çizelge 4.2 Bader yük analizi (X: H, F, Cl, Br)

	Cr (e)	N (e)	X (e)
CrN	1.291	-1.291	-
H-CrN	1.397	-1.151	-0.246
F-CrN	1.593	-1.080	-0.512
Cl-CrN	1.436	-1.103	-0.332
Br-CrN	1.380	-1.117	-0.263

4.2 Elektronik Özellikler

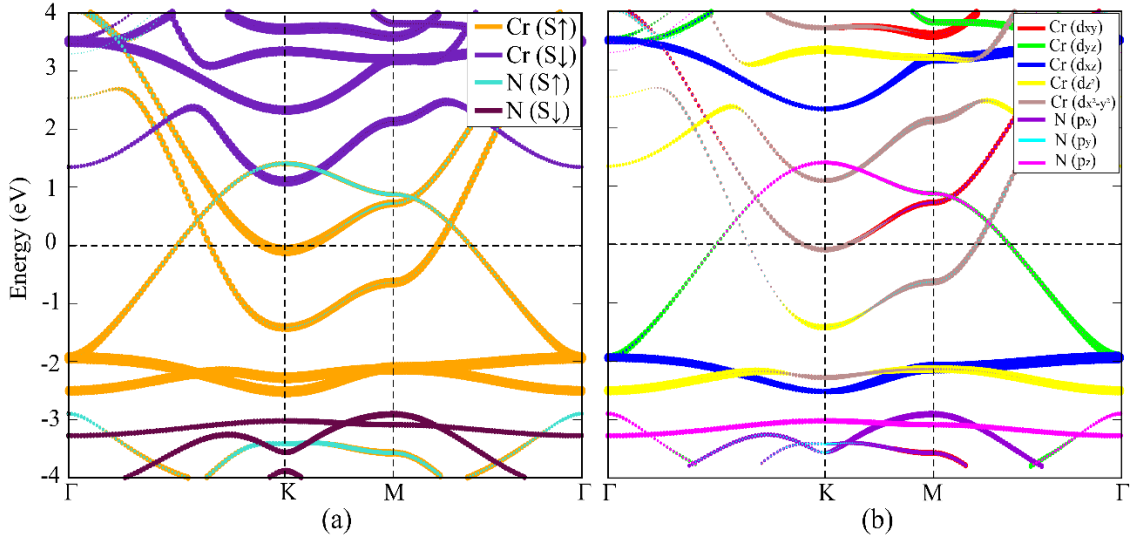
H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının elektronik band yapısının değişimini incelemeden önce saf CrN'nin elektronik özellikleri incelenmiş ve **şekil 4.1**'de sunulmuştur. Spin yukarı band eğrilerinde, iletim ve değerlik bandı Fermi seviyesini kesmektedir ve bu da spin yukarı bandlarının metalik olduğunu göstermektedir. Spin aşağı band eğrileri ise yarıiletken özellik sergilemektedir. Bu, saf (pristine) CrN'nin yarı metal olduğunu göstermektedir. Ayrıca, saf CrN'nin elektronik band yapısının spin yörünge çiftlenimi (SOC) etkileri hesaba katılarak incelenmiştir. Elektronik band

yapısında herhangi bir değişim gözlenmediğinden spin yörünge çiftleniminin elektronik band yapısına etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.



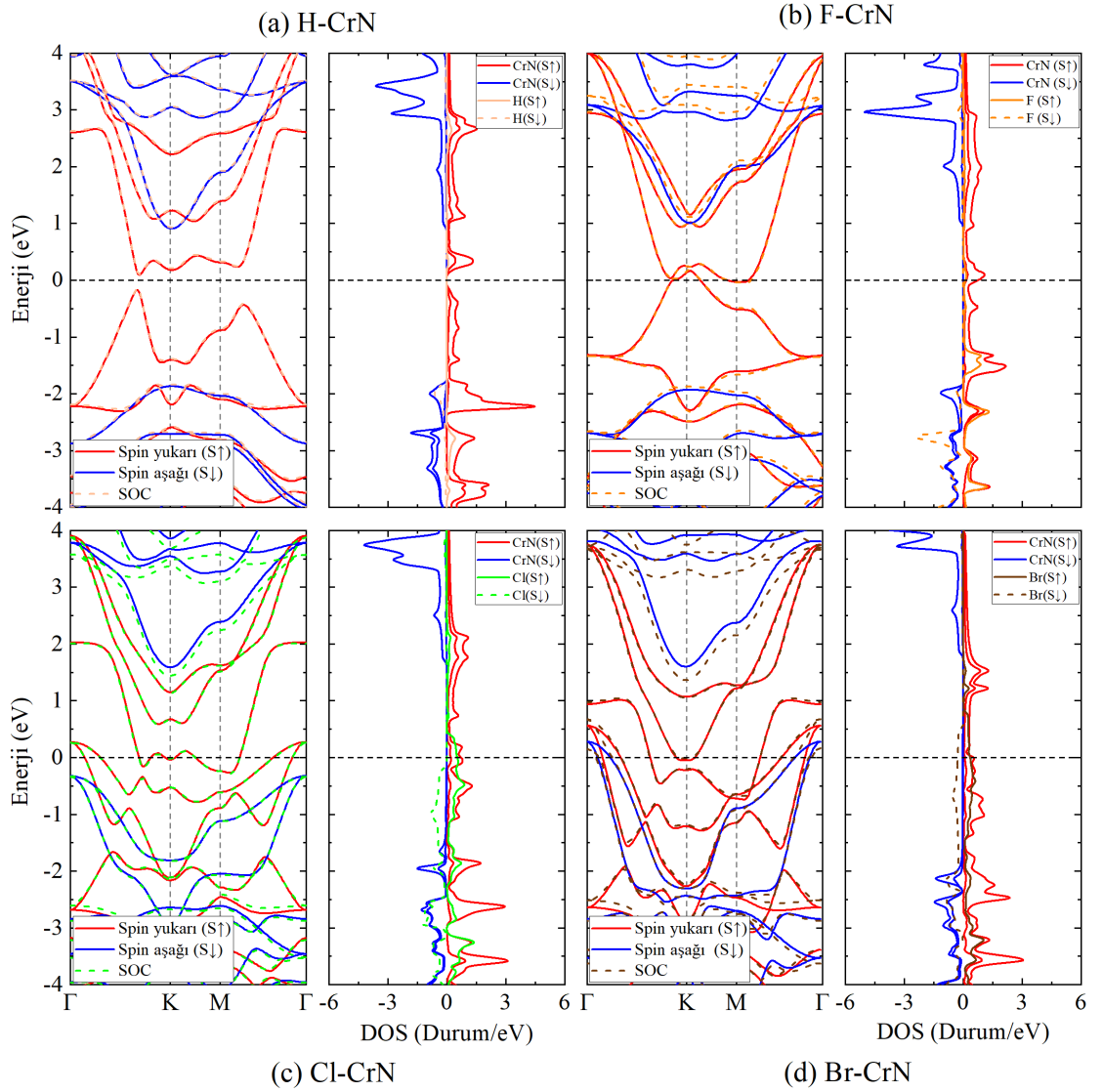
Şekil 4.3 Saf tek tabaka CrN'nin elektronik band yapısı

Şekil 4.4'te orbitallere bağımlı saf tek tabaka CrN'nin band eğrileri gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, spin yukarı bandının Γ yüksek simetri noktasında değerklik bandına Cr atomunun d_{xz} , d_{yz} orbitallerinden katkı gelmektedir. Bu, değerklik bandının Γ yüksek simetri noktasında π bandının oluştuğunu göstermektedir. İletim bandına katkı Cr atomunun d_z^2 orbitalinden katkı gelmektedir. K yüksek simetri noktasında değerklik bandı maksimumuna N atomunun p_z orbitalinden katkı gelirken, iletim bandı minimumuna katkı Cr atomunun d_z^2 orbitalinden katkı gelmektedir. M yüksek simetri noktasında değerklik bandının maksimumuna N atomunun p_z orbitalinden ve Cr atomunun d_{xy} orbitalinden katkı gelmektedir. M yüksek simetri noktasında iletim bandı minimumuna Cr atomunun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden katkı gelirken N atomunun p_y orbitalinden katkı gelmektedir.



Şekil 4.4 Saf tek tabaka CrN'nin orbitallere bağımlı band eğrileri

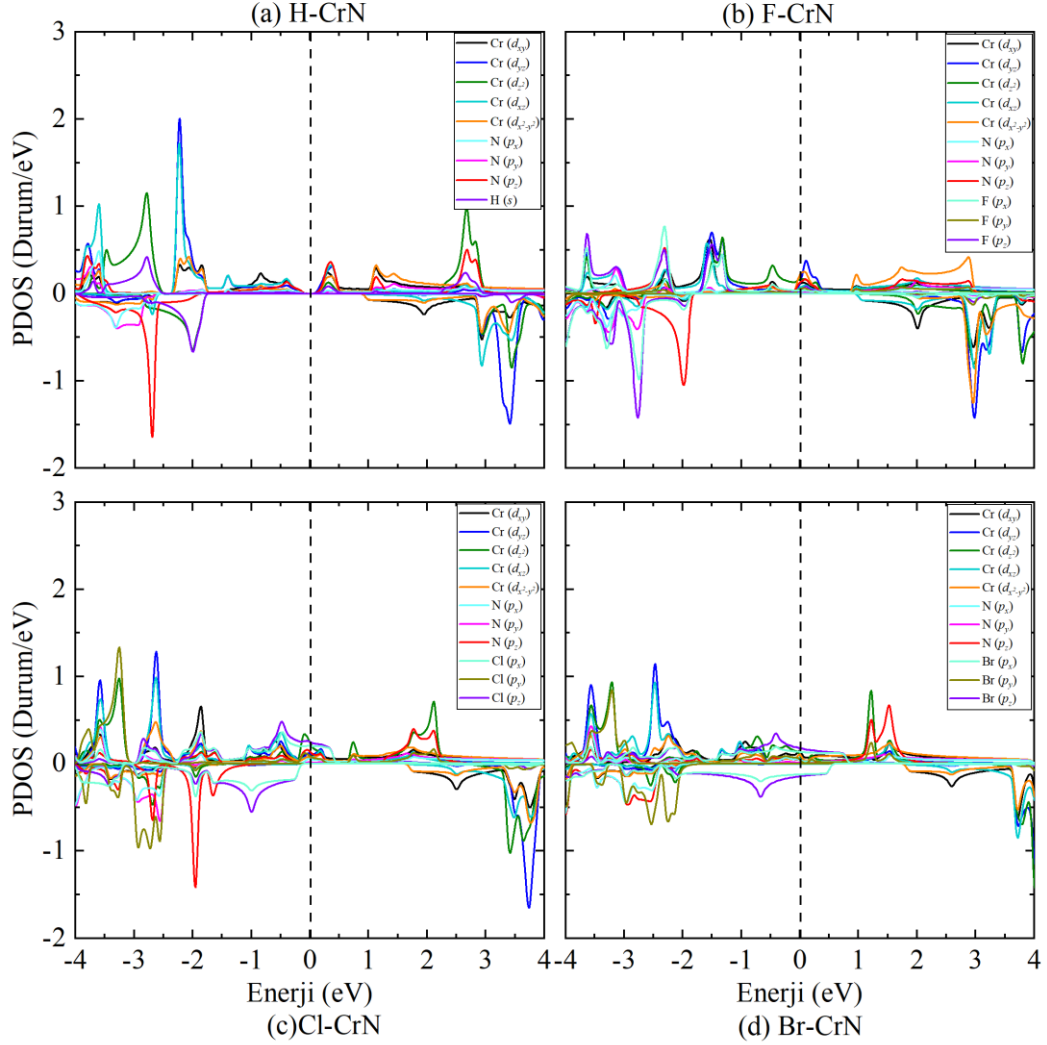
H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının elektronik band eğrileri (sol panel) ve toplam durum yoğunlukları (sağ panel) **Şekil 4.5**'te ve atomlara bağımlı elektronik band yapıları ekte sunulmuştur (**EK 2**). **Şekil 4.5**'ten görüldüğü üzere H-CrN'nin band yapısı saf CrN'nin aksine yarıiletken özellik sergilemektedir. H-CrN'nin elektronik özelliğinin yarı metalden yarıiletken geçmesinin en temel nedeni yapıdaki burkulmadır. Yapıdaki burkulma, orbitallerin elektronik banda verdiği katkıların güçlenmesi veya zayıflamasında büyük rol oynamaktadır. Spin yukarı bandının Γ yüksek simetri noktasında değerlik bandının aşağı doğru kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni, H-CrN'deki π bağının güçlenmesidir. Saf CrN yapısında Γ -K ve K-M yüksek simetri noktaları arasındaki iletim bandı ve değerlik bandının üst üste bindiği **Şekil 4.4.b**'de görülmektedir. H ile fonksiyonelleştirilmenin etkisi ile iletim bandının Fermi enerjisi seviyesinden yukarıya kaydığı ve iletim bandı ile birbirlerinden ayrıldıkları görülmektedir (**Şekil 4.5.a**). Spin aşağı bandının K yüksek simetri noktasında bulunan iletim bandı minimumu ve değerlik bandı maksimumu Fermi seviyesine doğru kaymıştır. Bu, $d_{x^2-y^2}$ ve p_y orbitallerinin çiftlenimlerinin zayıfladığı anlamına gelmektedir. Ayrıca spin yörünge çiftlenimi etkileri dikkate alınarak bandlar incelenmiştir ve saf CrN'ye benzer şekilde elektronik band yapısına etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır



Şekil 4.5 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN'nin elektronik band yapıları (sol panel) ve durum yoğunlukları (sağ panel)

CrN'nin F ile fonksiyonelleştirilmesi sonucunda elektronik yapı tek tabaka saf CrN'ye benzer bir şekilde yarı metal olarak kalmıştır. Ancak, iç içe geçmiş iletim bandı yukarıya doğru kayarken, değerlik bandı aşağıya doğru kaymıştır. Bu, F ile fonksiyonelleştirilme sonucu burkulma yüksekliğinin artması ve bağ açılarında bu ölçüde azalması ile açıklanabilir. Bağ açılarının azalması ile K noktasında iletim bandı minimumuna katkı veren p_z ve d_z^2 orbitallerinin çiftlenimini zayıflamıştır. Bundan dolayı iletim bandı Fermi seviyesinin yukarına kayarken, değerlik bandı Fermi seviyesinin altına doğru kaymaktadır. Saf CrN'nin Γ noktasına d_{yz} ve d_{xz} orbitalleri katkı verirken, F ile fonksiyonelleştirme sonucu F atomunun p_z orbitalinden de katkı gelmiştir. Bu katkı ile

birlikte, Γ noktasındaki değerklik bandı yukarıya doğru kaymıştır. Spin aşağı değerklik bandına F atomunun p_x ve p_z orbitallerinden katkı gelmektedir. Bu katkı spin aşağı değerklik bandı minimumunu Fermi enerji seviyesine doğru çekmektedir. Ayrıca, **şekil 4.6.c'**de sunulduğu üzere spin yörünge çiftlenimi ile F-CrN'nin band yapısı incelenmiş ve spin yörünge çiftleniminin elektronik band yapısına etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

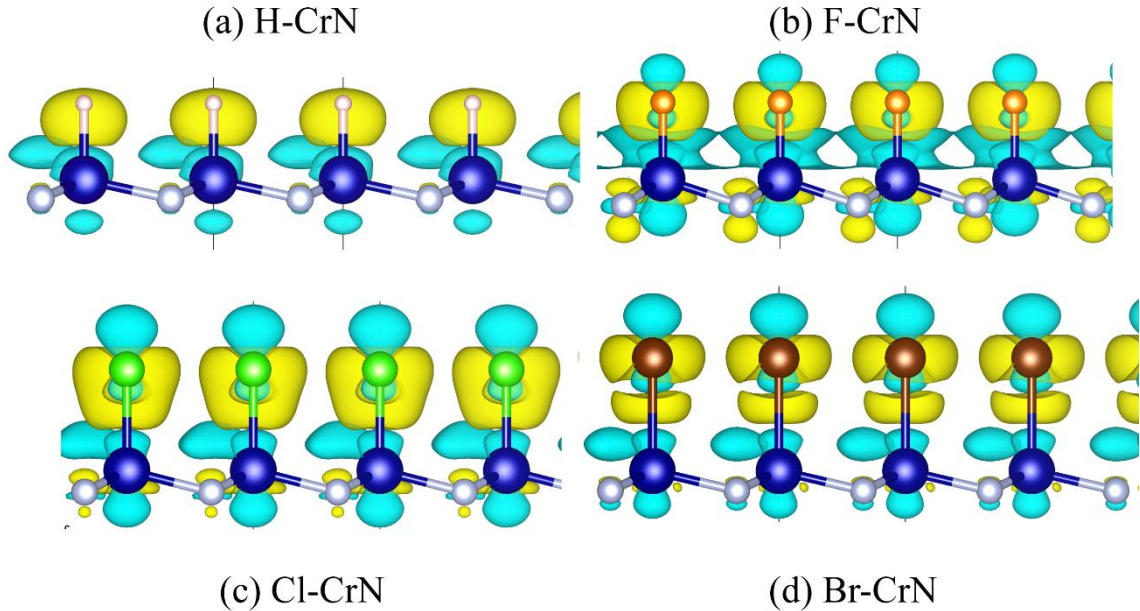


Şekil 4.6 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapısının orbitallere bağımlı kısmi durumlar yoğunluğu

Cl-CrN yarı metal band yapısına sahiptir. Ancak **şekil 4.5.c'**de de sunulduğu üzere saf CrN ve F-CrN'nin aksine Γ noktasında belirgin bir şekilde hem spin yukarı bandlarının hem de spin aşağı bandlarının Fermi seviyesine doğru çıktığı ve hatta spin yukarı bandının Fermi seviyesini kestiği görülmektedir. Bunun nedeni **şekil 4.6.c'**den görüleceği üzere spin yukarı ve spin aşağı bandlarının Γ noktasına Cl atomunun p_x ve p_z orbitallerinden büyük bir oranda katkı gelmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir taraftan spin yukarı

iletim bandının Γ noktasında Cr atomunun d_z^2 ve Cl atomunun p_y orbitali çiftlenmiştir. Bu çiftlenim spin yukarı iletim bandının Γ noktasında Fermi seviyesine doğru kaymasına neden olmuştur. Spin yörünge çiftlenimi hesaba katılıp Cl ile fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin elektronik band yapısı incelenmiştir. Spin yukarı ve aşağı değerlik bandı maksimumları Fermi seviyesine doğru kaydığı gözlenmiştir.

Şekil 4.2.3.c''de belirtildiği üzere, tek tabaka CrN'nin Br ile fonksiyonelleştirilmesi sonucunda elektronik yapı metalik olmuştur. Br-CrN'nin bağ açıları ve burkulma yükseklikleri **çizelge 4.1'**de verildiği üzere, Cl-CrN'ye benzerdir. Yine Cl-CrN'ye benzer şekilde, Br-CrN'nin Γ noktasında belirgin bir şekilde hem spin yukarı bandlarının hem de spin aşağı bandlarının Fermi seviyesini kestiği görülmektedir. Bunun nedeni **şekil 4.6.d'**de sunulduğu gibi spin yukarı ve spin aşağı bandlarının Γ noktasına spin yukarı ve spin aşağı iletim bandı minimumu ve değerlik bandı maksimumunu Br atomunun p_x ve p_z orbitallerinin baskın bir şekilde katkı vermelerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Br-CrN'nin spin yörünge çiftlenimi hesaba katılarak incelenen band yapılarında spin yukarı ve spin aşağı değerlik bandı maksimumlarının belirgin bir şekilde Fermi seviyesine doğru kaydığı görülmektedir. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları için beklendiği üzere atomların ağırlıklarının artması spin yörünge çiftlenimi etkilerinin arttırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.7 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapılarının yük dağılımları. Eş yüzey değeri $0.00304 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ olarak ayarlanmıştır.

Son olarak, fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin yük yoğunlukları farkı **şekil 4.7**'de sunulmuştur. Mavi bölgeler yük tükenmesini (depletion) ve sarı bölgeler birikim bölgelerini (accumulation) temsil etmektedir. Şekilden görüldüğü üzere H-CrN yapısında H ve N atomları üzerinde yük biriktiği ve yük aktarımının Cr atomundan olduğu görülmektedir. F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarında ise H-CrN'nin aksine fonksiyonel atomlar üzerinden de yük tükenmesi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Bader yük aktarım (**Çizelge 4.2**) sonuçları ile de tutarlıdır.

4.3 Magnetik Özellikler

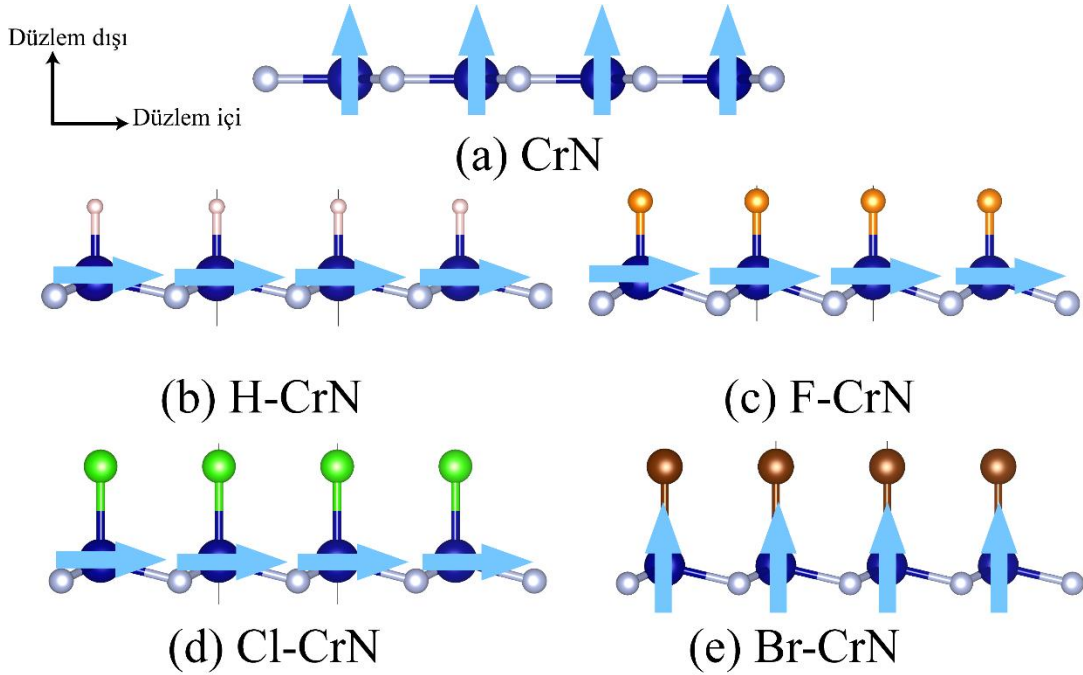
Fonksiyonel H ve halojen (F, Cl, Br) elementlerinin tek tabaka CrN'nin magnetik özelliklerine etkisini incelemekten önce saf CrN'nin magnetik özellikleri incelenmiştir. Cr gibi 3d elektronlarına sahip sistemlerin d orbitallerindeki lokalize yapılarından dolayı temel YFT yaklaşımında sorunlar çıkmaktadır. Bu sorunlar, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) + Hubbard düzeltme terimi (U) ile aşılmaktadır. Hubbard terimi her malzeme için farklılık göstermektedir ve ampirik olarak elde edilir. Ancak henüz sentezlenmemiş iki boyutlu malzemelerin U parametrelerini yaklaşık olarak öngörebilecek yöntemler mevcuttur. Saf, H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Hubbard terimleri lineer yanıt yaklaşımı (linear response approach) ile belirlenmiştir (**EK 3**). Ayrıca, saf CrN'nin magnetik özellikleri, literatürde bulunan $U = 3$ eV Hubbard düzeltme terimi referans alınarak araştırılmıştır (Modarresi vd., 2019). Her bir yapı için doğrusal yanıt yaklaşımı ile bulunan Hubbard düzeltme parametreleri **çizelge 4.3**'te sunulmuştur. Saf CrN'nin taban durumu magnetik düzeni her iki U terimi için de araştırılmıştır ve taban durumu her iki U terimi için ferromagnetik düzene sahiptir ve magnetik momentleri $3 \mu_B$ bulunmuştur ve $S = 3/2$ spin sistemi karşılık gelmektedir. Saf tek tabaka CrN'nin ardından, fonksiyonel atomların magnetik momente etkisi araştırılmıştır. **Çizelge 4.3**'ten görüldüğü üzere H-CrN, F-CrN ve Cl-CrN yapılarının magnetik momentleri $2 \mu_B$ bulunmuştur ve $S=1$ spin sistemine dönüşmüştür. Bu magnetik momentlerin, magnetik atomdaki spin-yukarı ve spin-aşağı durumları arasındaki elektron farkından oluşmasından kaynaklanmaktadır. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları için, Cr atomundan fonksiyonel atomlara elektron aktarıldığından dolayı Cr atomunun üzerindeki magnetik moment azalmaktadır.

Bunun yanı sıra, Br-CrN yapısının magnetik momentinin tam sayı olmaması, yapının metalik özelliğinden kaynaklanmaktadır.

4.3.1 Magnetokristalin anizotropi enerjisi

H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının T_C sıcaklığının bulunabilmesi için spin Hamiltonyenindeki değiş-tokuş etkileşimi ve anizotropi terimlerinin belirlenmesi gereklidir. Bu terimleri belirlemek için, ilk önce saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin magnetokristalin anizotropi enerjisi (σ) ve magnetik momentlerin kolay mıknatıslanma eksenleri belirlenmiştir.

Magnetokristalin anizotropi enerjisi, düzlem içi ve düzlem dışı spin hizalamaları arasındaki enerji farkı olarak hesaplanmıştır ($\sigma = E_{\text{düzlem içi}} - E_{\text{düzlem dışı}}$). Magnetokristalin anizotropi enerjisi **çizelge 4.3**'te sunulmuştur. Negatif işaret düzlem içi, pozitif işaret düzlem dışı yönelen kolay eksenini ifade etmektedir. Ek olarak, Hubbard düzeltme teriminin magnetokristalin anizotropi enerjisine etkisi olduğu gösterilmektedir (**Çizelge 4.3**). Saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN'nin spin yönelimleri **şekil 4.8**'de sunulmuştur.



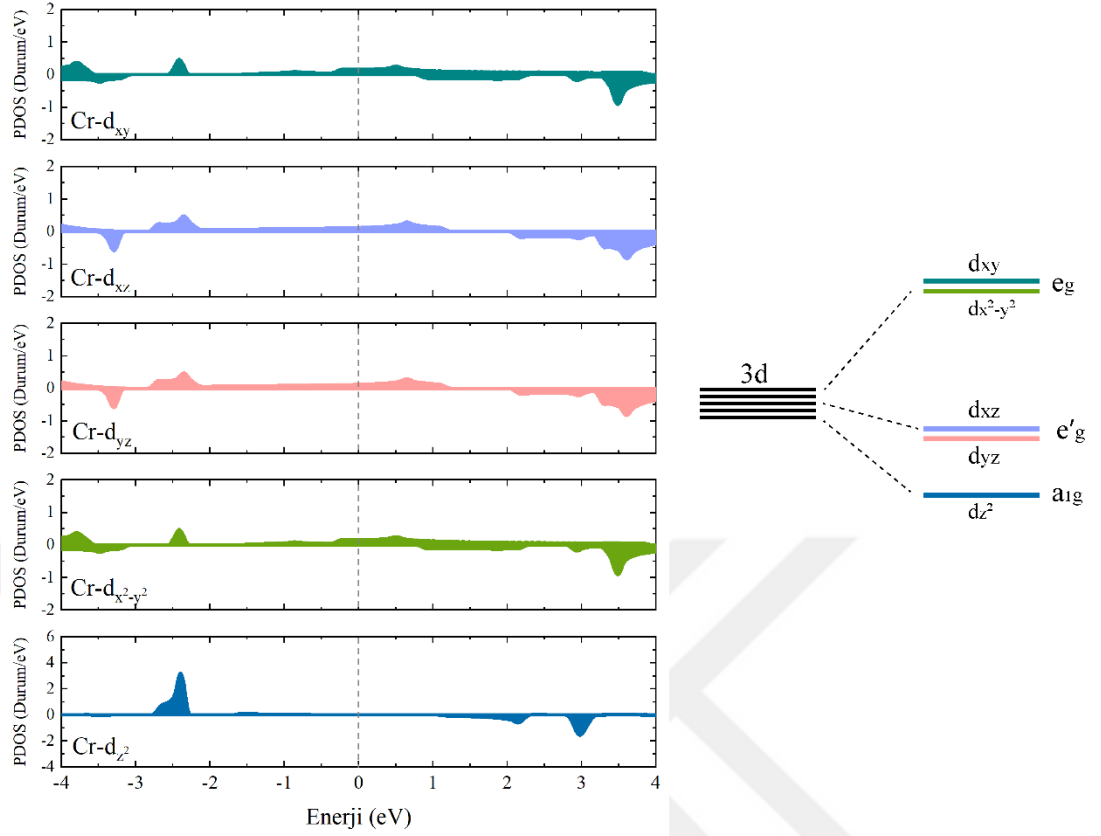
Şekil 4.8 Saf ve H-CrN, F-CrN, Cl-CrN, ve Br-CrN'nin spinlerinin yönelimleri

Çizelge 4.3 Lineer yanıt yaklaşımından bulunan Hubbard parametresi (U), magnetik moment ve magnetokristalin anizotropi enerjisi

	U (eV)	M (μ_B)	σ (meV)
CrN	3.0	3.00	0.7245
CrN	4.1	3.00	1.3840
H-CrN	3.8	2.00	-0.2947
F-CrN	3.5	2.00	-0.2647
Cl-CrN	4.1	2.00	-0.1767
Br-CrN	4.3	2.34	0.3004

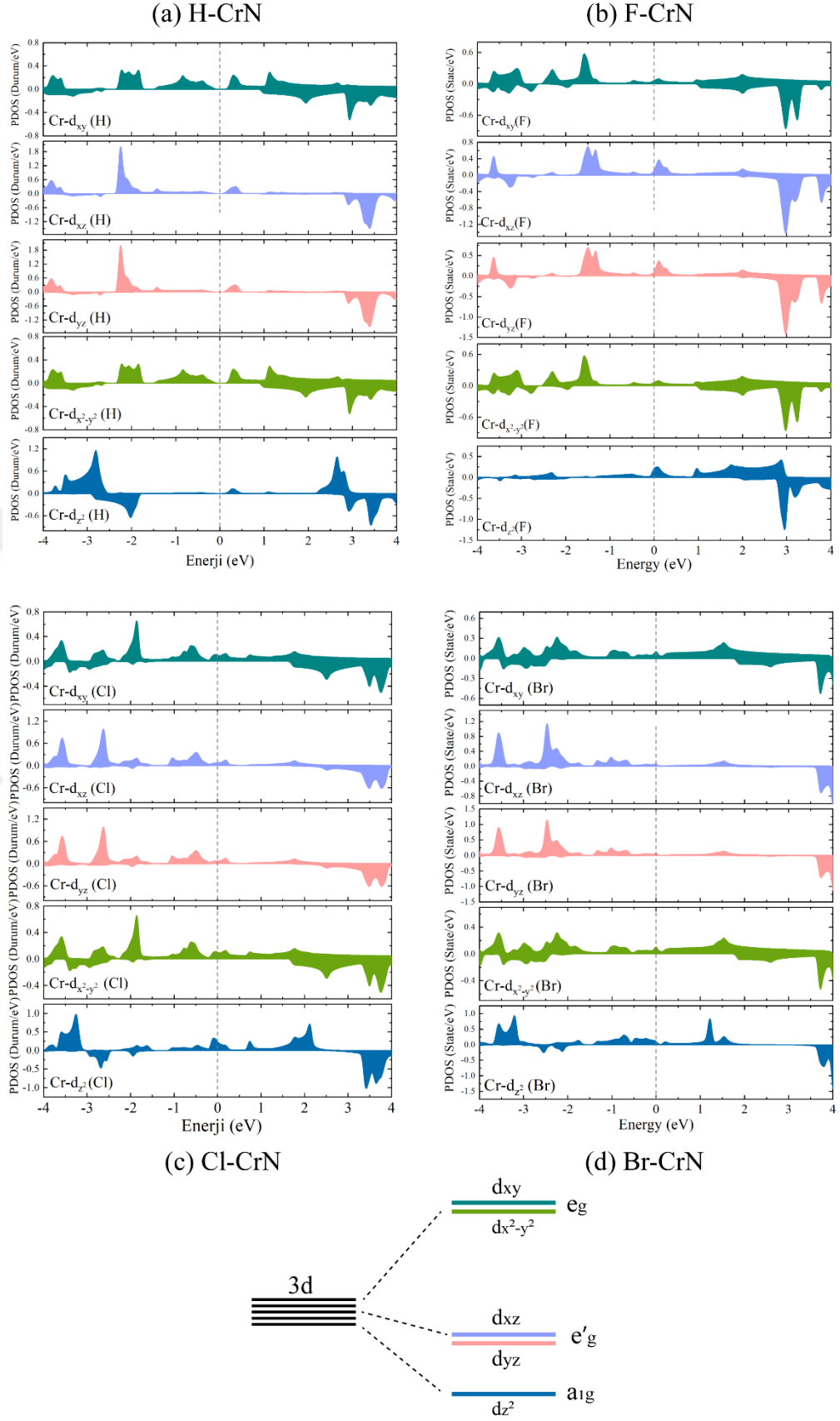
4.3.2 Kristal alan etkisi

Fonksiyonelleştirilen CrN yapılarının d orbitallerinin yarılmaları için kristal alan etkisi göz önünde bulundurulmuştur. Kristal alan etkisi, kristaldeki komşu atomlardan türetilen elektrik alan nedeniyle, genellikle $3d$ orbitalleri olmak üzere orbital durumlarının dejenerasyonlarının kırılmasını tanımlar. Kristal alan etkisi büyük ölçüde magnetik kristalin simetrisine bağlıdır. Tek tabakalı saf CrN yapısının C_{3v} nokta grubu simetrisine sahiptir ve kristal alan, d orbitallerini e_g (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), e'_g (d_{xz} , d_{yz}) ve a_{1g} (d_{z^2}) olarak üç gruba ayırır. **Şekil 4.9**'da saf CrN'nin $3d$ orbitalinin gruplar halinde yarılmaları ve gruplar içindeki dejenerelikleri sunulmuştur.



Şekil 4.9 Saf CrN'nin orbital bağımlı kısmi durumlar yoğunlukları ve trigonal kristal alanın şematik gösterimi

Şekil 4.9'dan d_{z^2} (a_{1g}) orbitalinin dolu olduğu ve d_{xz} ve d_{yz} (e'_g) orbitallerinin ise yarı dolu olduğu görülmektedir. Bu durum, düzlem dışı kolay magnetizasyon ekseni oluşumunun nedenidir (Yang vd., 2020).



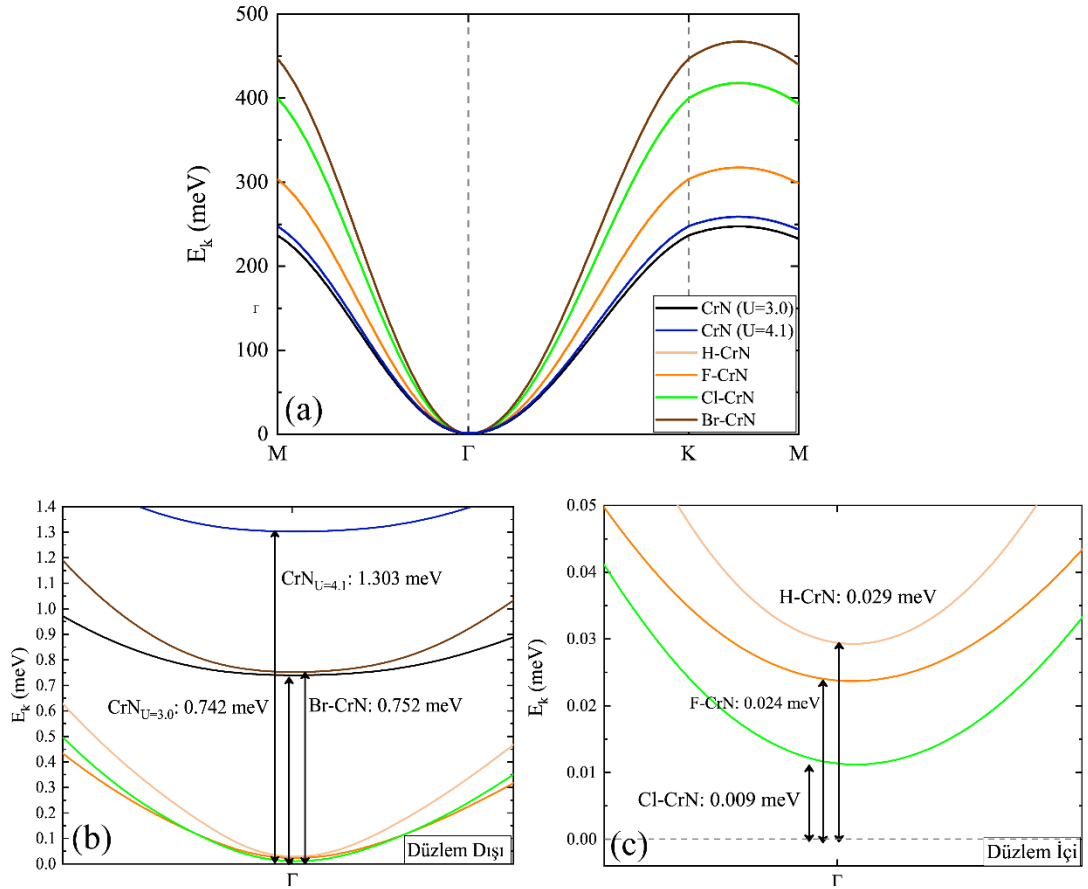
Şekil 4.10 (a) H-CrN, (b) F-CrN, (c) Cl-CrN ve (d) Br-CrN yapılarının orbital bağımlı kısmi durumlar yoğunlukları ve trigonal kristal alanın şematik gösterimi

Şekil 4.10'da H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN'nin d orbitalinin gruplar halinde yarılmaları ve gruplar içindeki dejenerelikleri sunulmuştur. CrN'nin H, F, Cl ve Br atomları ile fonksiyonelleştirilmesi sonucunda yapı saf hali ile benzer şekilde C_{3v} nokta grubu simetrisine sahiptir. Trigonal kristal alan, d orbitallerini e_g (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$), e'_g (d_{xz} , d_{yz}) ve a_{1g} (d_{z^2}) olarak üç gruba ayırır.

4.3.3 Curie sıcaklığı

H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının kolay magnetizasyon eksenleri belirlendikten sonra, Curie sıcaklıkları belirlenmiştir. Curie sıcaklığı, magnetik malzemelerin ferromagnetik özelliklerini kaybettiği ve paramagnetik faza geçtiği kritik sıcaklıktır. Curie sıcaklığının üzerinde, termal dalgalanmalar sonucu spinler rastgele hizalanır ve malzemenin içsel uzun erimli magnetizması kaybolur. Bu eşiğin oda sıcaklığının altında kalması, oda sıcaklığını temel alan uygulamalar için elverişsiz kılmaktadır. Curie sıcaklığı **bölüm 3.3**'te belirtilen spin Hamiltoniyeni ile hesaplanmaktadır.

Magnetokristalin anizotropi enerjisi hesaplanarak elde edilen ve **şekil 4.8**'de sunulan kolay mıknatıslanma eksenleri ile Curie sıcaklığının hesaplanmasında kullanılacak düzlem içi ya da düzlem dışı terimleri kapsayan spin Hamiltoniyeni seçilmiştir. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN'nin spinleri düzlem içinde hizalandığı için düzlem içi anizotropi (Γ_{ij}) terimini kapsayan Heisenberg spin Hamiltoniyeni kullanılmıştır (**Eşitlik 3.18**). Farklı Hubbard düzeltme terimi ile incelenen tek tabaka saf CrN ve Br-CrN yapılarının spinleri düzlem dışında yöneldikleri için düzlem dışı anizotropi (δ_{ij}) terimini kapsayan Heisenberg spin Hamiltoniyeni kullanılmıştır. Bu anizotropi terimleri, spin-dalga spektrumunda bir enerji aralığına neden olur ve uzun dalga boylu spin dalgalarının uyarılmasına karşı bir enerji bariyeri görevi görür ve iki boyutlu uzun erimli magnetik düzene izin verir. **Şekil 4.11**'de saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN yapılarının spin dalga spektrumları spin dalga aralıkları sunulmuştur. **Şekil 4.11.a**'da görüldüğü üzere, halojen atomları ile fonksiyonelleştirilen CrN yapılarının spin dalga spektrumunun genlikleri -U parametreleri ile benzer şekilde- Br-CrN > Cl-CrN > F-CrN olarak sıralanmıştır. H-CrN yapısının spin dalga spektrumunun genliği ise Cl-CrN yapısı ile aynıdır.



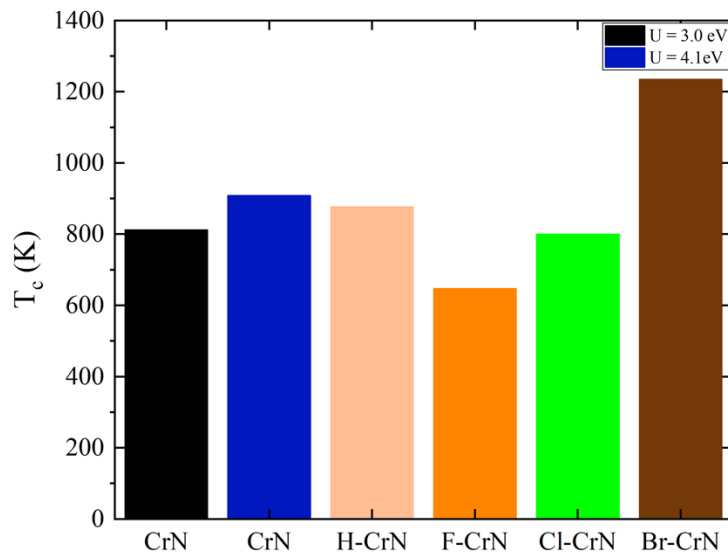
Şekil 4.11 (a) Saf ve fonksiyonelleştirilmiş CrN yapılarının spin dalga spektrumu, (b) spinleri düzlem dışında yönelen yapıların, (c) spinleri düzlem içinde yönelmiş yapıların spin dalga spektrumları

Düzlem dışı anizotropi terimi (δ_{ij}) ve düzlem içi anizotropi terimleri (Γ_{ij}) varlığında oluşan spin dalga aralıkları **şekil 4.11.a, b'**de sunulmuştur. Düzlem dışı anizotropi terimi ile oluşan spin dalga aralığının mertebesi, düzlem içi anizotropi terimi ile oluşan spin dalga aralığının mertebesinden daha fazladır. Curie sıcaklığını hesaplamak için gerekli olan izotropik değiş tokuş etkileşme terimi (J) ve spin yörünge etkileşimleri tarafından indüklenen tek iyon anizotropisi (A), düzlem içi (Γ) ve düzlem dışı (δ) anizotropi terimleri ve Curie sıcaklıkları (T_C) **çizelge 4.4'**te sunulmuştur.

Çizelge 4.4 Hubbard düzeltme terimi (U), değiş-tokuş etkileşme terimi (J), tek-iyon anizotropi terimi (A), düzlem dışı anizotropi terimi (δ), düzlem içi anizotropi terimi (Γ) ve Curie sıcaklıkları (T_C)

	U (eV)	J (meV)	A (meV)	δ (meV)	Γ (μ eV)	T_C (K)
CrN	3.0	10.2749	0.1701	0.0127	-	811.72
CrN	4.1	10.7296	0.2513	0.0304	-	907.917
H-CrN	3.8	26.0630	-0.3238	0.0024	0.035	876.06
F-CrN	3.5	19.8394	-0.0666	-0.0166	0.049	646.827
Cl-CrN	4.1	26.0787	-0.0591	-0.0097	0.006	799.963
Br-CrN	4.3	24.9824	0.4223	-0.0168	-	1234.55

Çizelge 4.4'te sunulan δ ve Γ terimlerinin mertebeleri spin dalga aralıklarının mertebeleriyle tutarlı olduğu söylenebilir. Spinleri düzlem içinde yönelmiş H-CrN, F-CrN, Cl-CrN yapılarının Γ terimleri μ eV mertebesinde iken, spinleri düzlem dışında yönelmiş saf CrN ve Br-CrN yapısının δ terimleri meV mertebesinde. Son olarak saf ve fonksiyonelleştirilen CrN yapısının Curie sıcaklıkları, rastgele faz yaklaşımı temel alınarak analitik bir şekilde elde edilmiştir. Saf CrN için yapılan hesaplamalar doğrultusunda, Hubbard teriminin Curie sıcaklığını belirgin bir şekilde etkilediği görülmektedir. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları için Curie sıcaklıklarının ayarlanabildiği gösterilmiştir ve Curie sıcaklığındaki en belirgin değişim ise metalik karakteristik sergileyen Br-CrN yapısında olmuştur (**Şekil 4.12**).



Şekil 4.12 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Curie sıcaklıklarının değişimi

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, uzun erimli magnetik düzenlere sahip iki boyutlu ferromagnetik kristallerin, sahip oldukları elektronik özellikleri ve paramagnetik faza geçtiği kritik sıcaklık olan Curie sıcaklıklarını modüle etmek amacıyla malzemelere yüzey fonksiyonelleştirmesi uygulanmıştır. İki boyutlu magnetik kristal olarak CrN seçilmiş ve yüzeyleri H, F, Cl ve Br ile fonksiyonelleştirilmiştir.

Tek tabaka CrN fonksiyonelleştirken tam kaplama ve yarım kaplama olarak iki farklı kaplama şekli ele alınmıştır. Tam ve yarım kaplama ile fonksiyonelleştirilen tek tabaka CrN'nin olası tüm konfigürasyonları yapısal ve titreşimsel olarak incelenmiştir. Fonksiyonelleştirilen CrN yapısının yalnızca yarım kaplama konfigürasyonları titreşimsel olarak kararlı çıkmıştır. Yarım kaplama ile H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN'nin burkulma yüksekliği kazandığı gösterilmiştir. Burkulma yüksekliklerinin özellikle halojen grubu içinde fonksiyonel atomun ağırlığına bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, fonksiyonelleştirilme sonrasında fonksiyonel atomlar ile CrN arasındaki bağ uzunluklarının arttığı bağ açılarının ise azaldığı gösterilmiştir. Atomlardan bir konfigürasyon oluşturmak için gereken enerji olan oluşum enerjisi tüm fonksiyonelleştirilmiş yapılar için incelenmiştir. Fonksiyonel tüm atomların Cr ile kuvvetli kimyasal bağ ile bağlandığı belirtilmiştir ve Bader yük analizi ile sonuçlar desteklenmiştir.

Yapısal analizin ardından, saf ve fonksiyonelleştirilen CrN'nin elektronik özellikleri incelenmiştir. Saf tek tabaka CrN'nin literatürle tutarlı bir şekilde yarım metalik özellik göstermiştir. H-CrN yarıiletken, F-CrN ve Cl-CrN yarım metal, Br-CrN ise metalik özellik sergilemiştir. Fonksiyonelleştirme ile elde edilen bu elektronik özellik spektrumu, malzemelerin fonksiyonelleştirme ile kullanım alanlarının genişletilebilmesindeki en önemli kanıtlardan birisidir.

Saf CrN, H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının magnetik momentleri incelenmiştir. Saf tek tabaka CrN'nin magnetik momenti $3 \mu_B$, H-CrN, F-CrN, Cl-CrN magnetik momentleri $2 \mu_B$ ve Br-CrN'nin magnetik momenti $2.34 \mu_B$ olarak bulunmuştur.

Magnetik momentlerin, Bader yük analizi ile tutarlı olarak, Cr atomunun spin-yukarı ve spin-aşağı durumları arasındaki elektron farkının bir kısmının fonksiyonel atomlara aktarmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının spin Hamiltonyenindeki değiş-tokuş etkileşimi ve anizotropi terimlerinin belirlenebilmesi için magnetokristalin anizotropi enerjisi ve magnetik momentlerin kolay mıknatıslanma eksenleri belirlenmiştir. Saf tek tabaka CrN'nin spinlerin düzlem dışına hizalandığı gösterilmiştir. H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının spinlerinin düzlem içinde ve Br-CrN yapısının spinlerinin düzlem dışında hizalandığı gösterilmiştir.

Fonksiyonelleştirilen CrN yapılarının 3d orbitallerinin yarılmaları için kristal alan etkisi göz önünde bulundurulmuştur. Tek tabakalı saf CrN ve H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının C_{3v} nokta grubu simetrisine sahip olduğu ve kristal alanın, d orbitallerini e_g ($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$), e'_g (d_{xz}, d_{yz}) ve a_{1g} (d_{z^2}) olarak üç gruba ayırdığı gösterilmiştir.

Saf tek tabaka ve H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının spin dalga aralıkları analitik olarak belirlenmiştir. Düzlem dışı anizotropi terimi ile oluşan spin dalga aralığının mertebesi, düzlem içi anizotropi terimi ile oluşan spin dalga aralığının mertebesinden daha fazla olduğu gösterilmiştir. Son olarak, yapılarının Curie sıcaklıkları, analitik olarak hesaplanmıştır.

Bu bulgular doğrultusunda, H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları yön ve konum ölçmek için kullanılan magnetik sensörler, spintronik nanoaygıtlar, nanomagnetik sensörler ve bilgi depolama alanındaki uygulamalar için uygun bir adaydır.

KAYNAKLAR

- Akgeç, B. 2019. Two-dimensional Ti₂C monolayer (MXene): surface functionalization, induced metal, semiconductor transition, Turkish Journal of Physics, 43.
- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F. ve Lichtenstein, A. 1997. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, Journal of Physics: Condensed Matter, 9: 767.
- Anisimov, V. I., Zaanen, J. ve Andersen, O. K. 1991. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, Physical Review B, 44: 943.
- Banjevic, M., Furrer, B., Blagojevic, M. ve Popovic, R. 2012. High-speed CMOS magnetic angle sensor based on miniaturized circular vertical Hall devices, Sensors and Actuators A: Physical, 178: 64-75.
- Berezinskii, V. 1971. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group I. Classical systems, Sov. Phys. JETP, 32: 493-500.
- Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W. ve Goldberger, J. E. 2013. Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue, ACS nano, 7: 4414-4421.
- Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method, Physical Review B, 50: 17953.
- Bohm, D. ve Pines, D. 1951. A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions, Physical review, 82: 625.
- Bonilla, M., Kolekar, S., Ma, Y., Diaz, H. C., Kalappattil, V., Das, R., Eggers, T., Gutierrez, H. R., Phan, M.-H. ve Batzill, M. 2018. Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates, Nature nanotechnology, 13: 289-293.
- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H. ve Ciraci, S. 2009. Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium, Physical review letters, 102: 236804.
- Ceperley, D. M. ve Alder, B. J. 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical review letters, 45: 566.
- Chen, S., Huang, C., Sun, H., Ding, J., Jena, P. ve Kan, E. 2019. Boosting the Curie temperature of two-dimensional semiconducting CrI₃ monolayer through van der Waals heterostructures, The Journal of Physical Chemistry C, 123: 17987-17993.

- Chiappe, D., Scalise, E., Cinquanta, E., Grazianetti, C., van den Broek, B., Fanciulli, M., Houssa, M. ve Molle, A. 2014. Two-dimensional Si nanosheets with local hexagonal structure on a MoS₂ surface, *Advanced Materials*, 26: 2096-2101.
- Cococcioni, M. ve De Gironcoli, S. 2005. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method, *Physical Review B*, 71: 035105.
- Constantin, L. A., Pitarke, J. M., Dobson, J., Garcia-Lekue, A. ve Perdew, J. P. 2008. High-level correlated approach to the jellium surface energy, without uniform-gas input, *Physical review letters*, 100: 036401.
- Dayen, J.-F., Ray, S. J., Karis, O., Vera-Marun, I. J. ve Kamalakar, M. V. 2020. Two-dimensional van der Waals spinterfaces and magnetic-interfaces, *Applied Physics Reviews*, 7: 011303.
- Dudarev, S., Botton, G., Savrasov, S., Humphreys, C. ve Sutton, A. 1998. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study, *Physical Review B*, 57: 1505.
- El-Bana, M. S., Wolverson, D., Russo, S., Balakrishnan, G., Paul, D. M. ve Bending, S. J. 2013. Superconductivity in two-dimensional NbSe₂ field effect transistors, *Superconductor Science and Technology*, 26: 125020.
- Feng, Q., Zhu, Y., Hong, J., Zhang, M., Duan, W., Mao, N., Wu, J., Xu, H., Dong, F. ve Lin, F. 2014. Growth of large-area 2D MoS₂ (1-x) Se_{2x} semiconductor alloys, *Advanced Materials*, 26: 2648-2653.
- Fermi, E. 1927. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6: 32.
- Furche, F. ve Van Voorhis, T. 2005. Fluctuation-dissipation theorem density-functional theory, *The Journal of chemical physics*, 122: 164106.
- Gong, C., Li, L., Li, Z., Ji, H., Stern, A., Xia, Y., Cao, T., Bao, W., Wang, C. ve Wang, Y. 2017. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals, *Nature*, 546: 265-269.
- Gunnarsson, O. ve Lundqvist, B. I. 1976. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Physical Review B*, 13: 4274.
- He, J., Lyu, P. ve Nachtigall, P. 2016. New two-dimensional Mn-based MXenes with room-temperature ferromagnetism and half-metallicity, *Journal of Materials Chemistry C*, 4: 11143-11149.
- Heisenberg, W. 1928. Zur Theorie des Ferromagnetismus, *Zeitschrift für Physik*, 49: 619-636.

- Heyd, J., Scuseria, G. E. ve Ernzerhof, M. 2003. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of chemical physics*, 118: 8207-8215.
- Hill, H. M., Rigosi, A. F., Rim, K. T., Flynn, G. W. ve Heinz, T. F. 2016. Band alignment in MoS₂/WS₂ transition metal dichalcogenide heterostructures probed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Nano letters*, 16: 4831-4837.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136: B864.
- Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., Yang, S. A. ve Yao, Y. 2014. Investigations on V₂C and V₂CX₂ (X= F, OH) monolayer as a promising anode material for Li ion batteries from first-principles calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 24274-24281.
- Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E., Klein, D. R., Cheng, R., Seyler, K. L., Zhong, D., Schmidgall, E., McGuire, M. A. ve Cobden, D. H. 2017. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit, *Nature*, 546: 270-273.
- Ising, E. 1925. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus, *Zeitschrift für Physik*, 31: 253-258.
- Karlicky, F. s., Kumara Ramanatha Datta, K., Otyepka, M. ve Zboril, R. 2013. Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives, *ACS nano*, 7: 6434-6464.
- Khan, I. ve Hong, J. 2020. High Curie temperature and strain-induced semiconductor-metal transition with spin reorientation transition in 2D CrPbTe₃ monolayer, *Nanotechnology*, 31: 195704.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140: A1133.
- Kosterlitz, J. M. ve Thouless, D. J. 1973. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6: 1181.
- Kresse, G. ve Furthmüller, J. 1996a. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational materials science*, 6: 15-50.
- Kresse, G. ve Hafner, J. 1996b. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 54: 11169.
- Kresse, G. ve Hafner, J. 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47: 558.

- Kresse, G ve Hafner, J. 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, *Physical Review B*, 49: 14251.
- Kresse, G. ve Joubert, D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59: 1758.
- Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F. ve Scuseria, G. E. 2006. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals, *The Journal of chemical physics*, 125: 224106.
- Li, Y., Yang, S. ve Li, J. 2014. Modulation of the electronic properties of ultrathin black phosphorus by strain and electrical field, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 23970-23976.
- Liechtenstein, A., Anisimov, V. I. ve Zaanen, J. 1995. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Physical Review B*, 52: R5467.
- Ma, X. ve Mi, W. 2020. Surface Functionalization Tailored Electronic Structure and Magnetic Properties of Two-Dimensional CrC₂ Monolayers, *The Journal of Physical Chemistry C*, 124: 3095-3106.
- Mannix, A. J., Zhou, X.-F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., Liu, X., Fisher, B. L., Santiago, U. ve Guest, J. R. 2015. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs, *science*, 350: 1513-1516.
- Memarzadeh, S., Roknabadi, M. R., Modarresi, M., Mogulkoc, A. ve Rudenko, A. 2021. Role of charge doping and strain in the stabilization of in-plane ferromagnetism in monolayer at room temperature, *2D Materials*, 8: 035022.
- Mermin, N. D. ve Wagner, H. 1966. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models, *Physical review letters*, 17: 1133.
- Modarresi, M., Mogulkoc, A., Mogulkoc, Y. ve Rudenko, A. 2019. Lateral spin valve based on the two-dimensional Cr N/P/Cr N heterostructure, *Physical Review Applied*, 11: 064015.
- Mogulkoc, A., Modarresi, M. ve Rudenko, A. 2020. Two-dimensional chromium pnictides Cr X (X= P, As, Sb): Half-metallic ferromagnets with high Curie temperature, *Physical Review B*, 102: 024441.
- Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S. ve Geim, A. K. 2009. The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81: 109.
- Nguyen, E. P., Carey, B. J., Ou, J. Z., van Embden, J., Gaspera, E. D., Chrimes, A. F., Spencer, M. J., Zhuiykov, S., Kalantar-zadeh, K. ve Daeneke, T. 2015. Electronic

- tuning of 2D MoS₂ through surface functionalization, *Advanced Materials*, 27: 6225-6229.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, *science*, 306: 666-669.
- Onsager, L. 1944. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition, *Physical review*, 65: 117.
- Pan, H. 2014a. Electronic and magnetic properties of vanadium dichalcogenides monolayers tuned by hydrogenation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118: 13248-13253.
- Pan, H. 2014b. Magnetic and electronic evolutions of hydrogenated VTe₂ monolayer under tension, *Scientific reports*, 4: 7524.
- Peierls, R. 1936. "On Ising's model of ferromagnetism." In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 477-481. Cambridge University Press.
- Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77: 3865.
- Perdew, J. P. ve Schmidt, K. 2001. "Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy." In *AIP Conference Proceedings*, 1-20. American Institute of Physics.
- Perdew, J. P. ve Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45: 13244.
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. ve Kis, A. 2011. Single-layer MoS₂ transistors, *Nature nanotechnology*, 6: 147-150.
- Rusz, J., Turek, I. ve Diviš, M. 2005. Random-phase approximation for critical temperatures of collinear magnets with multiple sublattices: Gd X compounds (X= Mg, Rh, Ni, Pd), *Physical Review B*, 71: 174408.
- Schmitz, V. ve Schelten, J. 2003. Split-electrode drift device as magnetic-field sensor, *Sensors and Actuators A: Physical*, 109: 25-33.
- Shick, A. B., Khmelevskiy, S., Mryasov, O. N., Wunderlich, J. ve Jungwirth, T. 2010. Spin-orbit coupling induced anisotropy effects in bimetallic antiferromagnets: A route towards antiferromagnetic spintronics, *Physical Review B*, 81: 212409.
- Si, C., Zhou, J. ve Sun, Z. 2015. Half-metallic ferromagnetism and surface functionalization-induced metal-insulator transition in graphene-like two-dimensional Cr₂C crystals, *ACS applied materials & interfaces*, 7: 17510-17515.

- Song, Y.-G., Ryu, J.-G., Choi, Y.-S. ve Kim, N.-H. 2006. Fabrication and characteristics of the suppressed sidewall injection magnetotransistor using a CMOS process, *Sensors and Actuators A: Physical*, 130: 99-104.
- Su, L., Tang, X., Fan, X., Ma, D., Liang, W., Li, Y. ve Zhang, H. 2019. Halogenated Antimonene: One-Step Synthesis, Structural Simulation, Tunable Electronic and Photoresponse Property, *Advanced Functional Materials*, 29: 1905857.
- Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. ve Scuseria, G. E. 2003. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Physical review letters*, 91: 146401.
- Thomas, L. H. 1927. "The calculation of atomic fields." In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 542-548. Cambridge University Press.
- Torelli, D., Moustafa, H., Jacobsen, K. W. ve Olsen, T. 2020. High-throughput computational screening for two-dimensional magnetic materials based on experimental databases of three-dimensional compounds, *npj Computational Materials*, 6: 1-12.
- van Vleck, J. H. 1937. On the anisotropy of cubic ferromagnetic crystals, *Physical review*, 52: 1178.
- Vanderbilt, D. 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B*, 41: 7892.
- Wang, Y., Huang, L., Li, B., Shang, J., Xia, C., Fan, C., Deng, H.-X., Wei, Z. ve Li, J. 2017. Composition-tunable 2D SnSe₂(1-x)S_{2x} alloys towards efficient bandgap engineering and high performance (opto) electronics, *Journal of Materials Chemistry C*, 5: 84-90.
- Wickramaratne, D., Weston, L. ve Van de Walle, C. G. 2018. Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122: 25524-25529.
- Yan, R., Khalsa, G., Schaefer, B. T., Jarjour, A., Rouvimov, S., Nowack, K. C., Xing, H. G. ve Jena, D. 2019. Thickness dependence of superconductivity in ultrathin NbS₂, *Applied Physics Express*, 12: 023008.
- Yang, K., Fan, F., Wang, H., Khomskii, D. ve Wu, H. 2020. VI 3: A two-dimensional Ising ferromagnet, *Physical Review B*, 101: 100402.
- Zhang, S., Li, Y., Zhao, T. ve Wang, Q. 2014. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride, *Scientific reports*, 4: 1-7.
- Zhao, X., Yang, X., Yu, Y., Wu, T. ve Wen, D. 2015. Characteristics of 2D magnetic field sensor based on magnetic sensitivity diodes, *AIP Advances*, 5: 041321.

EKLER

EK 1 Dinamik olarak kararsız bulunan tam ve yarım kaplama H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları ve fonon spektrumları

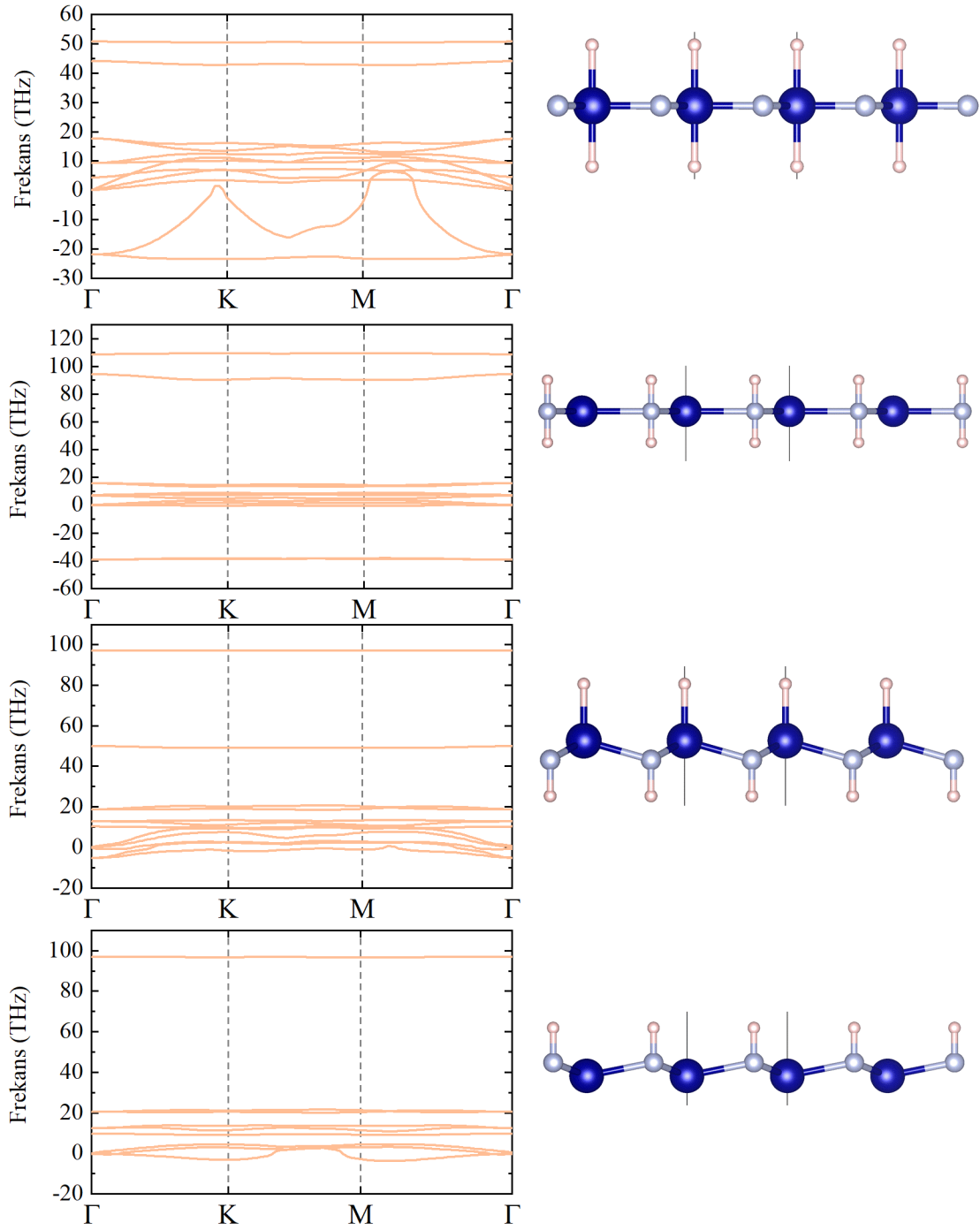
EK 2 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının atom bağımlı elektronik band spektrumu

EK 3 Lineer yanıt yaklaşımı ile H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Hubbard parametrelerinin belirlenmesi

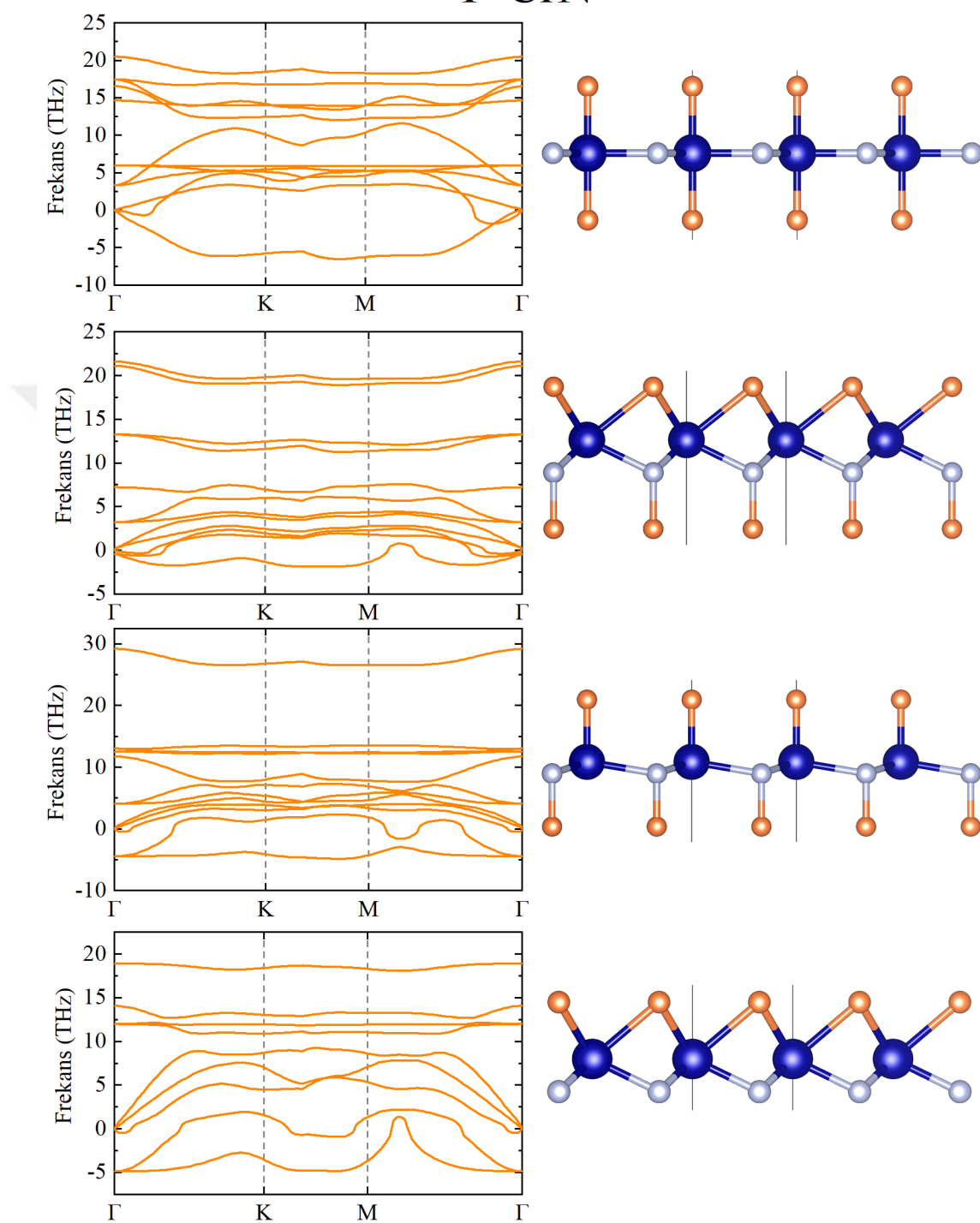


EK 1 Dinamik olarak kararsız bulunan tam ve yarım kaplama H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapıları ve fonon spektrumları

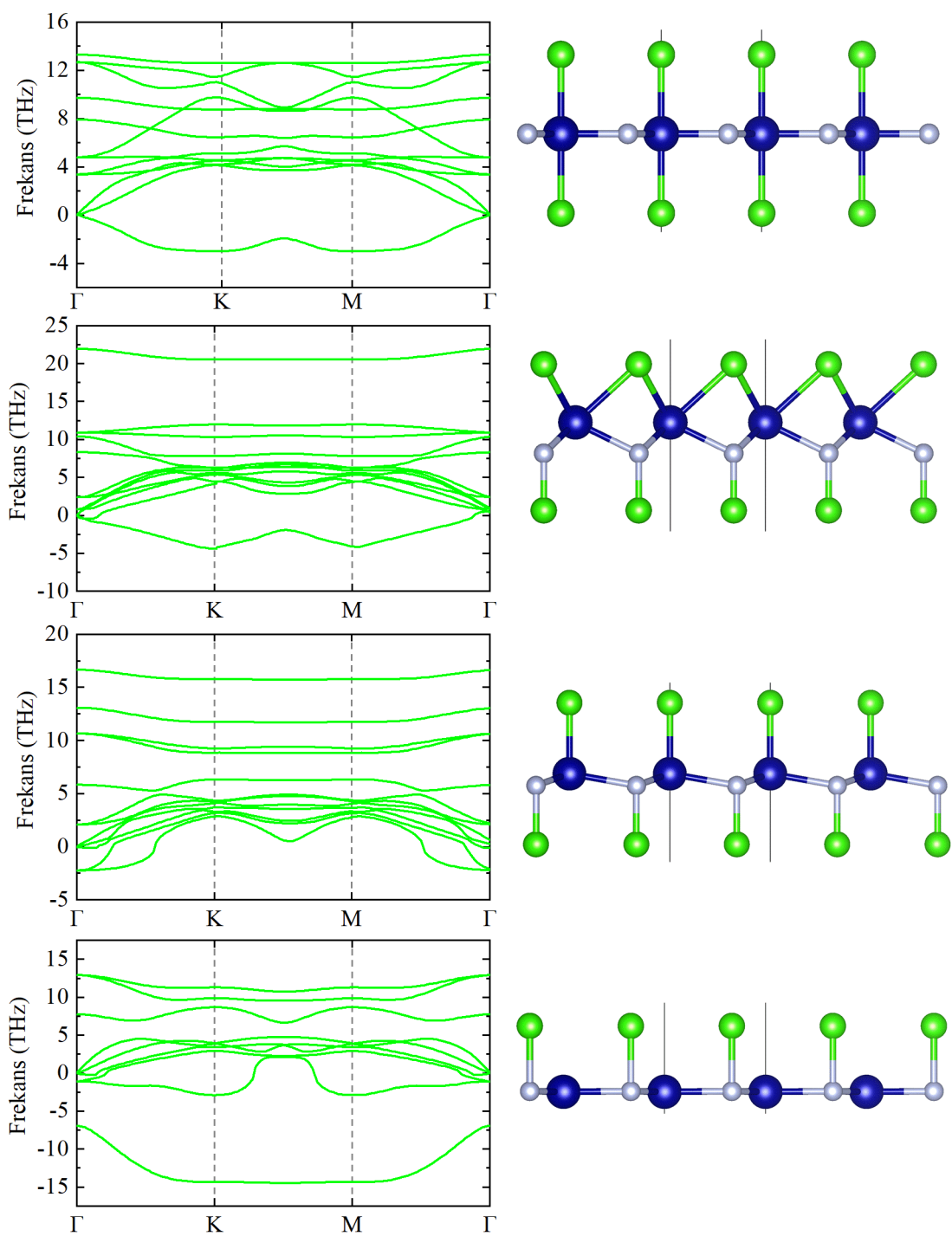
H-CrN



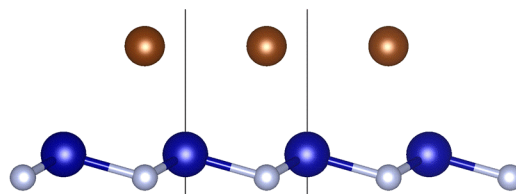
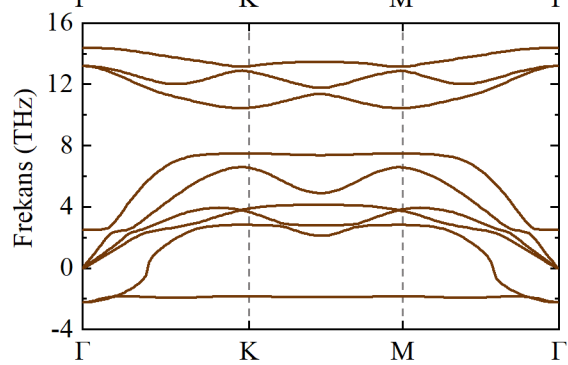
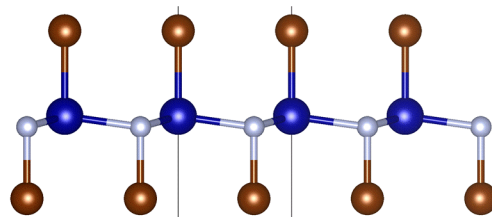
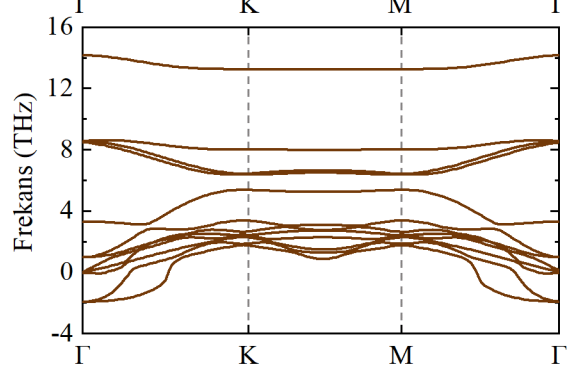
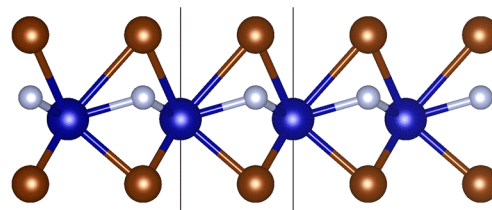
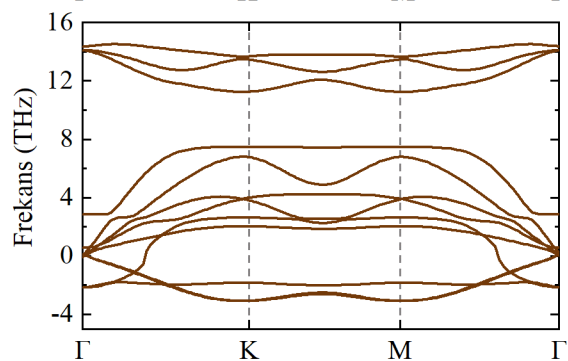
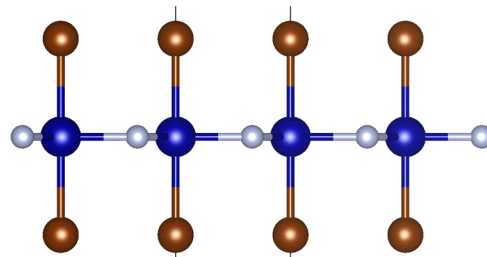
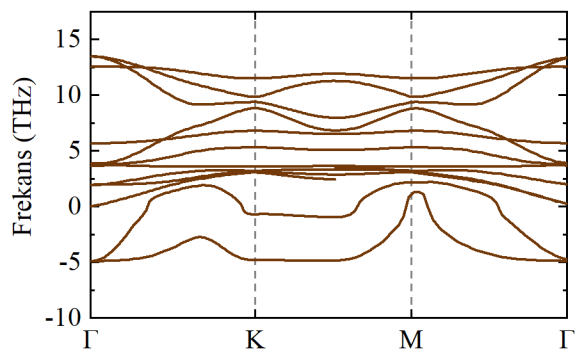
F-CrN



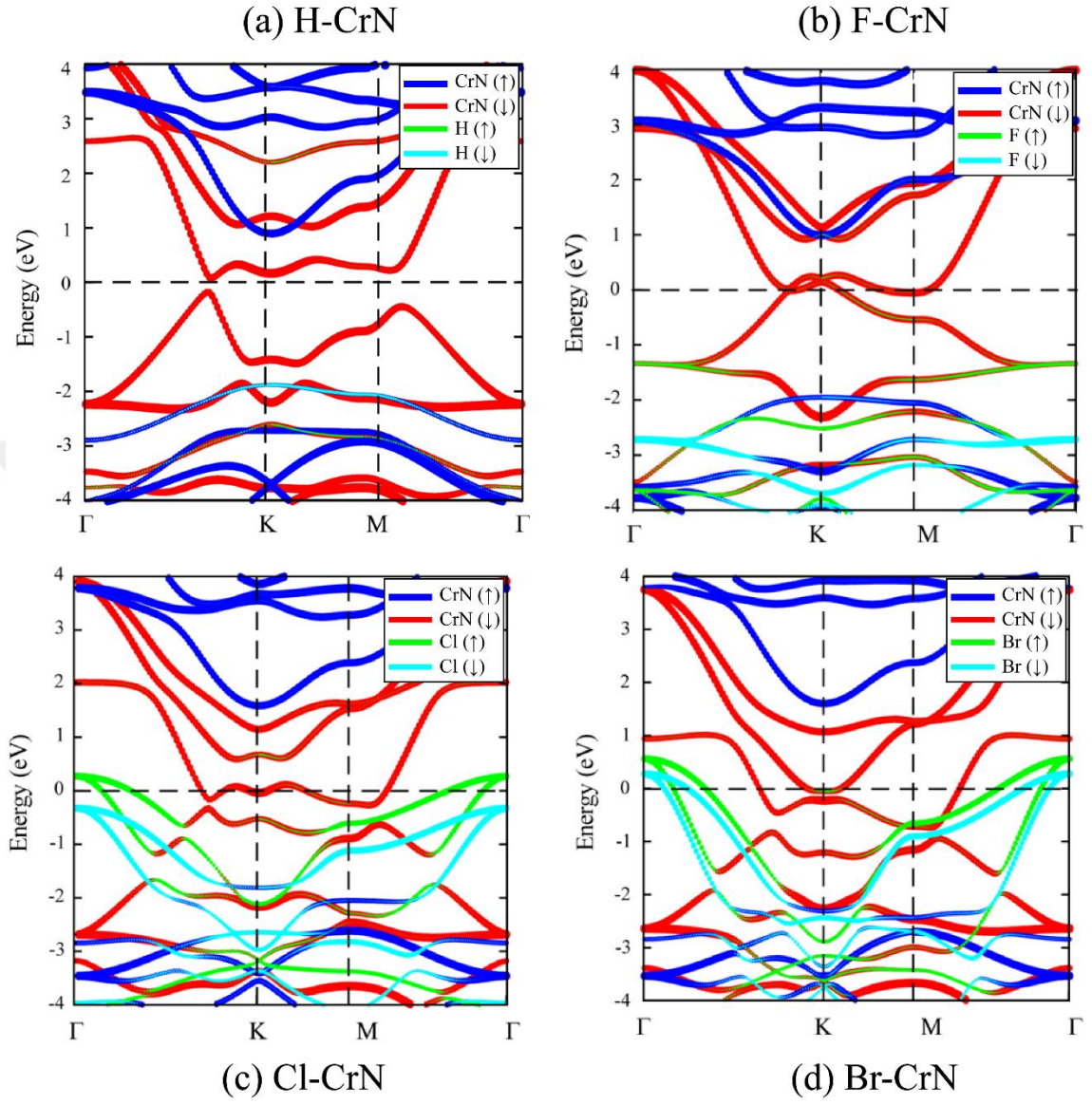
Cl-CrN



Br-CrN



EK 2 H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının atom bağımlı elektronik band spektrumu



EK 3 Lineer yanıt yaklaşımı ile H-CrN, F-CrN, Cl-CrN ve Br-CrN yapılarının Hubbard parametrelerinin belirlenmesi

