

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**TOKSİK GAZ MOLEKÜLLERİNİN İKİ BOYUTLU
MALZEMELER ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

Yasin ZENGİN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2023**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

TOKSİK GAZ MOLEKÜLLERİNİN İKİ BOYUTLU MALZEMELER ÜZERİNE ADSORPSİYONU

Yasin ZENGİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yeşim MOĞULKOÇ

Tez kapsamında, iki boyutlu (2D) Janus malzemelerinin kararlı fazları ve küçük toksik gaz moleküllerinin bu malzemeler üzerindeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. SnSSe Janus malzemesi için 1T fazının kararlı olduğu belirlenirken, diğer Janus Grup III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) ve B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri için 2H fazı kararlı olarak bulunmuştur. CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ gaz molekülleri 2D Janus malzemelerinin her iki yüzeyinde farklı adsorpsiyon konfigürasyonlarında adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon enerjileri ve yükseklikleri hesaplanarak malzemelerin adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, spin polarize elektronik bandı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi gibi karakterizasyonlar da yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, her bir 2D Janus malzemesi için elde edilen bulgular ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Eylül 2023, 140 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, GGA, VASP, İki Boyutlu Malzemeler, Adsorpsiyon, Toksik Gaz Molekülleri.

ABSTRACT

PhD Thesis

ADSORPTION OF TOXIC GAS MOLECULES ON TWO DIMENSIONAL MATERIALS

Yasin ZENGİN

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

Supervisor: Assoc. Prof. Yeşim MOĞULKOÇ

Within the scope of this thesis, the stable phases of two dimensional (2D) Janus materials and the adsorption behavior of small toxic gas molecules on these materials have been investigated. While the 1T phase was found to be stable for SnSSe Janus material, the 2H phase was found to be stable for other Janus Group III Al_2XY ($X \neq Y$ and $X, Y = S, Se$ and Te) and B_2XY ($X \neq Y$ and $X, Y = S, Se$ and Te) materials. CO, NO, NO₂, NH₃, and O₂ gas molecules have been adsorbed on both surfaces of 2D Janus materials in different adsorption configurations. The adsorption energies and heights have been calculated to examine the adsorption properties of the materials. Additionally, characterizations such as spin-polarized electronic band structure, density of states, charge density, and Bader analysis have been performed. As a result of this study, the findings obtained for each 2D Janus material have been presented in detail.

September 2023, 140 pages

Key Words: Density Functional Theory, GGA, VASP, Two Dimensional Materials, Adsorption, Toxic Gas Molecules.

TEŞEKKÜR

Öncelikle, değerli danıőmanım Doç. Dr. Yeşim MOğULKOÇ' a sonsuz teőekkürlerimi sunmak istiyorum. Bilgi birikiminiz, tecrübeleriniz ve rehberliğiniz olmadan bu tezi tamamlamak mümkün olmazdı. Sabırla bana yol gösterdiniz, sorularımı cevapladınız ve ilerlememde büyük bir rol oynadınız. Sizin sayesinde araştırma becerilerim geliőti ve akademik yeteneklerim ilerledi. Emeğinizi asla unutmayacağım ve bana sağladığınız destek için minnettarım.

Aynı zamanda, bu süreçte desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşım doktora öğrencisi Rabia ÇAğLAYAN'a teşekkür etmek istiyorum. Tez çalışmamda paylaőtığım fikirler, eleőtiriler ve verdiğin motivasyonla bu zorlu yolculukta desteğin için teşekkür ederim. Tez çalışmamdaki sorunları paylaşmamı sağlayarak bana moral verdin ve çalışmama olan inancımı pekiőtirdin. Samimi dostluğun için minnettarım ve yardımlarını asla unutmayacağım.

Çalışma süresince tez izleme ve savunma jürilerimde yer alan Prof. Dr. Barıő AKAOğLU, Doç. Dr. Emre TAŐCI, Prof. Dr. Mehmet KABAK ve Prof. Dr. Yasemin ÇİFTCİ hocalarıma da katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Son olarak, en büyük destekçim ve sevgili eőim Fevziye Aybala ZENGİN'e teőekkürlerimi sunmak istiyorum. Tez sürecindeki tüm zorluklarımla başa çıkmamda bana inanılmaz bir destek oldun. Sabrın, anlayıőın ve sevgin olmadan bu tezi tamamlamak imkânsız olurdu. Her zaman yanımda olduğun için minnettarım.

Bu tez çalışması, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından FBA-2023-2800 numaralı Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiőtir. Ayrıca tez çalışmasında yer alan hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) ve Ankara Üniversitesi Hesaplamalı Yoğun Madde Fiziği Araştırma Grubu (hymf.ankara.edu.tr) yüksek başarımlı hesaplama sisteminde gerçekteőtirilmiőtir.

Yasin ZENGİN
Ankara, Eylül 2023

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Kristal Yapı	3
2.2 Ters Örgü.....	5
2.2.1 Wigner-Seitz (W-S) Hücresi.....	10
2.2.2 Brillouin Bölgesi (BZ)	11
2.3 Nano Yapılı Malzemeler	12
2.4 İki Boyutlu Janus Malzemeler	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1 Materyaller	16
3.1.1 Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA).....	16
3.1.2 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	17
3.2 Yöntemler.....	19
3.2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT).....	19
3.2.2 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD)	25
3.2.3 Kristal Orbital Hamilton Popülasyonu (COHP).....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	27
4.1 İki Boyutlu Janus SnSSe Malzemesi Çalışmaları.....	27
4.1.1 İki boyutlu Janus SnSSe malzemesinin kararlı durumları	33
4.1.2 Elektronik bant yapıları	36
4.1.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları.....	39
4.1.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları	42
4.1.5 COHP sonuçları.....	44

4.2 İki Boyutlu Janus Grup-III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) Malzemesi Çalışmaları.....	45
4.2.1 İki boyutlu Janus grup-III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin kararlı durumları	49
4.2.2 İki boyutlu Janus Grup-III Al₂XY malzemesinin elektronik bant yapıları ...	58
4.2.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları.....	71
4.2.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları	79
4.3 İki Boyutlu Janus Grup-III B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) Malzemesi Çalışmaları	85
4.3.1 İki boyutlu Janus grup-III B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin kararlı durumları.....	89
4.3.2 İki boyutlu Janus grup-III B₂XY malzemesinin elektronik bant yapıları.....	98
4.3.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları.....	111
4.3.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları	119
4.4 Optik Özellikler	124
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	129
KAYNAKLAR	133
EKLER.....	136
EK 1 Yakınsama Testleri.....	137
EK 2 Hesaplama Parametreleri	139
ÖZGEÇMİŞ.....	Error! Bookmark not defined.

KISALTMALAR DİZİNİ

AIMD	Ab-initio Moleküler Dinamik
BZ	Brillouin Bölgesi
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durumlar Yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
MD	Moleküler Dinamik
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
VASP	Vienna Ab-Initio Simulation Package
VESTA	Visualization for Electronic and Structural Analysis
W-S	Wigner-Seitz Hücresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kristal yapı oluşumu	4
Şekil 2.2 İki boyutta bir uzay örgüsünün noktaları	5
Şekil 2.3 İki boyutta örgü türler	6
Şekil 2.4 W-S hücresi oluşumu ve ilkel birim hücresi	10
Şekil 2.5 İndirgenemez Brillouin bölgesinin oluşumu	12
Şekil 3.1 VESTA programının ara yüzü	17
Şekil 4.1 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülü S yüzeyine ait tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri	29
Şekil 4.2 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen NO ₂ gaz molekülü S yüzeyine ait tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri	30
Şekil 4.3 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen NH ₃ gaz molekülü S yüzeyine ait tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri	31
Şekil 4.4 SnSSe İki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen a) CO b) NO c) NO ₂ d) NH ₃ e) O ₂ küçük gaz molekülleri için en uygun konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri	34
Şekil 4.5 İki boyutlu SnSSe adsorpsiyon malzemesine ait adsorpsiyon enerjisinin adsorpsiyon yüksekliği ile değişimi	35
Şekil 4.6 Gaz molekülü/SnSSe malzemesinin elektronik bant yapıları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	37
Şekil 4.7 a) CO/SnSSe b) NO/SnSSe c) NO ₂ /SnSSe d) NH ₃ /SnSSe e) O ₂ /SnSSe sistemleri için yük yoğunlukları	41
Şekil 4.8 AIMD simülasyon sonucunda yapıların toplam enerjisindeki değişimleri ve son anlık görüntülerin 300 K ve 600 K sıcaklığındaki yandan görünüşleri	43
Şekil 4.9 a) CO/SnSSe b) NO/SnSSe c) NO ₂ /SnSSe d) NH ₃ /SnSSe e) O ₂ /SnSSe sistemlerinin COHP analizi sonuçları	44
Şekil 4.10 CO molekülünün iki boyutlu a) Al ₂ SeTe b) Al ₂ SSe c) Al ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	50
Şekil 4.11 NH ₃ molekülünün iki boyutlu a) Al ₂ SeTe b) Al ₂ SSe c) Al ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	51
Şekil 4.12 NO molekülünün iki boyutlu a) Al ₂ SeTe b) Al ₂ SSe c) Al ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	52
Şekil 4.13 NO ₂ molekülünün iki boyutlu a) Al ₂ SeTe b) Al ₂ SSe c) Al ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	53
Şekil 4.14 O ₂ molekülünün iki boyutlu a) Al ₂ SeTe b) Al ₂ SSe c) Al ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	54

Şekil 4.15 Al_2SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	55
Şekil 4.16 Al_2SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	56
Şekil 4.17 Al_2STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	57
Şekil 4.18 Şekil 4.18 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemelerinin elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	60
Şekil 4.19 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	62
Şekil 4.20 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	64
Şekil 4.21 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	66
Şekil 4.22 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	68
Şekil 4.23 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	70
Şekil 4.24 CO/ Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	74
Şekil 4.25 NH_3 / Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	75
Şekil 4.26 NO/ Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	76
Şekil 4.27 NO_2 / Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	77
Şekil 4.28 O_2 / Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	78
Şekil 4.29 CO/ Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	80
Şekil 4.30 NH_3 / Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	81
Şekil 4.31 NO/ Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	82

Şekil 4.32 NO ₂ /Al ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	83
Şekil 4.33 O ₂ /Al ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	84
Şekil 4.34 CO molekülünün iki boyutlu a) B ₂ SeTe b) B ₂ SSe c) B ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	90
Şekil 4.35 NH ₃ molekülünün iki boyutlu a) B ₂ SeTe b) B ₂ SSe c) B ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	91
Şekil 4.36 NO molekülünün iki boyutlu a) B ₂ SeTe b) B ₂ SSe c) B ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	92
Şekil 4.37 NO ₂ molekülünün iki boyutlu a) B ₂ SeTe b) B ₂ SSe c) B ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	93
Şekil 4.38 O ₂ molekülünün iki boyutlu a) B ₂ SeTe b) B ₂ SSe c) B ₂ STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri	94
Şekil 4.39 B ₂ SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	95
Şekil 4.40 B ₂ SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	96
Şekil 4.41 B ₂ STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi	98
Şekil 4.42 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemelerinin elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	100
Şekil 4.43 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	102
Şekil 4.44 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NH ₃ gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	104
Şekil 4.45 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	106
Şekil 4.46 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO ₂ gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	108
Şekil 4.47 İki boyutlu B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen O ₂ gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)	110
Şekil 4.48 CO/B ₂ XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	115

Şekil 4.49 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	116
Şekil 4.50 $\text{NO}/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	117
Şekil 4.51 $\text{NO}_2/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	118
Şekil 4.52 $\text{O}_2/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri	119
Şekil 4.53 $\text{CO}/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	120
Şekil 4.54 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	121
Şekil 4.55 $\text{NO}/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	122
Şekil 4.56 $\text{NO}_2/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	123
Şekil 4.57 $\text{O}_2/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri	124
Şekil 4.58 NO/SnSSe , $\text{NO}_2/\text{Al}_2\text{STe}$ ve $\text{NO}_2/\text{B}_2\text{STe}$ malzemeleri için a) Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı b) Soğurma katsayısı c) İletkenlik katsayısı d) Yansıma katsayısı e) İletim katsayısı	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 İki Boyutlu Janus SnSSe için gaz moleküllerine göre adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), bant yüksekliği (E_{gap}), yüksek simetri noktası	32
Çizelge 4.2 İki Boyutlu Janus SnSSe malzemesine ait Bader analizi sonuçları	39
Çizelge 4.3 İki Boyutlu Janus Al ₂ SeTe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})	46
Çizelge 4.4 İki Boyutlu Janus Al ₂ SSe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})	47
Çizelge 4.5 İki Boyutlu Janus Al ₂ STe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap}),	48
Çizelge 4.6 İki boyutlu Janus Al ₂ SeTe malzemesine ait Bader analizi	71
Çizelge 4.7 İki boyutlu Janus Al ₂ SSe malzemesine ait Bader analizi	72
Çizelge 4.8 İki boyutlu Janus Al ₂ STe malzemesine ait Bader analizi	73
Çizelge 4.9 İki Boyutlu Janus B ₂ SeTe için dsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})	86
Çizelge 4.10 İki Boyutlu Janus B ₂ SSe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})	87
Çizelge 4.11 İki Boyutlu Janus B ₂ SeTe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})	88
Çizelge 4.12 İki boyutlu Janus B ₂ SeTe malzemesine ait Bader analizi	111
Çizelge 4.13 İki boyutlu Janus B ₂ SSe malzemesine ait Bader analizi	112
Çizelge 4.14 İki boyutlu Janus B ₂ STe malzemesine ait Bader analizi	113
Çizelge 5.1 Hesaplanan iki boyutlu Janus malzemeler için gaz moleküllerine göre adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), yük transferi (ΔQ), termal kararlılık durumu (MD) özet gösterimi	130
Çizelge 5.2 Tez kapsamında ve literatürde yer alan çalışmalara ilişkin geri kazanma süresi (τ), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) ve adsorpsiyon yüksekliklerinin (h) karşılaştırılması	131

1. GİRİŞ

İki boyutlu (2D) malzemeler son yıllarda oldukça ilgi gören bir araştırma alanıdır. Bu malzemeler, üstün mekanik, optik ve elektronik özelliklerine sahiptir. 2D malzemeler, son derece ince bir yapıya ve genellikle birkaç atom kalınlığına sahiptir. 2D malzemelerin bir diğer önemli özelliği de büyük yüzey alanına sahip olmalarıdır. Bu nedenle, 2D malzemeler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu için ideal yüzeylerdir. Bu özellikleri nedeniyle, 2D malzemeler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin, grafen, transistörler ve güneş pilleri gibi elektronik cihazların geliştirilmesinde kullanılmaktadır. 2D malzemelerin başka bir önemli özelliği de, özgül yüzey alanlarının çok yüksek olmasıdır. Böylece 2D malzemeler yüksek katalitik aktiviteye sahip olurlar. Bu nedenle, 2D malzemeler, hidrojen depolama, yakıt hücreleri, katalizörler ve sensörler gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır.

2D malzemelerin nanoteknolojideki önemi ise, çeşitli avantajlarından kaynaklanmaktadır. İlk olarak, 2D malzemelerin geniş yüzey alanı, nanoteknolojik uygulamalar için ideal bir platform sağlamaktadır. Bu geniş yüzey alanı, nanoölçekte yapılar oluşturmak için kullanılabilir. Ayrıca, 2D malzemelerin ince filmler oluşturmak için kullanılabilmesi de nanoteknolojik cihazların performansını artırmak için kullanılabilir. Ayrıca 2D malzemeler nanoteknolojik uygulamalarda kullanılacak birçok farklı cihazın geliştirilmesine olanak tanır. Grafen gibi 2D malzemeler, nanotransistörler, nanosensörler ve nanoelektronik cihazlar gibi birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Son olarak, 2D malzemeler, biyo-teknolojik uygulamalara da olanak tanır. Bu malzemeler, biyolojik moleküllerin tespiti, biyosensörler ve biyomedikal görüntüleme gibi birçok farklı alanda kullanılabilir. Bu malzemeler, nanoteknolojik uygulamalarda önemli bir role sahip olup gelecekteki teknolojik gelişmelerin anahtarını oluşturabilir (Novoselov vd. 2004, Wang vd. 2012, Das vd 2015, Zhang vd. 2019).

2. KURAMSAL TEMELLER

Fiziğin temel alanlarından biri olan yoğun madde fiziği, maddenin makroskobik ve mikroskobik fiziksel özelliklerinin incelendiği kapsamlı bir disiplindir. Yoğun madde fiziği, maddeyi oluşturan parçacıkların davranışını anlamak ve bu davranışın maddenin genel özelliklerine nasıl yansıdığını açıklamak amacıyla araştırmalar yapar. Bu disiplinde, özellikle bir sistemdeki parçacık sayısı büyük olduğunda ve parçacıklar arasındaki etkileşimlerin güçlü olduğu durumlarda ortaya çıkan “yoğun” fazlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Elektromanyetik kuvvetler tarafından bir arada tutulan atomlardan oluşan katılar ve sıvılar, yoğun fazların en iyi bilinen örnekleridir. Bu fazlar, maddenin özgül özelliklerini belirler ve farklı fiziksel olayların ortaya çıkmasına neden olur. Katılar, düzenli bir kristal yapıya sahipken, sıvılar daha düzensiz bir yapıya sahiptir.

Yoğun madde fiziği, bu yoğun fazlarda görülen yapısal, termal, elektriksel ve manyetik özellikleri inceleyerek, maddenin temel davranışlarını anlamayı amaçlar. Ayrıca süperiletkenlik, yarı iletkenler, manyetizma, fotonik malzemeler, yüzey fiziği ve nanomalzemeler gibi konular bulunur. Yoğun madde fiziği, maddenin aşırı koşullarda, örneğin yüksek basınç ve düşük sıcaklık ortamlarında nasıl davrandığını anlamaya yönelik araştırmaları da kapsar.

Bu alandaki çalışmalar, yeni malzemelerin keşfedilmesi, malzeme özelliklerinin anlaşılması ve ileri teknolojilerin geliştirilmesi gibi konularda büyük ilerlemeler sağlar. Yoğun madde fiziği, maddenin daha derinlemesine anlaşılması ve yeni olguların keşfedilmesi için önemli bir platform sağlar.

Yoğun madde fiziği, katı ve sıvılar gibi yoğun fazları kapsayan çok geniş bir araştırma alanına ve alt alanlara sahiptir. Yoğun madde fiziğinin en önemli alt alanı, katı hal fiziğidir. Katı hal fiziği, atomların düzenli bir yapıda düzenlenerek oluşturduğu kristallerin, amorf katıların ve diğer karmaşık yapıların yapısını ve özelliklerini inceler. Bu açıdan bakıldığında, katı hal fiziği, yoğun madde fiziğinin teknoloji açısından en başarılı ve kullanım alanı olan kısmıdır. Katı hal fiziği, endüstride kullanılan birçok malzemenin geliştirilmesinde ve üretiminde hayati bir rol oynamaktadır. Katı hal fiziği,

belirli özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesinden, elektronik ve optik cihazların tasarımına ve optimizasyonuna kadar birçok önemli uygulamaya sahip temel bir çalışma alanıdır. Örneğin, katı hal fizikçileri, modern elektroniğin temelini oluşturan yarı iletken malzemelerin ve transistörler gibi cihazların geliştirilmesine katkıda bulunurlar. Ayrıca, süperiletkenler, manyetik malzemeler ve nano yapıları malzemeler gibi yeni malzemelerin keşfi, katı hal fiziğinin önemli bir araştırma alanıdır. Katı hal fiziği, kuantum mekaniği, elektromanyetizma, termodinamik ve istatistiksel mekanik dahil olmak üzere fiziğin birçok alanından yararlanan oldukça disiplinlerarası bir alandır (Simon, 2013).

2.1 Kristal Yapı

Katı hal fiziği, atomların ve moleküllerin katı malzemelerdeki düzenlenme şekilleri, birbirleriyle etkileşimleri ve bu etkileşimlerin malzemenin makroskopik özelliklerine nasıl yansıdığı konularını inceleyen bir fizik dalıdır. Bu çalışmalar, kristallerin X-ışını kırınımının keşfi ve kristallerdeki atomların ve elektronların özelliklerinin hesaplanabilmesiyle birlikte hız kazanmıştır.

Katıların önemli elektronik özellikleri, genellikle düzenli periyodik bir yapıya sahip olan kristallerde en iyi şekilde ifade edilebilir. Bu kristaller, atomların düzenli bir şekilde dizildiği, tekrarlanan bir yapıya sahiptir ve bu düzenlilik elektronların hareketini etkileyerek süperiletkenlik, yarıiletkenlik veya yalıtkanlık gibi elektronik özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Bu özellikler, kristal yapıdaki atomlar ve elektronların enerji seviyeleri arasındaki etkileşimlere dayanır ve elektrik akımının geçişi, yüzey reaktivitesi, optik özellikler ve hatta manyetik davranış gibi çeşitli elektronik fenomenleri kapsar. Dolayısıyla, kristallerin düzenli yapıları, katıların elektronik özelliklerini daha iyi anlamamızı ve elektronik cihazların tasarımında ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynamamızı sağlar. Bu nedenle, katılarla ilgili çalışmalar, kristal yapısına sahip katılar üzerinde yoğunlaşmıştır. Kristal yapısı olmayan katılar, kristal yapıya sahip olan katılara kıyasla daha az çalışılmıştır (Kittel, 2005). Katı maddeler, kristal yapılar ve amorf yapılar olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Kristal yapılar atom veya atom gruplarının üç boyutlu konum uzayında periyodik olarak tekrarlanması ile oluşan yapılardır. Kristal

yapılar örgü ve baz birleşmesinden oluşur. Örgü bir kristalde atomların, atom gruplarının ya da moleküllerin yer aldığı noktalardan oluşan yapı iken; baz bileşim, düzenleme ve yönelim bakımından özdeş olan atom gruplarıdır. Bazdaki atom sayısı bir olabileceği gibi birden fazla da olabilmektedir. Şekil 2.1’de örgü ve bazdan oluşan kristal yapı gösterilmiştir (Simon 2013).

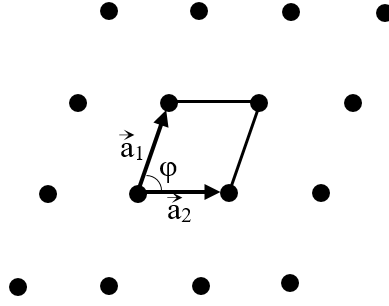


Şekil 2.1 Kristal yapı oluşumu

\vec{a}_1 ve \vec{a}_2 örgü vektörleri bir başlangıç noktasına göre iki boyutta matematiksel olarak örgü noktalarının konumlarını temsil etmektedir. İlkel birim hücre örgü vektörleri ile tanımlanır ve kristal yapıyı temsil eden en küçük yapıya karşılık gelir. İlkel birim hücrede bulunan eksenler arasındaki açı ϕ ile isimlendirilir. Şekil 2.2’de örgü vektörleri ile arasındaki açılar gösterilmektedir.

Örgü vektörleri, kristal yapının geometrisini ve düzenini tanımlamak için önemlidir. \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 örgü vektörleri, bir örgü noktasından diğerine geçişin matematiksel bir gösterimidir ve örgüdeki noktaların düzenli tekrarlanmasını ifade eder. Bu vektörler, örgünün yapısını belirlerken ilkel birim hücrenin boyutlarını ve şeklini de tanımlar. İlkel birim hücrenin boyutları, örgü vektörleri tarafından belirlenir ve genellikle birim hücrenin kenar uzunlukları olarak ifade edilir.

Şekil 2.2’de, örgü vektörleri arasındaki açılar gösterilerek, ilkel birim hücrenin geometrisi ve örgü yapısının nasıl tanımlandığı açıklanmaktadır. Bu açılar, kristal yapıyı anlamak ve kristal özelliklerini incelemek için önemli bir referans noktası sağlar (Simon, 2013).



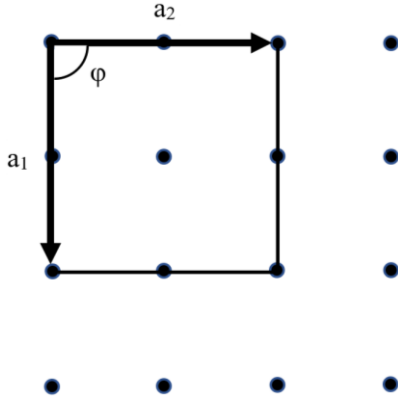
Şekil 2.2 İki boyutta bir uzay örgüsünün noktaları (\vec{a}_1 ve \vec{a}_2 örgünün öteleme vektörleri).

Öteleme vektörlerinin büyüklükleri ve aralarındaki açının değerlerinde herhangi bir sınırlama olmadığında oluşacak örgü türü sayısı sınırsızdır. Ancak belirli kısıtlamalar ve şartlar sağlandığında ortaya çıkan örgü türlerine "Bravais örgüleri" adı verilir. İki boyutta, dört kristal sistemi bulunur ve her bir sisteme bağlı olarak farklı özelliklere sahip beş çeşit Bravais örgüsü tanımlanabilir. Bu örgü türleri, kristal yapıların geometrisini ve düzenini belirleyen önemli bir sınıflandırma sistemini temsil eder. Şekil 2.3'te dört kristal sisteminde tanımlanan bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açılarının özellikleri verilmiştir (Kittel, 2005).

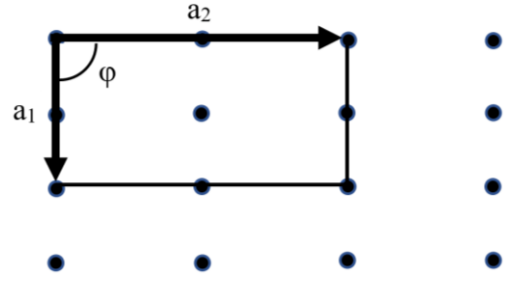
2.2 Ters Örgü

Katı hal fiziğinde kristal yapıların periyodikliği düz örgü ve ters örgü ile tanımlanmaktadır. Elektron mikroskopuyla görebildiğimiz periyodiklik düz örgüyü temsil etmektedir. Ters örgüde ise kristal yapıdaki bu periyodikliği kırınımına uğrayan X-ışınları aracılığı ile görebilmekteyiz. Ters örgü Fourier dönüşümü ile elde edilen matematiksel bir yapıdır ve kristal boyunca yayılan elektron dalga fonksiyonlarının periyodikliğini tanımlamaktadır.

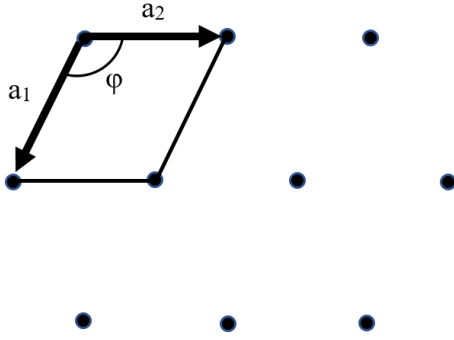
Ters örgü kristal yapıların analizi ve anlaşılması için önemlidir. Ters örgü yapısının Fourier dönüşümü, kristalin difraksiyon desenlerinin analizinde kullanılır ve kristalin yapısal özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olur. Ayrıca ters örgü yapısı kristal yapıların elektronik ve manyetik özelliklerini anlamak için de kullanılır.



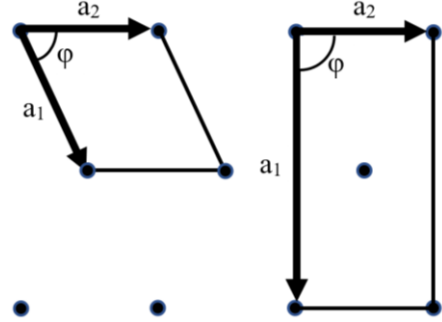
a) Kare örgü $|a_1| = |a_2|$ ve $\varphi = 90^\circ$



b) Dikdörtgen örgü $|a_1| \neq |a_2|$ ve $\varphi = 90^\circ$



c) Altıgen örgü $|a_1| = |a_2|$ ve $\varphi = 120^\circ$



d) Merkezlenmiş dikdörtgen örgü
 $|a_1| \neq |a_2|$ ve $\varphi < 90^\circ$ veya $\varphi = 90^\circ$

Şekil 2.3 İki boyutta örgü türleri

Ters örgü ile düz örgü farklı matematiksel özelliklere sahiptir. Ters örgü yapısında düz örgü yapısında bulunan birim hücrenin boyutları, dalga vektörleri ve açıları farklıdır. Düz örgü yapısında birim hücrenin boyutları, şekli ve açıları kristalin özelliklerine bağlıdır. Ancak ters örgü yapısında birim hücrenin boyutları, şekli ve açıları düz örgü yapısının Fourier dönüşümü ile elde edilen matematiksel yapıya bağlıdır. Düz örgü noktalarının konumları üç boyutta bir başlangıç noktasına göre matematiksel olarak \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 örgü vektörleri ile gösterilir. Buna karşın ters örgü vektörleri \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 ile temsil edilmektedir. Yük yoğunluğu, elektron sayısı yoğunluğu veya manyetik moment yoğunluğu gibi kristalin herhangi bir yerel fiziksel özelliği örgü ötelemesi altında

değişmezdir. Ters örgü için matematiksel bir fonksiyon tanımlanırsa Fourier çözümlenmesi periyodik olmaktadır. Bu periyodiklik, Fourier analizi için ideal bir durum oluşturmaktadır. Kristallerin en ilginç ve önemli yerel fiziksel özelliklerinden biri olan elektron sayısı yoğunluğu Fourier bileşenleri ile doğrudan ilişkilidir. Periyodu a olan tek boyutta bir $n(x)$ fonksiyonun Fourier sinüs ve kosinüs serisine açılımı Denklem 2.1’de verilmiştir.

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0}^{\infty} \left(c_p \cos \frac{2\pi p x}{a} + s_p \sin \frac{2\pi p x}{a} \right) \quad (2.1)$$

Burada p pozitif bir tam sayı iken c_p ve s_p sırası ile kosinüslü ve sinüslü terimlerin katsayısıdır. Fonksiyondaki $2\pi/a$ faktörü $n(x)$ ’in a periyoduna sahip olmasını sağlar. Bu durumda Denklem 2.1 örgü ötelemeleri altında değişmez kabul edilir ve kristal periyodik yapıya sahiptir denir. Bunun için x yerine $x + a$ yazıldığında Denklem 2.2 elde edilmiş olur:

$$n(x + a) = n_0 + \sum_{p>0}^{\infty} \left(c_p \cos \frac{2\pi p (x + a)}{a} + s_p \sin \frac{2\pi p (x + a)}{a} \right) \quad (2.2)$$

Bu fonksiyonun örgü ötelemeleri altında değişmez kaldığını göstermek için Denklem 2.1 ve 2.2 birbirine eşitlenir. Bu eşitlik kristalin ters örgü yapısında veya Fourier uzayında bir nokta olduğunu söyler. Bir boyutta bu noktalar bir doğru üzerinde bulunur. Denklem 2.2 ve 2.3 izin verilen ters örgü noktalarını temsil etmektedir. Şekil 2.3’teki gibi periyodik bir fonksiyonun Fourier açılımında, kristalin ters uzaydaki periyodikliği ile tutarlı terimlere izin verilirken diğer noktalara izin verilmez. Kristal yapı periyodik olduğundan burada Fourier fonksiyonu kullanılabilir. Tek boyutta en genel Fourier seri açılımı Denklem 2.3’te verilmiştir:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi p x/a) \quad (2.3)$$

Burada n_p gerçekte olmayan bir sayıdır. Denklem 2.3’ün fiziksel bir fonksiyon olabilmesi için $n(x)$ ’in gerçekte olması gerekmektedir. $n(x)$ ’in gerçekte bir fonksiyon olduğundan emin olmak için Denklem 2.4 tanımlanmıştır:

$$n_{-p}^* = n_p \quad (2.4)$$

p ve $-p$ 'deki terimlerin toplamı gerçek bir sayıdır. Üzerindeki yıldız işareti n_p 'nin karmaşık eşleniği anlamına gelmektedir. $\varphi = 2\pi px/a$ eşitliği ile Denklem 2.4 sağlanıyorsa $n(x)$ gerçek bir fonksiyondur. Bu durumda gerçek fonksiyon olan Denklem 2.5 elde edilir:

$$n(x) = n_p(\cos\varphi + i\sin\varphi) + n_{-p}(\cos\varphi - i\sin\varphi) \quad (2.5)$$

$\cos\varphi$ ve $i\sin\varphi$ 'li terimler dikkate alınıp düzenlenirse Denklem 2.6 elde edilir.

$$n(x) = (n_p + n_{-p})\cos\varphi + i(n_p - n_{-p})\sin\varphi \quad (2.6)$$

Denklem 2.6'dan görüldüğü üzere n_p ile n_{-p} terimleri eşit olursa i 'li terim yok olacaktır. Böylece elektron sayısı yoğunluğu $n(x)$ beklenildiği gibi örgü periyotlarına sahip gerçek bir fonksiyondur. Kristal üç boyutlu olduğundan Fourier analizinin üç boyuttaki $n(\vec{r})$ periyodik fonksiyonlarına genişletilmesi gerekmektedir.

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.7)$$

Kristali değişmez bırakan tüm örgü ötelemeleri altında değişmez olan \vec{G} vektörleri kümesi için $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$ olması gerekmektedir. Bu \vec{G} vektörlerinin kümesinin tanımlandığı öteleme düz örgü vektörü Denklem 2.8'de verilmiştir:

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.8)$$

Elektron yoğunluğunun Fourier analizine devam etmek için G vektörleri belirlenmelidir. Bunun için ilk olarak \vec{b}_1, \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 ters örgü vektörlerini oluşturulması gerekmektedir.

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.9)$$

Denklemlerde yer alan \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 düz örgünün birim vektörleri iken Denklem 2.9'da yer alan \vec{b}_1, \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 ters örgünün birim vektörleridir. Ayrıca Denklem 2.9'da tanımlanan her bir vektör kristal örgünün iki eksen vektörüne ortogondur. Bu durumda Denklem 2.10'u tanımlamak mümkündür:

$$b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.10)$$

$i = j$ olması durumunda $\delta_{ij} = 1$ iken $i \neq j$ olması durumunda $\delta_{ij} = 0$ 'dır. Ters örgü vektörü kristal düzlemin tanımlanmasını sağlar. Denklem 2.11'de ters örgü vektörü \vec{G} verilmiştir:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (2.11)$$

v_1, v_2 ve v_3 tam sayı temsil etmektedir. Denklem 2.6'da \vec{r} yerine $\vec{r} + \vec{T}$ yazılırsa Denklem 2.12 elde edilir:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) \quad (2.12)$$

Burada $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T})$ eşitliği açıkça yazılacak olursa;

$$\begin{aligned} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) &= \exp[i(v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3) \cdot (u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3)] = \\ &= \exp[i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)] \end{aligned} \quad (2.13)$$

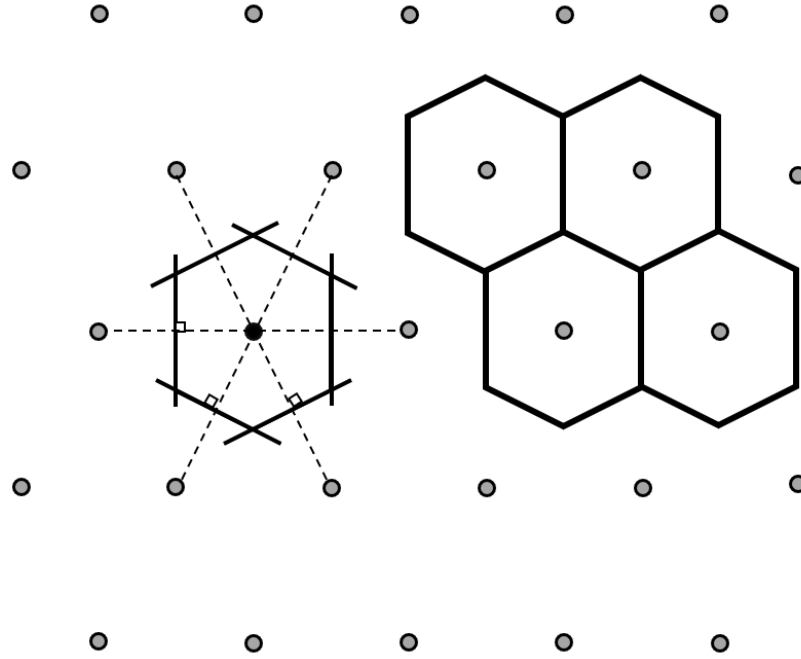
Denklem 2.13'te yer alan $v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3$ ifadesi bir tam sayıya karşılık geldiği için $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1$ olmaktadır. Son durumda Denklem 2.12, Denklem 2.14'e dönüşür:

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \sum_G n_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.14)$$

Bu durumda bir kristali bir tutucu içinde döndürdüğümüzde, hem düz örgü yapısını hem de ters örgü yapısını döndürmüş oluruz. Düz örgü vektörleri [uzunluk] boyutuna sahip iken ters örgü vektörleri [1/uzunluk] boyutuna sahiptir (Sholl ve Steckel, 2009).

2.2.1 Wigner-Seitz (W-S) Hücresi

Verilen bir örgü noktasının diğer herhangi bir örgü noktasından daha yakın olan uzaydaki tüm noktaların kümesi Wigner-Seitz (W-S) hücresini oluşturur. W-S hücresini oluşturmak için ilk olarak bir örgü noktası seçilir ve olası tüm yakın komşularına (sadece en yakın komşularına değil) çizgiler çizilir. Sonrasında tüm bu doğruların dikey açıortayları çizilir ve yüzeysel olarak en küçük kapalı alan W-S hücresi olarak tanımlanır (Şekil 2.4). Bir örgü için W-S yapısı her zaman ilkel bir birim hücreye karşılık gelmektedir.



Şekil 2.4 W-S hücresi oluşumu ve ilkel birim hücresi

Bir örgü noktasına, diğer herhangi bir örgü noktasından daha yakın olan uzaydaki tüm noktaların kümesi verilen örgü noktasının W-S hücresini oluşturur. W-S yapısı ilkel bir birim hücreyi temsil etmektedir.

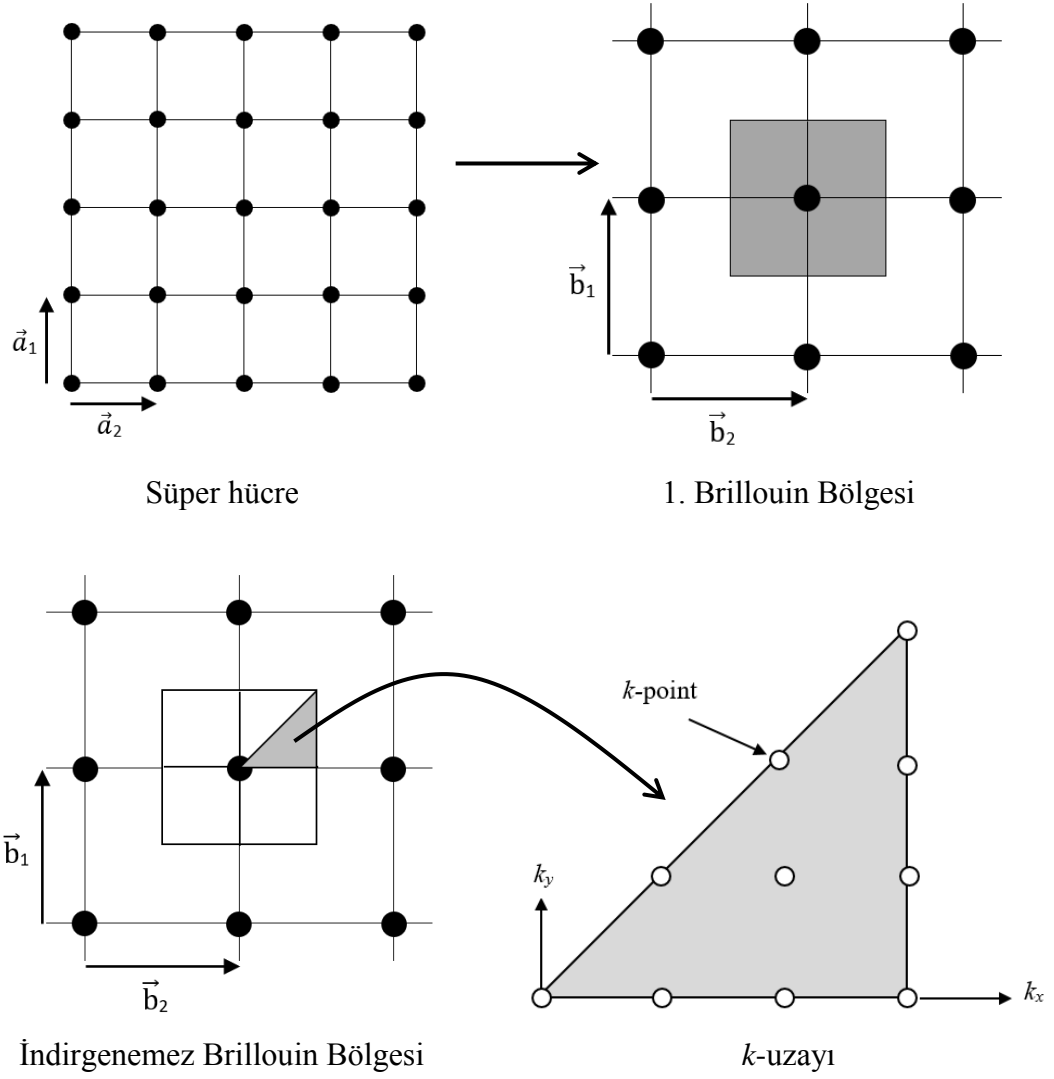
Şekil 2.4'te iki boyutlu bir örgü için Wigner-Seitz yapısı ve sınırlanmış bölge ile oluşan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir. Ayrıca Wigner-Seitz hücresinin ilkel bir birim hücre olduğu gösterilmektedir (Simon, 2013).

2.2.2 Brillouin Bölgesi (BZ)

Katıların özellikle de kristallerin yapılarını tanımlayabilmek için Brillouin bölgesinin anlaşılması önemlidir. Brillouin bölgesi, ters örgüdeki herhangi bir ilkel birim hücresine verilen addır. Kristalin elektronik bant yapısı ve diğer özelliklerini analiz etmek için uygun bir çerçeve sağlamaktadır. Ayrıca Brillouin bölgesi, kristal örgü içinde elektronlar için izin verilen enerji durumlarını veya fononlar için izin verilen dalga boylarını belirlemektedir. Brillouin bölgesi içindeki dalga davranışları incelenerek elektrik iletkenliği, termal iletkenlik ve malzemelerin optik özellikleri ilişkin bilgiler elde edilebilir. Kristal örgünün simetrisine bağlı olarak Brillouin bölgesinin şekli ve boyutu değişebilir. Böylece; farklı kristal yapılar için farklılık sağlanır.

Brillouin bölgesinde özel öneme sahip birkaç nokta bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi $k=0$ noktasına karşılık gelen nokta olup bu konuma Gamma (Γ) noktası denir. Ayrıca Brillouin bölgesi içindeki her bir k -noktası fiziksel olarak birbirinden farklıdır ve fiziksel olarak farklı tüm noktalar bölge içinde bir kez ortaya çıkmaktadır.

Yoğun madde fiziğinde yapılacak olan hesaplamaların kolaylığı açısından, hesaplanacak sistemlerin mümkün olduğu kadar küçültülmesi büyük öneme sahiptir. Bu küçültülme işlemleri kristallerin periyodikliğine dayanmaktadır. Birinci Brillouin bölgesi, herhangi bir bilgi kaybı olmaksızın simetri işlemleriyle indirgenemez bir Brillouin bölgesine indirgenebilir. Böylece büyük bir kristal yapı ile işlem yapmak yerine katıların periyodikliği ile çok küçük bir indirgenemez Brillouin bölgesi ile hesaplamayı yapılabilmektedir. Şekil 2.5'te indirgenemez Brillouin bölgesinin oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.5 İndirgenemez Brillouin bölgesinin oluşumu (Lee 2012)

Sonuç olarak, Brillouin bölgesi, dalga davranışını ve periyodik bir yapıya sahip malzemelerin özelliklerini anlamak için kullanılan temel kavramlardan biridir (Lee, 2012).

2.3 Nano Yapılı Malzemeler

Katı hal fiziği aynı zamanda, belirli özelliklere sahip yeni nesil nano malzemelerin sentezine ve karakterizasyonuna odaklanan malzeme bilimi ile de yakından ilgilidir. Nano boyutta yeni malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesi de oldukça önemlidir. Nanoteknoloji, malzemelerin nanometre boyutunda incelenmesi ve üretimiyle ilgilenen

bir alandır. Bu bağlamda, malzemeler genellikle boyutlarına göre sınıflandırılır. Sıfır boyutlu nanoyapılar, boyutları yaklaşık 1 nanometre olan üç boyutlu yapılar olarak tanımlanır. Küresel nanomalzemeler olarak da adlandırılan sıfır boyutlu nanomalzemeler 100 nm'den daha küçük boyutlara sahip malzemelerdir. Bu nedenle boyut olarak ultra küçüktürler ve mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle biyoalgılama amacıyla en yaygın kullanılan nanomalzemelerdir. Tek boyutlu nanoyapılar, boyutları 1 ile 100 nm arasında olan ve bir çizgi veya zincir gibi tek bir boyutta yapılandırılmış malzeme türüdür. Tek bir atom kadar küçük kesite sahip olduğunu söylemek mümkündür. Tek boyutlu malzemeler, karbon nanotüpler, yarı iletken nanoteller ve moleküler zincirler gibi çeşitli malzemelerden yapılabilir. Bu malzemeler, boyutları nedeniyle benzersiz elektronik, optik ve mekanik özelliklere sahip olabilir. Genel olarak, tek boyutlu malzemeler, elektronikte ve enerji dönüşümü gibi alanlarda yeni uygulamalara yönelik potansiyelleri nedeniyle malzeme biliminde heyecan verici bir araştırma alanıdır. İki boyutlu nano yapılar, bir tabaka veya bir katman gibi iki boyut boyunca yapılandırılmış malzeme türüdür. İki boyutlu nano malzemelerin ilk örneği 2004 yılında keşfedilen altıgen bir örgü içinde düzenlenmiş tek bir karbon atomu tabakası olan grafendir (Novoselov vd., 2004). Grafen inanılmaz derecede güçlü ve hafif olmasının yanı sıra mükemmel bir elektrik ve ısı iletkenidir. İki boyutlu malzemelerin diğer örnekleri, ilginç elektronik ve optik özelliklere sahip olan geçiş metali dikalkojenitleri (TMD'ler) ve altıgen boron nitridi (h-BN) içerir. İki boyutlu malzemeler, özellikle opto-elektronik alanında uygulama potansiyelleri nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Son olarak, boyutları yaklaşık 1-100 nanometre arasında olan, üç boyutlu yapılar olarak tanımlanır. Üç boyutlu malzeme örnekleri, kayalardan ağaçlara, sudan havaya kadar pek çok maddeyi içine alır. Bu malzemeler, bileşimlerine, yapılarına ve ortamlarına bağlı olarak çok çeşitli özelliklere sahip olabilir. Örneğin, bazı katılar güçlü ve sert olabilirken, diğerleri yumuşak ve bükülebilir olabilir. Bazı sıvılar viskoz olabilirken, diğerleri akıcı olabilir. Üç boyutlu maddenin incelenmesi, malzemelerin temel özelliklerini ve fiziksel çevresi ile etkileşimlerini anlamamızı sağladığından dolayı, malzeme bilimi fizikte önemli bir araştırma alanı olmuştur (Ashcroft ve Mermin, 1976).

2.4 İki Boyutlu Janus Malzemeler

Janus kelimesi iki farklı yüze sahip anlamına gelmekle birlikte malzeme biliminde iki zıt tarafta veya yüzeyde farklı özellikler gösteren malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır (Casagrande vd. 1989, Gagarin 2010). Janus malzeme terimi ilk kez Casagrande tarafından asimetrik yüzeye sahip küresel bir malzeme için tanımlanmış olup Janus malzemelerine yönelik yoğun ilgi 1991 yılından Pierre-Gilles de Gennes'in Nobel konferansının ardından başlamıştır (Yang 2016). Nilüfer yaprağı yapısı, doğada var olan iki boyutlu Janus malzemesinin tipik bir örneği olarak verilebilir. Bu yaprağın üst tarafı süperhidrofobik (su itici), alt tarafı ise süperoleofobik (yağ itici) olarak davranmaktadır. Bu durum su damlalarının yaprakların üzerinde serbestçe hareket etmesini sağlamaktadır (Cheng 2011, Yue 2016).

İki boyutlu Janus malzemeler ise, yüzeyleri iki farklı bileşenden oluşan ve farklı yüzey özelliklere sahip olan malzemelerdir. Birbirinden farklı olan bu yüzeyler, farklı elektronik özelliklere sahip olabilir ve bundan dolayı bu tür malzemeler çift yönlü davranış sergileyebilirler. Bu tür malzemelerin yüzeyleri birbirinden farklı kimyasal özelliklere sahip bileşenlerden meydana geldiği için farklı yüzey enerjilerine ve etkileşimlerine sahip olabilmektedir. Bu durum yüzey seçiciliğinin oluşmasını ve malzemelerin belirli reaksiyonlara veya etkileşimlere daha yatkın olmasını sağlar (Seixas 2021).

Son yıllarda yarı metalden yalıtıkana kadar geniş bir iletkenlik aralığına sahip ayarlanabilir ve uygun elektronik yapılara sahip ultra ince levhalar, ince filmler ve diskler biçimindeki iki boyutlu (2D) Janus malzemeler yoğun bir araştırma alanı haline gelmiştir (Schick vd. 2014, Zhang vd. 2022). Bununla birlikte iki boyutlu grup-III kalkojenitlerin Janus tipi bileşikleri, gelişmiş piezoelektrik gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son zamanlarda ilgi görmektedir. Al_2XY ve B_2XY ($X, Y = O, S, Se, Te; X \neq Y$) türü malzemeler optoelektronik uygulamalar için potansiyel malzeme olması bakımından umut vericidir (Kumar vd. 2022).

Son yapılan araştırmalarla $SnSSe$ iki boyutlu malzemesindeki özellikle kükürt elementinin elektron ve deşik taşıyıcılarının konsantrasyonunu artırma potansiyeline

sahip olduğu ortaya konulmuştur. Bu durum, malzemenin iletkenliğini artırarak performansını olumlu yönde etkilemiştir. Özellikle elektronik cihazlarda iletkenlikteki bu türde artışlar büyük önem taşımaktadır (Zhang vd. 2022).

Ancak bu türdeki Janus tipi iki boyutlu bazı malzemeler, nano ölçekli elektronik cihaz olarak yüksek potansiyellerine rağmen hala keşfedilmemiş durumdadır (Vu vd. 2021). Bu sebeple tez kapsamında yeni nesil iki boyutlu Sn, Al ve B tabanlı Janus malzemeler dikkate alınmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

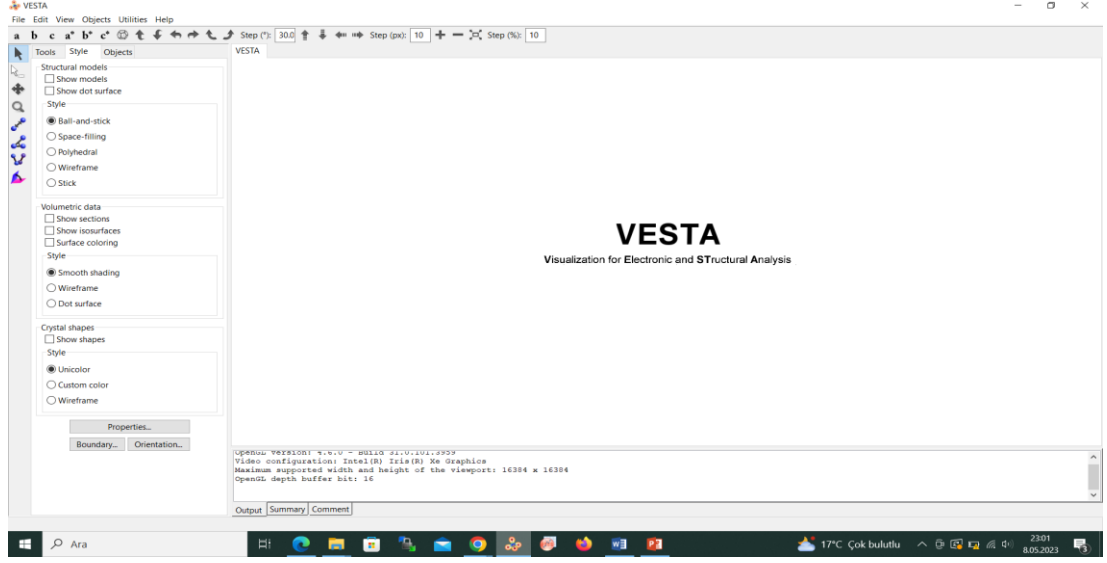
3.1 Materyaller

Tez kapsamında materyal olarak üç paket program kullanılmıştır. Bunlar sırası ile VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis), VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)'dir. Bu programların kısa açıklaması aşağıda sırası ile verilmiştir.

3.1.1 Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)

VESTA, malzeme bilimi ve yoğun madde fiziği alanlarında malzemelerin elektronik ve yapısal özelliklerini görselleştirmek ve analiz etmek için kullanılan bir yazılım programıdır. Bu program kristaller, moleküller ve yüzeyler de dahil olmak üzere çeşitli malzemeleri görselleştirmek için kullanılır. Kristal yapı verilerinin kullanılmasına olanak tanımaktadır. CIF ve POSCAR dosyaları gibi farklı kaynaklardan veri alabilmektedir. Ayrıca Cambridge Yapısal Veri tabanı (CSD) gibi önemli kristalografi veri tabanlarından da veri yükleyebilmektedir. Şekil 3.1'de VESTA programının ara yüzü gösterilmiştir.

Bu program, malzemelerin elektronik ve yapısal özelliklerini anlamak için birtakım görselleştirme seçeneği sunmaktadır. Kristal yapısını, elektron yoğunluklarını ve moleküler orbitalleri görselleştirmek için kullanılmaktadır. Ayrıca, malzemelerin yüzeylerini bu yüzeylerin, yüzeylerin elektronik özelliklerini analiz etmek ve kusurların özelliklerini görselleştirmek için de kullanılır.



Şekil 3.1 VESTA programı ara yüzü

VESTA programının özellikleri arasında simetri analizi ve elektron yoğunluğu haritası hesaplama ve görselleştirme gibi gelişmiş analitik araçlar yer almaktadır. Bu özellikler, kristal yapıların ayrıntılı analizini sağlamakla birlikte kullanıcıların kristal yapıların özelliklerini daha iyi anlamalarına yardımcı olmaktadır.

VESTA, kristal yapı analizi, malzeme bilimi, katı hal fiziği, kimya ve diğer disiplinlerdeki araştırmalar için önemli bir paket programdır. Bu alandaki araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve araştırmacılara verimli bir şekilde kristal yapı analizi yapma imkânı sunmaktadır. Bu nedenle, VESTA paket programının doğru bir şekilde kullanılması ileri araştırmalar için önemli bir avantaj sağlamaktadır (Momma ve Izumi 2008).

3.1.2 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

VASP paket programı, Vanderbilt potansiyelimsileri ve düzlem dalga baz setlerini kullanan atomik ölçekli nümerik hesaplama yapan ve ab-initio kuantum mekaniksel moleküler dinamik hesaplamalarında yoğun olarak kullanılan bir koddur. Yoğun madde fiziğine ve fiziksel sistemlerin elektronik özelliklerine dayalı olarak malzeme modellemesi yapan ve bu sistemlerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için

kullanılan bir bilgisayar yazılımıdır. Bu yazılım yoğun madde fiziği, malzeme bilimi ve katı hal fiziği gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Büyük paralel işlemciler üzerinde çalışabilen bir yazılım olan VASP paket programı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) kullanarak hesaplanması planlanan yapıların fiziksel özelliklerinin belirlenmesini ve yorumlanmasını sağlamaktadır. Böylece elektronik, manyetik ve optik özellikler gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikler kristaller, yüzeyler, moleküller ve nano yapılar için hesaplanabilmektedir.

VASP paket programının temel metodu yoğunluk fonksiyoneli teoridir. G. Kresse ve J. Furthmüller tarafından yazılan bu program J. Hafner'ın gruba katılmasıyla geliştirilmiştir. VASP paket programı potansiyelimsileri ve düzlem dalga baz setlerini kullanarak hesaplamalar yapılmasını sağlamaktadır (Kresse ve Furthmüller 1996).

VASP paket programı, çok parçacıklı Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünü hesaplamak için yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) içerisinde Kohn-Sham denklemlerini veya Hartree-Fock (HF) yaklaşımı içerisinde Roothaan denklemlerini çözerek kullanılır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektronların davranışını atomik çekirdeklerin oluşturduğu elektrostatik ortamın bir fonksiyonu olarak ele alır. Bu teori, elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerini, yoğunluk fonksiyonelinin minimizasyonunu sağlayarak hesaplar. Ayrıca, yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile hibrit fonksiyoneller de kullanılarak Hartree-Fock yaklaşımıyla birleştirilmektedir.

Kohn-Sham Eşitlikleri, YFT'nin temelini oluşturan eşitliklerdir ve bu eşitlikler, elektron yoğunluğunu ve potansiyel enerjisini birbirine bağlayan bir dizi denklemdir. VASP, Kohn-Sham Eşitlikleri'ni sayısal yöntemlerle çözerek elektron yapısını hesaplar ve böylece elektronların enerji seviyeleri, yoğunluk dağılımı ve diğer fiziksel özellikleri elde edilmiş olur.

Hartree-Fock (HF) yaklaşımı ise elektronların bağımsız parçacıklar olarak ele alındığı bir yöntemdir. Roothaan denklemleri, HF yönteminde elektronik dalga fonksiyonlarının ve

enerjilerinin hesaplanması için kullanılır. VASP, Roothaan denklemlerini çözerek HF yaklaşımı kullanılarak elektronik yapının hesaplanmasını sağlar.

VASP'ın bu yöntemlerle çözümlendiği denklemler, katı hal fiziği, yüzey bilimi, malzeme bilimi ve kataliz gibi birçok alanda kullanılır. Özellikle, malzemelerin elektronik, optik ve manyetik özelliklerini anlamak ve öngörmek için VASP'ın kullanımı oldukça yaygındır. Ayrıca, VASP'ın hesaplama algoritmaları ve kullanıcı dostu arayüzü, araştırmacıların malzemelerin yapısını ve davranışını anlamak için kapsamlı hesaplamalar yapmasına olanak sağlar.

3.2 Yöntemler

Tez kapsamında toksik gaz moleküllerinin belirlenen iki boyutlu malzemelere adsorpsiyonu ile çevre kirliliğinin nano malzemeler kullanılarak çözümü ve yeni nesil yarıiletken teknolojisinde kullanılabilecek düşük boyutlu sistemlerin üretimi için öngörü sağlaması amaçlanmıştır. Düzlem dalga hesabına dayanan YFT hesabında Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan yöntemler aşağıda açıklamalarıyla birlikte sunulmuştur.

3.2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

YFT, Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi 1928) tarafından yapılan çalışmalar temel alınacak Hohenberg–Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn–Sham (Kohn ve Sham, 1965) tarafından geliştirilmiştir. YFT atomlar ve moleküller gibi manyetik ve elektronik özellikleri olan sistemlerin davranışını açıklamak için kullanılan bir teoridir. Bu teori, bir sistemdeki elektronların dağılımını ifade eden bir matematiksel fonksiyon olan yoğunluk fonksiyonuna dayanmaktadır. Ayrıca, YFT elektronlar ve atomlar arasındaki etkileşimlerin nicel olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır.

YFT, elektronik yapı hesaplamalarında elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilen teoremlere dayanmaktadır. Bu teoremlerde elektronların enerji durumları, dalga fonksiyonu

yerine elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyon olarak tanımlanmaktadır. YFT yaklaşımı, yoğunluk fonksiyonu ile sistemin elektronik ve yapısal özelliklerinin hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu teori, elektronların enerji durumlarını hesaplamak için kullanılan Hamiltoniyenin sadece yoğunluk fonksiyonuna bağlı olduğunu ve elektronların bir dalga fonksiyonu olarak hesaplanmasına gerek olmadığını göstermiştir.

Tez kapsamında belirlenen iki boyutlu SnSSe, Al₂SeTe, Al₂SSe, Al₂STe, B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe Janus malzemelerinin ve adsorbe CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ moleküllerinin adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ayrıca YFT kullanılarak yapısal, elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Bu Janus malzemelerin yapısını ve özelliklerini anlamak için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak elektronların enerji durumlarının hesaplanması sağlanmıştır. Yoğunluk fonksiyonu, bir sistemdeki elektronların dağılımını ifade eden bir matematiksel fonksiyondur. Yoğunluk fonksiyonu teorisi, bir sistemdeki elektronların enerji durumlarını belirlemek için yoğunluk fonksiyonuna dayalı bir Hamiltoniyen kullanır. N tane elektron ve M tane çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyen operatörü Denklem 3.1’de verilmiştir.

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \nabla(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (3.1)$$

Burada, m elektronun kütlesidir. 3.1 denklemindeki toplam sembolü ile belirtilen üç terim sırasıyla her bir elektronun kinetik enerjisini, her bir elektron ile atom çekirdeği arasındaki etkileşim enerjisini ve her bir elektron arasındaki etkileşim enerjisini tanımlamaktadır. Uzayda bulunan atomların enerjisi ya da bu atomların hareketi sonucundaki enerji değişimleri atomlar hakkında bilinmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Bir atomun bulunduğu konumu tanımlamak için hem çekirdeğinin hem de atomun elektronlarının konumunun tanımlanması gerekmektedir. Çekirdekteki her bir proton ve nötronun kütlesi çekirdeğin etrafında bulunan her bir elektronun kütlesinin yaklaşık 1800 katı kadardır. Bu durum, elektronların çevrelerindeki değişimlere proton ve nötrona kıyasla çok daha hızlı yanıt verebileceği anlamına gelmektedir. Çekirdeklerin ve elektronların ayrı matematiksel problemlere ayrılması

Born – Oppenheimer (Born ve Oppenheimer, 1927) yaklaşımı olarak bilinmektedir. Bu yaklaşıma göre, M çekirdek olduğu varsayılan bir molekülde bulunan çekirdeklerin konumları $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_m$ şeklinde varsayılır. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre, elektronların hareketi çok hızlıdır ve çekirdeğe kıyasla elektronlar çok daha hızlı yer değişirler. Bu nedenle, elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimleri ayrı olarak ele almak mümkündür. Elektronların konumlarından bağımsız olarak çekirdeklerin konumları $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_m$ taban durumu gibi belirli bir durumu ifade eden enerji (E) ile ilişkilidir. Bu enerji, çekirdeklerin konumlarının bir fonksiyonu olarak $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_m)$ şeklinde ifade edilebilir. Enerji ile ilgili tanımlanan bu fonksiyon, atomların adyabatik potansiyel enerji yüzeyi olarak tanımlanmaktadır. Adyabatik potansiyel enerji yüzeyi, molekülün çekirdeklerinin farklı konumlarına karşılık gelen enerji seviyelerini gösterir ve bu potansiyel enerji yüzeyi hesaplandığında Denklem 3.1 çözüme ulaşır. Bu yaklaşım, elektron ve çekirdek hareketlerini ayrı ele alarak moleküllerin davranışının daha kolay modellenmesini ve analiz edilmesini sağlamaktadır (Sholl ve Steckel, 2009).

Schrödinger Denklemi'nin çok parçacık problemleri için çözümü imkânsızdır. Çok parçacıklı sistemlerin çözümlerini incelemek amacıyla farklı yaklaşımlar ele alınmaktadır. Bu yaklaşımlardan biri de dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğunu temel alan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT). Hohenberg ve Kohn teoremleri taban durumu dalga fonksiyonu ile taban durumu elektron yoğunluğu arasında birebir eşleşmeyi ve genel fonksiyoneldeki enerjiyi minimize eden bir elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Kohn-Sham yöntemiyle gerçek yük yoğunluğuna sahip, birbiriyle etkileşmeyen N tane elektrondan oluşan bir sistem tanımlanmaktadır. Uzayda belirli bir konumdaki elektronların yoğunluğu Denklem 3.2'teki gibi tanımlanır:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Toplam sembolü ile belirtilen ifade elektronlar tarafından işgal edilen tüm elektron dalga fonksiyonlarını kapsar ve toplamın içindeki terim bir elektronun \vec{r} konumunda bulunma olasılığını gösterir. Elektronların iki farklı spine sahip olduğu denklemde yer alan 2 faktörü ile temsil edilmektedir. Pauli Dışarlama İlkesi, her bir elektron dalga

fonksiyonunun farklı spinlere sahip olmaları koşuluyla iki ayrı elektron tarafından işgal edilebileceğini belirtmektedir. Bu durum klasik fizikte karşılığı olmayan tamamen kuantum mekaniksel bir etkidir. Ayrıca burada $\psi_i(\vec{r})$, Kohn-Sham orbitalleri olarak tanımlanan bir fonksiyondur. Yük yoğunluğunun tanımlanmasıyla sistemin enerjisi yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ cinsinden ifade edilir.

YFT, atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarını anlamak ve hesaplamak için yaygın olarak kullanılan bir teorik çerçevedir. Bu teori, elektronik yapının karmaşıklığına rağmen, hesaplama yöntemleri ve matematiksel temelleri sayesinde geniş bir alana uygulanabilir.

Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanan ve iki temel matematik teorisini temel alan YFT 1960'ların ortalarında Kohn ve Sham tarafından bir dizi denklemin türetilmesine dayanmaktadır. Hohenberg ve Kohn tarafından kanıtlanan bu iki temel teoremden ilki Schrödinger Denklemi'ndeki taban durumu enerjisinin elektron yoğunluğunun benzersiz bir fonksiyoneli olması durumudur. Bu teorem, taban durumu dalga fonksiyonu ile taban durumu elektron yoğunluğu arasında birebir eşleme olduğunu göstermektedir.

YFT'de, Kohn ve Sham elektron yoğunluğunu temel alan bir yaklaşım geliştirerek, yoğunluk fonksiyoneli minimizasyon yoluyla hesaplamayı mümkün kılmışlardır. Bu yaklaşımda, elektronlar birbirleriyle etkileşim içerisinde olmasına rağmen, etkileşimli elektron sistemi, etkileşimsiz bir sistemdeki "sanal" elektronlar ile eşdeğer bir sistem olarak ele alınır. Bu sanal elektronların hareketi, Kohn-Sham Eşitlikleri olarak adlandırılan bir dizi denklem kullanılarak hesaplanır.

Kohn-Sham Eşitlikleri, elektronların etkileşimli bir ortamda hareketini açıklamak için etkileşimsiz bir referans sistemine dayanır. Bu denklemler, elektronların potansiyel enerjisi ve elektron yoğunluğu arasındaki ilişkiyi ifade eder. Elektronların etkileşimli sistemini simüle etmek için kullanılır.

Hohenberg ve Kohn tarafından kanıtlanan ikinci teorem ise genel fonksiyonelin enerjisini en aza indiren elektron yoğunluğu, Schrödinger Denklemi'nin tam çözümüne karşılık gelen gerçek elektron yoğunluğuna karşılık geliyor olmasıdır. “Gerçek” fonksiyonelin bilinmesi halinde; elektron yoğunluğunu, fonksiyonelden gelen enerji en aza indirilene kadar değiştirilerek ilgili elektron yoğunluğu bulunabilmektedir. Elektron yoğunluğuna bağlı enerjinin Kohn-Sham orbitallerine göre fonksiyonel türevi alınıp sıfıra eşitlendiğinde ortaya çıkan Kohn-Sham Hamiltoniyeni Denklem 3.3'te verilmiştir:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Kohn-Sham Hamiltoniyeninde V , V_H ve V_{XC} olmak üzere üç potansiyel bulunmaktadır. Bunlardan ilki bir elektron ile atom çekirdeği arasındaki etkileşimi tanımlarken, ikincisi Hartree potansiyeli olarak adlandırılır ve bu potansiyel ele alınan bir elektron ile problemdeki tüm elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlamaktadır. V_{XC} ise, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin “işlevsel bir türevi” olarak tanımlanabilmektedir. Kohn – Sham Eşitliği'nde tanımlanan elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun bir parçası olduğundan Hartree potansiyelinin bir kısmı elektron ile kendisi arasındaki bir Coulomb etkileşimini içerir. Kendi kendine etkileşim fiziksel değildir ve bu durumun düzeltilmesi için Kohn-Sham Eşitliği'ne değişim ve korelasyon katkılarını tanımlayan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli (V_{XC}) tanımlanmıştır.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli, elektron yoğunluğu uzayın her noktasında sabit (tekdüze elektron gazı) olması durumunda türetilmektedir. Bu durum elektron yoğunluğundaki değişimlerden dolayı herhangi bir gerçek durum için sınırlı bir değere sahip olmasına karşın tekdüze elektron gazı, Kohn – Sham Eşitliklerini kullanmak için pratik bir yol sağlamaktadır. Bu yaklaşımlar, yaklaşık değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli tanımlamak için yalnızca yerel yoğunluğu kullanan, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyanı kullanan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) olarak ikiye ayrılır. LDA Kohn-Sham Eşitlikleri'ni tam olarak tanımlamanın bir yolunu sunmakta ancak bu denklemlerden

gerçek değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin kullanılmadığı için elde edilen sonuçlar Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü yansıtmamaktadır. GGA ise yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyan hakkındaki bilgileri kullanır. GGA, LDA'ya göre daha fazla fiziksel bilgi içerdiğinden, daha doğru ve yaklaşık sonuçlar vermektedir. Elektron yoğunluğunun gradyanından gelen bilgilerin bir GGA fonksiyoneline dahil edilmesi mümkün olduğundan, çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır. Katı cisimleri içeren hesaplamalarda en yaygın kullanılan fonksiyonellerden ikisi Perdew–Wang fonksiyoneli (PW91) ve Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) fonksiyonelidir. Bu fonksiyonellerin her biri izole moleküllerle yapılan hesaplamalar için tutarlı sonuçlar vermektedir.

Farklı fonksiyonellerin kullanılmasıyla atomların belirli bir konfigürasyonu için elde edilen sonuçların farklılık gösterebileceği düşünülerek, özel bir hesaplama yapıldığında hangi fonksiyonelin kullanıldığının belirtilmesi gerekmektedir.

Kohn–Sham Eşitlikleri'ni çözebilmek için Hartree potansiyelinin tanımlanması gerekmektedir. Hartree potansiyelini tanımlayabilmek için ise elektron yoğunluğunun bilinmesi gerekir. Ancak elektron yoğunluğunu hesaplayabilmek için tek elektron dalga fonksiyonlarının bilinmesi, bu dalga fonksiyonlarının bulunması için de Kohn–Sham Eşitlikleri'ni çözmek gerekmektedir. Bu döngüyü kırmak için genellikle aşığıdaki algoritma gibi yinelemeli bir şekilde işlem yapılır:

1. İlk olarak deneme elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ tanımlanır.
2. Tek parçacık dalga fonksiyonlarını $\psi_i(\vec{r})$ bulmak için tanımlanan deneme elektron yoğunluğu kullanılarak Kohn–Sham Eşitlikleri'nin çözümü sağlanır.
3. Kohn–Sham tek parçacık dalga fonksiyonları tarafından tanımlanan elektron yoğunluğunun $n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$ hesaplanması sağlanır.
4. Hesaplanan $n_{KS}(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun Kohn–Sham Eşitlikleri'nin çözümünde kullanılan $n(r)$ elektron yoğunluğu ile karşılaştırılması sağlanır. İki yoğunluk aynıysa bu taban durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjii hesaplamak için kullanılabilir. İki yoğunluk farklıysa deneme elektron yoğunluğunun tekrar tanımlanarak sürecin tekrar başlatılması sağlanır (Sholl ve Steckel, 2009).

3.2.2 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD)

Çevremizde bulunan malzemelerin en önemli özelliklerinden biri de malzemelerde bulunan atomların sürekli hareket halinde olmasıdır. Bu atomların zamanın bir fonksiyonu olarak nasıl hareket ettiğinin bilinmesini mümkün kılan yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri de Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) yöntemidir.

AIMD, bir molekülün veya malzemenin atomik özelliklerini atom seviyesinde hesaplamak için kullanılan bir yöntemdir. Bir sistemdeki atomların pozisyonlarını ve momentumlarını zamana bağlı olarak hesaplayarak moleküler dinamiği simüle etmektedir. Bu simülasyonlar, elektronik yapıyı kuantum mekaniksel hesaplamalarla ve atomik hareketleri klasik mekaniksel hesaplamalarla birleştirerek gerçekleştirilir.

AIMD simülasyonları, elektronların kuantum etkilerini tam olarak hesaba katarak molekül veya malzemenin gerçek zamanlı davranışını modeller. Bu yöntem, bir sistemin termodinamik özelliklerini, kimyasal reaksiyon kinetiğini, kristal yapı oluşumunu, moleküler geçiş olaylarını ve daha fazlasını incelemek için kullanılabilir. AIMD'nin önemli bir uygulaması, malzemelerin farklı sıcaklık ve basınç koşullarında davranışlarını anlamak ve malzeme tasarımına katkıda bulunmaktır.

AIMD, yoğun hesaplama kaynakları gerektiren karmaşık hesaplamalar içerir ve genellikle yüksek performanslı bilgisayarlar veya süper bilgisayarlar tarafından desteklenir. Bu yöntem, bilimsel araştırmalarda ve malzeme tasarımında moleküler seviyede anlayışı artırmak için güçlü bir araç olarak kabul edilir (Sholl ve Steckel, 2009).

3.2.3 Kristal Orbital Hamilton Popülasyonu (COHP)

COHP, kristallerdeki atomlar arasındaki bağlanmayı analiz etmek için kullanılan bir ölçü birimidir. Kristal orbital Hamilton popülasyonu, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT)

kullanılarak hesaplanmaktadır ve kristal yapıdaki iki atom arasındaki bağı kuantitatif olarak ölçmektedir.

COHP, durum yoğunluklarının (DOS) bağlanma ve antibağlanma orbitallerine yansıtılması yoluyla elde edilmektedir. COHP, bağlanma veya antibağlanma durumlarının incelenip incelenmediğine bağlı olarak pozitif veya negatif olur ve büyüklüğü bağın gücünü gösterir. COHP, katıların kimyasal bağlarının doğasını anlamak için kullanılır. Kovalent, iyonik veya metalik bağlanma karakterleri hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca malzemelerin elektronik ve manyetik özelliklerini tahmin etmek ve anlamak için de kullanılabilir (Grabowski 2011).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez kapsamında, iki boyutlu Sn, Al ve B tabanlı Janus malzemelerinin kararlı fazları ve küçük toksik gaz moleküllerinin bu malzemeler üzerindeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. SnSSe Janus malzemesi için 1T fazının kararlı olduğu belirlenirken, diğer Janus Grup III Al_2XY ve B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri için 2H fazının kararlı olduğu görülmüştür. CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ gaz molekülleri iki boyutlu Janus malzemelerinin her iki yüzeyinde olası tüm farklı adsorpsiyon konfigürasyonlarında adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon enerjileri ve yükseklikleri hesaplanarak malzemelerin adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, spin polarize elektronik bandı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi gibi hesaplamalar da yapılmıştır ve bulgular ayrıntılı olarak sunulmuştur.

4.1 İki Boyutlu Janus SnSSe Malzemesi Çalışmaları

İki boyutlu Janus malzemeler, yüzeyleri iki farklı bileşenden oluşan ve farklı yüzey özelliklere sahip olan malzemelerdir. Birbirinden farklı olan bu yüzeyler, farklı elektronik özelliklere sahip olabilir ve bundan dolayı bu tür malzemeler çift yönlü davranış sergileyebilirler. Bu tür malzemelerin yüzeyleri birbirinden farklı kimyasal özelliklere sahip bileşenlerden meydana geldiği için farklı yüzey enerjilerine ve etkileşimlerine sahip olabilmektedir. Bu durum yüzey seçiciliğinin oluşmasını ve malzemelerin belirli reaksiyonlara veya etkileşimlere daha yatkın olmasını sağlayabilir (Seixas 2020).

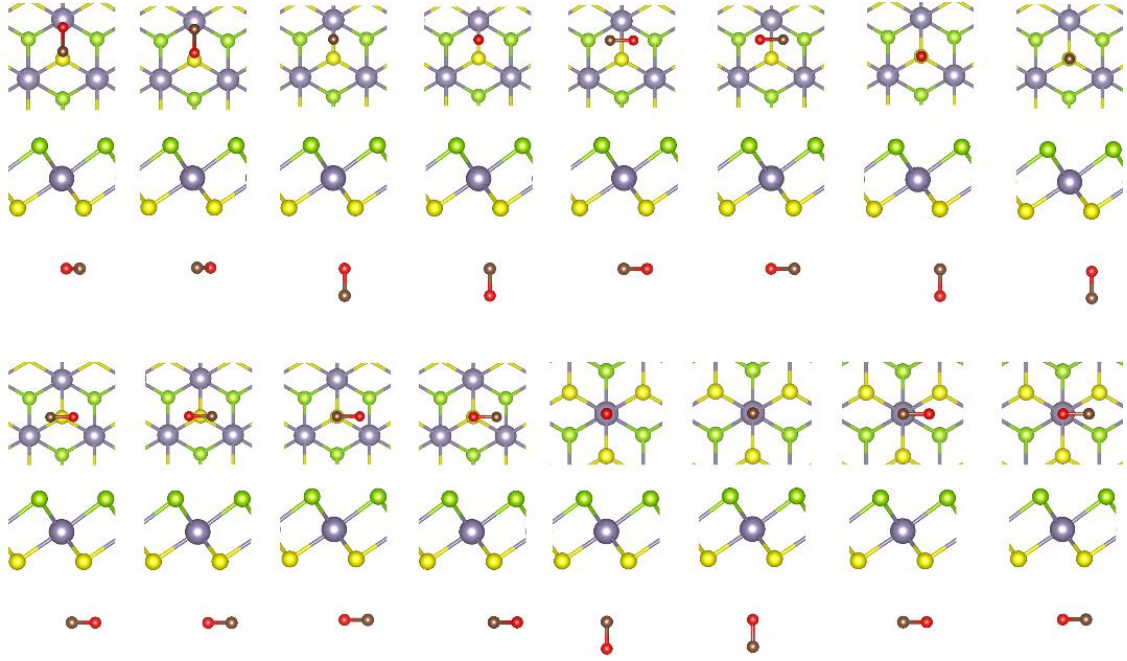
Tez kapsamında ilk olarak SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin hesaplamaları yapılmıştır. Bu malzemenin yüzeylerinin farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması bu malzemenin çeşitli uygulamalarda faydalı olmasını sağlamaktadır. Ayrıca iki boyutlu Janus SnSSe malzemesi yüksek kapasite, üstün döngü ömrü, kolay sentez yöntemi ve büyük ölçekte üretim imkânı gibi özelliklere sahip olması bu malzemenin sodyum iyon pilleri için yüksek performanslı bir anot olarak geliştirilmesinde büyük rol oynamıştır (Wang vd. 2016).

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin görünür ışık bölgesinde yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olduğu gözlemlenmiş ve bu malzemenin fotokatalitik uygulamalarda potansiyel bir aday olduğu görülmüştür. Bu tür malzemeler, organik kirleticilerin parçalanması, su arıtımı, havadaki zararlı maddelerin giderilmesi gibi birçok çevresel ve endüstriyel uygulamada kullanılabilir. Fotokatalitik uygulamaların en önemli avantajı, reaksiyonları başlatmak için harici bir enerji kaynağına ihtiyaç duymaması ve ışığı (güneş ışığı gibi) malzemelerin kendi iç enerjisi olarak kullanmasıdır. Bu nedenle bu malzemeler uygulama açısından çevre dostu ve sürdürülebilir çözümler olarak görülmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin benzersiz elektronik ve optik özelliklerine sahip olduğu ve bu durumun deneysel çalışmaları motive edebileceğini ortaya koymaktadır (Guo vd. 2019).

İki farklı yüze sahip olan ve tez kapsamında kullanılan Janus iki boyutlu malzemelerin üzerine adsorbe edilen toksik gaz moleküllerinden en kararlı olanlarının belirlenmesi için hesaplamalarda çeşitli adsorpsiyon konfigürasyonları araştırılmıştır ve uygun adsorpsiyon konfigürasyonları her bir taraf için bağımsız olarak uygulanmıştır.

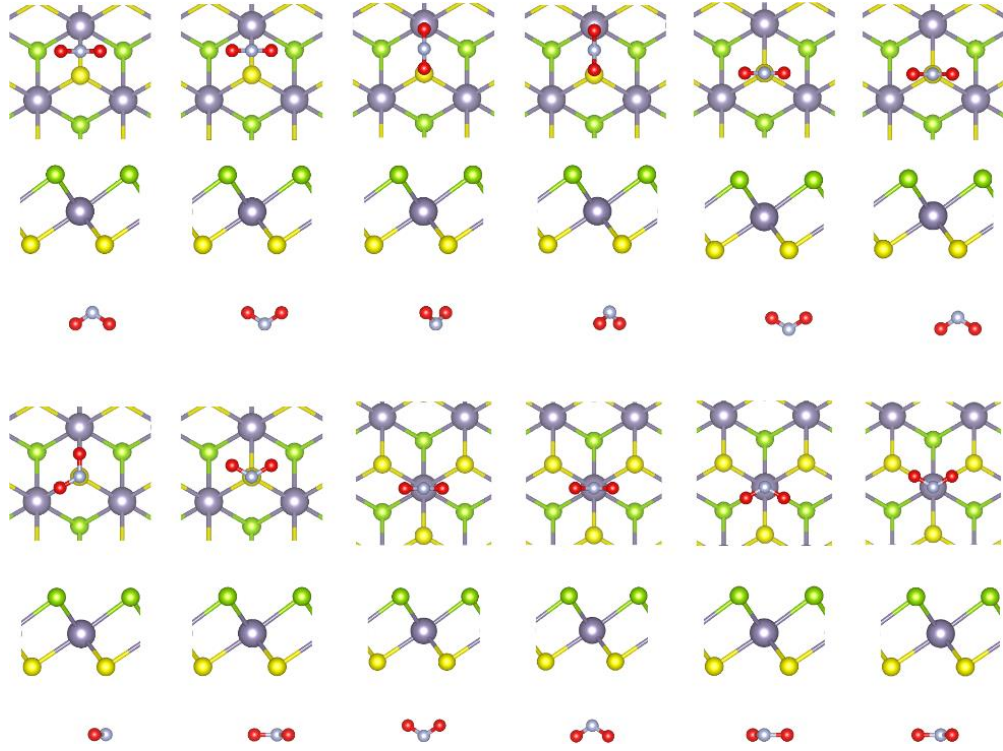
SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin kararlı olan 1T fazı için küçük toksik gaz moleküllerinden karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen gazı (O₂) adsorbe edilmiştir. Bu süreçte CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ küçük gaz molekülleri Janus malzemenin her iki yüzeyinde ve çeşitli adsorpsiyon konfigürasyonlarında üst (top), köprü (bridge) ve içi boş (hole) alanların yanı sıra dikey ve paralel yönelimlerde adsorbe edilmiştir.

Farklı moleküler oryantasyonlara sahip potansiyel adsorpsiyon bölgeleri sırası ile şöyledir: T_H bölgesi (altıgenin merkezinin üstünde), B bölgesi (Sn-S ve Sn-Se bağ merkezinin üstünde), T_{Sn} (Sn atomunun üstünde), T_S bölgesi (S atomunun üstünde) ve T_{Se} bölgesi (Se atomunun üstünde). Burada CO, NO ve O₂ ile benzer moleküler yönlere sahip olduğundan tüm gaz molekülleri yerine sadece CO, NO₂ ve NH₃ molekülleri için bu adsorpsiyon konfigürasyonları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilmiştir. Ayrıca bu konfigürasyonlar yalnızca tek bir yüzey için (S yüzeyi için) verilmiştir. Bu konfigürasyonların tamamı Se yüzeyi için de geçerlidir.



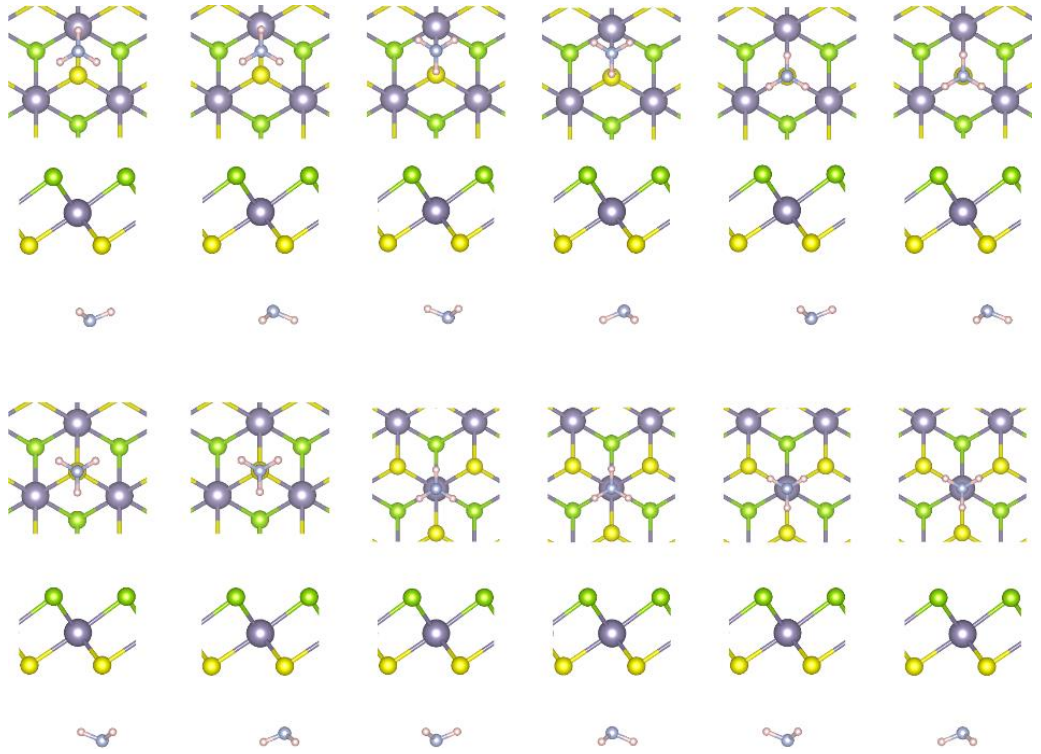
Şekil 4.1 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülü S yüzeyi tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri. Gri, sarı ve yeşil renkler Sn, S ve Se atomlarını temsil ederken, kahverengi ve kırmızı renkler sırasıyla C ve O atomlarını temsil etmektedir

Şekil 4.1’de CO/SnSSe sistemi için küçük gaz molekülleri adsorpsiyonu ile oluşturulmuş her iki yüzey için 16 farklı olmak üzere toplam 32 konfigürasyon görülmektedir. CO molekülü, lineer bir yapıya ve iki atoma sahip olması nedeniyle CO molekülünün tüm konfigürasyonları hem C atomu hem de O atomu temel alınarak oluşturulmuştur. Örneğin, bir konfigürasyonda C atomu malzemeye yakın bir şekilde aşağıda konumlandırılmışken, O atomu yukarı konumda yer almıştır. Sonraki bir konfigürasyonda ise bu durum tam tersine dönmüştür ve O atomu malzemeye yakın bir şekilde aşağıda konumlandırılmışken, C atomu yukarı konumda yer almıştır. Bu durum CO molekülü ile CO molekülü ile benzer yapıya ve atom sayısına sahip olan NO ve O₂ moleküllerine ait konfigürasyonların çeşidinin artmasına neden olmuştur.



Şekil 4.2 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen NO_2 gaz molekülü S yüzeyi tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri. Mavi ve kırmızı renkler sırasıyla N ve O atomlarını temsil etmektedir.

Şekil 4.2’de NO_2/SnSSe sistemi için küçük gaz molekülleri adsorpsiyonu ile oluşturulmuş her iki yüzey için 12 farklı olmak üzere toplam 24 konfigürasyon görülmektedir. NO_2 molekülü, CO molekülü gibi lineer bir yapıya sahip olmadığından ve iki atom içermediğinden dolayı konfigürasyonlar sadece N atomu temel alınarak oluşturulmuştur. Bu durum CO molekülüne kıyasla NO_2 molekülünde daha az konfigürasyon çeşidi oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 4.3 1T-SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülü S yüzeyi tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri. Mavi ve pembe renkler sırasıyla N ve H atomlarını temsil etmektedir.

Şekil 4.3'te NH_3/SnSSe sistemi için küçük gaz molekülleri adsorpsiyonu ile oluşturulmuş her iki yüzey için 12 farklı olmak üzere toplam 24 konfigürasyon görülmektedir. NH_3 molekülü, CO molekülü gibi lineer bir yapıya sahip olmadığından ve iki atom içermediğinden dolayı konfigürasyonlar sadece NO_2 molekülünde olduğu gibi N atomu temel alınarak oluşturulmuştur. Bu durum CO molekülüne kıyasla NH_3 molekülünde daha az konfigürasyon çeşidi oluşmasına neden olmuştur.

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesi için küçük toksik gaz moleküllerinden karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO_2), amonyak (NH_3) ve oksijen gazı (O_2) adsorbe edilerek adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon yükseklikleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu adsorpsiyon malzemesinin spin polarize elektronik bandı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi yapılmıştır. Son olarak, adsorbe edilmiş yapıların geri kazanım sürelerini analiz etmek için geçiş durumu teorisi kullanılmıştır. Geri kazanım süresi (τ), bir gaz sensörünün bir gazla etkileşime girdikten

sonra hassasiyetini ve doğruluğunu yeniden kazanması için geçen süreyi ifade etmektedir. Bu süre aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır:

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Burada ν frekansı temsil etmektedir ve oda sıcaklığındaki (300 K) değeri $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 'dir [4]. E_{ads} adsorpsiyon enerjisini, k_B ve T sırası ile Boltzmann sabiti ($8,62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$) ve sıcaklığı temsil etmektedir. İki boyutlu Janus SnSSe malzemesi üzerinde yapılan hesaplamalar sonucu her bir molekül için elde edilen adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanım süresi (τ), bant aralığı (E_{gap}), yüksek simetri noktası Çizelge 4.1'de verilmiştir. Hesaplamalarda Janus yapılar için 4×4 süper hücre kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 İki boyutlu Janus SnSSe için gaz moleküllerine göre adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanım süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E_{ads} (eV)	M (μ_B)	ΔQ ($ e $)	τ (ns)	E_{gap} (eV) Pristine: 0.935 eV
CO	T	Se	3.25	-0.084	0.00	-0.016	0.026	0.932 ($\Gamma - \Gamma$)
NO	B	Se	2.50	-0.223	0.86	0.072	5.560	0.012 ($M' - \Gamma$)
NO ₂	B	Se	2.85	-0.168	1.00	-0.054	0.660	0.933 ($\Gamma - \Gamma$)
NH ₃	B	S	2.60	-0.156	0.00	0.016	0.416	0.935 ($\Gamma - \Gamma$)
O ₂	T	Se	3.20	-0.072	2.00	-0.025	0.016	0.928 ($\Gamma - \Gamma$)

Çizelge 4.1 incelendiğinde, NH₃ haricindeki diğer tüm moleküllerin Se yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu farklılığın nedeni; NH₃ molekülünün tez kapsamındaki diğer moleküllere kıyasla daha büyük elektronegatifliğe sahip olmasıdır. Bu durum NH₃ molekülünün, Se yüzeyine göre daha büyük elektronegatifliğe sahip olan S yüzeyinde daha kararlı durumda olmasına yol açar. Adsorpsiyon enerjilerinin -0.072 ile -0.223 eV

arasında ve adsorpsiyon yüksekliklerinin ise 2.50 ile 3.25 Å arasında değişiklik gösterdiği görülmüştür.

CO ve O₂ molekülleri ile kıyaslandığında N bazlı moleküllerin daha düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçların iki boyutlu MoSe₂ malzemesi ile tutarlı olduğu görülmüştür (Ai vd., 2019). En düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olan NO molekülünün en düşük adsorpsiyon yüksekliği ile en yüksek geri kazanım süresine sahip olduğu görülmüştür. Bu değerlerin diğer moleküllere göre farklı olmasının nedeni; NO molekülü ile malzeme arasındaki adsorpsiyon kaynaklı yük transferinin en yüksek olmasından dolayı olduğu söylenebilir. Bu durumda adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

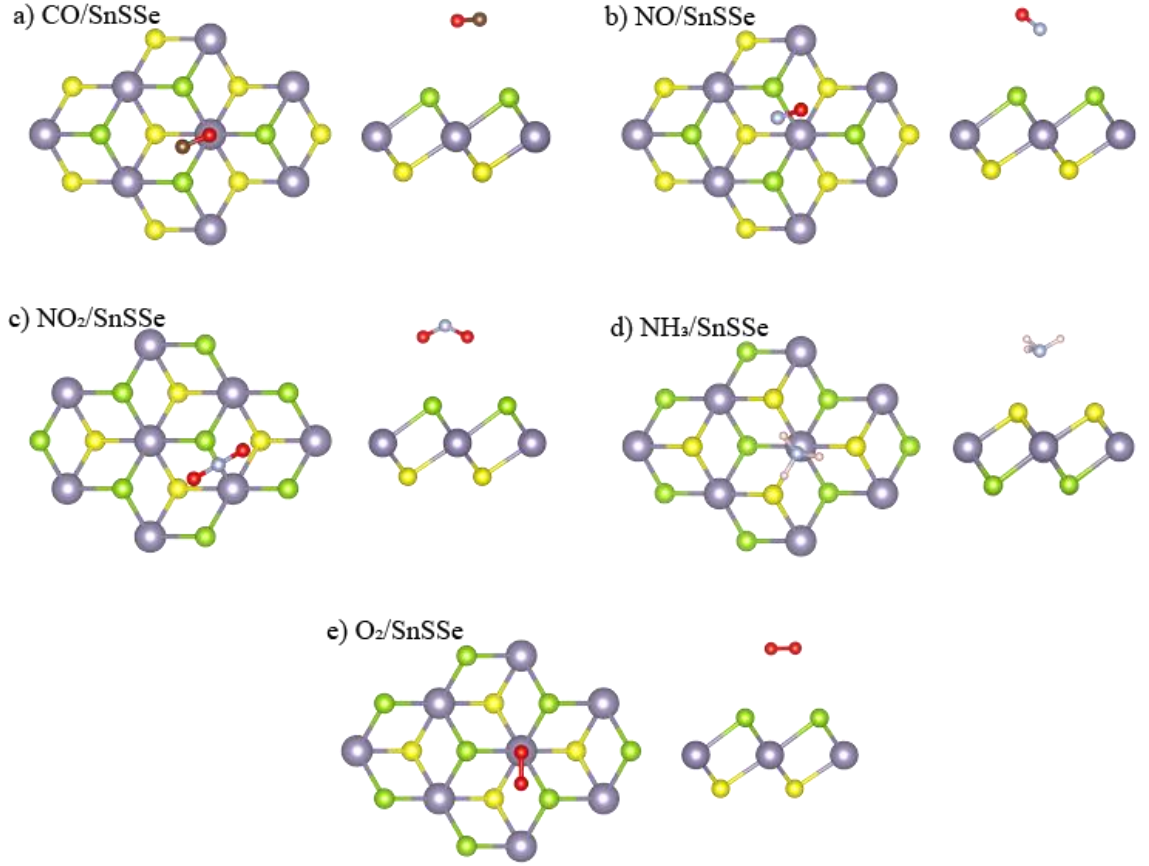
CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken, diğer moleküller manyetik alan indüklemiştir. Tez kapsamındaki NO haricindeki tüm moleküllerin “T” noktasında direkt geçişe NO gaz molekülünün ise değerlik bandının maksimum noktasının “M” ile “T” noktalarının arasında (M') olduğu ve indirekt bir geçişe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca NO molekülü haricindeki diğer tüm moleküllerin adsorpsiyon işlemi öncesindeki bant genişliği değeri olan 0.933 eV değerine yakın bir bant genişliğine sahip olduğu görülmüştür. NO molekülü için bu değer 0.012 eV'tur. Bu değer diğer moleküllere kıyasla daha düşük olması, NO molekülü ile malzeme arasında adsorpsiyon kaynaklı etkileşimin yüksek olmasına ve bu etkileşimden kaynaklı yük transferinin de yüksek olmasıdır.

4.1.1 İki boyutlu Janus SnSSe malzemesinin kararlı durumları

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin kararlı olan 1T fazı için küçük toksik gaz molekülleri karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen (O₂) farklı konfigürasyonlarda adsorbe edilmiştir. İki farklı yüze sahip olan SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen bu gaz moleküllerinden en kararlı durumlarının belirlenmesi için hesaplamalarda çok çeşitli adsorpsiyon

konfigürasyonları araştırılmıştır ve uygun adsorpsiyon konfigürasyonları her bir taraf için bağımsız olarak uygulanmıştır.

Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri her bir molekül için Şekil 4.4'te verilmiştir.

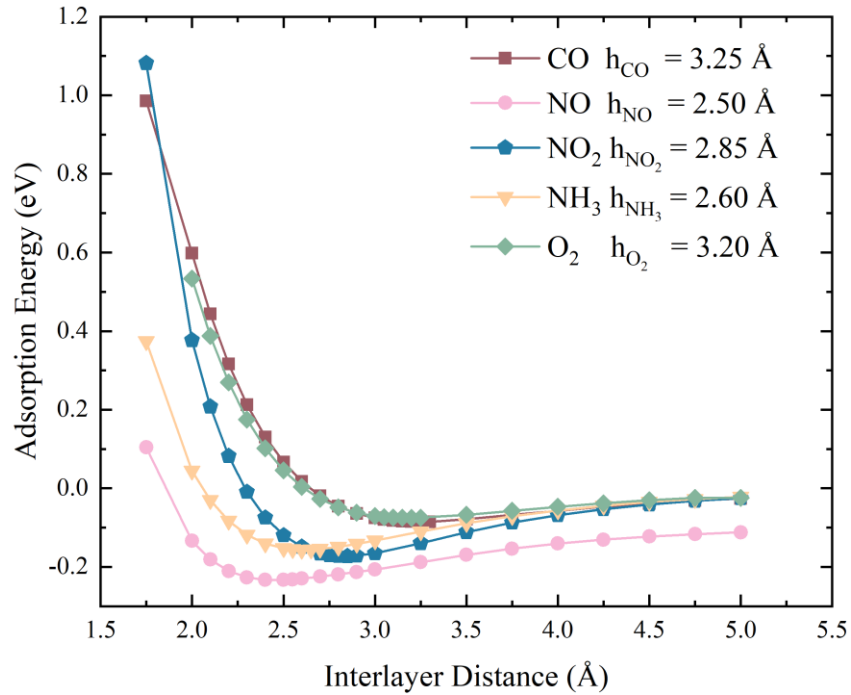


Şekil 4.4 SnSSe iki boyutlu malzemesi üzerine adsorbe edilen a) CO b) NO c) NO₂ d) NH₃ e) O₂ küçük gaz molekülleri için en uygun konfigürasyonların üstten ve yandan görünüşleri. Gri, sarı ve yeşil renkleri Sn, S ve Se atomlarını temsil ederken, kahverengi, kırmızı, mavi ve pembe renkleri sırasıyla C, O, N ve H atomlarını temsil etmektedir.

Çizelge 4.1 ve Şekil 4.4'te görüldüğü gibi NH₃ atomu Sn ve S atomları arasına yerleştirilmiştir ancak optimizasyon işlemi sonucunda Sn atomunun üzerine doğru hareket ettiği görülmüştür. Ayrıca yapı olarak benzer olan CO, NO ve O₂ moleküllerinden CO ve O₂ molekülleri Sn atomunun üzerinde iken NO molekülü ise Sn ve Se atomlarının arasında en kararlı durumdadır. Bununla birlikte N bazlı moleküllerin tamamı (NO, NO₂

ve NH₃) B (Sn ve S(Se) atomlarının arası) bölgesinde konumlandırıldığında en kararlı durumda oldukları görülmüştür.

SnSSe iki boyutlu malzemesi ile moleküller arasındaki etkileşimi daha iyi anlamak için iki boyutlu malzeme ve küçük gaz moleküllerinin uzaklığına bağlı adsorpsiyon enerjisinin değişimi incelenmiştir. Bu incelemede, moleküllerin en kararlı durumları kullanılmıştır. Molekülün kütle merkezi ile SnSSe tek tabakasının üst Se-bölgesini (NH₃ için S-bölgesi) ayıran mesafe 1.75'ten 5.00 Å olacak şekilde ayarlanarak enerji değerleri hesaplanmıştır (O₂ molekülü 1.75 Å mesafesinde malzemeye bağlandığı için bu mesafe grafikte gösterilmemiştir.). Ayrıca her bir molekül için enerji değerlerinin minimumdan maksimuma döndüğü noktalarda yükseklik değerlerindeki artış miktarları azaltılarak adsorpsiyon yüksekliğinin tam değerine ulaşmaya çalışılmıştır. O₂ molekülünün adsorpsiyon yüksekliği olan 3.20 Å değerine ulaşabilmek için 3.00 Å yüksekliğinden başlayarak 0.50 Å aralıklarla 3.25 yüksekliğine kadar enerji değerlerine bakılmıştır ve en düşük enerji değerine karşılık gelen yükseklik değeri adsorpsiyon yüksekliği olarak belirlenmiştir. SnSSe iki boyutlu malzemesine ait adsorpsiyon enerjisinin adsorpsiyon yüksekliği ile değişimi Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.5 İki boyutlu SnSSe malzemesi için adsorpsiyon enerjisinin adsorpsiyon yüksekliği ile değişimi

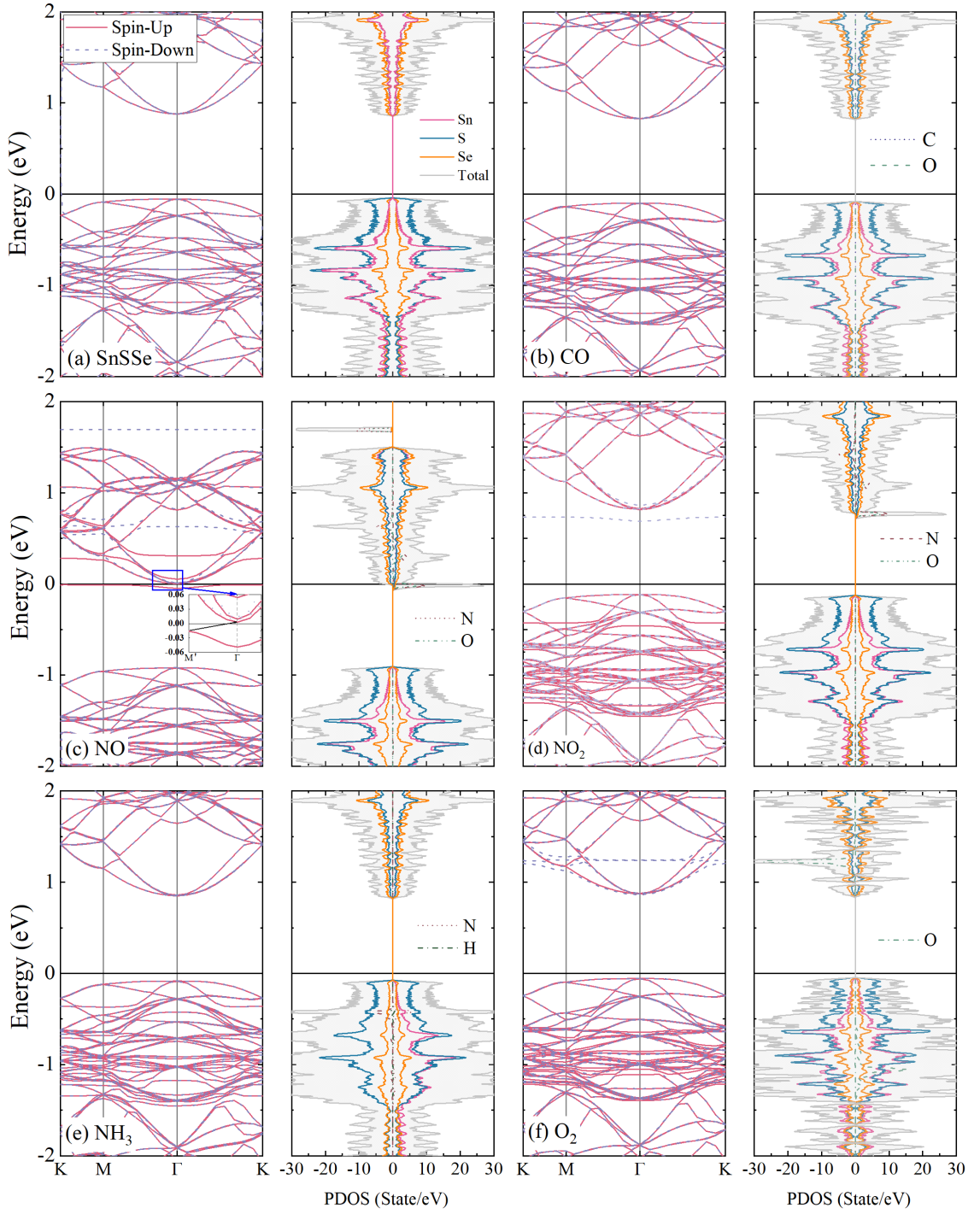
Şekil 4.5'e göre, NO molekülü daha küçük adsorpsiyon mesafesine ve daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahipken CO ve O₂ molekülleri daha büyük adsorpsiyon mesafesine ve daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahiptir. NO₂ ve NH₃ molekülleri de benzer bir duruma sahiptir. Bu durumda adsorpsiyon enerjisi ile elde edilen adsorpsiyon mesafesinin (adsorbe edilen molekül ile malzeme arası mesafe) doğru orantılı olduğunu söylemek mümkündür.

Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5.00 Å olarak ayarlandığında, NO hariç diğer tüm moleküllerin eğrileri aynı asimptotik değere yaklaşmıştır. Bu değer 0 (sıfır) eV olduğu görülmektedir. Tez kapsamında yer alan küçük gaz molekülleri iki boyutlu malzemenin yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlamak mümkündür.

4.1.2 Elektronik bant yapıları

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin her bir molekül için spin-polarize elektronik bant ile kısmi durum yoğunluklarına (PDOS) ait hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda Fermi seviyesi sıfıra ayarlanmıştır ve çıkan sonuçlar Şekil 4.6'da sunulmuştur.

Şekil 4.6'da iki boyutlu malzemenin adsorpsiyon öncesi (pristine) spin-polarize elektronik bant ile durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıklarının elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. CO ve NH₃ molekülleri manyetik moment indüklediği için bu yapıların durum yoğunluklarında spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarında dejenerelikler ortadan kalkmamıştır. Ancak NO, NO₂ ve O₂ molekülleri manyetik moment indüklemiştir. Bu sebeple bu yapılarda spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarında dejenerelikler ortadan kalkmıştır.



Şekil 4.6 Gaz molekülü/SnSSe malzemesinin elektronik bant yapıları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesine adsorbe edilen küçük gaz moleküllerinin durum yoğunlukları incelenmiştir.

Moleküler adsorpsiyon yoluyla manyetik moment indüklenen yapılarda (NO , NO_2 ve O_2) spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumda değildir bundan dolayı bu malzemeler manyetik malzeme gibi davranmaktadır. Öte yandan, CO ve NH_3 molekülleri için spin yukarı ve spin aşağı durumları simetrik bu nedenle Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere bu malzemelerde manyetik moment indüklenmemiştir.

SnSSe malzemesinin O_2 molekülü ile adsorpsiyonu sonucunda durum yoğunlukları Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) SnSSe ile aynıdır. Bu durum, SnSSe 'nin oksijen gazı ile tepkimeye girmediği yani oksitlenmediği anlamına gelmektedir. Önerilen iki boyutlu malzemenin oksitlenmemesi uygulamada oldukça değerlidir.

NO molekülü haricindeki diğer gaz moleküllerinin adsorpsiyonu sonucunda durum yoğunlukları Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile neredeyse aynıdır. Adsorbe edilmemiş SnSSe (pristine) ve adsorbe edilmiş CO , NO , NO_2 , NH_3 ve O_2 gaz molekülleri için enerji bandı aralıkları sırasıyla 0.934, 0.932, 0.012, 0.933, 0.935 ve 0.928 eV'tur. 0.012 eV olan NO dışında diğer moleküllerin adsorbe edilmemiş SnSSe 'ye yakın bir enerji bandı aralığına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda NO molekülü ile iki boyutlu malzemenin diğer moleküllere göre daha fazla etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapısında ciddi değişikliğe sebep olduğu söylenebilir. Bu sonucun, Çizelge 4.2'de yer alan adsorpsiyon enerjileri ve yük geçiş değerleri ile de uyumlu olduğu görülmektedir.

NO molekülü haricindeki moleküller iki boyutlu SnSSe malzemesine adsorbe edilmeden önce olduğu gibi, adsorbe edildikten sonra da Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahip yarı iletken olduğu görülmektedir. NO molekülü ise adsorpsiyon sonrasında indirekt geçişe sahip yarı iletkendir. NO molekülünün yapmış olduğu indirekt geçiş değerlik bandındaki M' (M ile Γ yüksek simetri noktaları arası) yüksek simetri noktasından iletim bandındaki Γ yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası M ile Γ yüksek simetri noktaları arasına karşılık gelirken, iletim bandının minimum noktası Γ yüksek simetri noktasında yer almaktadır. Ayrıca NO molekülünün değerlik bandının maksimum noktası Fermi seviyesine çok yakın bölgede olduğunu ancak Fermi seviyesini kesmediği görülmektedir. Değerlik bandının

maksimum noktası Fermi seviyesine çok yakın bir düzeyde olduğu için NO molekülü adsorbe edilen iki boyutlu SnSSe malzemesinin yarı metal bölgesine çok yakın bir yarı iletkenidir.

4.1.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları

SnSSe iki boyutlu Janus malzemesine adsorbe edilen küçük gaz moleküllerinin yük transfer değerlerini hesaplamak için Bader analizi yapılmıştır. Yük transferinin pozitif ve negatif bir değeri sırasıyla tek tabakadan yük aldığı veya tek tabakaya yük verdiğini göstermektedir. Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.2’de sunulmuştur.

Çizelge 4.2 İki boyutlu SnSSe Janus malzemesine ait Bader analizi sonuçları

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.864	7.152	0	0	10.016	10	-0.016
NO	4.464	6.464	0	0	10.928	11	0.072
NO ₂	4.322	6.366	6.365	0	17.054	17	-0.054
NH ₃	6.145	0.598	0.631	0.609	7.984	8	0.016
O ₂	6.011	6.014	0	0	12.025	12	-0.025

Çizelge 4.2 incelendiğinde NO ve NH₃ moleküllerinin iki boyutlu SnSSe Janus malzemesine elektron verdiği ve diğer moleküllerin Janus malzemesinden elektron aldığı görülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bader analizi sonucu, NO ve NH₃’ün bir elektron alıcısı gibi davrandığını, CO, NO₂ ve O₂’nin ise bir elektron vericisi gibi davrandığı görülmektedir.

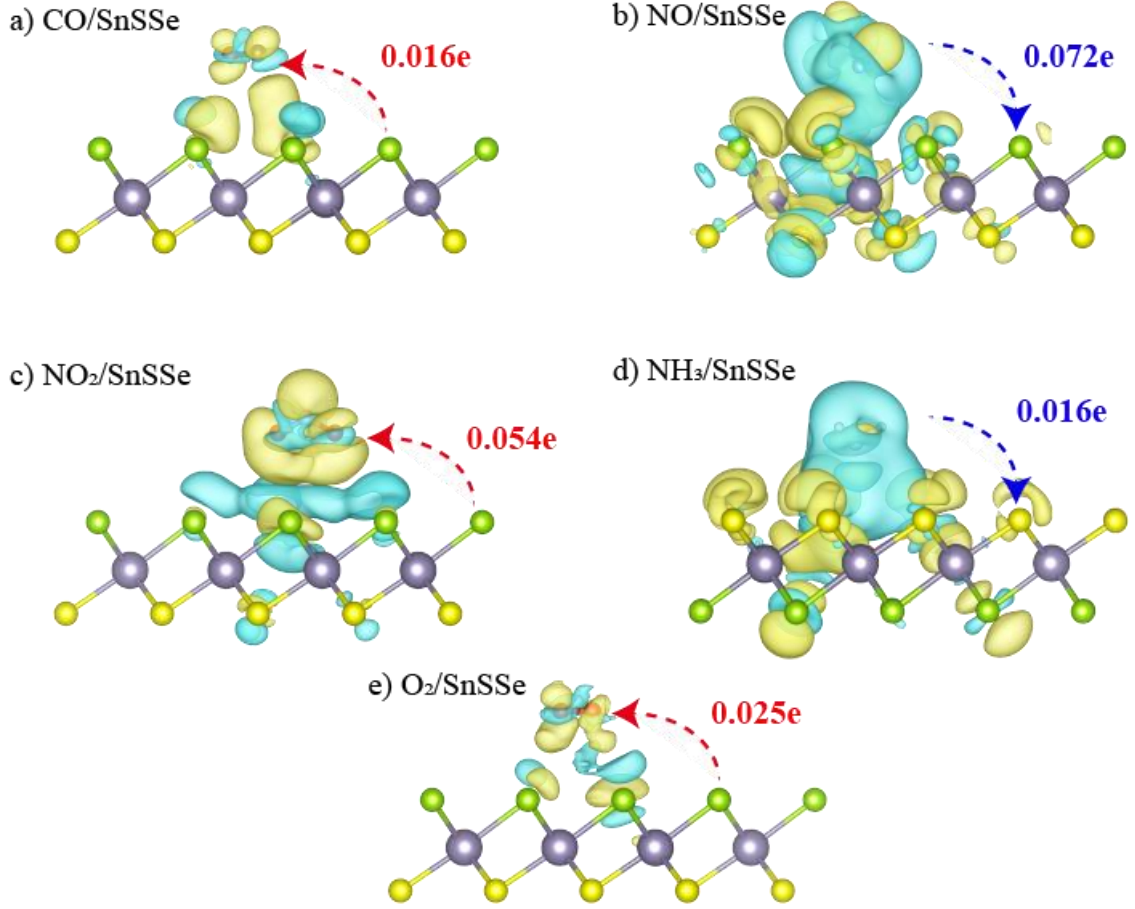
NH₃ dışındaki N bazlı gaz molekülleri için önemli miktarda yük dağılımının yanı sıra moleküller ile SnSSe iki boyutlu malzemesi arasında yük aktarımı gözlemlenmiştir. Bu durumun daha yüksek bir hassasiyet seviyesini gösterdiğini söylemek mümkündür. NH₃

için bu durum şu şekildedir; yük transfer miktarı oldukça düşük olmasına rağmen NH₃ için dikkat çekici bir yük dağılımı vardır.

CO ve O₂ molekülleri ise hem moleküller arasında düşük yük dağılımına hem de düşük yük transferine sahiptir. Bunun sonucu olarak bu iki molekül daha düşük bir duyarlılığa sahip olduğu söylenebilir. Bu nedenle CO ve O₂ moleküllerinin SnSSe üzerindeki adsorpsiyon enerjileri Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere N bazlı moleküllere kıyasla oldukça düşüktür.

Ayrıca SnSSe iki boyutlu Janus malzemesi üzerine adsorbe edilen gaz moleküllerinin adsorpsiyon sistemlerindeki yük transferleri Bader analizi kullanılarak hesaplanmıştır ve sonuçlar bir önceki bölümde paylaşılmıştır. Bu bölümde SnSSe iki boyutlu Janus malzemesi üzerine her bir molekül için yük yoğunluklarına ait hesaplamalar yer almaktadır. Bu hesaplamalara ait görseller Şekil 4.7’de sunulmuştur.

Şekil 4.7’de sarı bölgeler yük birikimini (accumulation), mavi bölgeler ise yük tüketimini (depletion) göstermektedir. Şekil 4.7 ile Çizelge 4.1 birlikte değerlendirildiğinde; CO ve O₂ moleküllerinin yük aktarım katkılarının diğer moleküllere göre daha az olduğu görülmektedir. NO, NO₂ ve NH₃ gibi N bazlı moleküllerin adsorbe edildiği durumlarda polarizasyon daha güçlüdür ve ortaya çıkan etkileşim (adsorpsiyon enerjisi) CO ve O₂ moleküllerinin adsorbe edildiği durumlara göre daha fazladır. Bu durum Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi NO, NO₂ ve NH₃ (-0.223, -0.168 ve -0.156 eV) gaz moleküllerinin CO ve O₂ (-0.84 ve -0.72 eV) gaz moleküllerine göre neden daha yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 4.7 a) CO/SnSSe b) NO/SnSSe c) NO₂/SnSSe d) NH₃/SnSSe e) O₂/SnSSe sistemleri için yük yoğunlukları (Eş yüzey (isosurface) $6 \times 10^{-5} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır.)

Yük transferiyle ilgili olarak hangi atomun ne kadar katkısı olduğunu tespit etmek yapısal analizlerde karşılaşılan zorluklardan biridir. Özellikle karmaşık yapılar veya birden fazla atomun etkileşim içerisinde olduğu durumlarda, elektron veya yük transferinin hangi atomlar arasında gerçekleştiğini ve bu transferde her bir atomun katkısının ne olduğunu kesin olarak belirlemek oldukça zordur. Ancak bütün bu moleküller fiziksel olarak SnSSe iki boyutlu kararlı olan 1T fazı üzerine adsorbe edilmiştir ve ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağlamıştır. Bundan dolayı iki boyutlu SnSSe malzemesinin CO, NH₃, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin tespit edilmesi için yapılacak olan gaz sensörü çalışmaları için umut verici bir aday olmaktadır. Ancak NO molekülü tez kapsamındaki diğer moleküllere kıyasla daha fazla yük aktarımına sahip olduğundan dolayı NO molekülünün tespitinin daha kolay olacağını söylemek mümkündür (Zhou vd., 2015).

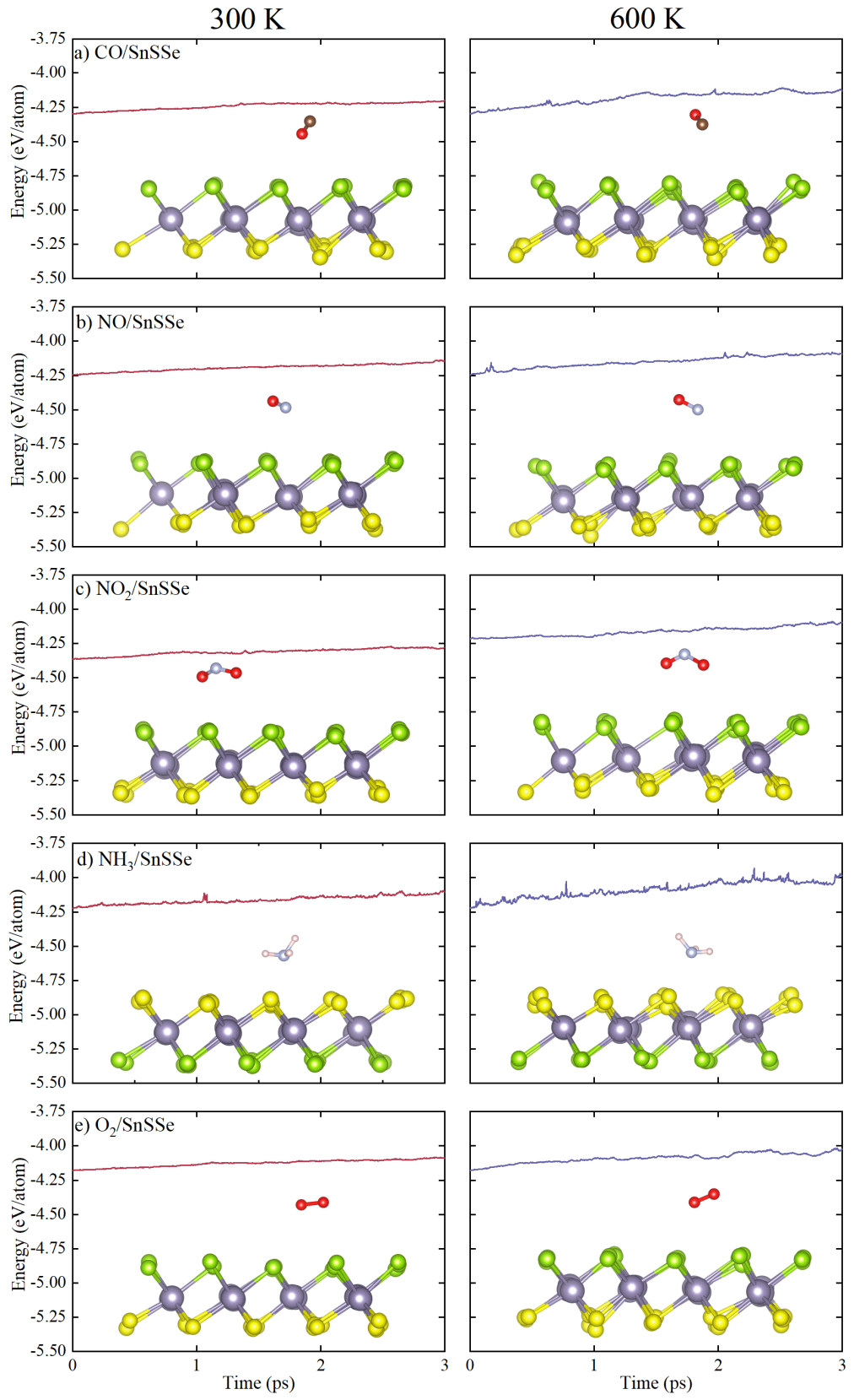
4.1.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları

İki boyutlu SnSSe Janus malzemesi üzerine adsorbe edilen gaz moleküllerinin termal kararlılıkları Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalar, kanonik bir toplulukta Anderson termostadı kullanılarak oda sıcaklığında (300 K) ve ayrıca fabrika bacalarının sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta (600 K) incelenmiştir. Simülasyon süresi toplam 3 ps olup zaman aralıkları 1 ps'dir.

İki boyutlu SnSSe malzemesine adsorbe edilmiş CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ molekülleri için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. Malzemelerin görünüşleri 3 ps sonundaki oluşan son pozisyon dosyasına aittir.

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarda ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki tüm küçük gaz molekülleri için SnSSe yapısında ve gaz moleküllerinde yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir, gaz molekülleri etkileştiği SnSSe iki boyutlu malzemesinden ayrılmamıştır. Bu durum, malzemenin termal kararlılığını doğrulamakla birlikte iki boyutlu SnSSe malzemesinin gaz sensörü olarak kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

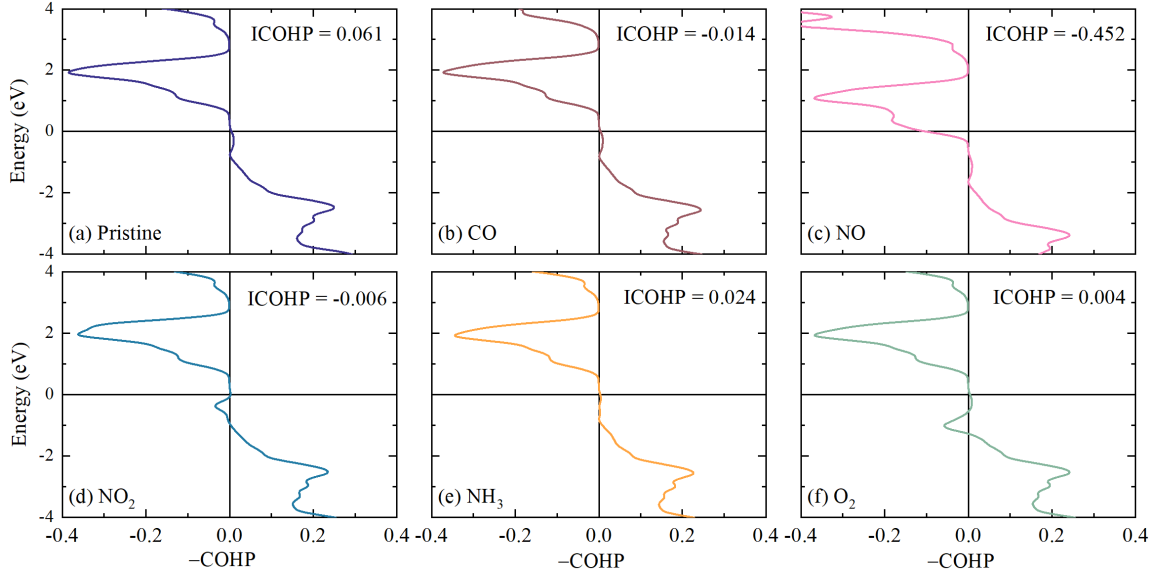
Bununla birlikte 300 K sıcaklığına kıyasla 600 K sıcaklığında enerjide meydana gelen değişimlerin (titreşim yüksekliğinin) büyük olduğu görülmektedir. Meydana gelen bu değişimler NH₃ molekülünde daha net görülmektedir.



Şekil 4.8 AIMD simülasyon sonucunda yapıların toplam enerjisindeki değişimleri ve son anlık görüntülerin 300 K ve 600 K sıcaklığındaki yandan görünüşleri

4.1.5 COHP sonuçları

SnSSe, CO/SnSSe, NO/SnSSe, NO₂/SnSSe, NH₃/SnSSe ve O₂/SnSSe sistemlerine ait COHP sonuçları Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 a) CO/SnSSe b) NO/SnSSe c) NO₂/SnSSe d) NH₃/SnSSe e) O₂/SnSSe sistemlerinin COHP analizi sonuçları

İki boyutlu SnSSe malzemesi küçük gaz molekülleriyle van der Waals (vdW) etkileşimiyle bir arada tutulduğunda, COHP (Kohesif Potansiyel Kuvveti) adsorpsiyon eğrilerinde belirsiz değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişimler, Şekil 4.9’da gözlemlenmiştir.

Öte yandan, NO/SnSSe için bu durum biraz farklıdır. NO/SnSSe yapısı, antibağ durumlarını Fermi seviyesine doğru kaydırır. Bu, NO molekülünün elektronik yapısının özelliklerini etkiler ve bağlanma davranışını değiştirir. Şekil 4.6 (c)’de NO molekülün bant yapısının diğer moleküllere ve malzemenin adsorpsiyon öncesine kıyasla, bant aralığı enerji değerlerinde ve bant geçişinde farklılaştığı görülmüştür. Antibağ durumlarını Fermi seviyesine doğru kaymasının NO molekülündeki bu farklılaşmayla, NO molekülünün yüksek yük aktarım yeteneğiyle ve en düşük bağlanma enerjisiyle uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Bu da, NO molekülünün çeşitli kimyasal reaksiyonlarda önemli bir rol oynamasını sağlayabilir.

4.2 İki Boyutlu Janus Grup-III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) Malzemesi Çalışmaları

İki boyutlu Grup-III kalkojenit bileşikleri, elektronik, termoelektrik ve fotoelektrik cihazlar, fotokatalizörler ve kimyasal sensörlerdeki geniş uygulama yelpazesi potansiyelleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte alüminyum bazlı kalkojenitler indiyum ve galyum bazlı kalkojenit bileşiklerine kıyasla kapsamlı bir şekilde çalışılmamıştır. Çeşitli kimyasal bileşimlere sahip alüminyum bazlı kalkojenitler son zamanlarda esas olarak teorik yaklaşımlarla ilgilenmektedir (Kumar ve Jung 2022). Yapılan bu hesaplamalı çalışmalar ile bu malzemelerin özelliklerini anlamak optoelektronik ve fotokatalitik uygulamalarda umut verici potansiyel malzemeler elde etmeye imkân sunmaktadır (Vu ve Hieu 2021).

Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) iki boyutlu Janus Grup-III için küçük toksik gaz moleküllerinden karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen gazı (O₂) adsorbe edilmiştir.

Al₂XY iki boyutlu Janus Grup-III için küçük toksik gaz moleküller karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen gazı (O₂) adsorbe edilerek adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon yükseklikleri hesaplanmıştır. Ayrıca, spin polarize elektronik bant, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi hesaplamaları yapılmıştır. Son olarak, adsorbe edilmiş yapıların geri kazanım süreleri, geçiş durumu teorisi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu işlemlere ait elde edilen parametreler Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te sunulmuştur. Hesaplamalarda 4 × 4 süper hücre kullanılmıştır.

Çizelge 4.3 İki Boyutlu Janus Al₂SeTe'ye küçük gaz molekülleri adsorpsiyonu için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristine: 1.526 eV
CO	T	Te	3.15	-0.086	0.00	-0.020	0.028	1.525 (Γ – Γ)
NO	T	Te	2.60	-0.111	1.00	-0.035	0.073	0.227 (Γ – Γ)
NO ₂	B	Te	2.55	-0.277	0.93	-0.191	44.87	0.217 (Γ – Γ)
NH ₃	B	Te	2.60	-0.165	0.00	0.004	0.590	1.533 (Γ – Γ)
O ₂	H	Te	3.15	-0.083	2.00	-0.070	0.025	0.458 (Γ – Γ)

Çizelge 4.3 incelendiğinde tüm moleküllerin Te yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda Al₂SeTe iki boyutlu malzemesinde Te yüzeyinin yüzey seçiciliğinin Se yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılır. Adsorpsiyon enerjileri -0.083 ile -0.277 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.55 ile 3.15 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir.

Hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür. Ayrıca Bader analizi sonucunda NH₃ molekülü haricinde diğer moleküller iki boyutlu Al₂SeTe malzemesinden yük alırken NH₃ molekülü iki boyutlu malzemesine yük vermiştir. CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken diğer moleküller manyetik moment indüklemiştir.

Tez kapsamında incelenen iki boyutlu Al₂SeTe malzemesine adsorbe edilen moleküllerin adsorpsiyon işlemi sonrasında “Γ” noktasında direkt geçişe sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4 İki Boyutlu Janus Al₂SSe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ) bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristene: 2.071 eV
CO	H	Se	3.20	-0.077	0.00	-0.017	0.020	2.048 (Γ - Γ)
NO	T	Se	2.85	-0.086	1.00	-0.014	0.028	0.229 (Γ - Γ)
NO ₂	B	Se	2.60	-0.174	1.00	-0.075	0.836	0.858 (Γ - Γ)
NH ₃	T	Se	2.70	-0.135	0.00	0.009	0.185	2.022 (Γ - Γ)
O ₂	H	Se	3.15	-0.070	2.00	-0.028	0.015	1.279 (Γ - Γ)

Çizelge 4.4 incelendiğinde hesaplamalarda kullanılan tüm moleküllerin Se yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda iki boyutlu Al₂SSe malzemesinde Se yüzeyinin yüzey seçiciliğinin S yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılr.

Adsorpsiyon enerjileri -0.070 ile -0.174 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.50 ile 3.15 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir.

Adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür. İki boyutlu Al₂SSe Janus malzemesi ile molekül arasındaki yük transfer değerinin fazla olması geri kazanım süresinin artmasına ve adsorpsiyon enerjsinin büyüklük olarak fazla olmasına neden olmaktadır.

Tez kapsamında incelenen iki boyutlu Al₂SSe malzemesine adsorbe edilen moleküllerin adsorpsiyon işlemi sonrasında “T” noktasında direkt geçişe sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5 İki boyutlu Janus Al₂STe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ) bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristene: 1.034 eV
CO	H	Te	2.95	-0.089	0.00	-0.025	0.041	1.023 (Γ – Γ)
NO	T	Te	2.75	-0.102	1.00	-0.045	0.079	0.223 (M' - Γ)
NO ₂	B	Te	2.50	-0.286	0.78	-0.284	362.1	0.056 (Γ – Γ)
NH ₃	T	Te	2.60	-0.163	0.00	0.028	0.417	1.028 (Γ – Γ)
O ₂	T	Te	3.10	-0.084	1.94	-0.086	0.020	0.101 (Γ – Γ)

Çizelge 4.5 incelendiğinde tüm moleküllerin Te yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda Al₂STe iki boyutlu malzemesinde Te yüzeyinin yüzey seçiciliğinin S yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılır. Adsorpsiyon enerjileri -0.077 ile -0.331 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.50 ile 3.10 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir.

Adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür.

Tez kapsamındaki NO haricindeki tüm moleküllerin “Γ” noktasında direkt geçişe; NO gaz molekülünün ise değerlik bandının maksimum noktasının “M” ile “T” noktalarının arasında (M') olduğu ve indirekt bir geçişe sahip olduğu görülmüştür.

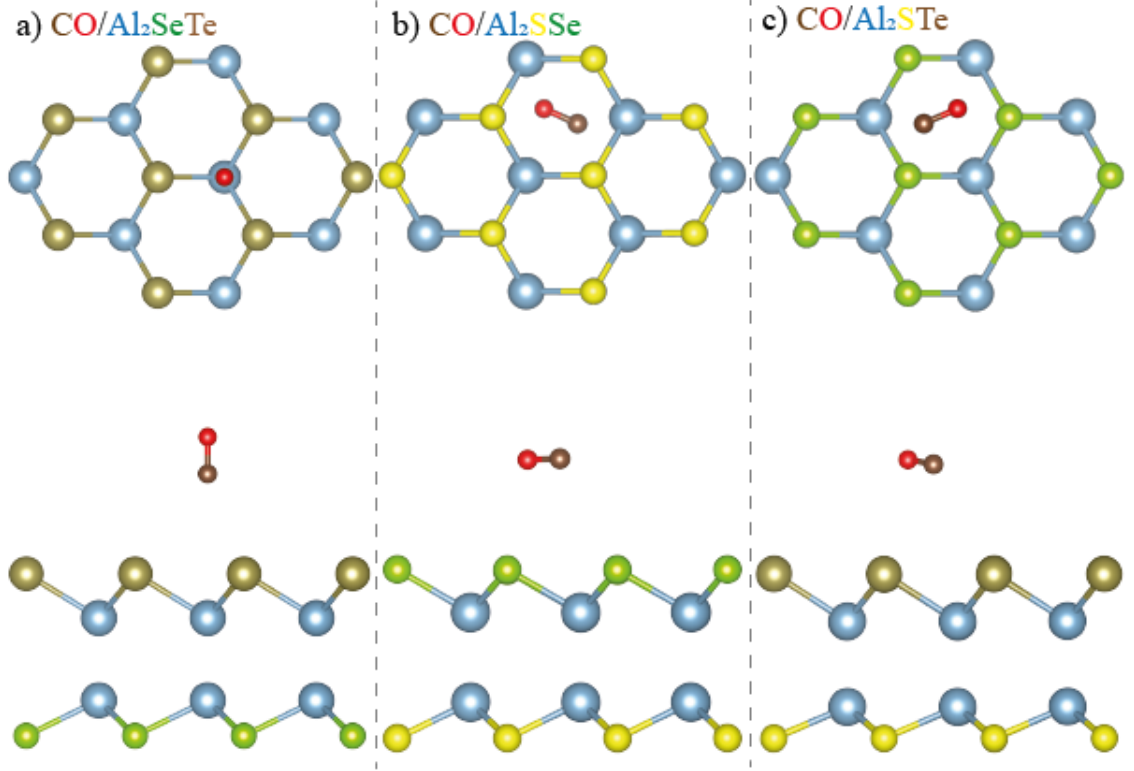
Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 incelendiğinde, NO₂ molekülünün tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelerde en büyük adsorpsiyon enerjisine ve yük transferine; O₂ molekülünün ise en küçük adsorpsiyon enerjisine ve yük transferine sahip olduğu

gözlemlenmiştir. Bader analizi sonucunda NH₃ molekülü haricinde diğer moleküllerin tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu malzemelerinden yük alırken, NH₃ molekülünün bu iki boyutlu malzemelere yük verdiği gözlemlenmiştir. CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken diğer moleküller manyetik alan indüklemiştir. Manyetik alan indüklemeyen moleküllerin (CO ve NH₃) bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki (pristine durumundaki) bant aralığı enerji değerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinde bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki bant aralığı enerji değerine göre önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Bu değişimin en yüksek değeri NO₂ molekülü için gözlemlenmiş olup bu durumun NO₂ molekülünün en düşük adsorpsiyon enerjisi ile en yüksek yük transfer değeri ve geri kazanma süresine sahip olmasına neden olduğu söylenebilir.

4.2.1 İki boyutlu Janus grup-III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin kararlı durumları

Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe iki boyutlu Janus malzemelere küçük toksik gaz moleküllerinden CO, NH₃, NO, NO₂ ve O₂ farklı konfigürasyonlarda adsorbe edilmiştir. İki farklı yüze sahip olan bu iki boyutlu malzemeler üzerine adsorbe edilen bu gaz moleküllerinden en kararlı durumlarının belirlenmesi için hesaplamalarda çok çeşitli adsorpsiyon konfigürasyonları araştırılmış ve uygun adsorpsiyon konfigürasyonları her bir taraf için bağımsız olarak uygulanmıştır.

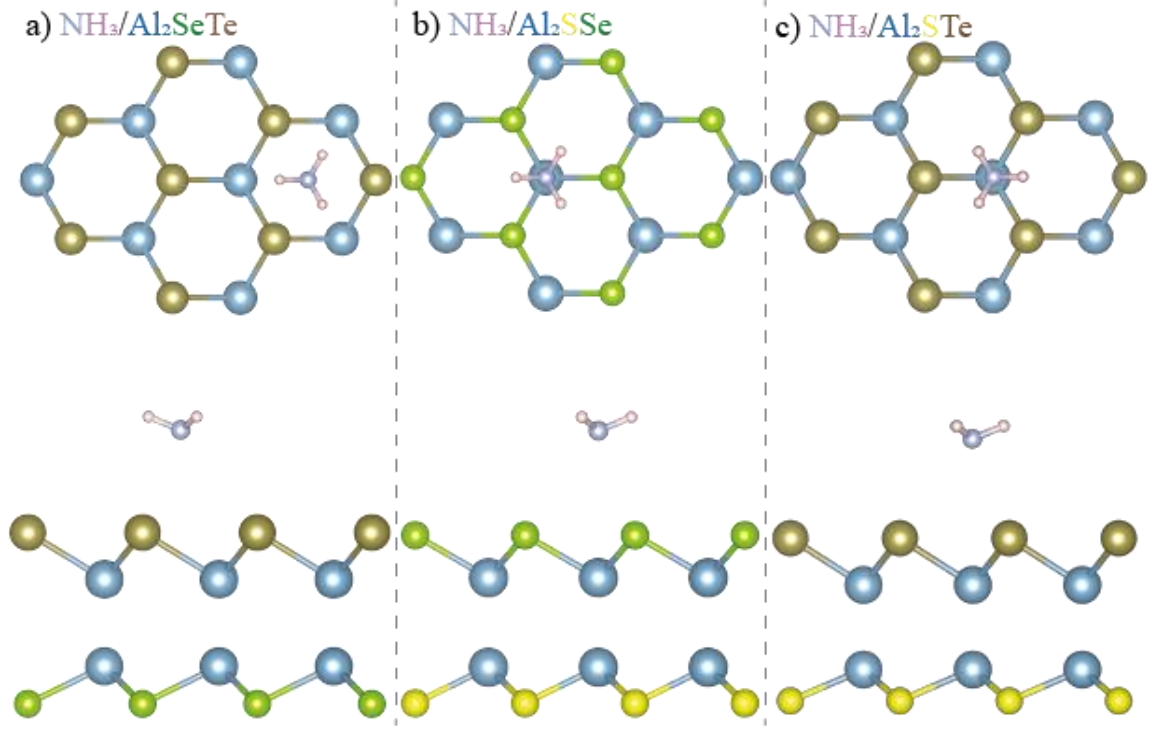
Bu bölümde adsorpsiyon malzemelerinin her bir molekül için ayrı ayrı kararlı halleri sırası ile verilecektir. Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri CO molekülü için Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10 CO molekülünün iki boyutlu a) Al_2SeTe b) Al_2SSe c) Al_2STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi CO atomu Al_2SeTe malzemesinde Al atomunun üzerinde (top) en kararlı durumda iken Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerinde ise altıgenin ortasında (hole) en kararlı durumda olmuştur. CO molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde CO molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı CO molekülü için yüzey seçiciliğini $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca Al_2SeTe iki boyutlu malzemesinde C atomu malzemeye daha yakın konumda iken O atomu daha uzak konumdadır. Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerinde ise C ve O atomları malzemelere neredeyse eşit uzaklıktadır.

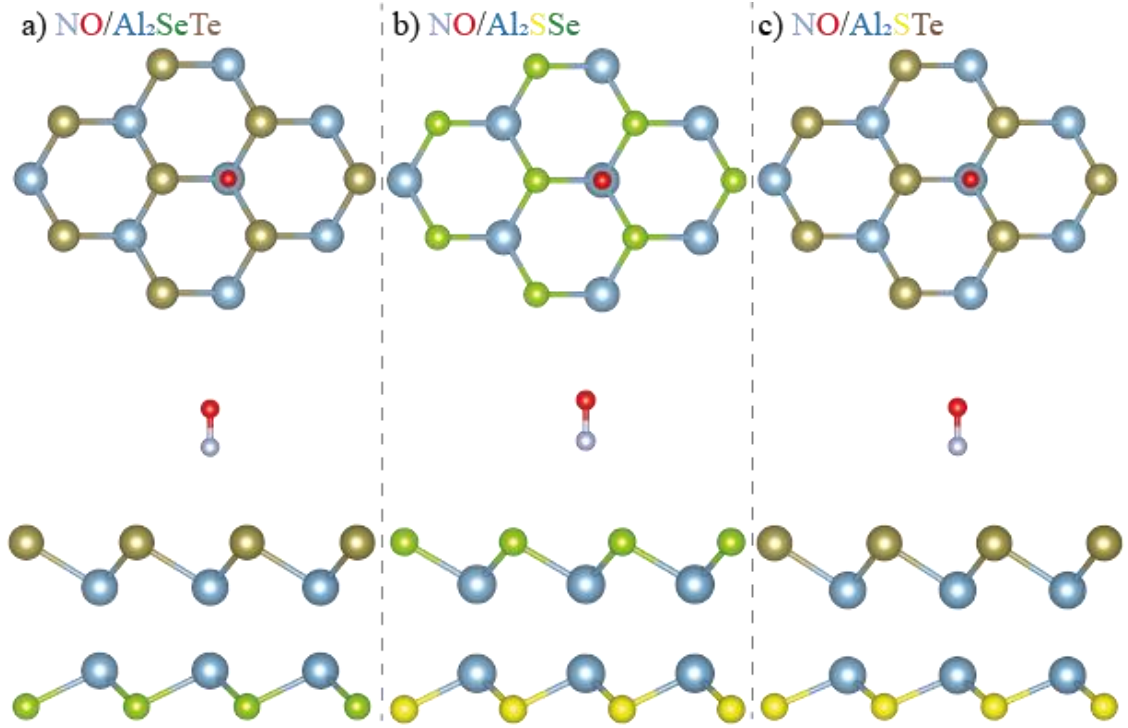
Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri NH_3 molekülü için Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 NH₃ molekülünün iki boyutlu a) Al₂SeTe b) Al₂SSe c) Al₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi NH₃ atomu Al₂SeTe malzemesinde altıgenin ortasında (hole) en kararlı durumda iken, Al₂SSe ve Al₂STe malzemelerinde ise Al atomunun üzerinde en kararlı durumda olmuştur. NH₃ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahiptir. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde NH₃ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı; NH₃ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için N atomu malzemeye daha yakın konumda iken H atomu daha uzak konumda yer almıştır.

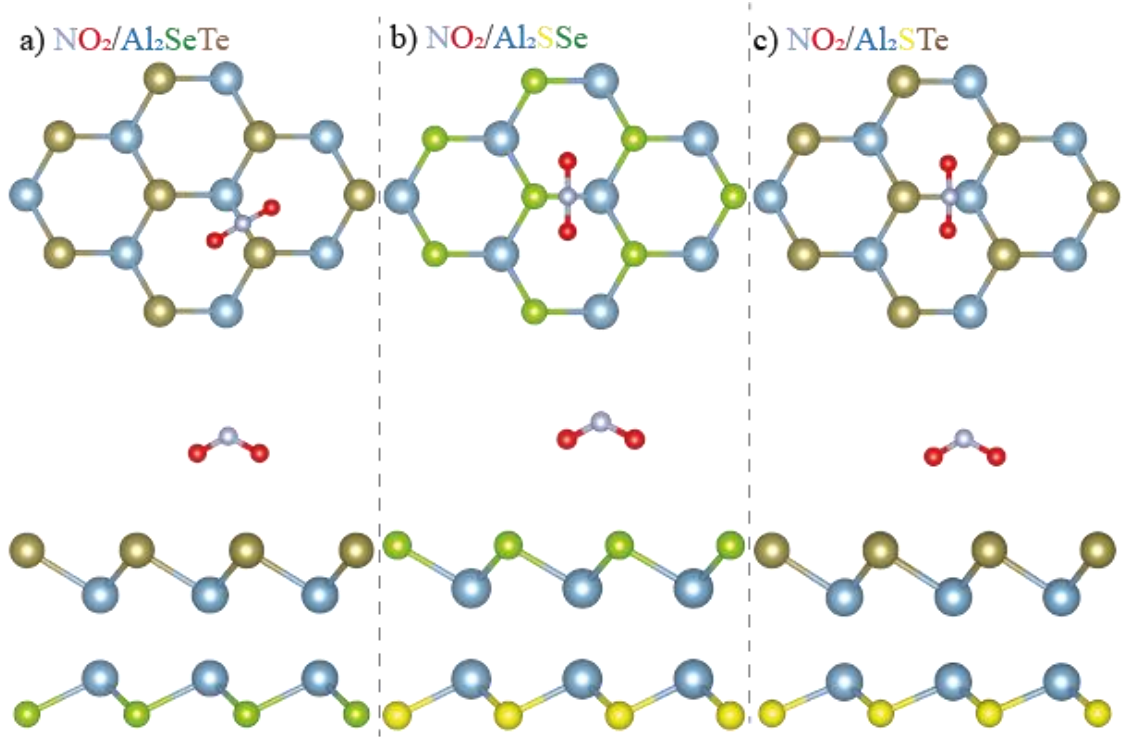
Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri NO molekülü için Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 NO molekülünün iki boyutlu a) Al_2SeTe b) Al_2SSe c) Al_2STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.12'e göre NO molekülü her üç durumda da Al atomunun üzerinde iken en kararlı durumda olmuştur. NO molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde NO molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO molekülü için yüzey seçiciliğini $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için N atomu malzemeye daha yakın konumda iken O atomu daha uzak konumda yer almıştır.

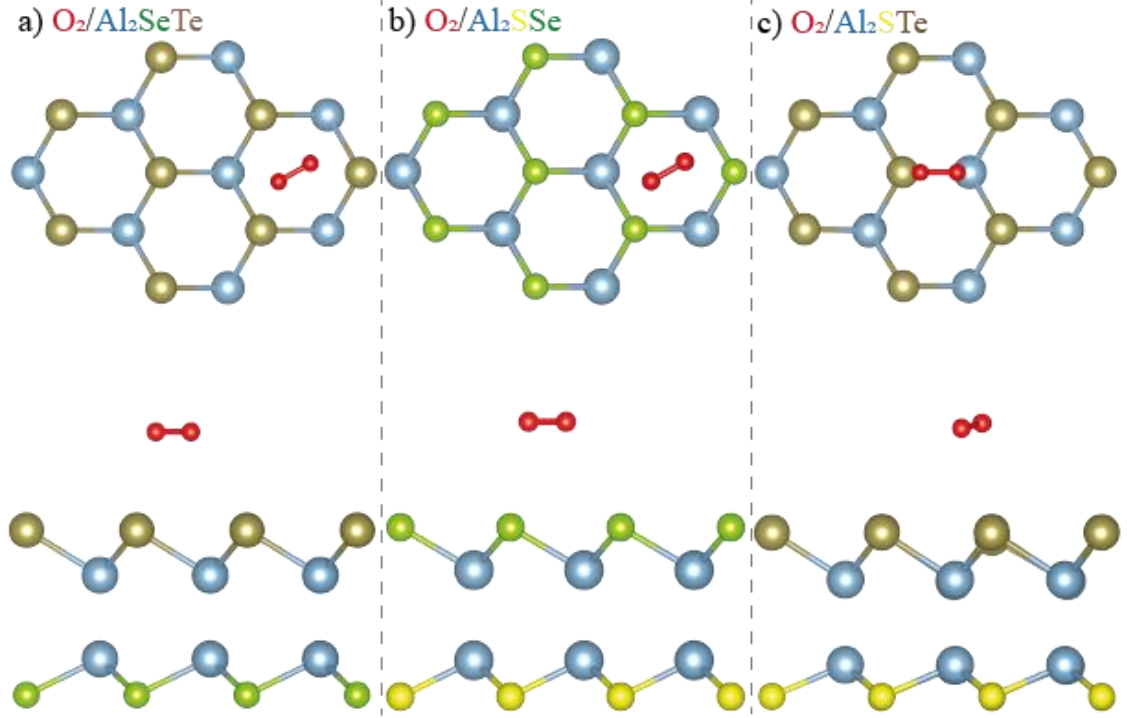
Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri NO_2 molekülü için Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13 NO₂ molekülünün iki boyutlu a) Al₂SeTe b) Al₂SSe c) Al₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.13'e göre NO₂ molekülü her üç durumda da Al atomu ile Te ve Se atomları arasındaki bağ üzerinde (B bölgesi) ve bağa dik olacak şekilde üzerinde iken en kararlı durumdadır. Al₂STe malzemesinde optimizasyon işlemi sonrasında, NO₂ molekülünün Al atomuna doğru yaklaştığı görülmüştür. NO₂ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde; Se yüzeyi üzerinde NO₂ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO₂ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için O atomu malzemeye daha yakın konumda iken N atomu daha uzak konumda yer almıştır.

Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri O₂ molekülü için Şekil 4.14'te verilmiştir.



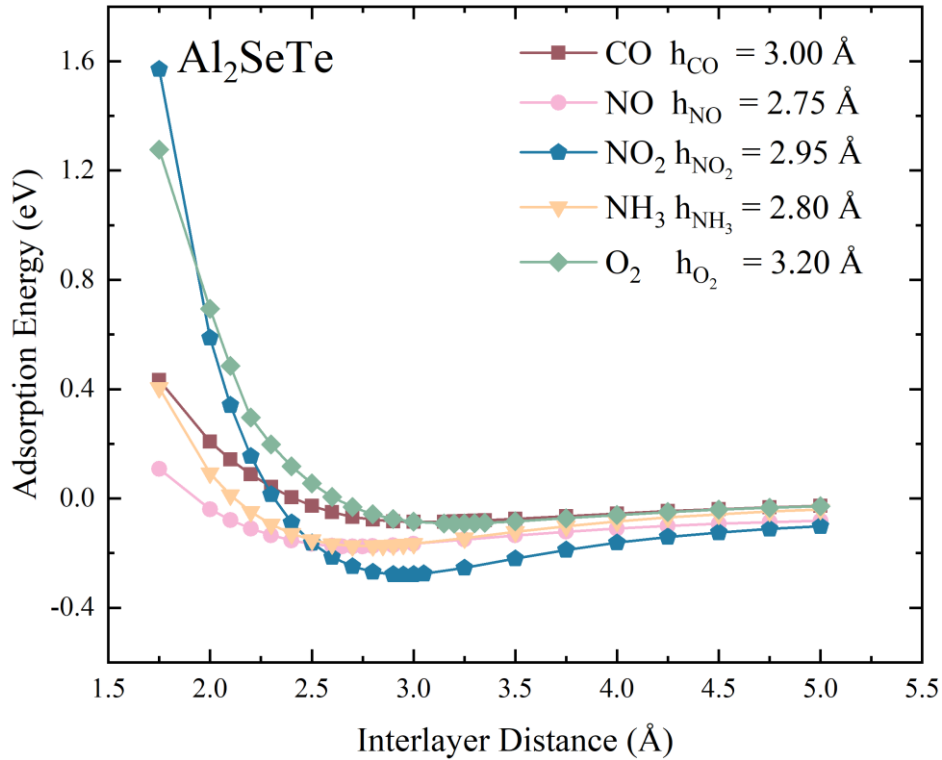
Şekil 4.14 O₂ molekülünün iki boyutlu a) Al₂SeTe b) Al₂SSe c) Al₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.14'e göre O₂ molekülü Al₂SeTe ve Al₂SSe malzemelerinde altıgenin ortasında (hole) en kararlı durumda iken Al₂STe malzemesinde ise Al ve Te atomlarının arasındaki bağı paralel iken en kararlı durumda olmuştur. O₂ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde O₂ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO₂ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için O atomları malzemeye neredeyse eşit uzaklıkta konumlanmıştır.

Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe iki boyutlu Janus malzemeleri ile moleküller arasındaki etkileşimi daha iyi anlamak için küçük gaz moleküllerinin her biri molekülün malzemeye göre uzaklığı değiştirilerek adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda moleküllerin en kararlı durumları kullanılmıştır. Moleküllerin kütle merkezi ile tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu malzemelerin üst bölgesini ayıran mesafe 1.75' ten 5.00 Å olacak şekilde ayarlanarak enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca her bir

molekül için adsorpsiyon enerjilerinin minimumdan maksimuma döndüğü noktalarda yükseklik değerlerindeki artış miktarları azaltılarak adsorpsiyon yüksekliğinin tam değerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Örneğin Al_2SeTe iki boyutlu malzemesi için O_2 molekülünün adsorpsiyon yüksekliği olan 3.15 \AA değerine ulaşabilmek için 3.00 \AA yüksekliğinden başlayarak 0.05 \AA 'luk aralıklarla enerji değerleri hesaplanmıştır ve en düşük enerji değerine karşılık gelen yükseklik değeri adsorpsiyon yüksekliği olarak belirlenmiştir.

Al_2SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir.



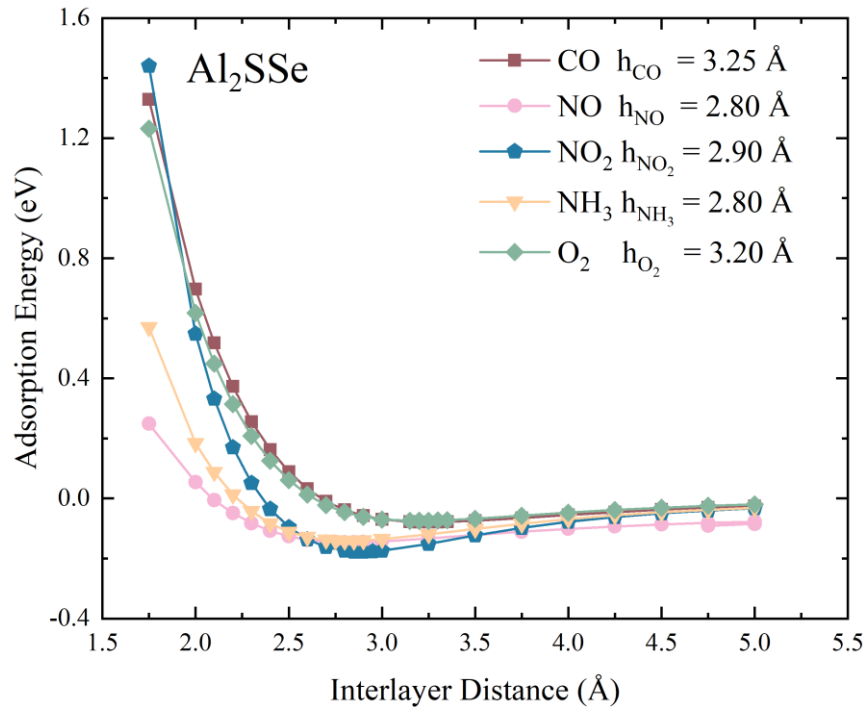
Şekil 4.15 Al_2SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi

Şekil 4.15'e göre, NO molekülü en küçük adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir. NO_2 molekülü, NO molekülü haricindeki diğer moleküllere kıyasla daha küçük adsorpsiyon mesafesine ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine iken CO ve O_2 moleküllerinin daha

büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. NH_3 molekülünde de benzer bir durum söz konudur.

Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5.00 \AA olarak ayarlandığında tüm moleküllerin eğrileri asimptotik değere yaklaşmıştır. Bu değer 0 (sıfır) eV olduğu görülmektedir. Ancak NO_2 ve NH_3 moleküllerindeki asimptotik değere yaklaşma daha yavaştır. Molekülleri iki boyutlu malzemenin yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlanabilir.

Al_2SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir.



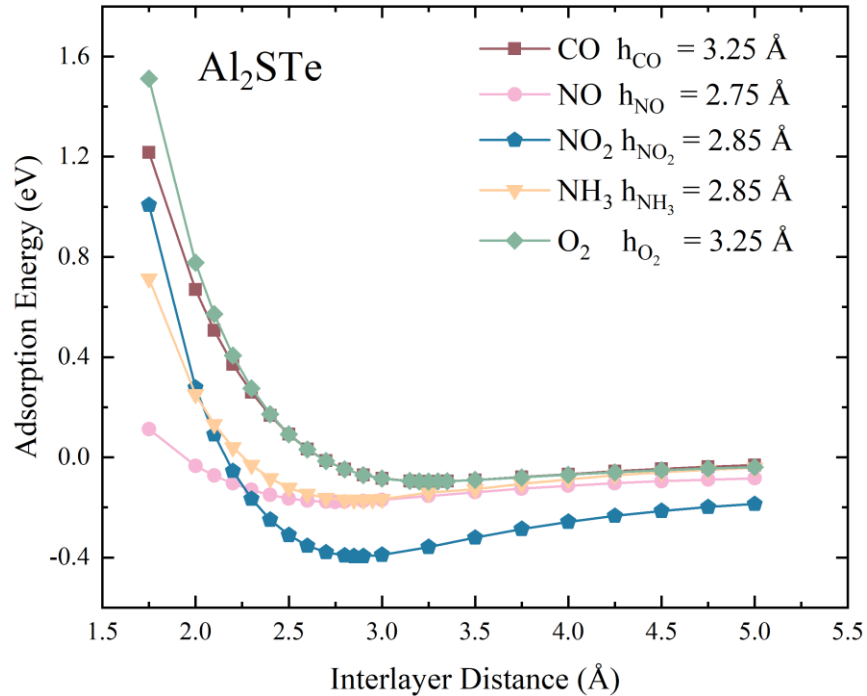
Şekil 4.16 Al_2SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi

Şekil 4.16'ya göre, NO molekülü en küçük adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir. NO_2 molekülü, NO molekülü haricindeki diğer moleküllere kıyasla daha küçük adsorpsiyon

mesafesine ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu, bunun aksine CO ve O₂ moleküllerinin daha büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. NO ve NH₃ moleküllerinin de benzer bir durumda olduğunu söylemek mümkündür.

Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5.00 Å olarak ayarlandığında tüm moleküllerde grafikte yer alan eğriler asimptotik değere yaklaşmıştır. Bu değer 0 eV olduğu görülmektedir. Ancak NO molekülünün asimptotik değere yaklaşması daha yavaştır. Molekülleri iki boyutlu malzemedan yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlanabilir.

Al₂STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Al₂STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi

Şekil 4.17'ye göre, NO molekülü en küçük adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir. NO₂ molekülü, NO molekülü haricindeki diğer moleküllere kıyasla daha küçük adsorpsiyon mesafesine ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu, bunun aksine CO ve O₂ moleküllerinin daha büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. NH₃ molekülü için de benzer bir durumda olduğunu söylemek mümkündür.

Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5.00 Å olarak ayarlandığında tüm moleküllerde grafikte yer alan eğriler asimptotik değere yaklaşmıştır. İki boyutlu Al₂SeTe ve Al₂SSe malzemelerinde olduğu gibi bu değer 0 eV olduğu görülmektedir. Ancak NO₂ molekülünün asimptotik değere yaklaşması daha yavaştır. Molekülleri iki boyutlu malzemedan yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlanabilir.

İki boyutlu Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe Janus malzemelerine tez kapsamındaki moleküller yeterince yaklaştırıldığında (1.75, 2.00 Å gibi) adsorpsiyon enerjisinin pozitif değer aldığı gözlemlenmiştir. Bu durumda malzemeye yakın mesafede moleküllerin tutunabilmesi için dışarıdan bir enerji verilmesi gerekmektedir. Bu türdeki fiziksel reaksiyonlar ekzotermik olup reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi (dışarıdan enerji verilmeden) mümkün değildir.

4.2.2 İki boyutlu Janus Grup-III Al₂XY malzemesinin elektronik bant yapıları

Bu bölümde Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe iki boyutlu Janus malzemelerinin ve her bir molekül için spin-polarize elektronik bant ile durum yoğunlukları hesaplamaları yapılarak sonuçları paylaşılmıştır.

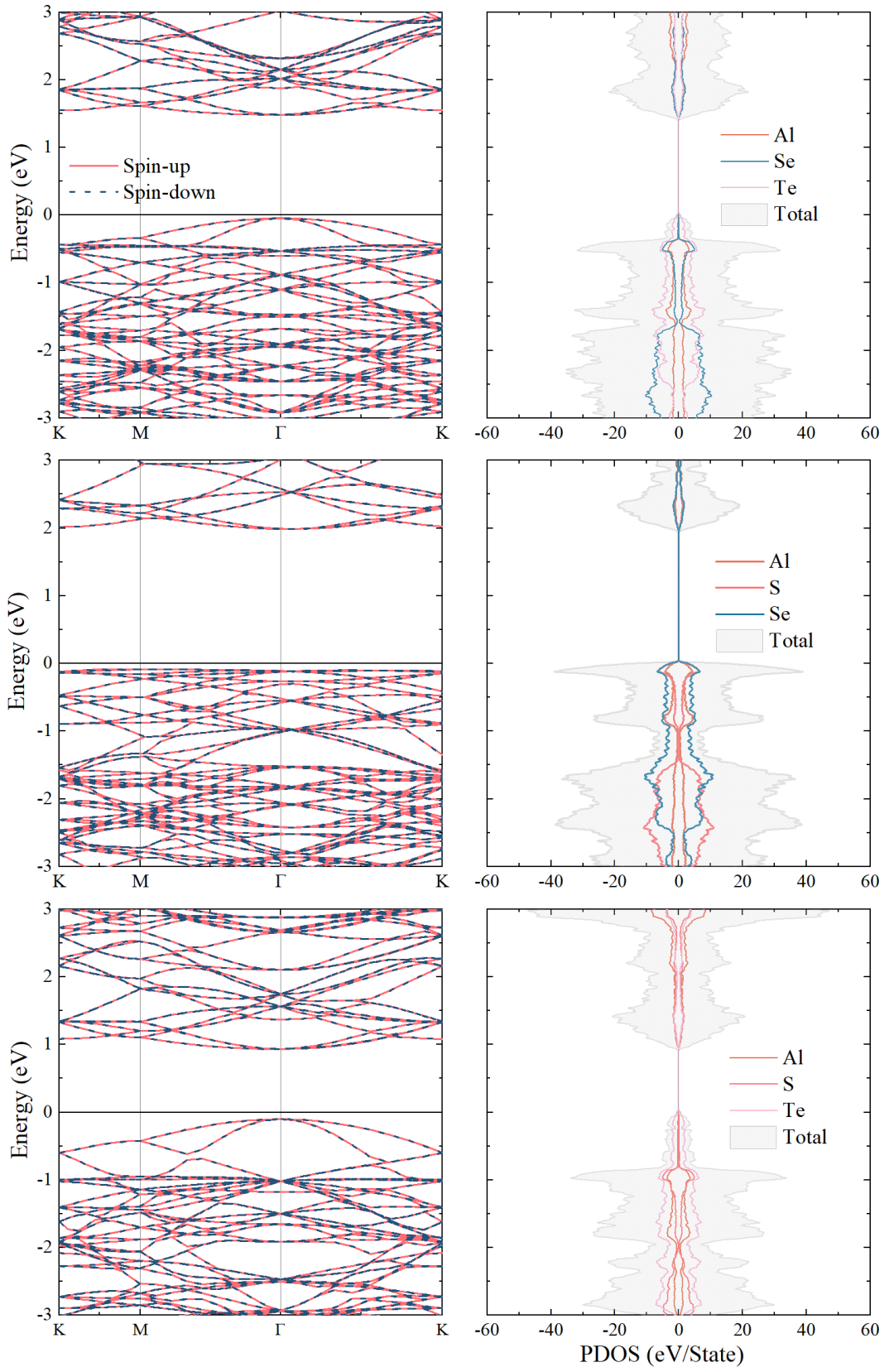
Şekil 4.18'de iki boyutlu Janus malzemelerinin adsorpsiyon öncesi (pristine) spin-polarize elektronik bant ile durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı

iki boyutlu Janus malzemelerinin bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

Al_2SeTe ve Al_2STe malzemeleri Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahip iken, Al_2SSe malzemesi indirekt bir geçişe sahiptir. Bu geçiş değerlik bandındaki M yüksek simetri noktasından iletim bandındaki Γ' (Γ ile K yüksek simetri noktaları arası) yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası M yüksek simetri noktasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası Γ ile K yüksek simetri noktaları arasında yer almaktadır.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerin bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.526 eV, 2.071 eV ve 1.034 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. Bu sonuçların literatürdeki yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür (Nguyen vd. 2021, Khosa vd. 2021).

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelerde spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te yer alan toplam dipol moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.18 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemelerinin elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

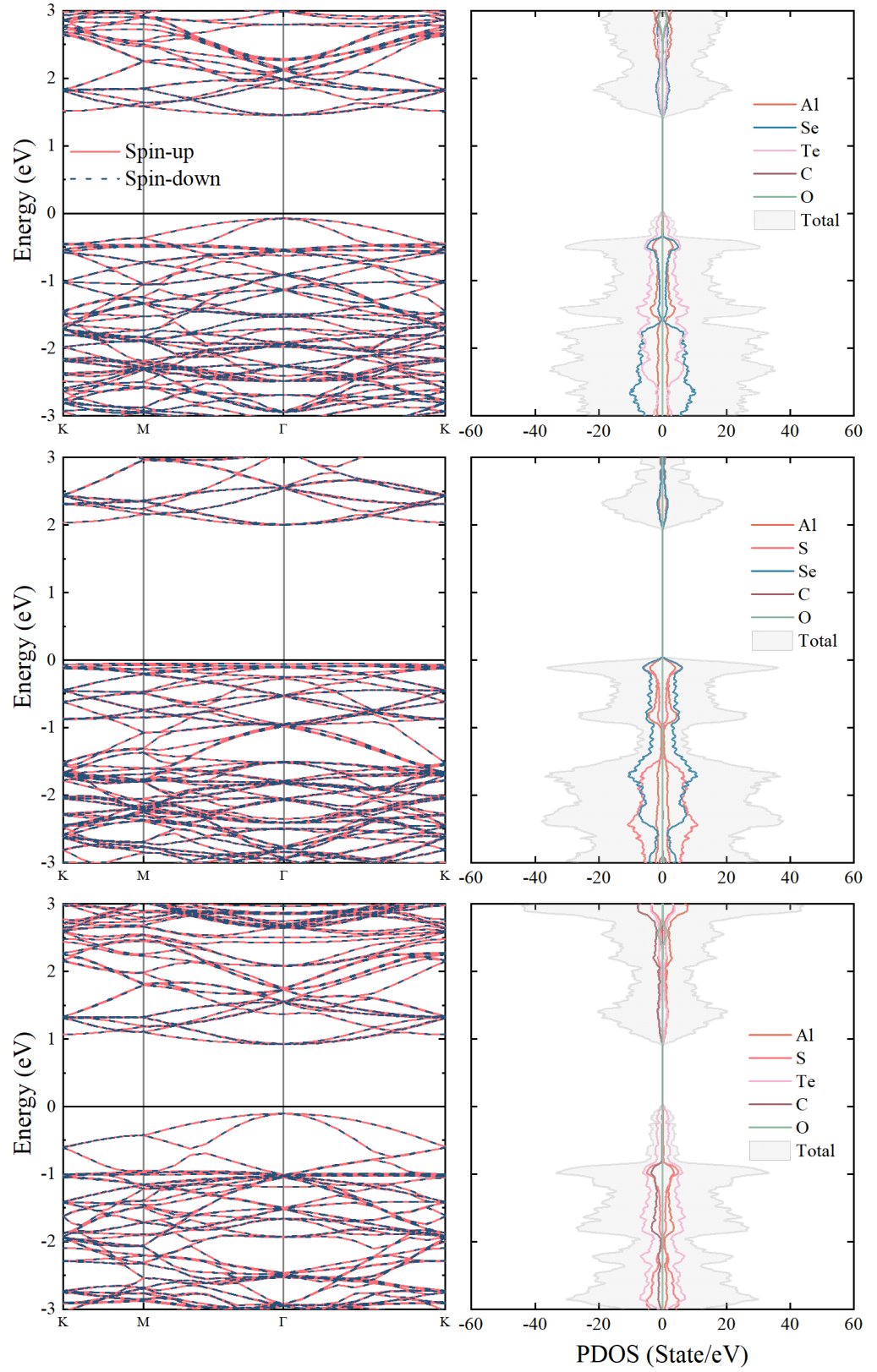
Şekil 4.19'da iki boyutlu malzemelerin üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün adsorpsiyonu sonucunda durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile neredeyse aynıdır. Bu durumda CO molekülü ile malzemelerin yeterince etkileşime girmediği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olmadığı söylenebilir.

Al_2SeTe ve Al_2STe malzemelerinde, CO molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi CO molekülü adsorbe edildikten sonra da Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahiptir. Al_2SSe malzemesinde adsorpsiyon sonrasında da indirekt bir geçişe sahiptir. Ancak bu indirekt geçiş adsorpsiyon öncesine göre farklılık göstermektedir. Değerlik bandındaki M' (M ile Γ yüksek simetri noktaları arası) yüksek simetri noktasından iletim bandındaki Γ yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası M ile Γ yüksek simetri noktaları arasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası Γ yüksek simetri noktasında yer almaktadır.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerine CO molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.525 eV, 2.048 eV ve 1.023 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelere CO molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 ile uyumludur.



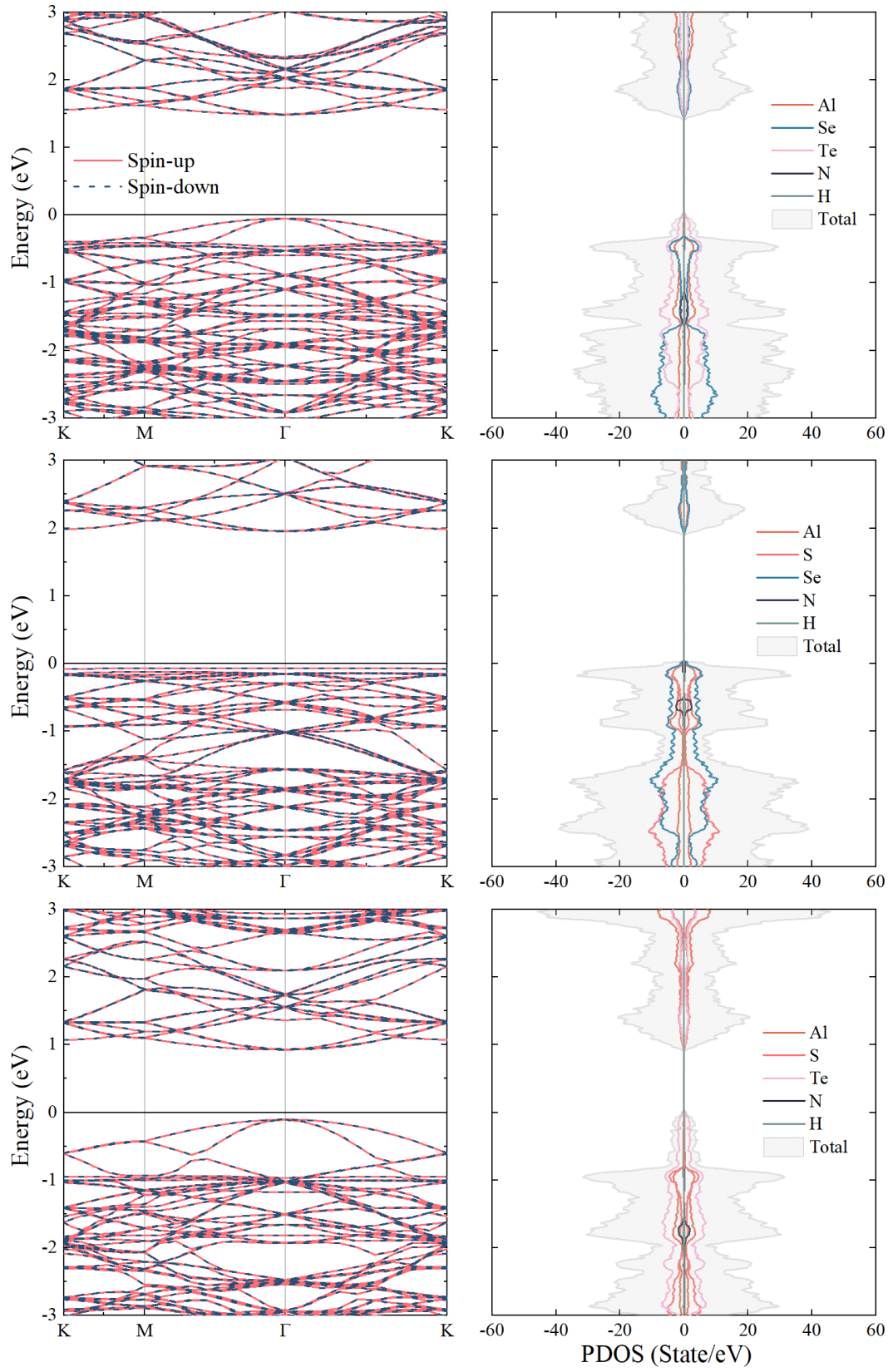
Şekil 4.19 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

Şekil 4.20’de iki boyutlu malzemelerin üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıklarının elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile neredeyse aynıdır. Bu durumda NH_3 molekülü ile malzemelerin yeterince etkileşime girmediği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olmadığı söylenebilir.

Al_2SeTe ve Al_2STe malzemelerinde, NH_3 molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra da Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahiptir. Al_2SSe malzemesinde adsorpsiyon sonrasında da indirekt bir geçişe sahiptir. Ancak bu indirekt geçiş adsorpsiyon öncesine göre farklılık göstermektedir. Değerlik bandındaki M' (M ile Γ yüksek simetri noktaları arası) yüksek simetri noktasından iletim bandındaki Γ yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası M ile Γ yüksek simetri noktaları arasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası Γ yüksek simetri noktasında yer almaktadır. Elektronik bantların hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerine NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.533 eV, 2.022 eV ve 1.028 eV olduğu ve malzemelerin yarıiletken gibi davrandığı görülmüştür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelere NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra CO molekülünde olduğu gibi spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 ile uyumludur.



Şekil 4.20 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

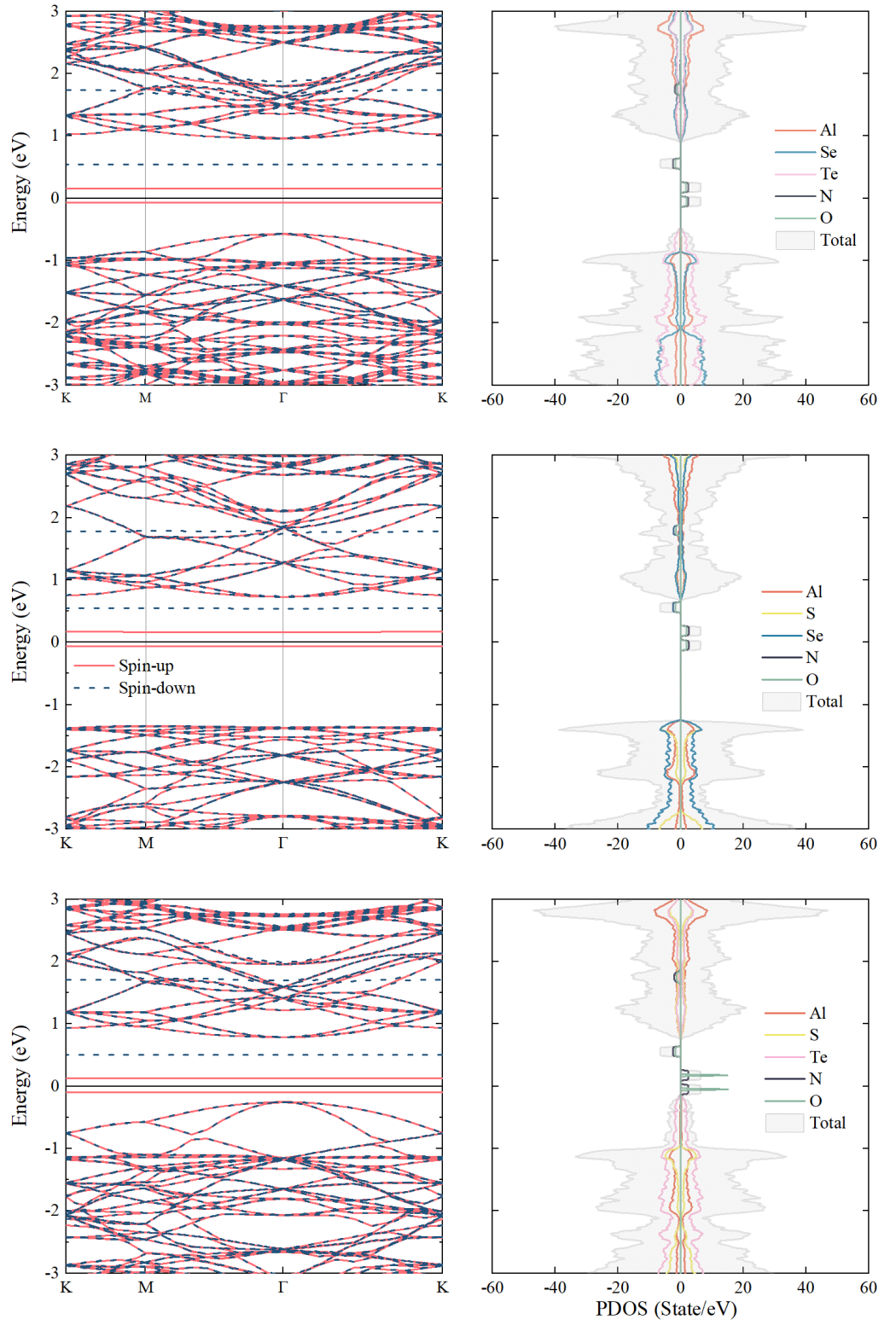
Şekil 4.21’de iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda NO molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerine NO molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.227 eV, 0.229 eV ve 0.223 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. Ayrıca her üç malzemenin adsorpsiyon öncesinde bant aralığı enerji değerleri birbirinden farklı iken adsorpsiyon sonrasında bu değerler neredeyse aynı olmuştur.

Tez kapsamındaki iki boyutlu alüminyum tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında biri değerlik bandında diğeri iletim bandında olmak üzere iki tane spin-yukarı düzeyinde düz bant oluştuğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkılarının N ve O atomlarından geldiğini söylemek mümkündür. Bu sonuçların NO molekülü ile yapılan literatürdeki diğer çalışmalardaki sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir (Cui vd. 2023).

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelere NO molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’te yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.21 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

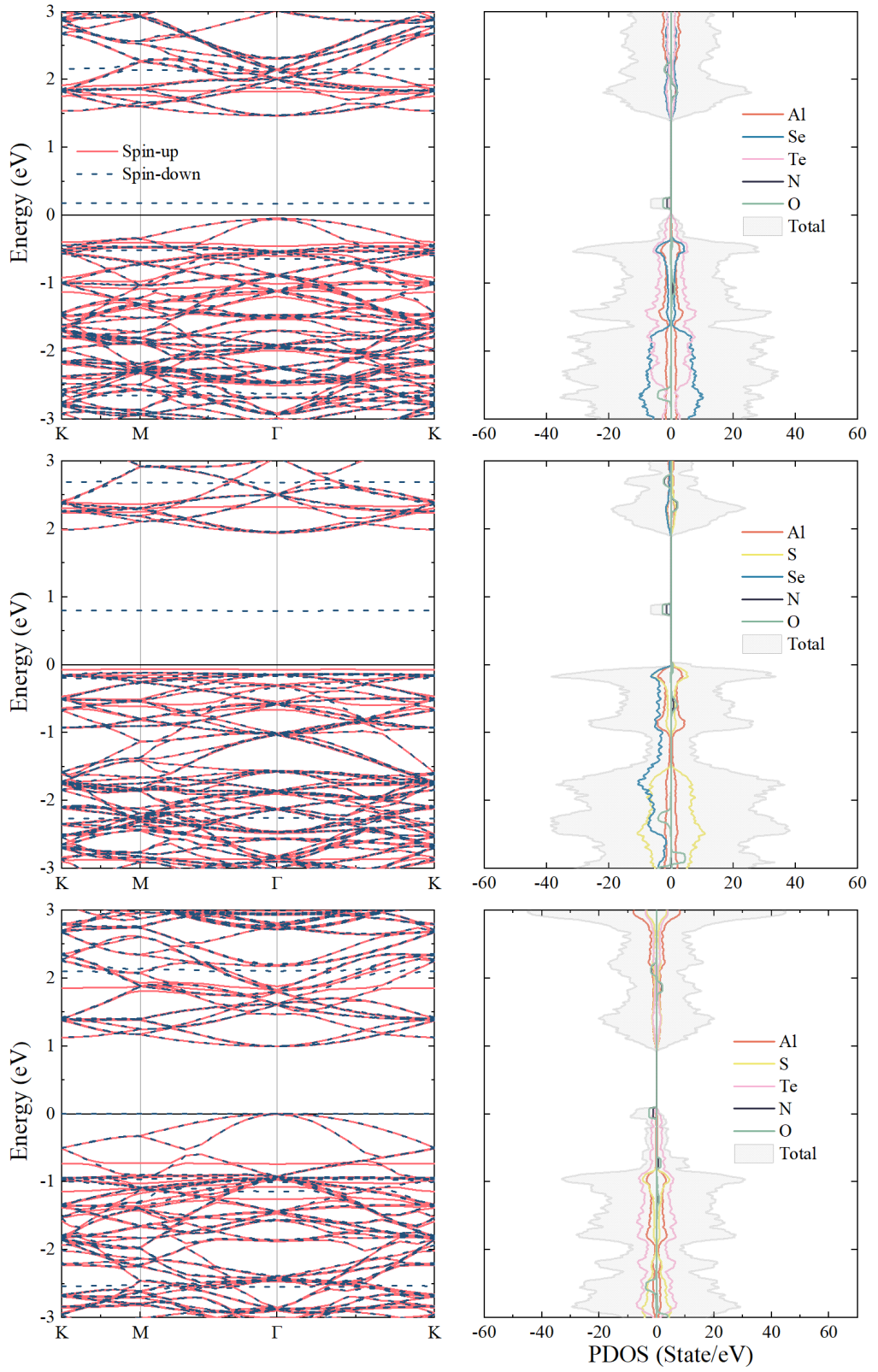
Şekil 4.22’de iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda NO₂ molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe malzemelerine NO₂ molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.217 eV, 0.858 eV ve 0.056 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür.

İki boyutlu Al₂SeTe ve Al₂SSe Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında NO molekülüne benzer şekilde spin-yukarı düzeyinde düz bandların olduğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkıların N ve O atomlarından geldiğini söylemek mümkündür. Al₂STe Janus malzemesinde ise spin-yukarı düzeyinde oluşan düz bandın Fermi seviyesine çok yakın bölgede ve değerlik bandında oluşmuştur. Bundan dolayı Al₂STe Janus malzemesinin bant aralığı enerji değeri diğer malzemelere kıyasla çok küçüktür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelere NO₂ molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’te yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.22 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S, Se}$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

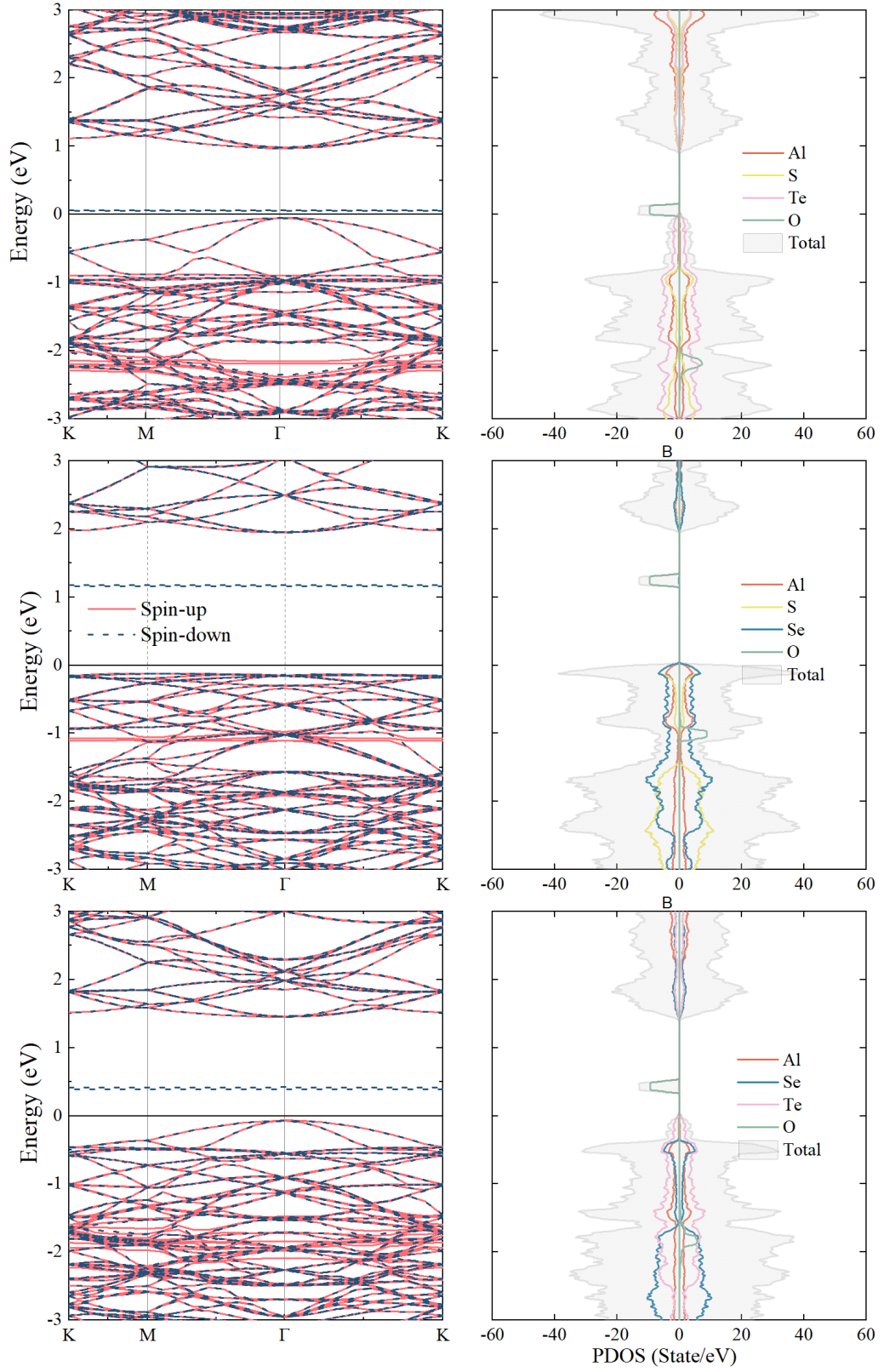
Şekil 4.23’de iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda O_2 molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe malzemelerine O_2 molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.453 eV, 1.279 eV ve 0.101 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür.

Tez kapsamındaki iki boyutlu alüminyum tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında değerlik ve bandlarında olmak üzere spin-aşağı ve spin-yukarı düzeyinde düz bandların olduğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkılarının O atomundan geldiğini söylemek mümkündür. Ayrıca oluşan bu düz bandların birbirine çok yakın düzeyde ve birden fazla olduğu görülmektedir.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelere O_2 molekülü adsorbe edildikten sonra NO ve NO_2 moleküllerinde olduğu gibi spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’te yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.23 İki boyutlu Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

Tez kapsamındaki iki boyutlu alüminyum tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant enerjileri Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te yer alan adsorpsiyon enerjileri, adsorpsiyon yükseklikleri, geri kazanım süreleri ve yük geçiş değerleri ile de uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

4.2.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları

Bu bölümde Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe iki boyutlu Janus malzemelerinin her bir molekül için yük transfer değerlerini hesaplamak için Bader yük analizi yapılmıştır. Yük transferini gözlemleyebilmek ve analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biri de Bader yük analizidir (Henkelman vd., 2006). Yük transferinin pozitif değeri tek tabakadan yük aldığı, yük transferinin negatif değeri tek tabakaya yük verdiğini göstermektedir.

Atom yük miktarı her bir atomun adsorpsiyon sonucunda sahip olduğu yük miktarını temsil etmektedir. CO (NO ve O₂) molekülü iki atoma sahip olduğundan Atom3 ve Atom4 yük miktarları sıfır olmaktadır. Benzer durum NO₂ molekülü için de geçerlidir.

İki boyutlu Al₂SeTe malzemesine ait Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6 İki boyutlu Janus Al₂SeTe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.883	7.137	0	0	10.020	10	-0.020
NO	4.600	6.435	0	0	11.035	11	-0.035
NO ₂	6.414	6.423	4.354	0	17.191	17	-0.191
NH ₃	6.172	0.618	0.599	0.607	7.996	8	0.004
O ₂	6.047	6.023	0	0	12.070	12	-0.070

Çizelge 4.6 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi

sonucunda NH₃ molekülünün 0.004 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.020 |e|, 0.035 |e|, 0.191 |e| ve 0.070 |e| yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu Al₂SeTe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3'te yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu Al₂SeTe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiği bundan dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay tespit edilebileceğini söylemek mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğunu gösterebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu Al₂SeTe malzemesinin gelecek vaat ettiğini söylenmektedir (Zhou vd., 2015). İki boyutlu Al₂SSe malzemesine ait Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

Çizelge 4.7 İki Boyutlu Janus Al₂SSe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.864	7.153	0	0	10.017	10	-0.017
NO	4.520	6.494	0	0	11.014	11	-0.014
NO ₂	6.370	6.367	4.338	0	17.075	17	-0.075
NH ₃	6.149	0.612	0.618	0.612	7.991	8	0.009
O ₂	6.023	6.005	0	0	12.028	12	-0.028

Çizelge 4.7 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi sonucunda NH₃ molekülünün 0.009 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.017 |e|, 0.014 |e|, 0.75 |e|, 0.028 |e| yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu Al₂SSe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.4'te yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu Al₂SSe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiğinden dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay tespit edilebileceğini söylemek

mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğunu gösterebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu Al₂SSe malzemesinin gelecek vaat ettiğini söylenebilir (Zhou vd., 2015). İki boyutlu Al₂STe malzemesi için Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.8’de sunulmuştur.

Çizelge 4.8 İki Boyutlu Janus Al₂SSe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1	Atom2	Atom3	Atom4	Toplam	Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.889	7.136	0	0	10.025	10	-0.025
NO	4.585	6.460	0	0	11.045	11	-0.045
NO ₂	6.453	6.460	4.371	0	17.284	17	-0.284
NH ₃	6.310	0.541	0.558	0.563	7.972	8	0.028
O ₂	6.052	6.034	0	0	12.086	12	-0.086

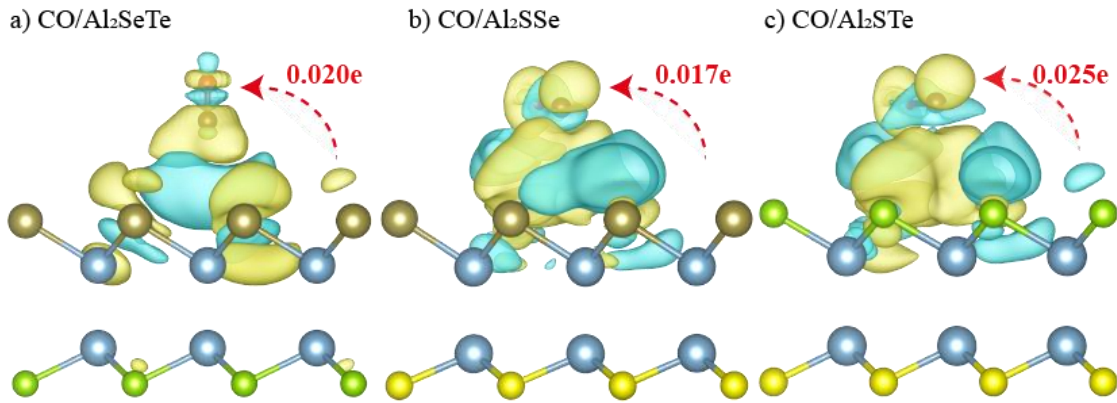
Çizelge 4.8 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi sonucunda NH₃ molekülünün 0.028 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.025 |e|, 0.045 |e|, 0.284 |e| ve 0.086 |e| yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu Al₂STe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5’te yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu Al₂STe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiği bundan dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay tespit edilebileceğini söylemek mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğunu gösterebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu Al₂STe malzemesinin gelecek vaat ettiğini söylenebilir (Zhou vd., 2015).

Bader yük analizi Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe iki boyutlu Janus malzemeleri açısından değerlendirildiğinde yük transfer değerlerinin en büyük olduğu malzeme Al₂STe iken en

küçük malzemenin Al_2SSe görülmüştür. Tüm malzemelerde NH_3 molekülü yük vericisi olarak davrandığı diğer moleküllerin ise yük alıcısı olarak davranmıştır. Molekülleri yük transfer değerleri açısından $\text{NH}_3 < \text{CO} < \text{NO} < \text{O}_2 < \text{NO}_2$ şeklinde sıralamak mümkündür. Bu sıralama tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelerde geçerlidir.

Ayrıca Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen her bir molekül için yük yoğunluklarına ilişkin sonuçlar yer almaktadır. Yük transferiyle ilgili olarak hangi atomun ne derece katkısı olduğunu tespit etmek yapısal analizlerde karşılaşılan zorluklardan biridir. Özellikle karmaşık yapılar veya birden fazla atomun etkileşim içerisinde olduğu durumlarda, elektron veya yük transferinin hangi atomlar arasında gerçekleştiğini ve bu transferde her bir atomun katkısının ne olduğunu kesin olarak belirlemek zor olabilmektedir. Ancak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen yük yoğunlukları incelendiğinde her bir molekülün ihmal edilemez düzeyde yük yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Şekillerde yer alan sarı bölgeler yük birikimini, mavi bölgeler ise yükün tükenmesini göstermektedir.

Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş CO gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.24'te sunulmuştur.



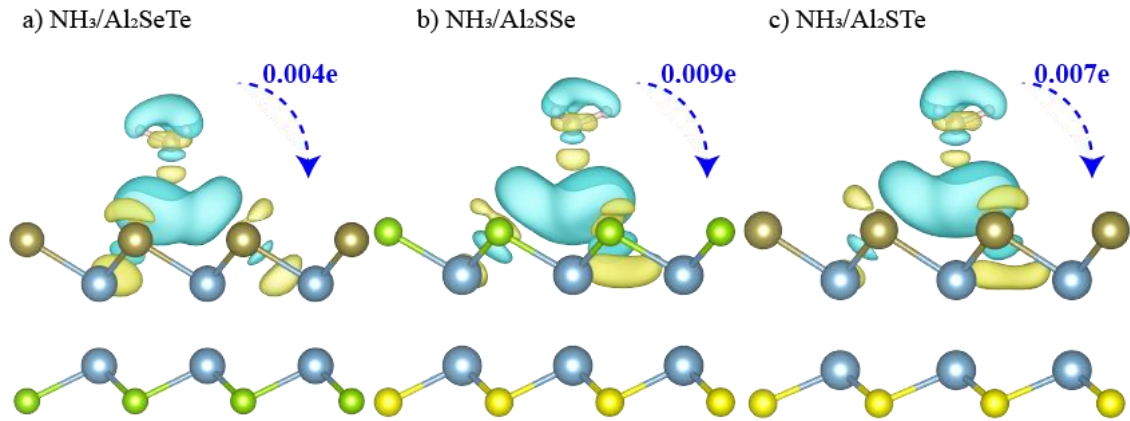
Şekil 4.24 $\text{CO}/\text{Al}_2\text{XY}$ ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri

Şekil 4.24'te sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $3 \times 10^{-5} \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.24'e göre üç durumda da

Janus malzeme CO molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü Al₂STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin Al₂STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. CO molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan Al₂STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin CO molekülü ile Al₂STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.24 ile Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 birlikte değerlendirildiğinde CO molekülünün yük aktarım katkılarının küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür.

Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NH₃ gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.25'te sunulmuştur.



Şekil 4.25 NH₃/Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri

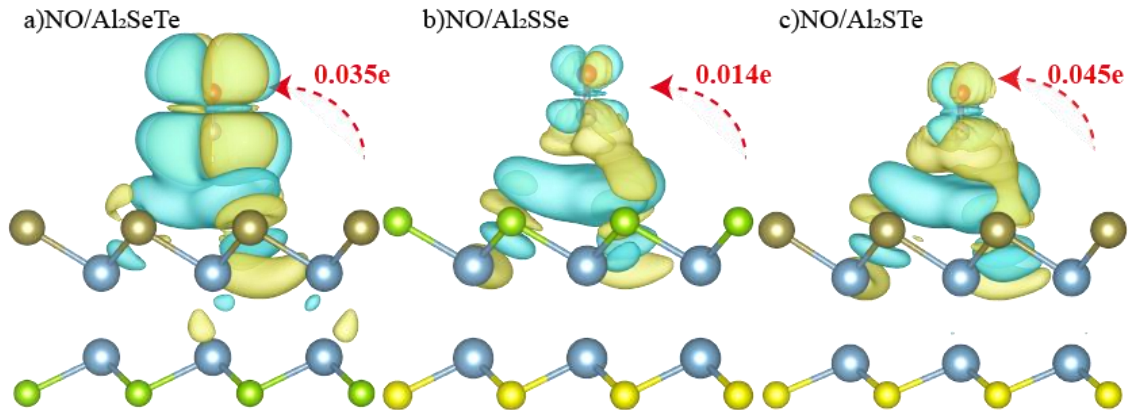
Şekil 4.25'te sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $3 \times 10^{-5} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.25'e göre her üç iki boyutlu malzemenin yük vermekte ve en fazla yükü Al₂STe malzemesinin verdiği görülmektedir.

Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür.

Şekil 4.25'e göre üç durumda da NH_3 molekülü tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı Janus malzemelerine yük vermekte ve en fazla yükü Al_2STe iki boyutlu malzemesi almaktadır. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin Al_2STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. NH_3 molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan Al_2STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin NH_3 molekülü ile Al_2STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.25 ile Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 birlikte değerlendirildiğinde NH_3 molekülünün yük aktarım katkılarının diğer moleküllere göre küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür.

Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.26'da sunulmuştur.

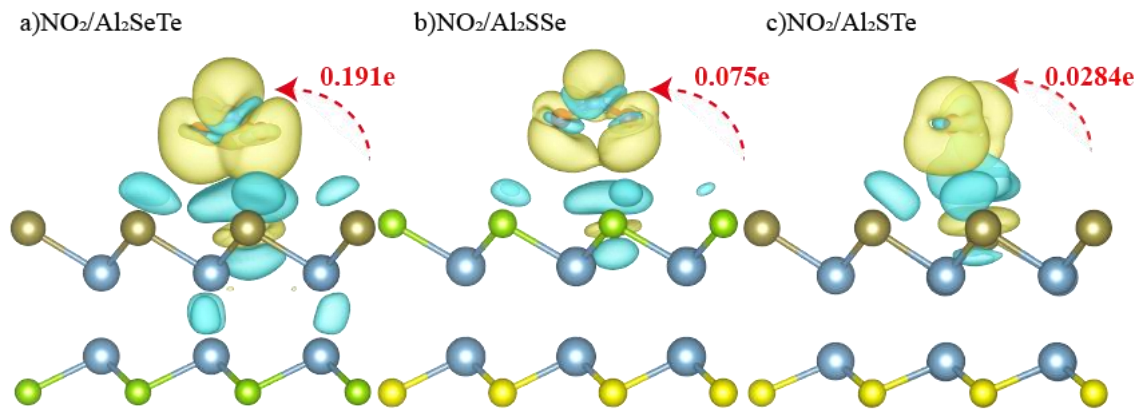


Şekil 4.26 $\text{NO}/\text{Al}_2\text{XY}$ ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünümü

Şekil 4.26’da sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $5 \times 10^{-5} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.26’ya göre üç durumda da Janus malzeme NO molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü Al_2STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin Al_2STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. NO molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan Al_2STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin NO molekülü ile Al_2STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.26 ile Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 birlikte değerlendirildiğinde NO molekülünün yük aktarım katkılarının küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür.

Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO_2 gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.27’de sunulmuştur.



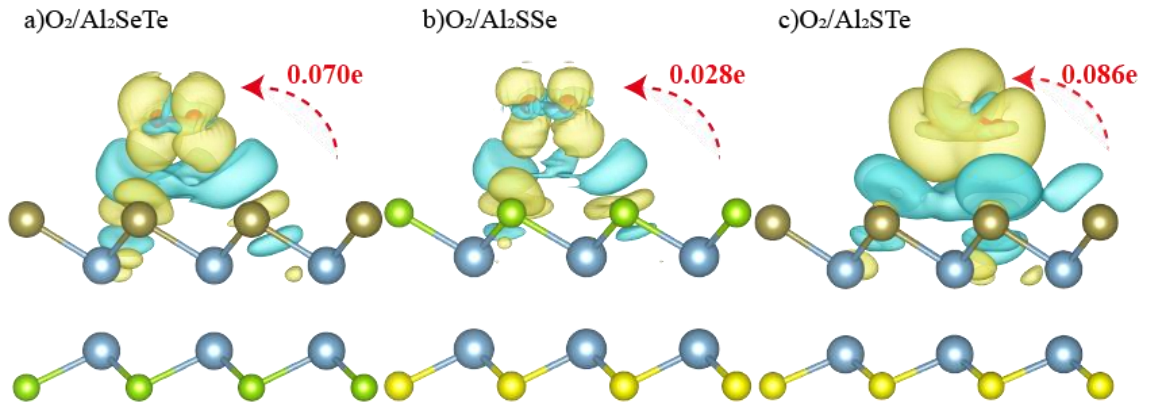
Şekil 4.27 $\text{NO}_2/\text{Al}_2\text{XY}$ ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünümü.

Şekil 4.27’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $2 \times 10^{-4} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.27’ye göre üç

durumda da Janus malzeme NO_2 molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü Al_2STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin Al_2STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. NO_2 molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan Al_2STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin NO_2 molekülü ile Al_2STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.27 ile Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 birlikte değerlendirildiğinde NO_2 molekülünün yük aktarım katkılarının en büyük olduğu ve bu durumda yük dağılımı ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş O_2 gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.28’de sunulmuştur.



Şekil 4.28 $\text{O}_2/\text{Al}_2\text{XY}$ ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünümüleri

Şekil 4.28’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $5 \times 10^{-5} \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.28’e göre üç durumda da Janus malzeme O_2 molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü Al_2STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya

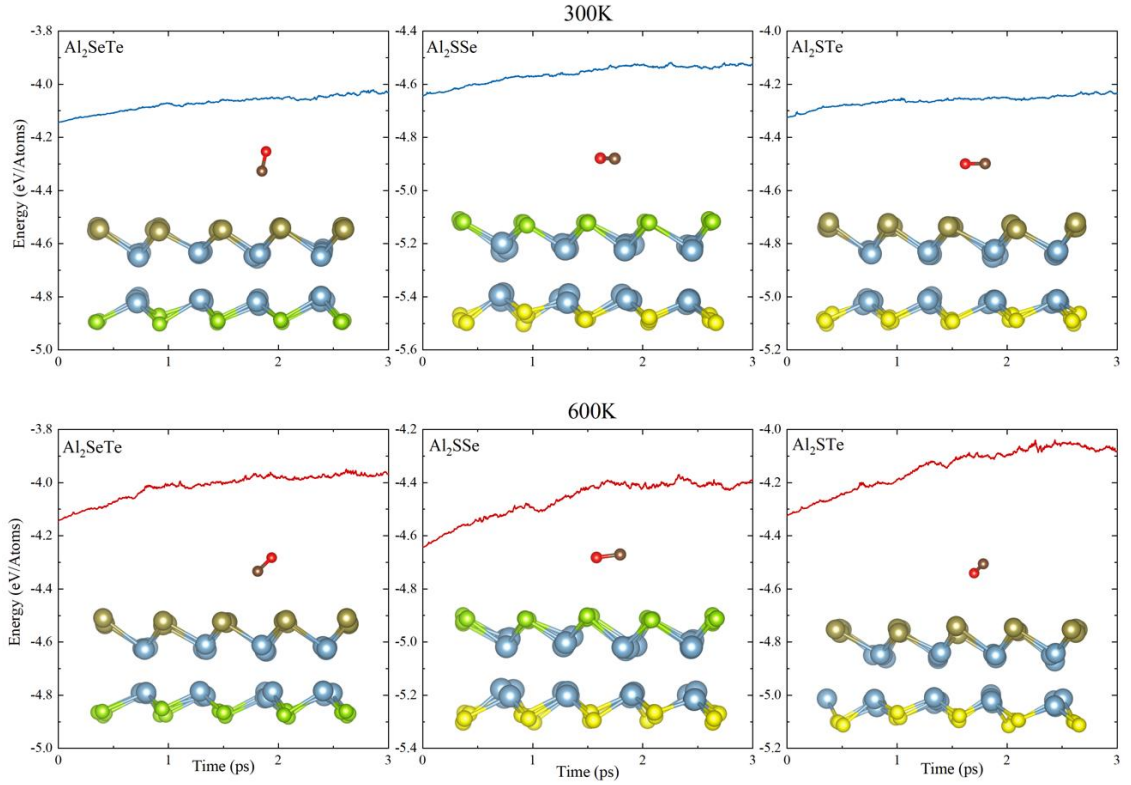
da birikmenin Al_2STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. O_2 molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan Al_2STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin O_2 molekülü ile Al_2STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.28 ile Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5 birlikte değerlendirildiğinde O_2 molekülünün yük aktarım katkılarının küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür.

4.2.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları

Bu bölümde Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen küçük toksik gaz moleküllerinin termal kararlılıkları ilk-ilkesel (ab-initio) moleküler dinamik hesapları (AIMD) yoluyla incelenmiştir. Hesaplamalar, kanonik bir toplulukta Anderson termostatı kullanılarak oda sıcaklığında (300 K) ve yaklaşık fabrika bacalarının sıcaklığında (600 K) incelenmiştir. Simülasyon süresi toplam 3 ps olup zaman aralıkları 1 ps'dir. Bu bölümde Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe iki boyutlu Janus malzemesinin her bir molekül için AIMD simülasyon sonuçlarına yer verilmiştir.

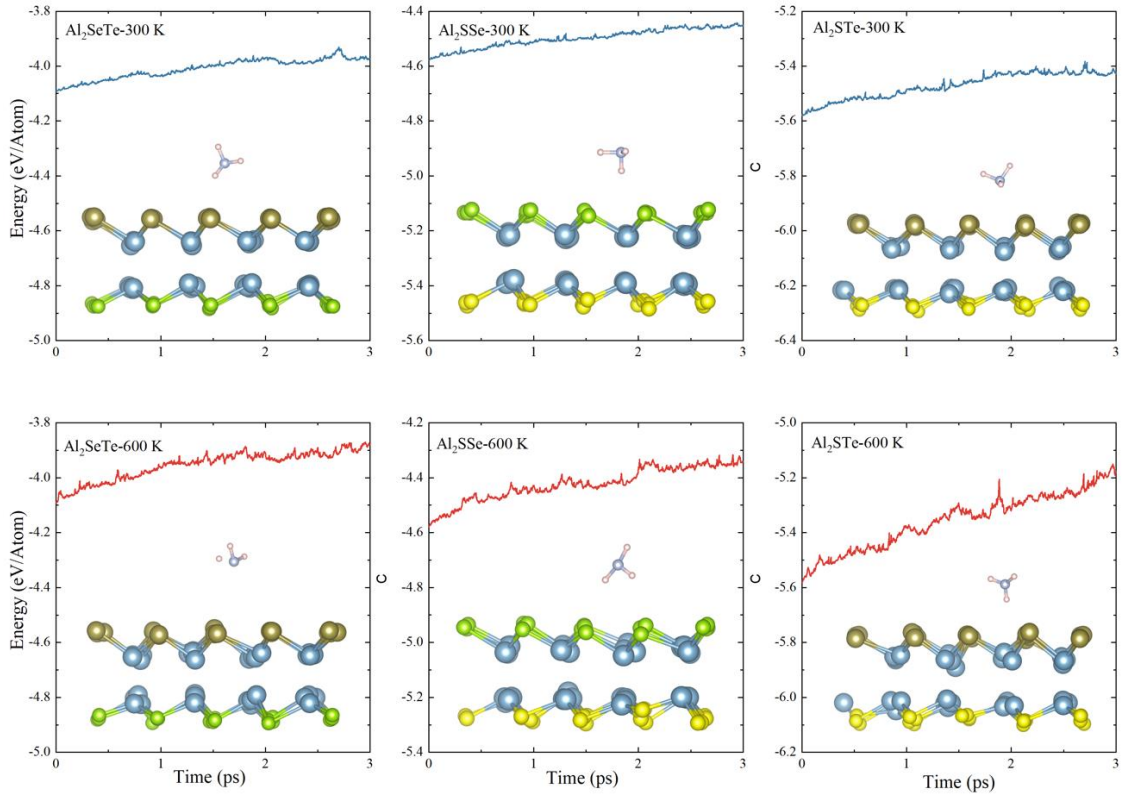
Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş CO molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.29'da verilmektedir. Malzemelerin görünüşleri 3 ps sonundaki oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.29 CO/ Al_2XY ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.29'da gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki CO gaz molekülü için Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. CO molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana gelmiştir. CO molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür.

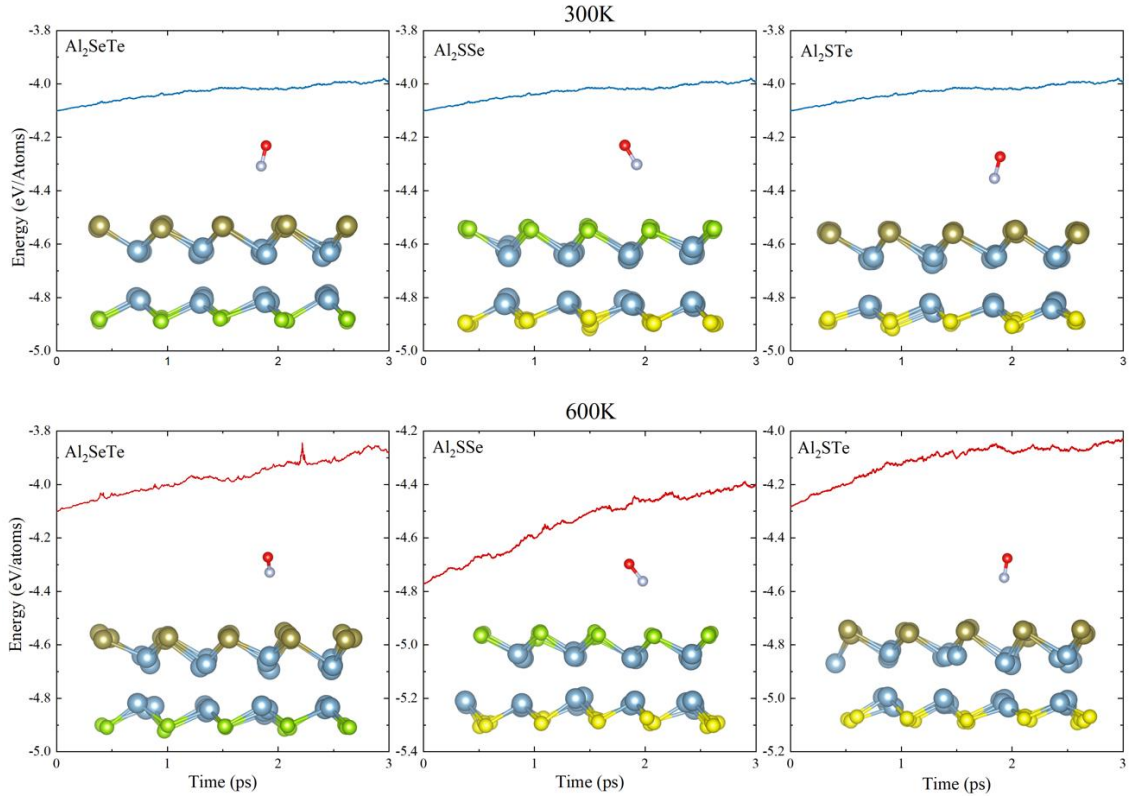
Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NH_3 molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.30'da verilmektedir. Sunulan şekiller, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.30 NH₃/Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.30'da gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NH₃ gaz molekülü için Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. NH₃ molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana geldiğini söylemek mümkündür.

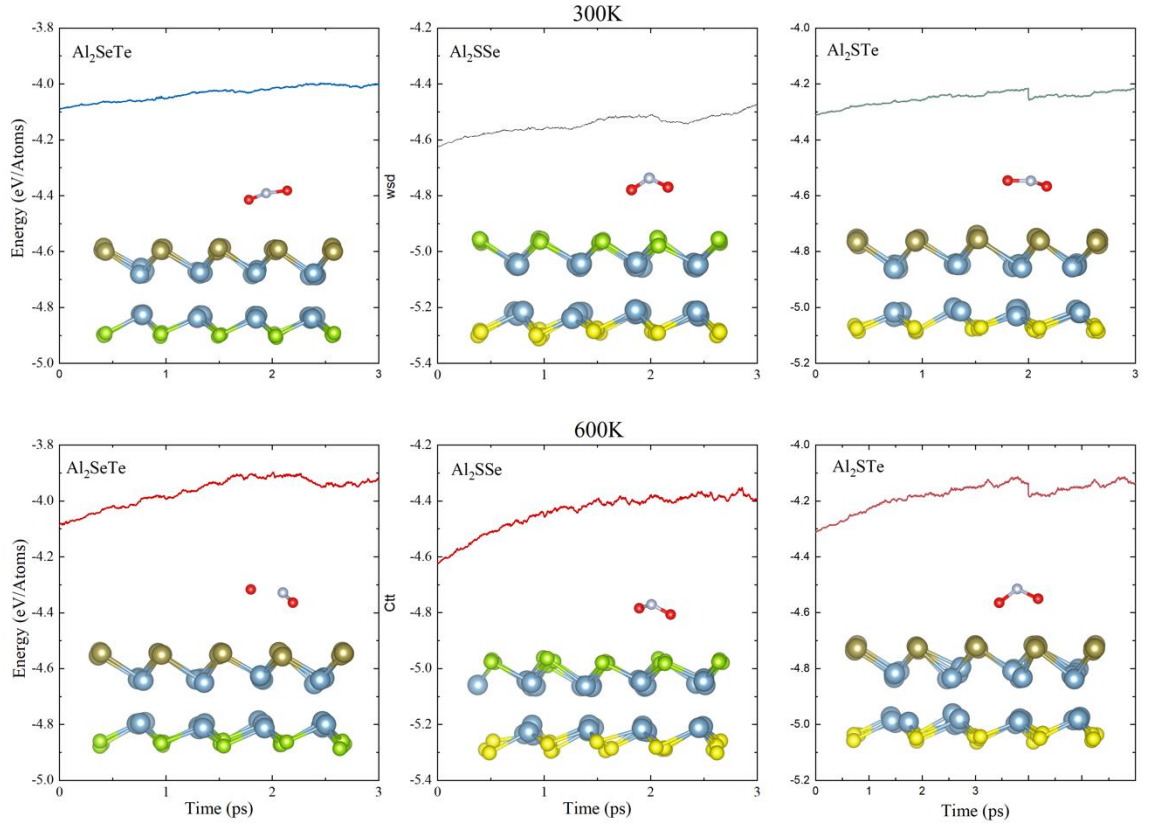
Tez kapsamındaki alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.31'de verilmektedir. Sunulan şekiller, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.31 NO/Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.31'da gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NO gaz molekülü için Al₂SeTe, Al₂SSe ve Al₂STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. NO molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana geldiğini söylemek mümkündür.

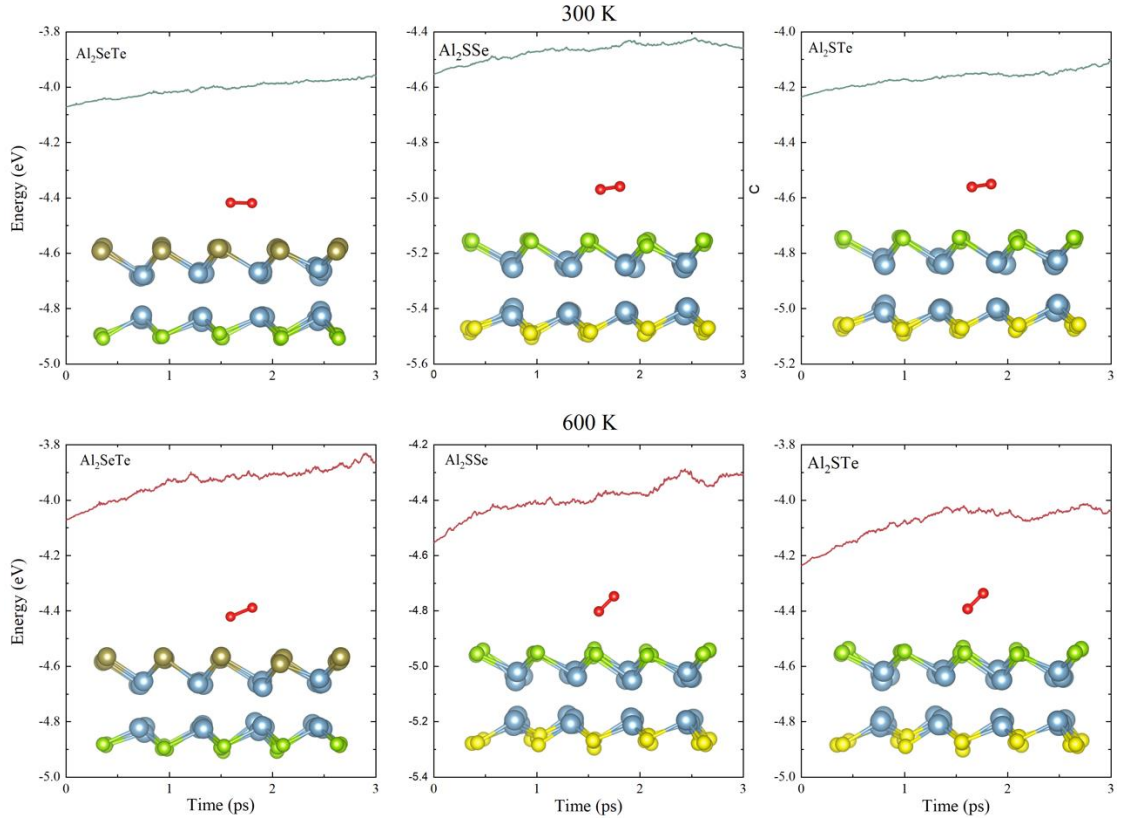
Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO₂ molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.32'de verilmektedir. Sunulan şekiller, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.32 $\text{NO}_2/\text{Al}_2\text{XY}$ ($X \neq Y$ ve $X, Y = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri.

Şekil 4.32'de gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NO_2 gaz molekülü için Al_2SSe ve Al_2STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmezken Al_2SeTe malzemesinde 600 K sıcaklığında yapısal bozulma gerçekleşmiştir. NO_2 molekülünün 300 K sıcaklığında bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreme meydana geldiğini söylemek mümkündür.

Tez kapsamındaki Alüminyum tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş O_2 molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.33'de verilmektedir. Sunulan şekiller, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.33 O_2/Al_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.33'de gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki O_2 gaz molekülleri için Al_2SeTe , Al_2SSe ve Al_2STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreme meydana gelmiştir. O_2 molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür.

4.3 İki Boyutlu Janus Grup-III B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) Malzemesi Çalışmaları

İki boyutlu Grup-III kalkojenit bileşikleri, elektronik, termoelektrik ve fotoelektrik cihazlar, fotokatalizörler ve kimyasal sensörlerdeki geniş uygulama yelpazesi potansiyelleri nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte bor bazlı kalkojenitler indiyum ve galyum bazlı kalkojenit bileşiklerine kıyasla kapsamlı bir şekilde çalışılmamıştır. Çeşitli kimyasal bileşimlere sahip bor bazlı kalkojenitler son zamanlarda esas olarak teorik yaklaşımlarla ilgilenmektedir (Kumar ve Jung 2022, Yan vd. 2022). Yapılan bu hesaplamalı çalışmalar ile bu malzemelerin özelliklerini anlamak optoelektronik ve fotokatalitik uygulamalarda umut verici potansiyel malzemeler elde etmeye imkân sunmaktadır (Vu ve Hieu 2021).

B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) iki boyutlu Janus Grup-III için küçük toksik gaz moleküllerinden karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen gazı (O₂) adsorbe edilmiştir.

B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) iki boyutlu Janus Grup-III için küçük toksik gaz moleküller karbonmonoksit (CO), azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂), amonyak (NH₃) ve oksijen gazı (O₂) adsorbe edilerek adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon yükseklikleri hesaplanmıştır. Ayrıca, spin polarize elektronik bandı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi yapılmıştır. Son olarak, adsorbe edilmiş yapıların geri kazanım süreleri, geçiş durumu teorisi kullanılarak analiz edilmiştir. Bu işlemlere ait elde edilen parametreler Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te sunulmuştur. Hesaplamalarda 4 × 4 süper hücre kullanılmıştır.

Çizelge 4.9 İki Boyutlu Janus B₂SeTe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristine: 1.680 eV
CO	B	Te	3.3	-0.096	0.00	-0.021	0.041	1.677 (Γ – Γ)
NO	T	Te	3.15	-0.181	1.02	-0.077	1.096	0.845 (Γ – Γ)
NO ₂	T	Te	2.90	-0.404	0.78	-0.289	6092	0.001 (Γ – Γ)
NH ₃	B	Te	3.00	-0.186	0.00	0.003	1,363	1.680 (Γ – Γ)
O ₂	T	Te	3.35	-0.127	1.91	-0.012	0,136	0.018 (Γ – Γ)

Çizelge 4.9 incelendiğinde tüm moleküllerin Te yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda alüminyum tabanlı malzemelerde olduğu gibi B₂SeTe iki boyutlu malzemesinde Te yüzeyinin yüzey seçiciliğinin Se yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılabilir. Adsorpsiyon enerjileri -0.096 ile -0.404 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.90 ile 3.35 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir.

Hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür. Ayrıca Bader analizi sonucunda NH₃ molekülü haricinde diğer moleküller B₂SeTe iki boyutlu malzemesinden yük alırken NH₃ molekülü iki boyutlu malzemesine yük vermiştir. Bu durum tez kapsamındaki alüminyum tabanlı malzemelerle benzerlik göstermektedir. CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken diğer moleküller manyetik moment indüklemiştir. Tez kapsamında incelenen moleküllerin “Γ” noktasında direkt geçişe sahip olduğu ve manyetik moment indüklemeyen moleküllerin (CO ve NH₃) bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki (pristine durumundaki) bant aralığı enerji değerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinde bant

aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki bant aralığı enerji değerlerine göre önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Bu değişimin en yüksek değeri NO₂ molekülü için gözlemlenmiş olup bu durumun NO₂ molekülünün en düşük adsorpsiyon enerjisi ile en yüksek yük transfer değeri ve geri kazanma süresine sahip olmasına neden olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.10 İki Boyutlu Janus B₂SSe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristene: 2.585 eV
CO	T	Se	3.50	-0.082	0.00	-0.018	0.024	2.579 (Γ – Γ)
NO	H	Se	3.25	-0.149	1.00	-0.020	0.318	0.237 (Γ – Γ)
NO ₂	B	Se	2.90	-0.234	1.00	-0.139	8.508	0.544 (Γ – Γ)
NH ₃	B	Se	3.00	-0.147	0.00	0.009	0.294	2.577 (Γ – Γ)
O ₂	T	Se	3.30	-0.076	2.00	-0.025	0.019	0.742 (Γ – Γ)

Çizelge 4.10 incelendiğinde hesaplamalarda kullanılan tüm moleküllerin Se yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda Al₂SSe iki boyutlu malzemesinde Se yüzeyinin yüzey seçiciliğinin S yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılabılır.

Adsorpsiyon enerjileri -0.076 ile -0.234 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.90 ile 3.50 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir. Adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür. CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken diğer moleküller manyetik alan indüklemiştir. Tez kapsamında incelenen moleküllerin “T” noktasında direkt geçişe sahip olduğu ve manyetik moment indüklemeyen moleküllerin (CO ve NH₃) bant aralığı enerji

değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki (pristine durumundaki) bant aralığı enerji değerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte; NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinde bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki bant aralığı enerji değerine göre önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Bu değişimin en yüksek değeri NO molekülü için gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.11 İki boyutlu Janus B₂STe için adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), toplam dipol moment (μ), yük transferi (ΔQ), geri kazanma süresi (τ), bant yüksekliği (E_{gap})

Gaz Mol.	Bölge	Yüzey	h (Å)	E _{ads} (eV)	M (μ _B)	ΔQ (e)	τ (ns)	E _{gap} (eV) Pristine: 1.383 eV
CO	B	Te	3.45	-0.099	0.00	-0.028	0,046	1.379 (Γ – Γ)
NO	H	Te	3.20	-0.196	1.08	-0.103	1,957	0.017 (M' - Γ)
NO ₂	B	Te	2.95	-0.629	0.64	-0.396	3.7x10 ⁷	Metal
NH ₃	H	Te	3.05	-0.195	0.00	0.005	1,883	1.387 (Γ – Γ)
O ₂	T	Te	3.40	-0.166	1.86	-0.161	0,613	Metal

Çizelge 4.11 incelendiğinde tüm moleküllerin Te yüzeyinde daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu durumda Al₂STe iki boyutlu malzemesinde Te yüzeyinin yüzey seçiciliğinin S yüzeyine göre yüksek olduğu sonucuna ulaşılabılır. Adsorpsiyon enerjileri -0.077 ile -0.629 eV arasında ve adsorpsiyon yükseklikleri ise 2.45 ile 3.40 Å arasında değerler almıştır. O₂ molekülü en yüksek adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahip iken NO₂ molekülü en düşük adsorpsiyon enerjisine ve adsorpsiyon yüksekliğine sahiptir. Adsorpsiyon enerjileri ile Bader analizi sonucu elde edilen yük transfer değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durumda, NO₂ molekülünün en yüksek yük transfer değerine ve geri kazanma süresine sahip olmasını en düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olması ile açıklamak mümkündür.

Ayrıca Bader analizi sonucunda NH₃ molekülü haricinde diğer moleküller Al₂STe iki boyutlu malzemesinden yük alırken NH₃ molekülü iki boyutlu malzemesine yük vermiştir. CO ve NH₃ moleküllerinin toplam dipol momente katkısı olmazken diğer

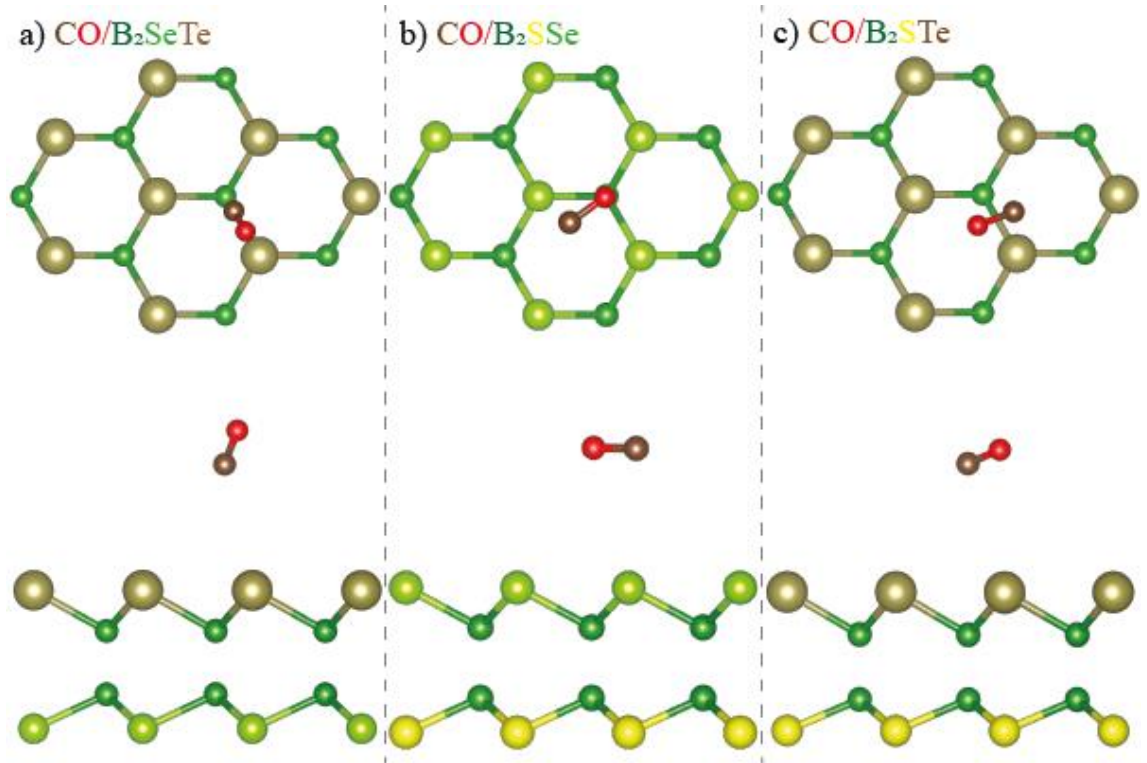
moleküller manyetik alan indüklemiştir. Tez kapsamındaki NO haricindeki tüm moleküllerin “T” noktasında direkt geçişe NO gaz molekülünün ise değerlik bandının maksimum noktasının “M” ile “T” noktalarının arasında (M') olduğu ve indirekt bir geçişe sahip olduğu görülmüştür. Manyetik alan indüklemeyen moleküllerin (CO ve NH₃) bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki (pristine durumundaki) bant aralığı enerji değerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinde bant aralığı enerji değerlerinin adsorpsiyon öncesindeki bant aralığı enerji değerine göre önemli ölçüde değiştiği görülmüştür. Bu değişimin en yüksek değeri NO₂ molekülü için gözlemlenmiş olup bu durumun NO₂ molekülünün en düşük adsorpsiyon enerjisi ile en yüksek yük transfer değeri ve geri kazanma süresine sahip olmasına neden olduğu söylenebilir.

Çizelge 3, 4 ve 5 incelendiğinde, NO₂ molekülünün tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelerde en büyük adsorpsiyon enerjisine ve yük transferine; O₂ molekülünün ise en küçük adsorpsiyon enerjisine ve yük transferine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca CO ve NH₃ moleküllerinin her üç malzemede de toplam dipol momente katkısı olmazken, O₂ molekülünün katkısının en büyük olduğu görülmektedir.

4.3.1 İki boyutlu Janus grup-III B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin kararlı durumları

B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemelere küçük toksik gaz moleküllerinden CO, NH₃, NO, NO₂ ve O₂ farklı konfigürasyonlarda adsorbe edilmiştir. İki farklı yüze sahip olan bu iki boyutlu malzemeler üzerine adsorbe edilen bu gaz moleküllerinden en kararlı durumlarının belirlenmesi için hesaplamalarda çok çeşitli adsorpsiyon konfigürasyonları araştırılmış ve uygun adsorpsiyon konfigürasyonları her bir taraf için bağımsız olarak uygulanmıştır.

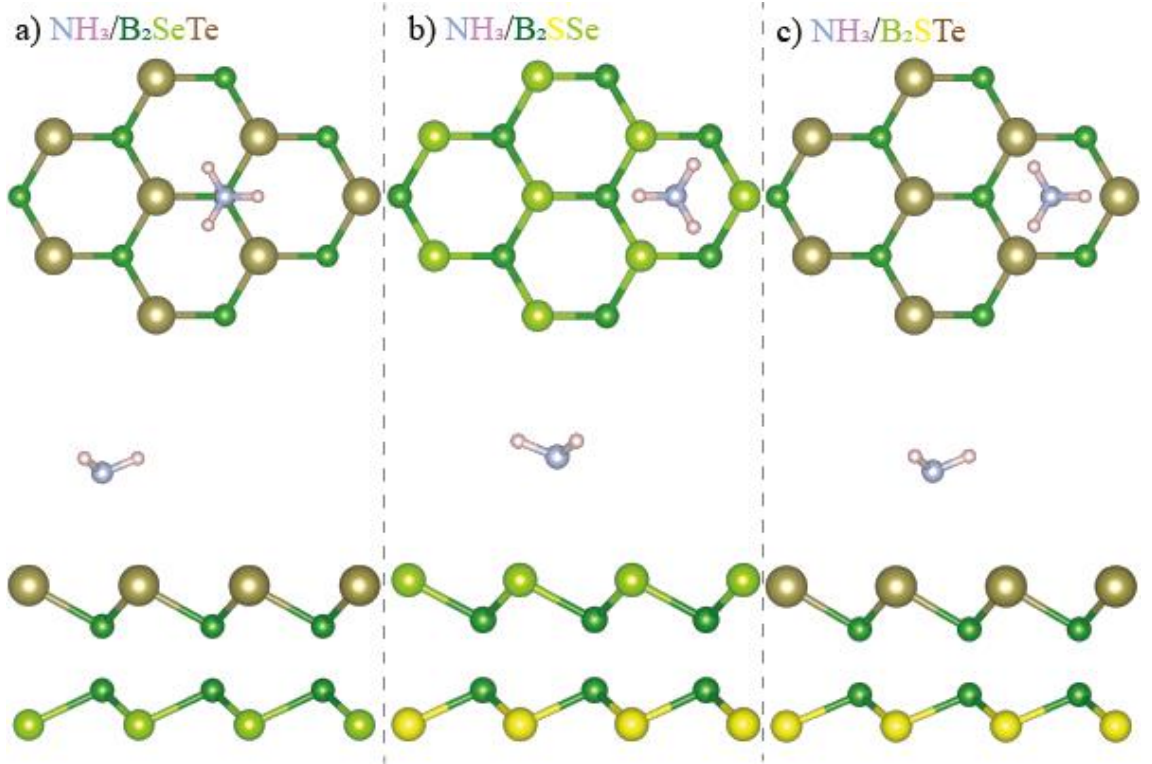
Bu bölümde adsorpsiyon malzemelerinin her bir molekül için ayrı ayrı kararlı halleri sırası ile verilecektir. Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri CO molekülü için Şekil 4.34'ta verilmiştir.



Şekil 4.34 CO molekülünün iki boyutlu a) B_2SeTe b) B_2SSe c) B_2STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi CO atomu B_2SSe malzemesinde bor atomunun üzerinde (top) en kararlı durumda iken B_2SSe ve B_2STe malzemelerinde ise bor ile tellür atomlarının arasında (bridge) en kararlı durumda olmuştur. Ancak iki boyutlu B_2SeTe malzemesinde CO molekülü B ve Te arasındaki bağa paralel konumda iken B_2STe malzemesinde dikey konumdadır. Ayrıca CO molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde CO molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı CO molekülü için yüzey seçiciliğini $Te > Se > S$ şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca B_2SeTe ve B_2STe iki boyutlu malzemelerinde C atomu malzemeye daha yakın konumda iken O atomu daha uzak konumdadır. Al_2SSe malzemesinde ise C ve O atomları malzemelere neredeyse eşit uzaklıktadır.

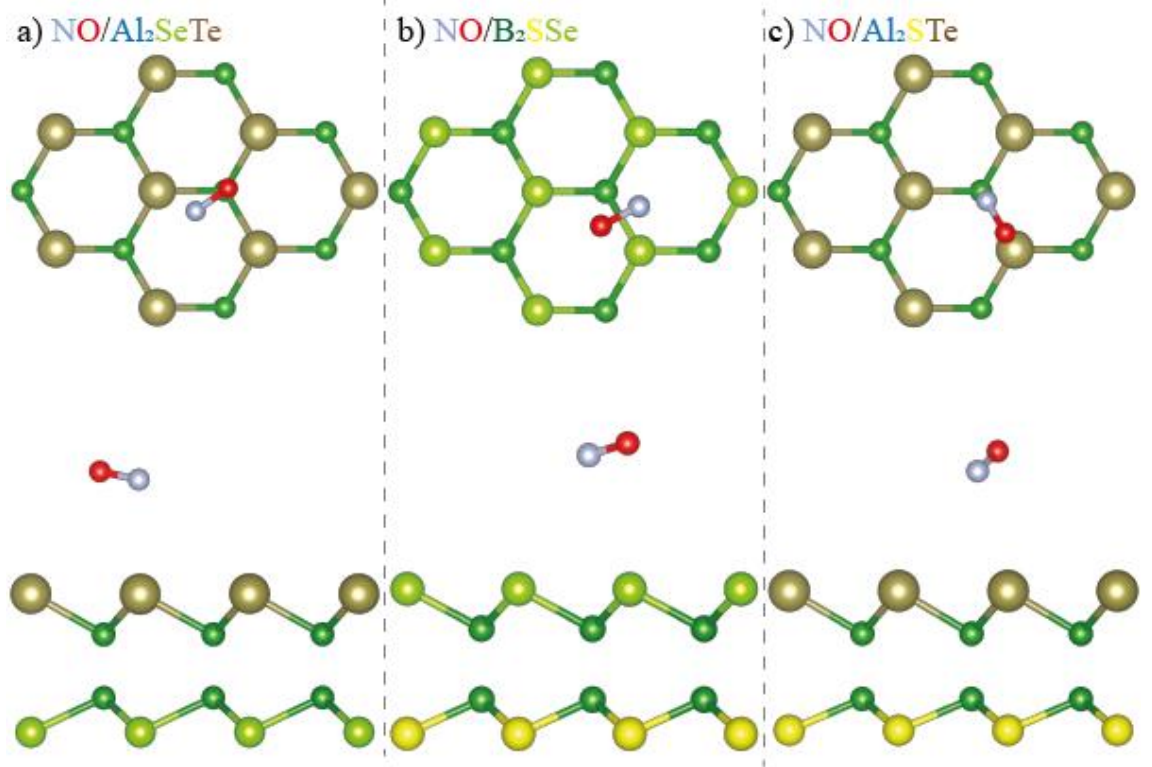
NH_3 molekülü için adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri Şekil 4.35'te verilmiştir.



Şekil 4.35 NH₃ molekülünün iki boyutlu a) B₂SeTe b) B₂SSe c) B₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünümleri

Şekil 4.35'te görüldüğü gibi NH₃ atomu B₂SeTe malzemesinde bor atomunun üzerinde (top) en kararlı durumda iken, Al₂SSe ve Al₂STe malzemelerinde ise altıgenin ortasında (hole) en kararlı durumda olmuştur. Ayrıca NH₃ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahiptir. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde NH₃ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NH₃ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için N atomu malzemeye daha yakın konumda iken H atomu daha uzak konumda yer almıştır.

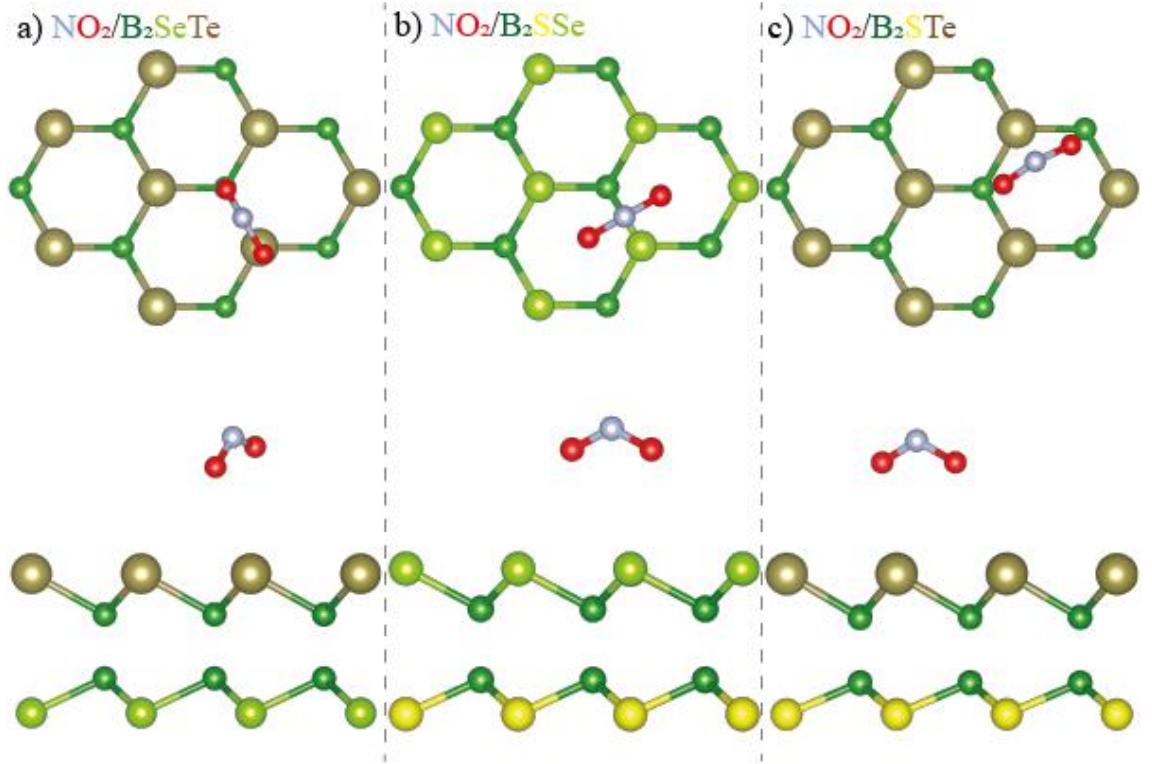
NO molekülü için adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünümleri Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36 NO molekülünün iki boyutlu a) B_2SeTe b) B_2SSe c) B_2STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.36'ya göre NO molekülü, iki boyutlu B_2SeTe malzemesinde C atomu B atomunun üzerinde (top) iken en kararlı durumdur. İki boyutlu B_2SSe ve B_2STe malzemelerinde ise sırası ile bor ve selenyum, kükürt ve tellür atomlarının arasında (bridge) en kararlı durumda olmuştur. Ancak B_2STe malzemesinde NO molekülü bağ ile paralel durumda iken B_2SSe malzemesinde NO molekülü bağ ile dik konumdadır. Ayrıca NO molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde NO molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO molekülü için yüzey seçiciliğini $Te > Se > S$ şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için N atomu malzemeye daha yakın konumda iken O atomu daha uzak konumda yer almıştır.

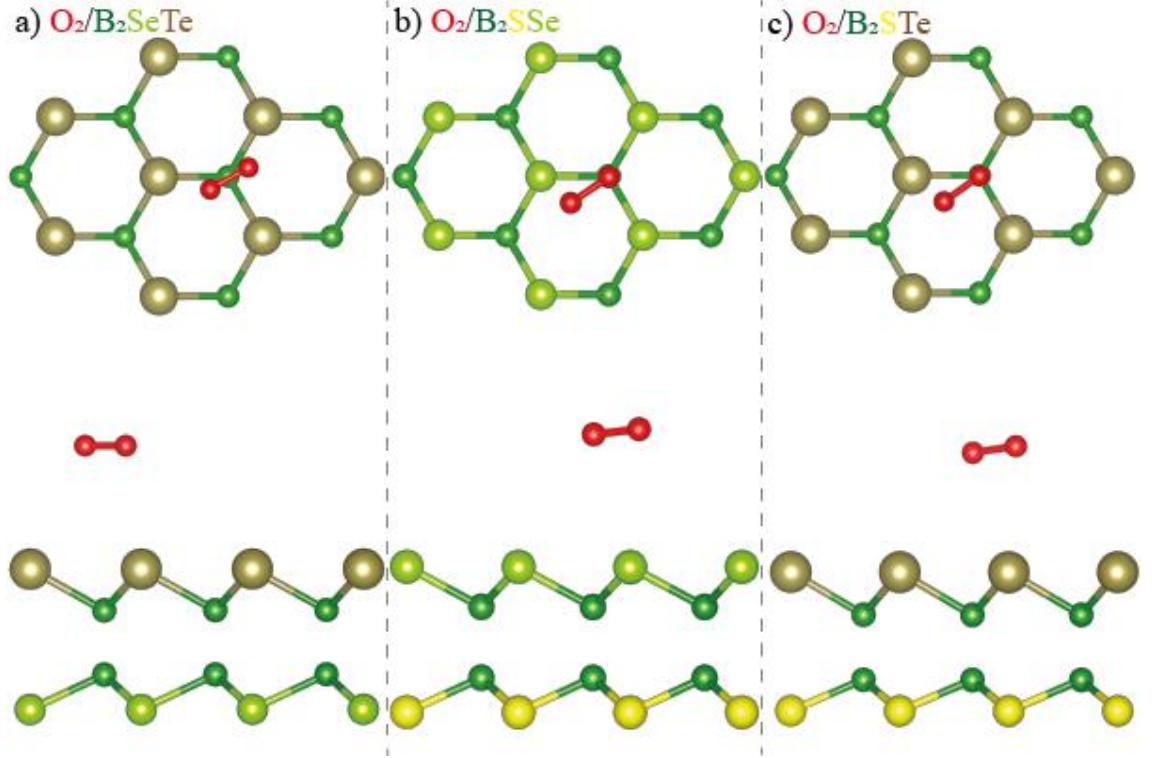
NO_2 molekülü için adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37 NO₂ molekülünün iki boyutlu a) B₂SeTe b) B₂SSe c) B₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.37'ye göre NO₂ molekülü B₂STe malzemesinde altıgenin ortasında (hole) en kararlı durumda iken B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerinde B ve Te atomları arasındaki bağ üzerinde (B bölgesi) en kararlı durumdadır. İki boyutlu B₂SeTe malzemesinde bağa paralel konumda iken iki boyutlu B₂SSe malzemesinde bağa dik konumdadır. Ancak B₂STe malzemesinde optimizasyon işlemi sonrasında NO₂ molekülünün B ve Te atomlarına doğru yaklaştığı görülmüştür. Ayrıca NO₂ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde NO₂ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO₂ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için O atomu malzemeye daha yakın konumda iken N atomu daha uzak konumda yer almıştır.

Adsorpsiyon malzemelerinin kararlı hallerinin üstten ve yandan görünüşleri O₂ molekülü için Şekil 4.38'de verilmiştir.



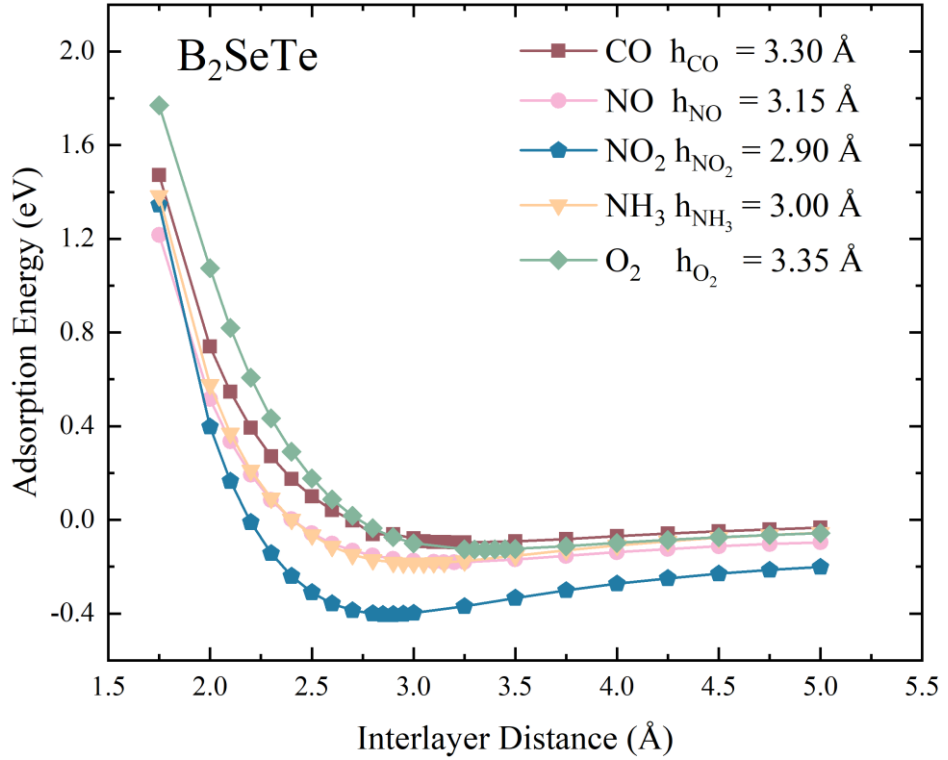
Şekil 4.38 O₂ molekülünün iki boyutlu a) B₂SeTe b) B₂SSe c) B₂STe malzemelerine adsorpsiyon konfigürasyonlarının üstten ve yandan görünüşleri

Şekil 4.38'ye göre O₂ molekülü her üç durumda da bor atomunun üzerinde (top) iken en kararlı durumda olmuştur. İki boyutlu B₂SeTe malzemesinde oksijen moleküllerinin arasındaki bağı tam ortası B atomunun üzerine konumlanırken, diğer iki malzemede O atomu B atomunun üzerine konumlandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca O₂ molekülü Te yüzeyi üzerinde Se ve S yüzeylerine göre daha düşük enerji seviyesine sahip olmuştur. Benzer şekilde Se yüzeyi üzerinde O₂ molekülünün S yüzeyine kıyasla daha düşük enerji seviyesine sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı NO₂ molekülü için yüzey seçiciliğini Te > Se > S şeklinde sıralamak mümkündür. Ayrıca tüm malzemeler için B atomunun üzerindeki O atomları malzemeye daha yakın durumda konumlanmıştır.

B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemeleri ile moleküller arasındaki etkileşimi daha iyi anlamak için küçük gaz moleküllerinin her biri molekülün malzemeye göre uzaklığı değiştirilerek adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda moleküllerin en kararlı durumları kullanılmıştır. Moleküllerin kütle merkezi ile tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu malzemelerin üst bölgesini ayıran mesafe 1.75'ten

5.0 Å olacak şekilde ayarlanarak enerji değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca her bir molekül için adsorpsiyon enerjilerinin minimumdan maksimuma döndüğü noktalarda yükseklik değerlerindeki artış miktarları azaltılarak adsorpsiyon yüksekliğinin tam değerine ulaşmaya çalışılmıştır. Örneğin B₂SeTe iki boyutlu malzemesi için O₂ molekülünün adsorpsiyon yüksekliği olan 3.10 Å değerine ulaşabilmek için 3 Å yüksekliğinden başlayarak 0.05 Å'lık aralıklarla enerji değerleri hesaplanmıştır ve en düşük enerji değerine karşılık gelen yükseklik değeri adsorpsiyon yüksekliği olarak belirlenmiştir.

B₂SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.39'da verilmiştir.

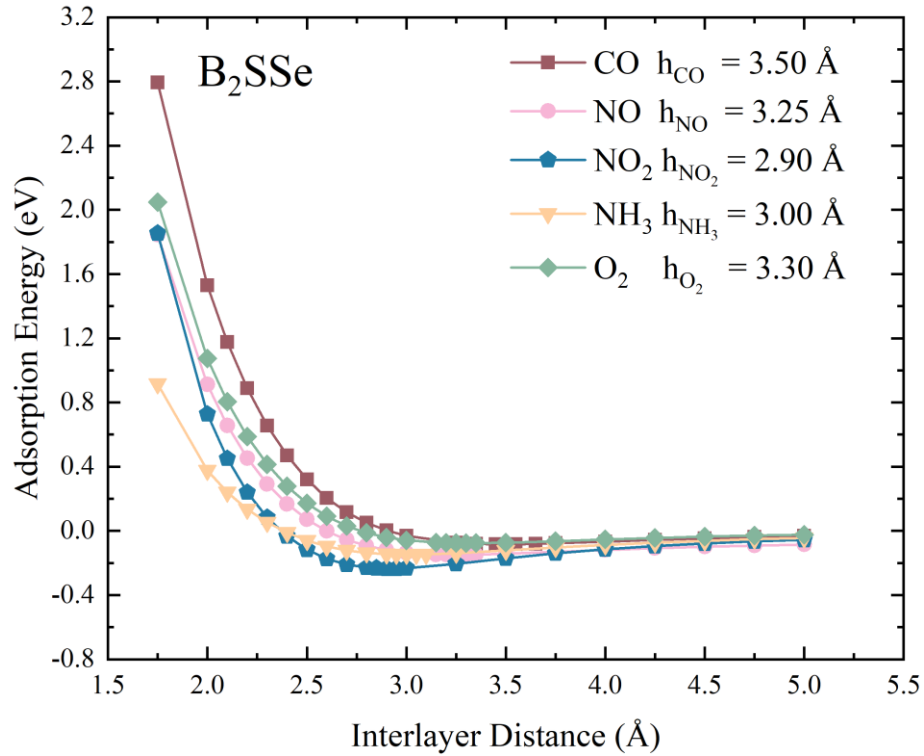


Şekil 4.39 B₂SeTe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi

Şekil 4.39'a göre, adsorpsiyon enerjisi ile molekül ve malzeme arası mesafe doğru orantılıdır. NO₂ molekülü daha küçük adsorpsiyon mesafesi ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahip iken CO ve O₂ moleküllerinin daha büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. NO₂ ve NH₃'ün de benzer bir durumda olduğunu söylemek mümkündür. Molekül ile malzeme arasındaki

mesafe 5.00 \AA olarak ayarlandığında tüm moleküllerin eğrileri asimptotik değere yaklaşmıştır. Bu değer 0 eV olduğu görülmektedir. Ancak NO_2 molekülünde asimptotik değere yaklaşma daha yavaştır. Molekülleri iki boyutlu malzemedan yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlamak mümkündür.

B_2SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.40'da verilmiştir.



Şekil 4.40 B_2SSe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi

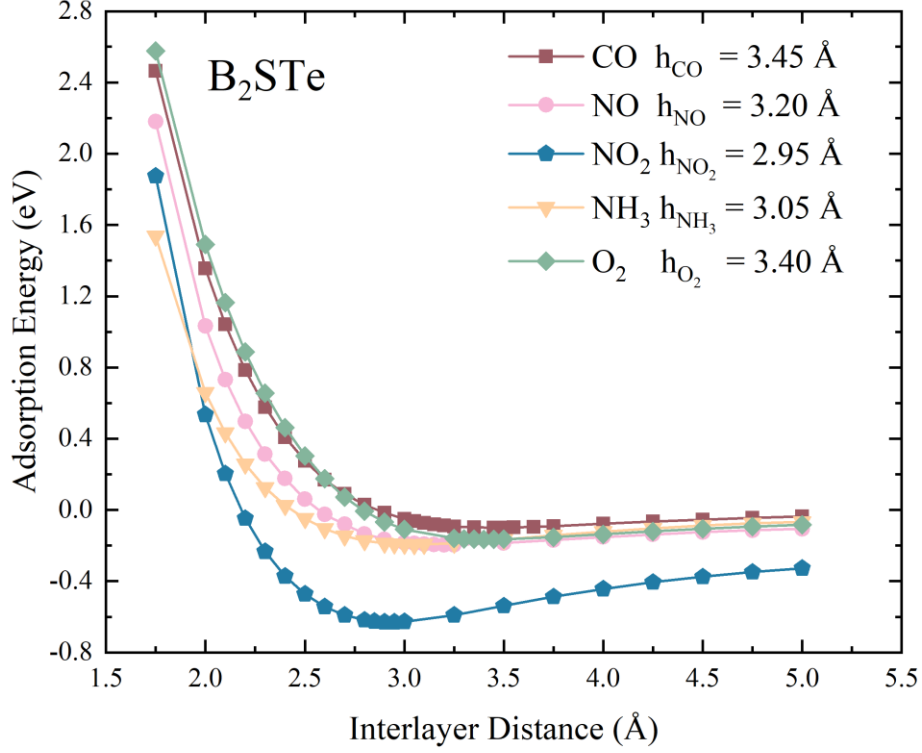
Şekil 4.40'a göre, adsorpsiyon yüksekliklerinin 2.55 ile 3.15 \AA arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca B_2SeTe malzemesinde olduğu gibi adsorpsiyon enerjisi ile molekül ve malzeme arası mesafenin doğru orantılı olduğu görülmektedir. NO_2 molekülü daha küçük adsorpsiyon mesafesine ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahip iken,

bunun aksine CO ve O₂ moleküllerinin daha büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahiptir. NO₂ ve NH₃ moleküllerinin de benzer bir durumda olduğunu söylemek mümkündür. Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5 Å olarak ayarlandığında tüm moleküllerde grafikte yer alan eğriler asimptotik değere yaklaşmıştır. Bu durumun nedeni olarak NO₂ molekülünün adsorpsiyon yüksekliğinin diğer moleküllere göre daha düşük olması gösterilebilir. Ayrıca grafikte yer alan eğriler asimptotik değer olan 0 eV değerine yaklaşmaları, molekülleri iki boyutlu malzemedan yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlamak mümkündür.

B₂STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjisinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeyle değişimi Şekil 4.41’de verilmiştir.

Şekil 4.41’e göre, adsorpsiyon yüksekliklerinin 2.40 ile 3.05 Å arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca tez kapsamındaki bor tabanlı malzemeler içerisinde molekül bazlı en düşük adsorpsiyon yüksekliklerine sahip malzemenin B₂STe olduğu görülmektedir. Bununla birlikte bor tabanlı diğer malzemelerde olduğu gibi adsorpsiyon enerjisi ile molekül ve malzeme arası mesafe doğru orantılıdır. NO₂ molekülü daha küçük adsorpsiyon mesafesine ile daha küçük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu, bunun aksine CO ve O₂ moleküllerinin daha büyük adsorpsiyon mesafesine ile daha büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu açıkça görülmektedir. NO₂ ve NH₃ moleküllerinin de benzer bir durumda olduğunu söylemek mümkündür. Molekül ile malzeme arasındaki mesafe 5 Å olarak ayarlandığında tüm moleküller için grafikte yer alan eğriler asimptotik değere yaklaşmıştır. Ancak NO₂ molekülünün asimptotik değere yaklaşma hızının diğer moleküllere göre daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumun nedeni olarak NO₂ molekülünün adsorpsiyon yüksekliğinin diğer moleküllere göre daha düşük olması gösterilebilir. Ayrıca grafikte yer alan eğriler asimptotik değer olan 0 eV değerine yaklaşmaları, molekülleri iki boyutlu malzemedan yeterince uzağa yerleştirildiğinde herhangi bir adsorpsiyon enerjisinin oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Bu durumu

malzeme ile moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmayacağı ve malzemenin molekülleri tespit edemeyeceği şeklinde yorumlamak mümkündür.



Şekil 4.41 B₂STe iki boyutlu malzemesinin adsorpsiyon enerjilerinin üzerine adsorbe edilen moleküller arasındaki mesafeye değişimi

Tez kapsamındaki bor tabanlı malzemeler ve moleküller düşünüldüğünde en düşük adsorpsiyon yüksekliğine sahip malzemenin B₂STe ve molekülün ise NO₂ olduğu görülmektedir. Bu durumun adsorpsiyon enerjileri ile de uyumlu olduğu görülmüştür.

4.3.2 İki boyutlu Janus grup-III B₂XY malzemesinin elektronik bant yapıları

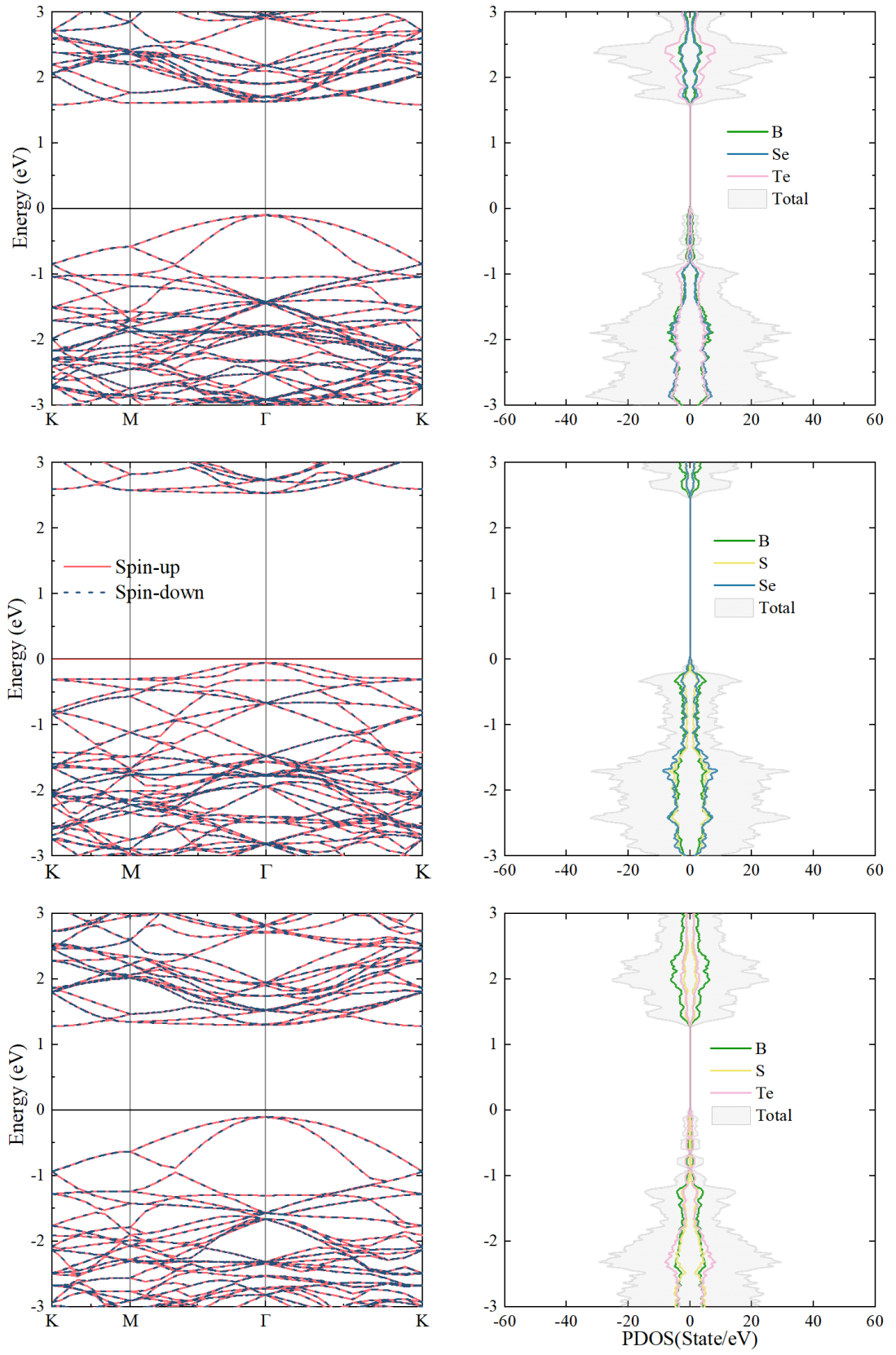
Bu bölümde B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemelerinin ve her bir molekül için spin-polarize elektronik bant ile durum yoğunluk hesaplamaları yapılarak sonuçları paylaşılmıştır.

Şekil 4.42’de iki boyutlu Janus malzemelerinin adsorpsiyon öncesi (pristine) spin-polarize elektronik bant ile durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik

bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerinin elektronik bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

B_2SeTe ve B_2SSe malzemeleri Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahip iken B_2STe malzemesi indirekt bir geçişe sahiptir. Bu geçiş değerlik bandındaki Γ yüksek simetri noktasından iletim bandındaki K yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası Γ yüksek simetri noktasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası K yüksek simetri noktasında yer almaktadır. Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu B_2SeTe , B_2SSe ve B_2STe malzemelerin bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.680 eV, 2.585 eV ve 1.383 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. Bu sonuçların literatürdeki yapılan çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmüştür (Nguyen vd. 202, Khosa vd. 2021).

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelerde spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11'de yer alan toplam dipol moment değerleri ile uyumludur.



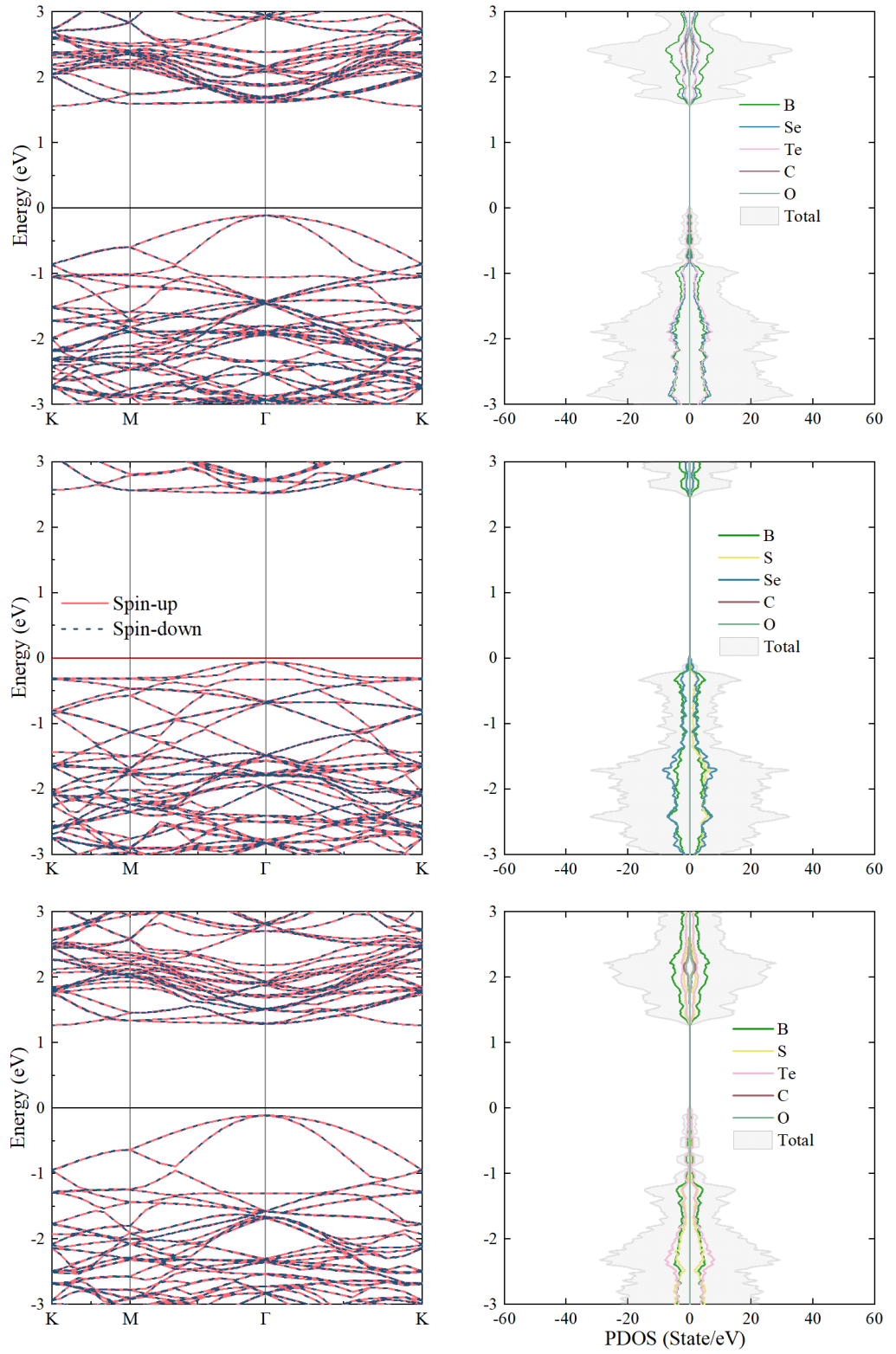
Şekil 4.42 İki boyutlu B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemelerinin elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

Şekil 4.43'te iki boyutlu malzemelerin üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile neredeyse aynıdır. Bu durumda CO molekülü ile malzemelerin yeterince etkileşime girmediği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olmadığı söylenebilir. Bu durumun Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11'de yer alan adsorpsiyon enerjileri ve yük geçişi değerleri ile de uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerinde, CO molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi CO molekülü adsorbe edildikten sonra da Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahiptir. B₂STe malzemesinde, CO molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi adsorpsiyon sonrasında da indirekt bir geçişe sahiptir. Bu indirekt geçiş değerlik bandındaki Γ yüksek simetri noktasından iletim bandındaki K yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası Γ yüksek simetri noktasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası K yüksek simetri noktasında yer almaktadır. Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe malzemelerine CO molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.647 eV, 2.579 eV ve 1.379 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelere CO molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 ile uyumludur.



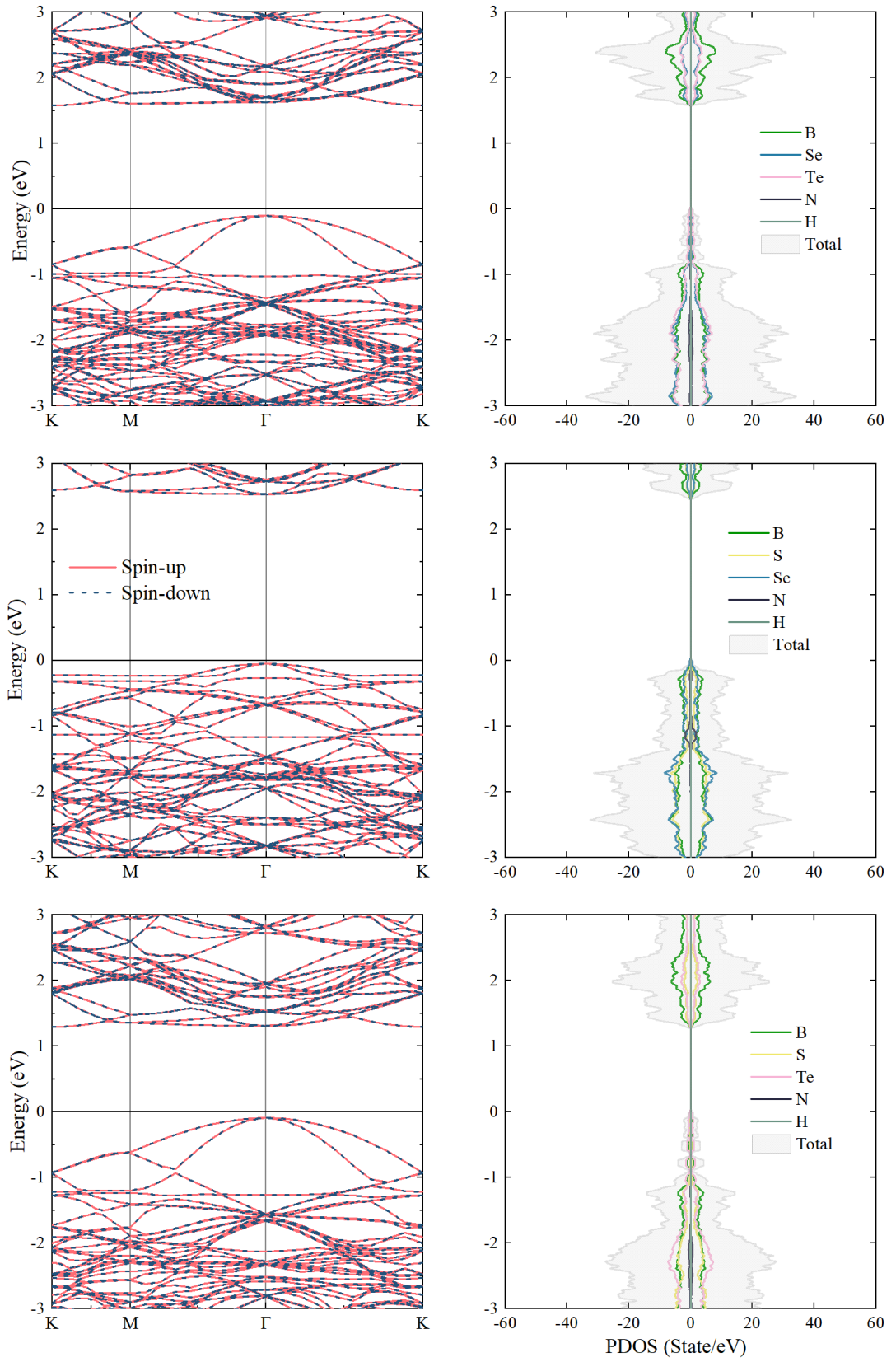
Şekil 4.43 İki boyutlu B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen CO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

Şekil 4.44'te iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı simetrik durumdadır, bu durumda manyetik moment indüklenmediğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmemiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile neredeyse aynıdır. Bu durumda NH_3 molekülü ile malzemelerin yeterince etkileşime girmediği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olmadığı söylenebilir.

B_2SeTe ve B_2SSe malzemelerinde, NH_3 molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra da Γ yüksek simetri noktasında direkt geçişe sahiptir. B_2STe malzemesinde, NH_3 molekülü adsorbe edilmeden önce olduğu gibi adsorpsiyon sonrasında da indirekt bir geçişe sahiptir. Bu indirekt geçiş değerlik bandındaki Γ yüksek simetri noktasından iletim bandındaki K yüksek simetri noktasına gerçekleşmektedir. Değerlik bandının maksimum noktası Γ yüksek simetri noktasına karşılık gelirken iletim bandının minimum noktası K yüksek simetri noktasında yer almaktadır. Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu B_2SeTe , B_2SSe ve B_2STe malzemelerine NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 1.680 eV, 2.577 eV ve 1.387 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelere NH_3 molekülü adsorbe edildikten sonra CO molekülünde olduğu gibi spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olması, malzemelerin manyetik olmayan bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 ile uyumludur.



Şekil 4.44 İki boyutlu B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NH_3 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

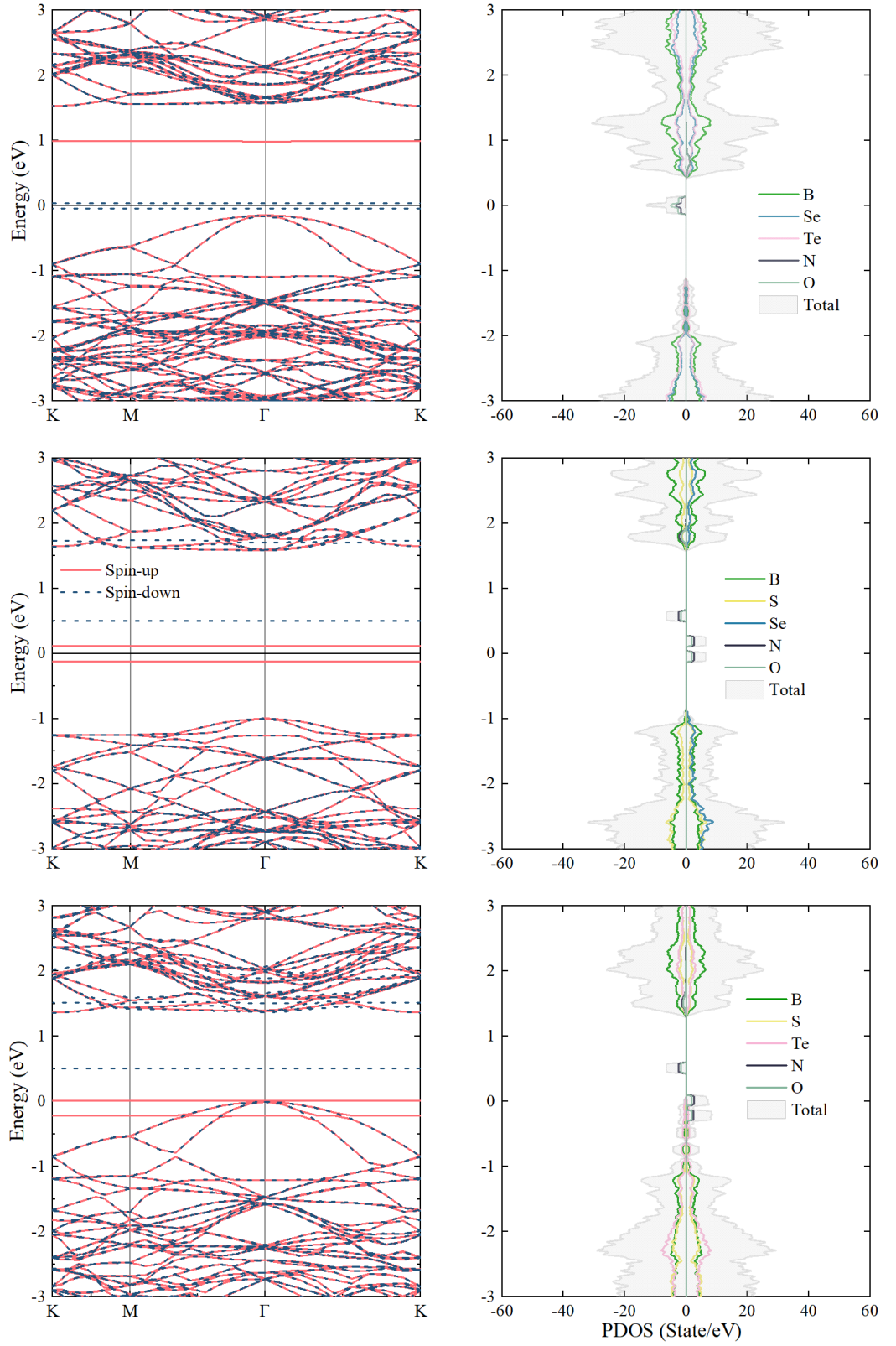
Şekil 4.45’te iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda NO molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçları göre, iki boyutlu B_2SeTe , B_2SSe ve B_2STe malzemelerine NO molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.845 eV, 0.237 eV ve 0.017 eV olduğu ve malzemelerin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. Ayrıca iki boyutlu B_2STe malzemesi haricindeki diğer iki malzemenin adsorpsiyon öncesinde bant aralığı enerji değerleri birbirinden farklı iken adsorpsiyon sonrasında bu değerler neredeyse aynı olmuştur.

Tez kapsamındaki iki boyutlu bor tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında biri değerlik bandında diğeri iletim bandında olmak üzere iki tane spin-yukarı iki tane de spin-aşağı düzeyinde düz bant oluştuğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkıların N ve O atomlarından geldiğini söylemek mümkündür. Bu sonuçların NO molekülü ile yapılan literatürdeki diğer çalışmalardaki sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir (Cui vd. 2023).

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelere NO molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11’de yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.45 İki boyutlu B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

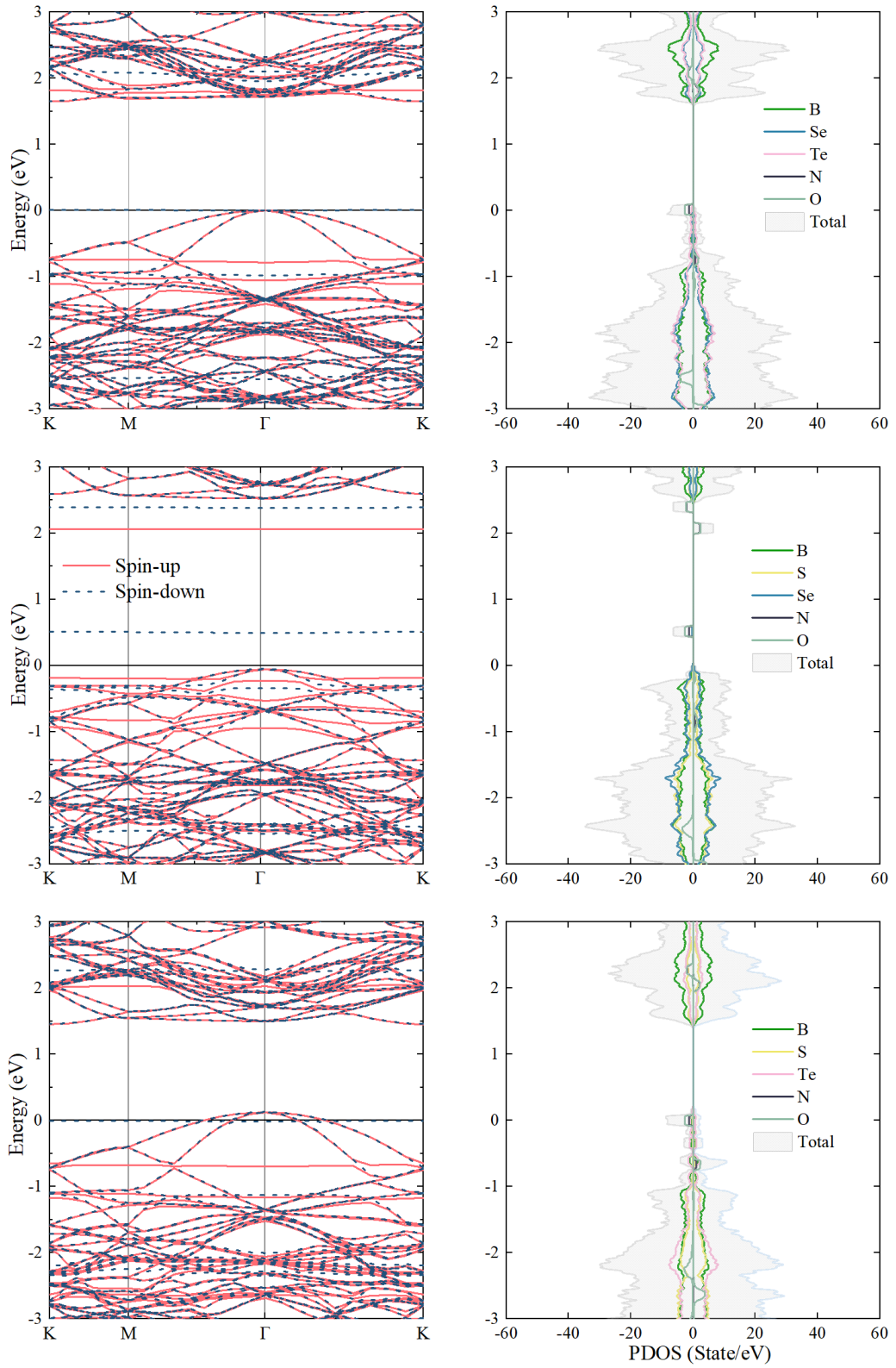
Şekil 4.46’da iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen NO₂ gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda NO₂ molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir. Bu durumun Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11’de yer alan adsorpsiyon enerjileri ve yük geçiş değerleri ile de uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçlarına göre, iki boyutlu B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerine NO₂ molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.001 eV ve 0.544 eV olduğu ve bu iki malzemenin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. İki boyutlu B₂STe malzemesinin ise NO₂ molekülü adsorbe edildikten sonra metal gibi davranmaktadır.

İki boyutlu B₂SeTe ve B₂SSe Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında NO molekülüne benzer şekilde spin-yukarı ve spin-aşağı düzeyinde düz bandların olduğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkılarının N ve O atomlarından geldiğini söylemek mümkündür. B₂STe Janus malzemesinde ise spin-yukarı düzeyinde oluşan düz bandın Fermi seviyesine çok yakın bölgede ve değerlik bandında oluşmuştur. Bundan dolayı B₂STe Janus malzemesinin bant aralığı enerji değeri diğer malzemelere kıyasla çok küçüktür.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelere NO molekülü adsorbe edildikten sonra spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11’de yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.46 İki boyutlu B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen NO_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

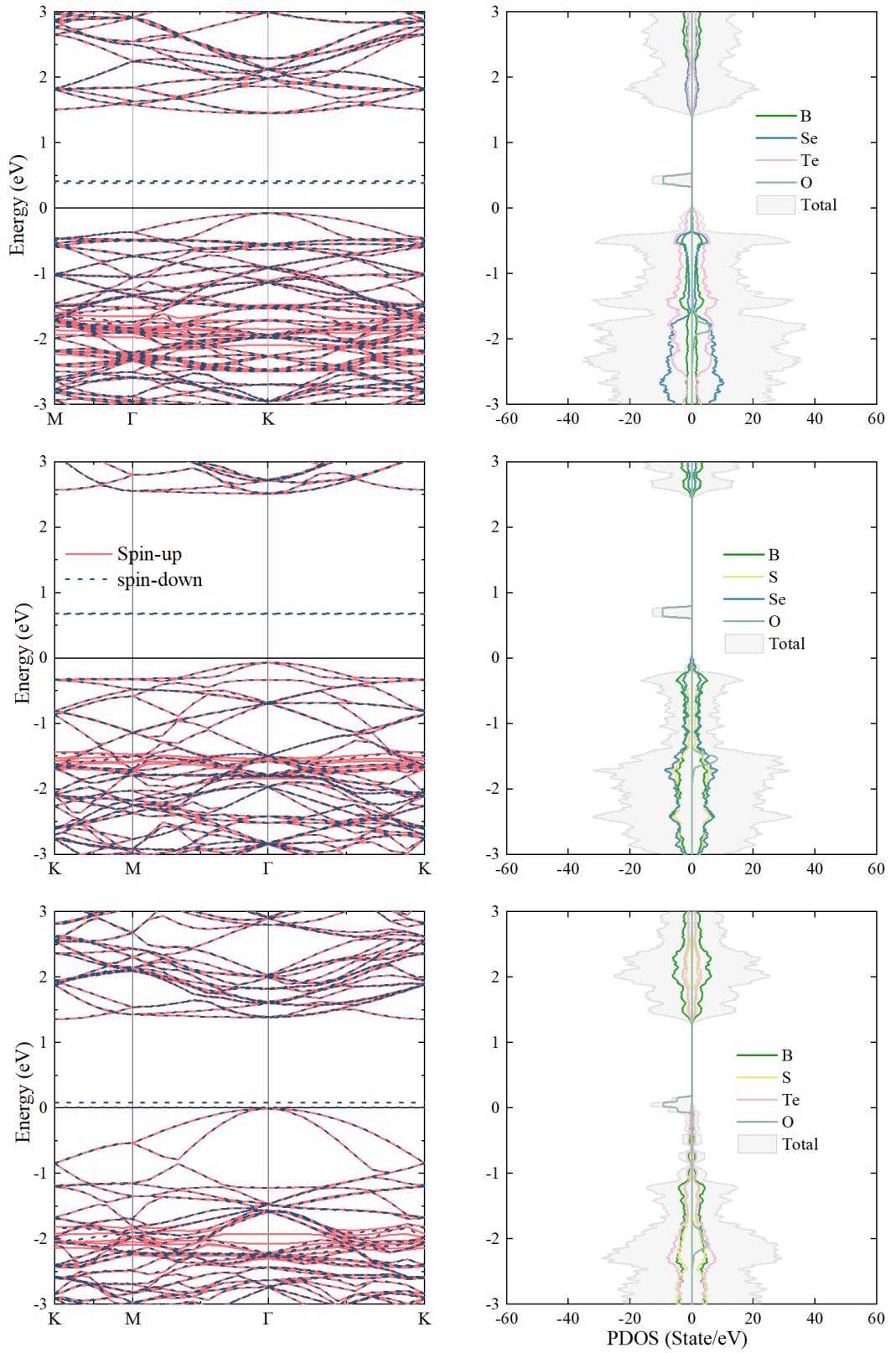
Şekil 4.47’de iki boyutlu malzemelerinin üzerine adsorbe edilen O₂ gaz molekülünün durum yoğunlukları incelenmiştir. Bant aralıkları elektronik bant eğrileri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen O₂ gaz molekülünün bant eğrilerinde spin-yukarı ve spin-aşağı durumları simetrik değildir, bu durumda manyetik moment indüklendiğinden bu yapıların durum yoğunluklarında dejenerelik gözlemlenmiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen O₂ gaz molekülünün durumlar yoğunluğu Fermi seviyesi civarında bozulmamış (pristine) hali ile farklılık göstermektedir. Bu durumda O₂ molekülü ile malzemelerin etkileşime girdiği bunun sonucu olarak elektronik bant yapılarında değişikliğe sebep olduğu söylenebilir.

Elektronik bant yapısı hesaplama sonuçlarına göre, iki boyutlu B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerine O₂ molekülü adsorbe edildikten sonra bant aralığı enerji değerleri sırası ile 0.018 eV ve 0.742 eV olduğu ve bu iki malzemenin yarı iletken gibi davrandığı görülmüştür. İki boyutlu B₂STe malzemesinin ise O₂ molekülü adsorbe edildikten sonra metal gibi davranmaktadır.

Tez kapsamındaki iki boyutlu bor tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant eğrileri sonuçlarında Fermi seviyesi civarında değerlik ve iletim bandlarında olmak üzere spin-aşağı ve spin-yukarı düzeyinde düz bandların oluştuğu görülmüştür. PDOS sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde bu düz bandlara katkıların O atomundan geldiğini söylemek mümkündür. Ayrıca oluşan bu düz bandların birbirine çok yakın düzeyde ve birden fazla olduğu görülmektedir.

PDOS sonuçları ile ilgili olarak tez kapsamındaki bor tabanlı malzemelere O₂ molekülü adsorbe edildikten sonra NO ve NO₂ moleküllerinde olduğu gibi spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarının simetrik olmaması, malzemelerin manyetik bir malzeme gibi davrandığını gösterir. Bu durum Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11’de yer alan toplam manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.47 İki boyutlu B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemeleri üzerine adsorbe edilen O_2 gaz molekülünün elektronik bantları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS)

Tez kapsamındaki iki boyutlu bor tabanlı Janus malzemelerinde elektronik bant enerjileri Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11’de yer alan adsorpsiyon enerjileri, adsorpsiyon yükseklikleri, geri kazanım süreleri ve yük geçiş değerleri ile de uyumlu olduğunu söylemek mümkündür.

4.3.3 Bader analizi ve yük yoğunlukları

Bu bölümde B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemelerinin her bir molekül için yük transfer değerlerini hesaplamak için Bader yük analizi yapılmıştır. Yük transferini gözlemleyebilmek ve analiz etmek için kullanılan yöntemlerden biri de Bader yük analizidir (Henkelman vd., 2006). Yük transferinin pozitif ve negatif bir değeri sırasıyla tek tabakadan yük aldığını veya tek tabakaya yük verdiğini göstermektedir.

Atom yük miktarı her bir atomun adsorpsiyon sonucunda sahip olduğu yük miktarını temsil etmektedir. CO (NO ve O₂) molekülü iki atoma sahip olduğundan izelge 4.12’de Atom3 ve Atom4 yük miktarları sıfır olmaktadır. Benzer durum NO₂ molekülü için de geçerlidir.

İki boyutlu B₂SeTe malzemesine ait Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.12’de sunulmuştur.

Çizelge 4.12 İki boyutlu Janus B₂SeTe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.885	7.136	0	0	10.021	10	-0.021
NO	4.612	6.465	0	0	11.077	11	-0.077
NO ₂	4.394	6.429	6.466	0	17.289	17	-0.289
NH ₃	6.170	0.607	0.613	0.607	7.997	8	0.003
O ₂	6.05	6.07	0	0	12.012	12	-0.012

Çizelge 4.12 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi sonucunda NH₃ molekülünün 0.006 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.022 |e|, 0.035 |e|, 0.223 |e| ve 0.078 |e| yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu B₂SeTe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.9’da yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu B₂SeTe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiği bundan dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay tespit edilebileceğini söylemek mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu B₂SeTe malzemesinin gelecek vaat etmektedir (Zhou vd., 2015).

İki boyutlu B₂SSe malzemesine ait Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.13’de sunulmuştur.

Çizelge 4.13 İki Boyutlu Janus B₂SSe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.863	7.155	0	0	10.018	10	-0.018
NO	4.560	6.460	0	0	11.020	11	-0.020
NO ₂	6.397	6.398	4.344	0	17.139	17	-0.139
NH ₃	6.151	0.620	0.607	0.613	7.991	8	0.009
O ₂	6.016	6.009	0	0	12.025	12	-0.025

Çizelge 4.13 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi sonucunda NH₃ molekülünün 0.009 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.018 |e|, 0.020 |e|, 0.139 |e| , 0.025 |e|

yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu B₂SSe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.10'da yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu B₂SSe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiği bundan dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay tespit edilebileceğini söylemek mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu B₂SSe malzemesinin gelecekte kullanılması öngörülebilir (Zhou vd., 2015).

İki boyutlu B₂STe malzemesi için Bader analizine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.14 İki Boyutlu Janus B₂STe malzemesine ait Bader analizi

Molekül	Atom1 Yük Miktarı	Atom2 Yük Miktarı	Atom3 Yük Miktarı	Atom4 Yük Miktarı	Toplam Yük Miktarı	Toplam Değerlik Elektron Sayısı	$\Delta Q_{\text{molekül}}$ (e)
CO	2.882	7.146	0	0	10.028	10	-0.028
NO	4.654	6.449	0	0	11.103	11	-0.103
NO ₂	4.410	6.496	6.490	0	17.396	17	-0.396
NH ₃	6.172	0.603	0.617	0.603	7.995	8	0.005
O ₂	6.075	6.086	0	0	12.161	12	-0.161

Çizelge 4.14 incelendiğinde NH₃ molekülüne ilişkin yük değişiminin diğer bor tabanlı malzemelerde olduğu gibi pozitif olduğu diğer moleküllerdeki yük değişiminin ise negatif olduğu görülmektedir. Bader yük analizi sonucunda NH₃ molekülünün 0.005 |e| yükü ile bir elektron vericisi gibi davrandığını, CO, NO, NO₂ ve O₂ moleküllerinin ise sırası ile 0.028 |e|, 0.103 |e|, 0.396 |e| ve 0.161 |e| yükleri ile bir elektron alıcısı gibi davrandıkları görülmüştür. En büyük yük transferinin NO₂ molekülü ile iki boyutlu B₂STe malzemesi arasında olduğu görülmüştür. Çizelge 4.11'de yer alan adsorpsiyon enerjisi ile birlikte değerlendirildiğinde NO₂ molekülünün iki boyutlu B₂STe malzemesi ile daha güçlü bir etkileşime girdiği bundan dolayı NO₂ molekülünü diğer moleküllere göre daha kolay

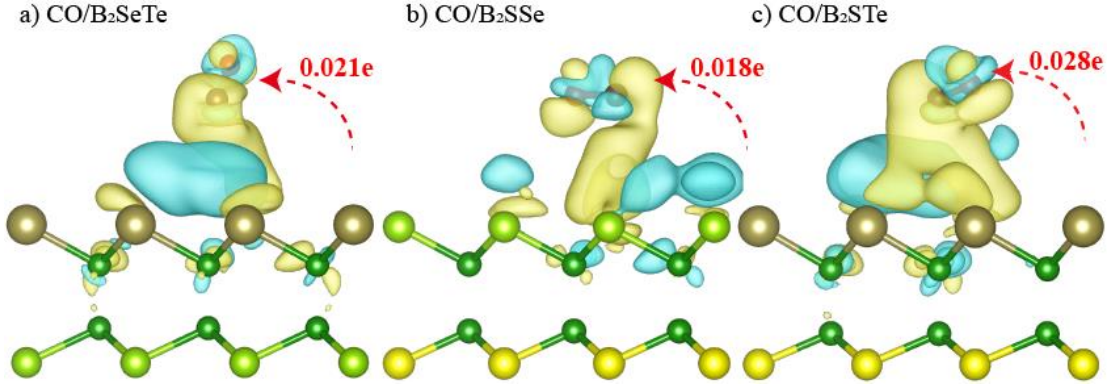
tespit edilebileceğini söylemek mümkündür. Ayrıca gaz sensörü açısından NO₂ molekülünün daha yüksek bir hassasiyet seviyesine sahip olduğu söylenebilir. Bu durum NO₂ molekülünü tespit etmeyi kolaylaştırarak gaz sensörü açısından iki boyutlu B₂STe malzemesinin gelecek vaat ettiğini söylenebilir (Zhou vd., 2015).

Bader yük analizi B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemeleri açısından değerlendirildiğinde yük transfer değerlerinin en büyük olduğu malzeme B₂STe iken en küçük malzemenin B₂SSe görülmüştür. Tüm malzemelerde NH₃ molekülü yük vericisi olarak davrandığı diğer moleküllerin ise yük alıcısı olarak davranmıştır. Molekülleri yük transfer değerleri açısından NH₃ < CO < NO < O₂ < NO₂ şeklinde sıralamak mümkündür. Bu sıralama tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelerde geçerlidir.

Ayrıca B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen her bir molekül için yük yoğunluklarına ilişkin sonuçlar yer almaktadır. Yük transferiyle ilgili olarak hangi atomun ne derece katkısı olduğunu tespit etmek yapısal analizlerde karşılaşılan zorluklardan biridir. Özellikle karmaşık yapılar veya birden fazla atomun etkileşim içerisinde olduğu durumlarda, elektron veya yük transferinin hangi atomlar arasında gerçekleştiğini ve bu transferde her bir atomun katkısının ne olduğunu kesin olarak belirlemek zor olabilmektedir. Ancak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen yük yoğunlukları incelendiğinde her bir molekülün ihmal edilemez düzeyde yük yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür.

Şekillerde yer alan sarı bölgeler yük birikimini, mavi bölgeler ise yükün tükenmesini göstermektedir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş CO gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.48'de sunulmuştur.

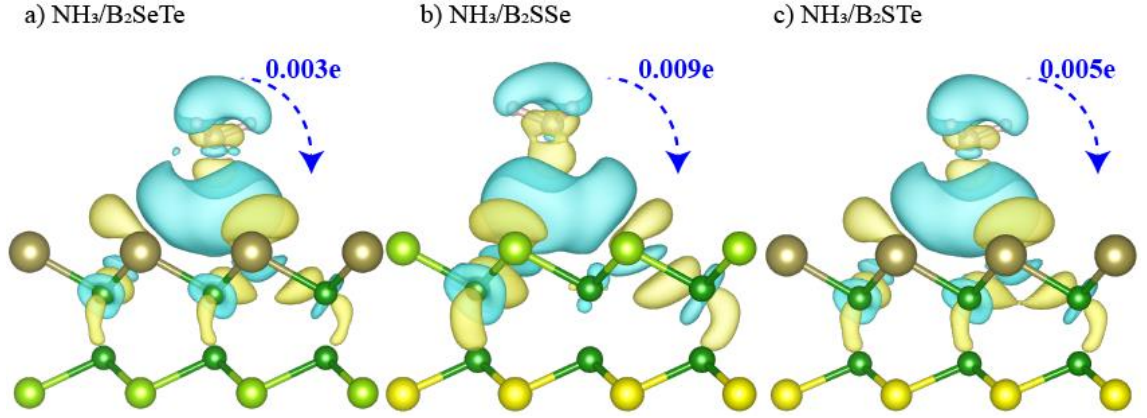


Şekil 4.48 CO/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünümüleri

Şekil 4.48’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $5 \times 10^{-5} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.48’e göre üç durumda da bor tabanlı Janus malzeme CO molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü B₂STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin B₂STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. CO molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan B₂STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin CO molekülü ile B₂STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.48 ile Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 birlikte değerlendirildiğinde CO molekülünün yük aktarım katkılarının küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NH₃ gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.49’da sunulmuştur.

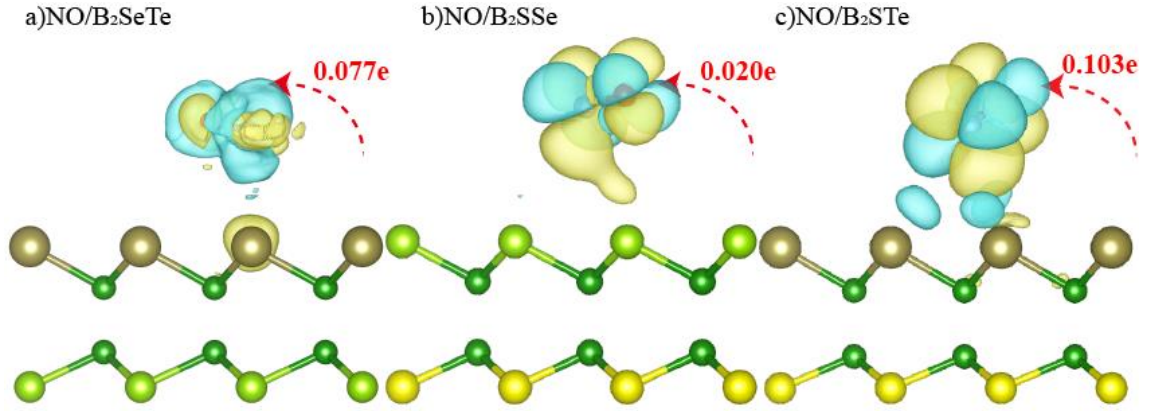


Şekil 4.49 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünümüleri

Şekil 4.49'da sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $2 \times 10^{-3} \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.49'a diğer moleküllerin aksine üç durumda da NH_3 molekülü tez kapsamındaki bor tabanlı Janus malzemelerine yük vermekte ve en fazla yükü B_2SSe iki boyutlu malzemesi almaktadır. Ancak yük transfer değerlerin birbirine yakın ve çok küçük olması nedeni ile adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarını kıyaslamak hatalı olabilir. Bu durum, NH_3 molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan B_2STe iki boyutlu malzemesinin en küçük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olmasını açıklayabilir.

Şekil 4.49 ile Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 birlikte değerlendirildiğinde NH_3 molekülünün yük yoğunluğunun CO molekülüne kıyasla büyük olmasına karşın yük aktarım katkılarının ihmal edilecek düzeyde küçük olduğu ve birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmüştür.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.50'de sunulmuştur.

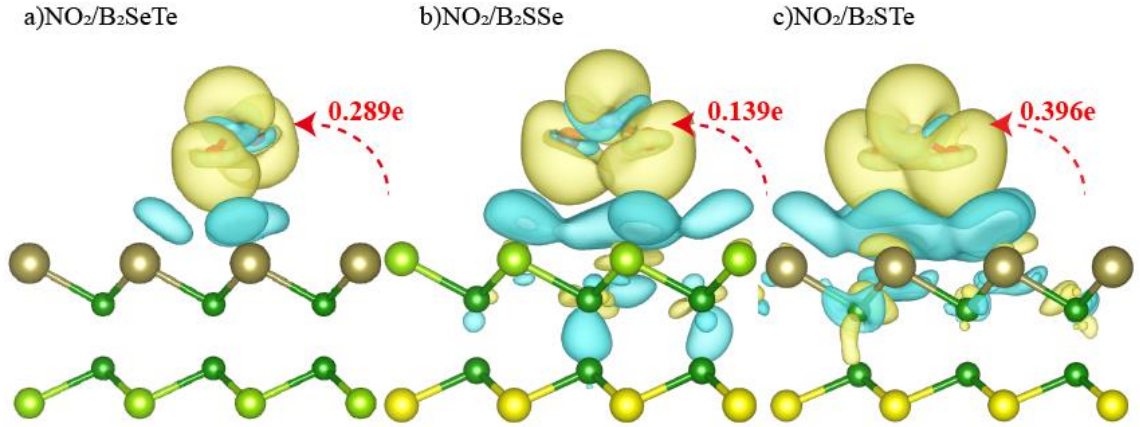


Şekil 4.50 NO/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri

Şekil 4.50’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $5 \times 10^{-5} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.50’ye göre üç durumda da Janus malzeme NO molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü B₂STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin B₂STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. NO molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan B₂STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin NO molekülü ile B₂STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.50 ile Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 birlikte değerlendirildiğinde NO molekülünün yük yoğunluğunun CO ve NH₃ moleküllerine kıyasla büyük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte yük aktarım katkılarının da bu iki moleküle kıyasla tüm bor tabanlı malzemelerde büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca B₂STe malzemesindeki yük geçişinin B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerine göre daha büyüktür.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO₂ gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.51’de sunulmuştur.

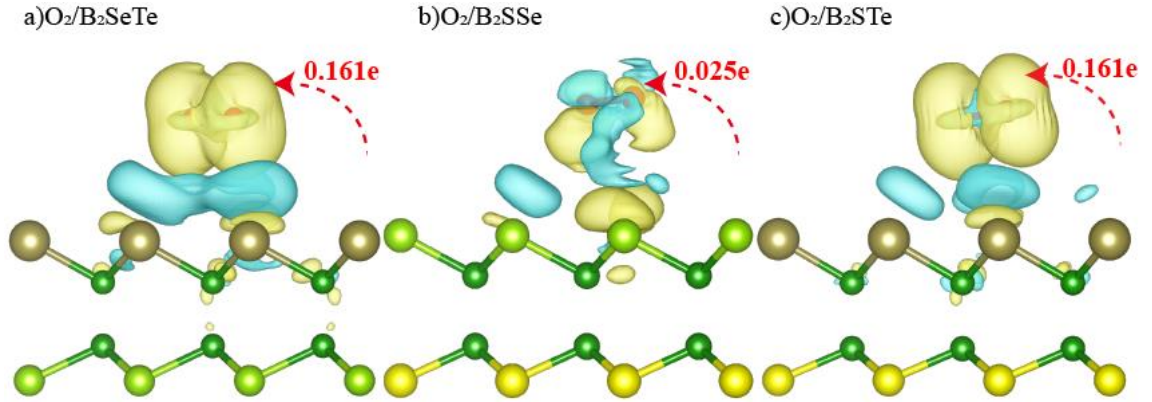


Şekil 4.51 NO₂/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri

Şekil 4.51’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $3 \times 10^{-3} \text{ e } \text{Å}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.51’e göre üç durumda da Janus malzeme NO₂ molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü B₂STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin B₂STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. NO₂ molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan B₂STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin NO₂ molekülü ile B₂STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

Şekil 4.50 ile Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 birlikte değerlendirildiğinde; NO₂ molekülünün yük aktarım katkılarının en büyük olduğu ve bu durumda yük dağılımı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca NO molekülünde olduğu gibi B₂STe malzemesindeki yük geçişinin B₂SeTe ve B₂SSe malzemelerine göre daha büyüktür.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş O₂ gaz molekülü için yük yoğunluklarına ait görseller Şekil 4.52’de sunulmuştur.



Şekil 4.52 O_2/B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) malzemesi için yük yoğunluk farklarının görünüşleri

Şekil 4.52’de sarı (mavi) dağılım, yük birikme (tükenme) bölgelerine karşılık gelmektedir. Eş yüzey (isosurface) $2 \times 10^{-3} e \text{ \AA}^{-3}$ olarak alınmıştır. Şekil 4.52’e göre üç durumda da Janus malzeme O_2 molekülüne yük vermekte ve en fazla yükü B_2STe iki boyutlu malzemesi vermektedir. Ayrıca yük dağılımları açısından en fazla yük tükenme ya da birikmenin B_2STe malzemesinde olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon enerjileri ile yük yoğunlukları sonucu elde edilen yük dağılımlarının uyumlu olduğu görülmüştür. O_2 molekülü açısından en büyük adsorpsiyon enerjisine sahip olan B_2STe iki boyutlu malzemesinin en büyük yük yoğunluğuna ve yük transferine sahip olduğu bundan dolayı en büyük etkileşimin O_2 molekülü ile B_2STe iki boyutlu malzemesi arasında olduğu söylenebilir.

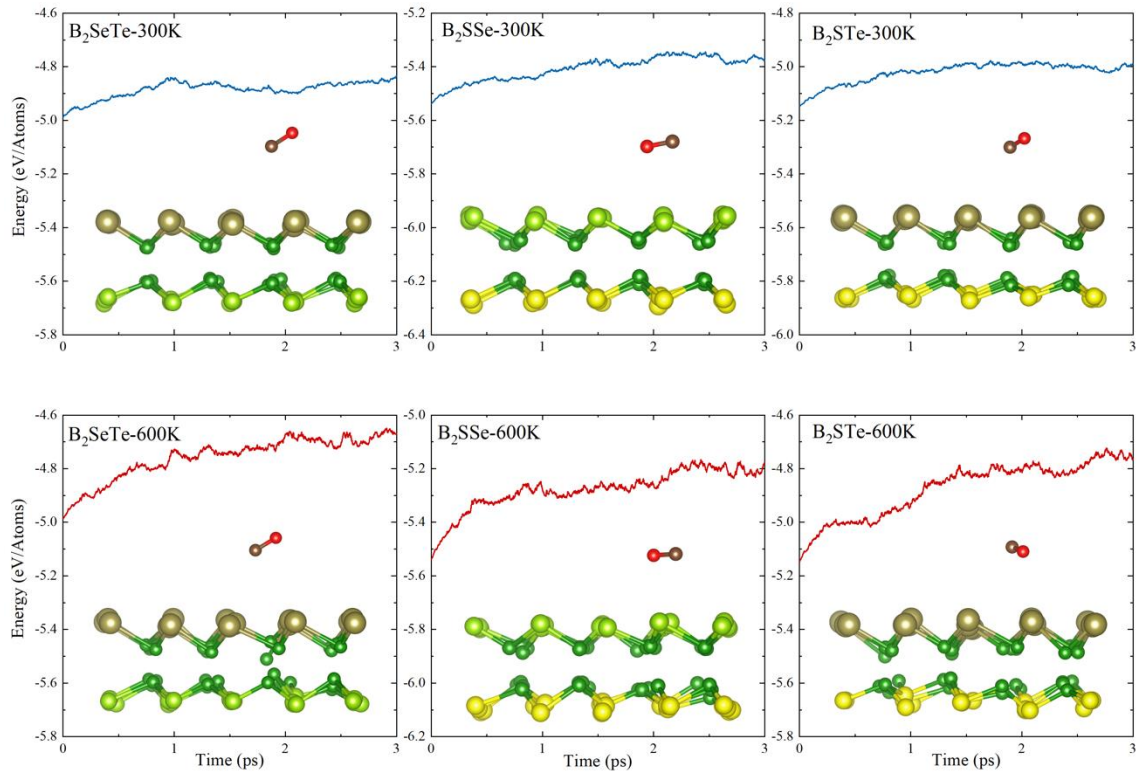
Şekil 4.52 ile Çizelge 4.9, 4.10 ve 4.11 birlikte değerlendirildiğinde O_2 molekülünün yük aktarım katkılarının küçük olduğu ancak ihmal edilemez düzeyde yük aktarımı sağladığı görülmüştür. Bununla birlikte iki boyutlu B_2SSe malzemesindeki yük geçişinin B_2SeTe ve B_2STe malzemelerine kıyasla daha düşüktür. B_2STe malzemesindeki yük geçişi ise NO ve NO_2 moleküllerinde olduğu gibi göre daha büyük olduğu görülmüştür.

4.3.4 Ab-initio Moleküler Dinamik (AIMD) sonuçları

Bu bölümde B_2SeTe , B_2SSe ve B_2STe iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen küçük toksik gaz moleküllerinin termal kararlılıkları ilk-ilkesel (ab-initio) moleküler dinamik hesapları (AIMD) yoluyla incelenmiştir. Hesaplamalar, kanonik bir toplulukta

Anderson termostatu kullanılarak oda sıcaklığında (300 K) ve yaklaşık fabrika bacalarının sıcaklığında (600 K) incelenmiştir. Simülasyon süresi toplam 3 ps olup zaman aralıkları 1 ps'dir.

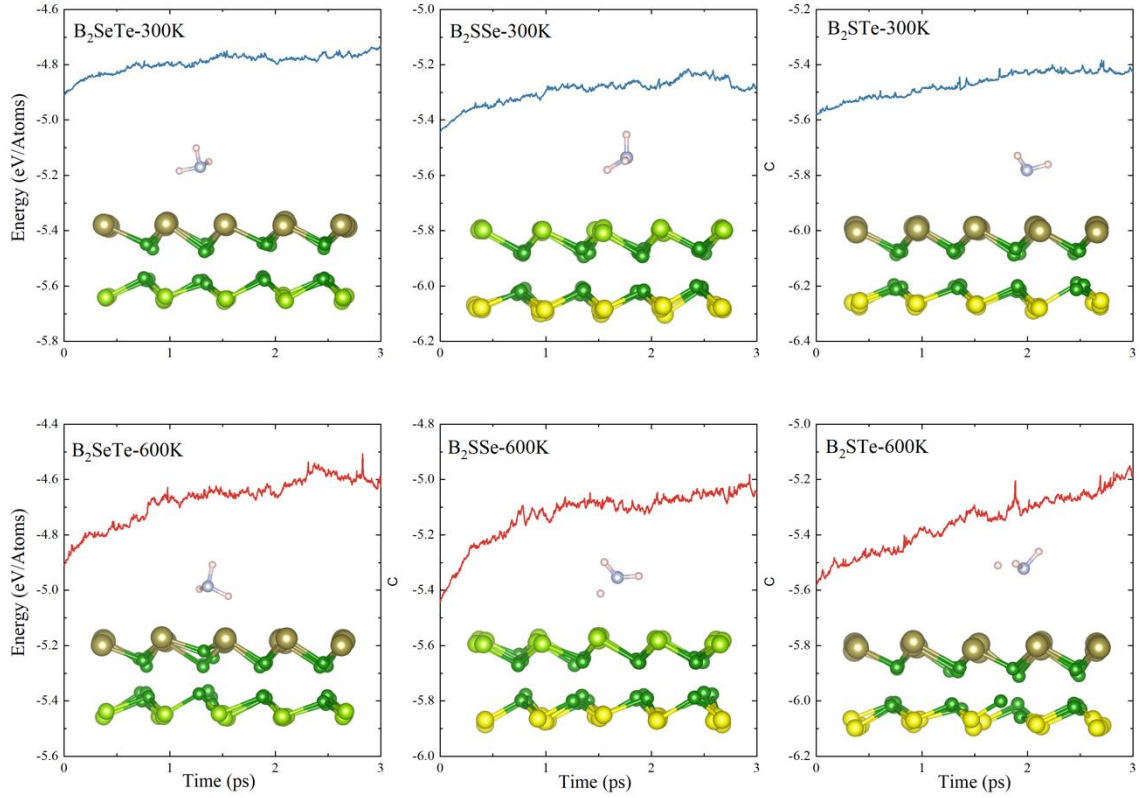
Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş CO molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.53'te verilmektedir. Malzemelerin görünüşleri 3 ps sonundaki oluşan son pozisyona aittir.



Şekil 4.53 CO/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.52'de gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki CO gaz molekülü için B₂SeTe, B₂SSe ve B₂Te yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreme meydana gelmiştir. CO molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür.

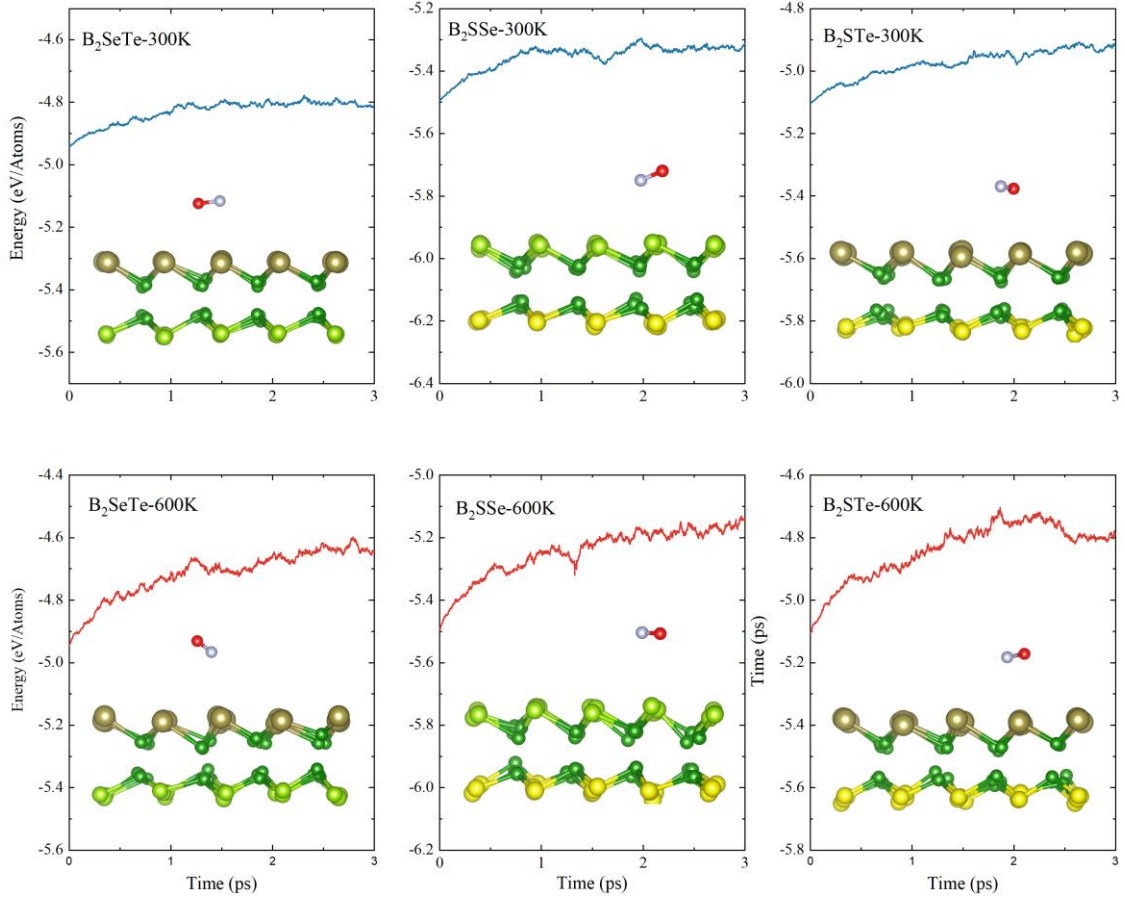
Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NH_3 molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.54'te verilmektedir. Görüntüler, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.54 $\text{NH}_3/\text{B}_2\text{XY}$ ($\text{X} \neq \text{Y}$ ve $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.54'te gösterildiği üzere, 300 K sıcaklığında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NH_3 gaz molekülü için iki boyutlu B_2SeTe , B_2SSe ve B_2STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. Ancak 600 K sıcaklığında iki boyutlu B_2SSe ve B_2STe malzemelerinde 600 K sıcaklığında NH_3 molekülündeki bağlarda kopma meydana geldiği görülmüştür. Bu durumda B_2SSe ve B_2STe malzemelerinde 600 K sıcaklığında NH_3 molekülü için termal olarak kararlı olmadığını söylemek mümkündür. B_2SeTe malzemesi belirlenen simülasyon süreleri boyunca termal kararlılığa sahiptir. Ayrıca 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreme meydana geldiği görülmektedir.

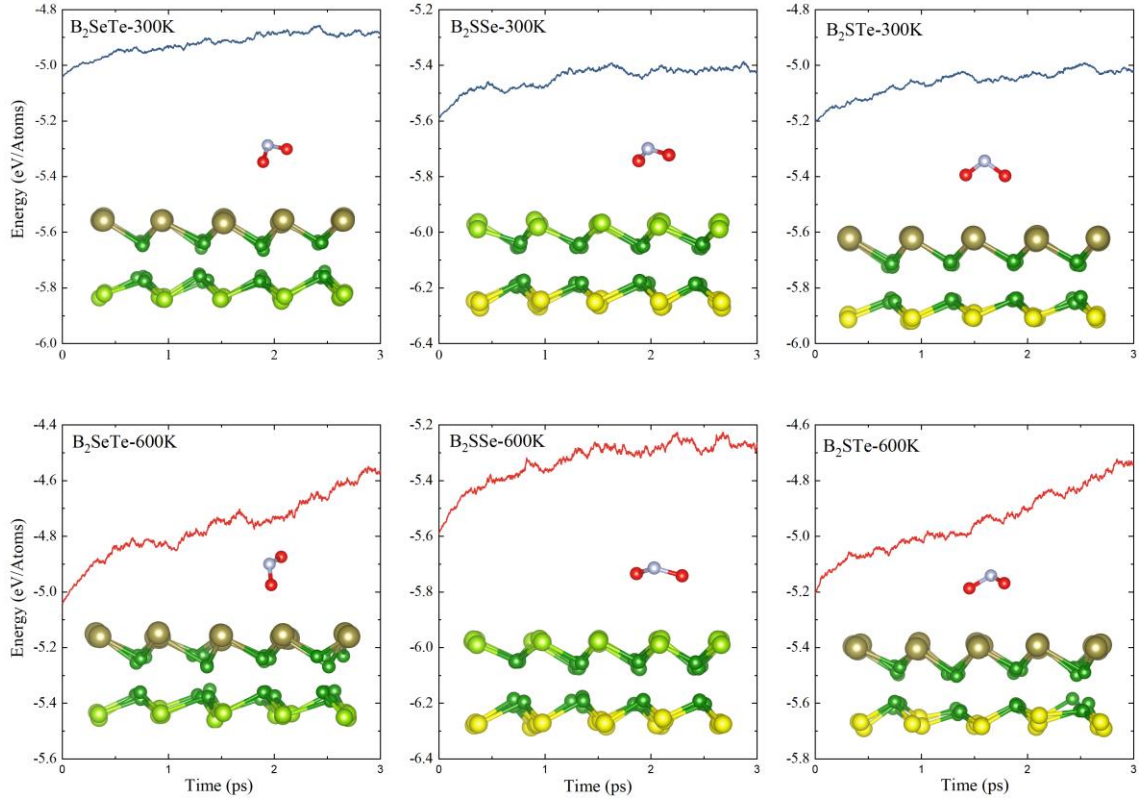
Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.55'te verilmektedir. Görüntüler, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.55 NO/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.55'te gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NO gaz molekülü için B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. NO molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana gelmiştir.

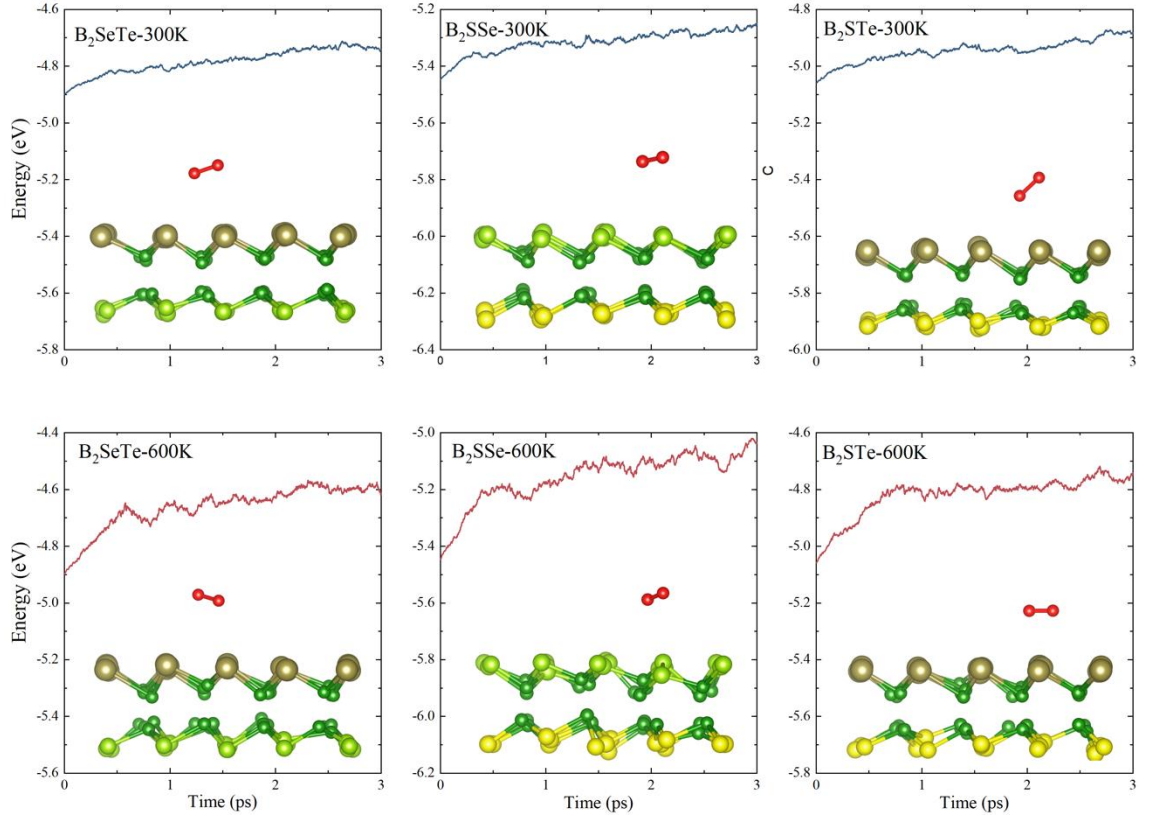
Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş NO₂ molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.56’da verilmektedir. Görüntüler, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.56 NO₂/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K’deki son anlık görüntülerin yandan görünümüleri

Şekil 4.56’da gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki NO₂ gaz molekülü için B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. NO₂ molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana gelmiştir.

Tez kapsamındaki bor tabanlı tüm iki boyutlu malzemelere adsorbe edilmiş O₂ molekülü için AIMD simülasyon sonuçları Şekil 4.57’de verilmektedir. Görüntüler, malzemelerin simülasyon sonucunda oluşan son pozisyon dosyasına aittir.



Şekil 4.57 O₂/B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemesinin toplam enerjisindeki değişiklikler ve 300 K ve 600 K'deki son anlık görüntülerin yandan görünüşleri

Şekil 4.57'de gösterildiği üzere, 300 K ve 600 K sıcaklıklarında ve belirlenen simülasyon süreleri boyunca tez kapsamındaki O₂ gaz molekülleri için B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe yapılarında yapısal bir bozulma meydana gelmemiştir. Ancak 600 K sıcaklığında hem malzemenin yapısı hem de enerji değişimleri açısından 300 K sıcaklığına göre daha fazla bir titreşim meydana gelmiştir. O₂ molekülü bu malzemeler için termal kararlılığa sahip olduğunu söylemek mümkündür.

4.4 Optik Özellikler

Optik özellikler yansımaya, iletim ve geçme olmak üzere üç ana grupta toplanabilir. Bir ortama gelen ışık demeti bir malzeme ile etkileşime girdiğinde, kısmen yansırken geri kalan kısmı malzemenin içine girer ve ilerler. Malzeme içine giren ışık demeti, eğer malzemenin arka yüzeyine ulaşırsa yine yansiyabilir ya da diğer tarafa iletilmeyi

sürdürebilir. Işık demeti malzeme içinde ilerlerken ortaya çıkabilecek olayları da temel olarak kırılma, soğurma ve saçılma olmak üzere üç kategoride toplamak mümkündür.

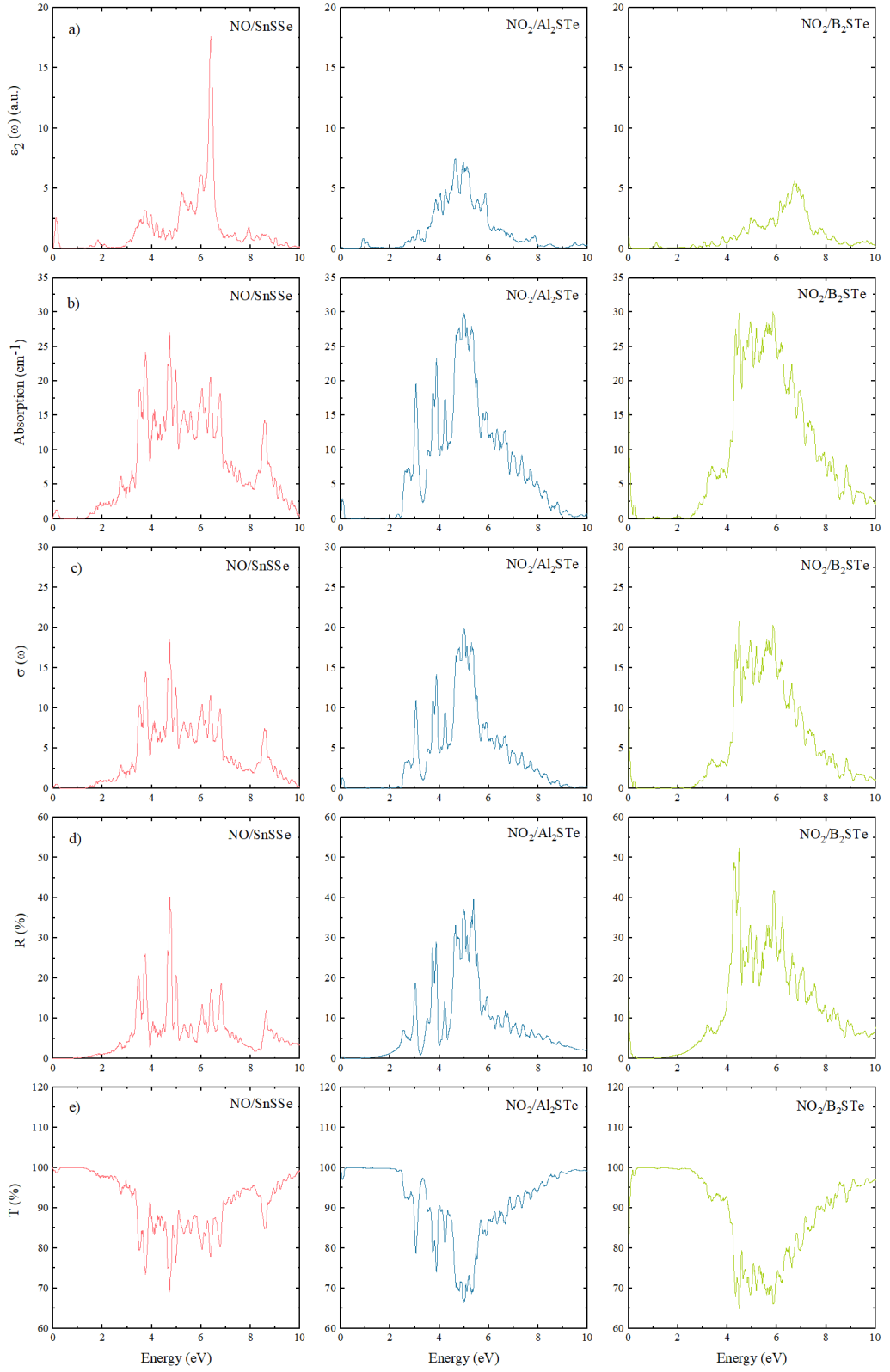
Optik olaylar ortamın özellikleri ile tanımlanan parametreler ile belirlenmektedir. Bunlardan ilki yansıma katsayısıdır. Yansıma katsayısı R sembolü ile gösterilir ve yansıyan şiddetin yüzeye gelen şiddete oranı ile belirlenir. İletim katsayısı veya geçirgenlik katsayısı ise T sembolü ile gösterilir ve iletilen şiddetin gelen şiddete oranı ile belirlenir. Soğurma ve yansıma katsayılarının toplamı birdir.

$$R + T = 1 \quad (4.1)$$

Optikte önemli kavramlardan biri de dielektrik fonksiyonudur. Dielektrik fonksiyonu, ışığın malzemedeki davranışını (yansıma, ilerleme, geçme ve saçılma) açıklayan ve elektromanyetik dalgaları yönlendiren özelliklere sahiptir. Ayrıca dielektrik fonksiyonu, malzemenin ışık ile etkileşimini anlamamızı sağlar ve optik cihazların tasarımını ve çalışmasını kavramamıza yardımcı olur.

Dielektrik fonksiyonu, malzemenin kırılma indisi (n) ile ilişkilidir. Kırılma indisi, ışığın bir malzemedden geçerken hızındaki değişimi belirleyen bir parametredir. Farklı dielektrik fonksiyonuna sahip malzemelerde ışığın malzemeler arasındaki davranışı farklı olur. Bunun sonucu olarak ışık, farklı dielektrik fonksiyonlara sahip malzemelerle etkileşime girdiğinde yansıma ve geçirgenlik özellikleri de değişebilmektedir. Bu nedenle, dielektrik fonksiyonu, optikte malzemenin ışıkla etkileşimini anlamak için önemli kavramlardan biridir (Fox 2001).

NO/SnSSe, NO₂/Al₂STe ve NO₂/B₂STe malzemelerine ait optik özelliklerine ilişkin grafikler Şekil 4.58’de verilmiştir.



Şekil 4.58 NO/SnSSe, NO₂/Al₂STe ve NO₂/B₂STe malzemeleri için a) Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı b) Soğurma katsayısı c) İletkenlik katsayısı d) Yansıma katsayısı e) İletim katsayısı

Optik hesaplamalarda sanal dielektrik fonksiyonun grafiği, malzemenin ışığı soğurduğu ya da ışığın saçıldığı frekans ya da enerji aralıklarını belirtmektedir. Sanal dielektrik fonksiyonunun büyüklüğüne göre belirli enerji aralıklarında optik soğurmanın veya saçılmanın yoğun olduğunu anlamak mümkündür. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, geçişlerin bant içi ve bantlar arası katkısını da içerebilir. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının tepe noktaları, valans ve iletim bantları arasında izin verilen elektrik dipol geçişlerini gösterir (Lashgari 2014).

Şekil 4.58 (a)'da NO/SnSSe, NO₂/Al₂STe ve NO₂/B₂STe malzemeleri için dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarını göstermektedir. Pik noktalarının oluştuğu kısımlar yaklaşık olarak 4 eV ile 8 eV arasına denk gelmekte olup bu bölge morötesi bölgeye karşılık gelmektedir. Bu durumda bu malzemelerin optik sensör olarak kullanılması öngörülebilir.

Soğurma, ışık ve elektron etkileşiminden kaynaklanan dolu ve boş durumlar arasındaki geçişle ilgilidir. Diğer bir ifadeyle, optik absorpsiyon, bant içi ve bantlar arası geçişlerin bir sonucudur. Şekil 4.58 (b) incelendiğinde; NO/SnSSe, NO₂/Al₂STe ve NO₂/B₂STe 2D malzemelerinde düşük enerjilerde soğurmanın olmadığı morötesi bölgede soğurmanın olduğu görülmektedir. Bu bölge de oluşan piklerin tepe noktaları bantlar arası geçişleri temsil eder. Ayrıca NO₂/B₂STe malzemesinde düşük enerjide (kırmızıaltı bölgede) Drude pikin oluştuğu görülmüştür. Oluşan bu Drude pikin Şekil 4.46'da yer alan NO₂/B₂STe sistemine ait bant yapısında yer alan fermi seviyesi kesen değerlik bandı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca SnSSe iki boyutlu Janus malzemesinin görünür ışık bölgesinde yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olduğu gözlemlenmiş ve bu malzemenin fotokatalitik uygulamalarda potansiyel bir aday olduğu görülmüştür (Guyo vd. 2019).

Şekil 4.58 (c) incelendiğinde NO/SnSSe, NO₂/Al₂STe ve NO₂/B₂STe malzemelerine ait optik iletkenliğin yaklaşık olarak 2.00 eV değerinden sonra artışa geçtiği ve 10.00 eV civarında minimum değere ulaştığı görülmüştür. Bu enerji aralığında optik iletkenliğin artması, elektronların gelen fotonları soğurma hızının arttığını gösterir (Bouarissa2014). Grafikte birden fazla ana pik oluştuğu görülmektedir ve bu pik noktaları elektron geçişinden kaynaklanmaktadır (Yaqoob 2020).

Şekil 4.58 (d) seçilen iki boyutlu Janus malzemelerin yüzeylerinden yansımayı göstermektedir. Malzemelerin yansımaya eğrilerinde yer alan tüm ana pikler bantlar arası geçişlerden kaynaklanmaktadır ve düşük enerjilerde yansımının olmadığı yüksek enerjilerde yansımının azaldığı görülmektedir. Şekil 4.58 (d) ve (e) birlikte incelendiğinde tez kapsamındaki tüm malzemelerin yaklaşık olarak kırmızıaltı bölgede (<1.5 eV) malzeme içerisine iletimin düştüğü buna karşın malzemedeki yansımının arttığı görülmektedir. Bu düşüşün ya da artışın en fazla $B_2S_{1-x}Se_x$ malzemesinde gerçekleştiği görülmüştür. Görünür bölgede ise (1.5-3.0 eV) iletimin en yüksek seviyede ve yaklaşık %100 seviyesinde olduğunu yansımının ise neredeyse sıfır olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumda görünür bölgede yansımının gerçekleşmediği söylenebilir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez kapsamında CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ toksik gaz moleküllerinin seçilen iki boyutlu SnSSe, Al₂SeTe, Al₂SSe, Al₂STe, B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe Janus malzemeler üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır.

İlk olarak, SnSSe Janus malzemesi için 1T fazının kararlı olduğu belirlenirken ikinci olarak Janus Grup III Al₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri için 2H fazı ve son olarak B₂XY (X≠Y ve X, Y = S, Se ve Te) malzemeleri için 2H fazı kararlı olarak bulunmuştur. CO, NO, NO₂, NH₃ ve O₂ küçük gaz molekülleri iki boyutlu Janus malzemelerinin her iki yüzeyinde farklı adsorpsiyon konfigürasyonlarında adsorbe edilmiştir.

Adsorpsiyon enerjileri ve yükseklikleri hesaplanarak malzemelerin adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, spin polarize elektronik bandı, durum yoğunluğu, yük yoğunluğu ve Bader analizi gibi karakterizasyonlar da yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, her bir iki boyutlu Janus malzemesi için elde edilen bulgular ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Tez sonucunda elde edilen bulgular, gelecekte daha güvenli ve temiz bir çevre için toksik gaz moleküllerinin kontrolüne yönelik yeni stratejilerin geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Tez kapsamındaki iki boyutlu SnSSe, Al₂SeTe, Al₂SSe, Al₂STe, B₂SeTe, B₂SSe ve B₂STe malzemeleri için elde edilen bulgular farklı toksik gaz moleküllerine göre Çizelge 5.1'de gruplandırılarak özetlenmiştir. Bu çizelgede elde edilen çarpıcı sonuçların karşılaştırması sunulmuştur.

Çizelge 5.1 Hesaplanan iki boyutlu Janus malzemeler için gaz moleküllerine göre adsorpsiyon yüksekliği (h), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}), yük transferi (ΔQ), termal kararlılık durumu (MD) özet gösterimi

2D Malzeme		SnSSe	Al ₂ SeTe	Al ₂ SSe	Al ₂ STe	B ₂ SeTe	B ₂ SSe	B ₂ STe
		Molekül						
CO	h (Å)	3.25	3.15	3.20	2.95	3.30	3.50	3.45
	E_{ads} (eV)	-0.084	-0.086	-0.077	-0.096	-0.096	-0.082	-0.099
	ΔQ (e)	-0.016	-0.020	-0.017	-0.025	-0.021	-0.018	-0.028
	MD	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı
NO	h (Å)	2.50	2.60	2.85	2.75	3.15	3.25	3.20
	E_{ads} (eV)	-0.223	-0.111	-0.086	-0.113	-0.181	-0.149	-0.196
	ΔQ (e)	0.072	-0.035	-0.014	-0.045	-0.077	-0.020	-0.103
	MD	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı
NO ₂	h (Å)	2.85	2.55	2.60	2.50	2.90	2.90	2.95
	E_{ads} (eV)	-0.168	-0.277	-0.174	-0.286	-0.404	-0.234	-0.629
	ΔQ (e)	-0.054	-0.191	-0.075	-0.284	-0.289	-0.139	-0.396
	MD	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı*	Kararlı	Kararlı	Kararlı
NH ₃	h (Å)	2.60	2.60	2.70	2.60	3.00	3.00	3.05
	E_{ads} (eV)	-0.156	-0.165	-0.135	-0.156	-0.189	-0.147	-0.195
	ΔQ (e)	0.016	0.004	0.009	0.028	0.003	0.009	0.005
	MD	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı**	Kararlı	Kararlı	Kararlı
O ₂	h (Å)	3.20	3.15	3.15	3.10	3.35	3.30	3.40
	E_{ads} (eV)	-0.072	-0.083	-0.070	-0.077	-0.127	-0.076	-0.166
	ΔQ (e)	-0.025	-0.070	-0.028	-0.086	-0.012	-0.019	-0.161
	MD	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı	Kararlı

*, ** 600 K sıcaklığında moleküllerde bağ kopma mevcut

Çizelge 5.1 incelendiğinde iki boyutlu SnSSe malzemesinde NO gaz molekülünün adsorpsiyon sonucu elde edilen verilerin diğer moleküllere kıyasla daha anlamlı olduğu görülmüştür. Bu durumda NO molekülünün iki boyutlu SnSSe malzemesi ile daha kolay tespit edileceği sonucuna ulaşmak mümkündür. Benzer şekilde tez kapsamındaki alüminyum ve bor tabanlı malzemeleri arasında Al₂STe ve B₂STe malzemeleri ile elde edilen sonuçların daha anlamlı olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca bu iki malzemede de NO₂ molekülünün adsorpsiyon enerjisinin ve adsorpsiyon yüksekliğinin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda NO₂ molekülünün iki boyutlu Al₂STe ve B₂STe malzemelerinde daha kolay tespit edileceğini söylemek mümkündür.

Çizelge 5.1 incelendiğinde B₂STe malzemesinin 600 K sıcaklığında termal olarak kararlı olmadığı N ve O molekülleri arasındaki bağın koptuğu görülmüştür. Ancak NO₂ molekülünün 200 °C (573 K) sıcaklığında NO ve O atomlarına ayrıldığı bundan dolayı 600 K sıcaklığında ortamda NO₂ molekülünün bulunmadığı göz önüne alınırsa NO₂ molekülünün termal olarak kararlı olduğunu söylemek mümkündür.

Son olarak tez kapsamındaki iki boyutlu Janus malzemelerine adsorbe edilen küçük gaz moleküllerinden diğer moleküllere kıyasla daha anlamlı sonuç veren moleküller, literatürde yer alan diğer teorik çalışmalarda elde edilen verilerle karşılaştırılarak Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Tez kapsamında ve literatürde yer alan çalışmalara ilişkin geri kazanma süresi (τ), adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) ve adsorpsiyon yüksekliklerinin (h) karşılaştırılması

2D Malzeme	Geri kazanma süresi (ns)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Adsorpsiyon Yüksekliği (Å)
SnSSe/NO	5.60	-0.223	2.50
Al ₂ STe/NO ₂	362.1	-0.286	2.50
B ₂ STe/NO ₂	362.1	-0.312	2.50
C ₂ H ₂ /NO*	2.5	-0.202	2.85
C ₂ H ₂ /NO ₂ **	9.3x10 ²⁴	-1.665	2.20
NH ₂ /NO ₂	1.23x10 ¹⁵	-1.08	2.25

* Yong vd. (2019)

** Lui vd. (2022)

Çizelge 5.2 incelendiğinde NO gaz molekülünün tespitine yönelik geliştirilecek olası gaz sensörleri arasında literatürde yer alan C₂H₂ malzemesi ile tez kapsamında yer alan iki boyutlu SnSSe malzemesinin birbirine yakın değerlerde geri kazanma süresine sahip oldukları görülmektedir. NO₂ gaz molekülünde ise tez kapsamındaki iki boyutlu Al₂STe ve B₂STe Janus malzemelerinin, literatürde yer alan C₂H₂ ve NH₂ malzemelerine kıyasla daha düşük geri kazanma sürelerine sahiptirler.

Araştırma bulguları kısmında incelenen iki boyutlu Janus malzemelere ilişkin sonuçlar, şekiller ve çizelgelerle birlikte değerlendirilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalar literatürde bulunan benzer teorik ve deneysel araştırmaları referans olarak açıklamalar tez içerisinde açıklanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonuçları da literatüre kazandırılmıştır. İki boyutlu SnSSe malzemesine ait sonuçlar uluslararası düzeyde yayına dönüştürülmüştür.

KAYNAKLAR

- Ai, W., Kou, L., Hu, X., Wang, Y., Krashennnikov, A. V., Sun, L., & Shen, X. (2019). Enhanced sensitivity of MoSe₂ monolayer for gas adsorption induced by electric field. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(44), 445301.
- Ashcroft, N.W. & Mermin, N.D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers.
- Bouarissa, N., Gueddim, A., Siddiqui, S. A., Boucenna, M., & Al-Hajry, A. (2014). First-principles study of dielectric properties and optical conductivity of Cd_{1-x}MnxTe. *Superlattices and Microstructures*, 72, 319-324.
- Casagrande, C., Fabre, P., Raphael, E., & Veyslié, M. (1989). "Janus beads": realization and behaviour at water/oil interfaces. *Europhysics Letters*, 9(3), 251.
- Cheng, Q., Li, M., Zheng, Y., Su, B., Wang, S., & Jiang, L. (2011). Janus interface materials: superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf. *Soft Matter*, 7(13), 5948-5951.
- Cui, Z., Yang, K., Shen, Y., Yuan, Z., Dong, Y., Yuan, P., & Li, E. (2023). Toxic gas molecules adsorbed on intrinsic and defective WS₂: gas sensing and detection. *Applied Surface Science*, 613, 155978.
- Das, S., Robinson, J. A., Dubey, M., Terrones, H., & Terrones, M. (2015). Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der Waals solids. *Annual Review of Materials Research*, 45, 1-27.
- Fox, M., (2001). *Properties of Solid*. Oxford University Press.
- Gagarin, M. (Ed.). (2010). *The Oxford encyclopedia of ancient Greece and Rome*. -Vol. 1-7 (Vol. 1). Oxford University Press.
- Grabowski, K.S. (2011). "The Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP) Method: Insights into Chemical Bonding from Band Structure Analysis of Materials", *Chemical Society Reviews*, 2011.
- Guo, S. D., Guo, X. S., Han, R. Y., & Deng, Y. (2019). Predicted Janus SnSSe monolayer: a comprehensive first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(44), 24620-24628.
- Khosa, G. S., Gupta, S., & Kumar, R. (2021). First-principles investigations of electronic and thermoelectric properties of Janus Al₂SSe monolayer. *Physica B: Condensed Matter*, 615, 413057.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. 8th edition (2005), John Wiley & Sons, Inc.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15-50.
- Kumar, V., & Jung, J. (2022). Two-dimensional Janus group-III ternary chalcogenide monolayer compounds B₂XY, Al₂XY, and BA₁X₂ (X, Y= S, Se, Te) with high carrier mobilities. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 43(1), 138-146.
- Lashgari, H., Abolhassani, M. R., Boochani, A., Elahi, S. M., & Khodadadi, J. (2014). Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides: DFT calculations. *Solid state communications*, 195, 61-69.
- Lee, J. G. (2012). *Computational Materials Science An Introduction*. CRC Press.

- Liu, Y., Li, J., Hou, W., Zhou, Q., & Zeng, W. (2022). Pristine and Ag decorated In₂O₃ (110): A gas-sensitive material to selective detect NO₂ based on DFT study. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 4236-4247.
- Moğulkoç Y. (2013). Bazı ikili ve/veya üçlü alaşımların temel fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmesi (Doktora Tezi).
- Momma, K., & Izumi, F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied crystallography*, 41(3), 653-658.
- Nguyen, C. Q., Hieu, N. V., Phuc, H. V., Nguyen, C. V., Hieu, N. N., Vu, T. V., & Nguyen, H. T. (2021). Theoretical insights into tunable electronic and optical properties of Janus Al₂SSe monolayer through strain and electric field. *Optik*, 238, 166761.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Schick, I., Lorenz, S., Gehrig, D., Tenzer, S., Storck, W., Fischer, K., ... & Tremel, W. (2014). Inorganic Janus particles for biomedical applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5(1), 2346-2362.
- Schröder, K. P., (1999). VASP: An introduction. In M. Scheffler & T. Frauenheim (Eds.), *Computational Materials Science: The Simulation of Materials Microstructures and Properties* (pp. 239-266).
- Seixas, L. (2020). Janus two-dimensional materials based on group IV monochalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 128(4).
- Sholl, D. S. & Steckel J. A. (2009). *Density Functional Theory A Practical Introduction*. John Wiley & Sons, Inc.
- Simon, Steven H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press.
- Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699-712.
- Wang, X., Chen, D., Yang, Z., Zhang, X., Wang, C., Chen, J., ... & Xue, M. (2016). Novel metal chalcogenide SnSSe as a high- capacity anode for sodium- ion batteries. *Advanced Materials*, 28(39), 8645-8650.
- Vu, T. V., & Hieu, N. N. (2021). Novel Janus group III chalcogenide monolayers Al₂XY₂ (X/Y= S, Se, Te): first-principles insight onto the structural, electronic, and transport properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34(11), 115601.
- Yan, X. J., Li, W. Y., Nan, G. T., Zou, X., Liu, L. L., Wang, A., ... & Hu, L. (2022). Comparative study of Janus B₂XY (X, Y= S, Se, Te) and F-BNBN-H monolayers for water splitting: revealing the positive and negative roles of the intrinsic dipole. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(35), 20980-20987.
- Yang, H. C., Hou, J., Chen, V., & Xu, Z. K. (2016). Janus membranes: exploring duality for advanced separation. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(43), 13398-13407.
- Yaqoob, N., Murtaza, G., Iqbal, M. W., Noor, N. A., Mahmood, A., Ramay, S. M., ... & Al-Garadi, N. Y. (2020). Study of half metallic nature and transport properties of XMnSe₂ (X= Ca, Sr and Ba) compounds via ab-initio calculations. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10511-10519.
- Yong, Y., Cui, H., Zhou, Q., Su, X., Kuang, Y., & Li, X. (2019). C₂N monolayer as NH₃ and NO sensors: A DFT study. *Applied Surface Science*, 487, 488-495.

- Yue, B., Zhang, B., You, J., Li, Y., Li, L., & Li, J. (2016). "Lotus-effect" tape: imparting superhydrophobicity to solid materials with an electrospun Janus composite mat. *RSC advances*, 6(21), 17215-17221.
- Zhang, L., Xia, Y., Li, X., Li, L., Fu, X., Cheng, J., & Pan, R. (2022). Janus two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 131(23).
- Zhang, X., Cheng, Y., Huang, L., & Wu, K. (2019). Advances in two-dimensional materials and their applications in photodetectors. *Nanophotonics*, 8(11), 1967-1991.
- Zhang, W., Zhang, J., He, C., & Li, T. (2022). Constructing Janus SnSSe and graphene heterostructures as promising anode materials for Li- ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 46(1), 267-277.

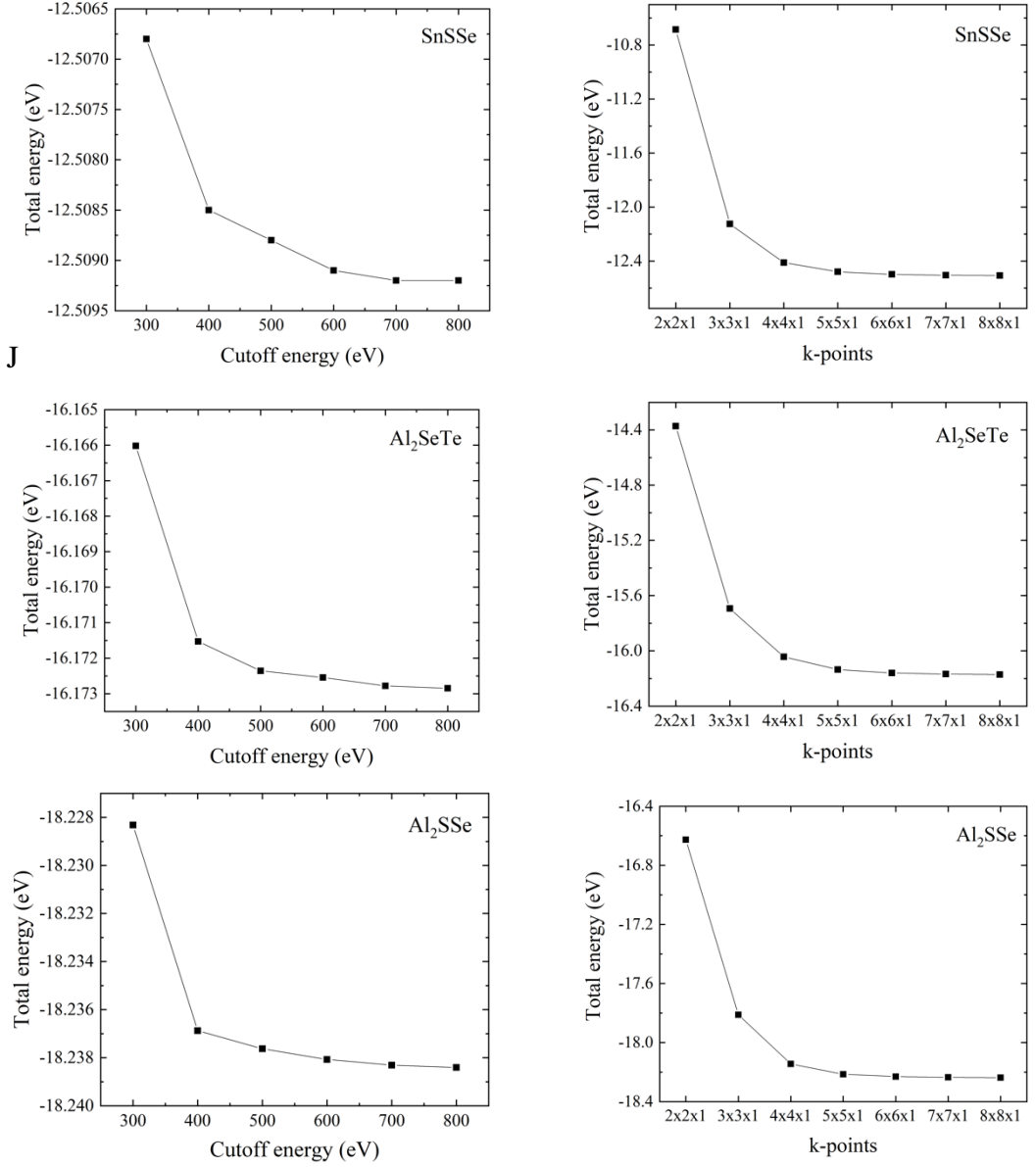
EKLER

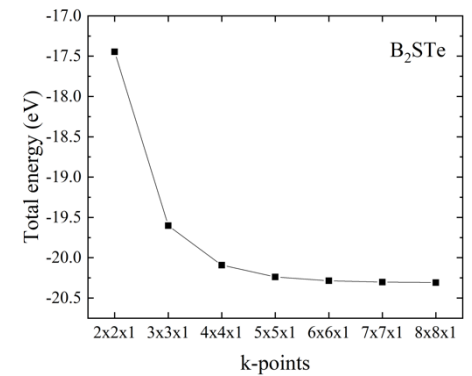
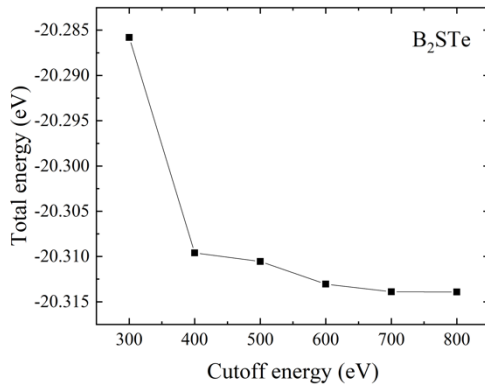
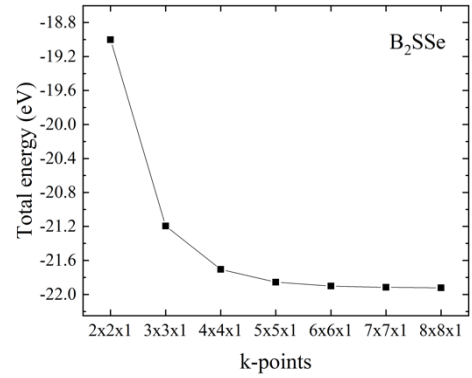
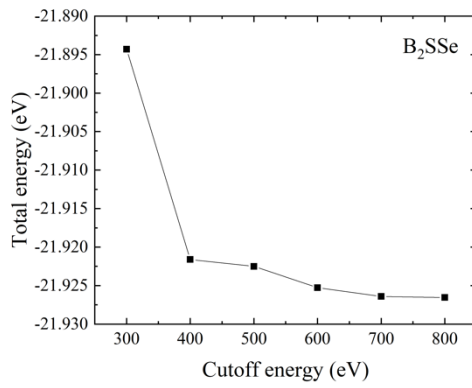
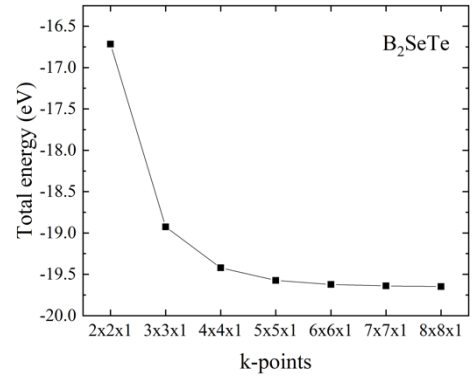
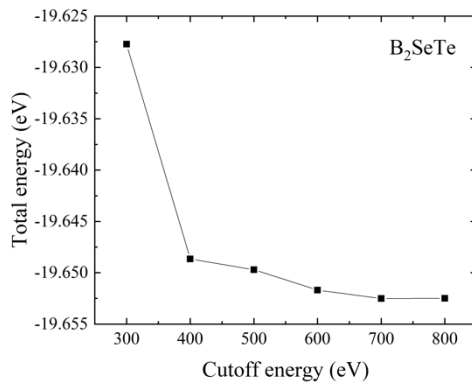
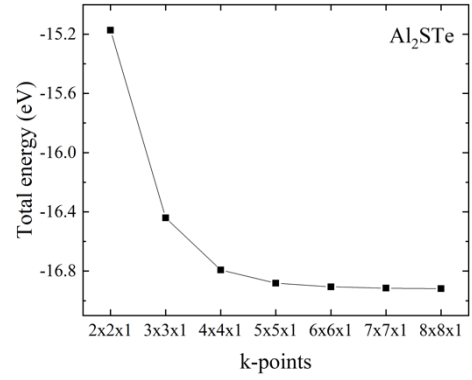
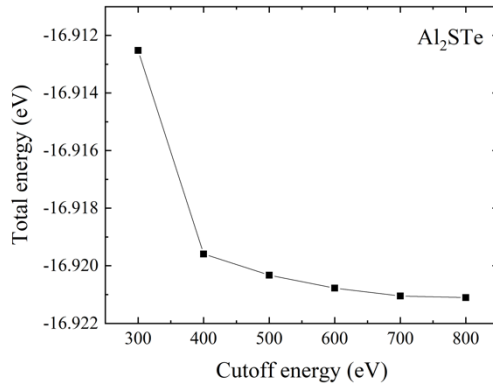
EK 1 Yakınsama Testleri

EK 2 Hesaplama Parametreleri

EK 1 Yakınsama Testleri

İki boyutlu SnSSe Janus malzemesi ile iki boyutlu Grup-III Al_2XY ve B_2XY ($X \neq Y$ ve $X, Y = S, Se$ ve Te) Janus malzemelerine ait yakınsama test sonuçları aşağıda verilmiştir.





EK 2 Hesaplama Parametreleri

Optimizasyon işlemine ilişkin parametreler aşağıda sunulmuştur:

System = 2D Janus
PREC = Normal
ISTART = 0
ICHARG=2
ISPIN = 2
ENCUT = 500
EDIFF = 1E-05
EDIFFG = -0.05
ISIF = 3
IBRION = 2
NSW = 200
POTIM = .1
#NBANDS = 8
LREAL = .FALSE.
LWAVE = .FALSE.
ISMEAR = 0
LCHARG = .FALSE.
LVDW = .TRUE.