
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

KATKILI GERMANEN TAYBAKALARIN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İNCELEMELERİ

Tuğçe HAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAZİRAN 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe HAN
07/06/2023

KATKILI GERMANEN TABAKALARIN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İNCELEMELERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe HAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2023

ÖZET

Bu tez çalışmasında, germanyum elementinin 2B allotropu olan iki boyutlu (2B) Germanen malzemesinin Ag, Au, Cu katkılı, tabakalarının elektronik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ile incelenmiştir. Hesaplamalar spin polarize genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (SGGA) ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır. Bal peteği örgü yapısındaki katkılı Germanene için kararlı durumlar, oluşum enerjileri ve bağlanma enerjisi hesaplamaları ile belirlenmiştir. Saf ve katkılı Germanene yapısının elektronik bant yapıları, durum yoğunlukları (DOS, tr.DY) ile foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları kullanılarak statik dielektrik katsayısı, foton enerjisine bağlı kırılma indisi, tükenme sabiti, soğurma katsayısı ve yansıma katsayısı gibi optik özellikler incelenmiştir. Saf Germanen tabakasında doğrusal dispersiyon mevcutken Ag, Au, Cu katkılı Germanende görülmemiştir. Ag ve Au katkılı Germanen tabakaları ile Cu katkılı Germanen tabakası sırasıyla n-tipi ve p-tipi özellik göstermektedir. Aynı zamanda Fermi seviyesine yakın durumların spin aşağı ve yukarı olarak ayrıldığı görülmüştür. Öngörülmüş durum yoğunluğu (PDOS, tr. ÖDY) grafiklerinde, saf Germanen tabakasında baskın pik p_z yörüngesine ait iken, Ag safsızlıklı Germanende değerlik bandında *s*, iletimde ise neredeyse aynı yörüngesel katkının olduğu görülmüştür. Au safsızlıklı Germanen tabakasında değerlik *s*, iletim bandında p_x ve p_y etkindir. Cu safsızlığı içeren Germanen tabakasında ise Fermi seviyesi civarında etkin orbitaller p_x ve p_y'dir. Yapıların optik sonuçlarında saf Germanen tabakası için soğurma 0.01-7 eV arası iken safsızlıklı yapılarda 0.2-3 eV arasındadır. Dielektrik katsayıları incelendiğinde Cu safsızlıklı tabaka en büyük değere sahiptir. Buna ek olarak kırılma katsayısında ve tükenme sabitinde de Cu safsızlıklı Germanen tabakası en büyük sayısal değerlere sahiptir.

Bilim Kodu : 20206
Anahtar Kelimeler : YFT, SGGA, Germanen, Altın, Gümüş
Sayfa Adedi : 64
Danışman : Prof. Dr. Beyza SARIKAVAK LİŞESİVDİN

DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATIONS OF DOPED GERMANENE LAYERS

(M. Sc. Thesis)

Tuğçe HAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2023

ABSTRACT

In this study, the electronic and optical properties of Ag, Au, and Cu doped Germanene structure were calculated using density functional theory (DFT), spin-polarized generalized gradient approach (SGGA), and Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional. Calculations have been made for doped Germanene in the honeycomb lattice structure, taking into account the formation energies of the steady states and the bonding energy of the atom. The electronic band structures of pristine and doped Germanene with the density of states (DOS), in addition to this calculation, for optical properties, static dielectric coefficient by using part of reel and imagine in dielectric function dependent on photon energy, refractive index due to photon energy, extinction coefficient, absorption coefficient, and reflection coefficient, were calculated. While there was linear dispersion in the pure Germanene layer, it was not observed in Ag, Au, and Cu-doped Germanene. Ag and Au doped Germanene layers and Cu doped Germanene layer show n-type and p-type properties, respectively. In Projected DOS (PDOS) graphs, while the dominant peak is p_z in the pure Germanene layer, there is *s* in the valance band in Germanene with Ag impurity and almost the same effect in the conduction band. Valance *s* in the Germanene layer with Au impurity, p_x, and p_y in the conduction band are effective. In the Germanene layer containing Cu impurity, the active orbitals around the Fermi level are p_x and p_y. Also, it was observed that spin splits up and down at the Fermi level. In the optical results of the structures, when the dielectric coefficients are examined, the Cu impurity Germanen nanosheet has the highest value in all of them. The absorption is 0.01-7 eV for the pure Germanene layer, while it is between 0.2-3 eV for the impurity structures. In addition, the Cu impurity Germanen nanosheet has the highest values in refraction and extinction coefficient

Science Code : 20206
Key Words : DFT, SGGA, Germanene, aluminum, gold, copper
Page Number : 64
Supervisor : Prof. Dr. Beyza SARIKAVAK LISESIVDIN

TEŞEKKÜR

Eğitim hayatıma tekrar başladığım lisansüstü dönemim boyunca fizik bilimindeki bilgisini ve öngörüsünü benimle paylaşan ve akademik hayatımda gideceğim yönü çizmemde yardım eden değerli hocam Prof. Dr. Beyza SARIKAVAK LİŞESİVDİN'e ve ilgim olmayan bu alana ilgili ve bilgili olmamı sağlayan kendime örnek aldığım sayın hocam Prof. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bilgilerini ve yardımlarını asla esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Polat NARİN ve Ece KUTLU NARİN'e eğitimimin her anında yanımda oldukları için çok teşekkür ediyorum.

Sevgili ailem, sizlere her şeyi söylemek isteyipte kelimelerimin kifayetsiz kaldığı noktadayım. Sevgimin sonsuz olduğu, her şeyim sevgili ablam Belgin HAN'a, her zaman yanımda olan, beni benden daha iyi tanıyan her şeyim sevgili ablam Songül HAN GÜNEŞ'e, koşulsuz yanımda olduğunu ve kardeşlerinden asla ayırmadığını bildiğim sevgili abim Doğan GÜNEŞ'e ve hayatı farklı bir açıdan görmemi sağlayan bana yeni bir ben hediye eden biricik yeğenlerim Doğa GÜNEŞ ve Kuzey GÜNEŞ'e çok teşekkür ederim. Yanımda olup eğitim hayatımda elinden gelen her şeyi yapan sevgili babama ve fiilen yanımda olamasa da böylesi güzel bir aileye sahip olmamı sağlayan sevgili anneme ayrıca çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız ve iyi ki benim ailemsiniz.

Bu tezi sevgili aileme ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ix

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

SİMGELER VE KISALTMALAR xv

1. GİRİŞ 1

2. GERMANYUM VE GERMANEN 7

2.1. Literatürde Germanen 8

2.1.1. Germanen sentezlenmesi 9

2.1.2. Germanenin yapısal özellikleri 10

2.2. Elektronik Özellikleri 14

2.3. Optik Özellikleri 15

2.4. Katıların Elektronik ve Optik Özellikleri 16

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ 23

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Yaklaşımı 23

3.1.1. Hohenberg-Kohn teoremi 24

3.1.2. Kohn-Sham teoremi 24

3.1.3. Spin yoğunluk fonksiyonel teorisi 25

3.1.4. Değiş-Tokuş korelasyon fonksiyoneli 27

3.2. Kuantum Metotlar 29

3.2.1. Ab initio yöntemi 29

3.2.2. Pseudo Potansiyel metodu 30

Sayfa

3.2.3. Ortogonalleştirilmiş düzlem dalgalar metodu (OPW) 31
3.2.4. Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu 31
3.3. Hesap Detayları 31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
4.1. Ag, Au, Cu Safsızlıklarının Etkisi 34
4.1.1. Yapısal özellik sonuçları 34
4.1.2. Elektronik özellik sonuçları 37
4.1.3. Optik ilişkin görüşler 45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 53
KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 63

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Germanen ve Grafen yapılarının bazı parametreleri 13

Çizelge 4.1. Saf Germanen yapılarının bağ uzunluğu ile açısı 36

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Grafen ve grafen benzeri yapıların yıllar içinde sentezlendikleri tarihler 2

Şekil 1.2. Yıllara göre a) Grafen ve b) Germanen içeren yayın sayıları 3

Şekil 1.3. Germanen malzemesinin potansiyel uygulama alanları 5

Şekil 2.1. Germanyum elementinin periyodik tablodaki yeri ve uygulama alanları 8

Şekil 2.2. Au (111) yüzeye Moleküler Akı Epitaksisi (MBE) yöntemiyle büyütülmüş Germanen yapısı 9

Şekil 2.3. Hegzagonal bir örgü yapısı..... 10

Şekil 2.4. Si ve Ge tabakalarının yüksek ve düşük bükülmüş (buckled) yapısı ile düzlemsel (planar) yapısının örgü sabiti, b'ye göre değişimi..... 11

Şekil 2.5. Germanene yapısının üstten ve yandan görünümü..... 12

Şekil 2.6. Germanen tabakasının yüksek ve düşük büzülmüş yapıları ile düzlemsel yapıların bant yapıları ve DY grafikleri verilmiştir..... 15

Şekil 2.7. Foton enerjisine bağlı elektrik alan içinde Germanen tabakasının dielektrik sabitleri ve soğurma katsayısı 15

Şekil 2.8. Yalıtkan, Yarıiletken ve İletkenler için şematik bant gösterimi..... 16

Şekil 2.9. n-tipi ve p-tipi yapıların oluşumu..... 20

Şekil 4.1. a) Saf Germanen tabakası ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlığı içeren Germanen yapılarının üstten ve yandan görüntüleri ile yapının bağ uzunluğu ve bağ açısı 34

Şekil 4.2. a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri..... 38

Şekil 4.3. a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının öngörülen (ing. Projected) durum yoğunluğu (ÖDY) grafikleri. 41

Şekil 4.4. a) Saf Germanen tabakası ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının dielektrik fonksiyonunun reel kısmı 46

Şekil 4.5. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı..... 47

Şekil 4.6. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının kırılma indisleri..... 48

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.7. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının tükenme sabitleri..... 49

Şekil 4.8. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının yansıma katsayıları 50

Şekil 4.9. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının soğurma katsayıları..... 51

Şekil 4.10. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının 0-1 eV arası soğurma katsayıları 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angstrom
α	Soğurma Katsayısı
$4Ag_2SGeS_2$	Argirodit
Ag	Gümüş
As	Arsenik
Au	Altın
2B	İki Boyutlu
B	Bor
Ca	Kalsiyum
CaCl2	Kalsiyum Klor
α-$CaGe_2$	Alfa- Kalsiyum Digermanid
β-$CaGe_2$	Beta- Kalsiyum Digermanid
$CaGe_2$	Kalsiyum Digermanid
C	Karbon
CO2	Karbon Dioksit
7CuS.FeS.GeS	Germanit
Cu	Bakır
ε_0	Boşluğun Dielektrik Sabiti
ε_1	Dielektrik Fonksiyonu Gerçek Kısmı
ε_2	Dielektrik Fonksiyonu Sanal Kısmı
ε_{eff}	Etkin Optik Dielektrik Sabiti
E	Enerji Fonklsiyoneli
E_F	Fermi Enerjisi
$EuGe_2$	Evropiyum Digermanid
Eu	Evropiyum
eV	Yasak Bant Araliği
E_{XC}	Enerji Değişim-Korelasyon Enerjisi

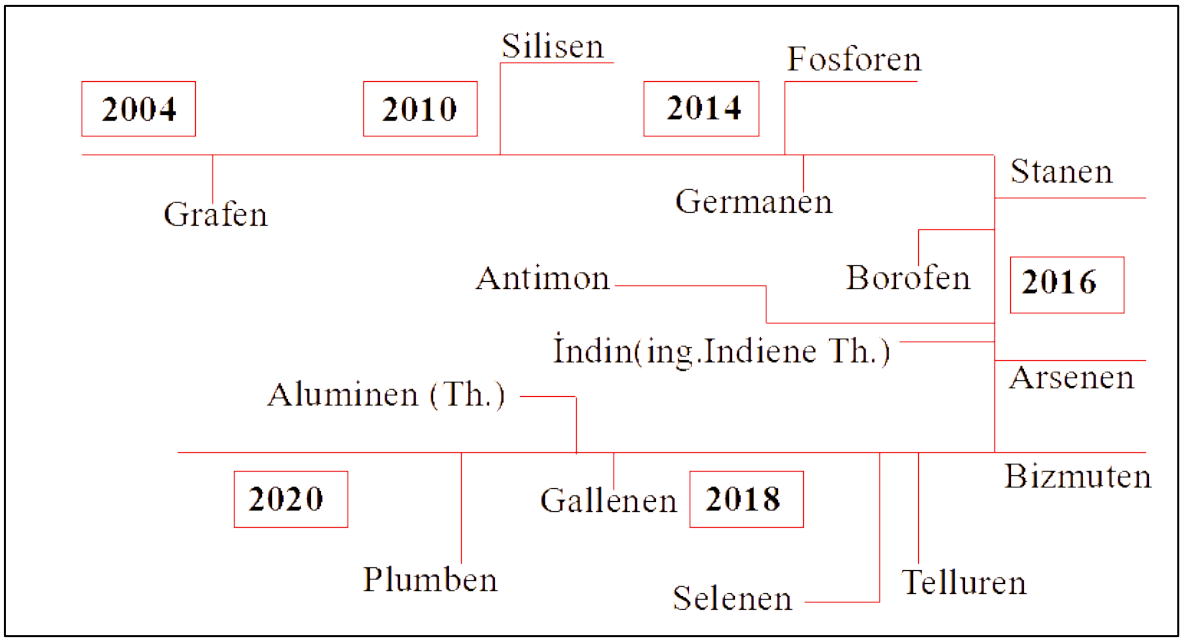
Simgeler	Açıklamalar
Ga	Galyum
Ge	Germanyum
$GeCl_4$	Germanyum Tetraklorür
GeH	Germanyum Hidrit
GeO_2	Germanyum Dioksit
GeS_2	Germanyum Sülfür
h-AlN	Hegzagonal Aliminyum Nitrit
ħ	Planck Sabiti
H	Hamiltonyen
H_2	Hidrojen
HCl	Hidroklorik Asit
H_2O	Su
j	Fonon Modu
k	Tükenme Sabiti
MoS_2	Molibden Disülfür
n	Kırılma İndisi
n	Dalga Vektör Sayısı
N_{eff}	Değerlik Elektronların Etkin Sayısı
n(r)	Boşluğun Dielektrik Sabiti
Φ	Pseudo Dalga Denklemi
Ψ	Shrödinger
ψ	Dalga Fonksiyonu
P	Fosfor
Pt	Platin
R	Yansıma Katsayısı
$\overrightarrow{R}$	Çekirdeksel Koordinat
$\overrightarrow{r}$	Elektron Konumu
Si	Silikon
VPS	Pseudo Potansiyel
ω	Açısal Momentum

Kısaltmalar	Açıklamalar
ATK	Atomix Toolkit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DOS, tr. DY	Durum Yoğunluğu
FET	Alan Etkili Transistör
GGA	Genelleştirilmiş GradyentYaklaşımı
HF-KUA	Hartree–Fock Kendi ile Uyumlu Alan
LCAO	Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MBE	Moleküler Demet Epitaksiyel
OPV	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
PDOS, tr. ÖDY	Öngörülmüş Durum Yoğunluğu
SGGA	Spin Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
SOC	Spin-orbit Birleşimi
STM	Tarayıcı Elekton Mikroskobu
VNL	Virtual Nanolab
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

1. GİRİŞ

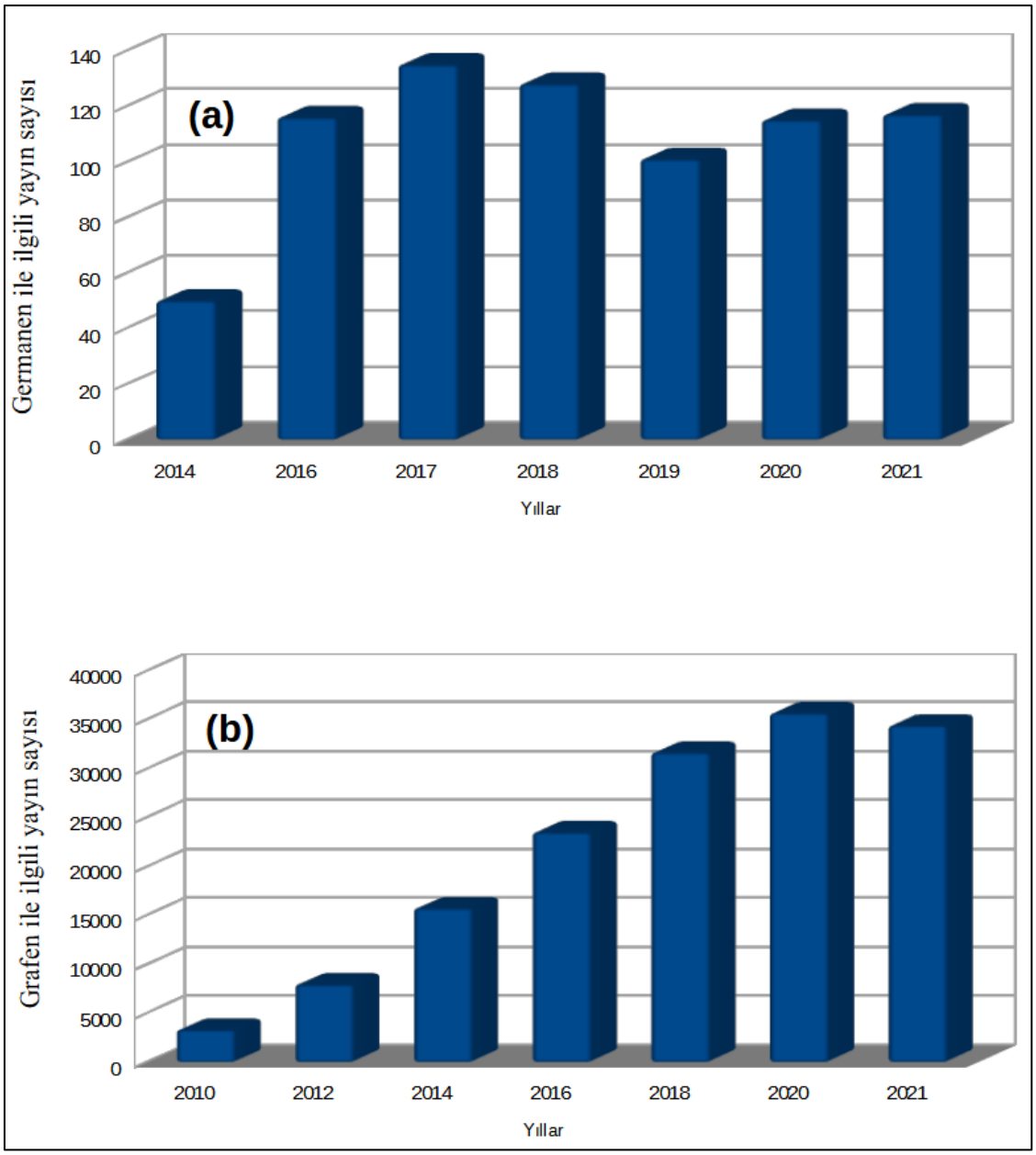
Grafenin keşfi ile bilim insanları, yeni 2B malzeme arayışlarına ya da var olan malzemelerin daha da geliştirilmesine yönelmiştir. Geim ve Novoselov'in yürüttüğü çalışmalar sonucundanda 2004'te grafitin pul pul soyulması ile karbonun 2B allotropu olan grafen yapısı elde edilmiştir [1]. Hegzagonal bal peteği örgü yapısındaki [2] grafenin yüksek hareketliliğe sahip olması [3] yüksek frekanslarda çalışan cihazlar için ideal olmasına sebep olmuştur. Oda sıcaklığında kuantum Hall etkisine ve iki kutuplu elektrik alana sahip olması grafenin benzersiz özellikleri arasında sayılabilir [4]. Grafenin sağladığı bu özellikler sebebiyle araştırmacılar grafen benzeri yapılara yönelmişlerdir ve yıllar içinde bu araştırmaların sonucu olarak, 2010'da Silisen [5], 2014'te Germanen [6], 2019'da Plumben [7] gibi element kökenli 2B malzemeler deneysel olarak da sentezlenmiştir. Şekil 1.1'de yer alan element kökenli 2B malzemelerin zaman çizelgesi görülmektedir. Bu malzemelerin çoğunluğu deneysel olarak gerçekleştirilmiştir, ancak bir iki malzeme teori de kalmıştır. Onların yakın zamanda deneysel olarak gerçekleştirileceği ön görülmektedir.

Germanenin grafen gibi bal peteği örgü yapısına sahip olmasına ek olarak yüksek taşıyıcı hareketliliği, kuantum spin Hall etkisi gibi özelliklerin de benzer olduğu görülmüştür [8,9]. Germanen de grafen gibi sıfır yasak band aralığına sahiptir [10, 11], ancak teorik olarak katkılama gibi işlemlerle bu değerin değiştiği ve değerlerin uygulanan YFT fonksiyoneline bağlı olarak 1,16-1,84 eV arasında yer aldığı görülmektedir [12]. Bunların yanı sıra Germanenenin spin-orbit eşleşme değerinin teorik olarak 23,9 meV olduğu görülmüştür ve bu durum da spin Hall etkisinin oluşmasını daha mümkün kılmıştır [13].



Şekil 1.1. Grafen ve grafen benzeri yapıların yıllar içinde sentezlendikleri tarihler

Bu malzemeler içinde Germanyum elementinin 2B allotropu olan Germanen dikkat çekmektedir. Germanyum (Ge) yer kabuğunda çok az bulunan elementlerden olup doğada Argirodit (4 Ag_2S GeS_2), Germanit (7CuS. FeS. GeS) ve Renierit gibi bileşik hallerinde bulunmaktadır. Ayrıca çinkonun saflaştırılması ile yan ürün olarak elde edilir [13-17].



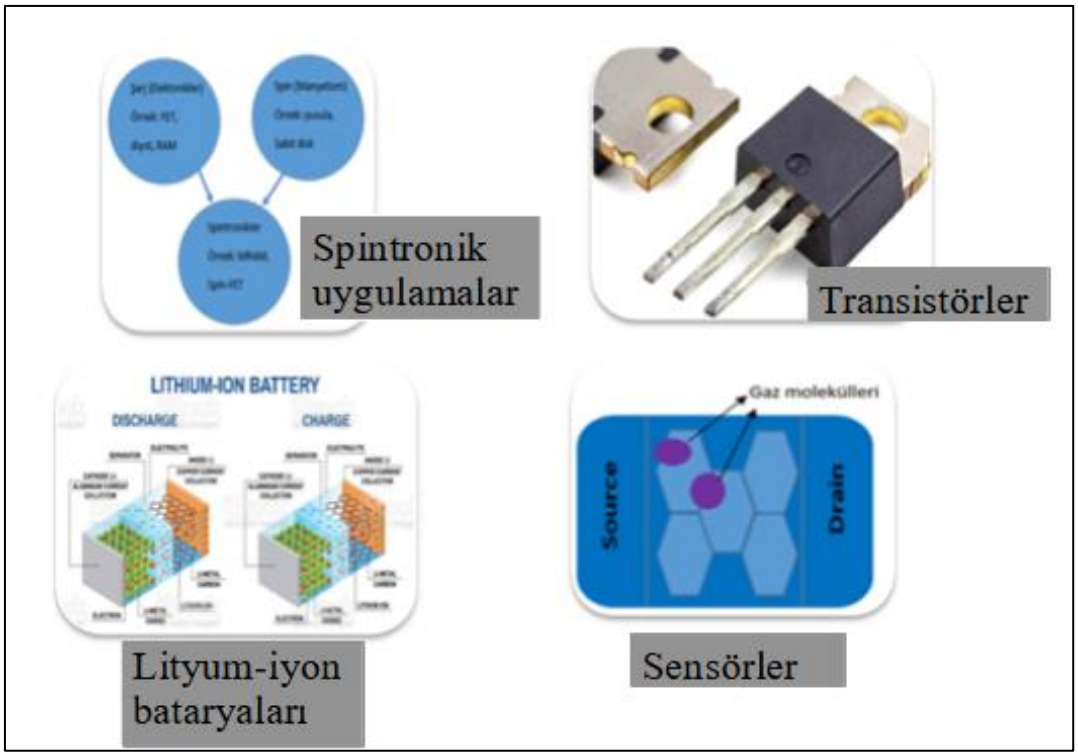
Şekil 1.2. Yıllara göre a) Grafen ve b) Germanen içeren yayın sayıları (Veriler Web of Science üzerinden taranmıştır.)

Yıllara göre yayın dağılımının görüldüğü Şekil 1.2'yi inceleyecek olursak, Grafenin ve Germanen yapılarının yıllara göre dağılan yayın sayıları verilmiştir. Germanen malzemesi, Şekil 1.2. a) da görüldüğü üzere deneysel olarak sentezlenmesinden itibaren oldukça fazla ilgi çekmiş ve her yıl yayın sayısı artmıştır. Şekil 1.2. b) Grafen malzemesi ise 2010 yıllından itibaren lineer artış göstermektedir. Bununla beraber çıkan yayın sayısı oldukça fazladır. Germanen, Grafen kadar çok yayın sayısına sahip olmamasına rağmen teknolojide kullanım alanlarının artmasıyla birlikte bu malzemeye olan ilgi artmıştır diyebiliriz.

Teorik hesaplamalar göstermektedir ki, yığın Germanyum yapısına kıyasla tabaka halindeki Germanen yüksek elektron hareketliliğine sahiptir [18]. Teorik hesaplarda ise spin orbit eşleşme değerinin 24 meV gibi yüksek bir değer olması kuantum spin Hall etkisinin gözlemlenmesi için idealdir [19]. Kuantum spin Hall etkisi ise spintronik, valleytronik uygulamalar ile kuantum hesaplamaları için etken bir sebeptir.

Bunlara ek olarak sıfır bant aralığına sahip malzemeler yüksek etkili transistörler gibi yarı iletken teknolojisinde tercih edilen malzemelerdir [20]. Ayrıca Li-iyon batarya için anot malzemesi, fotodedektörler ve sensörler olarak kullanılabilmektedir [21]. Bunların yanı sıra 2B malzemelerin çoğu gibi, Germanen de tek katmanlı yapılara dönüştüğünde elektronik özellikleri değişmektedir. Germanenin tek katmanlı yapısı, çok katmanlı yapısının aksine direkt bant aralıklıdır [18]. Germanen oda sıcaklığı ve hava ortamında kararlı olması ve oksitlenmesinin uzun bir zaman alması sebebiyle çeşitli teknolojik cihazlar içinde oldukça uygun bir malzemedir [22]. Yapılan bir deneyde, GeH yapısının havada kararlı olması, elektron hareketliliğinin 18000 cm^2 V^{-1} s^{-1} bulunması ve bant aralığının 1,6 eV'ye yakın olması optoelektronik cihaz uygulamaları için iyi bir aday olduğunu göstermiştir [23].

Gaz sensörlerinde de potansiyeli yüksek bir malzeme olan Germanen yapısının mümkün olan uygulama alanları Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Germanen malzemesinin potansiyel uygulama alanları

Bu noktada, bu büyütmeler bize Germenen içerisinde alttaşa bağlı bazı safsızlık oluşma durumu olabileceğini göstermiştir. Bu tezin oluşması, teorik olarak bu tür safsızlıkların Germanenenin elektronik yapısıyla optiksel özelliklerinde nasıl bir etkiye sebep olacağının araştırılması üzerinedir. YFT hesaplamaları için Atomistix Toolkit-Virtual NanoLab (ATK-VNL) yazılımı kullanılmış olup hekzagonal Germanen yapısına Ag, Au, Cu katkılanmış ve yapının elektronik bant yapısı, durum yoğunluğu (DY), öngörülmüş durum yoğunluğu (ÖPY) ve optiksel özellikleri SGGA kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Hesaplamalarda Germanen yapısı için 4x4, 32 atomlu bir süper örgü kullanılmıştır.

Tezin genel şablonunda birinci bölümde 2B Germanen yapısının önemi ve fiziksel özelliklerine yer verilmiştir. İkinci bölümde Germanen yapısının yapısal, elektronik ve optiksel özellikleri anlatılmıştır. Üçüncü bölümde YFT hesaplama temellerine yer verilmiştir. Dördüncü bölümde Ag, Au ve Cu elementlerinin katkılanmasıyla Germanenin optik ve elektronik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Araştırmada elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılıp beşinci bölümde tartışılmıştır.

2. GERMANYUM VE GERMANEN

Germanyum (Ge) elementi periyodik tabloda karbonun da dahil olduğu IV-A grubunda yer almaktadır. Şekil 2.1.'de Germanyum elementinin periyodik tablodaki yeri verilmiştir. Atom numarası 32 olan Germanyum elementinin elektron dağılımının son periyodu $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$ şeklindedir. Yeryüzünde bulunma bolluğunda ellinci sırada olan Germanyum elementi, Clemens Winkler tarafından 1886'da keşfedilmiş ve elementin adını ülkesi Almanya'ya itafen germanyum olarak adlandırmıştır. Gelişen teknoloji sebebiyle var olan Germanyumun yanı sıra üretimi de yapılmaktadır. Üretimi en çok yapan ülkeler sırasıyla Çin, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri'dir. Üretiminde sfalerit çinko cevherinden yararlanıldığı gibi, Germanyum kömür yataklarından beslenen enerji santrallerindeki uçucu külden de yararlanılır [24-26].

Üretimi genellikle çinkonun saflaştırılması ile yan ürün olarak çıkar. Burada elde edilen GeS_2 (Germanyum Sülfür) önce GeO_2 sonra ise $GeCl_4$'e indirgenip germanyum tetraklorit oluşur. Buradaki reaksiyonlar şu şekilde olmaktadır:

$$GeO_2 + 4\ HCl \rightarrow GeCl_4 + 2\ H_2O \qquad (2.1)$$

$$GeO_2 + 2\ Cl_2 \rightarrow GeCl_4 + O_2 \qquad (2.2)$$

Elde edilen $GeCl_4$, GeO_2'ye hidroliz edilir, diğer alternatif ise fraksiyonel damıtma işlemi uygulayıp sonrasında hidroliz edilip tekrar GeO_2'yi elde etmektir [27]. Saf haldeki germanyum dioksit ya hidrojenle, ya da karbonla [28] indirgenip germanyum elementi elde edilir.

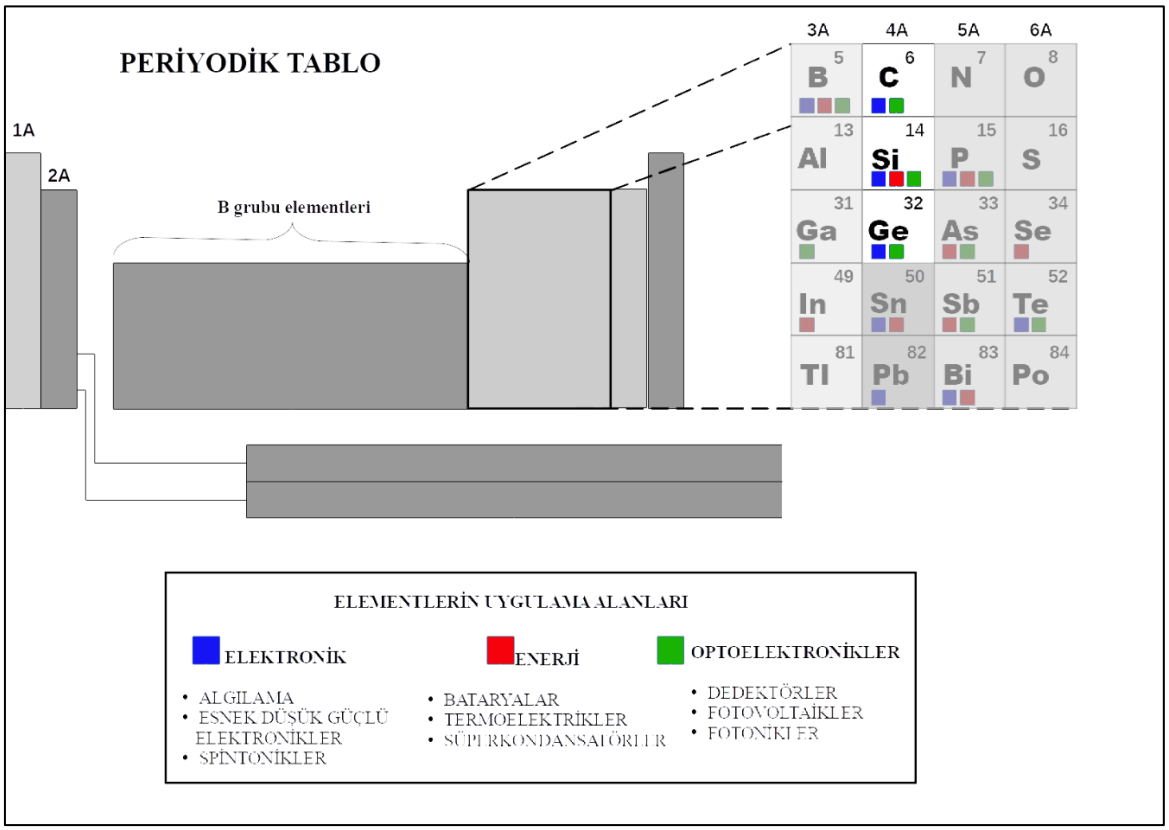
$$GeO_2 + 2\ H_2 \rightarrow Ge + 2\ H_2O \qquad \text{(Hidrojenle indirgenmiş)} \qquad (2.3)$$

ya da

$$GeO_2 + C \rightarrow Ge + CO_2 \qquad \text{(Karbonla indirgenmiş)} \qquad (2.4)$$

Şekil 2.1 ile aynı zamanda Ge elementinin kullanıldığı uygulama alanlar da gösterilmiştir.

Element kökenli 2B malzemeler içinde kullanım alanları çok olan bir elementtir. Özellikle Ge elementi Şekil 2.1'de de olduğu gibi elektronik ve optoelektronik teknolojilerde kullanılır, bunun yanı sıra enerji alanında cihazın kendisini oluşturmasından çok içindeki yapıları oluşturmaktadır. Örneğin Germanyumun 2B allotropu olan Germanen malzemesinin Li-iyon bataryalarında anot kısmı için kullanışlı olabileceği araştırmalarda gösterilmiştir [29].

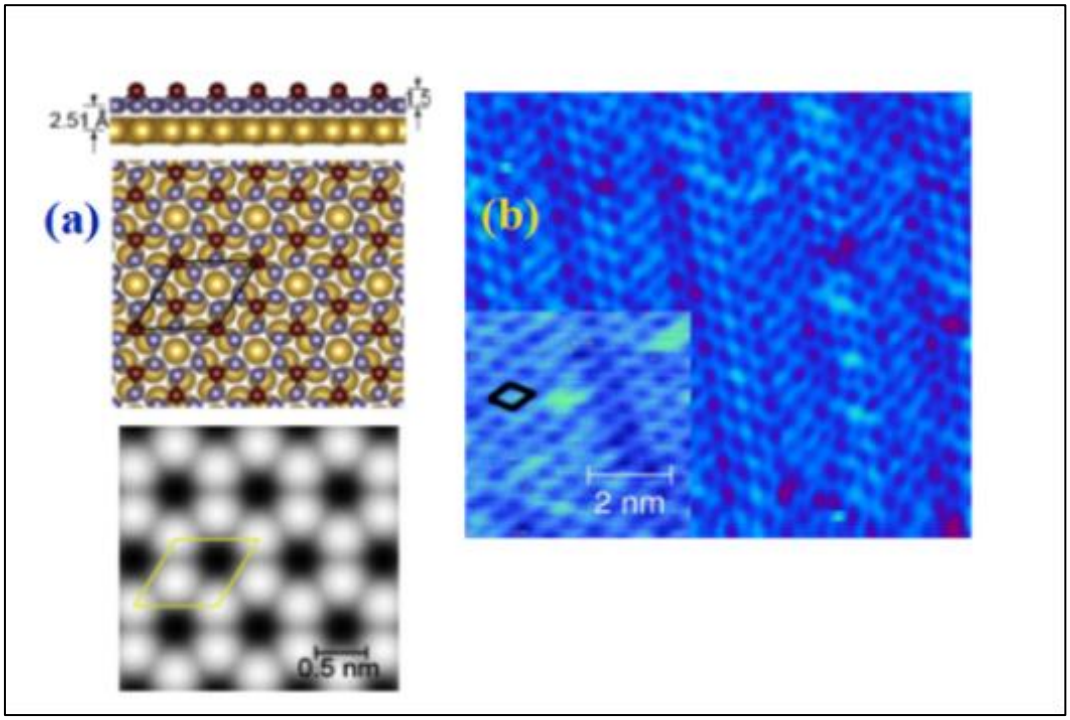


Şekil 2.1. Germanyum elementinin periyodik tablodaki yeri ve uygulama alanları

2.1. Literatürde Germanen

2B Germanen yapısı, deneysel olarak ilk defa 2014 yılında Pt (111) alttaş üzerine bal peteği örgü yapısında büyütülmüştür [30]. Sonraki yıllarda Ag (111) [31], Au (111) [32], Cu (111) [33], MoS_2 [34], (h)-AlN [35] gibi farklı alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Bunlardan birinin sonucu Şekil 2.2'de görülmektedir. Gerçekleştirilen deneyde Au (111) alttaş üzerine Germanen yapısı büyütülmüştür. Şekil 2.2 a'da hem yapılan deney modellenmiş hem de deney sonucunun görüntüsü görülmektedir. Modellenen yapıda kırmızı renkli yapılar Germanen tabakasına aittir ve deney sonucunda elde edilen yapıda

Germanen yapısında bal peteği şeklinde görüntü mevcuttur. Şekil 2.2. b'da STM görüntüsünde net bir şekilde Germanen tabakasının hekzagonal örgü yapısı görünmektedir. Bu deneylerde kullanılan metoda bağlı olarak deney sonucu oluşan ince filmlerde bazı safsızlıklar oluşabilmektedir. Bu safsızlıklar alttaşa bağlı olduğu gibi taşıyıcı gazlar sebebiyle de oluşabilmektedir.



Şekil 2.2. Au (111) yüzeye Moleküler Akı Epitaksisi (MBE) yöntemiyle büyütülmüş Germanen yapısı [36]

2.1.1. Germanen sentezlenmesi

Yapılan bir deneyde; Germanyum, elektron ışın buharlaştırıcısına monte edilen bir germanyum çubuğundan UHV koşulları altında oda sıcaklığında Pt (111) alttaş üzerine biriktirilir. Böylece Germanen nano tabakası elde edilmiş olur [37]. Ayrıca başka bir deneyde ise germanyumun 2B yapıdaki hali olan Germanen için $CaGe_2$ kaynak olarak kullanılmıştır. Elementel Ge ve Ca, katkısız Ge (111) alttaş üzerine yüksek saflıkta Ge ve Ca kaynak materyalli termal efüzyon hücresinden buharlaştırılarak film büyütülmektedir. Daha sonra elde edilen film HCl içine daldırılmıştır ve aşağıda görüldüğü gibi GeH elde edilmiştir. Elde edilen GeH Germanen için ana kaynak olarak kullanılır [38].

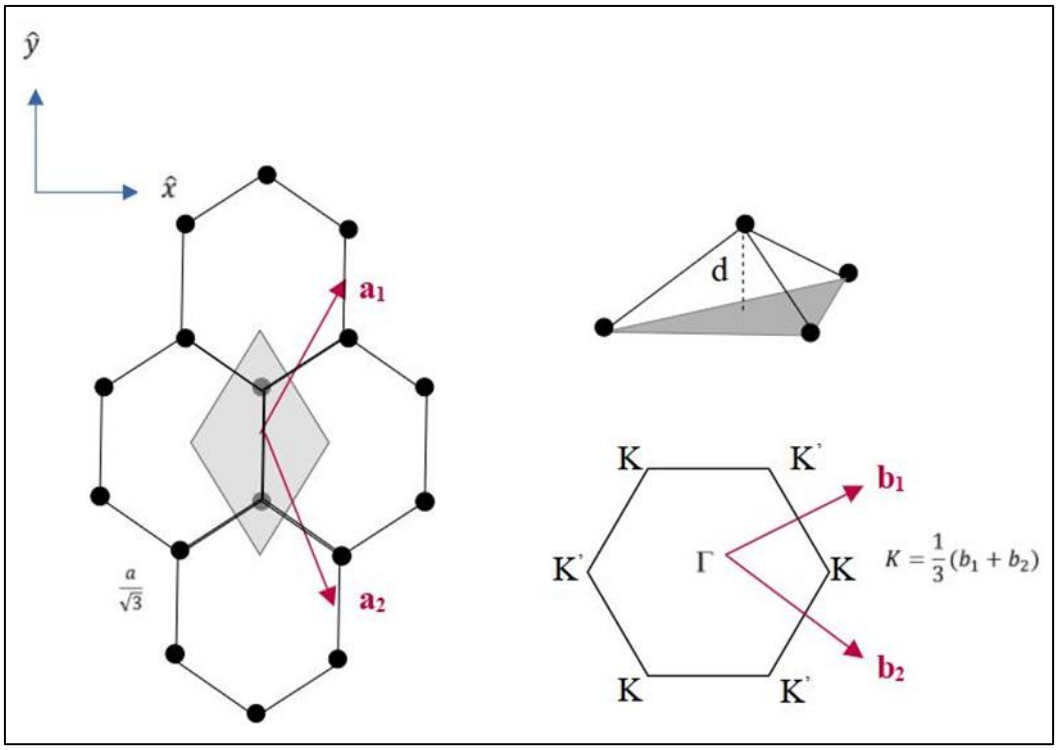
$$n\,\mathrm{CaGe_2} + 2n\,\mathrm{HCl} \rightarrow (\mathrm{GeH})_{2n} + n\,\mathrm{CaCl_2} \qquad (2.5)$$

Sonraki araştırmalarda α-$CaGe_2$ ve β-$CaGe_2$ HCl ile sentezleme yapılmıştır. Burada da Germanenin tek ve birkaç katmanlı halleri gözlenmiştir [39].

Bunlara ek olarak $CaGe_2$ deki kalsiyum elementini Evropiyum elementi ile değiştirerek de tek katmanlı GeH elde etmek mümkün olmuştur [38-45] Ayrıca katkılı $CaGe_2$ yapısının oluşan GeH'in elektronik özelliklerini etkilediği görülmüştür. Bu sebeple $CaGe_2$ fazlarına Ga, As ve P katkılanarak deneyler yapılmıştır [45, 46].

2.1.2. Germanenin yapısal özellikleri

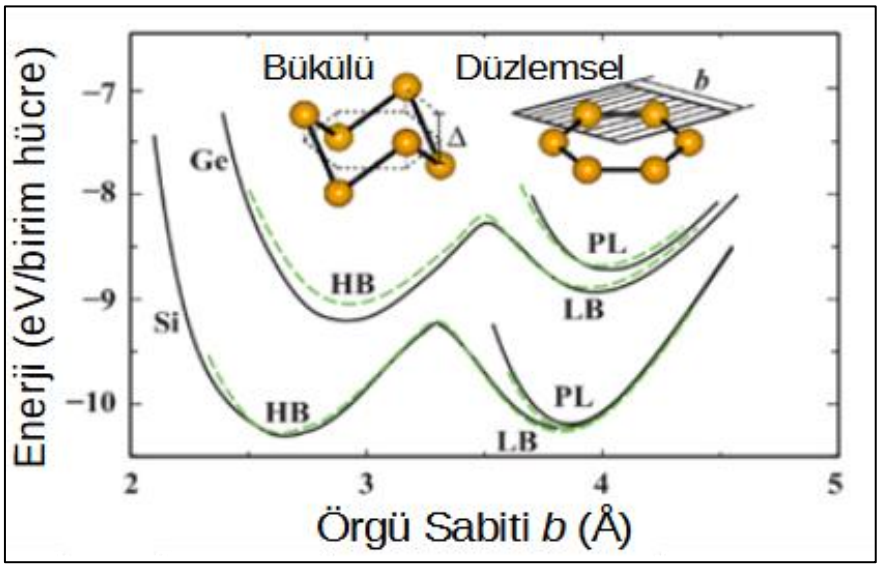
Tek katmanlı Germanen birbirine dikey şekilde ikiye ayrılmış örgülerin birleşimiyle bükülü (ing. buckled) bal peteği örgü yapısına sahiptir.Bu bal peteği örgü yapısına biraz daha yakından bakarsak Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi,



Şekil 2.3. Hegzagonal bir örgü yapısı

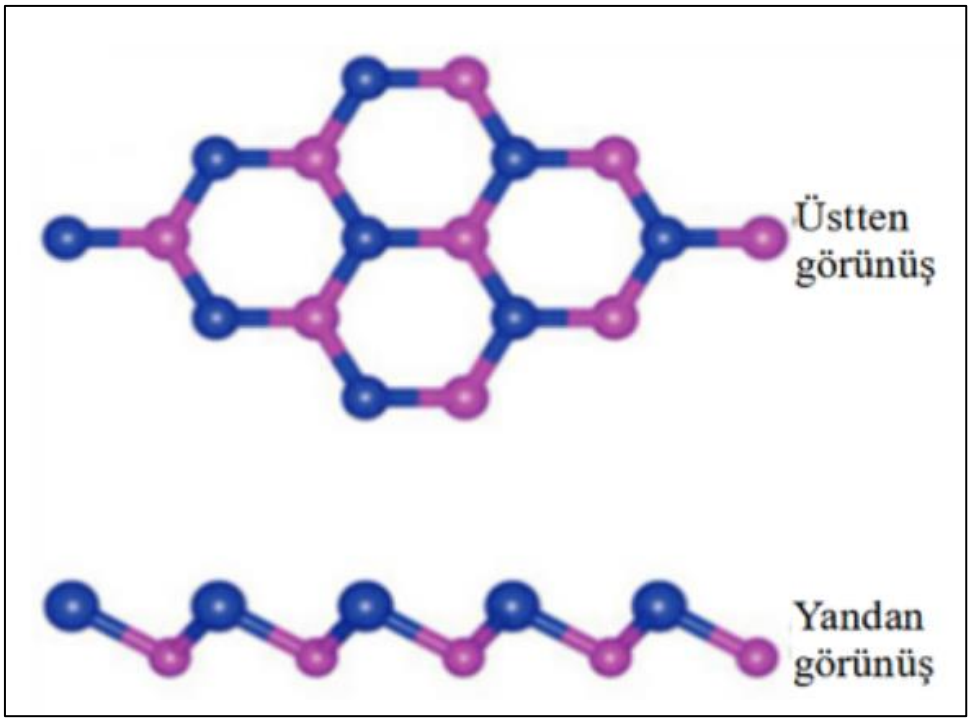
$$a_1 = a\left(\frac{1}{2}\,\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\,\hat{y}\right), \qquad a_2 = a\left(\frac{1}{2}\,\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}\,\hat{y}\right)$$

16 atoma sahip bir bal peteği örgü yapısı görülmektedir. Şekilde gri alanla verilmiş bölge ilkel birim hücre ve kırmızı oklarla gösterilenler ise ilkel vektörlerdir. Germanen gibi bükülü yapıda bu miktarı bulmak iki üçgensel alt örgü arası mesafenin hesaplanmasıyla gerçekleştirilir. Şekile bakıldığında en yüksek simetriye sahip Brillouin bölge sınırları içindeki K ve K' noktaları mevuttur. Germanene gibi malzemelerde bu K noktası oldukça önemlidir [1].



Şekil 2.4. Si ve Ge tabakalarının yüksek ve düşük bükülmüş (buckled) yapısı ile düzlemsel (planar) yapısının örgü sabiti, b'ye göre değişimi [48]

Şekil 2.4.'de görüldüğü üzere, Si ve Ge tabakaların düşük ve yüksek bükülmüş yapıları ile düz yapılarının örgü sabitine göre enerji değişim grafiği verilmiştir. Ge tabaka, yüksek bükülmüş yapılı halinde kararlı değilken bükülmüş yapılı halinde kararlıdır. Birbirine dik üst ve alt Ge atomlarının birbirine mesafesi $\Delta \approx$ 0,64 Å olarak verilmiştir [48]. Bunlara ek olarak, bükülmüş Ge tabakasında örgü sabiti 4,02 Å ve en yakın iki komşu Ge-Ge atom arası uzaklık 2,42 Å'dur [48].



Şekil 2.5. Germanene yapısının üstten ve yandan görünümü [49]

Germanen yapısının bal peteği örgüsü hem üstten hem de yandan Şekil 2.5.'te görülmektedir. Şekilde gösterilen yapı saf Germanyum atomlarından oluşmaktadır. Ancak bükülü yapıda üstte ve altta kalan Ge atomlarının daha belirgin olması için renk değişikliği ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Germanen ve Grafen yapılarının bazı parametreleri

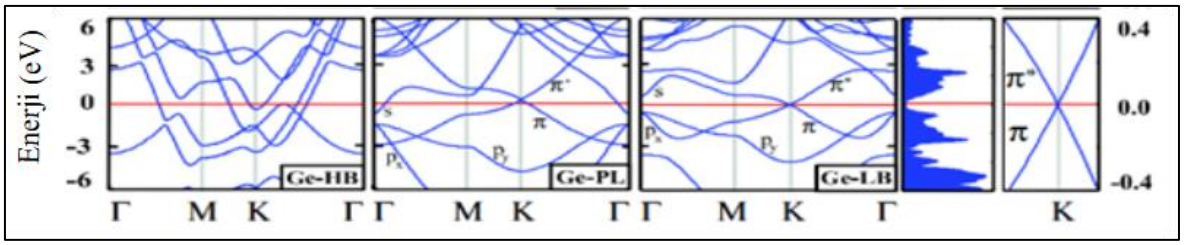
Özellikleri	Germanen	Grafen	Silisen	Ref.
Örgü sabiti, *a* (Å)	4,060	2,470	3,910	[50, 51- 53]
Bağ uzunluğu, *d* (Å)	2,450	1,430	2,260	[50- 52]
Bükülme mesafesi, *Δ* (Å)	0,690	0,0	0,550	[53-55]
Etkin elektron kütlesi, *m** (m_0)	0,007	0,0	0,001	[50]
Enerji aralığı (SOC dahil), *Eg* (meV, eV)	23,90	0,024	1,550	[54-57]
Fermi hızı, v_f (10^6 ms^{-1})	0,620	1,010	0,650	[50]

Çizelge 2.1'de kıyaslamak amacıyla Grafen ve Germanen tabakalarının bazı özellikleri verilmiştir. Örgü sabitleri kıyaslandığında ($a_{germanen} > a_{silisen} > a_{grafen}$) Germanen 4,06 Å sahipken Grafen neredeyse bu değerin yarısı kadar olan 2,47 Å dir. Bunun yanı sıra bağ uzunlukları kıyaslandığında $d_{germanen} > d_{silisen} > d_{grafen}$ Germanen tabakasının değeri 2.45 Å ile en büyük değere sahiptir. Bükülme mesafeleri kıyaslandığında, Grafen düzelemsel yapıda olduğundan herhangi bir değere sahip değildir ancak Silisenin, silikonun 2B allotropu ve Germanenin bükülme mesafesi kıyaslanırsa Germanen daha fazla bir değere sahip olduğu görülmektedir. Yapıların bükülü ve çeşitli olması durumlarının elektronik özellikleri değiştirdiği bilinmektedir [58]. Etkin elektron kütlelerinde ise $m^*_{germanen} > m^*_{silisen} > m^*_{grafen}$ kıyaslandığında Germanenin değeri fazladır. Bunun sebebini Germanyum atomunun atom ağırlığının 72,64 olması sebebiyle elektronun rölativistik değerinin daha fazla olmasındandır. Enerji aralıkları için bir kıyas yapmak gerekirse; hem Germanen hem de Grafen sıfır band gap (0,0 eV) [59,60] değerindedir. Ancak spin-orbit birleşimi etkisi ile bu değer artmaktadır. Germanen spin-orbit birleşiminin bu kadar fazla olması sp^2-sp^3 bağlanmasındandır, Grafen sadece sp^2 bağlanması yapmaktadır. Fermi hızları sıralandığında ise Grafen Germanenden oldukça fazla bir değere sahiptir.

2.2. Elektronik Özellikleri

Elektonlar, Pauli Dışarlama İlkesine göre enerji bantlarının bazı belli seviyelerine yerleşmektedir. Atom sayısı arttıkça kendilerinin yerleştiği bantların sayısı da artar. Bu sayı arttıkça bantlar da bir bütüne benzer. Öyledir ki dolu bantlar arasında elektronların yerleşemediği açıklıklar mevcuttur. Bu durumun sonucu olarak elektronik bant yapısı meydana gelir. Genel olarak bant yapısı Schrödinger denklemi ile bulunurken, Germanene gibi Grafen benzeri yapılarda bu Dirac denklemleriyle bulunmaktadır. Brillouin bölgesinde K ve K' noktaları yakınlarında elektronlar rölativistik kütlesiz parçacıklar gibi davranır. Dirac noktalarında Grafende olduğu gibi Germanende de lineer dispersiyon eğrisi oluşmaktadır. Bunun da bir sonucu olarak Dirac konisi meydana gelir.

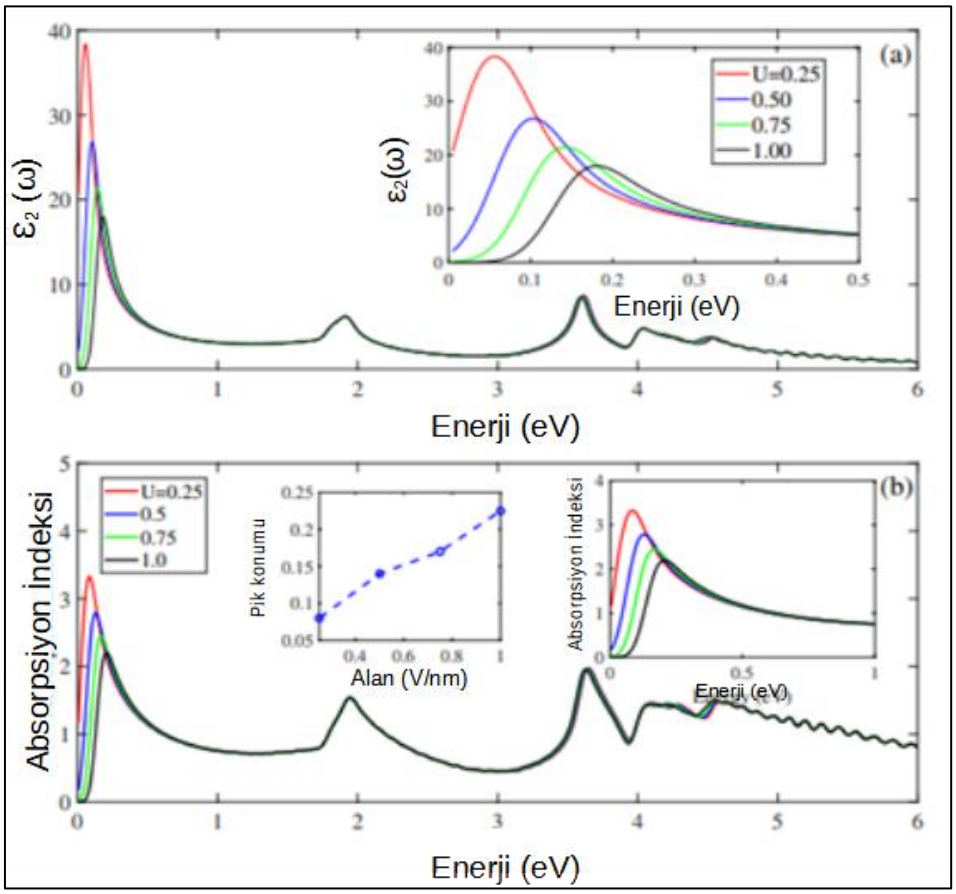
Germanyumun elektron konfigürasyonu da tıpkı karbon gibidir, zira her iki element de periyodik tablonun IV-A grubunda bulunmaktadır. Her iki elementinde son yörüngesi olan *p* kabuğunda dört elektron bulunmaktadır. Yapıda düzlem içinde üç kovalent bağ kendi aralarında 120° açıya sahip olabilir, bu durumda da hibritleşmiş *2s, $2p_x$* and *$2p_y$* karakter segileyen sp^2 oluşabilir. Geriye kalan *$2p_z$* orbitalindeki elektronlar ise yapı içinde dağılmaktadır. Bunun sonucunda ise, serbest halde dolaşan *$2p_z$* elektronları π bağı ve π^* anti-bağından sorumlu olmaktadır. Bu durum ise yapıda van der Waals etkileşimlerine neden olur. Şekil 2.6.'de bu durum bant yapısında gösterilmiştir. Germanen için yüksek ve düşük oranda bükülmüş yapısı ile düzlem yapısının bant yapıları ve düşük bükülmüş yapının durum yoğunluğu (DOS) verilmiştir. Yüksek bükülmüş yapılar metalik özellik göstermektedir. Düzlemsel Ge yapısı metalik özellik göstermekle birlikte sebebinin *s* enerji seviyesinin Fermi seviyesini geçmesi olarak açıklanabilir. Düşük bükülmüş Ge yapısında ise Fermi enerjisinde *K* Dirac noktasında lineer π ve π^* bağlarının çaprazlanmasıyla yarı metalik davranış sergilemektedir. Bu davranış yük taşıyıcıların kütlesiz Dirac fermiyon karakterinden ileri gelmektedir.



Şekil 2.6. Germanen tabakasının yüksek ve düşük büzülmüş yapıları ile düzlemsel yapıların bant yapıları ve DY grafikleri verilmiştir [61]

2.3. Optik Özellikleri

Katkılama yapmak, Germanen yapısının sp^3 hibritleşmesinin neden olduğu spin-orbit birleşimine ek olarak bant aralığını *K* Dirac noktasında değiştirdiği bilinmektedir [62-65] Bu da katının elektro-optik özelliklerini etkilemektedir. Yıllarca Germanenin optik özellikleri incelenmiş [66-68] ve Germanen tabakasının önemli ölçüde soğurma yaptığı görülmüştür [68].



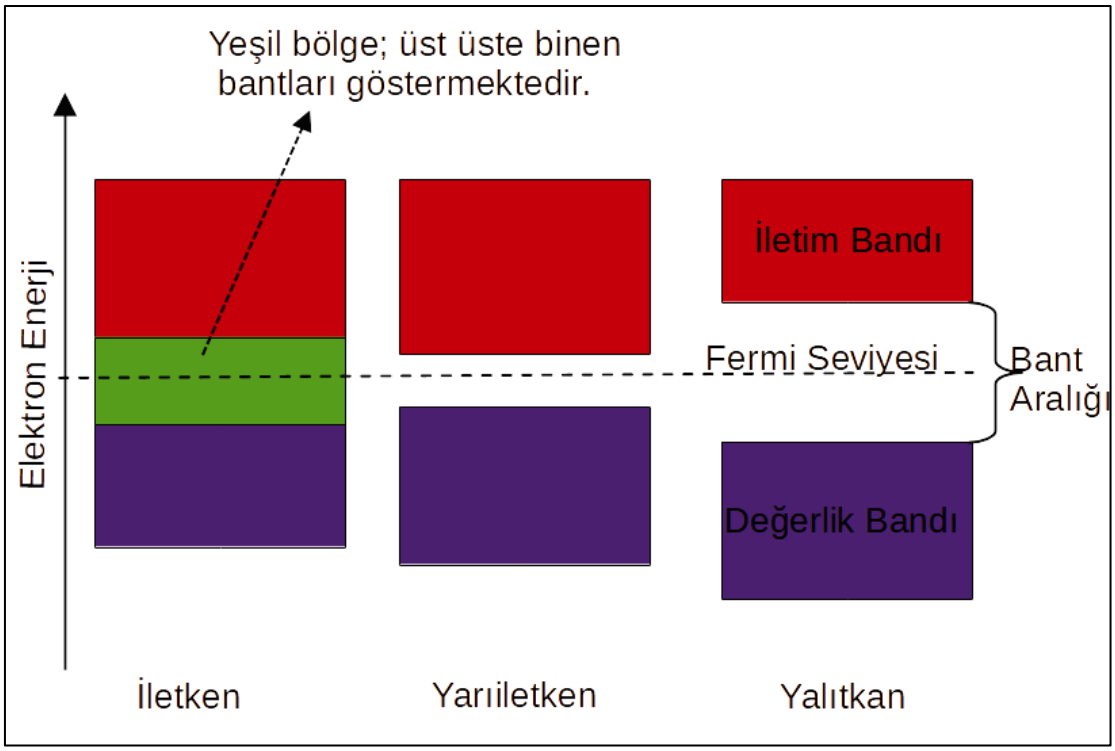
Şekil 2.7. Foton enerjisine bağlı elektrik alan içinde Germanen tabakasının dielektrik sabitleri ve soğurma katsayısı [69]

Şekil 2.7 ile elektrik alan etkisinde dielektrik fonksiyonun sanal kısmı ve soğurma katsayısı gösterilen grafiklerde hem dielektrik sabiti hem de absorbsiyon sabitinde pikler 0-1 eV arasıdır.

2.4. Katıların Elektronik ve Optik Özellikleri

Katılarda elektonik ve optiksel özellikler elektronik bant yapısı ile ilgilidir. Bant yapısı, elektonların yörüngeleri doldurması ve birden fazla atomun bir araya gelerek molekül gibi büyük yapılar oluşturmasıyla oluşan yeni yapının da moleküler orbital oluşturmasına neden olmaktadır. Daha fazla atomun dahil olması yeni oluşan moleküler orbitallerinde genişlemesine sebep olmaktadır. Sonunda birçok moleküllerin oluşturduğu katı yapılar meydana gelmektedir. Oluşan bu yeni katı yapının enerji seviyeleri birbirine çok yakın olduğu için enerji seviyeleri bir bant gibi adlandırılır.

Bu bant yapısında bazı enerji boşlukları doldurulmadığı için enerji boşluğu ya da aralığı oluşur. Oluşan bu aralıklarda katı yapının iletken mi, yalıtkan mı yoksa yarıiletken mi olduğunu anlamamıza yardım eder. Aynı zamanda bu enerji aralığı yapının elektronik ve optiksel özelliklerini de belirler.



Şekil 2.8. Yalıtkan, Yarıiletken ve İletkenler için şematik bant gösterimi

Katılarda iletim, orbitallerin en son yörüngesindeki serbest elektronlarla olmaktadır [70]. Yüksek sıcaklığın olduğu durumda zayıf bağla bağlanan elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçiş yapar. Ancak bu geçişin olup olamayacağı da iletim bandı ve değerlik bandı arasındaki boşluğa göre değişmektedir. Şekil 2.8'da görüldüğü gibi eğer iletim ve değerlik bantları arasında enerji boşluğu yaklaşık 4 eV'den büyük ise katı yalıtkan özellik sergilemektedir. Çünkü elektron değerlik bandından iletim bandına geçmek için bant aralığından daha büyük bir enerjiye ihtiyaç duyar.

İletken katılarda ise değerlik bandı ve iletim bandı birbirine iç içe geçmiştir. Elektronlar burada serbest bir şekilde hareket edebilir. Dolayısıyla değerlik bandından iletim bandına geçiş için bir enerjiye ihtiyaç duymazlar.

Yarıiletken katılarda ise bant aralığı yalıtkanların bant aralığından daha küçüktür. Bir katının iletken, yalıtkan ya da yarıiletken diye sınıflandırılması için bant yapısının yanında durum yoğunluğu incelenmesi gerekmektedir. Durum yoğunluğu;

$$g(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega}\sum_{kj}\delta_{\Delta\omega}\big(\omega - \omega(k,j)\big) \tag{2.6}$$

eşitliği ile gösterilmektedir. Bu eşitlikte;

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{Bmatrix} 1, -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2}\ ise \\ 0, \quad farklı\ durumlarda \end{Bmatrix} \tag{2.7}$$

olmaktadır. Ω (k, j) de k, dalga vektörlerinin fonon frekansı, j ise fonon modudur.

Katıların optik özelliklerinde ise katıya gelen elektromanyetik dalga etkileşimi ve çevreye foton yayması sonucu kırılma, yansıma, soğurma gibi optik olayların oluşumuna neden olur.

Bir katının;

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{2.8}$$

ile elektronik uyarılma spektrumu frekansa bağlı olarak verilir [71]. Dielektrik fonksiyonunun optik özelliklerinin bilgisini veren reel ve sanal kısımlarını içerir. Reel ve sanal dielektrik fonksiyonuları aşağıda verilen Kramers-Kronig denklemleriylede ilişkilidir.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\delta \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{2.9}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e_2 h}{\pi n^2 \omega^2} \sum\sum \int \left|eP_{if}\right|^2 \delta\left(E_f^K - E_i^K - \hbar\omega\right) d^3k \tag{2.10}$$

Eş. 2.4'te verilen denklem genellikle aşağıda verildiği gibidir;

$$\varepsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix} \tag{2.11}$$

Katı bir yapının optik özelliklerinin araştırılması için dielektrik fonksiyonun incelenmesi gereklidir. Dielektrik matrisin sanal kısımları aşağıdaki gibidir.

$$lm(\varepsilon_{ij}) = \begin{vmatrix} lm(\varepsilon_{xx}) & lm(\varepsilon_{xy}) & lm(\varepsilon_{xz}) \\ lm(\varepsilon_{yx}) & lm(\varepsilon_{yy}) & lm(\varepsilon_{yz}) \\ lm(\varepsilon_{zx}) & lm(\varepsilon_{zy}) & lm(\varepsilon_{zz}) \end{vmatrix} \tag{2.12}$$

$\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$ ile verilen reel ve sanal dielektrik fonksiyonlarıyla katının kırılma indisi n (ω), tükenme sabiti k (ω), yansıma katsayısı R (ω) ve soğurma katsayısı α (ω) bulunabilir.

Kırılma indisi ve tükenme sabiti içeren genel denklem aşağıdaki gibidir.

$$N = n + ik \tag{2.13}$$

Bu denklemde kırılma indisi ve tükenme sabiti aşağıda verilen denklemlerle bulunur [72,73].

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left[\sqrt{\left(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\right)} + \varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2} \tag{2.14}$$

$$k(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left[\sqrt{\left(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\right)} \; - \; \varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2} \tag{2.15}$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\frac{\omega}{c}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_1^2(\omega)} \; - \varepsilon_1(\omega)\right]^{1/2} \tag{2.16}$$

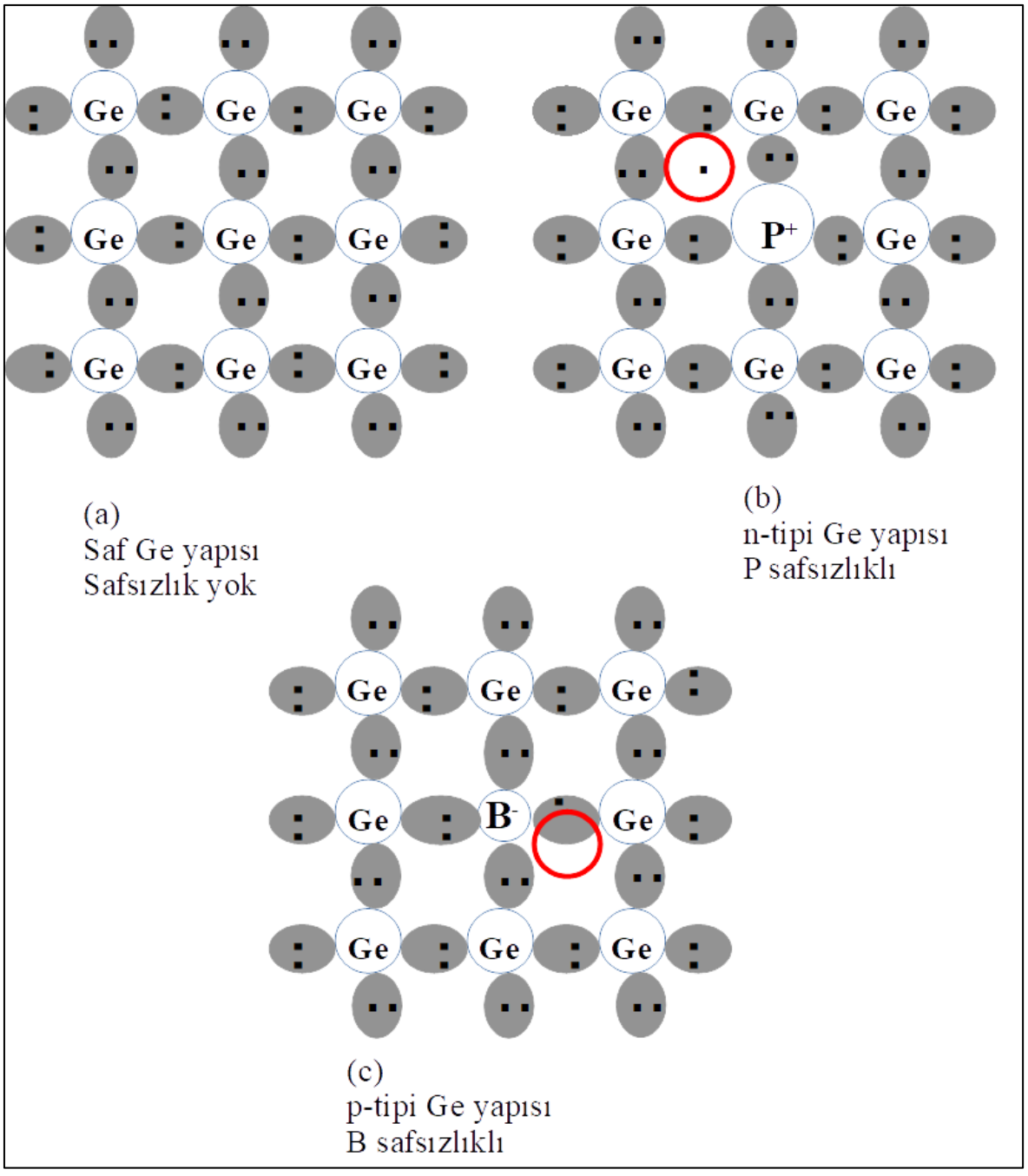
$$R(\omega) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \; - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} \; + 1}\right|^2 \tag{2.17}$$

Soğurma ile ilgili iki denklem bilgi vermektedir. İlki, N_{eff} (E) birim hücreye düşen değerlik elektron sayısıdır. İkincisi, ε_{eff} (E) etkin optik dielektrik sabitidir.

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi\hbar^2 e^2 N_\alpha}\int_0^{E_0} \varepsilon_2(E)\, E dE \tag{2.18}$$

$$\varepsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{E_0} \varepsilon_2\ (E)\ E\text{^}(-1)\ dE \tag{2.19}$$

Bu denklemlerde N_{eff} katıdaki atomun yoğunluğu, e elektron yükü ve m etkin kütlesidir. ε_0 ise boş uzayın dielektrik sabitidir [73,74].



Şekil 2.9. n-tipi ve p-tipi yapıların oluşumu

Yarıiletkende farklı tipte katkılama ve bu katkılama miktarı yarıiletken yapıya önemli özellikler kazandırabilmektedir. Şekil 2.8 de Ge tabakasının üç çeşit gösterimi verilmiştir. Şekil 2.9. a'da saf Ge tabakası görülmektedir. Bir Ge atomunun dört kovalent bağ yaptığı görülmektedir. Fosfor katkılı Ge tabakası ise Şekil 2.9. b)'de verilmiş olup burada beş değerlik atomuna sahip olan fosfor atomunun dört tanesiyle bağ yaptığı ancak birinin açıkta kaldığı görülmektedir. İletim bandında örgüye negatif yüklü elektron verilmiştir ve fosfor atomuna donör (verici) denir. Bu tip safsızlığın olduğu yapılarda n-tipi olarak

adlandırılır. Şekil 2.9. c)'de ise bor atomunun katkılandığı yapı görülmektedir. Bor atomunun üç değerlik elektronu vardır ve bu üç değerlik elektronuyla bağ yapmaktadır. Ancak Ge atomunun dört elektronu olduğundan bir tanesini boşta kalmaktadır. Bu da valans bandında pozitif yüklü hol (boşluk) oluşturur. Bor atomu çevresinde dört bağ yaptığı kabul edilir. Bor atomu artık akseptör (alıcı) olur. Bu tip durumlar ise p-tipi olarak anılır [75].

3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, kristal yapıyı oluşturan atom ve molekülleri kuantum boyutunda anlamak için Hohenberg-Kohn ile Kohn-Sham tarafından geliştirilen bir teoridir. Bu teorideki esas amaç yapıdaki atomların elektron enerjilerini ve bu atomların çevresinde yapılan değişiklikler sonucunda oluşan farklılığı saptamak ve buna uygun bir yorum getirmektir. Bir yorum getirebilmek adına atomun çekirdeğinin ve elektronlarının yerini belirlemektir. Ancak uygulanan kuantum mekaniği sonucunda atomların çekirdek ve elektronlarının yeri aynı anda saptanamaz. Çünkü çekirdek çok ağırken elektron çok daha hafif ve buna bağlı olarak da çok hızlıdır. Bunun sonucunda problem iki aşamalı çözülür. Çekirdek sabit konumunu korurken elektron hareketini tanımlayıcı denklem çözülür. Diğer çözümde ise bir çekirdek grubunun çevresindeki hareketli elektron topluluğunun en düşük enerjili taban durumunu bulmaktır. Bu duruma iki aşamalı çözüm getirmek Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak nitelendirilir. Aşağıda Schrödinger denkleminin uzun hali,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2+\sum_{i=1}^{N}V(r_i)+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i}U(r_i,r_j)\right]\Psi=E\Psi \tag{3.1}$$

Denklemde m ile verilen değer elektron kütlesi olup ilk terim her elektronun toplam kinetik enerjisi, ikinci terim elektron ve çekirdek toplulukları arası etkileşim ifadesidir. Üçüncü terim ise farklı elektronlar arası etkileşmedir. Bu denklemde seçilen Hamiltonyen için ψ elektronik dalga fonksiyonudur. Bu denklem zamana bağlı değildir ve denklemin kendisi zamandan bağımsız Schrödinger Denklemi olarak anılır.

Bu denklem sistemi N tane elektronun hepsi için yapıldığında çözümü bulmak imkansızdır. Bu arada bazı yaklaşımlar yaparak çözüm bulunmalıdır. Gerçek malzeme içinde elektronlara etiket vermek yani 1. atom, 2. atom vb. demek imkansızdır. Bu noktada yapılan N elektronlu sistemde belli bir konumdaki elektron topluluğu oradaki elektron yoğunluğu n(r) ile oldukça yakından ilişkilidir.

$$n(r) = 2 \sum_i \Psi_i^*(r)\, \Psi_i(r) \tag{3.2}$$

3.1.1. Hohenberg-Kohn teoremi

Bugün kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisi temelde Hohenberg ve Kohn'un ortaya attığı ve kanıtladığı iki teorem ile birçok ürettikleri denklemlere dayanmaktadır.

İlk teorem, Schrödinger denklemi ile bulunan elektron yoğunluğu sayesinde sistemin toplam enerjisi bulunur. Yani buradaki denklemler taban durum dalga fonksiyonu ile taban durum elektron yoğunluğu birbirine benzer. Basitçe söylemek gerekirse bir fonksiyoneldir ve temelde yaptığı bir fonksiyona sayı üretmektir. Çok boyutlu bir sistemi özünde 3 boyutlu bir sisteme indirger.

İkinci teorem ise sistemin minimum enerjisini sistemin taban durum enerjisi ve elektron yoğunluğu ile bulmaktır.

3.1.2. Kohn-Sham teoremi

Hohenberg-Kohn teoremini geliştirmek adına doğru elekton yoğunluğunu tanımlamak amacıyla tek elektronlardan oluşan bir denklem seti oluşturmuşlardır. $\psi_i(r)$, tek elektron dalga fonksiyonunu tanımlamak için tekrar ele alırsak enerji fonksiyoneli,

$$E[\{\Psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] + E_{XC}[\{\Psi_i\}] \tag{3.3}$$

Bu fonksiyonelde $E_{bilinen}$ analitik halde yazmayı mümkün olan her şey iken ikinci terim ise değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli olup bilinen terimlerin içermediği geri kalan her şeyi içermektedir. $E_{bilinen}$ açarsak,

$$E_{bilinen}[\{\Psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m}\sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(r)n(r)}{|r-r|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \tag{3.4.}$$

Eşitliğin sağında bulunan terimlerden ilki elektronların çekirdek enerjisi, ikincisi elektron-çekirdek arası Coulomb etkisi, üçüncü terim iki elektron arası Coulomb etkisi ve son terim

ise iki çekirdek arası Coulomb etkisidir. Bu denklemden hareketle Kohn-Sham denklemleri için şu yazım yanlış olmamaktadır,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \tag{3.5}$$

Tam olarak Schrödinger denklemlerine benzememektedir. Zira bu denklemlerdeki bazı terimler Kohn-Sham denklemlerinde mevcut değildir. Sebebi ise üç uzaysal değişkeni olması ve tek elektron dalga fonksiyonuna sahip olması olarak açıklanabilir. Bu denklemde parantez içindeki üçüncü terim Hartree potansiyeli olarak tanımlanır. Bu tanıma açıklık getirecek olursak basitçe elektron potansiyeli ve çekirdek grubu arasındaki etkileşimdir.

3.1.3. Spin yoğunluk fonksiyonel teorisi

Spin polarize hesaplamaları katı hal malzemelerdeki serbest elektronların manyetikliğini tanımlamak için kullanılan güçlü bir YFT hesabıdır [76]. Buna ek olarak katı hal malzemesinde yer alan basit yapıların meydana getirdiği manyetikliğin anlaşılmasında da kullanılabilir. Spin yoğunluk hesaplarını ilk geliştirenler von Barth and Hedin and Pant and Rajagopal'dır. Bu teoremde temel değişkenler elektronik yoğunluk $n(\vec{r})$ ve manyetikleşme yoğunluğudur $\vec{m}(\vec{r})$, bu değişkenler yerine spin yoğunluk matrisi $n^{\alpha\beta}(\vec{r})$kullanılabilmektedir.

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} n^{\alpha\alpha}(\vec{r}) \tag{3.6}$$

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\alpha\beta} \sigma^{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}(\vec{r}) \tag{3.7}$$

$$n^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\left[n(\vec{r})\delta^{\alpha\beta} + m_x(\vec{r})\sigma_x^{\alpha\beta} + m_y(\vec{r})\sigma_y^{\alpha\beta} + m_z(\vec{r})\sigma_z^{\alpha\beta}\right] \tag{3.8}$$

Elektronik yoğunluk, mantik yoğunluk ve spin yoğunluğu yukarıdaki gibi verilmektedir. Bu denklemlerde α ve β iki değere sahip olmaktadır; yukarı spin (ing. Spin up) ve aşağı spin (ing. Spin down). Bu noktada Pauli spin matrislerini (σ_x, σ_y, σ_z) göstermek gerekirse;

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Hohenberg-Kohn-Sham spin yoğunluk fonksiyonelinde ise;

$$E\left[n^{\alpha\beta}(\vec{r})\right] = T_s\left[n^{\alpha\beta}\,(\vec{r})\right] + \frac{e^2}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\overrightarrow{r'})}{\left|\overrightarrow{r'} - \vec{r}\right|} d\vec{r}\,d\overrightarrow{r'} + \sum_{\alpha\beta}\int V_{ext}^{\alpha\beta} n^{\alpha\beta}(\vec{r})dr(\vec{r}) + E_{XC}[n(r)] \quad (3.10)$$

ile ifade edilmektedir. Denklemdeki en son terim değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Bu denklemde ilk terimin açık biçimi bilinemediğinden spin yoğunluk matris çözümü direk gerçekleştirilemez. Bu sorun için spin yoğunluk matrisi ve kinetik enerji fonksiyoneli tek parça dalga fonksiyonları olarak çözülür;

$$T_s\left[n^{\alpha\beta}\,(\vec{r})\right] = \sum_{\alpha i}^{N}\int \varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}).\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2\varphi_i^{*\alpha}(\vec{r})d\vec{r}\right) \quad (3.11)$$

$$n^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \sum_i \varphi_i^{*\alpha}\,(\vec{r})\varphi_i^{*\beta}(\vec{r}) \quad (3.12)$$

Spin yoğunluk matrisi yönünden enerjinin tek parçaçık dalga fonksiyonları bulunur. Bu durum Kohn-Sham denklemlerine olanak sağlar;

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2\varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) + \sum_\beta V_{eff}^{\alpha\beta}\,(\vec{r})\varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i^{*\alpha}(\vec{r}) \quad (3.13)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki ε_i dalga fonksiyonudur. İkinci terimdeki potansiyel ise;

$$V_{eff}(\vec{r}) = \delta^{\alpha\beta}e^2\frac{n(\overrightarrow{r'})}{\left|\overrightarrow{r'} - \vec{r}\right|}d\overrightarrow{r'} + V_{ext}^{\alpha\beta}(\vec{r}) + V_{XC}^{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Bu denklemi şu şekilde bir yaklaşımla değerlendirmek doğrudur. Değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli için $n^{+}(\vec{r})$ ve $n^{-}(\vec{r})$ özdeğerleri için spin yoğunluk matrisini almaktır. Bu işlem yapılırsa;

$$\sum_{\alpha'\beta'} U^{\alpha\alpha'}(\vec{r}) n^{\alpha\beta'}(\vec{r}) U^{\beta\beta'}(\vec{r}) = \delta^{\alpha\beta} n^{\alpha}(\vec{r}) \tag{3.16}$$

Daha sonra değiş tokuş korelasyonun türevi ile;

$$V_{XC}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n^{+}(\vec{r}), n^{-}(\vec{r})]}{\delta n^{\pm}(\vec{r})} \tag{3.17}$$

Yukarıdaki ifade değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak tanımlanır. Burada herhangi bir manyetik alana maruz kalmasa bile iki spin farklı değerlerde olabilmektedir. Spin yoğunluk fonksiyonel teorisi doğru olmakla birlikte çok elektronlu sistemler için karışıktır, ki bu sebeple yaklaşık alınır [76]. Spin yoğunluk fonksiyonel teorsi için yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) [77,78] ve spin genelleştirilmiş yoğunluk yaklaşımı (SGGA) [79,80] gibi pek çok yaklaşım geliştirilmiştir.

3.1.4. Değiş-Tokuş korelasyon fonksiyoneli

Schrödinger denklemiyle çok cisim probleminin sonucunu bulmak zor olmaktadır. Ancak Kohn, Hohenberg ve Sham denklemleri ile taban durumunun minimum enerjisini bularak çözülebileceğini göstermiştir. Bu denklemlerde ise tek bir problem vardır; Eş. 3.1 ve Eş. 3.2 Hohenberg-Kohn denklemlerindeki $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini bulmak zordur. Fakat (3.1) denklemi, denklemde yer alan çözümü basit bir şekilde yazabilmektir. Bu denklemlerde varlığı artık bilinen değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin kesin şekli bilinmemekle birlikte denklemde yer alan elektron gazından tekrar oluşturulabilme durumu vardır.

Elekton yoğunluğun uzayda her noktada sabit olduğunu söylersek ve n(r)=sabit olarak alırsak yanlış olmaz. Elektron yoğunluğu, materyaldeki bağlarda değişime sebep olduğundan bu durum sınırlı bir durumu getirir. Böylece Kohn-Sham denklemlerinde kullanımı kolaylaştırmaktadır.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA)

Yukarıdaki genel bölümde anlatılan yaklaşımı gerçekleştirebilmek için her bir konumda bulunan değiş-tokuş potansiyelini istenen bir konum için elektron yoğunluğuna sahip olan elektron gazı için değiş-tokuş korelasyon potansiyeli hesaplanır. Bu yaklaşımdaki esas nokta homojen olmayan sistemleri yerel homojen olduğunu varsaymak ve homojen elektron gazına denk olan korelasyon boşluğunu hesap için kullankamaktır.

$$V_{XC}(r) = V_{XC}^{elektron\ gazı}[n(r)] \tag{3.18}$$

Böylece yaklaşık olarak değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini bulmak için yerel gradient ya da yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmış olur. Burada yerel gradyent yaklaşımı Kohn-Sham denklemlerinin çözümünü verirken gerçekte var olan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılmadığı için Schrödinger Denklemi tam olarak çözülemez. Spin yerel yoğunluk yaklaşımında ise,

$$E_{XC} = \int n(r)\varepsilon_{XC}[n(r)]dr \tag{3.19}$$

Bu denklemde eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terim $\varepsilon_{xc}[n(r)]$, n(r) yoğunluğuna sahip homojen olan elektron gazının her bir parçasının değiş-tokuş korelasyon enerjisi olup şu şekilde gösterilmektedir:

$$\varepsilon_{XC}[n(r)] = Cxn(r)^{1/3}(r) \tag{3.20}$$

Denklemde yer alan *C* sabiti $[-3/4(3/\pi)^{1/3}]$ olarak alınır. EXC eşitliğinin spinpolarize olan sistemlere uyarlanması ise yerel spin yoğunluk yaklaşımını vermektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin LSDA'daki hali ise;

$$E_{XC}[n^+, n^-] = C_1 x \int \left[(n^+)^{4/3} + (n^-)^{4/3}\right]dr \tag{3.21}$$

Bu denklemdeki *C* sabiti ise $[-3/2(3/4\pi)]$ olarak verilirmektedir [81].

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve spin genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (SGGA)

Yerel elektron yoğunluğu ile buradaki yerel gradyenti kullanarak oluşturulan bir yaklaşımdır. LDA'ya göre daha fazla bilgi içermesi ile de LDA yaklaşımı kadar ilgi görmektedir. GGA, elektron yoğunluğunda değiş-tokuş korelasyonunu göstermektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi ile F_{XC} faktörü yerel yoğunluk yaklaşımına eklendiğinde;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho\,(\vec{r})\varepsilon_{XC}F_{XC}(r_s\,, r)d\vec{r} \tag{3.22}$$

ifadesi ortaya çıkar. GGA fonksiyoneli izole moleküllerin hesaplamaları için daha kapsamlı geliştirilmiş ve uygun yerlerde kullanılmıştır. Bu fonksiyonel elektron yoğunluğu ve bu yoğunluk gradyentinden elde edilen bilgileri içermenin yanı sıra başka fonksiyonların dahil olmasıyla da gelişmiş fonksiyoneller elde edilebileceği görülür. Bu fonksiyonlara Becke Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew ve Wang (PW), Perdew ve Vasko, Zhang ve Yang ve Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) örnek verilebilir [82-85].

Spin genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında ise korelasyon enerjisi için GGA'nın dahil olduğu şu denklemle açıklanır:

$$E_C^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int d^3r\; n\left[\epsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)\right] \tag{3.24}$$

Yukarıdaki denklemde, r_s yerel Seitz yarıçapı *($n=3/4\pi r_s^3=k_F^3/3\pi^2$)*, $\zeta=(n_\uparrow, n_\downarrow)/n$ spin polarizasyon ve $t = |\nabla_n|2\phi k_s n$ ise boyutsuz yoğunluk gradyentidir [86]

3.2. Kuantum Metotlar

3.2.1. Ab initio yöntemi

Bu metotta temel amaç malzemenin özelliklerini bulmaktır. Ancak bunu yaparken herhangi bir deneysel verilere ihtiyaç duymaz. Yönetimin temeli ilk ilkelere (first-principles) dayanmaktadır. Yöntem sonucu elde edilen veriler de oldukça doğru

olmaktadır. Ab-initio yöntemi soruna çözüm getirirken iki matematiksel yaklaşımı kendine temel edinir. Bunlar, Hartree–Fock Kendi ile Uyumlu Alan (HF-KUA) ve YFT yaklaşımlarıdır. Bunlardan YFT yaklaşımı elektron yoğunluğunu *n(r)* temel alır. Hartree-Fock ise elektron çiftinin ortalama potansiyel enerjisini kullanır.

3.2.2. Pseudo Potansiyel metodu

Katı malzemelerin atomları üç parça dahilinde incelenebilir. Bunlar çekirdek, değerlik elektronları ve dolu orbitallere sahip iç elektronlarıdır. Burada dolu iç elektronlarının dalga fonksiyonları bulunmalıdır. Katılar için bilgiler iç elektronlarından çok valans elektronlarında mevcuttur. Bu noktada da Bloch teoremi elektron dalga fonksiyonu için düzlem dalganın bir setini kullanmasını belirtir. Birbirine sıkıca bağlı iç elektronlar ve valans elektronlar için çok fazla düzlem dalga gerektirir. Bu sebepten dolayı çok fazla düzlem dalgaya ihtiyaç duymadan Pseudo Potansiyel metodu kullanılması daha az düzlem dalga ile çözümlerin bulunmasını sağlar. Bu çözümün temelinde iç elektronlarını açıklayan ile güçlü iyonik potansiyel yerine pseudopotansiyel kullanımı gelmektedir [87].

Aşağıdaki Schrödinger denklemi, Φ fonksiyonu ve iyon çekirdeğinin Φc fonksiyonlarının bütünüdür [88].

$$\Psi = \Phi + \sum_{c} b_c \, \Phi_c \tag{3.25}$$

Bu Schrödinger denkleminde b_c katsayısı iki fonksiyonun (Ψ ve Φ) orthogonal olmaları için normalize sabitidir.

$$\langle \Phi_c \rangle = 0 \tag{3.26}$$

Yukarıdaki eşitlikler ile Schrödinger denklemi şu şekilde olmaktadır;

$$H_\Phi + \sum_{c} \langle \Phi_c \rangle \langle \Phi \rangle = E\Phi \tag{3.27}$$

E_c, sistemin çekirdeğindeki öz değerlerdendir. Bu sayede yeni eşitlik;

$$(H + V_R) = \varepsilon\Phi \tag{3.28}$$

$$(T + V_{PS})\Phi = \varepsilon\Phi \tag{3.29}$$

Eşitlik (3.11), V_R itici potansiyeldir ve şöyle ifade edilir [89],

$$V_{PS} = V_A + V_R \tag{3.30}$$

Bu denklemde itici potansiyel (V_R) ile etkin potansiyelin etkileşimiyle oluşan zayıf bir potansiyeldir. Burada V_{PS} pseudo potansiyeli, Φ ise pseudo dalga fonksiyonu olarak tanımlanır.

3.2.3. Ortogonalleştirilmiş düzlem dalgalar metodu (OPW)

Katı malzemelerde bant yapısı incelemeleriyle yapılan tek elektronun periyodik bir potansiyel içindeki hareketi gözlemlenir. Bu inceleme elektronun seviyelerinin çözümünü öz uyum olarak belirler. Genel işlem tek elektronla yapılmaktadır.

3.2.4. Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu

Bu yöntemin temelinde iki atomdan birinin diğerine yaklaşmasıyla lineer bileşime sahip olmalarıdır. Aynı zamanda aynı simetriye ve geniş çaplı bir örtüşmeye sahip olurlar. Kısaca iki molekülün orbitallerinin kombinasyonudur. Bu atomalrdan biri kombine olmuş orbitallerden daha düşük enerjiye diğeri ise daha yüksek enerjiye sahip olur. Bu metodun çözümü için orbitaller üzerinde bir baz fonksiyonu seçilir ve Schrödinger denklemlerinde kullanılır.

3.3. Hesap Detayları

Hesaplamalarda kesim enerjisi 100 Hartree olarak alınmış k-point değerleri için ise 9x9x1 değeri için en uygun sonuçlar oluştuğu görülmüştür. Değiş tokuş korelasyonu için GGA kullanılmış, spin polarize durum için ise SGGA seçilmiştir. Sistemin birim hücre örgü parametresi a= 4,06 Å alınıp pseudo potansiyel yöntemi kullanılarak sistemin en düşük

enerjisi için hesap yapılmıştır. Kristale uygulanan maksimum kuvvet 0,05 eV/Å olarak alınmıştır.

Germanen tabakasını sonra 4x4 süperörgüsü oluşturuldu ve örgü parametreleri a=16,245 Å olarak hesaplandı. Z-ekseninde birbirine komşu hücrelerin birbirinden etkilenmemeleri için c=20,0 Åolarak kabul edildi. Daha sonra yapının içine Ge atomu yerine sırasıyla Ag, Au, Cu atomları yerleştirildi. Yeni oluşan yapı ile saf Germanen yapıları için elektronik ve optik hesaplamaların belirlenmesi adına Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi metodu için Atomistix Toolkit-Virtual NanoLab (ATK-VNL) yazılımı kullanıldı.

Germanen tabakasının bükülmüş (ing. buckled) yapısının oluşturulması için ATK-VNL yazılımında Kuvvet-alanı yöntemi ile molekül dinamik temelinde hesaplama gerçekleştirilerek atomların düz bir tabakadan çok eğimli bir yapı olması sağlandı. Bu durum ise Germanen tabakasının bükülü bir hal almasını mümkün kıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

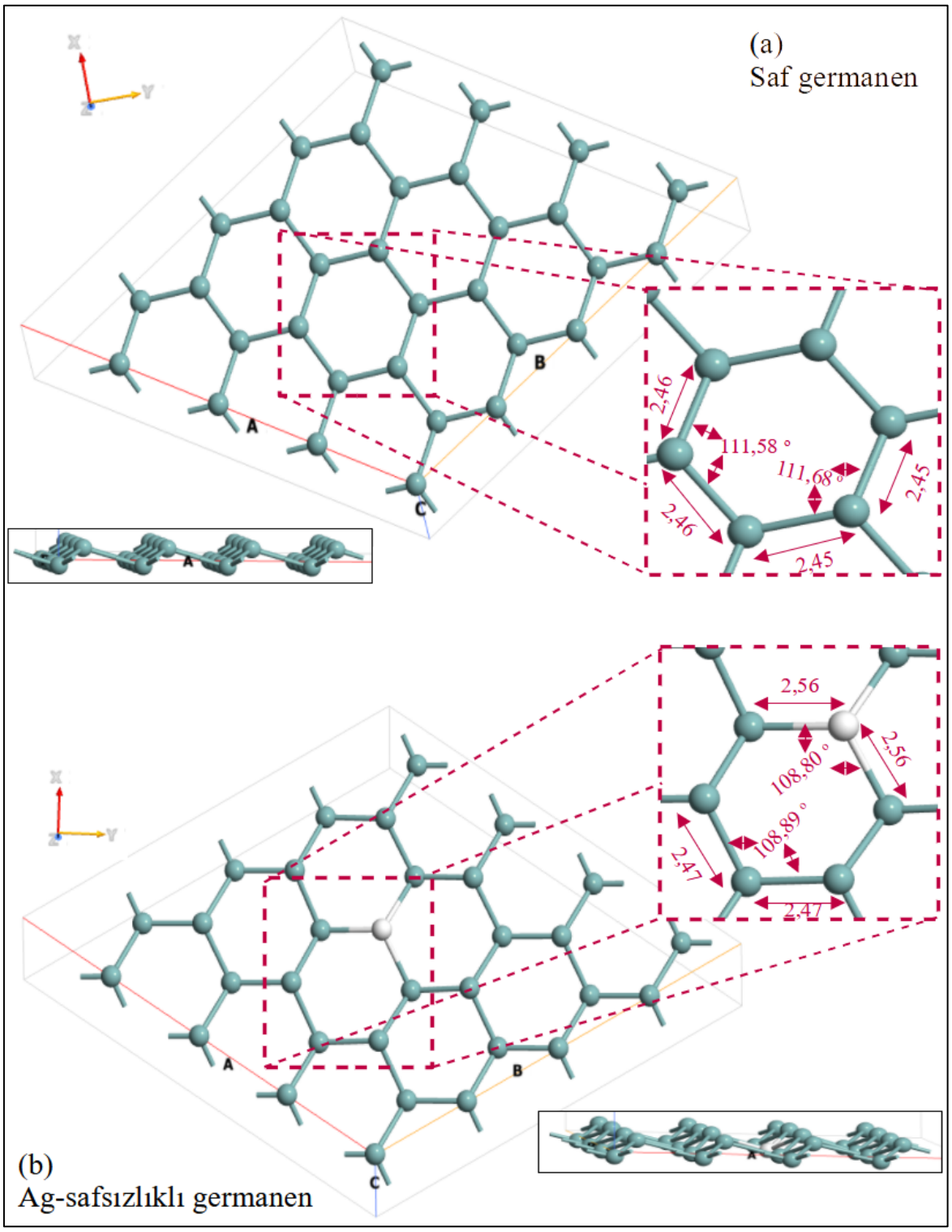
Germanen yapısının elektronik ve optik özellikleri bu tez dahilinde incelenmiştir. Germanen yapısı günümüzde, Moleküler Demet Epitaksiyel (MBE) [90] yöntemi ile büyütüldüğü gibi başka büyütme yöntemleri kullanılarak da büyütülmüştür. Yapılan deneylerde Ag (111) [91], Au (111) [92], Cu (111) [93], Pt (111) gibi alttaşlar seçilmiştir ve büyütme işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiği bulunmuştur.

Bu büyütme yöntemleri ile işlem yapılırken işlem yapılan alanın bu safsızlıkları içermesi ya da Germanen yapısının in situ olarak işlem yapılan odada bu yapılar üzerine büyütülmesi sonucu oluşan yapıda bazı safsızlıklar oluşabildiği öngörülebilir. Bu safsızlık oluşma durumu ise yapının elektronik ve optik özelliklerini değiştirebildiği bilinmektedir [94]. Bu durum ise oluşan yeni yapının kullanım alanlarında çeşitli değişikliklere sebep olacaktır [95].

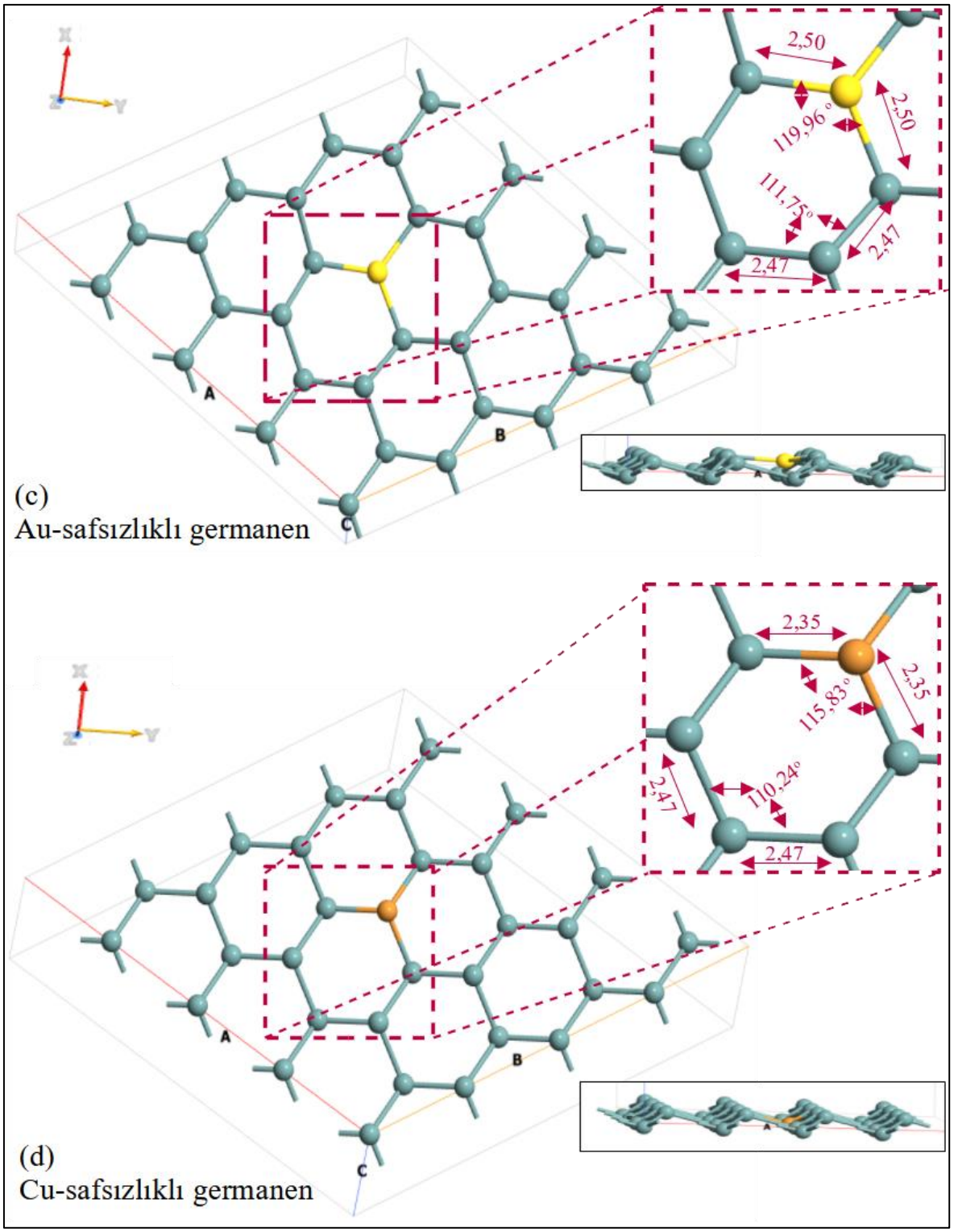
Bu tez dahilinde Germanen yapısında deneysel çalışmalarında dakristal yapısına girebilecek Ag, Au, Cu safsızlıkları incelenmiş ve bu safsızlıkların Germanenin elektronik ve optik özelliklerinde yaptığı etkiler incelenmiştir. Yapılar saf ve safsızlıklı içeren Germanen yapılarının karşılaştırılması ile literatür kıyaslaması yapılarak yazılmıştır.

4.1. Ag, Au, Cu Safsızlıklarının Etkisi

4.1.1. Yapısal özellik sonuçları



Şekil 4.1. a) Saf Germanen tabakası ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlığı içeren Germanen yapılarının üstten ve yandan görüntüleri ile yapının bağ uzunluğu ve bağ açısı



Şekil 4.1. (devamı) a) Saf Germanen tabakası ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlığı içeren Germanen yapılarının üstten ve yandan görüntüleri ile yapının bağ uzunluğu ve bağ açısı

Saf Germanen ve katkılı Germanen tabakaları Şekil 4.1'de de verilmiştir. Şekil 4.1. a)'da gösterilen saf Germanen tabakasının iki Ge-Ge atomu arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık

2,46 Å olarak bulunmuştur. Çizelge 2.2'de de gösterildiği gibi bu bağ uzunluğu literatürdeki Germanen tabakaları için bulunan bağ uzunluğuyla benzerdir [96,97]. İki Ge-Ge atomu arası bağ açısı 111,58^{o}-111,68^{o} arasında olduğu görülmüştür. Bu bağ açı değerleride çizelge 4.1'de verilen diğer çalışmalarla uyumludur.

Çizelge 4.1. Saf Germanen yapılarının bağ uzunluğu ile açısı

Yapının Adı	Bağ Uzunluğu, (Å)	Bağ Açısı, (Å)	Ref.
Saf Germanen	2,46	111,58-111,60	Bu çalışma
Saf Germanen	2,39	-	[96]
Saf Germanen	2,47	111,58-111,60	[97]
Ag-safsızlıklı Germanen	2,47-2,50	108,80-108,89	Bu çalışma
Au-safsızlıklı Germanen	2,47-2,50	111,75-119,96	Bu çalışma
Cu-safsızlıklı Germanen	2.35-2,47	110,24-115,83	Bu çalışma

Teorik hesaplamalarımız sonucu saf Germanen yapısının bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri referans değerlerle karşılaştırma amacıyla çizelge 4.1'de verilmiştir. Komşu iki Ge atomu arası bağ uzunluğu bizim sonuçlarımızda 2,46 Å çıkmıştır, ki referans değerlerle de oldukça parallellik göstermektedir [96,97].

Şekil 4.1 b) de gösterilen Ag-safsızlıklı Germanen tabakasında birbirine yakın iki Ge atomu arası bağ uzunluğu 2,47 Å iken birbirine yakın bir Ag atomu ile bir Ge atomu arası bağ uzunluğu 2,56 Å değerindedir. Ag atomunun bir Ge atomuyla yaptığı bağ uzunluğu birbirine komşu iki Ge atomunun yaptığı bağ uzunluğundan fazladır.

Şekil 4.1 b) de Ag safsızlıklı Germanen tabakasının bağ açılarına bakılacak olursa birbirine komşu iki Ge atomu arası bağ açısı 108,89^{o} dir. Bu durum birbirine komşu bir Ag atomu ve bir Ge atomu arası bağ açısının 108,80^{o} değerini alır. Bağ açıları arasında büyük bir değişim söz konusu değildir.

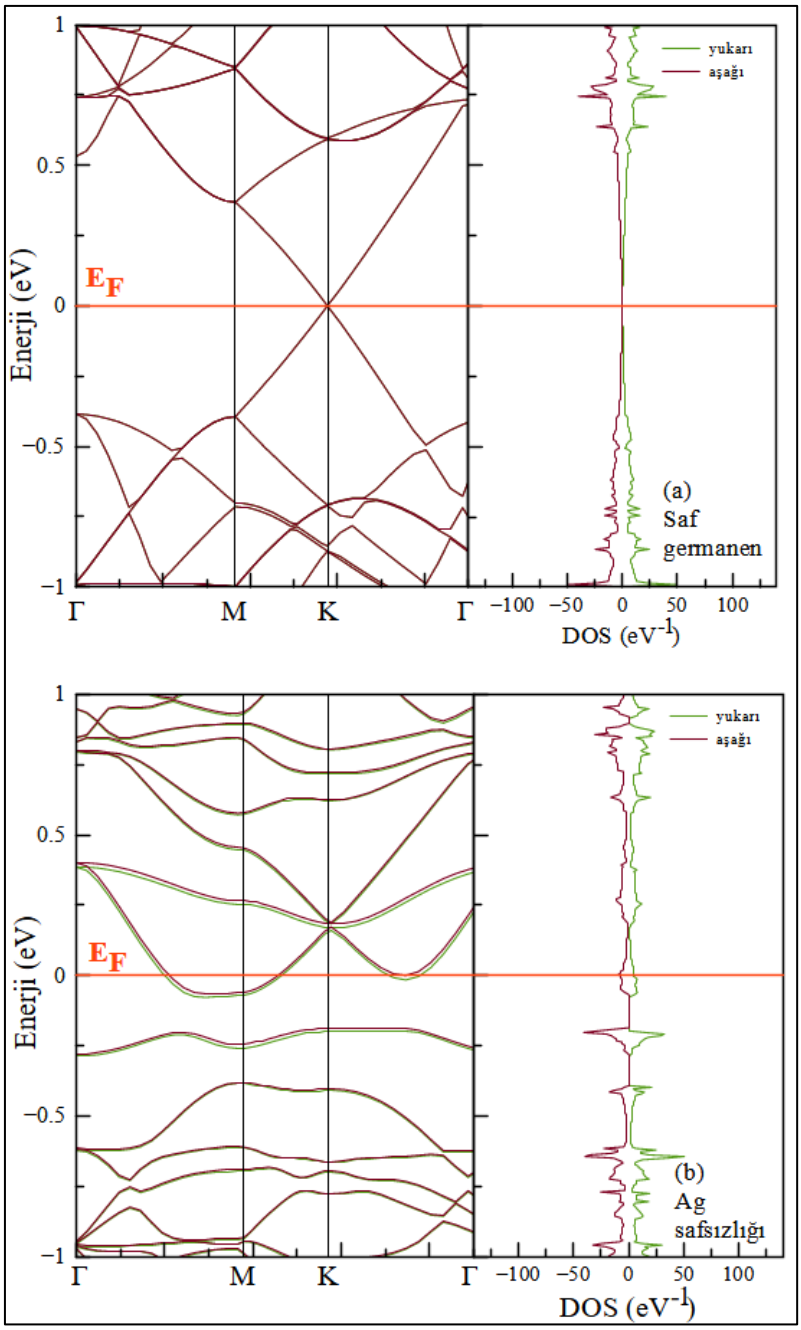
Şekil 4.1 c) de gösterilen Au-safsızlıklı Germanen tabakasında birbirine komşu iki Ge atomu arası bağ uzunluğu 2,47 Å ve bağ açısı 111,75^{o}, birbirine komşu Au ve Ge atomları

arası bağ uzunluğu 2,50 Å, bağ açısı 119,96^{o} olarak bulunmuştur. Bağ uzunlukları arasında büyük bir fark olmasa da bağ açıları arasında bir farklılık görülmüştür.

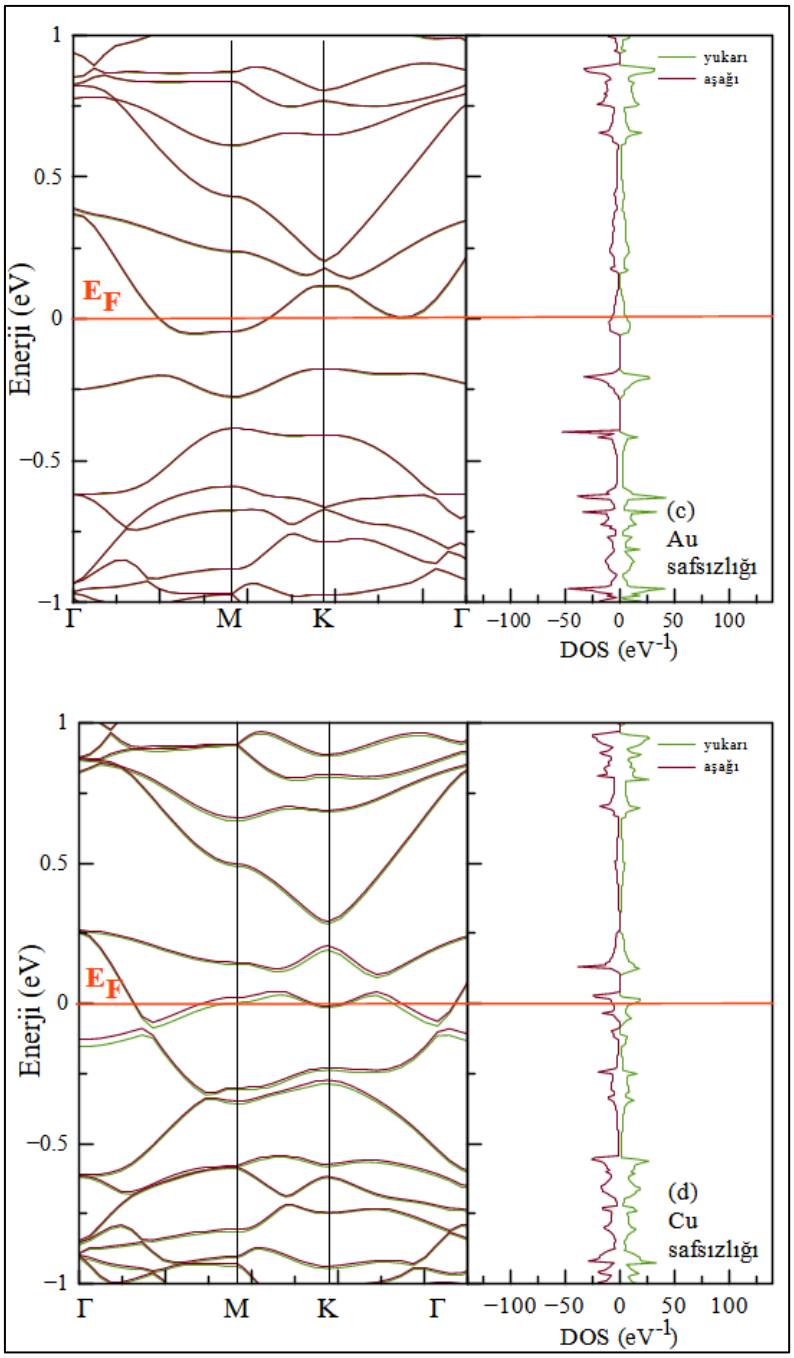
Şekil 4.1 d) de gösterilen Cu-safsızlıklı Germanen tabakasında ise birbirine komşu iki Ge atomu arası bağ uzunluğu 2,47 Å ve bağ açısı 110,24^{o}'dir. Birbirine komşu bir Cu atomu ve bir Ge atomu arası bağ uzunluğu 2,35 Å ve bağ açısı 115,83^{o} olarak bulunmuştur. Diğer safsızlıklıklara göre Cu safsızlığında safsızlık atomu ile yapı atomu arası bağ uzunluğu en küçüktür.

4.1.2. Elektronik özellik sonuçları

Şekil 4.2'de 4x4x1 Germanen süper örgü yapısının saf ve safsızlıklı halleri YFT yardımıyla SGGA uygulanıp spine bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 4.2 (a)'da saf Germanenin bant yapısı literatürlerle benzer davranış göstermiştir [98, 99]. Bant aralığı 0,0 eV olmakla birlikte, Grafenin bant yapısına benzerdir. Değerlik bandı ve iletim bandı arasında bir açıklık vardır, ki bu gibi açıklıklar spin orbit bileşimi (SOC) ile hesaplanmaktadır. Ancak tez kapsamında bu hesaplama üzerine bir araştırma olmadığı için hesaplama yapılmamıştır. Dirac noktası olarak da geçen *K* noktasında lineer dispersiyon mevcuttur. Lineer dispersiyonun mevcut olduğu *K* noktasında kütlesiz Dirac fermiyonları yerleşmiştir. Saf Germanen yapısında herhangi bir bant yarılması görülmemiştir.



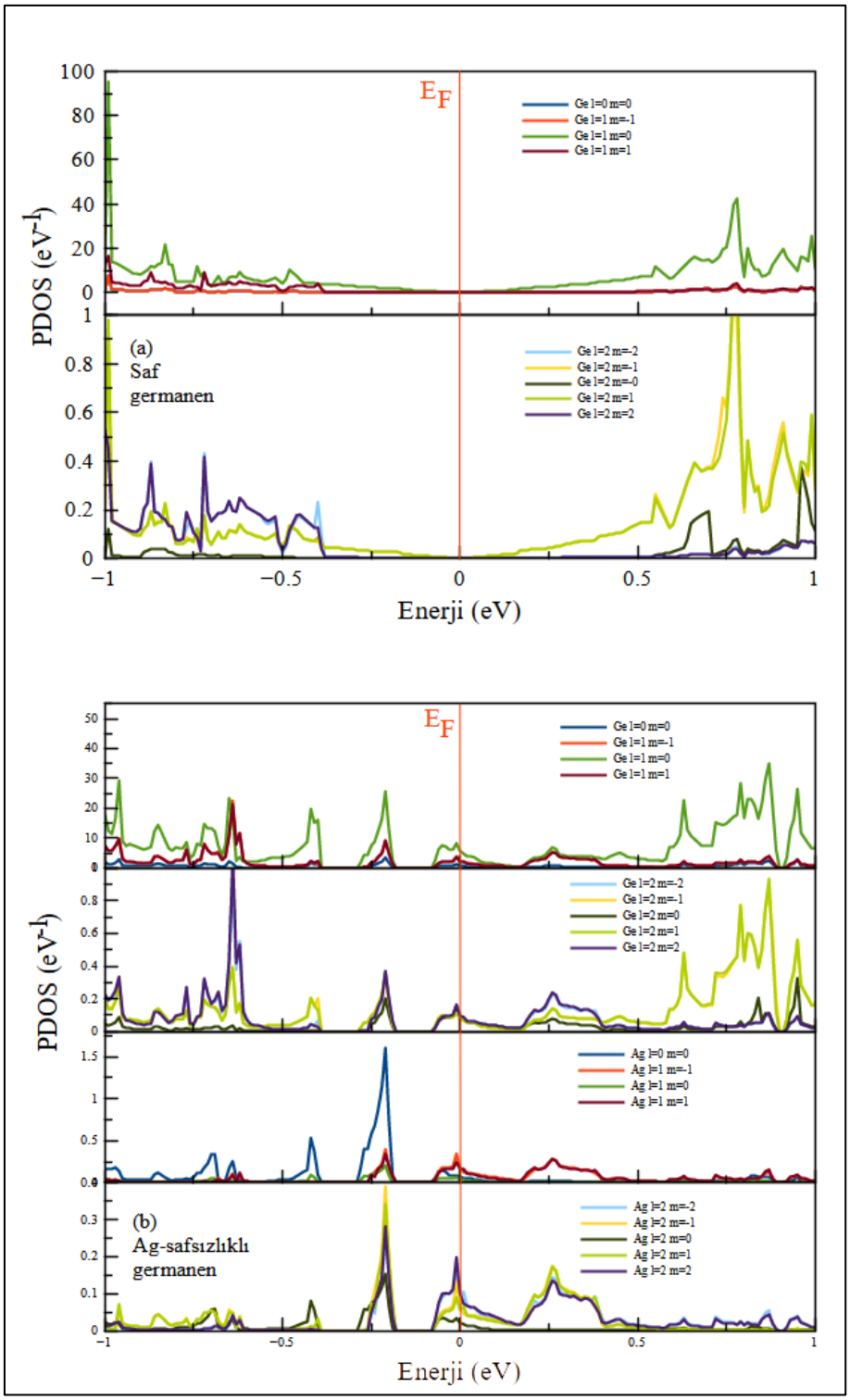
Şekil 4.2. a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri.



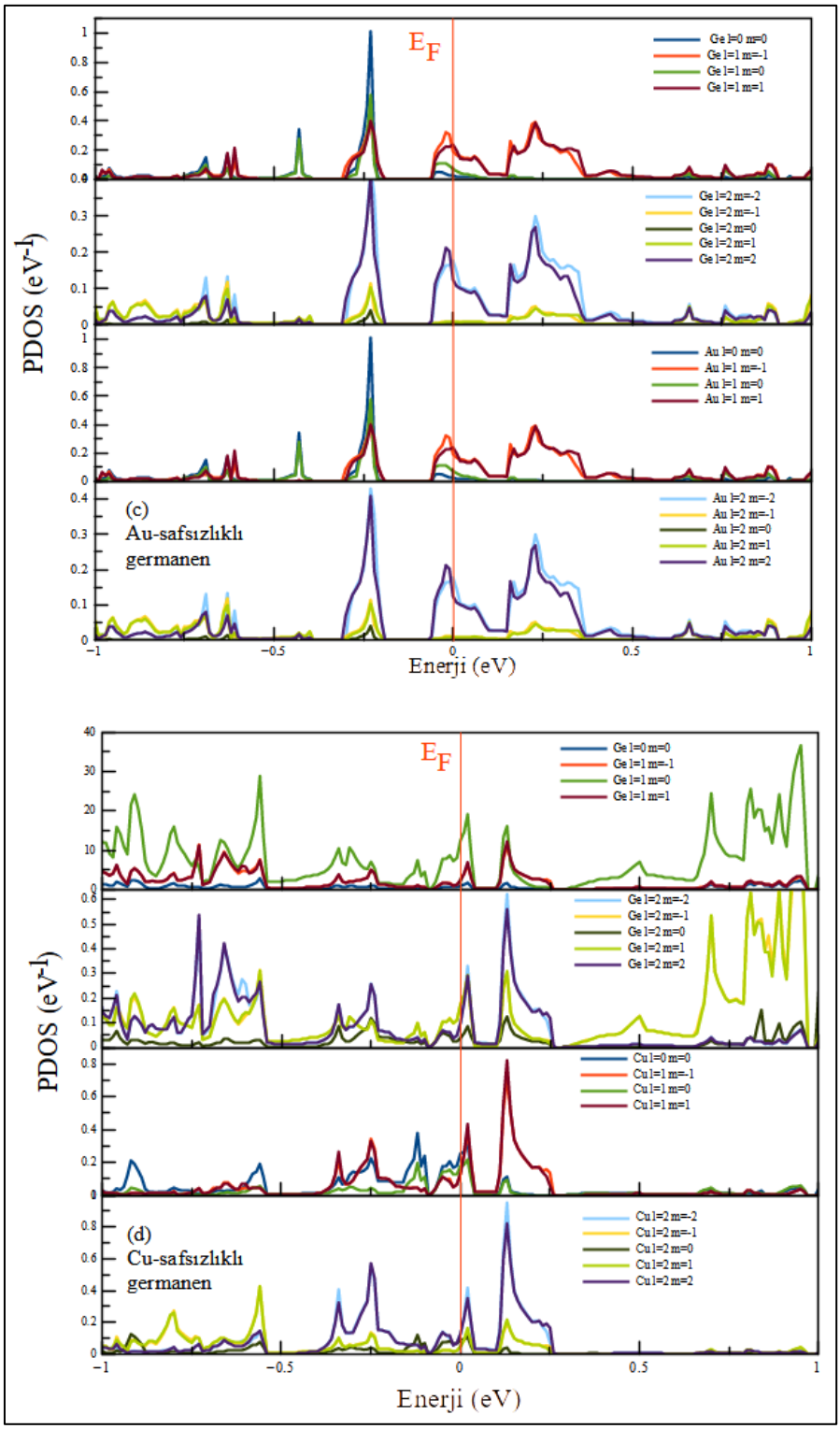
Şekil 4.2. (devamı) a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri.

Bununla birlikte şekil 4.2. (b), (c) ve (d) de yer alan Ag, Au, Cu safsızlık grafiklerinin bant grafiklerini inceleyerek saf Germanende bulunan lineer dispersiyon durumunun olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte saf ve safsızlık içeren Germanen yapılarının bant değeri 0,0 eVdir. Ancak Fermi enerji seviyesi civarında bir aralık oluşmuştur. Ag ve Au safsızlıklı Germanen durumları birbirlerine oldukça benzer davranış göstermektedir. İletim bandının değerlik bandına geçmiş olduğu görülmektedir. Bölüm 2'de anlatıldığı gibi burada Ge

atomunun bir elektronu bağ yapamamıştır ve pozitif yüklü bir deşik oluşmuştur. Bu tip safsızlıkların neden olduğu durumlar p-tipidir. Bunlara ek olarak Cu safsızlıklı Germanen yapısında, bir aralık oluşmakla birlikte lineer dispersiyonun burada da oluşmadığı grafikte mevcuttur. Ayrıca değerlik bandındaki elektronların iletim bandına girmesi bu katkı tipinin n-tipi olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda Fermi seviyesi civarında spin ayrışması Ag ve Cu safsızlıklarında mevcutken saf Germanen tabakasında ve Au safsızlıklı tabakada görülmemektedir. Ag ve Au safsızlıklı Germanen tabakasında tek bant aralığı mevcutken Cu safsızlıklı tabakada Fermi seviyesi üzerinde diğer safsızlıklara göre daha fazla bant aralığı vardır. Bununla birlikte spin yukarı ve aşağının bant yapılarındaki varlıkları ile durum yoğunluğu grafiklerinde eşleştiği görülmektedir. Bunlara ek olarak Fermi enerjisi seviyesinde n-tipi ve p-tipi durumları durum yoğunluğu grafiklerinde de açıktır [1].



Şekil 4.3. a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının öngörülen (ing. Projected) durum yoğunluğu (ÖDY) grafikleri.



Şekil 4.3. (devamı) a) Saf Germanen tabakası b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının öngörülen (ing. Projected) durum yoğunluğu (ÖDY) grafikleri.

Şekil 4.3. ile verilen grafiklerde saf Germanen tabakası ile Ag, Au, Cu safsızlıklarının dahil olduğu Germanen tabakalarının öngörülen durum yoğunluğu grafikleri verilmiştir. Grafikte dikenli görüntü yapının 2B karakterini yansıtmaktadır [100].

Verilen grafikte saf Germanen tabakası hariç safsızlıklı yapılar için hem Ge atomu hem de safsızlıklık atomları ayrı ayrı çizilmiştir. Burada *l* ile belirtilen atomun orbitalleri, *m* ile belirtilen kabuktur. l=0 m=0 *s* orbitali, l=1 *p* yörünge iken içinde ayrıldığı m=-1 p_y, m=0 p_z ve m=1 p_x 'tir. m=2 *d* orbitali için m=-2 d_{xy}, m=-1 d_{yz}, m=0 d_{z^2}, m=1 d_{xz}, m=2 $d_{x^2-y^2}$dir. Şekil 4.3 a) da görüldüğü üzere saf germanen tabakasının öngörülmüş durum yoğunluğu verilmiştir. Bu grafiğe göre, p_x ve p_y'de bir hibritleşme olmaktadır, çünkü aynı davranışı göstermektedirler. Ayrıca Fermi enerjisi civarında ana katkıGe atomunun p_z yörüngesine aittir. Buna ek olarak, d yörüngesinfe ise Ge atomundan gelen ana katkı d_{xz} yörüngesine ait olmakla birlikte bu yörünge d_{yz} ile hibritleşmiştir. Saf germanen tabakasına ait d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngeleri arasında hibritleşme vardır.

Şekil 4.3 b) grafiğinde ise belirtildiği gibi Ge ve Ag atomları için karışıklık olmaması adına ayrı grafikler çizilmiştir. Bu noktada (-0,4) - (-0,08) eV arası bir bant aralığı mevcuttur. Ge atomlarının yörüngelerinin sağladığı katkıya bakıldığında yasak bant aralığı civarında en çok p_z yörüngesine ait durumlar yoğunlukla mevcutken *s* yörüngesinin durum yoğunluğu oldukça azdır. Hem değerlik bandında hem de iletim bandında durum yoğunluğu fazlalığı p_z yörüngesindedir, ki bu da iletime Ge atomundan bir katkı geldiğinin göstergesidir [101]. Ayrıca p_x ve p_y hibritleşmesi mevcuttur [102]. Ge atomunun *d* orbitalinde ise yasak band aralığında p_z yörüngesi kadar yoğun olmasada $d_{x^2-y^2}$ yörüngesinin durum yoğunluğu gözle görülür şekildedir. Değerlik bandında $d_{x^2-y^2}$ yörünesine ait durum yoğunluğu fazlalılığından dolayı bu yörüngeden kaynaklanırken iletim bandında d_{yz} yörüngesinin durum yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca d_{yz} ve d_{xz} yörüngeleri kendi aralarında, d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ kendi aralarında hibritleşmiştir. b) grafiğinde yer alan Ag safsızlık atomuna ait öngörülmüş durum yoğunluğuna bakıldığında ise yasak enerji bandı yakınlarında Ag atomunun *s* yörüngesinden kaynaklanmış, ayrıca aynı safsızlık atomunun d yörüngelerinden de ciddi bir katkı gelmiştir. Aynı zamanda Ag safsızlık atomunda p_x ve p_y hibritleşmesi mevcuttur. Değerlik bandında *s* yörüngesinin oldukça fazla durum yoğunluğu varken, iletim bandında ise neredeyse eşit bir durum yoğunluğu görülmektedir. n-tipi durunuma katkı sağlayan p_x ,

py hibritleşmesidir. Şekil 4.3 c) grafiğinde ise Au safsızlığın olduğu Germanen tabakasının öngörülmüş durum yoğunluğu incelenmiştir. Burada (-0,4) - (-0,07) eV arasında bir bant aralığı mevcuttur, ki bu noktada Ge atomları ve Au safsızlık atomları için ayrı ayrı bakıldığında yasak bant aralığında durumların Ge atomlarının *s* yörüngesine ait durum yoğunluklarından kaynaklandığı görülmüştür. Ge atomlarının p_x ve p_y hibritleşmesi vardır ve iletim bandında bu hibrtileşmenin durum yoğunluğu fazlacadır. Ge atomlarının *d* yörüngesnin de durum yoğunluğu yasak bant aralığı etrafında kayda değer bir biçimde fazladır. Fermi enerji seviyesinde p_x ve p_y ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinin yoğunlukları fazla iken hem iletim bandında hem de değerlik bandında bu yörüngelerde dahil bütün yörüngelerin durum yoğunlukları neredeyse eşittir. Au safsızlık atomlarında ise valans bandında *s* yörüngesi ve d_{xy} ile $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesine ait durum yoğunluğundan kaynaklı bir etki söz konusu iken iletim bandında en fazla durum yoğunluğuna sahip d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesi ile p_x *ve* p_y hibritleşmesidir. n-tipi durununa sebebiyet veren Ge atomlarının p_x ve p_y ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörünlerinden kaynaklı durumlar ile Au safsızlıklı atomuna ait p_x ve p_y ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerine ait durum yoğunluklarıdır. Bununla birlikte Şekil 4.3 d) grafiğinde (0,05) - (0,08) eV arası bir yasak bant aralığı mevcuttur. Ge atomunun sağladığı durumlara bakılırsa, yasak bant aralığı civarında durumlar p_z yörüngesine aittir, ancak yasak bant aralığı etrafında p_x yörüngesine ait durum yoğunluğu da söz konusudur. Bununla birlikte Ge atomuna ait yasak bant aralığı etrafında duruma neden olan yörüngeler arasına d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinin ait durum yoğunluklarıdır, ki bu yörüngeler arasında hibritleşme vardır. Ayrıca Ge atomuna ait yörüngelere tekrar bakılacak olursa değerlik ve iletim bandında durum yoğunlukları fazla olan p_z yörüngesi ile değerlik bandında ve ietim bandının bir kısmında d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmenin durum yoğunluğu fazladır, ancak iletim bandının 0.3 eV sonrası sadece duruma katkı sağlayan d_{xz} yörüngesine ait durumlardır. Yasak bant aralığının etrafında safsızlık atomunun neden olduğu duruma etki eden hibritleşen p_x ve p_y ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesidir. Ge atomlarının ÖDY grafiklerine bakarsak, değerlik bandındaki durumlara neden olan p_z yörüngesine ait durum yoğunluğudur. İletim bandındaki durum yoğunluğu d_{xy} yörüngesi ile p_z yörüngesidir. Cu safsızlık atomunun neden olduğu durumlarda ise yasak bant aralığı etrafında p_x ve p_y hibritleşmesi ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesidir. Bununla birlikte Fermi enerjisi etrafında *p* ve *d* yörüngelerinin durum yoğunlukları gözle görülür şekilde yoğun iken, değerlik bandında safsızlık atomuna ait yörüngelerin durum yoğunluklarıneredeyse benzerken iletim bandında safsızlık atomuna ait bir durum mevcut değildir. p-tipi

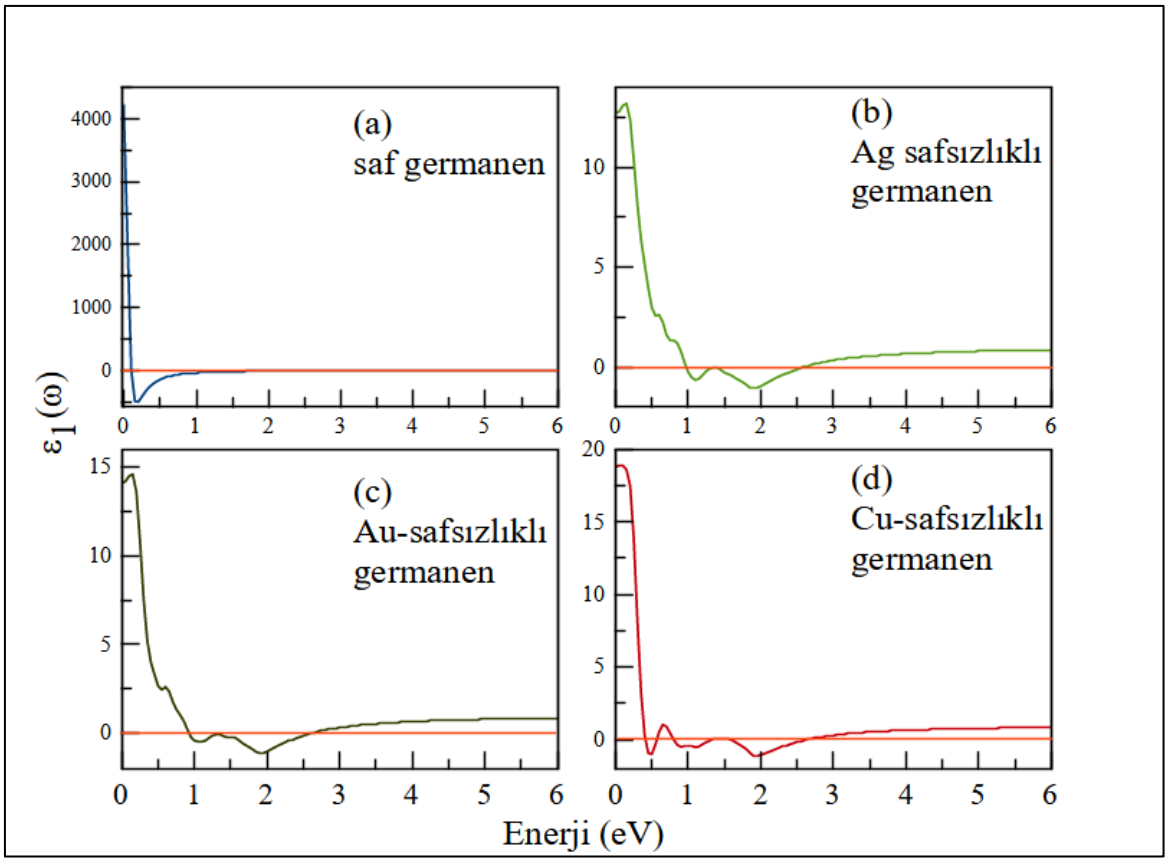
durumuna Ge atomunun d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesi ile safsızlık atomunun p_x ile p_y hibritleşmesi ve d_{xy} ile $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesi durumları neden olmuştur. Hem saf Germanen hem de safsızlık içeren Germanen tabakalarında Dirac konisinin Fermi seviyesinde V spesifik şekli görülmemiştir [102]. Genelleştirmek gerekirse katkı durumlarında Au-katkılı germanen hariç diğer yapıların hepsinde esas katkı Ge atomunun *s* ve *p* yörüngelerinden gelmiş, Au-katkılı germanende ise hem Ge atomunun hem de Au atomunun *s* ve *p* yörüngelerinden gelmiştir.

4.1.3. Optik ilişkin görüşler

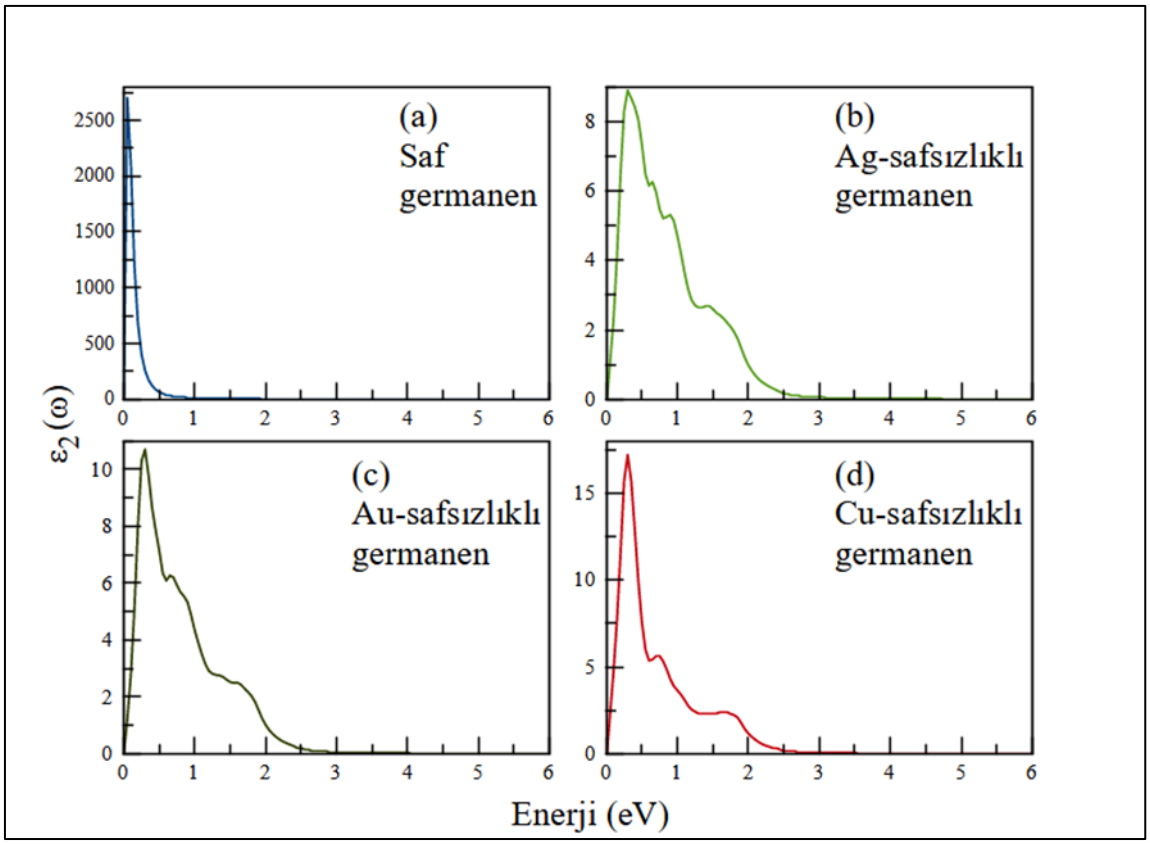
Saf Germanen yapısının optiksel sonuçları için dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları yardımıyla statik dielektrik katsayıları, kırılma indisi ile tükenme sabiti aynı zamanda soğurma katsayısı ve yansıma katsayısı gibi optik özellikler bölüm 3'te verilen Eş. 3.7, Eş. 3.8, Eş. 3.9, Eş. 3.10 eşitlikleri yardımıyla hesaplamalar yapılmış olup sonuçlar bu bölümde incelenmiştir.

Saf Germanen yapısının statik dielektrik değeri yaklaşık 3900 olarak hesaplanmıştır. Dielektrik fonksiyonun reel kısmının $\varepsilon_1 < 0$ olduğu, şekil 4.3. a) da yaklaşık 0-1 eV arası saf yapının metalik özellik gösterdiği görülmüş olup içinde bulunduğu düşük enerji değerlerinde metalik davranış özelliği yüksek yansıtıcı özelliğine atfedilebilir [103]. Dielektrik fonksiyonunun reel kısmı $\varepsilon_1 > 0$ olduğu durumda ise yapının dielektrik özellik gösterdiği söylenebilir. Şekil 4.4. b) de gösterildiği üzere, Ag- safsızlıklı Germanen yapısının reel dielektrik katsayısının grafiği verilmiştir. En büyük reel dielektrik sayısı 0,3 eV'ta 13,2 olarak hesaplanmıştır. 0,9-2,4 eV enerji aralığında yapı metalik özellik göstermektedir.

Şekil 4.4.'te c) ve d) grafiklerinde sırasıyla Au ve Cu safsızlıklı Germanen tabakaları görülmektedir. Au safsızlıklı yapı için en yüksek değer 0,2 eV de 13,6 iken Cu safsızlıklı yapıda 0,1 eV'de bu değer 18,9'dur. Safsızlık içeren yapılar içinde en yüksek statik reel dielektrik katsayısına sahip yapı Cu safsızlıklı Germanendir. Au safsızlıklı yapı Ag safsızlıklı Germanen yapısıyla benzer aralıkta metalik özellik gösterirken, Cu safsızlıklı Germanen tabakası için bu aralık biraz daha artmıştır. Diğer yapılara göre daha geniş bir aralıkta metalik özellik göstermektedir.

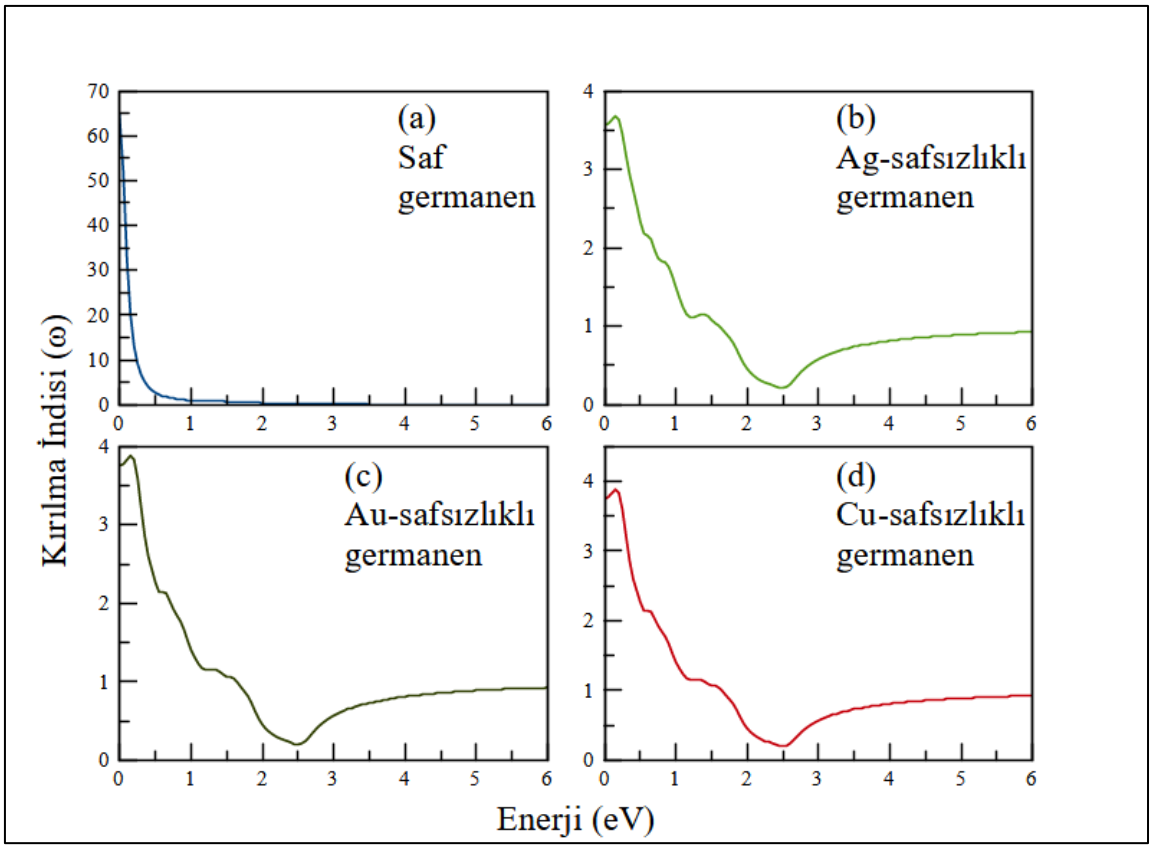


Şekil 4.4. a) Saf Germanen tabakası ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının dielektrik fonksiyonunun reel kısmı



Şekil 4.5. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı

Şekil 4.5. a)'da 0-6 eV enerji aralığında saf Germanen için, dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının foton enerjisine bağlı değişimi görülmektedir. Saf Germanen yapısının bant aralığının 0,0 eV olduğundan önceki bölümde söz etmiştik. Şekil 4.5. a)'da de görüldüğü gibi yapı yüksek enerji değerlerinde bir pik vermemiştir. Buna karşın yapının düşük enerji değerlerinde yüksek bir geçirgenliğe sahip olduğu görülmektedir. Ag, Au ve Cu safsızlıklı Germanen nano tabakalarının dielektrik sabitinin sanal kısımları benzer özellik göstermiş ve yaklaşık yakın değerlerde pik vermiştir. Düşük enerji değerlerindeki bu durum optik geçişlerin bu bölgelerde gerçekleşmesi soğurmanın fazla olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.6. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının kırılma indisleri

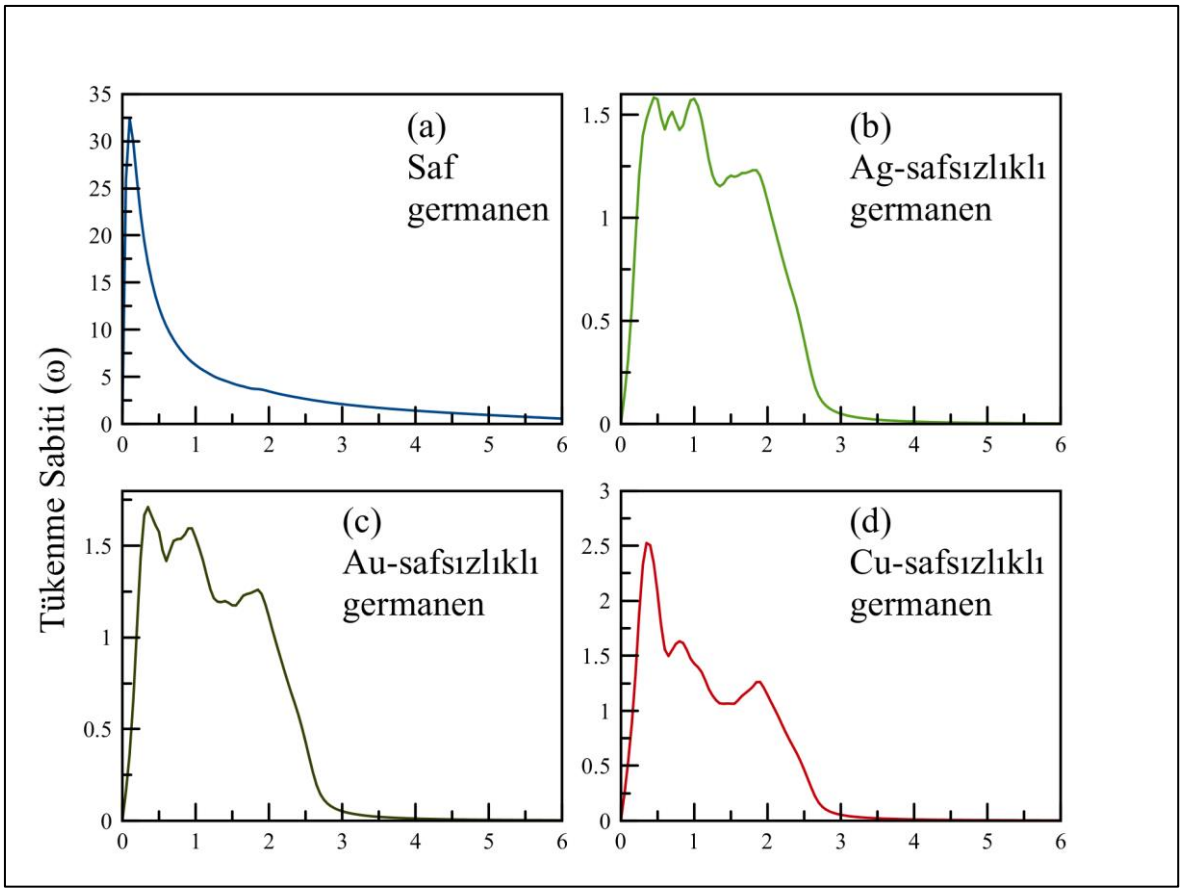
Şekil 4.6 'te saf ve Ag, Au ve Cu safsızlıklı Germanen yapıların kırılma indislerinin foton enerjisine göre değişim grafikleri verilmiştir. Grafiklerde görülen değişimler Eş. 3.5 görülen denklemdeki şu değişimlere göre hesaplanır [93];

a) $\varepsilon_1 << \varepsilon_2$ ise (~6 eV kadar) $n(\omega) \cong \sqrt{\varepsilon_1(\omega)}$ olmaktadır. (4.1)

b) $\varepsilon_1 >> \varepsilon_2$ ise $n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_2(\omega)}{2}}$ olur. (4.2)

Bu sebeple düşük enerji değerlerinde dielektrik sabitinin gerçek kısmının karekökü ile yüksek enerji değerlerinde ise dielektrik sabitinin sanal kısmının arının karekökü alınarak kırılma indisi belirlenmektedir.

Saf Germanenin kırılma indisi yaklaşık olarak *n(0)* = 64,96'tir. Ag safsızlıklı Germanen için 3,63, Au safsızlıklı Germanen için 3,82 ve Cu safsızlıklı Germanen için 4,39'dur. Safsızlık içeren Germanen nano tabakaları içinde en yüksek değer Cu katkısına aittir.



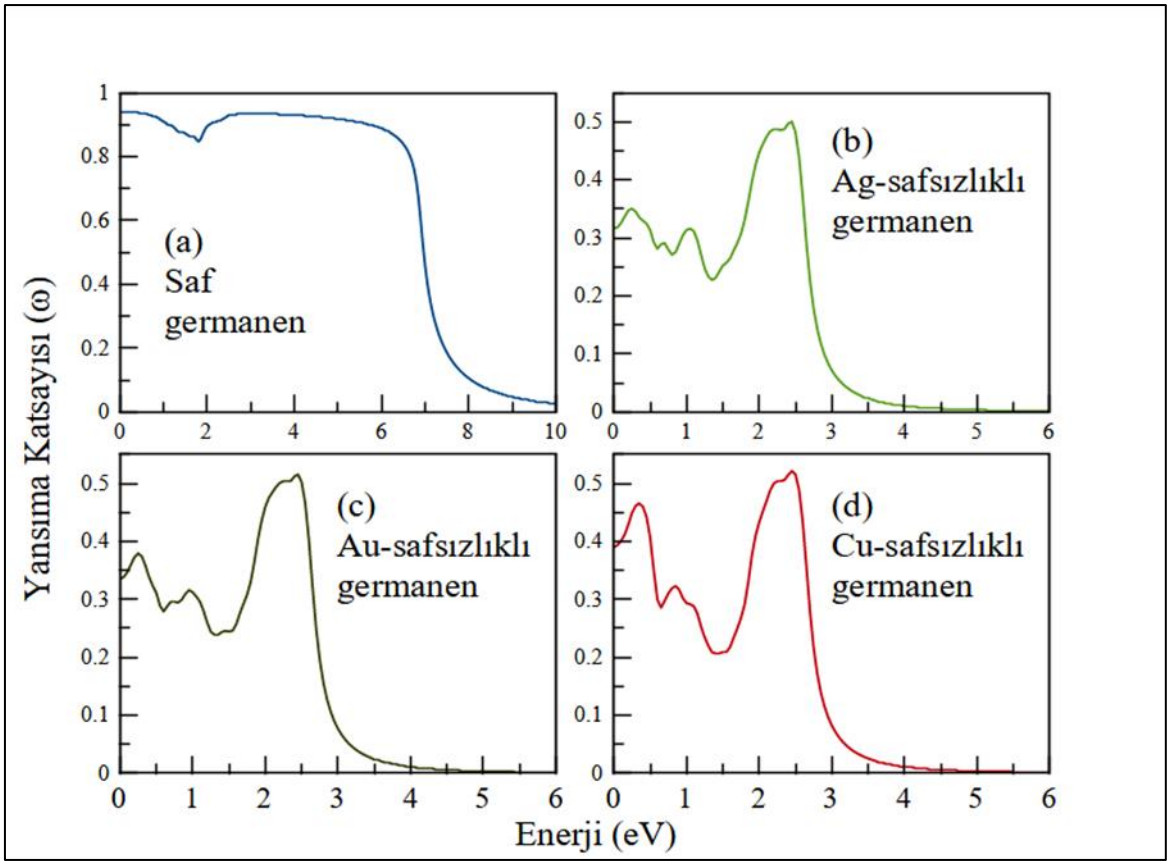
Şekil 4.7. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının tükenme sabitleri

Karışık kırılma indisinin sanal kısmı olan ve tükenme sabiti değişiminin verildiği,

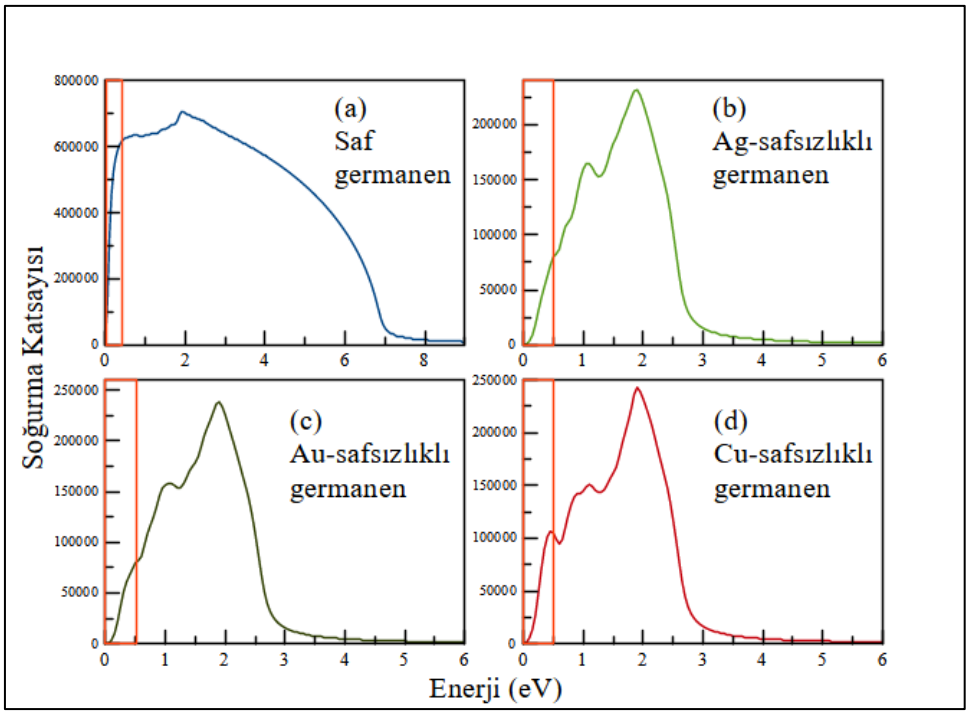
$$k = \frac{\varepsilon_2}{2n} \tag{4.3}$$

eşitliği ile verilir. Bu sebeple sanal dielektrik sabitinin foton frekansına bağlı değişimi ile tükenme sabiti ve kırılma indisinin foton frekansına bağlı değişimleri benzerdir. Saf Germanenin tükenme sabitinin foton frekansına bağlı değişimi şekil 4.7.'da görülmektedir. Tükenme sabitinin düşük enerjilerde pik yaptığı görülmüştür. Şekil 4.7'da verilen a) şeklinde tükenme sabiti değeri 0,1 eV de 32,4 olarak ölçülmüş olup katkılı yapılardan oldukça yüksektir. Bu yapılarda düşük enerji değerlerinde soğurma başlamıştır. Yapıya safsızlık sağlayan bu atomlar dielektrik özellikli yapının sahip olduğu bu özelliğini değiştirip daha düşük enerjilerde bantlar arası geçiş gerçekleştirmektedir.

Yansıma katsayı değeri Eş. 3.10'da verildiği gibi n ve k değerleri birbirine bağlı olarak değişmektedir. Burada, n >> k ve n << k olduğu enerji aralıklarında Germanenin yansıtıcılık özelliği artmaktadır. Şekil 4.8'de görüldüğü üzere saf ve safsızlığı mevcut olduğu Germanene nano tabakalarının foton enerjisine göre değişen yansıma grafiği görülmektedir. Ag, Au, ve Cu safsızlıklı Germanen yapılarının sırasıyla yansıma katsayıları 0,5 – 0,51 – 0,52'dir. Şekilde de görüldüğü üzere farklı atomlarla oluşturulan safsızlık atomları içeren Germanen nano tabakasının değerleri birbirine çok yakındır. Bu da farklı safsızlık içeren Germanen yapısının değişen enerjiye göre yansıtıcılıkları benzer anlamına gelmektedir.

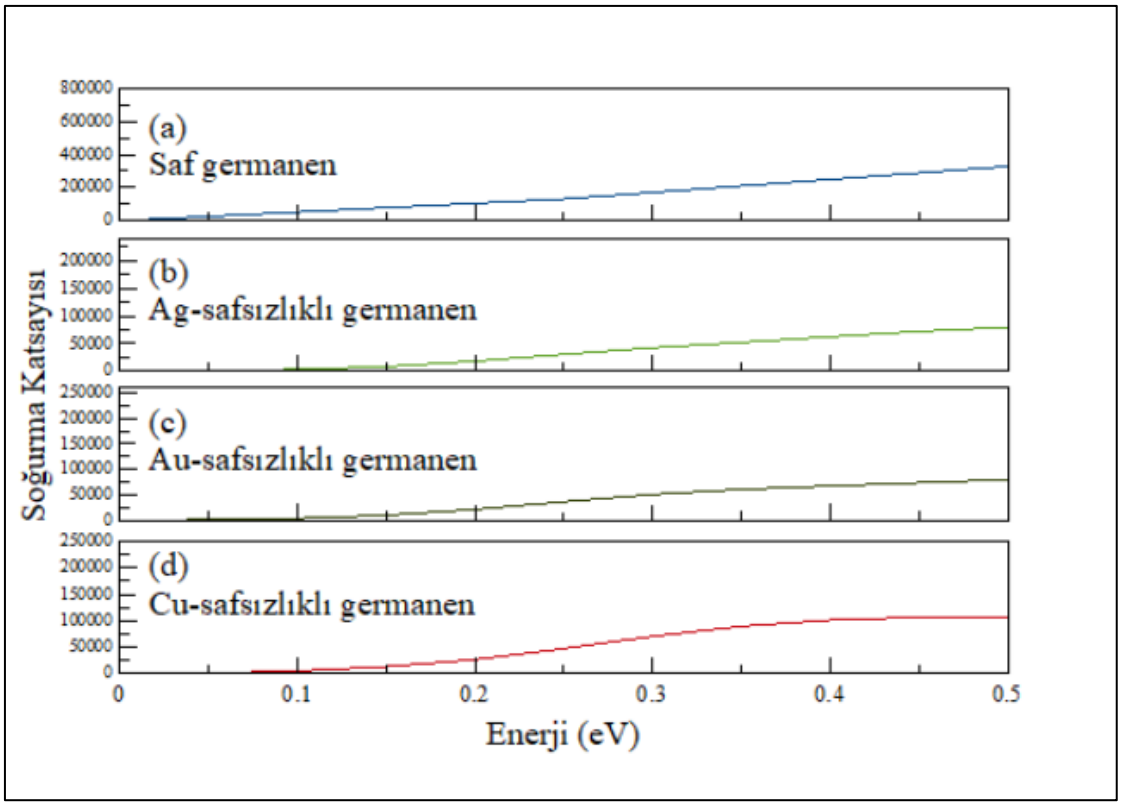


Şekil 4.8. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının yansıma katsayıları



Şekil 4.9. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının soğurma katsayıları

Eşitlik 3.9 verildiği üzere soğurma tükenme sabitinin bir fonksiyonudur. Bu sebeple tükenme sabitinin yüksek değerlerde olduğu yerlerde soğurma katsayısının da fazla olması beklenir. Şekil 4.9 'de görüldüğü gibi saf Germanen yapısı düşük enerjilerde soğurma yapmaktadır. Şekil 4.9'de c) Au ve d) Cu safsızlıklı Germanen yapısının da düşük enerjilerde soğurma yaptığı görülmüştür. Bu düşük enerjilerde optik bant geçişlerinin olduğunu göstermektedir. Bu durumu ise $\varepsilon_2(\omega)$'nin enerjiye bağlı grafiğinde de görüldüğü üzere safsızlıklı yapıda herhangi bir optik bant aralığının mevcut olmamasıyla açıklayabiliriz. Ag, Au ve Cu safsızlıklı Germanen tabakaları içinde en yüksek soğurmaya sahip olan yapı Cu safsızlığı içeren Germanen tabakasıdır.



Şekil 4.10. a) Saf Germanen tabakasının ve b) Ag, c) Au, d) Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının 0-1 eV arası soğurma katsayıları

Şekil 4.10. da saf Germanen tabakası ile Ag, Au, Cu safsızlıklı Germanen tabakalarının 0-1 eV arası değerleri görülmektedir. Bu değerler şekil 4.8'de turuncu ile işaretlenen kısımdır. Saf germanen tabakası soğurmaya 0,01-0,02 eV arası başlamışken, safsızlıklı Germanen tabakalarında soğurma 0,1-0,2 eV arasında başlamaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Germanyum elementinin allotropu olan Germanen malzemesi dikkat çekmeye devam etmekle birlikte deneysel olarak Au (111), Al (111), Ag (111), Cu (111) gibi metal alttaşlar üzerine çeşitli büyütme yöntemleri kullanılarak büyütülmeye başlanmış bir malzemedir. Teknolojinin birçok farklı alanında kullanılmaya başlanan ve gelecek vaadeden Germanen malzemesi, teorik hesaplamalarda da araştırılmaya devam edilmektedir.

Bu tez kapsamında bükülü yapıda olan Germanen nanotabaka için 4x4x1 bir süperhücre seçilmiştir. Hesaplama için 9x9x1 k point değeri ile 100 Hartree cutoff enerjisi değerleri literatüre uygun biçimde seçilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi temelli Atomistix Tool-Virtual Nano Lab (ATK-VNL) yazılımı ve spine bağlı SGGA kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

Oluşturulan yapılar hegzagonal bal peteği örgü yapısına sahiptirler. Bağ uzunlukları ve bağ açıları sırasıyla saf Germanen tabakası için 2,46 Å ve 111,58^o - 111,60^o Ag safsızlıklı Germanen tabakası için 2,47 Å - 2,50 Å ve 108,80^o - 108,89^o, Au safsızlıklı Germanen tabakası için 2,47 Å - 2,50 Å ve 111,75^o - 119,96^o, Cu safsızlıklı Germanen tabakası için 2,35 Å - 2,47 Å ve 110,24^o - 115,83^o olarak bulunmuştur

Yapıda bir Ge atomu yerine Ag, Au, Cu atomları konularak yapıda safsızlık durumu oluşturulmuştur. Saf Germanende gördüğümüz lineer dispersiyon mevcutken katkılama sonrası oluşan yapılarda lineer dispersiyon kaybolmuştur. Oluşan bütün yapılarda iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında bir açıklık mevcuttur. Ag ve Au katkılı Germanen tabakasında n-tipi bir katkı oluşmuşken, Cu katkılı Germanen tabakasında de p-tipi bir katkı söz konusudur.

ÖDY grafiklerinde ise saf Germanen tabakasında Fermi enerjisi etrafında p_z yörüngesi ile d_{yz} ve d_{xz} yörünlerinin hibritleştiği durum yoğunluğu görülmüştür. Bununla birlikte hem değerlik bandında hem de iletim bandında bu yörüngeler iletime katılmıştır. Ag safsızlıklı Germanen tabakasında yasak bant aralığı mevcuttur. Fermi enerjisi civarında Ag safsızlık atomunun *s* ve *d* yörüngelerine ait durumlardan kaynaklandığı görülmektedir. Au safsızlıklı Germanen tabakasında, yasak bant aralığı vardır ve bu duruma katkı hem Ge

hem de Au safsızlık atomlarından kaynaklanmaktadır. Özellikle *s*, p_x ve p_y hibritleşmesi, d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşme durum yoğunluklarındandır. Cu safsızlıklı Germanen tabakasında Fermi enerjisi civarında bir band aralığı mevcuttur. Bu safsızlık türünde Ge atomunun *s* yörüngesi ile d_{yz} ve d_{xz} hibritleşmesinden ve Cu safsızlık atomunun p_x ve p_y hibritleşmesi ile d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ hibritleşmesinden kaynaklanmıştır. Ag ve Au safsızlıklı Germanen tabakaları n-tipi davranış sergilerken Cu-safsızlıklı Germanen tabakası p-tipi davranış sergilemektedir

0-6 eV arasında alınan optik hesaplamalarda ise statik dielektrik katsayısı en yüksek olan Cu safsızlıklı Germanen tabakasıdır. Kırılma indisleri incelendiğinde Au safsızlıklı Germanen tabakasının kırılma indis değeri diğer safsızlıkların kırılma indis değerlerine göre daha fazladır. Tükenme sabitleri ve yansıma katsayıları kıyaslandığında Cu safsızlıklı Germanen tabakası en fazla değere sahiptir. Soğurma da ise düşük enerjilerde soğurma başlamıştır. Soğurma katsayısı Cu safsızlıklı Germanen tabakasında en fazla olarak bulunmuştur

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ışığında gelecekte Germanen çalışmalarımızda ikili safsızlıklar ve safsızlık-kusur etkileşmelerinin incelenebileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

1. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.

2. Barlas, Y., Yang, K., and MacDonald, A. H. (2012). Quantum Hall effects in graphene-based two-dimensional electron systems. *Nanotechnology*, 23(5), 052001.

3. Wang, S., Ang, P. K., Wang, Z., Tang, A. L. L., Thong, J. T., and Loh, K. P. (2010). High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics. *Nano Letters*, 10(1), 92-98.

4. Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., and Govindaraj, A. (2009). Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2457-2469.

5. Aufray, B., Kara, A., Vizzini, S., Oughaddou, H., Léandri, C., Ealet, B., and Le Lay, G. (2010). Graphene-like silicon nanoribbons on Ag (110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18), 183102.

6. Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., and Le Lay, G. (2014). Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9), 095002.

7. Yuhara, J., He, B., Matsunami, N., Nakatake, M., and Le Lay, G. (2019). Graphene's latest cousin: Plumbene epitaxial growth on a "nano WaterCube". *Advanced Materials*, 31(27), 1901017.

8. Wang, J., Wei, Y., Li, H., Huang, X., and Zhang, H. (2018). Crystal phase control in two-dimensional materials. *Science China Chemistry*, 61, 1227-1242.

9. Mannix, A. J., Kiraly, B., Hersam, M. C., and Guisinger, N. P. (2017). Synthesis and chemistry of elemental 2D materials. *Nature Reviews Chemistry*, 1(2), 0014.

10. Acun, A., Zhang, L., Bampoulis, P., Farmanbar, M. V., van Houselt, A., Rudenko, A. N., and Zandvliet, H. J. (2015). Germanene: the germanium analogue of graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(44), 443002.

11. Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., and Le Lay, G. (2014). Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9), 095002.

12. Susi, T., Hofer, C., Argentero, G., Leuthner, G. T., Pennycook, T. J., Mangler, C., and Kotakoski, J. (2016). Isotope analysis in the transmission electron microscope. *Nature Communications*, 7(1), 1-10.

13. Meng, S., Kong, T., Ma, W., Wang, H., and Zhang, H. (2019). 2d crystal–based fibers: Status and challenges. *Small*, 15(39), 1902691.

14. Leal Jr, M. A. (2021). *Synthesis and Characterization of Chiral Germanium Compounds for Asymmetric Hydrogermylation of Organic Compounds*. Doctoral dissertation, Oklahoma State University.

15. Schauss, A. G. (1991). Nephrotoxicity and neurotoxicity in humans from organogermanium compounds and germanium dioxide. *Biological Trace Element Research*, 29(3), 267-280.

16. Höll, R., Kling, M., and Schroll, E. (2007). Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3-4), 145-180.

17. Jorgenson, J. D. (2006). *Germanium recycling in the United States in 2000*. Reston, VA, USA: US Department of the Interior, US Geological Survey.

18. Jiang, S., Bianco, E., and Goldberger, J. E. (2014). The structure and amorphization of germanane. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(17), 3185-3188.

19. Glavin, N. R., Rao, R., Varshney, V., Bianco, E., Apte, A., Roy, A., and Ajayan, P. M. (2020). Emerging applications of elemental 2D materials. *Advanced Materials*, 32(7), 1904302.

20. Ye, M., Quhe, R., Zheng, J., Ni, Z., Wang, Y., Yuan, Y., and Lu, J. (2014). Tunable band gap in germanene by surface adsorption. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 59, 60-65

21. O'Hare, A., Kusmartsev, F. V., and Kugel, K. I. (2012). A Stable "Flat ″Form of Two-Dimensional Crystals: Could Graphene, Silicene, Germanene Be Minigap Semiconductors?. *Nano Letters*, 12(2), 1045-1052.

22. Bianco, E., Butler, S., Jiang, S., Restrepo, O. D., Windl, W., and Goldberger, J. E. (2013). Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphane analogue. *ACS Nano*, 7(5), 4414-4421.

23. Jiang, S., Bianco, E., and Goldberger, J. E. (2014). The structure and amorphization of germanane. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(17), 3185-3188.

24. Weinert, C. S. (2020). Die Chemie ist schwierig: Winkler and the discovery of germanium. *Bull Hist Chem*, 45(1), 8-15.

25. Nusen, S., Zhu, Z., Chairuangsri, T., and Cheng, C. Y. (2015). Recovery of germanium from synthetic leach solution of zinc refinery residues by synergistic solvent extraction using LIX 63 and Ionquest 801. *Hydrometallurgy*, 151, 122-132.

26. Ünlüses, K. (2017). *Organik Yağlı Germanyum Talaşından Germanyumun Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

27. Naumov, A. V. (2007). World market of germanium and its prospects. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 48(4), 265-272.

28. Moskalyk, R. R. (2004). Review of germanium processing worldwide. *Minerals Engineering*, 17(3), 393-402.

29. Shi, L., and Zhao, T. (2017). Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(8), 3735-3758.

30. Li, L., Lu, S. Z., Pan, J., Qin, Z., Wang, Y. Q., Wang, Y., and Gao, H. J. (2014). Buckled germanene formation on Pt (111). *Advanced Materials*, 26(28), 4820-4824.

31. Lin, C. H., Huang, A., Pai, W. W., Chen, W. C., Chen, T. Y., Chang, T. R., and Tang, S. J. (2018). Single-layer dual germanene phases on Ag (111). *Physical Review Materials*, 2(2), 024003.

32. Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., and Aufray, B. (2010). Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22), 223109.

33. Qin, Z., Pan, J., Lu, S., Shao, Y., Wang, Y., Du, S., and Cao, G. (2017). Direct evidence of Dirac signature in bilayer germanene islands on Cu (111). *Advanced Materials*, 29(13), 1606046.

34. Zhang, L., Bampoulis, P., Rudenko, A. N., Yao, Q., van Houselt, A., Poelsema, B., and Zandvliet, H. J. (2016). Erratum: Structural and Electronic Properties of Germanene on MoS2. *Physical Review Letters*, 117(5), 059902.

35. d'Acapito, F., Torrengo, S., Xenogiannopoulou, E., Tsipas, P., Velasco, J. M., Tsoutsou, D., and Dimoulas, A. (2016). Evidence for Germanene Growth on Epitaxial Hexagonal (h)-AlN on Ag (1 1 1). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(4), 045002.

36. Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., and Le Lay, G. (2014). Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics*, 16(9), 095002.

37. Vogg, G., Brandt, M. S., and Stutzmann, M. (2000). Polygermyne—A prototype system for layered germanium polymers. *Advanced Materials*, 12(17), 1278-1281.

38. Liu, Z., Lou, Z., Li, Z., Wang, G., Wang, Z., Liu, Y., and Dai, Y. (2014). GeH: a novel material as a visible-light driven photocatalyst for hydrogen evolution. *Chemical Communications*, 50(75), 11046-11048.

39. Cultrara, N. D., Wang, Y., Arguilla, M. Q., Scudder, M. R., Jiang, S., Windl, W., and Goldberger, J. E. (2018). Synthesis of 1T, 2H, and 6R germanane polytypes. *Chemistry of Materials*, 30(4), 1335-1343.

40. Luo, X., and Zurek, E. (2016). Crystal Structures and Electronic Properties of Single-Layer, Few-Layer, and Multilayer GeH. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 793-800.

41. Shu, H., Li, Y., Wang, S., and Wang, J. (2015). Thickness-dependent electronic and optical properties of bernal-stacked few-layer germanane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27), 15526-15531.

42. Strobel, T. A., Chen, X. J., Somayazulu, M., and Hemley, R. J. (2010). Vibrational dynamics, intermolecular interactions, and compound formation in geh 4–h 2 under pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 133(16), 164512.

43. Tobash, P. H., and Bobev, S. (2007). Synthesis, structure and electronic structure of a new polymorph of CaGe2. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5), 1575-1581.

44. Bobev, S., Bauer, E. D., Thompson, J. D., Sarrao, J. L., Miller, G. J., Eck, B., and Dronskowski, R. (2004). Metallic behavior of the Zintl phase EuGe2: combined structural studies, property measurements, and electronic structure calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(10), 3545-3552.

45. Young, J. R., Chitara, B., Cultrara, N. D., Arguilla, M. Q., Jiang, S., Fan, F., and Goldberger, J. E. (2015). Water activated doping and transport in multilayered germanane crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(3), 034001.

46. Cultrara, N. D., Arguilla, M. Q., Jiang, S., Sun, C., Scudder, M. R., Ross, R. D., and Goldberger, J. E. (2017). Group-13 and group-15 doping of germanane. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8(1), 1642-1648.

47. Farzaneh, S. M., and Rakheja, S. (2021). Spin splitting and spin Hall conductivity in buckled monolayers of group 14: First-principles calculations. *Physical Review B*, 104(11), 115205.

48. Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., and Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, 102(23), 236804.

49. Meng, Z., Zhuang, J., Xu, X., Hao, W., Dou, S. X., and Du, Y. (2018). Electronic band engineering in elemental 2D materials. *Advanced Materials Interfaces*, 5(20), 1800749.

50. Matthes, L., Pulci, O., and Bechstedt, F. (2013). Massive Dirac quasiparticles in the optical absorbance of graphene, silicene, germanene, and tinene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(39), 395305.

51. Wehling, T. O., Şaşıoğlu, E., Friedrich, C., Lichtenstein, A. I., Katsnelson, M. I., and Blügel, S. (2011). Strength of effective coulomb interactions in graphene and graphite. *Physical Review Letters*, 106(23), 236805.

52. Jose, D., and Datta, A. (2014). Structures and chemical properties of silicene: unlike graphene. *Accounts of Chemical Research*, 47(2), 593-602.

53. Sahin, H., and Peeters, F. M. (2013). Adsorption of alkali, alkaline-earth, and 3 d transition metal atoms on silicene. *Physical Review B*, 87(8), 085423.

54. Wang, X. L., Dou, S. X., and Zhang, C. (2010). Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. *NPG Asia Materials*, 2(1), 31-38.

55. Kaloni, T. P., and Schwingenschlögl, U. (2013). Weak interaction between germanene and GaAs (0001) by H intercalation: a route to exfoliation. *Journal of Applied Physics*, 114(18), 184307.

56. Kaloni, T. P., Tahir, M., and Schwingenschlögl, U. (2013). Quasi free-standing silicene in a superlattice with hexagonal boron nitride. *Scientific Reports*, 3(1), 1-4.

57. Liu, C. C., Jiang, H., and Yao, Y. (2011). Low-energy effective Hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Physical Review B*, 84(19), 195430.

58. Balendhran, S., Walia, S., Nili, H., Sriram, S., and Bhaskaran, M. (2015). Elemental analogues of graphene: silicene, germanene, stanene, and phosphorene. *Small*, 11(6), 640-652.

59. Chegel, R., and Behzad, S. (2020). Tunable electronic, optical, and thermal properties of two-dimensional germanene via an external electric field. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.

60. Bishnoi, B., and Ghosh, B. (2013). Spin transport in silicene and germanene. *RSC Advances*, 3(48), 26153-26159.

61. Takeda, K., and Shiraishi, K. (1994). Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, 50(20), 14916.

62. Chowdhury, S., and Jana, D. (2016). A theoretical review on electronic, magnetic and optical properties of silicene. *Reports on Progress in Physics*, 79(12), 126501.

63. Reich, S., Maultzsch, J., Thomsen, C., and Ordejon, P. (2002). Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3), 035412.

64. Monshi, M. M., Aghaei, S. M., and Calizo, I. (2017). Doping and defect-induced germanene: A superior media for sensing H2S, SO2, and CO2 gas molecules. *Surface Science*, 665, 96-102.

65. Sun, M., Ren, Q., Wang, S., Zhang, Y., Du, Y., Yu, J., and Tang, W. (2016). Magnetism in transition-metal-doped germanene: a first-principles study. *Computational Materials Science*, 118, 112-116.

66. Matthes, L., Pulci, O., and Bechstedt, F. (2014). Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles. *New Journal of Physics*, 16(10), 105007.

67. Falkovsky, L. A. (2008). Optical properties of graphene and IV–VI semiconductors. *Physics-Uspekhi*, 51(9), 887.

68. Behzad, S. (2018). Effect of uni-axial and bi-axial strains and vertical electric field on free standing buckled germanene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 229, 13-19.

69. Chegel, R., and Behzad, S. (2020). Tunable electronic, optical, and thermal properties of two-dimensional germanene via an external electric field. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.

70. Kuphaldt T.R. (2009). *Lessons In Electric Circuits, Volume III-Semidonductors* (5th ed.). Chapter 2, 35-76.

71. Troullier, N., and Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993-2006.

72. Shen, Y., and Zhou, Z. (2008). Structural, electronic, and optical properties of ferroelectric Kta1/2Nb1/2O3 solid solutions. *Journal of Applied Physics*, 103(7), 0741131-0741136.

73. Du, Y., Chang, B., Fu, X., Wang, X., and Wang, M. (2012). Electronic structure and optical properties of zinc-blende GaN. *Optik*, 123(24), 2208-2212.

74. Wooten F. (1972). *Optical Properties of Solids* (First Edition). New York: Academic Press, 22-52.

75. Sze, S. M., and Kwok, K. Ng (2007). *Physics of Semiconductor Devices* (3rd ed.) John Wiley and Sons Inc., 24-25.

76. Zeller, R. (2006). Spin-polarized dft calculations and magnetism. *Computational Nanoscience: Do It Yourself*, 31, 419-445.

77. Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8), 1200-1211.

78. Perdew, J. P., and Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048.

79. Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11), 6671.

80. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.

81. Kohanoff, J., and Gidopoulos, N. I. (2003). Density functional theory: basics, new trends and applications. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, 2 (Part 5), 532-568.

82. Perdew, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physics Review B*, 33(2), 8822-8824.

83. Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physics Review A*, 38(6), 3098-3100.

84. Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation-energy Formula into a functional of electron density. *Physics Review B*, 37(2), 785-789.

85. Perdew, J. P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physics Review B*, 45(3), 13244-13249.

86. Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865.

87. Yılmaz, S. (2012). *Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale, 35-36.

88. Srivastava, G. P. (1990). *The physics of phonons* (First Edition). New York: CRC Press, 12-45., Burns, G. (1985). *Solid state physsics* (First Edition). London: Academic Press, 122-155.

89. Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with non-coulombic centralfield: parts I, II, III. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89-110.

90. Li, L., Lu, S. Z., Pan, J., Qin, Z., Wang, Y. Q., Wang, Y., and Gao, H. J. (2014). Buckled germanene formation on Pt (111). *Advanced Materials*, 26(28), 4820-4824.

91. Suzuki, S., Iwasaki, T., De Silva, K. K. H., Suehara, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., and Nakayama, T. (2021). Direct growth of germanene at interfaces between van der Waals materials and Ag (111). *Advanced Functional Materials*, 31(5), 2007038.

92. Dávila, M. E., and Le Lay, G. (2016). Few layer epitaxial germanene: a novel two-dimensional Dirac material. *Scientific Reports*, 6(1), 1-9.

93. Qin, Z., Pan, J., Lu, S., Shao, Y., Wang, Y., Du, S., and Cao, G. (2017). Direct evidence of Dirac signature in bilayer germanene islands on Cu (111). *Advanced Materials*, 29(13), 1606046.

94. Han, X. Y., and Silva, F. J. (2014). On the age of leprosy. *PloS Negl Trop Dis*, 8(2), 1-8.

95. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., and Sánchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 27-45.

96. Coello-Fiallos, D., Tene, T., Guayllas, J. L., Haro, D., Haro, A., and Gomez, C. V. (2017). 2d comparison of structural and electronic properties of graphene and germanene: Monolayer and bilayer systems. *Materials Today: Proceedings*, 4(7), 6835-6841.

97. Liu, L., Ji, Y., and Liu, L. (2019). First principles calculation of electronic, phonon and thermal properties of hydrogenated germanene. *Bulletin of Materials Science*, 42(4), 1-7.

98. Li, X., Wu, S., Zhou, S., and Zhu, Z. (2014). Structural and electronic properties of germanene/MoS 2 monolayer and silicene/MoS 2 monolayer superlattices. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1-9.

99. Xu, Y., Tang, P., and Zhang, S. C. (2015). Large-gap quantum spin Hall states in decorated stanene grown on a substrate. *Physical Review B*, 92(8), 081112.

100. Kadantsev, E. S., and Hawrylak, P. (2012). Electronic structure of a single MoS2 monolayer. *Solid State Communications*, 152(10), 909-913.

101. Hamid, M. A. B., Chan, K. T., Ooi, C. H. R., Zainuddin, H., Shah, N. M., and Nidzam, N. N. S. (2021). Structural stability and electronic properties of graphene/germanene heterobilayer. *Results in Physics*, 28, 104545.

102. Wang, Y., Li, J., Xiong, J., Pan, Y., Ye, M., Guo, Y., and Lu, J. (2016). Does the Dirac cone of germanene exist on metal substrates?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(28), 19451-19456.

103. Kutlu, E. (2016). *Al, Ga, In ve As safsızlıklarının beta-Si3N4 bileşiğinin elektronik ve optik özelliklerine etkisinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, GaziÜniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.



Gazili olmak ayrıcalıktır