

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

KARBON TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN
LİTYUM VE LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

FUAT BİLİCAN

DENİZLİ, ŞUBAT-2025

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



KARBON TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN LİTYUM
VE LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARINDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

FUAT BİLİCAN

DENİZLİ, ŞUBAT-2025

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122F462 nolu proje ve Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2023HZDP004 nolu proje ile desteklenmiştir. Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarı olanakları kullanılarak yapılmıştır.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

FUAT BİLİCAN

ÖZET

KARBON TABANLI İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN LİTYUM VE LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

FUAT BİLİCAN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

(EŞ TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. FATİH ERSAN)

DENİZLİ, ŞUBAT-2025

İki boyutlu malzemeler, üç boyutlu yapılara kıyasla baskın kuantum mekaniksel etkilerin ortaya çıkması nedeniyle farklı ve özgün özellikler sergilemektedir. Bu özellikler, malzemelerin fiziksel ve kimyasal davranışlarında belirgin değişimlere yol açmaktadır. Literatürde düşük boyutlu malzemelerin gaz sensörü, suyun tuzdan arındırılması, hidrojen enerjisinin depolanması ve batarya uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanımının üç boyutlu durumlarına göre yüzey/hacim oranının artmasından dolayı daha verimli sonuçlar verdiğine dair çalışmaların olması bu tez çalışmasının motivasyonunu oluşturmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında, bazı iki boyutlu malzemelerin yabancı atom/molekül katkılama, gerinim uygulama ve tabaka sayısındaki artış gibi dış etkiler altındaki elektronik ve manyetik özelliklerinin değişimleri ve karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin lityum, lityum-sülfür bataryalarında kullanılabilirlikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) tabanlı nümerik yöntemler yardımıyla incelendi.

Bu tez çalışmasında, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene yapılarının % -3 - %9 gerinim altında yapısal kararlılıklarını, elektronik olarak metalik ve manyetik olarak da ferromanyetik karakterini koruduğu teorik olarak ispatlandı. FeN_4 ve FeP_4 gibi iki boyutlu malzemelerde, gerinim uygulanmasının ve çift katman oluşturulmasının, malzemelerin elektronik ve manyetik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği gösterildi. Örneğin, tek katmanlı FeN_4 yapısı denge durumunda 1,290 eV'luk dolaylı bant aralığına sahip Neel tipi antiferromanyetik yarı iletken iken, % 5 ve %6 çekme gerinimi altında doğrudan bant aralığına sahip ferromanyetik yarıiletken malzemeye dönüşmektedir. FeP_4 yapısının ise tek katmanlı durumda ferromanyetik, çift katmanlı durumda ise tabakalar arası antiferromanyetik özellik sergilediği bulundu. Son olarak BeN_4 yapısında nokta kusurlarının ve gaz adsorpsiyonunun etkileri detaylı bir şekilde incelendi ve bu yapıların H_2 depolama ile gaz algılama gibi uygulamalarda kullanıma potansiyeline sahip olduğu ortaya konuldu.

İki boyutta sp ve/veya sp^2 hibritleşmelerine sahip karbon yapılarının (Graphyne, Dodecagonal, Haecklites (5-7), GY-5, Kagome Grafen, Porous Grafen, T-Grafen) Li-iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Tek lityum atomunun yapılar üzerindeki tutunma enerjisi hesaplandı ve sonrasında lityum atom sayısı tabakalar üzerinde kademeli olarak artırılarak yapıların maksimum lityum depolama kapasiteleri teorik olarak belirlendi. Buna göre yapıların Li atomu depolama kapasiteleri için Graphyne > T-Grafen > Dodecagonal > Haecklites (5-7) > Kagome Grafen şeklinde büyüklük sıralamasında olduğu ve Grafen'nin hacimli hali olan grafitten (372 mAhg^{-1}) üç ila on dört kat daha fazla depolama kapasitesine sahip oldukları hesaplandı. GY-5 karbon yapısının, tek Li atomu ile güçlü bir şekilde bağlandığı fakat ikinci bir Li atomunun yapıya tutunması sonrasında yapıda oluşan deformasyonla farklı bir kristal olan ψ -Grafen formuna dönüştüğü belirlendi. Bununla beraber, Li atomunun Porous Grafen yapısına $-1,260 \text{ eV}$ gibi zayıf tutunma enerjisinden dolayı lityum iyon bataryalarında anot malzemesi olarak kullanılamayacağı ortaya çıkarıldı. Bu tez çalışmasında ayrıca, Grafen, Graphyne ve Graphdiyne tek katmanlarının lityum polisülfürler (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) ile etkileşimi, yapı içerisindeki sp bağlarının sayısının ve nano gözeneklerin büyüklüğünün tutunma enerjisi ve yapı üzerindeki difüzyon sürecine etkisi sistematik olarak incelendi. Elde edilen hesaplama sonuçları, sp bağ sayısı ve nano gözenek büyüklüğünün Li_2S_4 nano küme büyüklüğüne kadar etkili olduğunu ve Li_xS_y nano kümelerinin boyutu arttıkça, tutunma enerjilerinin Grafen, Graphyne ve Graphdiyne tek katmanlarında neredeyse benzer olduğu tespit edildi. Difüzyon bariyer enerjisi değerleri açısından, Li_xS_y nano kümelerinin Grafen üzerinde kolayca göç edebileceği, ancak Graphdiyne ve özellikle Graphyne üzerindeki nano gözenek büyüklükleri nedeniyle daha zor hareket edeceği belirlendi. Son olarak, lityum sülfür bataryalarında görülen mekik etkisini incelemek amacıyla iki Li_xS_y nano kümesi aynı anda Grafen, Graphyne ve Graphdiyne tek katmanları üzerine konularak optimizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen teorik sonuçlar, iki Li_xS_y nano kümenin de tek katmanlı yapılara güçlü bağlandığını fakat Li_xS_y nano kümelerin birbirlerine bağlanmadığını böylece istenmeyen uzun lityum polisülfid zincirlerinin oluşmayacağını göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Li-S, Li-iyon, Batarya, İki Boyutlu Malzemeler, Grafen, Graphyne, Graphdiyne, Dodecagonal, GY-5, Haecklites (5-7), Kagome Grafen, Porus Grafen, T-Grafen, DFT, Depolama, Kusur, Gerinim, DFT, *ab-initio*

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CARBON-BASED TWO-DIMENSIONAL MATERIALS FOR USE IN LITHIUM AND LITHIUM-SULFUR BATTERIES

PHD THESIS

FUAT BİLİCAN

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: PROF. DR. SEVGİ ÖZDEMİR KART)

(CO-SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. FATİH ERSAN)

DENİZLİ, FEBRUARY-2025

Two-dimensional materials exhibit different and unique properties compared to three-dimensional structures due to the emergence of dominant quantum mechanical effects. These properties lead to significant changes in the physical and chemical behavior of materials. The motivation for this thesis is that there are studies in the literature showing that the use of low-dimensional materials in various fields such as gas sensors, water desalination, hydrogen energy storage and battery applications yields more efficient results due to the increase in surface/volume ratio compared to their three-dimensional state. Therefore, within the scope of this thesis, the changes in the electronic and magnetic properties of some two-dimensional materials under external effects such as foreign atom/molecule doping, strain application and increase in the number of layers and the usability of carbon-based two-dimensional materials in lithium, lithium-sulfur batteries were investigated with the help of density functional theory (DFT) based numerical methods.

In this thesis, it is theoretically proved that Cr_2TaC_2 and $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene structures retain their structural stability, electronically metallic and magnetically ferromagnetic character under strain of -3% - 9%. In two-dimensional materials such as FeN_4 and FeP_4 , it has been shown that the application of strain and the formation of double layers can significantly change the electronic and magnetic properties of the materials. For example, the monolayer FeN_4 structure is a Neel-type antiferromagnetic semiconductor with an indirect bandgap of 1.290 eV in the equilibrium state, whereas under 5% and 6% tensile strain it transforms into a ferromagnetic semiconductor with a direct bandgap. The FeP_4 structure was found to exhibit ferromagnetic properties in the monolayer state and interlayer antiferromagnetic properties in the bilayer state. Finally, the effects of point defects and gas adsorption on the BeN_4 structure were investigated in detail, showing that these structures have the potential to be used in applications such as H_2 storage and gas sensing.

The usability of carbon structures with sp and/or sp^2 hybridizations in two dimensions (Graphyne, Dodecagonal, Haecklites (5-7), GY-5, Kagome Graphene,

Porous Graphene, T-Graphene) as anode materials in Li-ion batteries was investigated. The trapping energy of a single lithium atom on the structures was calculated and then the maximum lithium storage capacity of the structures was theoretically determined by gradually increasing the number of lithium atoms on the layers. Accordingly, the Li atom storage capacities of the structures were found to be in the order of magnitude of Graphyne > T-Graphene > Dodecagonal > Haecklites (5-7) > Kagome Graphene and were calculated to be three to fourteen times higher than graphite (372 mAhg^{-1}), the bulk form of Graphene. The GY-5 carbon structure was found to be strongly bound by a single Li atom, but after a second Li atom was attached to the structure, the structure deformed into a different crystal, ψ -Graphene. However, it was revealed that Li atom cannot be used as an anode material in lithium ion batteries due to its weak binding energy of -1.260 eV to Porous Graphene structure. In this thesis, the interaction of Graphene, Graphyne and Graphdiyne monolayers with lithium polysulfides (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) and the effect of the number of *sp* bonds and the size of nanopores in the structure on the attachment energy and diffusion process on the structure were systematically investigated. The obtained calculation results show that the number of *sp* bonds and nanopore size are effective up to Li_2S_4 nanocluster size, and as the size of Li_xS_y nanoclusters increases, the trapping energies are almost similar in Graphene, Graphyne and Graphdiyne monolayers. In terms of diffusion barrier energy values, it was found that Li_xS_y nanoclusters can easily migrate on Graphene, but more difficult on Graphdiyne and especially Graphyne due to their nanopore size. Finally, optimization was performed by placing two Li_xS_y nanoclusters simultaneously on Graphene, Graphyne and Graphdiyne monolayers to study the shuttle effect seen in lithium sulfur batteries. The theoretical results show that both Li_xS_y nanoclusters are strongly bonded to the monolayer structures, but the Li_xS_y nanoclusters are not bonded to each other, thus avoiding the formation of unwanted long lithium polysulfide chains.

KEYWORDS: Li-S, Li-ion, Battery, Two Dimensional Materials, Graphene, Graphyne, Graphdiyne, Dodecagonal, GY-5, Haecklites (5-7), Kagome Graphene, Porus Graphene, T-Graphene, DFT, Storage, Defect, Strain, DFT, *ab-initio*

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xviii
SEMBOL LİSTESİ	xxii
ÖNSÖZ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	9
2.1 Kristal Yapı	9
2.2 İki Boyutlu Örgü Çeşitleri.....	12
2.3 Bağ Etkileşimleri	13
2.4 Hibritleşme	15
2.5 Serbest ve Yarı Serbest Elektron Modeli	17
2.6 Bloch Teoremi	18
2.7 Hellmann-Feynman Teoremi	18
2.8 Örgü Dinamiği: Fononlar	20
2.9 Çok Parçacıklı Sistemlerin Hamiltoniyeni	22
2.10 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	24
2.11 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	27
2.12 Değişim ve Korelasyon Yaklaşımları	32
2.12.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	33
2.12.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı	35
2.12.3 Hibrit Fonksiyonelleri.....	37
2.13 Psödopotansiyel Yaklaşımı	38

2.14	Moleküler Dinamik	40
2.15	Dürtülmüş Elastik Bant Metodu	41
3.	HESAPLAMA METODU	43
4.	İKİ BOYUTLU KRİSTAL YAPILAR	47
4.1	Cr ₂ TaC ₂ ve Cr ₂ TaC ₂ O ₂ Tek Katmanlarının Elektronik ve Manyetik Özellikleri Üzerindeki Gerinim Etkileri	48
4.1.1	Giriş	48
4.1.2	Çalışmanın Amacı	49
4.1.3	Bulgular	50
4.2	FeP ₄ ve FeN ₄ iki Katmanlı Yapıların Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi	57
4.2.1	Giriş	57
4.2.2	Çalışmanın Amacı	59
4.2.3	Bulgular	59
4.3	Dirac semimetal BeN ₄ Tek Tabakasında Nokta Kusurları ve Gaz Molekülleri ile Etkileşimleri	74
4.3.1	Giriş	74
4.3.2	Çalışmanın Amacı	75
4.3.3	Bulgular	76
5.	LİTYUM TABANLI BATARYALAR	89
5.1	Karbon Tabanlı İki Boyutlu Allotroplar İçin Li-iyon Bataryalarda Anot Malzemesinin Geliştirilmesi	89
5.1.1	Çalışmanın Amacı	90
5.1.2	Bulgular	91
5.1.2.1	Li@Dodecagonal	95
5.1.2.2	Li@Graphyne	98
5.1.2.3	Li@GY-5	103
5.1.2.4	Li@Haecklites (5-7)	108
5.1.2.5	Li@Kagome Grafen	110

5.1.2.6	Li@Porus Grafen	112
5.1.2.7	Li@T-Grafen	116
5.1.2.8	Li Katkılı Karbon Katmanların Elektronik Özellikleri	120
5.1.2.9	Li atomlarının Karbon Tek Katmanlar Üzerindeki Difüzyonu ...	123
5.1.2.10	Karbon Yapıların Teorik Kapasiteleri ve Açık Devre Voltajları ..	126
5.2	Karbon Bazlı İki Boyutlu Malzemelerin Lityum Sülfür (Li-S) Bataryalarda Kullanımı	130
5.2.1	Giriş	130
5.2.2	Çalışmanın Amacı	133
5.2.3	Bulgular	135
5.2.3.1	Grafen Katmanının Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi	140
5.2.3.2	Graphyne Katmanının Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi	154
5.2.3.3	Graphdiyne'nin Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi	159
5.2.3.4	Li-S Nano Kümelerinin Karbon Tabakalar Üzerindeki Difüzyonu	160
5.2.3.5	Çift Li-S Nano Kümelerinin Karbon Katmanlarla Etkileşimi	172
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	181
7.	KAYNAKLAR	186
9.	EKLER	211
EK A		211
EK B		219
EK C		221
10.	ÖZGEÇMİŞ	227

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1:	Örgü noktalarına baz ilave edilerek oluşturulan iki boyutlu kristal yapı. Kesikli çizgi kare örgünün birim hücrelerini göstermektedir. ...	9
Şekil 2.2:	(a) a_1 , a_2 ve a_3 örgü vektörleri ve R öteleme vektörünün gösterimi. Boyalı bölge kristal yapının ilkel hücrelerini göstermektedir. (b) Ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücrelerinin gösterimi.	10
Şekil 2.3:	İki boyutlu örgü türleri. Taralı bölgeler: Wigner Seitz hücresi.	12
Şekil 2.4:	s , p , d atomik orbitallerinin karakterlerinin gösterimi. p_x , p_y , p_z ve $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} orbitallerindeki zıt işaretli loblar lacivert ve beyaz olarak gösterilmiştir. d_{yz} , d_{zx} orbitalleri, d_{xy} orbitaline benzerdir ancak yz ve zx düzlemlerinde yer alırlar (Kaxiras 2003).	16
Şekil 2.5:	İki atomlu doğrusal bir örgü için optik ve akustik modlar. C kuvvet sabitini, M_1 ve M_2 atomlarının kütlelerini ifade etmektedir (Kittel 2004).	21
Şekil 2.6:	Gerçek sistemlerdeki Coulomb potansiyeli (V_{coulomb}) ve Coulomb dalga fonksiyonu (Ψ_{coulomb}) ile Psödopotansiyelin ($V_{\text{psödo}}$) ve psödo-dalga fonksiyonunun ($\Psi_{\text{psödo}}$) şematik görünümü (LeSar 2013).	39
Şekil 4.1:	(a) Cr_2TaC_2 ve (b) $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapıların üst ve yan görünüşleri. Bu yapıların bağ uzunlukları şekilde gösterilmiştir. Mavi, krem, kahverengi ve kırmızı küreler sırasıyla Cr, Ta, C ve O atomlarını temsil etmektedir. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ birim hücrelerinin yük yoğunluğu farkı, açık mavi (azalma) ve sarı (birikim) renkleri yük yoğunluğunu göstermektedir. Düz çizgili kutular birim hücreleri temsil etmektedir. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ için yoğunluk farkı izoyüzey değeri sırasıyla $0,01 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ve $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 'dür (Bilican ve diğ. 2023).	51
Şekil 4.2:	Cr_2TaC_2 tek katmanında Cr atomlarının dört farklı yönelimi (Bilican ve diğ. 2023).	53
Şekil 4.3:	(a) Cr_2TaC_2 ve (b) $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının iki eksenli gerilme-gerinim (stress-strain) ilişkileri (Bilican ve diğ. 2023).	54

Şekil 4.4:	FeX ₄ (X = N, P) tek katmanlarının (TK) (a) dörtgen birim hücreinde üst ve yan görüntüleri, (b) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı, ve (c) toplam enerjinin zaman adımına göre davranışı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.	60
Şekil 4.5:	(a) TK-FeN ₄ ve (b) TK-FeP ₄ tek katmanlarının elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterildi. ..	63
Şekil 4.6:	FeN ₄ çift katmanının (ÇK) (a) üst ve yan görüntüleri (iki katman arasındaki mesafe (3,62 Å) çift yönlü oklarla gösterilmiştir.), (b) toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı, ve (c) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Yük yoğunlukları için izoyüzey değeri 0,0002 Å ⁻³ olarak belirlenmiştir.....	64
Şekil 4.7:	FeP ₄ çift katmanının (ÇK) (a) üst ve yan görüntüleri (Fe-P ve P-P arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 2,19 Å ve 2,29 Å olarak bulunmuştur.) (b) toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı, ve (c) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Yük yoğunlukları için izoyüzey değeri 0,004 Å ⁻³ olarak belirlenmiştir. .	66
Şekil 4.8:	Tek katmanlı FeX ₄ (X=N,P) yapıları için manyetik yönelimler.	67
Şekil 4.9:	Çift katmanlı FeX ₄ (X=N,P) yapıları için manyetik yönelimler.	68
Şekil 4.10:	Denge durumunda ve gerinim altında TK-FeN ₄ katmanının elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterilmiştir.	69
Şekil 4.11:	Denge durumunda ve gerinim altında TK-FeP ₄ katmanının elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterilmiştir.	70
Şekil 4.12:	Denge durumunda ve gerinim altında ÇK-FeN ₄ elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle temsil edilmiştir.	72

- Şekil 4.13: Denge durumunda ve gerinim altında ÇK-FeP₄ elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle temsil edilmiştir. 73
- Şekil 4.14: $4 \times 4 \times 1$ BeN₄ süper hücresinin (a) üstten ve (b) perspektif görünümüleri. Örgü sabitleri, toplam yük yoğunluğunun izoyüzey ve kontur aralığı değerleri sırasıyla $a = 3,65 \text{ Å}$, $b = 4,27 \text{ Å}$, $0,104$ ve $0,05 \text{ e}^-/\text{Å}^3$ olarak hesaplandı. Düşünülen adsorpsiyon bölgeleri: T_{Be}, T_N, T_{B6}, T_{H5} ve T_{H6}, sırasıyla Be, N, Be-N bağı arasındaki köprü, beşgen ve altıgen zincirinin boşluğu üzerinde yer alan gaz moleküllerinin başlangıç pozisyonlarını temsil eder. (c) BeN₄ tek katmanının birim hücresinin elektronik bant yapısı, Dirac konisi iki renkle temsil edilmiştir (Erdem ve diğ. 2024). 77
- Şekil 4.15: (a) Yalın BeN₄ ve (b) CO, (c) CO₂, (d) H₂, (e) H₂O ve (f) O₂ adsorbe edilmiş BeN₄ tek katmanının üstten ve yandan görünümüleri, elektronik bant yapısı, TDOS ve PDOS'u. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Berilyum, nitrojen, karbon, oksijen ve hidrojen atomları sırasıyla yeşil, gri, kahverengi, kırmızı ve açık pembe toplarla temsil edilmektedir (Erdem ve diğ. 2024). 78
- Şekil 5.1: Li katkılı iki boyutlu karbon tek katmanlarının yapısının şematik görüntüsü. Li bataryada kullanılabilecek olan karbon yapıları ve üzerine katkılı Li atomları 91
- Şekil 5.2: Denge durumundaki çeşitli süper hücrelerin üstten görünüm temsilleri: (a) Dodecagonal $[2 \times 2 \times 1]$, (b) Graphyne $[2 \times 2 \times 1]$, (c) GY-5 $[4 \times 2 \times 1]$, (d) Haecklites (5-7) $[2 \times 2 \times 1]$, (e) Kagome grafen $[2 \times 2 \times 1]$, (f) Porus grafen $[2 \times 2 \times 1]$ ve (g) T-grafen $[3 \times 3 \times 1]$. Şekiller, karbon yapıların birim hücrelerinin yanı sıra (0 0 1/2) düzlemindeki ELF konturlarını göstermektedir. Karbon tek tabakanın örgü sabitleri (a / b) ve bağ uzunlukları (d_x , $x=1,2,3,4,5$ ve C-H) çift yönlü oklarla işaretlendi. Açık gri dairesel şekil, karbon yapılar üzerindeki Li atomlarının adsorpsiyon bölgesini göstermektedir. 92

Şekil 5.3:	Dodecagonal, Graphyne, GY-5, Haecklites (5-7), Kagome grafen ve T-grafen tek tabakaları için fonon dağılım eğrisi. (b) 600 K'de MD simülasyonlarından elde edilen zaman adımlarına göre enerji değişimi. Karbon tek katmanların anlık süper hücresinin yandan görünümü ekte gösterilmiştir. (c) Standart PBE yöntemi kullanılarak hesaplanan karbon tek katmanlarının elektronik bant yapısı.	96
Şekil 5.4:	(a) Li@Dodecagonal ve (b) 2(Li)@Dodecagonal yapıların farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	97
Şekil 5.5:	Dodecagonal iki boyutlu karbon yapısında Li depolanması.	99
Şekil 5.6:	(a) Li@Graphyne ve (b) 2(Li)@Graphyne yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	100
Şekil 5.7:	Graphyne iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.	102
Şekil 5.8:	(a) Li@GY-5 ve (b) 2(Li)@GY-5 yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	104
Şekil 5.9:	(a) GY-5 karbon yapısının büyük boşluklarına ikili Li atomları katkılanarak GY-5 tek tabakasının ψ -grafen tek tabakasına dönüşümü. Dönüşüm süreci sırasında GY-5 karbon yapısında meydana gelen elektronik değişiklikleri göstermek için farklı iyonik iterasyonlarda PDOS dağılımı: (b) 5., (c) 57., (d) 80. ve (e) 145. iyonik iterasyonları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.	106
Şekil 5.10:	(a) Li@Haecklites(5-7) yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	109
Şekil 5.11:	2(Li)@Haecklites yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	109
Şekil 5.12:	Haecklites (5-7) iki boyutlu karbon yapısında Li depolanması.	111
Şekil 5.13:	Li@Kagome grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	112
Şekil 5.14:	Kagome grafen iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.	112
Şekil 5.15:	Li@Porus grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	114
Şekil 5.16:	2(Li)@Porus grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	115

Şekil 5.17:	(a) Li@T-grafen ve (b) 2(Li)@T-grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.	117
Şekil 5.18:	T-grafen iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.	118
Şekil 5.19:	Çeşitli karbon tek katmanlar üzerindeki Li atomlarının tutunma enerjilerinin Li atom sayılarına göre dağılımı. Kagome grafen’de verilen kesikli çizgi, Li atom sayısına karşılık gelen tutunma enerji değerleri karbon yapının bozulduğu kısma karşılık gelmektedir.	119
Şekil 5.20:	Maksimum Li katkılı karbon bazlı iki boyutlu yapıların 300 K sıcaklığında enerji kararlılığı.....	121
Şekil 5.21:	Li-katkılı karbon tek katmanlar için elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.	122
Şekil 5.22:	(a) Li@Dodecagonal, (b) Li@Graphyne, (c) Li@GY-5, (d) Li@Haecklites (5-7), (e) Li@Kagome grafen, (f) Li@Porus grafen ve (g) Li@T-grafen yapıları için izoyüzey görünimleri.	124
Şekil 5.23:	Tek Li atomunun minimum enerji difüzyon yolları ve karbon tek katmanlarına adsorbe edilen Li atomunun enerji profilleri.	125
Şekil 5.24:	(a) İki boyutlu karbon yapılar üzerinde Li atomları için göreceli oluşum enerjileri. Dışbükey gövde üzerindeki veri noktaları (kesikli kırmızı çizgi) her türlü ayrışmaya karşı kararlı adsorpsiyonu temsil etmektedir. Yarı-kararlı fazlar siyah noktalarla gösterilmiştir. Burada $x = 1$ yapılar üzerinde tutunan maksimum Li atomu konsantrasyon oranına karşılık gelir ve sırasıyla Dodecagonal yapısında 40 Li atomunu, Graphyne yapısında 112 Li atomunu, Haecklites (5-7) yapısında 32 Li atomunu, Kagome grafen yapısında 10 Li atomunu ve T-grafen yapısında 54 Li atomunu göstermektedir. (b) enerjetik olarak kararlı konsantrasyonlar için karbon katmanlarındaki Li konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan voltaj profilleri.	129
Şekil 5.25:	İki boyutlu karbon tabanlı Li-S bataryanın şematik gösterimi (Bilican ve diğ. 2024).	134
Şekil 5.26:	(a) Karbon petekleri arasına lineer asetilen karbon zincirlerinin (" $-C \equiv C-$ ") _n " (n=1, 2, ...) eklenmesi ile Gy ve Gdy yapılarının oluşumunun örneklendirilmesi: (b) Gr, (c) Gy ve (d) Gdy.	135

- Şekil 5.27: sp^2 ve $sp + sp^2$ hibridizasyonuna sahip karbon bazlı iki boyutlu (a) Gr, (b) Gy ve (c) Gdy karbon tek katmanları. Kırmızı noktalar Li ve S atomlarının yerleştirildiği konumları göstermektedir. T_C , T_B , T_{H6} , T_{H12} ve T_{H18} sırasıyla karbon atomunun, asetilenik karbon zincirinin, altıgen altı karbonlu yapının merkezindeki oyuğun, on iki karbonlu yapının merkezindeki oyuğun ve on sekiz karbon atomlu yapının merkezindeki büyük oyuğun üstünü göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024). 136
- Şekil 5.28: (a) Optimize edilmiş Gr, Gy ve Gdy'nin üstten görünümü. Tek katmanların birim hücresi siyah düz çizgilerle gösterildi. (b) Gr, Gy ve Gdy tabakaları için fonon dispersiyon eğrisi. (c) 600 K'de MD simülasyonları sonucunda elde edilen karbon tek katmanlı süper hücrenin toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı. (d) PBE elektronik bant yapısı ve buna karşılık gelen PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024). 137
- Şekil 5.29: En kararlı Li_xS_y ($1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin geometrik şekilleri. Yeşil ve sarı küreler sırasıyla Li ve S atomlarını temsil etmektedir. Li-S nano kümelerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları kesikli çizgilerle gösterildi (Bilican ve diğ. 2024). 139
- Şekil 5.30: Li-S ve S_8 nano kümelerinin (a) oluşum ve (b) kohesif enerjileri (Bilican ve diğ. 2024). 139
- Şekil 5.31: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gr tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024). 146
- Şekil 5.32: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024). 147
- Şekil 5.33: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gdy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024). 148

- Şekil 5.34: *Ab-initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gr tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları Gr tek katmanı üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu altıgen yapının merkezinde daha kararlıyken, S atomu karbon atomunun üzerinde daha kararlı durumdadır. Gr tek katmanı üzerindeki kesikli çizgi en yakın atomun mesafesini göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024). 149
- Şekil 5.35: *Ab-initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları Gy tek katmanı üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu büyük boşluğun merkezinde daha kararlıyken, S atomu asetilenik karbon zinciri üzerinde daha kararlıdır. Gy tek katmanı üzerindeki kesikli çizgi en yakın atoma olan mesafeyi göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024). 150
- Şekil 5.36: *Ab-initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gdy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları Gdy tek katmanı üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu büyük boşluğun içinde kararlıyken, S atomu altıgen karbon yapı üzerinde daha kararlıdır. Gdy tek katmanı üzerindeki kesikli çizgi en yakın atoma olan mesafeyi göstermektedir. (Bilican ve diğ. 2024) 151
- Şekil 5.37: (a) Tekli Li_xS_y nano kümelerini karbon tek katmanlarına tutunma enerjilerinin dağılımı ve (b) çift Li_xS_y nano kümelerini karbon tek katmanlara ortalama tutunma enerjilerinin dağılımı (Bilican ve diğ. 2024). 152
- Şekil 5.38: Gr üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verildi. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024). 153

- Şekil 5.39: Gr üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS'u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024). 155
- Şekil 5.40: Gy üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS'u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024). 157
- Şekil 5.41: Gy üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verildi. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024). 158
- Şekil 5.42: Gdy üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verilmiştir. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024). 161
- Şekil 5.43: Gdy üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS'u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024). 162
- Şekil 5.44: NEB hesaplaması için ele alınan Li atomu katkılı Gr yapılarının ilk ve son konumları. Kesikli çizgiler atom veya nano kümeler tarafından izlenen yolun yönünü göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024). 164

Şekil 5.45:	Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gr üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağıl enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).	165
Şekil 5.46:	NEB hesaplaması için ele alınan atom ve nano küme katkı Gy yapılarının ilk ve son konumları (Bilican ve diğ. 2024).	166
Şekil 5.47:	NEB hesaplaması için yerleştirilen atom ve nano küme katkı Gdy yapılarının ilk ve son konumları (Bilican ve diğ. 2024).	167
Şekil 5.48:	Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gy üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağıl enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).	168
Şekil 5.49:	Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gdy üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağıl enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).	169
Şekil 5.50:	Bazı $Li_2S_y@Gr$, $Li_2S_y@Gy$, $Li_2S_y@Gdy$ yapıları için (0 0 1) düzleminin ELF konturları (Bilican ve diğ. 2024).	172
Şekil 5.51:	Gr tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).	173
Şekil 5.52:	Gy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).	174
Şekil 5.53:	Gdy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).	175
Şekil 5.54:	Gr tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024). ...	176
Şekil 5.55:	Gy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024). ...	177

Şekil 5.56:	Gdy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024). ...	178
Şekil 5.57:	LiS katkılı (a) Gr, (b) Gy ve (c) Gdy karbon yapıların geometrik optimizasyon simülasyonları öncesi ve sonrası durumlarının görüntüleri. Nano kümeler arası arasındaki mesafe 4 Å'dır (Bilican ve diğ. 2024).	179
Şekil C1:	Gr tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	221
Şekil C2:	Gy tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	222
Şekil C3:	Gdy tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	223
Şekil C4:	Gr tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	224
Şekil C5:	Gy tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	225
Şekil C6:	Gdy tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).....	226

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1:	FeX ₄ tek katman ve çift katmanlı yapıların örgü sabiti (a), kohesif enerjisi (E_{koh}), oluşum enerjisi (E_{OE}), bağ uzunluğu ($d_{\text{Fe-X}}$), Fe atomundan N ve P atomlarına olan yük transferi (Δq), elektronik bant aralığı (E_{gap}), Hubbard+U değeri (DFT+U), Fe atomunun manyetik momenti (μ_{Fe}) değerleri. TK ve ÇK sırasıyla tek katman ve çift katmanı, M ise metal olduğunu ifade etmektedir.	61
Tablo 4.2:	FeX ₄ tek katman ve çift katmanların Hubbard+U parametreleri eklenmemiş örgü sabiti (a), kohesif enerjisi (E_{koh}), oluşum enerjisi (E_{OE}), bağ uzunluğu ($d_{\text{Fe-X}}$), Fe atomundan N ve P atomlarına olan yük transferi (Δq), elektronik bant aralığı (E_{gap}), Fe atomunun manyetik momenti, (μ_{Fe}). TK ve ÇK sırasıyla tek katman ve çift katmanı, M ise metal olduğunu ifade etmektedir.	62
Tablo 4.3:	Adsorplanan molekül, adsorpsiyon bölgesi, tutunma enerjisi (E_{TE}), yük transferi (Δq) (eksi işareti tek katmandan gaz molekülüne yük transferi olduğunu gösterir), manyetik moment (μ), yüzeyden dik uzaklık ($d_{\perp}$) ve BeN ₄ tek tabakası üzerindeki CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O ve O ₂ adsorpsiyonlarının bant aralığı enerjisi (E_g)(Erdem ve diğ. 2024).	80
Tablo 4.4:	BeN ₄ tek katmanındaki yalın, Be atom boşluk, N atom boşluk, Be-N çift atom boşluk ve yer değiştirme kusurlarının kohesif enerji (E_{koh}), kusur oluşum enerjisi (E_{OE}), elektronik bant aralığı enerjisi (E_g), manyetik moment (μ) ve iş fonksiyonu (Φ) değeri. M, metalik özelliği, SM ise yarı metalik karakteri temsil etmektedir (Erdem ve diğ. 2024).	83
Tablo 4.5:	Adsorpsiyon bölgesi, adsorbe edilen molekül, tutunma enerjisi (E_{TE}), yük transferi (Δq) (eksi işareti tek katmandan gaz molekülüne yük transferini gösterir), manyetik moment (μ), Be _{boşluk} , N _{boşluk} , Be-N _{boşluk} ve yerdeğiştirme kusurlu BeN ₄ tek tabakaları üzerindeki CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O ve O ₂ adsorpsiyonlarının yüzeyden dik uzaklığı ($d_{\perp}$) ve bant aralığı enerjisi (E_g). M metalik özelliği, SM ise yarı metalik karakteri temsil etmektedir. NM manyetik olmayan karakteri göstermektedir (Erdem ve diğ. 2024)..	86
Tablo 5.1:	Karbon tek katmanlarının örgü sabitleri (a/b), kohesif enerjileri (E_{koh}), oluşum enerjileri (E_{OE}), elektronik bant aralıkları (E_{gap}) ve bağ uzunlukları ($d_{\text{C-C}}$).	94

Tablo 5.2:	İki tane Li atomu katkılanmış GY-5 yapısının farklı iyonik iterasyonlarda Li atomlarının karbon katmana verdiği yükler.	108
Tablo 5.3:	Li katkılı karbon tek katmanlarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ dik mesafeler, E_{gap} (eV) elektronik bant aralıkları, DY difüzyon yolu, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri ve D (cm ² /s) difüzyon katsayıları.	122
Tablo 5.4:	Li-iyon bataryalar için anot materyali olarak kullanılabilecek Li katkılı karbon yapılarının teorik kapasiteleri (C_Q) ve açık devre voltajları (OCV).	127
Tablo 5.5:	Karbon bazlı yapılar üzerinde farklı adsorpsiyon bölgeleri için Li ve S atomlarının tutunma enerji değerleri (eV).	141
Tablo 5.6:	Li-S katkılı Gr yapılarının E_{TE} (eV) tutunma enerjileri, Δq (e ⁻) yük geçişleri, $d_{\perp}$ (Å) atomların veya nano kümelerin karbon katmana olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, D (cm ² /s) difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.	142
Tablo 5.7:	Li-S katkılı Gy yapılarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ atomların veya nano kümelerin karbon tabakaya olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, D (cm ² /s) difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.	143
Tablo 5.8:	Li-S katkılı Gdy yapılarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ atomların veya nano kümelerin karbon tabakaya olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, D (cm ² /s) difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.	144
Tablo B1:	Li ve S atomlarının bulk formları ve atom başına düşen enerjileri...	219
Tablo B2:	Li_xS_y/S_8 nano kümelerdeki atomların aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e ⁻).	219
Tablo B3:	$Li_xS_y@Gr$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e ⁻).	219
Tablo B4:	$Li_xS_y@Gy$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e ⁻).	220
Tablo B5:	$Li_xS_y@Gdy$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e ⁻).	220

SEMBOL LİSTESİ

Gr	:	Graphene
Gy	:	Graphyne
Gdy	:	Graphdiyne
$Li - S$	:	Lityum Sülfür
$LIPS$	:	Lityum Polisülfür
LIB	:	Lityum İyon Bataryası
NIB	:	Sodyum İyon Bataryası
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
$DFT + U$	:	Hubbard U Parametrelili Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	:	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	:	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
$HSE06$	:	Heyd-Scuseria-Ernzerhof 06 fonksiyoneli
PBE	:	Perdew-Burke-Ernzerhof değişim korelasyon fonksiyoneli
PAW	:	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
$VASP$	:	Vienna Ab-initio Simulation Package
Δq	:	Yük Farkı
$\Delta \rho$	:	Yük Yoğunluğu Farkı
VdW	:	Van der Waals
E_g	:	Elektronik Bant Aralığı
E_{koh}	:	Kohesif Enerji
E_{FE}	:	Oluşum Enerjisi
E_{TE}	:	Tutunma Enerjisi
μ	:	Manyetik Moment
Φ	:	İş Fonksiyonu
M	:	Metalik
NM	:	Manyetik Olmayan
SM	:	Yarı-metal
$\uparrow$	:	Spin yukarı
$\downarrow$	:	Spin aşağı
D	:	Difüzyon katsayısı
$d_{\perp}$	:	Dik uzaklık
NEB	:	Dürtülenmiş Elastik Bant
Ψ	:	Dalga Fonksiyonu
$PDOS$	:	Parçalı Durumlar Yoğunluğu
$TDOS$	:	Toplam Durumlar Yoğunluğu

BZ	:	Brillouin Bölgesi
T	:	Kinetik Enerji
V	:	Potansiyel Enerji
H	:	Hamiltonyen
E_{xc}	:	Değişim-Korelasyon Enejisi
$n(\mathbf{r})$	:	Elektron Yoğunluğu
∇n	:	Elektron Yoğunluğunun Gradyeni
MEP	:	Minimum Enerji Yolu
$hTST$	:	Harmonik Geçiş Durumu Teorisi
$2D$	:	İki Boyutlu
FM	:	Ferromanyetik
AFM	:	Anti-Ferromanyetik
MD	:	Moleküler Dinamik
$AIMD$	:	ab- <i>initio</i> Moleküler Dinamik
ELF	:	Elektron Yerelleşme Fonksiyonu
γ	:	Frekans
k_B	:	Boltzman Sabiti
CG	:	Eşlenik Gradyeni
TK	:	Tek katman
$\mathcal{CK}$	:	Çift Katman
E_{bar}	:	Difüzyon enerji bariyeri
NVT	:	Kanonik Küme

Eşim Şeyda'ya ve Oğlum Cihangir'e

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, sabır ve desteklerini esirgemeyen, uzmanlığıyla ve titiz yaklaşımlarıyla çalışmamın temellerini güçlendiren, her daim yanımda olduğunu hissettiren değerli danışmanım Prof. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART Hocama en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın hazırlanması sürecinde her aşamasında bilgi ve deneyimleriyle bana rehberlik eden, akademik ve kişisel anlamda her türlü desteği sağlayarak çalışmalarımı daha ileriye taşımamı mümkün kılan değerli danışmanım Doç. Dr. Fatih ERSAN Hocama teşekkürlerimi borç bilirim. Çalışmamın gelişiminde Hocalarımla, katkıları ve yönlendirmeleri benim için son derece değerli olmuştur.

Bu çalışmanın değerlendirilmesi sürecinde zaman ayırarak katkı sağlayan ve değerli geri bildirimleriyle tezi daha iyi bir seviyeye taşımamda yardımcı olan Prof. Dr. Orhan KARABULUT, Doç. Dr. Mehmet YAĞMURCUKARDEŞ, Prof. Dr. Hasan ŞAHİN ve Doç. Dr. Aytaç ERKİŞİ Hocalarıma teşekkür ederim. Başta, Prof. Dr. Hasan Hüseyin KART ve Prof. Dr. Pınar TUNAY TAŞLI Hocalarımla olmak üzere tüm Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarı ekibine teşekkür ederim. Bu çalışmanın her aşamasında yanımda olan ve manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım, Arş. Gör. Ertan KÖK ve Arş. Gör. Alırza ŞAHİN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her konuda bana destek olan anneme, her adımda yanımda olan babama ve varlığıyla beni mutlu eden kardeşlerime gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın hazırlanması sürecinde her an yanımda olan ve sonsuz sevgi, sabır ve destekle zorlukların üstesinden gelmemi sağlayan sevgili eşim ve hayat arkadaşım Şeyda BİLİCAN ile kıymetli oğlum Cihangir BİLİCAN'a en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Eşimin gösterdiği anlayış, motivasyon ve cesaretlendirmesi, oğlumun masum gülüşü ve varlığı bu süreçte en büyük gücüm oldu. Onların sevgisi ve desteği olmasaydı bu çalışmayı tamamlamak mümkün olmazdı.

Doktora öğrenimim sırasında TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı tarafından “2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı” ile tarafıma verilen destek için çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Konstantin Novoselov, Andre Geim ve çalışma arkadaşlarının 2004 yılında sentezlediklerini duyurdukları bal peteği yapısına sahip tek karbon atomu kalınlığındaki iki boyutlu (2D) grafen tabakası malzeme bilimi ve nanoteknolojide devrim niteliğinde bir etki yaratmıştır (Novoselov ve diğ. 2004). Olağanüstü mekanik, elektriksel ve termal özellikleri (Geim ve Novoselov 2007; Lee ve diğ. 2008; Balandin ve diğ. 2008), grafeni elektronik, enerji depolama, kompozit malzemeler ve biyomedikal uygulamaları gibi çeşitli alanlarda son derece çekici hale getirmiştir (Geim ve Novoselov 2009; Yoo ve diğ. 2008; Stoller ve diğ. 2008; Rafiee ve diğ. 2009; Kim ve diğ. 2010; Yang ve diğ. 2010). Örneğin, daha hızlı ve daha verimli transistörler, yüksek kapasiteli piller ve esnek elektronik cihazlar gibi yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesinde grafen önemli bir rol oynamaktadır (Meric ve diğ. 2008; Kim ve diğ. 2009; Lin ve diğ. 2010; Bae ve diğ. 2010). Grafenin başarısı, diğer iki boyutlu malzemelerin de var olabileceğine dair merak uyandırmış ve bu yöndeki araştırmaların yapılmasını teşvik etmiştir. Yapılan çalışmalar yeni iki boyutlu molibden disülfür (MoS_2) (Sun ve diğ. 2017), hekzagonal bor nitrür (h-BN) (Liu ve diğ. 2003) ve fosforen (Donarelli ve Ottaviano 2018) gibi malzemelerinde sentezlenmesine sebep olmuştur. Bu yeni 2D malzemelerin her birinin kendine özgü özellikleri olup, elektronik, fotonik, kataliz ve sensör teknolojileri gibi alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptirler (Radisavljevic ve diğ. 2011; Wang ve diğ. 2012; Chhowalla ve diğ. 2013; Liu ve diğ. 2014a; Laturia ve diğ. 2018). Bu nedenle, bu tez çalışmasında bazı yeni iki boyutlu malzemelerin elektronik, manyetik ve ısısal özellikleri, dış etkiler (noktasal kusur, gerinim, tabaka sayısı değişimi) altında çeşitli uygulamalarda kullanımları ile karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin lityum iyon ve lityum sülfür bataryalarında anot malzeme olarak kullanılabilirlikleri temel prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory, DFT) (Hohenberg ve Kohn 1964; Kohn ve Sham 1965; Parr 1980) yardımıyla araştırılmıştır. Aşağıda bu tezde ele alınan konular ile ilgili detaylı bilgi sunulmuştur.

İki boyutlu malzeme ailesinin son zamanlarda öne çıkan üyelerinden biri olan MXene'ler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleriyle malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında büyük ilgi görmektedirler (Naguib ve diğ. 2011; Gogotsi ve Anasori 2019). $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ MXene malzemesinin deneysel olarak sentezlenmesi (Liu ve diğ. 2014b) ve ultra ince $\text{Cr}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene yapısında manyetik geçişin deneysel olarak gözlemlenmesi (Hantanasirisakul ve diğ. 2020), bu tür malzemelerin manyetik doğasının teorik ve deneysel olarak incelenmesinin önemini artırmıştır. Deneysel çalışmaların yanısıra, DFT tabanlı teorik hesaplamalar ile dinamik ve ısısal kararlı 12 yeni çift geçiş metalli MXene tek tabakasının varlığı ispatlandı (Anasori ve diğ. 2015a). Bu malzemelerin elektronik, mekanik ve manyetik özellikleri yalın ve farklı yüzey sonlandırma grupları için incelendi. Bu çift geçiş metalli MXeneler içerisinde Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ sırasıyla oda sıcaklığı üstünde ve altında sahip oldukları Curie sıcaklıkları ile ilgi çekmektedirler. Bu tez çalışması ile ilk kez, Cr_2TaC_2 ve oksijen ile fonksiyonelleştirilmiş hali olan $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene yapılarının, gerinim etkisi altında manyetik ve elektronik özelliklerinin değişebildiği ve spintronik uygulamalar için potansiyel malzemeler olabilecekleri yapılan DFT simülasyon hesaplamaları ile ortaya konuldu (Bilican ve diğ. 2023).

Yukarıda da bahsedildiği üzere, mekanik gerinim uygulamak iki boyutlu malzemelerin manyetik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilen bir parametredir ve bu özellik, spintronik ve manyetoelektronik uygulamalar açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Gerinim etkisi, malzemenin atomik örgüsünü değiştirerek değiş-tokuş etkileşimlerini, manyetik anizotropiyi ve manyetik faz geçişlerini değiştirebilir. Özellikle iki boyutlu van der Waals manyetik malzemeler, mekanik gerilmeye duyarlı manyetik geçiş sıcaklıkları ve spin düzenleri sergileyerek esnek ve ayarlanabilir manyetik cihazlar için umut vaat etmektedir. Yapılan teorik çalışmalar, örneğin CrI_3 ve 1T-CrTe_2 gibi 2D ferromanyetik malzemelerde, uygulanan gerinim altında ferromanyetikten antiferromanyetiğe geçişi tetikleyebildiğini göstermektedir (Lv ve diğ. 2015; Wu ve diğ. 2019a). Bu nedenle, gerinim mühendisliği, 2D

manyetik malzemelerin işlevselliğini artırmak ve yeni nesil manyetik nanoteknoloji uygulamalarını mümkün kılmak için önemli bir strateji olarak öne çıkmaktadır. Bunu yanı sıra iki boyutlu tek katmanlı yapılar çift katman olduğunda da elektronik ve manyetik özellikleri ayarlanabilmektedir (Huang ve diğ. 2017; Cao ve diğ. 2018). Bu tez çalışması kapsamında, geçtiğimiz yıllarda teorik olarak kararlılıkları kanıtlanmış (Zhang ve diğ. 2022b) 2D FeN_4 ve FeP_4 yapılarının manyetik özelliklerinin ve elektronik bant yapılarının gerinim ve katman arttırma yöntemiyle ayarlanabildiği gösterildi. Özellikle, FeP_4 yapısının denge durumunda ferromanyetik özellik sergilediği, çift katmanlı hale getirildiğinde ise antiferromanyetik davranış gösterdiği belirlendi. Böylece, kristal yapılara gerinim uygulandığında ve katman sayılarında değişiklik yapıldığında manyetik özelliklerinin de etkilendiği ortaya konuldu.

Grafen'in en önemli özelliklerinden bir tanesi de Fermi enerji seviyesinde yük taşıyıcılarının kütsüz fermiyonlar gibi hareket etmelerini sağlayan Dirac konisine sahip olmasıdır (Novoselov ve diğ. 2004). Bu kütsüz yük taşıyıcıları etkin kütle olmadan hareket edip, yüksek taşıyıcı hareketliliği ve düşük direnç sağlamaktadırlar (Neto ve diğ. 2009a). Grafen gibi Dirac konisine sahip iki boyutlu diğer malzemeler: silisen, germanen, stanen şeklinde sıralanabilir (Cahangirov ve diğ. 2009; Dávila ve diğ. 2014; Kadioglu ve diğ. 2016). Son yıllarda bu grup-IV elementi içeren 2D malzemelere ek olarak yüksek anizotropik mekanik özelliklere ve Fermi enerjisinde doğrusal Dirac konisine sahip kararlı ZnN_4 ve CdN_4 2D malzemelerin varlığı ortaya kondu (Liu ve diğ. 2022). Benzer şekilde Dirac konisine sahip, BeN_4 (beryllonitrene), tek katmanlı yapı da yakın zamanda araştırılmıştır (Bykov ve diğ. 2021; Zhang ve diğ. 2022c). Bir ve iki boyutlu BeN_4 ve MgN_4 nanomalzemelerinin anizotropik yük taşınımı teorik olarak incelenmiştir (Berdiyrov ve diğ. 2022). Berilyum ve nitrojen atomu yokluğunda 2D BeN_4 tabakasının NH_3 veya CO_2 gazı ile etkileşimi (Lakshmy ve diğ. 2023a; Mahmoudi ve diğ. 2022a), Li atomu katkılanmış BeN_4 yapısının CO_2 gazı ile etkileşimi (Pu ve Luo 2021a) ve kusursuz BeN_4 tabakasının H_2S , CO , CO_2 , H_2 , NH_3 , NO , NO_2 , SO_2 gaz molekülleri ile etkileşimi (Xie ve diğ. 2022a) yoğunluk

fonksiyoneli teorisi ile literatürde incelenmiştir. BeN_4 tek tabakalı yapısının deneysel olarak sentezlenmiş olması bu tez çalışmasının motivasyonlarından bir tanesi olmuştur ve ilk defa bu tez çalışması ile BeN_4 tek tabakası içinde sentezlenme sırasında oluşması muhtemel noktasal kusurların (Be, N tek atom boşluğu, Be–N çift atom boşluğu, $\text{Be} \rightleftharpoons \text{N}$ yer değiştirme ve Stone–Wales (SW) kusurları) varlığı durumunda elektronik ve manyetik özelliklerin değişimi ile kusursuz ve kusurlu BeN_4 tek tabakasının CO, CO_2 , H_2 , H_2O ve O_2 gaz molekülleri ile etkileşimi incelenmiştir (Erdem ve diğ. 2024). Hesaplama sonuçları, noktasal kusurların BeN_4 tek tabakasına ait elektronik bant yapısını değiştirdiğini (tek N boşluğunda 0,172 eV doğrudan bant aralığına sahip yarı iletken, $\text{Be} \rightleftharpoons \text{N}$ yer değiştirme kusurunda 0,256 eV bant aralıklı yarı iletken), özellikle BeN_4 yapısının CO gazını tutmada güçlü bir aday olduğunu ve $\text{Be} \rightleftharpoons \text{N}$ yer değiştirme kusurlu BeN_4 tek tabakasının 0,355 eV H_2 gazı tutunma enerjisi ile hidrojen depolama uygulamalarında kullanılabilir bir aday malzeme olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Tüm bunların yanısıra nanoteknolojinin hızla gelişmesi, kablolu ürünlerin yaygınlaşmasına önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Bu ürünlerin etkin bir şekilde çalışabilmesi için enerji ihtiyacı kaçınılmazdır. Enerji; ısı, elektrik, mekanik ve kimyasal olmak üzere çeşitli formlarda depolanabilir. Özellikle, kimyasal enerji depolanıp piller aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir ve bu pillerin bir araya gelmesiyle oluşan yapıya da batarya adı verilmektedir (Winter ve Brodd 2004). Bataryalar, günümüzde modern teknolojik cihazların vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Telefonlar, POS cihazları, elektrikli ev aletleri, otomobiller, bilgisayarlar, radyolar, televizyonlar, fotoğraf makineleri, saatler ve uzaktan kumandalar gibi birçok üründe batarya kullanılmaktadır. Pil teknolojisinin tarihçesi, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından pilin icadı ile başlar ve 1836 yılında John Frederick Daniell tarafından geliştirilen Daniell hücresi ile devam eder (Cecchini ve Pelosi 1992; Daniell 1836). Günümüze kadar; Kurşun-Asit (Pb -Asit) bataryaları (Jafari ve Rahimpour 2020), Nikel-Kadmiyum (Ni -Cd) bataryaları (Green

1999), Nikel-Metal Hidrit (Ni-MH) bataryaları (Arya ve Verma 2020), Lityum-İyon (Li-iyon)¹ ve Lityum-Sülfür (Li-S) bataryaları gibi çeşitli batarya türleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Liu ve diğ. 2017; Fang ve diğ. 2017; Li ve diğ. 2018b; Li ve diğ. 2018a; Li ve diğ. 2019; Xu ve diğ. 2020; Li ve Fan 2020).

Bataryaların teknolojik uygulamalarda kullanılabilir olması için çevre dostu, güvenli, sürdürülebilir, uzun ömürlü, üretilebilir ve ekonomik olmaları gerekmektedir. Bu özelliklerden herhangi birinin eksikliği, bataryaların ticarileşmesine engel olabilmektedir. Günümüzde elektrikle çalışan birçok üründe özellikle Li-iyon bataryalar tercih edilmekte olup, bu bataryalar ticari olarak ilk kez 1991 yılında Sony tarafından kullanılmıştır (Li ve diğ. 2018b). Bu bataryaların avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan biri, Li metalinde biriken dendrit yapıları nedeniyle elektrolit yapısının bozulması ve bataryanın şişmesine yol açmasıdır (Aurbach 2002; Goodenough ve Kim 2009). İkinci dezavantaj ise artan insan popülasyonu ve yüksek enerji talepleri karşısında, Li-iyon bataryaların enerji yoğunluğunun ($>500 \text{ Whkg}^{-1}$) yetersiz kalmasıdır (Armand ve Tarascon 2008). Halihazırda Li-iyon bataryaların teorik enerji yoğunluğu yaklaşık 387 Whkg^{-1} civarındadır (Bruce ve diğ. 2011; Choi ve Aurbach 2016). Enerji yoğunluğundaki bu yetersizlik, bilim insanlarını sürekli olarak yeni batarya teknolojileri arayışına itmektedir. Enerji yoğunluğu yüksek bataryalardan olan Li-S bataryaları, ilk olarak 1962 yılında Herbert ve Ulam tarafından incelenmiştir (Herbert ve Ulam 1962). Li-S bataryaları (lityum sülfür bataryaları), yaklaşık 2600 Whkg^{-1} gibi yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir (Hassoun ve Scrosati 2010; Ding ve diğ. 2014; Robinson ve diğ. 2021). Bu, Li-S bataryalarının Li-iyon bataryalara kıyasla yaklaşık 6-7 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Li-S bataryalarının enerji yoğunluğunun yüksek olması, bu teknolojiye olan ilgiyi de artırmaktadır (Robinson ve diğ. 2021). Ayrıca, sülfür elementinin ekonomik olarak uygun maliyeti, ticari olarak kullanılan LiCoO_2 bataryalara kıyasla oldukça düşük maliyetli bir alternatif

¹Li-iyon bataryalarının geliştiricileri olan John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino'a 2019 Nobel Kimya Ödülü verilmiştir.

sunmaktadır (Gaines ve Dunn 2014; Yang ve diğ. 2020). Sülfür, organik bir ametal olarak çevre dostu bir malzeme olup, bataryalar için arzu edilen özellikleri sağlamaktadır (Conder ve diğ. 2017). Ancak, Li-S bataryalarda da dendrit oluşumu gibi bir problem bulunmakta olup ticarileşmelerinin önüne geçmektedir (Robinson ve diğ. 2021). Bunun yanı sıra, sülfür elementinin düşük iletkenliği ($1 \times 10^{-15} \text{ Sm}^{-1}$), Li-S bataryaların performansını azaltmaktadır (Ding ve diğ. 2014). Performansı artırmak için genellikle karbon bazlı iletken veya yarıiletken katkı maddeleri eklenmektedir (Robinson ve diğ. 2021).

Grafen'nin keşfinden sonra türevi olan başka karbon yapılar da ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu yapılardan bazıları olan Graphyne (Baughman ve diğ. 1987; Narita ve diğ. 1998), Graphdiyne (Baughman ve diğ. 1987), Kagome grafen (Chen ve diğ. 2018), Porus grafen (Jiang ve diğ. 2009), Fullerene (Kroto ve diğ. 1985), ve karbon nanotüpler (Iijima 1991), bataryalar dahil olmak üzere birçok teknolojik alanda kullanılabilirlikleri teorik olarak bazı çalışmalarda gösterilmiştir (Song ve Li 2021; Dresselhaus ve diğ. 2001). Son yıllarda birçok araştırmacı popüler olan Li-S bataryalar üzerinde çalışarak literatüre önemli katkılar sağlamıştır. Jand ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada, saf ve kusurlu grafen üzerine Li-S nano kümeleri² yerleştirilmiş ve tek katman ile nano kümeler arasındaki etkileşimler incelenmiştir. Araştırmanın sonuçları, kusurlu bölgelerin grafen'nin Li polisülfürleri yakalama kabiliyetini önemli ölçüde artırmadığını ve bu nedenle Li-S bataryalardaki performansı iyileştirmedeğini göstermiştir. Ayrıca, S₈, LiS ve Li₂S gibi bileşenlerin zayıf iletkenliği nedeniyle Li-S bataryaların ticarileşmesini engellenmektedir (Ding ve diğ. 2014; Robinson ve diğ. 2021). Bu nedenle, performansı artıracak karbon bazlı iletken veya Li-S molekülleriyle etkileşime girdikten sonra iletken özelliğe sahip olacak yarı iletken malzemelerin keşfedilmesi gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında; karbon atomlarının periyodik diziliminden elde edilen 2D Dodecagonal grafen(Song ve diğ. 2013a), Graphyne, GY-5 (Graphyne Benzeri

²Nano küme (cluster); malzeme biliminde, birkaç atomdan veya molekülden oluşan küçük yapı kümelerine verilen isimdir.

Karbon Yapı-5) (Ivanovskii 2012), Haecklites (5-7) (Ivanovskii 2012), Kagome grafen, Porus grafen, T-grafen (Majidi 2017) ve Graphdiyne(Haley 2008) gibi yapıların dinamik ve ısısal kararlılıkları literatür ile uyumlu olarak elde edildi. Seçilen bu 2D karbon yapılarında karbon-karbon bağları sadece sp^2 veya $sp + sp^2$ hibritleşmelerine sahiptir. Yapı içerisinde sp bağlarının olması karbon zincirlerinin varlığı ile sağlanır ve bu da yapı içerisindeki boşlukların büyümesine neden olur. Bahsedilen bu karbon zincirlerinin oluşturduğu boşluklar birim alan başına düşen karbon atomu yoğunluğunu azaltmaktadır. Aynı zamanda bu boşluklar daha fazla Li atomu veya LiS nano kümesi tutunmasına yardımcı olabilir. Ayrıca, karbon yoğunluğunun azalması, bataryaların ağırlığının azalması anlamına da gelmektedir. Bu da, batarya teknolojisinde istenen bir durumdur. Tüm bu motivasyonlar yardımı ile bu tez çalışmasında iki boyutlu karbon yapılarının Li iyon ve Li-S bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılabilirliği incelendi. İlk olarak, yukarıda adı geçen karbon yapıların kristal formları oluşturularak literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildi. Daha sonra karbon yapılar üzerine Li atomlarının sayısı artırılarak göreceli tutunma enerjileri bulundu. Maksimum Li depolama seviyeleri bulunarak, açık devre voltajları hesaplandı. Bir diğer Li batarya türü olan Li-S bataryalarının incelenmesi için Li_xS_y nano kümelerinin grafen, Graphyne ve Graphdiyne 2D karbon tabakaları ile olan etkileşimleri incelendi. Graphyne, grafen'deki benzen halkaları aralarına sp hibritleşmesi yapan karbon zincirlerinin yerleştirilmesiyle oluşan yarı iletken bir malzeme olup, Haley (2008) tarafından sentezlenen karbon yapısına verilen isimdir. Graphdiyne ise, iki benzen halkası arasına diasetilenik bir karbon zinciri eklenmesi ile oluşan yarı iletken bir malzeme olup, yine Haley tarafından sentezlenmiştir. Bu tez çalışması ile ilk kez grafen, graphyne ve graphdiyne malzemelerinde bulunan $sp^2/sp + sp^2$ karbon bağlarından özellikle sp bağ sayısının Li_xS_y nano kümelerinin yapı üzerine tutunma enerjisine katkısının ne olduğu teorik olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar, karbon tabanlı yapılarda bulunan sp^2 bağlarının ve bu bağların sayısının küçük boyutlu Li_xS_y kümelerinin yapı üzerine tutunma enerjisini son derece etkilediğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, Li_xS_y kümelerinin boyutunun artırılmasıyla elde edilen

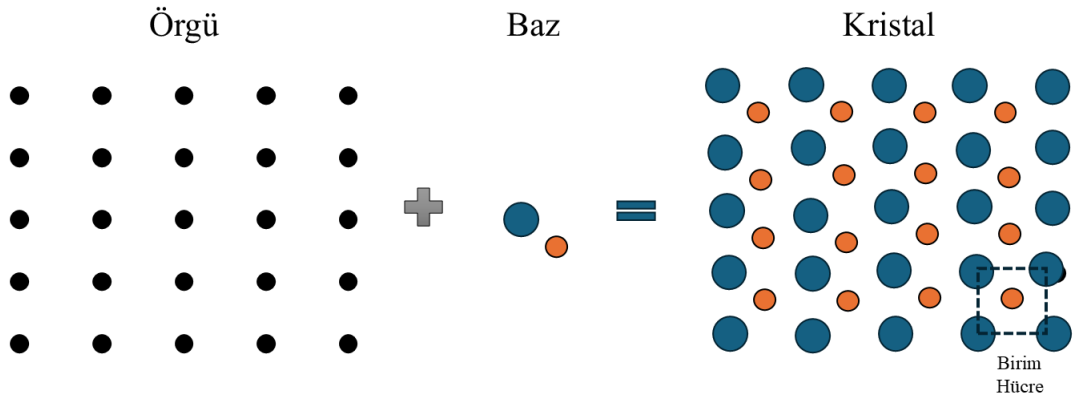
tutunma enerjileri, grafen, graphyne ve graphdiyne tek tabakalarında neredeyse benzer sonuçlar vermektedir. Li_xS_y kümeleri için elde edilen difüzyon bariyer enerji değerleri, grafen üzerinde kümelerin göçünün kolay olabileceğini, ancak graphdiyne ve özellikle graphyne üzerinde yapıdaki gözenek ağlarının Li_xS_y kümelerini tutacak şekilde tuzaklama işlevi görmesi nedeniyle göçün zor olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Li_xS_y nano kümelerinden dendrit oluşumunu araştırmak amacıyla Li_xS_y kümelerinin grafen, graphyne ve graphdiyne yapıları üzerinde çiftler şeklinde tutunması da bu tezde incelenmiştir. Sonuçlarımız, Li_xS_y nano kümelerinin birbirlerine bağlanmadığı ve uzun polisülfür zincirleri oluşturmadığını göstermiştir.

Bu tezin içeriği şu şekildedir. Birinci bölümde yukarıda ayrıntılı olarak verilen giriş bölümü bulunmaktadır. Tezin ikinci bölümünde, kristal yapılar ve bağlanma çeşitleri hakkında kısa bilgiler, bu tez çalışmasının teorik hesaplamalarının temelini oluşturan yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve bu teoride kullanılan yaklaşımlar gibi kuramsal temeller özetlenmiştir. Üçüncü bölümünde çalışmada kullanılan hesaplama metodu verilmiştir. Dördüncü bölümde iki boyutlu kristal yapıların sahip olduğu bazı özellikler literatüre de atıf yapılarak verilmiş ve bu tez çalışması kapsamında incelenen 2D Cr_2TaC_2 , $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$, FeN_4 , FeP_4 ve BeN_4 yapılarına ait elde edilen sonuçlar verilmiştir. Beşinci bölümde bazı karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin Li-iyon bataryalarda anot materyali olarak kullanımının ve bazı karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin Li-S bataryalarında kullanımının incelendiği ve elde edilen sonuçların ayrıntılı olarak sunulduğu kısımdır. Altıncı ve son bölümde ise bu tez çalışması kapsamında incelenen tüm malzemeler için elde edilen sonuçlar kısaca yorumlanmış ve daha sonra yapılması muhtemel çalışmaların neler olabileceği hakkında öneriler sunulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapı

Kristal yapı, atomların, iyonların veya moleküllerin belirli bir düzen içinde üç boyutlu uzayda periyodik şekilde tekrarlanması ile oluşur. Bu düzen, birim hücre adı verilen ve kristalin tüm özelliklerini taşıyan en küçük yapı biriminin tekrar etmesi ile sağlanır ve bir kristal yapı, örgü ve baz bileşenlerinin birleşimiyle tanımlanır. Örgü, atomların veya iyonların üç boyutlu uzayda düzenli ve periyodik bir şekilde yerleşimini belirleyen noktalar dizisidir. Baz ise, örgü noktalarına yerleşen atom, molekül veya iyon gruplarını ifade etmektedir. Örgü ve baz birlikte, kristal yapının hem geometrik düzenini hem de kimyasal bileşimini tanımlar ve bu birleşim, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen kristalin özgün yapısını oluşturmaktadır. Özetle, Şekil 2.1'de gösterildiği üzere örgü kristalin düzenini, baz ise bu düzenin içeriksel dolgusunu temsil eder (Kittel 2004).



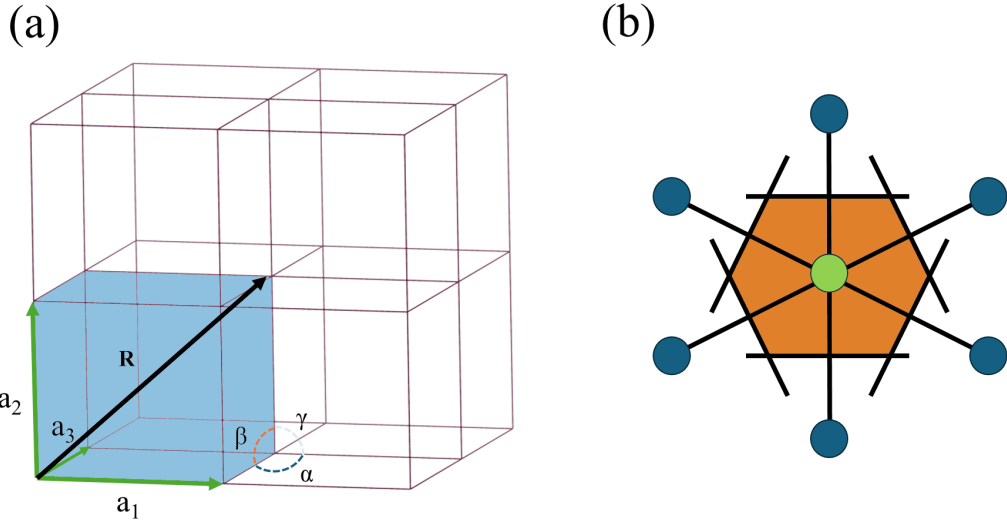
Şekil 2.1: Örgü noktalarına baz ilave edilerek oluşturulan iki boyutlu kristal yapı. Kesikli çizgi kare örgünün birim hücrelerini göstermektedir.

Kristal, atom veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda periyodik olarak dizilmeleriyle oluştuğu için, kristal örgü her örgü noktasından aynı görünür. Bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse o zaman herhangi bir örgü noktasının yeri,

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

konum vektörüyle belirlenebilir. Burada, n_1, n_2, n_3 birer tam sayı ve $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vektörleri koordinat başlangıcından çıkan ve farklı doğrultudaki üç en yakın komşu örgü noktasına giden örgü baz vektörleridir (Şekil 2.2 (a)). Örgü öteleme vektörlerinin ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) üzerine kurulan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir ve bu örgü vektörlerinin bulunduğu eksenler arasındaki açılar (α, β ve γ) ile karakterize edilir (Şekil 2.2 (a)). Bir kristal $\mathbf{R}$ öteleme vektörü altında invaryanttır¹ ve bir örgü noktasından başka bir örgü noktasına bu öteleme vektörüyle ulaşılabilir (Omar 1975). Diğer bir deyişle, bir $\mathbf{R}$ konumunda gözlenen kristal atomlarının dizilimi, $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) örgü öteleme vektörlerinin bir tamsayı kadar ötelenmesi ile ulaşılan her $\mathbf{R}'$ noktasından da aynı görülür;

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad . \quad (2.2)$$



Şekil 2.2: (a) $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ve $\mathbf{a}_3$ örgü vektörleri ve $\mathbf{R}$ öteleme vektörünün gösterimi. Boyalı bölge kristal yapının ilkel hücresini göstermektedir. (b) Ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresinin gösterimi.

¹İnvaryant: Dönüşümler altında değeri değişmeyen nicelik.

Ters örgüdeki en küçük hücre (ilkel hücre) Wigner-Seitz hücresi olarak adlandırılır. Şekil 2.2 (b)'de gösterilen bu hücre, seçilen örgü noktasından en yakın komşu örgü noktalarına çizilen doğruların orta dikmelerine çizilen doğruların birleştirilmesi sonucunda oluşan en küçük alanlı (hacimli) bölgedir. Bu hücrenin periyodik olarak dizilimi ile tüm uzay doldurulabilir. Özellikle katı hâl fiziğinde, elektronların bir kristaldeki hareketini anlamak için kullanılan Brillouin bölgeleri², Wigner-Seitz hücresinin gerçek uzay yerine ters uzaydaki³ karşılığıdır.

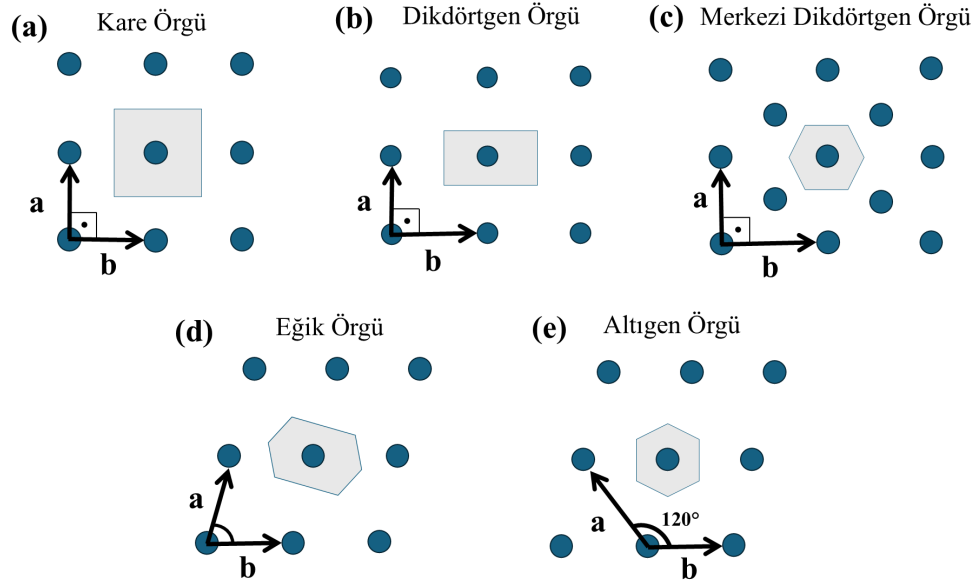
Üç boyutta kristaller 7 farklı hücre türüne göre gruplandırılırlar ve bu gruplandırma en küçük birim elemanı olan ilkel hücrenin sahip olduğu örgü parametrelerinin ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \alpha, \beta, \gamma$) değişimine göre yapılır. Bu kristal sistemler; kübik ($\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), tetragonal ($\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), ortorombik ($\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), trigonal ($\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, < 120^\circ$), hekzagonal ($\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$), monoklinik ($\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) ve triklinik ($\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$) olarak isimlendirilirler. Her sistem, örgü parametreleri ve simetri işlemleri altında değişmez kalmalarına göre ayırt edilir. Yukarıda bahsedilen bu yedi kristal sistemin birim hücrelerinin köşelerinde, hücrenin oluşturduğu hacmin merkezinde, hücrenin yüzey merkezlerinde veya taban merkezlerinde örgü noktaları bulunabilir ve üç boyutta toplamda on dört farklı örgü türü elde edilir (Kittel 2004; Omar 1975). Kristal sistemlerinin sınıflandırılması, malzemelerin fiziksel özelliklerini anlamak ve uygulamalarda kullanmak için temel bir çerçeve sunmaktadır.

²Brillouin bölgesi, kristal yapıların ters uzayında en temel simetrik yapı bloğunu temsil eden bir bölgedir. Brillouin bölgesi, bir kristal örgüsünün ters uzayda oluşturduğu periyodik yapıdaki ilk bölümdür. Kristalin simetrisini ve dalga özelliklerini incelemek için kullanılır.

³Ters uzay (reciprocal space), bir malzemenin atomik düzeni ve kristal yapısını analiz etmek için kullanılan matematiksel bir kavramdır. Gerçek uzayın Fourier dönüşümü olarak tanımlanır ve kristal örgü noktalarının yer aldığı bir uzaydır.

2.2 İki Boyutlu Örgü Çeşitleri

İki boyutta kristal örgü, bazların düzlem üzerinde düzenli yapılarda dizilimi şeklinde tanımlanır. Bu tür örgüler, özellikle katı hal fiziği ve malzeme biliminde yaygın olarak incelenir. İki boyutta beş temel örgü çeşidi yer almakta olup, bunlar Şekil 2.3'te sergilenmektedir. Taralı bölgeler Wigner-Seitz hücrelerini temsil etmektedir.



Şekil 2.3: İki boyutlu örgü türleri. Taralı bölgeler: Wigner Seitz hücresi.

Kare örgüde atomlar, bir kare ızgara oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Şekil 2.3 (a)'da her atom en yakın dört komşu atoma eşit a örgü parametresi mesafesinde yer alır. Eksenler birbirine eşit olup, aralarındaki açı 90° 'dir. Atomların dikdörtgen bir ızgara oluşturacak şekilde dizilmesi ile dikdörtgen örgü oluşmaktadır (Şekil 2.3 (b)). Bu yapıda, en yakın komşu atomlar arasındaki mesafeler (a ve b örgü parametresi) farklıdır ve kare örgüye göre daha az simetriye sahiptir. Eksen uzunlukları farklı olup, eksenler arasındaki açı 90° 'dir. Bazı kompleks metal ve alaşım yapılarında görülür. Şekil 2.3 (c)'de verilen merkezi dikdörtgen örgü, merkezde ve köşelerde birer atom bulunduracak şekilde bir düzen içerisinde olup, iki farklı örgü sabitine sahiptir. Burada eksenler birbirine diktir. Şekil 2.3 (d)'de görüldüğü gibi, a ve b örgü parametrelerine ve eksenler arasındaki açığa bir sınırlama getirilmez ise, sonsuz sayıda örgü edilir ki bu

örgüye eğik (oblik) örgü denir. Eğik örgüde simetri, kare veya dikdörtgen örgüye göre daha azdır. Kristal yapılarda nadir görülen bir düzen türüdür. Şekil 2.3 (e)'de altıgen (hekzagonal) örgüde atomlar, altıgen bir düzen oluşturacak şekilde yerleştirilmiştir. Her atom, altı en yakın komşu atoma eşit örgü parametresi mesafesinde bulunur. Eksen uzunlukları eşit olup, eksenler arasındaki açı 120° 'dir. Grafen ve bazı metalik yapılar (örneğin, grafit) bu örgü türüne örnektir.

2.3 Bağ Etkileşimleri

Bağ etkileşimleri, atomlar, iyonlar veya moleküller arasındaki çekme veya itme kuvvetlerini ifade eder ve maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bu etkileşimler, bağın doğasına ve kuvvetine bağlı olarak birincil bağlar (güçlü bağlar) ve ikincil bağlar (zayıf bağlar) olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır. Birincil bağlar, kovalent bağ, metalik bağ ve iyonik bağ olurken, ikincil bağlar van der Waals bağ ve hidrojen bağıdır. Kristalde bulunan atomları bir arada tutan beş çeşit bağlanma türü olduğu bilinmektedir ve aşağıda bu bağlanma çeşitlerinin özelliklerine kısaca değinilmektedir.

Kovalent bağ, iki atomun değerlik (valans) elektronlarını ortaklaşa kullanarak bir elektron çifti oluşturmasıyla meydana gelen birincil bağ türüdür. Bu bağ, genellikle ametal atomlar arasında görülür ve bağın gücü, atomların elektron paylaşımına olan eğilimine (elektronegatiflik) bağlıdır. Kovalent bağ, moleküllerin kararlılığını sağlayarak maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Tekli (bir elektron çifti), çiftli (iki elektron çifti) veya üçlü (üç elektron çifti) bağlar şeklinde oluşabilir. Bunun yanı sıra, kovalent bağlar polar veya apolar olabilir. Örnek olarak, H_2O molekülündeki atomlar arasında polar kovalent bağlar bulunurken, O_2 molekülünde apolar kovalent bağ görülür. Kovalent bağ, güçlü bir bağ tipidir. Bu durum, elmasın olağanüstü sertliği ve yüksek erime noktası ($>3000^\circ C$) ile kanıtlanır. Tipik bir kovalent bağın bağlanma enerjisi, bağ başına birkaç elektron volt civarındadır (Omar 1975).

İyonik bağ, bir atomun elektron vererek pozitif iyon (katyon) haline gelmesi ve başka bir atomun bu elektronu alarak negatif iyon (anyon) haline gelmesi sonucu oluşan bir bağ türüdür. Bu bağ, zıt yüklü iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik çekim kuvvetine dayanır. Genellikle metal ve ametal atomlar arasında görülür. Metal atomları elektron vererek kararlı bir yapıya ulaşırken, ametal atomları bu elektronları alarak oktet kuralını⁴ tamamlar. Tipik bir örnek, sodyum klorür (NaCl) gibi tuzlardır. Kristal yapıda, her sodyum atomu tek değerlik elektronunu komşu bir klor atomuna verir ve böylece pozitif ve negatif iyonlardan oluşan bir iyonik kristal meydana gelir. İyonik bağlar, genellikle yüksek erime ve kaynama noktalarına, sertlik ve kırılabilirliğe sahip kristal yapıların oluşmasını sağlar. Örneğin, NaCl iyonik kristalinin erime sıcaklığı 801°C iken, Na ve Cl elementlerinin tek başlarına erime sıcaklıkları sırasıyla 97,8°C ve 63°C'dir. İyonik kristaller, suda çözündüklerinde iyonlarına ayrılırlar ve suyun elektriksel iletkenlik göstermesine neden olurlar. Ayrıca, iyonik bağ, diğer bağlara göre oldukça güçlüdür ve bir atom çiftinin bağlanma enerjisi yaklaşık olarak 5 eV'dir (Omar 1975).

Metalik bağ, metal atomları arasında oluşan birincil bir bağ türüdür ve metalik özelliklerin kaynağını oluşturur. Bu bağ, metal atomlarının değerlik elektronlarını serbest bırakarak pozitif iyonlara dönüşmesi ve bu serbest elektronların bir "elektron denizi" oluşturmasıyla meydana gelir. Elektron denizi, metal atomlarının pozitif çekirdeklerini çevreler ve bu iyonları bir arada tutan güçlü bir elektrostatik çekim sağlar. Metaller, yüksek elektriksel iletkenlik, mekanik dayanıklılık ve yüksek süneklik özellikleriyle tanınan elementlerdir. Yüksek elektriksel iletkenlik, değerlik elektronlarının elektrik alan etkisi altında kolayca hareket edebilme yeteneğinden kaynaklanır ve böylece alan yönünde net bir elektrik akımı oluşur. Benzer bir açıklama, yüksek ısı iletkenlik için de yapılabilir. Yüksek yoğunluk, serbest elektronların güçlü ve etkili bir şekilde perdeleme yapmasına rağmen, metalik iyonların sıkıca paketlenmesinden kaynaklanır. Yüksek süneklik, metal bağının yöne

⁴Oktet Kuralı, atomların kimyasal bağlar oluştururken, genellikle değerlik elektron kabuklarını doldurarak kararlı bir yapı elde etmeye eğilimli olduklarını ifade eden bir ilkedir.

bağımlı olmamasının bir sonucudur. Bu nedenle, bir dış kuvvet uygulandığında ve iyonlar bu kuvveti karşılamak için pozisyonlarını değiştirdiğinde, elektronlar çok küçük ve son derece hareketli olduklarından kolayca uyum sağlarlar. Metalik bağı, iyonik ve kovalent bağlardan biraz daha zayıftır (örneğin, sodyum elementinin erime sıcaklığı $97,8^{\circ}\text{C}$ 'dir) (Omar 1975).

Van der Waals bağı, atomlar veya moleküller arasında oluşan zayıf elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanan ikincil bağ türüdür. Bu bağlar, üç temel etkileşimden oluşur: apolar moleküller arasında geçici dipollerin neden olduğu London dağılım kuvvetleri, polar moleküller arasındaki dipol - dipol etkileşimleri ve polar bir molekülün apolar bir molekülde indüklediği dipol - indüklenmiş dipol etkileşimleri. Van der Waals bağları genellikle kovalent, iyonik veya metalik bağlara göre çok daha zayıf olsa da, moleküller arası etkileşimlerin temelini oluşturur.

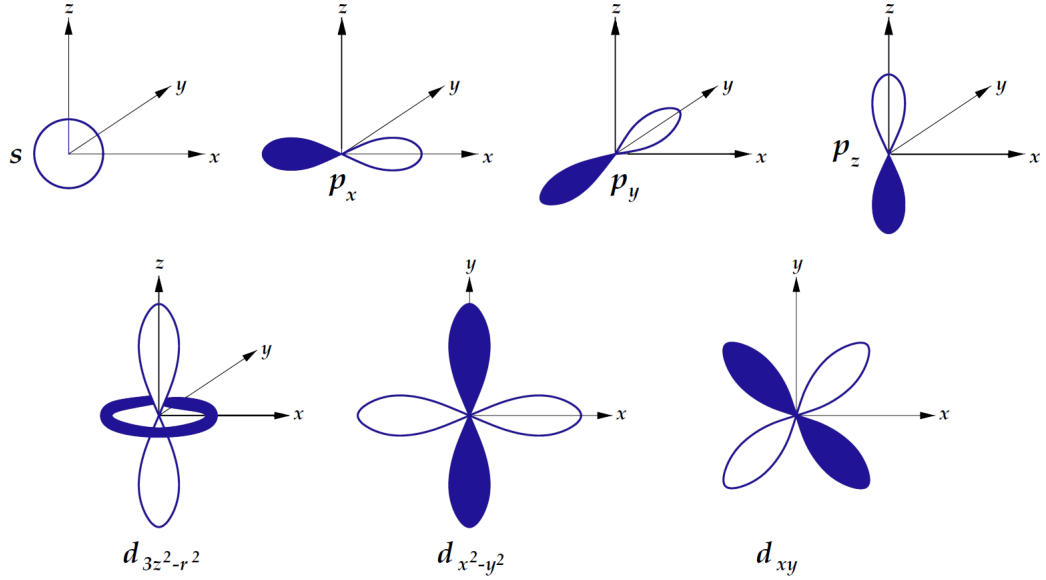
Hidrojen bağı, hidrojenin elektron eksikliği, düşük kütlesi ve yüksek iyonlaşma enerjisi nedeniyle oluşur. Hidrojen atomunun yüksek elektronegatifliğe sahip bir atomla (F, O ve N) oluşturduğu kovalent bağ sonrasında, başka bir molekül ya da aynı moleküldeki benzer bir elektronegatif atomla kurduğu güçlü bir dipol - dipol etkileşimidir. Bu bağ, kovalent bağdan daha zayıf, ancak Van der Waals bağından daha güçlüdür. Yaklaşık olarak bağlar arasındaki enerji $0,1 \text{ eV}$ 'dir (Kittel 2004).

2.4 Hibritleşme

Hibritleşme, atomlar arasında kimyasal bağlar oluşurken elektronların enerji seviyelerini değiştirerek eş enerjili orbitaller oluşturma sürecidir. Bu süreç, atomların daha kararlı yapı oluşturmalarını sağlar. Hibritleşme teorisi, özellikle kovalent bağların anlaşılmasında önemlidir. Şekil 2.4'te en yaygın hibritleşme türleri gösterilmektedir.

sp hibritleşme, bir *s* ve bir *p* orbitalinin birleşmesiyle oluşur. Bu hibritleşme, doğrusal geometriye sahip moleküllerde görülür. *sp* hibrit orbitalleri, 180° açı ile birbirinden ayrılır.

sp^2 hibritleşme, bir s ve iki p (p_x , p_y) orbitalinin birleşmesiyle meydana gelir. Bu, Grafen örneğinde olduğu gibi trigonal düzlemsel geometriye sahip moleküllerde gözlemlenir. sp^2 hibrit orbitalleri, birbirleriyle 120° açı oluşturacak şekilde düzlemsel bir yapıda yer alır.



Şekil 2.4: s , p , d atomik orbitallerinin karakterlerinin gösterimi. p_x , p_y , p_z ve $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} orbitallerindeki zıt işaretli loblar lacivert ve beyaz olarak gösterilmiştir. d_{yz} , d_{zx} orbitalleri, d_{xy} orbitaline benzerdir ancak yz ve zx düzlemlerinde yer alırlar (Kaxiras 2003).

sp^3 hibritleşme, bir s ve üç p (p_x , p_y , p_z) orbitalinin kombinasyonu sonucu oluşur. Bu hibritleşme türü, tetrahedral geometriye sahip moleküllerde bulunur (örneğin, CH_4). sp^3 hibrit orbitalleri, dört köşesi tetrahedronun köşelerine denk gelecek şekilde düzenlenir ve $109,5^\circ$ açı ile birbirinden ayrılır.

sp^3d , sp^3d^2 ve sp^3d^3 hibritleşmeler, daha karmaşık geometrilere sahip moleküllerde (örneğin, PCl_5 , SF_6 ve IF_7) görülür. Bu hibritleşmenin görüldüğü moleküller, uyarılmış durumlarda s ve p orbitallerindeki elektronların d orbitaline gitmesiyle oluşmaktadır. sp^3d hibritleşme trigonal bipyramidal geometriyi, sp^3d^2 oktahedral geometriyi ve sp^3d^3 pentagonal bipyramidal geometriyi destekler.

2.5 Serbest ve Yarı Serbest Elektron Modeli

Bant teorisi, kristallerdeki elektronların enerji seviyelerini ve bu seviyelerin nasıl dağıldığını açıklar. Atomların bir araya gelerek kristal yapı oluşturmalarıyla, atomik orbitaller birleşerek enerji bantları oluşturur. Bu enerji bantları arasında elektronların bulunamayacağı yasak enerji bölgeleri (bant aralığı) oluşabilmektedir.

Serbest elektron modelinde kristali oluşturan atomların değerlik elektronlarının iletim bandında iletkenlik elektronu olarak kristal boyunca serbestçe hareket edebildiği kabul edilir. Termal iletkenlik, ısı ısıtması, elektriksel iletkenlik, manyetik geçirgenlik gibi metallerin fiziksel özelliklerinin büyük bir kısmı bu model ile açıklanabilir. Serbest elektron modelinde elektronun alabileceği enerji değerleri sıfırdan sonsuza kadar olduğu için bu modelde bant aralığı olmaz, bu yüzden valans bandı (değerlik bandı) ile iletkenlik bandı arasındaki geçişleri, manyetik transportu bu model açıklayamaz.

Yarı serbest elektron modelinde kristalin elektronik özelliğini belirleyen bant yapısı, bantta bulunan elektronların, periyodik dizilmiş olan iyon potansiyelleri ile aralarındaki zayıf etkileşim kuvveti belirlenerek açıklanabilir. Valans bandı maksimumunda bulunup, kısmen hareket edebilen elektronlar, kristal yapının periyodik potansiyelinden etkilendikleri için serbest elektronlar kadar hareket özgürlüğüne sahip değildirler. Ancak, belirli koşullar altında (örneğin, termal enerji veya foton absorpsiyonu) iletim bandına geçerek serbest elektron haline gelebilirler. Bu model sayesinde metallerdeki elektron davranışı konusunda ortaya çıkan sorunlara çözüm sağlanır ve özellikle yalıtkan, yarı iletken malzemelerin elektriksel, optik ve termal özelliklerini anlamak için temel öneme sahiptir.

2.6 Bloch Teoremi

Bloch Teoremi⁵ (Bloch 1929), kuantum mekaniği ve katıhal fiziğinde, bir kristal yapısındaki elektronların davranışını tanımlamak için kullanılan temel bir ilkedir. Kristal yapısının periyodikliği nedeniyle, Bloch Teoremi bu periyodik potansiyele maruz kalan elektronların dalga fonksiyonlarının Bloch fonksiyonları adı verilen özel bir yapıda olacağını öne sürer ve Bloch dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi verilir:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.3)$$

Burada, $u_k(\mathbf{r})$ fonksiyonu, kristal örgüsünün periyodikliğine sahiptir ve $\mathbf{R}$ öteleme vektörü altında $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r})$ eşitliğini sağlar. Denklem 2.3 ile ifade edilen Bloch Teoremi şu şekilde özetlenebilir: Periyodik bir potansiyel altında dalga denkleminin özfonksiyonları, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyodikliğini yansıtan $u_k(\mathbf{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde ifade edilebilir.

2.7 Hellmann-Feynman Teoremi

Hellman–Feynman Teoremi, kuantum mekaniğinde kuvvetlerin veya enerji türevlerinin hesaplanmasını kolaylaştıran bir ilkedir ve bir kuantum sistemindeki enerjinin λ parametresine (çekirdeğin veya elektronun pozisyonu) göre türevi ile Hamiltonyen'in türevinin beklenen değeri arasında bir ilişki kurar. λ parametresine bağımlı olan $H_{(\lambda)}$ Hamiltonyeninin beklenen değeri olan $E_{(\lambda)}$ enerjisinin λ parametresine göre bağımlılığını belirler veya ilişkilendirir. Hamiltonyenin beklenen değeri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$E_{(\lambda)} = \langle \psi_{(\lambda)} | H_{(\lambda)} | \psi_{(\lambda)} \rangle \quad . \quad (2.4)$$

⁵Bloch Teoremi, ilk defa Felix Bloch tarafından 1929 yılında "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern" başlıklı çalışmayla literatüre kazandırıldı.

Burada $\psi_{(\lambda)}$, sistemin kuantum mekaniksel durumunu tanımlar ve λ parametresine bağlı bir değişkendir. $E_{(\lambda)}$ enerjisinin λ 'ya göre değişimi, λ parametresine göre türev alınarak elde edilir:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | H | \psi \right\rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle + \langle \psi | H | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle \quad . \quad (2.5)$$

Yukarıda verilen denklemde, birinci terimde $|H|\psi\rangle$ yerine $|E|\psi\rangle$, üçüncü terim olan $\langle \psi | H |$ yerine $\langle \psi | E |$ yazılırsa,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} | E | \psi \right\rangle + \langle \psi | E | \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle + \langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi \rangle \quad (2.6)$$

eşitliği sağlanır. Birinci ve ikinci terimin toplamının türevi ($E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle = 0$) varyasyon ilkesi⁶ gereği sıfıra eşitlenir. Bu durum, Hellmann-Feynman Teoreminin ortaya çıkmasına olanak tanır. Hellman-Feynman Teoremi Denklem 2.7'deki gibi gösterilmektedir.

$$\frac{\partial E_{\lambda}}{\partial \lambda} = \langle \psi_{\lambda} | \frac{\partial H_{\lambda}}{\partial \lambda} | \psi_{\lambda} \rangle \quad . \quad (2.7)$$

Böylece sistem enerjisinin, iyonların veya elektronların konumlarına göre değişimlerini hesaplamak için Hellmann-Feynman Teoremi kullanılır. Bu teorem en yaygın olarak moleküllerin kuvvetlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Örneğin, $\mathbf{R}_i$ konumundaki bir iyonun konumu dikkate alınarak elektrostatik kuvveti hesaplanabilmektedir. Bu kuvvet, aşağıda verilen denklem ile tanımlanır:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \langle \psi | H | \psi \rangle = -\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi \rangle - \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_i} | H | \psi \right\rangle - \left\langle \psi | H | \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle \quad . \quad (2.8)$$

⁶Varyasyon ilkesi, matematik ve fizikte fonksiyonel bir değer (minimum veya maksimum) olmasını sağlayan fonksiyonları bulmak için kullanılan temel bir prensiptir. Bu ilke, fonksiyonların küçük değişimlerinin (varyasyonlarının) incelenmesiyle optimal çözümlerin bulunmasını sağlar.

Bu denklemde ikinci ve üçüncü terimin toplamı sıfır olur. Kuvvetin son hali ise şu şekilde verilir;

$$\mathbf{F}_i = -\langle \psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi \rangle \quad . \quad (2.9)$$

Bu eşitlik, atomik konumlara bağlı olarak değişen kuvvetlerin hesaplanmasında kritik bir rol oynar ve kuantum mekaniksel sistemlerin derinlemesine anlaşılmasını sağlar (Kohanoff 2006; Martin 2004; Feynman 1939).

2.8 Örgü Dinamiği: Fononlar

Fononlar, kristal yapıdaki atomların titreşimlerini tanımlayan kuantum mekaniksel dalga hareketleridir. Kristal yapılar içerisindeki ısı titreşimleri, kara cisim ışımasında⁷ termal olarak harekete geçen fotonlara benzer şekilde, termal olarak uyarılmış fononlardan oluşur. Açısal frekansı w olan esnek bir modun enerjisi, n kuantum durumuna uyarıldığı zaman enerjisi,

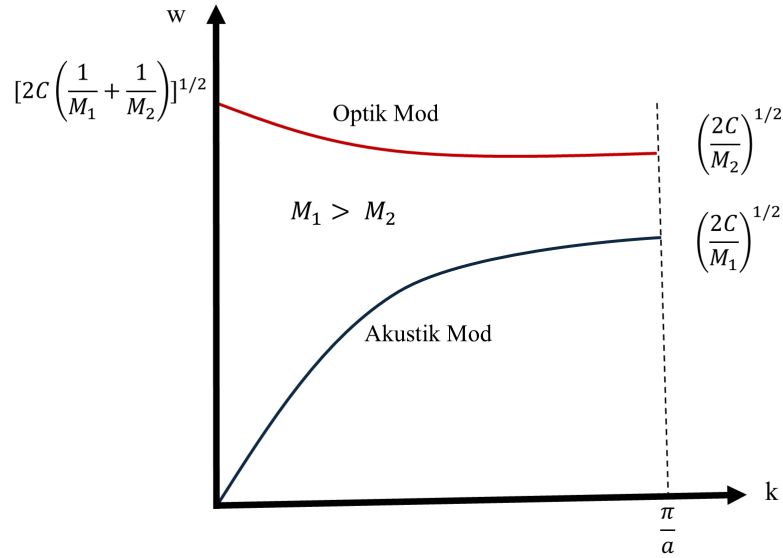
$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar w \quad (2.10)$$

şeklinde olur. Modun sıfır noktasındaki enerjisi ise $E_0 = (1/2)\hbar w$ 'dır. Burada $\hbar$ sabiti, h Planck sabitinin⁸, 2π sayısına bölünmüş halidir. Fononların özellikleri, fonon dispersiyon fonksiyonu veya fonon spektrumu olarak adlandırılan fonon enerjisi ile momentum ilişkisine bağlıdır. Fononların titreşim davranışları optik ve akustik modlar olmak üzere iki ana grupta incelenir. Birim hücresinde N tane atom bulunduran bir kristal yapının dispersiyon bağıntısı, 3 akustik mod ve $3N-3$ tane optik moda ayrılır (Kittel 2004). Optik modlar, kristal yapıdaki atomların ağırlıklı olarak elektromanyetik etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu modlar, fononların momentumu ile titreşimlerinin yönünde hareket etmekte olup, genellikle yüksek frekanslı titreşimlere

⁷Kara cisim ışıması, termodinamik dengedeki kara cismin sıcaklığına bağlı olarak yayılan ve spektrumu yalnızca sıcaklığına göre belirlenen elektromanyetik radyasyondur.

⁸ h Planck sabiti, $6,62607015 \times 10^{-34} J.s$ ' dir.

karşılık gelmektedir. Akustik modlar ise, kristal yapıdaki atomların ağırlıklı olarak elastik etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu modlar, fononların momentumuna dik olarak titreşim yapar. Akustik modlar, malzemenin elastik sabitlerini ve yoğunluğunu belirleyen mekanik özelliklerine etki eder. Bu modlar, düşük frekanslı titreşimlere karşılık gelmektedir. Optik ve akustik modlar, malzemenin yapısal özelliklerine ve atomların kütlelerine bağlı olarak farklı frekans aralıklarında yer alır. Bu nedenle, fononların optik ve akustik modlarının spektral dağılımı, malzemenin termal, mekanik ve elektriksel özelliklerini belirlemede önemlidir. Şekil 2.5'te iki atomlu doğrusal bir örgü için optik ve akustik modlar gösterilmektedir.



Şekil 2.5: İki atomlu doğrusal bir örgü için optik ve akustik modlar. C kuvvet sabitini, M_1 ve M_2 atomlarının kütlelerini ifade etmektedir (Kittel 2004).

Sanal frekanslar, kristal yapıda meydana gelebilecek titreşim modlarının kararsız olduğunu göstermektedir. Bu durum, kristal yapıdaki atomların belirli bir hareket yönünde çarpışarak enerji kaybettiği ve sistemdeki titreşimlerin sönerek azaldığı anlamına gelir. Buna karşılık, sanal frekansların olmaması, malzemenin kararlı bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Bu durum, kristal yapıdaki atomların titreşim modlarının tümünün kararlı ve enerjilerinin korunduğu anlamına gelir.

Fononlar, fotonlar gibi Bose-Einstein istatistiğine uyarlar ve korunumlu değildirler. Fononlar, atomların çarpışmaları ile oluşabilir veya yok olabilirler ve kristaldeki fononlar birbirleriyle termal dengededir. Örneğin, T sıcaklığı altında sıfır spine sahip olan k . moddaki fononların ortalama sayısı, Bose-Einstein dağılım fonksiyonu ile ifade edilir:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}\right) - 1} \quad . \quad (2.11)$$

Burada k_B , Boltzmann sabitidir. Bu ifadeden, mutlak sıfır sıcaklıkta kristalde hiç fonon bulunmadığı açıkça görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda ($\hbar\omega \gg k_B T$), $\bar{n} \approx \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$ olur ve bir fononun var olma olasılığı üstel olarak küçüktür. Yüksek sıcaklıklarda ($k_B T \gg \hbar\omega$), $\bar{n} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega}$ olur ve fonon sayısı sıcaklıkla doğrusal olarak artar (Srivastava 2022).

2.9 Çok Parçacıklı Sistemlerin Hamiltonyeni

Kuantum mekaniğinde Hamiltonyen, sistemin toplam enerjisini tanımlayan bir operatördür. Hamiltonyeni oluşturan terimler sistemin kinetik enerji operatörü ile potansiyel enerji operatörüdür ve genellikle parçacığın momentumu ve pozisyonu cinsinden ifade edilir. İyonlar ve etkileşen elektronları içeren bir sistemi tanımlamak için kuantum mekaniğinden ve aşağıdaki formda verilen çok cisimli Schrödinger denkleminin çözümünden yararlanılır:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) = E\psi(\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i) \quad . \quad (2.12)$$

Burada, $\hat{H}$ sistem Hamiltonyenini, E sistemin toplam enerjisini, $\psi(\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i)$ sistemin durumunu tanımlayan çok cisimli dalga fonksiyonu, $\mathbf{R}_I$ iyonların konumunu ve $\mathbf{r}_i$ elektronların konumunu ifade eder. İyonlar ve elektronların toplam kinetik enerji operatör terimleri sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad . \quad (2.13)$$

Burada $\hbar$, Planck sabitinin 2π ile bölünmüş halini, M_I , I iyonun kütlesini ve m_e , elektronun kütlesini tanımlar. İki farklı konumda ($\mathbf{r}_i$ ve $\mathbf{r}_j$) bulunan elektronun birbirini itmesinden kaynaklanan potansiyel enerji ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad . \quad (2.14)$$

Burada, e elektronun yüküdür. Pozitif yüklü $\mathbf{R}_I$ konumundaki iyon ile $\mathbf{r}$ konumundaki bir elektron arasındaki potansiyel enerji terimi ise aşağıdaki gibi verilir:

$$-\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad . \quad (2.15)$$

Burada, Z_I iyonun değerlik yüküdür. Bir elektronun diğer iyonların varlığı nedeniyle etkileşim altında kaldığı toplam dış potansiyel aşağıda verilen denklemlerle tanımlanır:

$$V_{\text{iyon}}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} \quad . \quad (2.16)$$

Son olarak konumları $\mathbf{R}_I$ ve $\mathbf{R}_J$ olan iki iyonun birbirini itmesini açıklayan potansiyel enerji terimi:

$$\frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad , \quad (2.17)$$

denklemleri ile verilir. Çok sayıda iyon ve elektrondan oluşan bir sistemin Hamiltonyeninde tüm bu terimlerin katkısını göz önünde bulundurmamak ve sistem enerjisini buna göre hesaplamak gerekir. Fakat, çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin tam çözümünü analitik yollar ile yapmak imkansızdır. Bunun yerine bazı yaklaşımlarda bulunulmuştur. Bu yaklaşımlar hakkında kısa bilgiler aşağıda verilmiştir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküler sistemlerdeki iyonların ve elektronların hareketlerini birbirinden ayırarak hesaplamaları basitleştiren bir yöntemdir. 1927 yılında Max Born ve Robert Oppenheimer tarafından önerilmiştir (Born ve Oppenheimer 1927). Bu yaklaşımda, iyon kütlelerinin elektrona göre çok daha büyük olması ve aynı zamanda iyon hızlarının elektronlarınkine oranla çok daha yavaş olması nedeniyle iyonların sabit bir konumda olduğu kabul edilir. Eğer iyonlar hareketsiz ise, sistemin Hamiltonyen'i şu şekilde olur:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{Ii} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.18)$$

Çok parçacıklı bir sistemin Hamiltonyenini ifade eden yukarıdaki eşitlikte ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim iyon ve elektron arasındaki potansiyel enerjiyi, üçüncü terim elektronlar arasındaki potansiyel enerjiyi, son terim ise iyonlar arasındaki potansiyel enerjiyi göstermektedir.

2.10 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemin enerjisini bulmakta kullanılan diğer yaklaşım yöntemleri ise Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır. Hartree yaklaşımında, elektronlar birbirleriyle etkileşmeyen bağımsız parçacıklar olarak ele alınır ve her bir elektronun dalga fonksiyonu $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ ile ifade edilir. Toplam dalga fonksiyonu ise elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde tanımlanır:

$$\psi^H(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.19)$$

Bu denklemde H üst indisi Hartree'nin kısaltması için kullanılmıştır. Bu yaklaşım ile sistemin toplam enerjisi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$\begin{aligned}
E^H &= \langle \psi^H | H | \psi^H \rangle \\
&= \sum_i \langle \phi_i | \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{iyon}}(\mathbf{r}) \right) | \phi_i \rangle \\
&\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle .
\end{aligned} \tag{2.20}$$

E^H enerjisinde $\phi_i(r_i)$ durumundaki elektronun içinde bulunduğu potansiyel enerji,

$$V_i^H(\mathbf{r}) = +e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \tag{2.21}$$

Hartree potansiyeli olarak ifade edilir. Bu potansiyel, sadece elektronlar arasındaki Coulomb itmesini kapsar. Hartree yaklaşımında elektronlar ayırt edilebilir parçacıklar olarak ele alınır. Ancak, gerçekte elektronlar fermiyon⁹ olarak bilinen 1/2 spinli ve ayırt edilemez kuantum parçacıklarıdır. Pauli dışarlama ilkesi gereğince, iki fermiyon aynı kuantum durumunda bulunamaz. Bu nedenle, çoklu fermiyon dalga fonksiyonunun antisimetrik olması gerekmektedir. Diğer bir deyişle, iki elektron yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonunun işareti değişmelidir. Hartree yaklaşımının dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğini içermemesi bir dezavantajdır. Hartree-Fock yaklaşımı ile bu eksiklik giderilir ve $\psi(\mathbf{r}_i)$ dalga fonksiyonunun antisimetrik olma özelliği, sistemi tanımlayan dalga fonksiyonunun Slater determinantının çözülmesi sonrasında ile ilave edilir (Hartree 1928; Fock 1930; Dirac 1930; Slater 1928; Slater 1951):

$$\psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} . \tag{2.22}$$

Burada, N toplam elektron sayısını temsil eder. İki elektronun yer değiştirmesi, Slater determinantında elektronların durumunu temsil eden sütunların yer değiştirmesi

⁹Fermiyonlar, Fermi-Dirac istatistiğine uyan ve yarım tam sayılı spine sahip olan parçacıklardır.

anlamına gelir ve bu durum determinantın işaretinin değişmesiyle sonuçlanır. Hartree-Fock dalga fonksiyonu kullanılarak sistemin toplam enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir (Kaxiras 2003):

$$E^{HF} = \langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{iyon}(r) | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.23)$$

Varyasyon hesaplamaları sonrasında tek parçacık Hartree-Fock denklemini aşağıdaki gibi bulunur.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{j \neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Bu eşitlikte, Hartree eşitliğinden farkı son terimdir. Bu terim değiş-tokuş (exchange) veya değişim terimi olarak ifade edilir. Bu terim, elektronların yer değiştirmelerinin sistemin toplam enerjisine yaptığı katkıyı temsil eder. Değiş-tokuş terimi, elektronların dalga fonksiyonlarının anti-simetrik yapısını ve Pauli dışarlama ilkesini dikkate alarak, sistemin enerjisini daha doğru bir şekilde hesaplanmasına olanak tanır. Bu sayede, Hartree-Fock yaklaşımı, elektronlar arasındaki karmaşık etkileşimleri daha iyi yansıtır ve kuantum mekaniksel sistemlerin davranışını daha doğru bir şekilde modellemeye yardımcı olur. Hartree-Fock yönteminin dezavantajı, elektron korelasyonunun hesaba katılmamasıdır. Elektron korelasyonu, elektronların konumlarına bağlı olarak birbirleriyle yaptığı anlık etkileşimleridir. Her elektronun, diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel içinde hareket ettiği varsayılır. Elektronların birbirleriyle olan anlık pozisyonlarına bağlı etkileşimler göz ardı edilir. Bu durum özellikle, elektron-elektron etkileşimlerinin güçlü olduğu sistemlerde ve van der Waals etkileşimleri gibi zayıf bağlanma olan sistemlerde doğruluk kaybına yol açmaktadır.

2.11 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin tarihçesi, kuantum mekaniksel sistemlerin incelenmesine yönelik yaklaşımların gelişim sürecini yansıtır. Bu teori, ilk olarak 1927 yılında Llewellyn H. Thomas ve Enrico Fermi tarafından birbirinden bağımsız olarak geliştirilen Thomas-Fermi modeliyle temellerini atmıştır (Thomas 1927; Fermi 1927). Bu model, çok elektronlu sistemlerin tanımını dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğuna dayandırarak önemli bir yenilik sunmuştur. Sistemin toplam enerjisi, kinetik enerji, Coulomb etkileşim enerjisi ve dış potansiyel enerjinin bir fonksiyoneli olarak ifade edilmiştir. Ancak, Thomas-Fermi modeli kuantum mekaniksel etkileri (Pauli Dışarlama İlkesi ve değişim-korelasyon etkileri gibi) dikkate almadığından kimyasal bağlar ve moleküler yapılar gibi sistem özelliklerini açıklamakta yetersiz kalmıştır. Bu dönemde Paul Dirac, 1930 yılında aynı spine sahip elektronlar arasındaki değişim etkileşimlerini Thomas-Fermi modeline dahil ederek değişim enerjisi fonksiyonelinin yaklaşık bir formunu sunmuş ve DFT'nin temellerinden birini oluşturmuştur (Dirac 1930).

1930'larda ortaya çıkan Hartree-Fock yöntemi ise çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarına dayalı bir çözüm sunmuş ve değişim etkileşimlerini açık bir şekilde ele alarak Pauli Dışarlama İlkesi'ni dikkate almıştır (Hartree 1928; Fock 1930). Bu yöntemle, her bir elektron için ayrı ayrı çözüm gerektiğinden hesaplama yükü çok parçacıklı sistemler için artmaktadır. Bunun yanı sıra elektron korelasyonlarının ihmal edilmesi bu yöntemin sınırlı doğruluğa sahip olmasına neden olmuştur. Bu sınırlamalar, daha sonra yoğunluk temelli yaklaşımların yeniden ele alınmasını teşvik etmiştir.

DFT'nin temel teorik çerçevesi, 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn tarafından ortaya konmuştur (Hohenberg ve Kohn 1964). Bu teoremler, $\psi(\mathbf{r}_i)$ dalga fonksiyonuna olan ihtiyacı ortadan kaldırmış ve DFT'yi teorik olarak sağlam bir temele oturtmuştur. Hohenberg-Kohn teoremleri, iki temel teorem üzerine kurulmuştur.

Birinci Teorem: Elektron yoğunluğu ($n(\mathbf{r})$), sistemin tek bir dış potansiyelini $V(\mathbf{r})$ ve dolayısıyla temel durumdaki tüm özelliklerini tanımlar. Bu teoriyi ispatlamak için farklı iki dış potansiyelin aynı elektron yoğunluğunu oluşturamayacağı gösterilecektir. Bunu kanıtlamak için, iki farklı dış potansiyelin, $V(\mathbf{r})$ ve $V'(\mathbf{r})$, aynı $n(\mathbf{r})$ yük yoğunluğunu verdiğini ve bu iki potansiyel arasında basit bir şekilde yalnızca bir sabit farkı olmadığı, yani anlamlı bir şekilde birbirlerinden farklı oldukları varsayımında bulunuyoruz. H 'nin dalga fonksiyonu ψ , toplam enerjisi E , dış potansiyeli $V(\mathbf{r})$ 'dir. Benzer şekilde, H' 'nin dalga fonksiyonu ψ' , toplam enerjisi E' , dış potansiyeli $V'(\mathbf{r})$ 'dir (Kaxiras 2003). Bu Hamiltonyenlerin beklenen değeri aşağıdaki gibidir:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

ve

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle \quad . \quad (2.26)$$

Daha sonra Rayleigh-Ritz varyasyonel prensibi¹⁰ ile (ψ' , H 'nin taban durumu olmadığı için),

$$\begin{aligned} E &< \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} + V' - V' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | \hat{H}' + V - V' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \\ &= E' + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.27)$$

eşitsizliği elde edilir. Buradaki eşitsizlik, $V(r)$ ve $V'(r)$ potansiyellerinin birbirlerinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde,

¹⁰Rayleigh-Ritz varyasyonel prensibi, belirli bir enerji fonksiyoneli minimize ederek bir sistemin yaklaşık çözümlerini elde etmeyi amaçlar.

$$E' < E - \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (2.28)$$

eşitsizliği kanıtlanabilir. Denklem 2.27 ve Denklem 2.28 toplanarak,

$$(E + E') < (E + E') + \langle \psi' | (V - V') | \psi' \rangle - \langle \psi | (V - V') | \psi \rangle \quad (2.29)$$

eşitsizliği elde edilir. Denklem 2.29'un sağ tarafındaki son iki terim ele alındığında ve iki potansiyele karşılık gelen yoğunlukların ($n(\mathbf{r})$ ve $n'(\mathbf{r})$) eşit olduğu varsayıldığında,

$$\int n'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int n(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = 0 \quad (2.30)$$

eşitliği ortaya çıkar. Bu, $E + E' < E + E'$ gibi anlamsız bir eşitsizlik olduğundan yoğunluklar hakkındaki varsayımın doğru olmadığını ortaya çıkarmaktadır. Böylece, $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli ile $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu arasında birebir bir ilişki olduğunu kanıtlanmaktadır. Kısacası, $n(\mathbf{r})$ taban durum elektron yoğunluğu, sadece tek bir $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli ile tanımlanır.

İkinci Teorem: $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli $n(\mathbf{r})$ taban durum elektron yoğunluğunu ve taban durum dalga fonksiyonunu (ψ_0) tanımlar. Böylece toplam enerji, enerji fonksiyoneli olarak yazılabilir ve taban durum enerjisi, $E[n]$ ¹¹ enerji fonksiyonelinin minimize edilmesiyle elde edilir. Bu teoremin de ispatı, dış potansiyel dalga fonksiyonunu belirler. Böylece dalga fonksiyonu yoğunluğun bir fonksiyonelidir. Hamiltonyen'deki V dışındaki terimler $T + W$ terimleri ile tanımlanırsa, T kinetik enerjiyi ve W elektron-elektron etkileşimini temsil eder. Yoğunluğun evrensel fonksiyonu $F[n(\mathbf{r})]$ aşağıdaki gibi ifade edilir (Kaxiras 2003):

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | (T + W) | \psi \rangle \quad . \quad (2.31)$$

¹¹Enerji fonksiyoneli, elektron yoğunluğu gibi bir fonksiyonun fonksiyondur.

T ve W terimleri, tüm katılarda ortaktır ve $F[n(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli elektron yoğunluğundan başka bir şeye bağlı değildir (sistemden sisteme farklılık gösteren $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli tarafından benzersiz bir şekilde belirlenir). Bu çıkarımlardan, bir sistemin toplam enerjisinin yoğunluğun bir fonksiyoneli olduğu sonucuna varılır ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (2.32)$$

Varyasyonel prensipten, bu fonksiyonelin $V(\mathbf{r})$ 'ye karşılık gelen doğru yoğunluk ($n(\mathbf{r})$) için minimuma ulaştığı sonucu çıkarılabilir. Verilen herhangi bir $V(\mathbf{r})$ ve herhangi bir diğer yoğunluk ($n'(\mathbf{r})$) için sistemin toplam enerjisi

$$E[n'(\mathbf{r})] = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = F[n'(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E[n(\mathbf{r})] \quad (2.33)$$

şeklinde verilir. Böylece, $E[n'(\mathbf{r})] > E[n(\mathbf{r})]$ eşitsizliği sağlanmış olur.

Hohenberg-Kohn teoremlerinin en genel ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V_{\text{iyon-elektron}}[n(\mathbf{r})] + V_{\text{elektron-elektron}}[n(\mathbf{r})] \\ &= \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.34)$$

Burada, $T[n]$ kinetik enerjiyi, $V_{\text{iyon-elektron}}[n]$ iyon ve elektron arasındaki etkileşimi, $V_{\text{elektron-elektron}}[n(\mathbf{r})]$, elektron-elektron arasındaki etkileşimi ifade etmektedir.

Kohn-Sham yaklaşımı, 1965 yılında Walter Kohn ve Lu Jeu Sham tarafından geliştirilmiş ve DFT'nin pratik bir şekilde uygulanmasını sağlayan bir yaklaşımdır (Kohn ve Sham 1965). Bu yöntem, gerçek elektron-elektron etkileşimlerini doğrudan ele almak yerine, aynı elektron yoğunluğuna sahip birbiriyle etkileşmeyen elektron sistemini tanımlar, böylece hesaplamaların karmaşıklığı azaltılırken teoremin doğruluğu korunmaktadır. Etkileşimsiz elektronlar varsayımı, çok parçacıklı dalga fonksiyonunu

bir Slater determinantı şeklinde ifade etmek için kullanılmaktadır (Denklem 2.22). Bu durumda tek parçacık orbitalleri $\phi_i(\mathbf{r})$ cinsinden $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğu ifade edilebilir:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad . \quad (2.35)$$

Denklem 2.35’de bulunan 2 çarpanı, her bir Kohn-Sham orbitalinin spin dejenerasyonu nedeniyle iki elektron tarafından işgal edilebilmesinden kaynaklanır (Kuantum mekaniğinde elektronların iki olası spin durumu vardır: yukarı spin ve aşağı spin). Bu durumda yoğunluğun evrensel fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$F[n(\mathbf{r})] = T^S[n(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] \quad . \quad (2.36)$$

Bu ifadedeki ilk terim Slater determinantındaki durumların kinetik enerjisini temsil eder. İkinci terim, $F[n(\mathbf{r})]$ fonksiyonelindeki elektron-elektron etkileşimden ayırdığımız Coulomb etkileşimidir. Geriye kalan üçüncü terim ise gerçek çok parçacık sistemindeki tüm etkileri içeren değişim-korelasyon terimidir (aşağıda ayrıntılı incelenecektir).

Yoğunluğun varyasyonu, toplam elektron sayısının değişmemesini sağlaması yönünde seçilir:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

ve

$$\int \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \delta \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad . \quad (2.38)$$

Böylece sistemin toplam parçacık sayısı sağlanır. Denklem 2.39’daki tek parçacık denklemleri, Kohn-Sham denklemleri olarak adlandırılır. Bu denklemlerin çözümleri

de Kohn-Sham orbitallerini ($\phi_i(\mathbf{r})$) verir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{\text{etkin}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.39)$$

Burada, V^{etkin} etkin potansiyeli göstermektedir:

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad . \quad (2.40)$$

Bu denklemdaki ilk terim olan $V(\mathbf{r})$, iyonlardan kaynaklanan dış potansiyeli ve ikinci terim ise Hatree potansiyelidir. Üçüncü terim ise değişim - korelasyon fonksiyonlarının varyasyonel türevi olup değişim -korelasyon potansiyelini tanımlamaktadır. Değişim (ϵ^X) - korelasyon (ϵ^{kor}) fonksiyoneli ise aşağıdaki gibi tanımlanır (Kaxiras 2003).

$$E^{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = \int (\epsilon^X[n(\mathbf{r})] + \epsilon^{\text{kor}}[n(\mathbf{r})]) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (2.41)$$

2.12 Değişim ve Korelasyon Yaklaşımları

Çok parçacıklı sistemlerin kuantum mekaniksel çözümünde kullanılan temel strateji, toplam sistem enerjisini birbirinden bağımsız bileşenlere ayırarak, her bir bileşenin toplam enerjiye olan katkısını ayrı ayrı hesaplamaktır. Bu yaklaşım, sistemdeki her parçacığın enerjisinin belirli katkılarının analiz edilmesine ve daha karmaşık etkileşimlerin bu enerjiye nasıl dahil edileceğinin anlaşılmasına olanak tanır. Bununla birlikte, çok parçacıklı sistemlerdeki korelasyon etkisinin toplam enerjiye katkısını doğru bir şekilde belirlemek hesaplamada önemli zorluklar barındırmaktadır. Parçacıklar arasındaki karşılıklı etkileşimlerin karmaşıklığı, bu etkileşimlerin doğrudan hesaplanmasının yüksek hesaplama zorluklarına yol açmaktadır.

Korelasyon enerjisi, sistemdeki parçacıkların birbirlerine olan bağımlılığından kaynaklanır ve değişim enerjisine ek olarak hesaba katılması gereken önemli bir bileşendir. Korelasyon etkisinin enerjiye olan katkısı, genellikle hassas ve doğru yöntemlerle hesaplanmak zorundadır. Çünkü küçük bir hata bile toplam enerji hesaplamalarında büyük sapmalara neden olabilmektedir. Ancak korelasyon enerjisinin doğrudan hesaplanmasının zorluğu nedeniyle, genellikle bu hesaplamalar yaklaşım yöntemleri ile yapılır. Çoğu zaman, bu etkiler hesaba katılmadığında sistemin gerçek fiziksel davranışı tam olarak öngörülemez.

Buna ek olarak, değişim enerjisinin, tek parçacıklı orbital fonksiyonlarına dayalı olarak nispeten iyi anlaşılmış olmasına rağmen, toplam enerjiye olan katkısını doğru bir şekilde hesaplamak da zorluklar içerir. Değiş-tokuş enerjisi, Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklanan bir etkileşimdir ve aynı kuantum durumundaki iki fermiyonun bir arada bulunamaması sebebiyle ortaya çıkar.

Bu zorlukları aşmak amacıyla, değişim ve korelasyon etkilerini tek bir terim altında toplamak ve daha pratik hesaplamalar gerçekleştirmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlar, değişim ve korelasyon fonksiyonelleri olarak bilinir ve hesaplamalı yöntemlerin hızını artırmak ve doğruluğunu korumak amacıyla kullanılır. Değişim ve korelasyon etkilerini birleştiren bu fonksiyoneller, özellikle yoğunluk fonksiyoneli teorisinde geniş bir şekilde uygulanmaktadır. Bu teorelin hesaplanmasında genellikle, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı ve Hibrit Fonksiyonelleri kullanılmaktadır.

2.12.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değişim ve korelasyon yaklaşımlarının temelinde homojen elektron gazı fikri yer almaktadır. Homojen elektron gazı için son derece hassas kuantum Monte-Carlo simülasyonları, 1980 yılında Ceperly ve Alder tarafından yapılmıştır (Ceperley ve Alder 1980). Bu, elektronların pozitif bir arka plan üzerinde hareket ettiği ve toplam sistemin elektriksel olarak nötr olduğu bir sistemdir. Elektron sayısı N ile gazın

hacmi V sonsuza yaklaşırken, elektron yoğunluğu ($n = N/V$) sabit bir değer alır ve her yerde sabit bir değere ulaşır. Fiziksel olarak, bu durum, çekirdeklerin düzgün bir şekilde dağıldığı ve pozitif bir arka plan yükü oluşturduğu idealize bir metalin (düzgün yük yoğunluğuna sahip metal) modelini andırmaktadır ve bu model basit metaller için oldukça iyi bir fiziksel modeldir (Örneğin sodyum gibi). Bu modelde Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımını yaklaşık olarak uygulama fikri, Kohn ve Sham tarafından 1965 yılında önerilmiştir (Kohn ve Sham 1965). Değişim-korelasyon enerjisi (E_{xc}) terimi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmaktadır (Koch ve Holthausen 2001):

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[n(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad . \quad (2.42)$$

Burada, $n(\mathbf{r})$ $\mathbf{r}$ konumundaki elektron yoğunluğunu ifade ederken, $\epsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]$ ise yoğunluğu $n(\mathbf{r})$ olan bir homojen elektron gazının elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisini vermektedir. Böylelikle, E_{XC} yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) tanımlanmış olur. Bu yaklaşımda, $\epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$ değişim ve korelasyon katkıları ayrı ayrı tanımlanabilir:

$$\epsilon_{XC}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_X(n(\mathbf{r})) + \epsilon_C(n(\mathbf{r})) \quad . \quad (2.43)$$

ϵ_X , düzgün bir elektron gazında bir elektronun değişim enerjisini temsil ederken, ϵ_C ise korelasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Gerçek sistemlere kıyasla, değişim enerjisini küçük, korelasyon enerjisini büyük hesaplamaktadır (Engel ve Dreizler 2011). En yaygın ve en doğru kabul edilen LDA, Perdew ve Wang'ın 1992 yılında yapmış oldukları çalışmada sunulmaktadır (Perdew ve Wang 1992). LDA, moleküller gibi küçük sistemlerde deneye yakın sonuçlar verebilmektedir. Bunun yanı sıra, hesaplama maliyeti olarak da düşüktür.

LDA'nın eksiklikleri (Harrison 2003; Giannozzi 2005; Kohanoff 2006);

- Sistemlerin elektron yoğunluklarını, homojen olarak dağıldığını varsaymaktadır. Bunun bir sonucu olarak, yapıların bağlanma enerjisini ve kohesif enerjisini fazla tahmin etme (genellikle % 20'den fazla) eğilimindedir.
- Bağlanma enerjisini yüksek hesaplaması nedeniyle bağ uzunluklarını ve bariyer enerjilerini düşük tahmin etme eğilimindedir. Bunların yanı sıra sistemlerin bant aralıklarını düşük tahmin etmekte olup (yaklaşık % 50'den az), küçük bant aralığına sahip yarıiletkenlerin metalik karaktere sahip olduğunu gösterebilmektedir.
- Hidrojen bağları veya van der Waals bağlarını içeren zayıf bağlanmış sistemlerde, bağ uzunlukları çok kısa hesaplamaktadır.
- Atomların çekirdek bölgesindeki elektron yoğunlukları, elektronların oldukça lokalize olduğu (bir bölgede yoğunlaştığı) durumlarda zayıftır. Bunun nedeni, LDA'nın kendi kendine etkileşimi¹² iptal etmede başarısız olmasıdır, ki bu durum güçlü lokalize durumlar için önemlidir.
- Güçlü korelasyona sahip sistemlerde (d veya f orbitallerine sahip sistemler) Fermi seviyesinde bir enerji aralığı var ise bant aralığını düzgün bir şekilde hesaplayamamaktadır.

2.12.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

LDA homojen sistemlerde orta düzeyde doğruluk getirirse de, genellikle yetersizdir. Yapıların çoğunun homojen olmadığı varsayılırsa bu yaklaşım oldukça yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, elektron yoğunluğunun gradyanı ($\nabla n(\mathbf{r})$) da hesaba katılarak yaklaşım homojen olmayan sistemler için uyarlanır. Bu yaklaşıma, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) denilmektedir. GGA'da toplam enerji fonksiyoneli, elektron yoğunluğu ve onun gradyanına bağlı genel bir fonksiyonel olarak ifade edilir (Perdew ve diğ. 1996):

¹²Elektronlarda kendi kendine etkileşim (self-interaction), bir elektronun sistemdeki diğer elektronlarla etkileşimde bulunurken aynı zamanda kendi yarattığı elektriksel potansiyelle de etkileşime girmesi durumudur.

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad . \quad (2.44)$$

Bu denklemde, $n(\mathbf{r})$ $\mathbf{r}$ konumundaki yerel elektron yoğunluğunu ifade eder. $\nabla n(\mathbf{r})$, elektron yoğunluğunun konuma göre değişimini tanımlayan yoğunluğun gradyanıdır. $f((n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})))$, yoğunluğa ve yoğunluk gradyanına bağlı olan değişim-korelasyon enerji yoğunluğu fonksiyoneli temsil eder. Yaygın olarak PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), PW91 (Perdew-Wang 1991), RPBE (Revised PBE) ve BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) GGA fonksiyonelleri kullanılmaktadır (Perdew 1991; Gill ve diğ. 1992; Perdew ve diğ. 1996; Hammer ve diğ. 1999). Bu tür fonksiyoneller, elektron yoğunluğunun gradyanına bağlı oldukları için yarı-yerel (semi-local) fonksiyoneller olarak da adlandırılırlar (Burke ve diğ. 1995).

GGA'nın LDA'ye göre farklılıkları (Kohanoff 2006; Finocchi 2011);

- LDA, elektron yoğunluğunun homojen olduğu varsayımına dayandığından, elektron yoğunluğundaki ani değişimleri (gradyan) hesaba katmada başarısızdır. GGA, yoğunluğun gradyanını ekleyerek, yoğunluktaki bu değişimleri daha iyi hesaplar ve yoğunluğun hızlı değiştiği bölgelerde (homojen olmayan sistemlerde) daha doğru sonuçlar verebilmektedir.
- GGA, genellikle bağlanma enerjilerini gerçek sistemlere göre daha yakın tahmin ettiğinden, bağ uzunluklarını (yaklaşık olarak deneysel değerlerden % 0-2 daha büyük) ve geometrik yapılarını LDA'ya göre daha doğru bir şekilde tahmin edebilmektedir.
- GGA, bağlanma enerjileri LDA'ya göre daha küçük tahmin ettiğinden, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda enerji bant aralıklarını daha geniş hesaplayabilmektedir. Molekül gibi küçük sistemlerde LDA'ya yakın sonuçlar vermektedir.
- GGA, hidrojen bağlarını LDA'ya göre daha iyi bir şekilde tanımlar. Fakat van der

Waals bağları gibi uzun menzilli bağları hala düzgün hesaplayamamaktadır.

- GGA, güçlü korelasyonlu sistemlerde hala yetersiz kalabilmektedir. Bu tür sistemlere Hubbard U parametresi dahil edilerek, daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir.
- GGA, LDA'ya göre daha karmaşık bir fonksiyonel form kullanır ve bu nedenle hesaplama maliyeti daha yüksektir.

2.12.3 Hibrit Fonksiyonelleri

Hibrit fonksiyoneller, DFT'de kullanılan, değişim-korelasyon enerjisinin daha hassas bir şekilde hesaplanmasını sağlayan fonksiyonel türleridir ve özellikle moleküler sistemlerde daha hassas enerji ve bant aralığı hesaplamaları yapılmasına olanak tanımaktadır. Hibrit fonksiyoneller, Hartree-Fock değişim enerjisi ile yoğunluk fonksiyoneli değişim enerjisi ve yoğunluk fonksiyoneli korelasyon enerjisini birleştirir. Genel formülü ise şu şekilde ifade edilir:

$$E_{xc}^{Hibrit} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad , \quad (2.45)$$

Burada E_{xc}^{Hibrit} , hibrit fonksiyonelin toplam değişim-korelasyon enerjisi; a , değişim enerjisinin DFT'deki payını belirleyen bir karışım kat sayısı; E_x^{HF} , Hartree-Fock değişim enerjisi; E_x^{DFT} , DFT değişim enerjisi; E_c^{DFT} , DFT korelasyon enerjisini simgelemektedir. Bu formülde kullanılan karışım kat sayısı olan a , sistemin türüne ve hesaplamanın hedeflerine bağlı olarak seçilir. Yaygın olarak kullanılan hibrit fonksiyonellerde bu değer genellikle $a = 0,25$ olarak alınır (Heyd ve diğ. 2003). Hibrit fonksiyonellerin hesaplamalara dahil edilmesi bazı avantajları beraberinde getirir. Hartree-Fock değişim enerjisi kullanılarak, DFT'nin değişim enerjisindeki eksiklikler düzeltilir ve yapıların bant aralıklarının daha hassas bir şekilde hesaplanabilmesine yol açar. Hibrit fonksiyonellerinin en büyük dezavantajı, hesaplamanın hassas yapılması dolayısıyla büyük sistemler için zaman ve kaynak

açısından maliyetli olmasıdır. En yaygın kullanılan hibrit fonksiyonelleri; B3LYP (Becke, 3-parametre, Lee-Yang-Parr), PBE0 ve HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) fonksiyonelleridir.

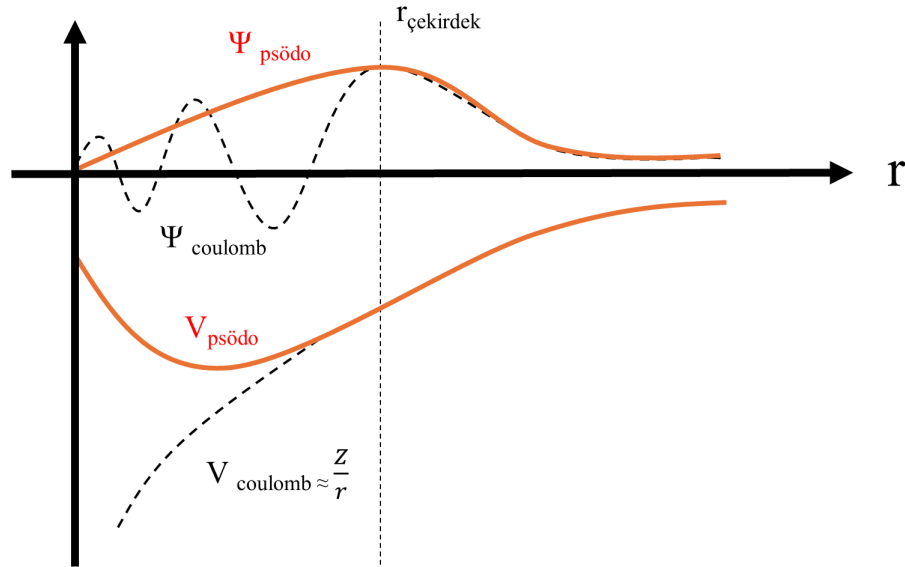
2.13 Psödopotansiyel Yaklaşımı

Kristal yapısında bulunan serbest elektronların dalga fonksiyonları, genellikle düzlem dalga biçiminde hareket ederler. İyonlardan kaynaklanan potansiyel göz ardı edilirse, bu düzlem dalgalar sistemi tam olarak çözer ve elektronların davranışını net bir şekilde tanımlar. Bununla birlikte, potansiyel yeterince düzgün olduğu durumlarda, bu potansiyel bir pertürbasyon olarak ele alınabilir ve yarı-serbest elektron modeli için uygun çözümler üretilebilir. Özellikle hafif elementlerde, elektronların dalga fonksiyonları çekirdeğe yakın bölgelerde düzgünlüklerini kaybederek salınımlar yapar. Buna karşın, proton sayısı fazla olan ağır elementlerde çekirdek yakınındaki elektronların dalga fonksiyonları, çekirdek ve iç elektronların etkisiyle basamak fonksiyonu gibi azalır. İyon merkezinden uzaklaştıkça, iletkenlik elektronlarına etki eden kuvvet zayıflar ve dalga fonksiyonları düzleşerek, düzlem dalgalar gibi davranmaya başlar.

1940'ta Herring (Herring 1940), iyon potansiyelini tanımlamak için valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının, çekirdek dalga fonksiyonları ve düzlem dalgaların lineer kombinasyonu olarak yazılabileceğini öne sürmüştür. Bu modelde uygun bir açılım katsayısı seçildiğinde, bu dalga fonksiyonları çekirdek durumlarına ortogonal olacak şekilde elde edilir. Sonuç olarak, ortogonal düzlem dalgalar üretilebilse de, bu yöntemle oluşturulan düzlem dalgalar istenen düzgün davranışı tam anlamıyla sergileyemeyebilir. Psödopotansiyel yaklaşımı, atom yapısındaki elektronları kor elektronları, valans elektronları ve yarı-kor elektronları olarak sınıflandırmaktadır. Çekirdeğe güçlü bir şekilde bağlanmış olan kor elektronları oldukça lokalizedirler ve kimyasal bağlanmaya önemli bir katkı sağlamazlar. Bu yüzden çekirdek ve kor elektronlarından gelen potansiyel katkısı birleşik olarak hesaba

dahil edilir. Çekirdeğin etkisini daha az hisseden valans (değerlik) elektronları, kimyasal bağlanma süreçlerinde etkin rol oynarlar ve potansiyel hesaplamalarında önemli katkı bu elektronlardan gelir. Yarı-çekirdek elektronları, lokalize olmuş kutuplanabilir elektronlardır ve genellikle kimyasal bağlanmada aktif değildirler.

Bu bilgiler doğrultusunda, psödopotansiyel yaklaşımı, çekirdek ve kor elektronlarının hesaplamalardan çıkarıldığı ve sadece valans elektronlarının çekirdek ve kor elektronlarıyla olan etkileşimlerinin ortogonallik şartını da sağlayacak şekilde modellenen bir perdelenmiş potansiyel ile temsil edildiği bir yöntemdir. Psödopotansiyel, gerçek potansiyele kıyasla daha küçüktür. Çünkü dalga fonksiyonunun kor bölgesinin dışında, gerçek potansiyelin dalga fonksiyonuna oldukça yakın bir sonuç vermesi istenmektedir. Bu nedenle, psödopotansiyel yaklaşımı, hesaplamalarda büyük bir kolaylık sağlamaktadır. Çünkü kor elektronları hesaplamalardan çıkarılarak toplam enerji ve kuvvet hesaplamalarını hızlandırır ve basitleştirir (Kaxiras 2003; Kohanoff 2006; Martin 2004; Kittel 2004).



Şekil 2.6: Gerçek sistemlerdeki Coulomb potansiyeli (V_{coulomb}) ve Coulomb dalga fonksiyonu (Ψ_{coulomb}) ile Psödopotansiyelin ($V_{\text{psödo}}$) ve psödo-dalga fonksiyonunun ($\Psi_{\text{psödo}}$) şematik görünümü (LeSar 2013).

Şekil 2.6’da gerçek sistemlerdeki Coulomb potansiyeli (V_{coulomb}), Coulomb dalga fonksiyonu (Ψ_{coulomb}), psödopotansiyel ($V_{\text{psödo}}$) ve psödo-dalga fonksiyonunun ($\Psi_{\text{psödo}}$) şematik görünümü sunulmuştur. V_{coulomb} , kor elektronlarından gelen Coulomb potansiyelini; $V_{\text{psödo}}$, psödopotansiyeli; Ψ_{coulomb} , Coulomb potansiyeli altındaki dalga fonksiyonundaki salınımları; $\Psi_{\text{psödo}}$, psödopotansiyelden türetilen düzgün bir psödo-dalga fonksiyonunu göstermektedir. r_c ise çekirdek yarıçapını ifade etmektedir. Dalga fonksiyonunun salınımının fazla olduğu bölge tanımlanması oldukça zor olduğundan psödo-dalga fonksiyonu sayesinde bu alan basitleştirilmiştir.

2.14 Moleküler Dinamik

Moleküler dinamik, atomların ve moleküllerin zaman içindeki hareketlerini klasik mekanik çerçevesinde modelleyen bir yöntemdir. Bu yöntem, Newton’un hareket yasalarına dayanır ve sistemin atomik düzeydeki dinamik davranışlarını incelemek için kullanılır. Atomların hareketi Newton’un ikinci yasasıyla ifade edilir. Hareket denklemleri şu şekilde tanımlanır:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad . \quad (2.46)$$

Burada m_i , i. atomun kütlesini; $\mathbf{r}_i$, atomun konumunu ve $\mathbf{F}_i$, üzerine etkiyen kuvveti ifade eder. Kuvvet, korunumlu olduğu için sistemin toplam potansiyel enerjisinin konuma göre gradyanı alınarak hesaplanır ve şu şekilde ifade edilir:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.47)$$

Moleküler dinamik simülasyonlarında Born-Oppenheimer yaklaşımıyla, elektronların hareketi iyonlara kıyasla çok daha hızlı olduğundan elektronların her iyonik konfigürasyonda temel durumda olduğu kabul edilir. Bu varsayım, toplam enerjinin yalnızca iyonların konumlarına bağlı bir fonksiyon olarak ifade edilmesini sağlar. Moleküler dinamik, klasik Lagranjiyen ve Hamiltonyen ile açıklanabilir. Sistemin Lagranjiyeni, toplam kinetik enerji ile toplam potansiyel enerjinin farkı

olarak tanımlanır ve $L = T - U$ olarak gösterilir. Burada T , $T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2$ ifadesiyle tanımlanan toplam kinetik enerjiyi ve U , toplam potansiyel enerjiyi ifade eder. Lagranjiyen denklemleri kullanılarak sistemin hareket denklemleri türetilir. Moleküler dinamik simülasyonlarında, hareket denklemleri analitik olarak çözülemediği için sayısal çözüm yöntemleri kullanılır. Bu bağlamda en yaygın kullanılan algoritmalarından biri Verlet algoritmasıdır (Verlet 1967). Verlet algoritması, atomların bir sonraki zaman adımındaki konumlarını mevcut ve önceki konumlarına dayanarak hesaplar.

Moleküler dinamik simülasyonlarında sıcaklık kontrolü büyük öneme sahiptir. Kanonik küme (NVT) altında yapılan simülasyonlar, sabit sıcaklık ve hacim koşullarını içerir. Bu koşullar altında sıcaklık kontrolü sağlamak için Nose-Hoover termostadı (Nosé 1984; Hoover 1985) kullanılmaktadır.

*ab-initio*¹³ moleküler dinamik (AIMD), moleküler dinamik simülasyonlarını kuantum mekaniği hesaplamalarıyla birleştiren bir yöntemdir. Klasik moleküler dinamikten farklı olarak, AIMD atomlar arasındaki kuvvetleri ve enerjileri sistemin elektronik yapısından doğrudan hesaplamaktadır. Bu da bağ oluşumu ve kimyasal reaksiyonlar gibi süreçleri yüksek doğrulukla modellemesine olanak tanımaktadır. Ancak, yüksek hesaplama maliyeti nedeniyle yalnızca küçük sistemler (yüzlerce atom) ve kısa zaman ölçekleri (pikosaniyeler) için uygulanabilmektedir.

2.15 Dürtülmüş Elastik Bant Metodu

Dürtülmüş Elastik Bant (Nudged Elastic Band, NEB) metodu, bir sistemin iki kararlı durumu arasında geçiş yaparken minimum enerji harcayarak izlediği yolu (Minimum Energy Path, MEP) belirlemek için kullanılan bir hesaplama tekniğidir. MEP, potansiyel enerji yüzeyinde iki durum arasında en düşük enerjili rotayı temsil eder ve bu yol üzerindeki en yüksek nokta, reaksiyon hızlarının hesaplanmasında

¹³*ab-initio*, Latince'de "en başından" anlamına gelir. Deneysel veriler kullanılmadan, yalnızca temel prensiplere (örneğin, kuantum mekaniği yasalarına) dayanan yöntemleri ifade eder.

kritik olan harmonik Geçiş Durumu Teorisi (harmonic Transition State Theory, hTST) yaklaşımı,¹⁴ geçiş oranlarını tahmin etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. NEB metodunda, başlangıç ve bitiş durumları arasına bir dizi görüntü yerleştirir ve bu görüntülerin pozisyonları optimize edilerek MEP bulunur (Henkelman ve Jónsson 2000a).

NEB metodunda, görüntüler sanal yaylarla birbirine bağlanarak yol boyunca süreklilik sağlanır. Her bir görüntü üzerine etkiyen kuvvetler iki bileşene ayrılır:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\parallel} - \nabla U(\mathbf{R}_i)|_{\perp} \quad . \quad (2.48)$$

Paralel kuvvetler ($\mathbf{F}_i^{\parallel}$), görüntülerin yol boyunca eşit aralıklarla yerleşmesini sağlar. Dik kuvvetler ($-\nabla U(\mathbf{R}_i)|_{\perp}$), görüntüleri MEP'e doğru yönlendirir (Henkelman ve Jónsson 2000a). "Dürtülmüş" adı verilen bu işlem yalnızca dik kuvvetlere odaklanır ve hedef yola hızlı bir şekilde ulaşılmasını sağlar. Bu kuvvetleri minimize etmek için optimizasyon teknikleri kullanılır.

NEB metodu, reaksiyon mekanizmalarını, aktivasyon enerjilerini ve geçiş durumlarını tanımlamada yardımcı olur. Malzeme biliminde, difüzyon mekanizmalarını, faz geçişlerini ve katılardaki atomik hareketleri araştırmak için uygulanır. Yüzey biliminde, malzeme yüzeylerinde adsorpsiyon, desorpsiyon ve katalitik reaksiyonları modellemek için kullanılır.

¹⁴harmonik Geçiş Durumu Teorisi (hTST), atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimlerin minimum enerji yolunu izleyerek bir reaksiyonun nasıl ilerlediğini inceler.

3. HESAPLAMA METODU

Bu tez çalışmasında, DFT bazlı *ab-initio* hesaplama yöntemi ile çok elektronlu sistemlerin (iki boyutlu malzemeler ve nano kümeler) deneysel verilere ihtiyaç duyulmaksızın elektronik, manyetik, mekanik ve yapısal özellikleri incelendi. Çekirdek ve valans elektronları arasındaki etkileşimleri tanımlamak için düzlem dalga tabanlı İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (Projector Augmented Wave, PAW) (Blöchl 1994) potansiyel yöntemi kullanıldı. Değişim-korelasyon terimi, PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) fonksiyoneli (Perdew ve diğ. 1992) altında GGA yaklaşımı ile ele alındı. Nümerik hesaplamalar Vienna Ab-initio Simülasyon Paket (Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP) programı (Kresse ve Hafner 1993; Kresse ve Hafner 1994; Kresse ve Joubert 1999) ile gerçekleştirildi.

Tüm hesaplamalarda, Brillouin bölgesini düzenli ve eşit aralıklı bir şekilde örneklemek için Monkhorst-Pack yöntemi kullanıldı (Monkhorst ve Pack 1976). Düzlem dalga baz setinde en doğru sonucu verecek kesme kinetik enerji değeri,

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{kesme}} \quad (3.1)$$

ifadesine göre belirlendi. Bu denklemde, m elektron kütlesi, $\mathbf{k}$ Brillouin bölgesindeki dalga vektörü, $\mathbf{G}$ ters örgü vektörü, E_{kesme} düzlem dalga baz setinin sınırını belirleyen parametrelerdir. Bu eşitsizlik, yalnızca belirli bir enerjiye kadar olan düzlem dalgaların (baz setinin) dikkate alınacağını belirtir. Sistem toplam enerjisinin kesme kinetik enerji değeri artırıldıkça değişim göstermeyecek bir düzeye ulaşması sağlanarak bu değer optimize edildi. Kullanılan iki boyutlu malzemeler için kesme kinetik enerji değeri 500 eV ila 600 eV değerleri olarak hesaplandı. Kesme kinetik enerji değeri bulunduktan sonra, benzer şekilde Brillouin bölgesini örneklemek için kullanılan k -nokta sayısı, artırılarak toplam enerjide büyük değişiklikler olmayacak şekilde optimum k -noktası ızgarası oluşturuldu. Bu yöntemle hesaplama zamanı ve maliyeti minimuma indirildi. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene yapıları $12 \times 9 \times 1$, diğer tüm yapılar ise $12 \times 12 \times 1$

k -noktalarıyla örneklendirildi.

Tez çalışmasındaki hesaplamalarda, yapıları denge durumuna getirmek için Eşlenik Gradyan (Conjugate Gradient, CG) nümerik optimizasyon algoritması (Hestenes ve Stiefel 1952) kullanıldı. Kristal sistemlerde minimum kuvvet ve denge durum enerjilerini bulmak için ardışık iterasyonlar arasındaki enerji farkı 10^{-5} eV olarak alınıp, atomlara etkiyen Hellmann-Feynmann kuvveti ise 0,01 eV/Å ve 0,001 eV/Å değerinde sınırlandırıldı. Örgü sabitlerine etkiyen dış basınç -1 ile 1 kbar aralığında tutuldu. Periyodiklik nedeniyle katmanlar arasında herhangi bir etkileşim olmaması için vakum aralığı en az 24 Å olarak belirlendi.

Sistemde bulunan atomlar arasındaki yük geçişleri, Bader yük analizi (Tang ve diğ. 2009; Sanville ve diğ. 2007; Henkelman ve diğ. 2005; Yu ve Trinkle 2011) yöntemi kullanılarak hesaplandı ve analiz sonucunda atomların yük aldığı veya verdiği Δq değeri hesaplanarak bulundu.

$$\Delta q = q - q_{valans} \quad (3.2)$$

q analiz sonucunda atom üzerindeki yük miktarı, q_{valans} atomun valans elektron sayısı, Δq atomun aldığı veya verdiği yük miktarıdır. $\Delta q > 0$ atomun yük aldığı, $\Delta q < 0$ ise atomun yük verdiği anlamına gelmektedir. Farklı atomlar arasındaki yük yoğunluğu farkını, yani yüklerin boşaldığı veya biriktiği bölgeleri bulmak için Yük Yoğunluğu Farkı Analizi (Charge Density Difference Analysis, CDDA) yöntemi kullanıldı (Henkelman ve diğ. 2005). Bu analiz, atomik ölçekte moleküler reaktiviteyi anlamak için önemli bir araçtır. Yük yoğunluğu farkları aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$\Delta \rho = \rho_{\text{toplam}} - \rho_{\text{tek katman}} - \rho_{\text{nano küme}} \quad (3.3)$$

Burada, $\Delta \rho$, ρ_{toplam} , $\rho_{\text{tek katman}}$, ve $\rho_{\text{nano küme}}$ sırasıyla yük yoğunluğu farkını, toplam yapının yük yoğunluğunu, tek katmanın yük yoğunluğunu ve nano kümelerin yük

yoğunluğunu göstermektedir. $\Delta\rho > 0$ yüklerin toplandığı bölgeyi, $\Delta\rho < 0$ ise yüklerin azaldığı bölgeyi temsil etmektedir.

Elektronik bant yapıları ve bant aralığı gibi özelliklerin hesaplanmasında sumo-bandplot kodu (Ganose ve diğ. 2018), görselleştirme işlemlerinde ise VESTA (Momma ve Izumi 2011) paket programı kullanıldı. Bazı yapıların sonuçları literatürle uyumsuz olduğunda daha hassas sonuçlar elde etmek amacıyla Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) hibrit fonksiyonelleriyle enerji bant diyagramları ve ilgili Toplam Durumlar Yoğunluğu (Total Density of States, TDOS) ve Parçalı Durumlar Yoğunluğu (Partial Density of States, PDOS) yeniden hesaplandı (Heyd ve diğ. 2003). Bu hesaplamalarda aralık-ayrım parametresi (range-separation parameter) $0,2 \text{ Å}^{-1}$ olarak alındı.

Bu tez çalışmasında, katman-katman ve katman-molekül sistemlerindeki van der Waals (VdW) etkileşimleri bulunduğu için Grimme tarafından geliştirilen DFT-D2 yöntemi kullanıldı (Grimme 2006). Atomların ve moleküllerin katmanlar üzerindeki hareketini, bu hareket sırasında izledikleri yolu ve geçiş bariyer enerjilerini bulmak amacıyla Tırmanan Dürtülenmiş Elastik Bant (Climbing Nudged Elastic Band, CI-NEB) yöntemi (Henkelman ve diğ. 2000; Henkelman ve Jónsson 2000b) kullanıldı.

Bu çalışmada bazı tek katmanlı yapılar (Cr_2TaC_2 , $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$, FeN_4 ve FeP_4) için Hubbard U parametresi kullanıldı. Bu parametre, DFT’de elektron-elektron etkileşimlerini daha iyi modellemek için kullanılan bir düzeltme parametresidir. Özellikle geçiş metal elementleri gibi elektronların etkileşimlerinin önemli olduğu durumlarda kullanılır. Standart DFT fonksiyonelleri genellikle bu tür sistemlerdeki kuvvetli etkileşimleri doğru şekilde ele alamamaktadır. Hubbard U , yerel olarak sınırlandırılmış bir d-orbital veya f-orbital üzerindeki Coulomb etkileşimlerini hesaba katarak, elektron yoğunluğundaki yerel sapmaları düzeltir ve elektronların lokalizasyonunu daha doğru modellemeyi sağlar. DFT+ U yöntemi, bu parametre ile hesaplamaları geliştirerek fiziksel olarak daha anlamlı ve doğru sonuçlar sunar (Anisimov ve diğ. 1991).

Daha sonra, iki boyutlu yapıların fonon dispersiyon eğrileri elde edilerek yapıların dinamik kararlılık analizleri gerçekleştirildi. Fonon hesaplamaları, VASP ile uyumlu PHONOPY yazılımı (Togo 2023) kullanılarak gerçekleştirildi. Ayrıca, yapıların sıcaklığa bağlı değişimleri AIMD ile incelendi. Sıcaklık parametresi 300 K ila 600 K gibi sabit değerler alınarak hesaplara dahil edildi. Bu hesaplamalarda Verlet algoritması kullanıldı ve 1 fs zaman adımlarıyla belirli sıcaklıklarda kanonik (N,V,T) istatistik küme simülasyonlar gerçekleştirildi. İki boyutlu yapıların, AIMD simülasyonları en az 5 ps, en fazla 10 ps zaman aralığında incelendi. Isı banyosu sıcaklığı, Nose-Hoover termostadı (Braga ve Travis 2005) kullanılarak kontrol edildi.

4. İKİ BOYUTLU KRİSTAL YAPILAR

Son yıllarda, iki boyutlu malzemeler teknolojik uygulamalara yönelik araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. İki boyutlu malzemelerin kuantum etkilerinin baskın olması, gaz algılama, suyun tuzdan arıtılması ve enerji depolama gibi teknolojilerde kullanılmalarını mümkün kılmaktadır. Bu yapılara gerinim uygulandığında, çift katman yapıldığında, kusur oluşturulduğunda ve yabancı atom eklendiğinde manyetik ve elektronik özellikleri ayarlanabilmektedir. Bu malzemelerin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin detaylı şekilde incelenmesi, tutunan moleküllerle olan etkileşimleri ve enerji transfer mekanizmalarını anlamaya olanak tanımaktadır. Ayrıca, dışsal etkiler altında (örneğin, gerinim ya da basınç) malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerindeki değişimleri anlamak için de yoğunluk fonksiyoneli teorisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

İki boyutlu malzemelerin önemi, atomik düzeydeki ince yapıları sayesinde ortaya çıkan yeni fiziksel özelliklerden kaynaklanmaktadır. Bu malzemeler, özelliklerinin hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi sayesinde enerji, elektronik, manyetik ve sensör teknolojileri gibi uygulamalarda geniş bir potansiyele sahiptir. Örneğin, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ gibi MXene (Naguib ve diğ. 2011) malzemelerinde, dış gerinim uygulanmasıyla elektronik ve manyetik özelliklerin ayarlanabilirliği dikkat çekmektedir (Bilican ve diğ. 2023). Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ 'nin basma ve çekme gerinim yoluyla farklı manyetik fazlara geçiş yapabilmesi, uygulama esnekliğini artırmaktadır. Benzer şekilde FeN_4 ve FeP_4 tek ve çift katmanlarına gerinim uygulanarak, yapıların elektronik ve manyetik özelliklerinde ayarlama yapılabilmektedir. Başka bir çalışmada, BeN_4 tek katmanı üzerinde yapılan çalışmalar, nokta kusurlarının malzemenin elektronik bant yapısını ve manyetik özelliklerini önemli bir şekilde etkileyebileceğini gösterdi (Erdem ve diğ. 2024). Be veya N atomlarının eksikliği ya da kusur mühendisliği, BeN_4 'ün metalik ya da yarı iletken bir davranış sergilemesine yol açarken, aynı zamanda gaz moleküllerinin

adsorpsiyonunda aktif bölgeler oluşturmaktadır. Özellikle N boşluk içeren yapıların hidrojen depolama için uygun olduğu, çevre dostu enerji uygulamaları açısından büyük bir katkı sunabileceği tespit edildi. Bu üç çalışma bir araya geldiğinde, iki boyutlu malzemelerin özelliklerinin dış gerilme, kusur mühendisliği veya gaz molekülleri yerleştirme gibi yöntemlerle dinamik olarak kontrol edilebildiği ve bu malzemelerin gelecekte enerji depolama, elektronik, manyetik cihazlar ve gaz algılama gibi geniş bir uygulama yelpazesinde yer alabileceğini göstermektedir.

4.1 Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ Tek Katmanlarının Elektronik ve Manyetik Özellikleri Üzerindeki Gerinim Etkileri

4.1.1 Giriş

İki boyutlu malzemelerin (örneğin grafen gibi) sentezlenmesi ile, araştırmacılar ve mühendisler için yeni olanaklar dünyası açılmıştır (Novoselov ve diğ. 2004; Sasaki 2007; Pisana ve diğ. 2009; Rao ve diğ. 2010; Naguib ve diğ. 2012). Farklı malzemeleri karıştırarak, çeşitli uygulamalarda kullanılabilecek benzersiz özelliklere sahip yeni malzemeler oluşturmak mümkündür (Sato ve diğ. 1994; Stankovich ve diğ. 2006; Stoller ve diğ. 2008; Fowler ve diğ. 2009; Bizeto ve diğ. 2009; Schwierz 2010; Yoo ve diğ. 2011; Yoon ve diğ. 2011). Araştırmalar devam ettikçe, yeni malzemeler ve uygulamaların keşfedilmesi 2D malzemelerin özelliklerini daha iyi anlamamıza yol açacaktır. Son yıllarda, araştırmacılar sürdürülebilir bir geleceğe sahip olmamıza yardımcı olabilecek teknolojik uygulamalarda 2D malzemelerin nasıl kullanılacağını araştırmaktadır (Anasori ve diğ. 2017; Aghaei ve diğ. 2021; Dihingia ve diğ. 2022; Maleki ve diğ. 2022; Ali ve diğ. 2022). Naguib ve arkadaşları (2011), Ti_2AlC_2 'i hidroflorik asitle soyma (peeling) yöntemiyle Ti_3C_2 'nin 2D nanokristalini sentezlemişler ve MXene adı verilen yeni bir 2D aile üyesini literature eklemişlerdir. MXene'ler, geçiş metali karbürlerinin ve/veya nitürlerinin 2D'deki katmanlarından oluşur. MXene'lerin üstün mekanik, kimyasal ve elektronik özellikler göstermesi,

enerji depolama, optoelektronik, spintronik, algılama ve biyomedikal uygulamaları gibi geniş bir yelpaze içerisinde yer almalarını mümkün kılmaktadır (Berger ve diğ. 2004; Allen ve diğ. 2009; Geim 2009; Hirohata ve Takanashi 2014). MXene'ler, tek ve çift metal atomu katmanlı MXene'ler olarak farklı formlarda bulunabilir. Liu ve arkadaşları (2014b) tarafından $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ yapısının ilk kez sentezlenmesinden bu yana, $\text{M}'_2\text{M}''\text{C}_2$ ve $\text{M}'_2\text{M}''\text{C}_3$ ($\text{M}' \neq \text{M}'' = \text{Nb, Ta, Ti, V, Cr, Mo, vb.}$) stokiometri yapısında olan çift geçiş metali MXene'ler yaygın olarak çalışılmıştır. Anasori ve arkadaşları (2015b) tarafından DFT yöntemi kullanılarak dinamik ve ısısal olarak kararlı on iki çift geçiş metali MXene malzemeleri önerilmiştir. Oda sıcaklığında ferromanyetizma, Gd katkılı 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene malzemelerinde gözlemlenmiştir (Rafiq ve diğ. 2019). Cr, Mo ve W bazlı çift geçiş metalleri içeren karbür ve nitrür MXene'ler, Dihingia ve arkadaşları (2022) tarafından ele alınmış olup, çalışmalarında eklenen atom ve yüzey sonlandırmasına bağlı olarak farklı elektronik ve manyetik özellikler elde etmişlerdir. Şu ana kadar yapılan bilimsel çalışmalar, bazı alaşım malzemelerinde olduğu gibi (Miyazato ve diğ. 2019; Abdullahi ve diğ. 2023) çift geçiş metal MXene'lerin orta metal katmanına diğer metal atomları eklenerek, mekanik, elektronik, ısısal ve manyetik özelliklerini ayarlayabilme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir.

4.1.2 Çalışmanın Amacı

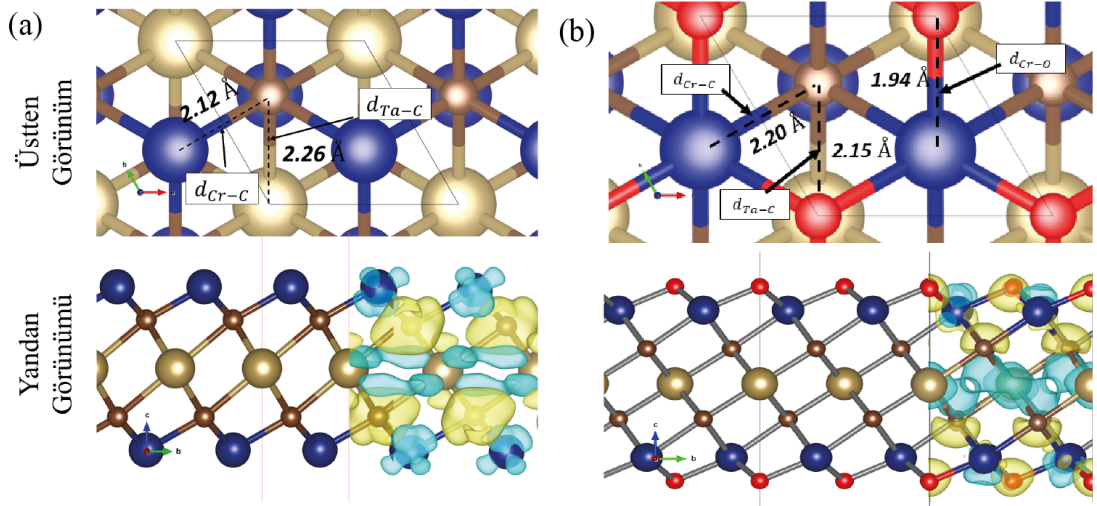
Bu çalışmada, yakın zamanda sentezlenen $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$ yapısından esinlenerek, çift geçiş metali MXene olan tek katmanlı Cr_2TaC_2 (krom tantal karbür) ve bunun oksijen fonksiyonel gruplu $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ (krom tantal karbür oksit) malzemelerin sistematik çalışması sunuldu. Özellikle, bu tek katmanların fiziksel özellikleri (dinamik, ısısal ve mekanik kararlılık) ve iki eksenli gerinim altındaki elektronik ve manyetik özellikleri araştırıldı. Son zamanlarda literatürde Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanların sadece mekanik özelliklerine odaklanan çalışma (Jayan ve diğ. 2022) yer almakta olup, manyetik özellikleri irdelenmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada DFT bazlı simülasyon yöntemi ile bu yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması

hedeflenmektedir.

4.1.3 Bulgular

Öncelikle, iki eksenli gerinimi Cr_2TaC_2 yapısına uygulamadan önce karşılaştırma amacıyla yalın Cr_2TaC_2 tek katmanın incelenmesi ele alındı. Şekil 4.1 (a), optimize edilmiş Cr_2TaC_2 tek katmanının üstten ve yandan görünümünü göstermektedir. Optimize Cr_2TaC_2 yapının örgü sabitleri $a = b = 3,16 \text{ Å}$ (Hubbard + U parametresi olmadan $a = b = 3,10 \text{ Å}$) ve Ta-C, Cr-C atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla $d_{(\text{Ta-C})} = 2,26 \text{ Å}$ ve $d_{(\text{Cr-C})} = 2,12 \text{ Å}$ olarak hesaplandı. Bader yük analizi, Cr'den C'ye ve Ta'dan C'ye sırasıyla $0,80 e^-$ ve $1,84 e^-$ yük transferi olduğunu göstermektedir. Cr_2TaC_2 tek katmanının üst ve alt yüzeylerini O fonksiyonel grubu ile dekore ederek sonlandırılmış $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene yapısı oluşturularak optimize edildi. Enerjetik olarak en kararlı $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısının elde edilmesi için oksijen atomları farklı adsorpsiyon bölgelerine yerleştirilerek optimizasyon hesapları yapıldı (bkz. Şekil S1, (Bilican ve diğ. 2023)). Elde edilen sonuçlar, O atomlarının Ta atomları üzerinde enerjetik olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 (b), optimize $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ MXene yapısının üstten ve yandan görünümünü göstermektedir. Optimize edilmiş yapının örgü sabitleri $a = b = 3,11 \text{ Å}$ (Hubbard + U parametresi olmadan $a = b = 2,96 \text{ Å}$) olarak bulundu. Yalın ve oksijenle fonksiyonelleştirilmiş MXene yapıların bağ uzunluklarını karşılaştırdığımızda, Cr-C bağ uzunluğu değerinin arttığını ve Ta-C bağ uzunluklarının kısaldığını görmekteyiz. Bader yük analizi, Cr'den C'ye ve Ta'dan C'ye yük transferinin arttığını ve her C atomunun $3,17 e^-$ alırken, O atomlarının $1,10 e^-$ aldığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatürle iyi bir uyum içindedir (Li ve diğ. 2021; Jayan ve diğ. 2022).

Geometrik optimizasyon hesaplamalarının ardından, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanların kararlılığı değerlendirildi. İlk olarak, atom başına kohesif enerjisi



Şekil 4.1: (a) Cr_2TaC_2 ve (b) $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapıların üst ve yan görünüşleri. Bu yapıların bağ uzunlukları şekilde gösterilmiştir. Mavi, krem, kahverengi ve kırmızı küreler sırasıyla Cr, Ta, C ve O atomlarını temsil etmektedir. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ birim hücrelerinin yük yoğunluğu farkı, açık mavi (azalma) ve sarı (birikim) renkleri yük yoğunluğunu göstermektedir. Düz çizgili kutular birim hücreleri temsil etmektedir. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ için yoğunluk farkı izoyüzey değeri sırasıyla $0,01 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ve $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ 'dür (Bilican ve diğ. 2023).

$(E_{\text{koh}})^1$ ve oluşum enerjisi $(E_{\text{OE}})^2$ hesaplandı. Kohesif enerjisi (E_{koh}) , aşağıdaki ifade ile belirlendi:

$$E_{\text{koh}} = \frac{(2E_{\text{Cr}} + E_{\text{Ta}} + 2E_{\text{C}} - 2E_{\text{O}} - E_{\text{Cr}_2\text{TaC}_2/\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2})}{n} \quad (4.1)$$

Burada, E_{Cr} , E_{Ta} , E_{C} ve E_{O} , sırasıyla izole edilmiş Cr, Ta, C ve O atomlarının toplam enerjilerini temsil eder ve n birim hücredeki atom sayısını vermektedir. $E_{\text{Cr}_2\text{TaC}_2/\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2}$, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2/\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının toplam enerjisini ifade etmektedir. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının E_{koh} değerleri sırasıyla 6,648

¹Kohesif enerji (cohesive energy), bir katı maddeyi oluşturan atomları veya iyonları birbirine bağlayan enerjiyi ifade eder ve bir maddenin kararlılığını, yapısal bütünlüğünü ve fiziksel özelliklerini anlamak için önemlidir.

²Oluşum enerjisi (formation energy), bir yapının termodinamik kararlılığını ve oluşma eğilimini anlamak için kullanılır.

ve 6,515 eV/atom olarak bulundu. Bu değerler, MnS (4,15 eV/atom) ve MnSb (3,48 eV/atom) kararlı tek katmanlardan daha yüksektir (Abdullahi ve diğ. 2020). E_{OE} oluşum enerjisi ise şu şekilde hesaplandı:

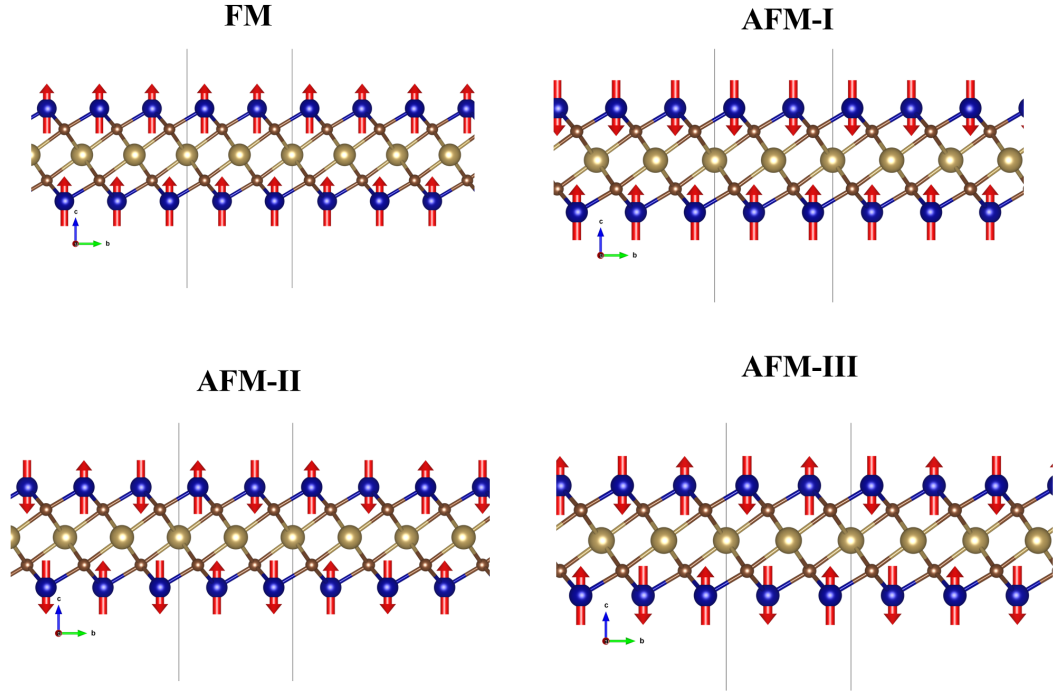
$$E_{OE} = E_{Cr_2TaC_2(O_2)(tek\ katman)} - E_{Cr_2TaC_2(O_2)(bulk)} \quad . \quad (4.2)$$

Burada, $E_{Cr_2TaC_2(O_2)(tek\ katman)}$ ve $E_{Cr_2TaC_2(O_2)(bulk)}$ sırasıyla tek katman ve bulk $Cr_2TaC_2/Cr_2TaC_2O_2$ yapılarının kohesif enerjilerini temsil etmektedir. Hesaplanan E_{OE} değeri, Cr_2TaC_2 için -0,479 eV/atom ve $Cr_2TaC_2O_2$ tek katmanı için -0,025 eV/atom olup, bu değerler incelenen MXene tek katmanlarının termodinamik olarak kararlı olduğunu ve deneysel olarak sentezlenebileceğini göstermektedir. Tüm E_{koh} ve E_{OE} değerleri, Cr_2TaC_2 ve $Cr_2TaC_2O_2$ tek tabakalarının enerjetik olarak kararlı olduğuna işaret etmektedir.

Cr_2TaC_2 tek tabakasının dinamik kararlılığı, birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarını takip eden fonon dispersiyon eğrilerinin davranışı analiz edilerek belirlenir. $T = 0$ K'de dinamik kararlı bir yapı elde etmek için gerekli koşul, yapının titreşim frekanslarının ($f(k) = \frac{\Omega(k)}{2\pi}$) tüm Brillouin bölgesi için pozitif olması gerektiğidir ($f(k) > 0$). Hesaplamalarımız, Cr_2TaC_2 tek katmanın birinci Brillouin bölgesinde imajiner fonon modlarının olmadığını göstermiştir, bu da dinamik kararlılığı doğrulamaktadır (bkz. Şekil S2, (Bilican ve diğ. 2023)).

Cr_2TaC_2 ve $Cr_2TaC_2O_2$ yapıların ısısal kararlılıkları, 400 K'da 5/6 ps süreyle AIMD hesaplamalarıyla test edildi. Hesaplamalar, yapıların atom başına enerjilerinin zamana göre değişiminin ortalama enerji etrafında küçük salınımlar içerdiğini ve AIMD hesaplamaları sonrasında bu yapılarda herhangi bir kırılma ya da yeniden yapılanma olmadığını göstermektedir. Bu da Cr_2TaC_2 ve $Cr_2TaC_2O_2$ tek katmanlarının ısısal olarak kararlı malzemeler olduğunu kanıtlamaktadır (bkz. Şekil S3 ve Şekil S4, (Bilican ve diğ. 2023)).

MXene tek katmanlarının enerjetik, dinamik ve ısısal kararlılıkları

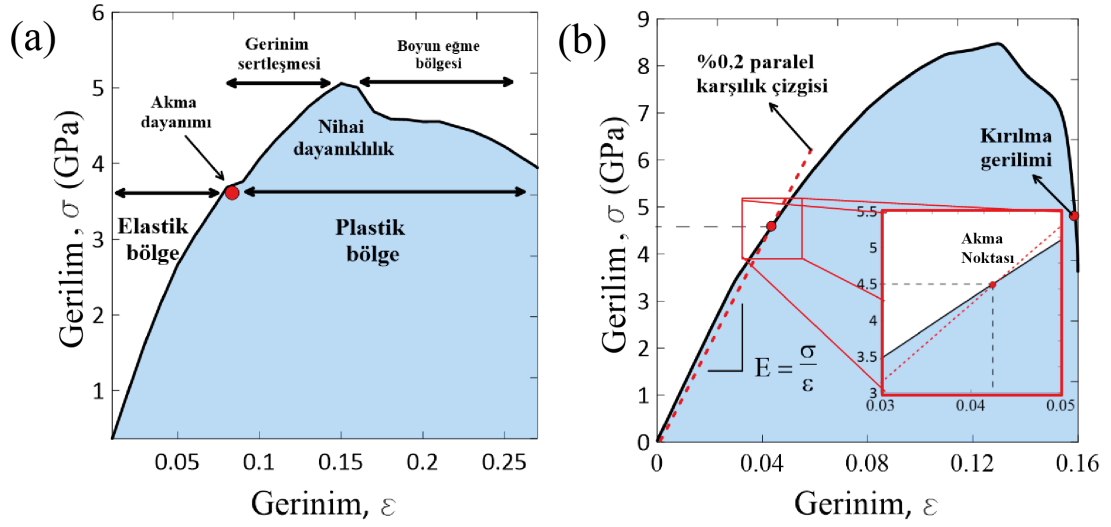


Şekil 4.2: Cr_2TaC_2 tek katmanında Cr atomlarının dört farklı yönelimi (Bilican ve diğ. 2023).

belirlendikten sonra, manyetik özellikleri de incelendi. Temel durumun sahip olduğu taban manyetik yönelimi belirlemek için Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarından $1 \times 2 \times 1$ dikdörtgen hücreler oluşturuldu. Her bir yapının süper hücresi üzerinde yaklaşık olarak 0 kbar basınç elde edene kadar Şekil 4.2’de verilen dört farklı manyetik yönelim için yapılar optimize edildi. Sayısal hesaplamalarımız, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının, güçlü bir ferromanyetik (FM)³ temel duruma sahip olduğunu ortaya koymuştur (Bilican ve diğ. 2023).

Yapıların manyetik temel durumu elde edildikten sonra, tek katmanların örgü sabitlerinin % 1’i kadar iki eksenli basma ve çekme gerinimi uygulandı. Çekme gerinimi $\varepsilon = \% 25$ ’e kadar uygulandı ve elde edilen gerilme-gerinim diyagramı Şekil 4.3’te gösterildi. Eğrinin doğrusal kısmı, malzemenin genel Hooke yasasına

³Ferromanyetik özellik, belirli maddelerin atomik seviyede manyetik momentlerinin aynı yönde hizalanarak güçlü bir manyetik alan oluşturma eğiliminde olmasıdır.



Şekil 4.3: (a) Cr_2TaC_2 ve (b) $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının iki eksenli gerilme-gerinim (stress-strain) ilişkileri (Bilican ve diğ. 2023).

uyduğu elastik bölgeyi göstermektedir. Cr_2TaC_2 için % 8 çekme gerinimine kadar bu eğriliğin doğrusallığı devam etmektedir (Şekil 4.3 (a)). % 9 çekme geriniminde, gerilme-gerinim eğrisinde bir tepe noktası oluşmakta olup, bu nokta akma dayanım noktasını vermektedir. Bu akma dayanım noktası, Cr_2TaC_2 tek katmanı için elastik davranışın sınırını ve plastik davranışın başlangıcını göstermektedir. Bu da malzemedeki deformasyonun bir kısmının kalıcı ve geri döndürülemez olacağı anlamına gelir. Gerilme-gerinim eğrisindeki diğer önemli nokta, malzemenin kopmadan önce dayanabileceği maksimum gerilme değeri olan nihai dayanıklılık mukavemetidir. Bu nihai dayanıklılık mukavemet noktası, kırılğan malzemeler için akma noktasına yakın olup, sünek malzemelerde daha yüksektir. Sonuçlara göre, Cr_2TaC_2 tek katmanı, nihai dayanıklılık mukavemet noktasının yüksek seviyede olması nedeniyle sünek bir malzeme olabileceğini sergilemektedir.

Cr_2TaC_2 'den farklı olarak, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının akma noktası keskin bir pik noktası göstermediği için Şekil 4.3 (b)'den bu nokta kolayca tanımlanamaz. Bir akma noktası gerilme-gerinim eğrisinden kolayca bulunamıyorsa, keyfi bir akma noktası tanımlanır. Önce eğrinin doğrusal kısmının eğimi ($E = \frac{\sigma}{\epsilon}$) bulunur ve ardından

yaygın olarak kullanılan gerinim oranından ($\varepsilon = 0,002$ veya % 0,2 plastik gerinim) başlayarak bu doğrusal kısma paralel bir doğru çizilir. Bu doğrunun gerilme-gerinim verilerine kesiştiği nokta keyfi akma noktasını vermektedir. Bu yöntem Ross (1999) tarafından tanımlanmıştır. $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanı için bu yöntem uygulandığında malzemenin akma noktası $\varepsilon \approx 0,043$ olarak hesaplandı. $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanının bu değeri ile Cr_2TaC_2 ($\varepsilon = 0,09$) tek katmanındaki değer karşılaştırıldığında, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanının daha az dayanıklı veya kararlı olabileceği anlaşılmaktadır. Benzer bir davranış Ti_3N_2 ve $\text{Ti}_3\text{N}_2\text{O}_2$ tek katmanları için Hatam-Lee ve arkadaşları (2021) tarafından rapor edilmiştir. Ayrıca, Jayan ve arkadaşları (2022) $\text{Mo}_2\text{NbC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının, Cr ve Mo tabanlı çift geçiş metali MXeneler'e kıyasla daha büyük Poisson oranları ile üstün süneklik ve esneklik gösterdiğini bulmuştur.

Çalışmanın bir diğer aşamasında, optimize edilmiş ferromanyetik Cr_2TaC_2 süper hücresi üzerine iki eksenli basma ve çekme gerinimi uygulanarak her gerinmiş Cr_2TaC_2 tek katmanı için kararlı manyetik temel durumu araştırıldı. DFT hesaplamaları, Cr_2TaC_2 tek katmanı için % -3 gerinim oranından % 9 gerinim oranına kadar FM konfigürasyonun temel manyetik durum olduğunu ve % 9'dan sonra da antiferromanyetik (AFM)⁴ konfigürasyonun enerjetik olarak daha kararlı olduğunu göstermektedir. Her yapı için manyetik temel durum belirlendikten sonra, manyetik temel durumların manyetik anizotropi enerjilerini elde etmek için ek hesaplamalar yapıldı. Ayrıca, gerilme-gerinim eğrisini doğrulamak için, gerinmiş Cr_2TaC_2 tek katmanları için fonon hesaplamaları gerçekleştirildi (bkz. Şekil S2, (Bilican ve diğ. 2023)). Cr_2TaC_2 tek katmanı için limit basma gerinmesi % -3 değerindedir ve bu oranın ötesinde fonon bant yapısında imajiner fonon frekansları oluşmaktadır. Ancak, Cr_2TaC_2 tek katmanları çekme gerinmesine karşı daha dayanıklı ve % 9 gerinme oranına kadar dinamik olarak kararlıdır. Enine akustik modun (ZA) Γ noktası yakınında % 9 gerinme oranında imajiner frekanslar ortaya çıkmaktadır ki, bu gerinme oranı Şekil 4.3'te gösterilen akma noktası ile örtüşmektedir. Çekme

⁴Antiferromanyetik özellik, belirli malzemelerde, atom veya iyonların manyetik momentlerinin zıt yönlerde hizalanarak toplamda sıfır net manyetik moment oluşturduğu bir manyetik düzenlenme türüdür.

gerinme oranı arttıkça, imajiner frekansların sayısı artmakta ve üç akustik mod % 12 gerinme oranında imajiner hale gelmektedir. Bu da, Cr_2TaC_2 tek katmanının bu oranlarda dinamik olarak kararsız olduğunu ifade etmektedir. Isısal kararlılık tayini için Cr_2TaC_2 tek katmanı için % 8 gerinme oranında, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanı için de % 4 ve % 8 gerinme oranlarında MD simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen simülasyon sonuçları, % 8 gerinme oranında $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanında yeniden yapılandırma oluşmasından dolayı yalnız Cr_2TaC_2 tek katmanın oksijen foksijenli tek katmanına göre ısısal olarak daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, % 4 gerinmiş $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısında herhangi bir yeniden yapılandırma oluşmamakta, bu da gerilme-gerinim eğrisinden de gösterdiğimiz gibi bu yapının kararlı olduğunu teyitlemektedir.

Bu çalışmada, tüm oranlarda gerinmiş ve denge durumlarında Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının elektronik özellikleri de araştırıldı. Bu çalışmada ele alınan MXene tek katmanları kısmen dolu d orbitaline sahip metal atomları içerdiğinden, tüm elektronik bant yapısı hesaplamalarında PBE + U hesaplamaları dikkate alındı. Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ katmanlarının atom izdüşümsel bant yapıları hesaplandı (bkz. Şekil S7 ve Şekil S8, (Bilican ve diğ. 2023)). Yukarıda belirtildiği gibi, denge ve % -3'ten % 9'a kadar olan gerinmelerde Cr_2TaC_2 tek katmanları FM manyetik temel durum göstermektedir. Cr_2TaC_2 tek katmanı, kendisine uygulanan kuvvetlere karşı metalik karakterini korumaktadır. Fermi enerjisi⁵ etrafında, bant diyagramının spin-yukarı kanalında Cr atomundan gelen orbital katkıları baskınken, spin-aşağı kanalında Ta atomlarından gelen orbital katkıları tüm gerinme durumlarında baskın hale gelmektedir. C atomlarının katkısı ise daha düşük enerji seviyelerinde (-1,5 eV'nin altında) kendini göstermektedir. Cr_2TaC_2 tek katmanına benzer şekilde, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanı da % -3'den % 8'e kadar uygulanan gerinmelere karşı FM temel durumunu ve metalik karakterini korumaktadır. Ancak, yalnız yapıdan farklı olarak, Fermi seviyesinin üzerinde 0,5 ile 1 eV arasında bir bant aralığı oluşmaktadır.

⁵Fermi enerjisi, bir malzemedeki elektronların mutlak sıfır sıcaklıkta (0 K) en yüksek dolu enerji seviyesini temsil eder.

Bu aralık, elektrik alan veya diğer dış etkilerle kayabilir. Böylece $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlı yarı iletken özelliği gösterebilir.

Özetle, DFT hesaplamalarımız, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının dinamik, ısısal ve mekanik olarak kararlı çift geçiş metali MXene malzemeleri olduğunu göstermektedir. Cr_2TaC_2 yapısı, denge durumunda metalik karakterli elektronik bir yapıya sahip olup ferromanyetik temel durum özelliği sergilemektedir. Ayrıca, sonuçlar Cr_2TaC_2 tek katmanları % -3 basma gerinme oranına kadar dinamik kararlılık gösterirken, bu gerinme oranının çekme gerinmesi için % 9 olduğunu ortaya koymaktadır. % -3'ten % 9'a kadar gerinme değerlerinde metalik özelliğe sahip ferromanyetik karakter gözlemlenmektedir. Benzer analizler $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısı için de gerçekleştirildi. Bu çalışmada bildirilen nümerik sonuçlar, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısının, çalışılan tüm gerinme değerleri için FM karaktere sahip bir manyetik temel duruma sahip olduğunu göstermektedir.

4.2 FeP_4 ve FeN_4 iki Katmanlı Yapıların Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1 Giriş

Manyetik malzemeler, modern teknoloji ve endüstriyel uygulamalarda kritik bir rol oynamaktadırlar (Liu ve diğ. 2009a; Gutfleisch ve diğ. 2010; Krishnan 2016; Zverev ve diğ. 2018). Bu malzemeler, günlük hayatta çeşitli cihazlarda (Manyetik Rezonans Görüntüleme, hoparlörler, mikrofonlar, elektrik motorları, jeneratörler, kredi kartları, manyetik şerit kartları, manyetik sensörler, manyetik boyalar, manyetik kilit sistemleri, rüzgar türbinleri, indüktörler ve transformatörler) ve ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır (Brown ve diğ. 1999; Jiles 2016). Bu malzemeler, doğal olarak oluşan veya sentetik olarak üretilen, bir manyetik alan oluşturma veya harici bir manyetik alana yanıt verme yetenekleriyle ayırt edilebilirler. Manyetik malzemelerin uygulama alanlarından biri de veri depolama teknolojileridir. Örneğin, sabit disk

sürücülerini dijital verileri ikili kod (0 ve 1) olarak depolamak için ferromanyetik malzemelerden elde edilirler. Bu teknoloji, manyetize edilmiş malzemelerin harici bir manyetik alan olmadan manyetik durumlarını (manyetizasyonunu) koruma yeteneğine, yani kalıcılık özelliğine dayanır (Coey 2001). Düşük boyutlu manyetik malzemeler, tek katman kalınlığına indirildiğinde yeni manyetik özellikleri nedeniyle malzeme bilimi alanına önemli katkılar sağlamaktadırlar. CrI_3 (Behera ve diğ. 2019; Wu ve diğ. 2019b; Staros ve diğ. 2022) ve Fe_3GeTe_2 (Wang ve diğ. 2018; Deng ve diğ. 2018; Wang ve diğ. 2023) gibi malzemeler, iki boyutlu durumlarında bulk (hacimli) hallerinde bulunmayan manyetik desenler sergilemektedirler. Bu desenler, elektronların yükü yerine spinlerinin manipüle edildiği spintronik cihazlar için büyük potansiyel sunmaktadırlar ve böylece daha yüksek enerji verimliliği ve daha hızlı elektronik cihazların üretimi mümkün kılınmaktadır (Choudhuri ve diğ. 2019; Ahn 2020; Bilican ve diğ. 2023). Tek katmanlı yapılarda manyetizmanın keşfi, yük ve spin gibi nano ölçekli etkileşimleri kullanan yeni tip kuantum malzemeleri ve cihazları için yeni olasılıklar açmaktadır (Burkard ve diğ. 2000; Cai ve diğ. 2022). Bu yeni malzeme sınıfı, yalnızca geleneksel uygulamaları dönüştürme potansiyeline sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda bilgi işlem ve bilgi depolamada tamamen yeni teknolojileri mümkün kılma potansiyeline de sahiptir (Yakout 2020; Puebla ve diğ. 2020).

Fe atomları, farklı atomlarla birleşerek yeni oluşan sisteme manyetik özellikler kazandırabilir. Chen ve arkadaşları (2023) Co katkılı Fe_5GeTe_2 bileşiğinin oda sıcaklığının üzerinde (319 K ve 320 K) ferromanyetik özellik sergilediğini göstermişlerdir. Zhang ve arkadaşları (2022a) Fe_3GaTe_2 metalik yapısının 360 K ve 370 K'da ferromanyetik özellikler gösterdiğini rapor etmişlerdir. VSe_2 (Bonilla ve diğ. 2018), 1T- CrTe_2 (1T fazındaki CrTe_2 yapısı) (Sun ve diğ. 2020) ve Cr_2Te_3 (Wen ve diğ. 2020) tek katmanlarının oda sıcaklığında ferromanyetik olması, 2D spintroniklerin gelişimi için güçlü destek sağlamaktadır (Sun ve diğ. 2020; Wen ve diğ. 2020). 2D Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ manyetik malzemelerine çift taraflı

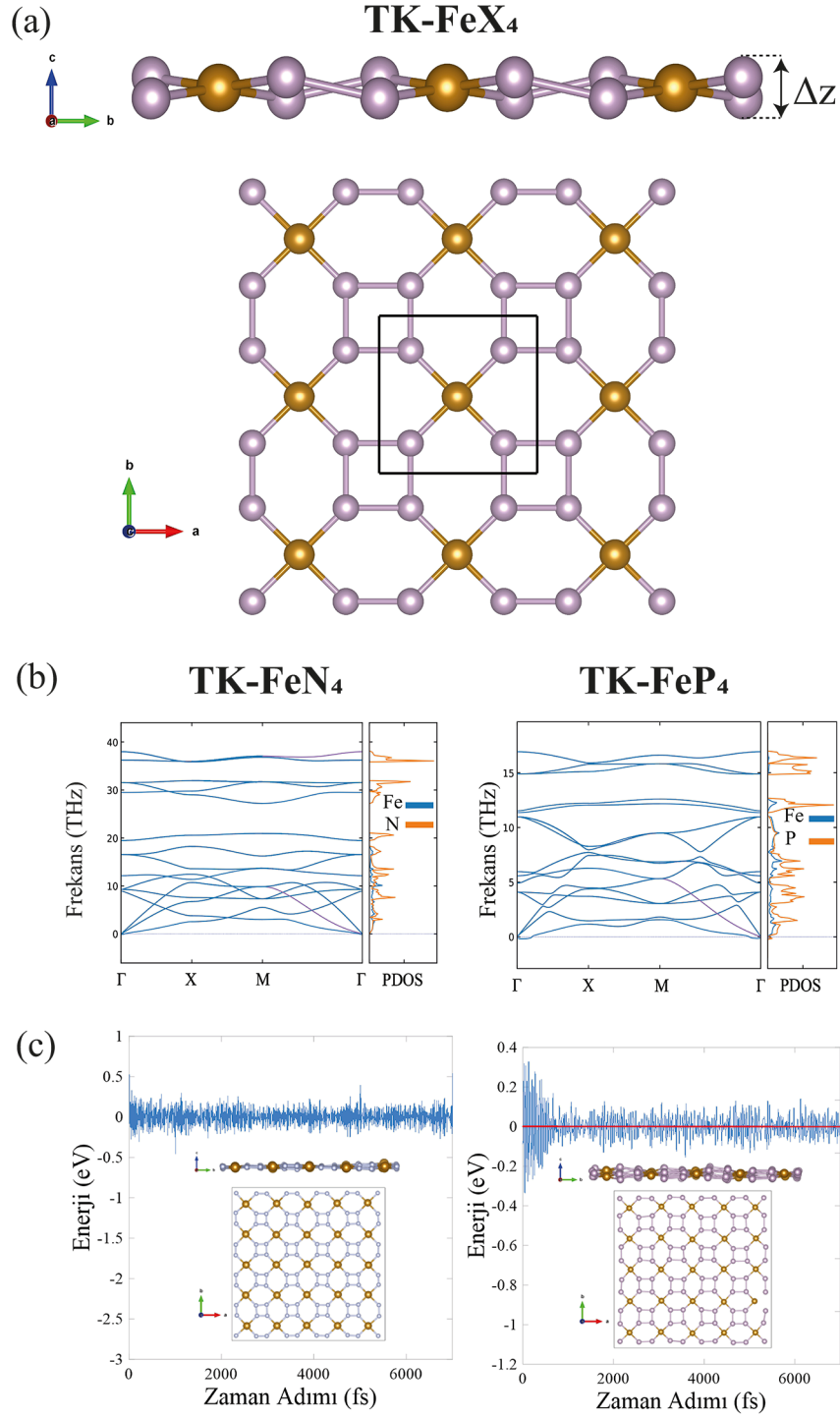
gerinme uyguladığımızda, yapıların FM'den AFM fazına veya AFM'den FM fazına geçebileceğini yukarıda belirtmiştik (Bilican ve diğ. 2023). Gerinme uygulanarak yapıların manyetik özelliklerini ayarlama yeteneği, spintronik uygulamalarda 2D FM ve AFM malzemelerin kullanımı için yeni uygulama alanlarının keşfedilmesine ve yeni malzeme üretmeden aynı malzemeyi farklı uygulamalarda kullanma olanağı sağlamaktadır. Bu da, istenen manyetik geçiş sıcaklıklarına sahip yeni 2D FM'ler ve AFM'lerin tasarımında ilerlememizin önünü açmaktadır.

4.2.2 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, FeP_4 ve FeN_4 2D tek katmanlarının denge durumundaki ve gerinim altındaki manyetik, elektronik ve yapısal özelliklerini DFT yöntemi kullanarak incelemektir. Yapıların tek katmanlı durumundaki özelliklerini çift katman olduğunda da koruyup korumadığını araştırmak amaçlarımızın arasındadır. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar, 2D manyetik malzemelerin tasarımını teşvik etme potansiyeline sahiptir.

4.2.3 Bulgular

İlk olarak, tek tabakalı 2D FeN_4 ve FeP_4 yapılarında geometrik optimizasyon simülasyonları gerçekleştirildi. Şekil 4.4 (a)'da optimize edilmiş FeN_4 ve FeP_4 tek katmanlarının üst ve yan görünüşleri gösterilmektedir. Tablo 4.1'de optimize edilmiş denge durumundaki yapıların yapısal parametreleri, elektronik ve manyetik özellikleri verilmiştir. Tek tabaka FeN_4 yapısının denge durumu örgü sabitleri $a = b = 4,04 \text{ Å}$ ($a = b = 4,01 \text{ Å}$ Hubbard + U parametresi olmadan (bkz Tablo 4.2)) olarak hesaplandı. Fe-N atomları arasındaki bağ uzunlukları $d_{(\text{Fe-N})} = 1,89 \text{ Å}$ (Hubbard + U parametresi olmadan $d_{(\text{Fe-N})} = 1,87 \text{ Å}$) değerinde tespit edildi. Şekil 4.4'te gösterilen Δz , tek katmanlı yapılarda düzlem dışında konumlanmış en dıştaki iki atom arasındaki dik mesafeyi ifade etmektedir. FeN_4 yapısı için Δz değeri 0 Å 'dır, yani tüm atomlar düzlemde. Fe'den N atomlarına $1,38 e^-$ yük transferi olduğu Bader yük analizi ile



Şekil 4.4: FeX₄ (X = N, P) tek katmanlarının (TK) (a) dörtgen birim hücresinde üst ve yan görüntüleri, (b) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı, ve (c) toplam enerjinin zaman adımına göre davranışı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.

saptandı. Bu yapı için kohesif ve oluşum enerjileri sırasıyla -4,602 eV ve 0,734 eV olarak bulundu. Kohesif ve oluşum enerjileri sırasıyla aşağıda verilen denklemler yardımıyla hesaplandı:

$$E_{\text{koh}} = \frac{E_{\text{FeX}_4} - E_{\text{Fe}} - 4E_X}{5} \quad (4.3)$$

ve

$$E_{\text{OE}} = \frac{E_{\text{FeX}_4} - \mu_{\text{Fe}} - 4\mu_X}{5} \quad (4.4)$$

Burada, E_{koh} ; kohesif enerjiyi, E_{FeX_4} ; tek katmanın toplam enerjisini, E_{Fe} ; izole Fe atomunun enerjisini, E_X ; N veya P atomlarının izole enerjisini, μ_{Fe} ; Fe atomunun kimyasal potansiyelini ve μ_X ; N veya P atomlarının kimyasal potansiyelini temsil etmektedir.

Tablo 4.1: FeX_4 tek katman ve çift katmanlı yapıların örgü sabiti (a), kohesif enerjisi (E_{koh}), oluşum enerjisi (E_{OE}), bağ uzunluğu ($d_{\text{Fe-X}}$), Fe atomundan N ve P atomlarına olan yük transferi (Δq), elektronik bant aralığı (E_{gap}), Hubbard+U değeri (DFT+U), Fe atomunun manyetik momenti (μ_{Fe}) değerleri. TK ve ÇK sırasıyla tek katman ve çift katmanı, M ise metal olduğunu ifade etmektedir.

Yapılar	a (Å)	$d_{\text{Fe-X}}$ (Å)	Δq (e^-)	E_g (eV)	DFT+U (eV)	$\mu_{\text{Fe}}(\mu_B)$
TK- FeN_4	4,04	1,89	1,37	1,290 ($\Gamma \rightarrow X$)	3,54	1,964
TK- FeP_4	5,28	2,26	0,79	M	4,31	2,737
ÇK- FeN_4	4,26	2,04	1,42	1,856 ($X \rightarrow \Gamma$)	3,85	3,692
ÇK- FeP_4	5,12	2,26	0,68	M	4,36	2,381

Benzer hesaplamalar FeP_4 tek katmanı için de yapıldı ve sonuçlar Tablo 4.1’de listelendi. FeP_4 katmanının örgü sabitleri $a = b = 5,28$ Å (Hubbard + U parametresi olmadan bu değer yaklaşık %3 daha düşüktür) değerinde elde edildi. Fe-P atomları arasındaki bağ uzunluğu $d_{(\text{Fe-N})} = 2,26$ Å (Hubbard + U parametresi olmadan, $d_{(\text{Fe-P})}$ değeri yaklaşık %4 daha düşüktür) olarak hesaplandı. FeP_4 yapısında optimizasyon

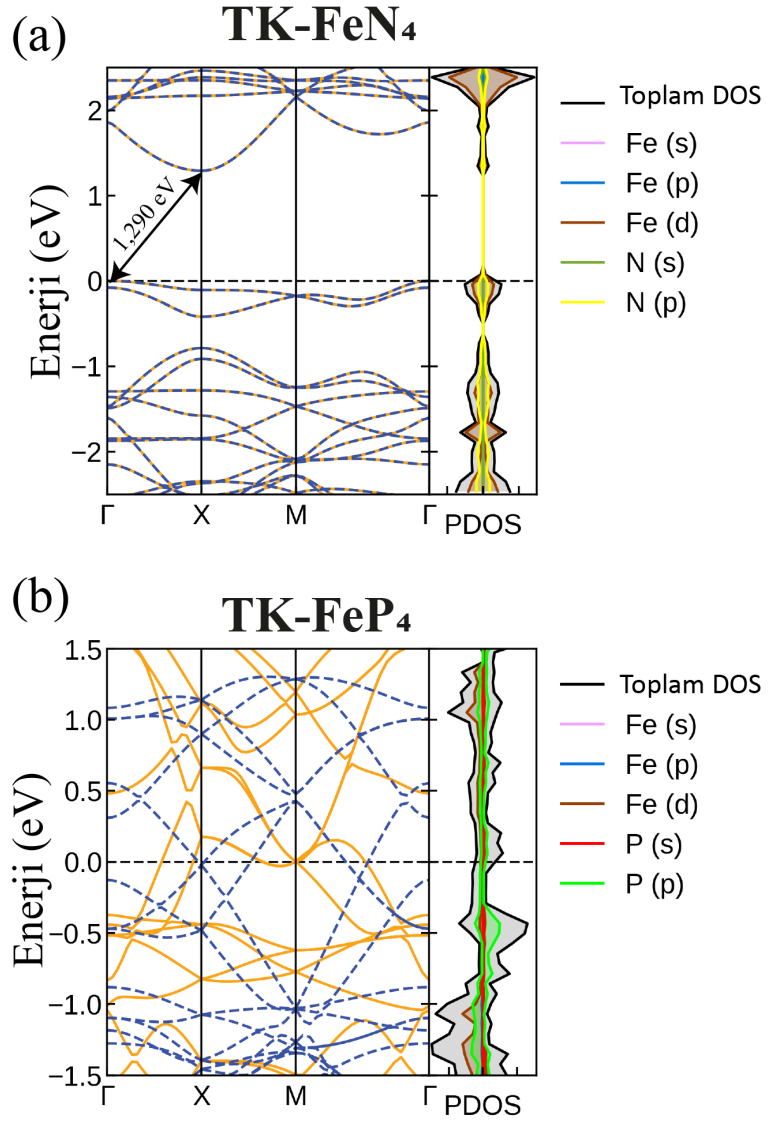
Tablo 4.2: FeX_4 tek katman ve çift katmanların Hubbard+U parametreleri eklenmemiş örgü sabiti (a), kohesif enerjisi (E_{koh}), oluşum enerjisi (E_{OE}), bağ uzunluğu ($d_{\text{Fe-X}}$), Fe atomundan N ve P atomlarına olan yük transferi (Δq), elektronik bant aralığı (E_{gap}), Fe atomunun manyetik momenti, (μ_{Fe}). TK ve ÇK sırasıyla tek katman ve çift katmanı, M ise metal olduğunu ifade etmektedir.

Yapılar	a (Å)	E_{koh} (eV)	E_{OE} (eV)	$d_{\text{Fe-X}}$ (Å)	Δq (e^-)	E_g (eV)	$\mu_{\text{Fe}}(\mu_B)$
TK- FeN_4	4,01	-4,602	0,734	1,87	1,38	M	1,805
TK- FeP_4	5,15	-3,678	0,408	2,17	0,76	M	1,702
ÇK- FeN_4	4,00	-6,264	-3,596	1,87	1,30	M	1,799
ÇK- FeP_4	4,97	-5,117	-3,074	2,19	0,65	M	0,908

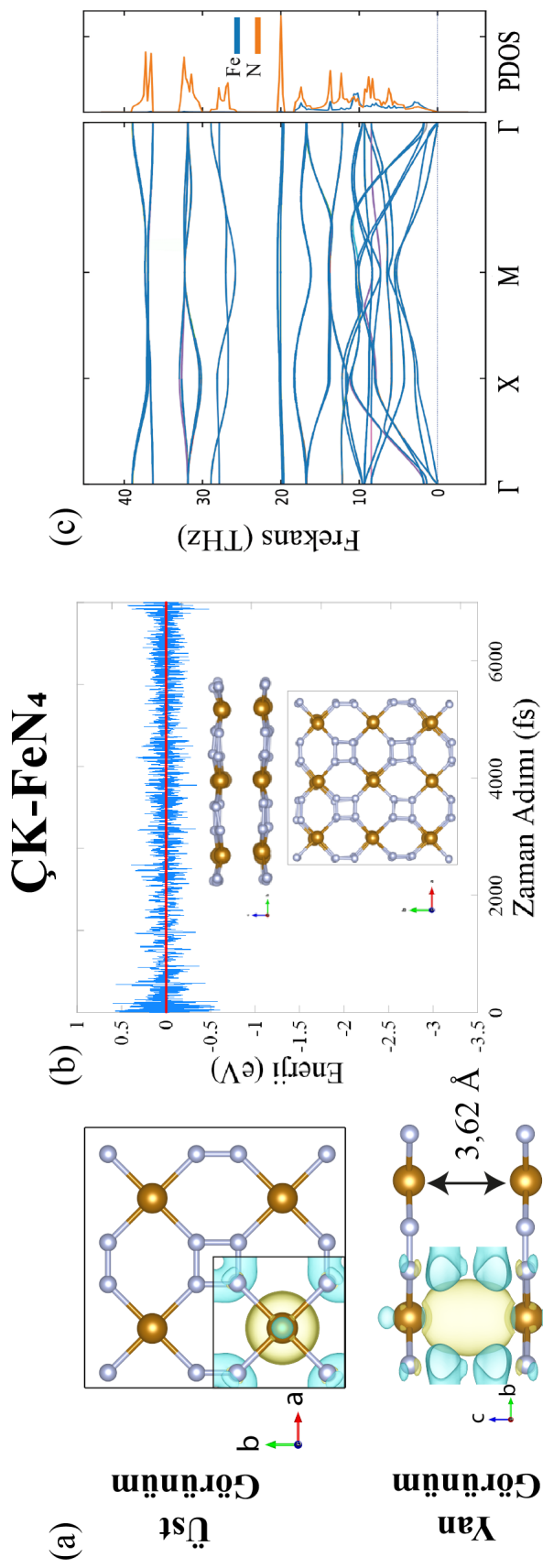
sonrası tüm atomların düzlemde kalmadığı ve $\Delta z = 0,54$ Å değerinde olduğu belirlendi. Bader yük analizi, Fe'den P atomlarına $0,79 e^-$ yük geçişi olduğunu göstermektedir. Bu yapı için kohesif ve oluşum enerjileri sırasıyla -3,028 eV ve 1,058 eV olarak hesaplandı. FeP_4 tek katmanının oluşum enerjisinin FeN_4 tek katmanından büyük olması, yapının oluşması için dışarıdan enerji alması anlamına gelmektedir. Tüm bu sonuçlar literatürde (Han ve diğ. 2023) elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

FeN_4 ve FeP_4 tek katmanların dinamik kararlılıklarını analiz etmek için fonon dispersiyon ilişkisi incelenmiş olup, davranışı Şekil 4.4 (b)'de sergilendi. Tek katmanlarda imajiner frekans olmadığından bu yapıların dinamik olarak kararlı olduğu saptandı. Isıya bağlı değişimlerini gözlemlemek için de 600 K gibi oda sıcaklığının çok üstünde AIMD simülasyonları gerçekleştirildi. Şekil 4.4 (c)'de yapıların ortalama enerji etrafında salınım yaptığı görülmektedir. Bu da yapıların 6 ps simülasyon boyunca dağılmadığını göstermektedir. FeN_4 ve FeP_4 tek katmanlarının elektronik bant yapıları ve bunlara karşılık gelen PDOS'lar Şekil 4.5'te verilmiştir. FeP_4 tek katmanı metalik özellik gösterirken, FeN_4 tek katmanı 1,290 eV değerinde dolaylı yasak bant aralığı ile yarıiletken özellik sergilemektedir.

FeN_4 ve FeP_4 tek katmanlarının yapısal, elektronik ve dinamik özellikleri incelendikten sonra, çift katman yapıları için de bu özellikler araştırıldı. Şekil 4.6 (a)'da FeN_4 çift katmanının (ÇK- FeN_4) $2 \times 2 \times 1$ 'lik süper hücresinin üstten ve yandan



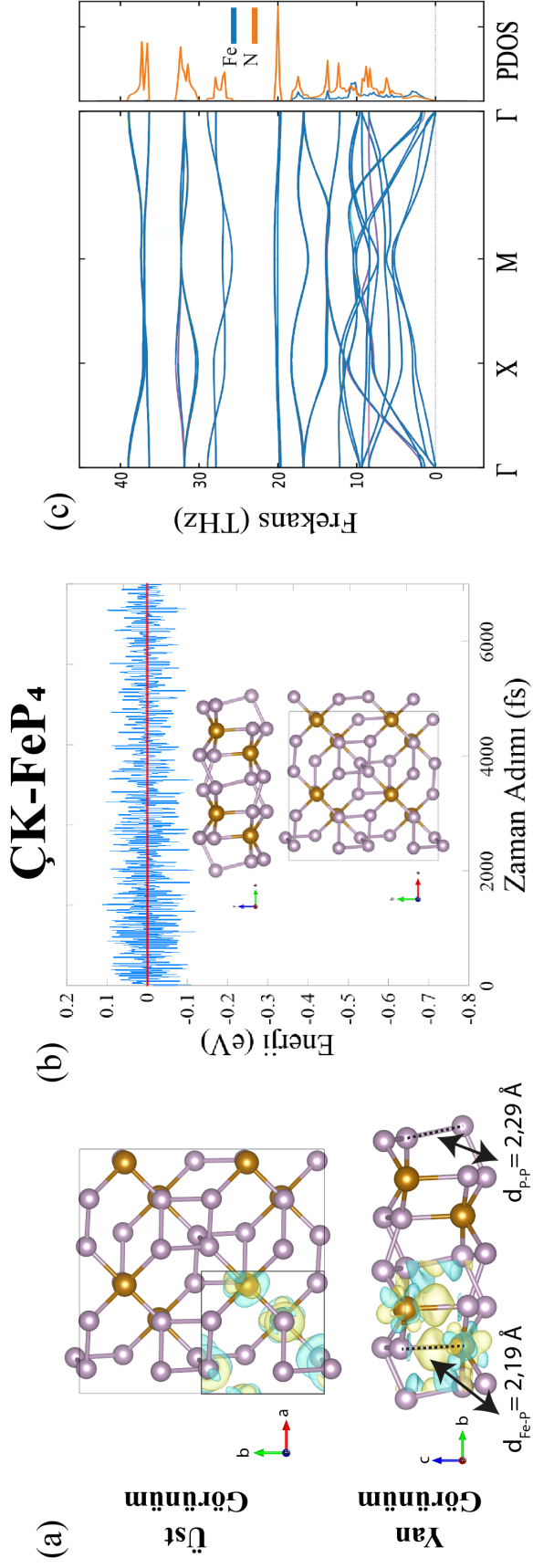
Şekil 4.5: (a) TK-FeN₄ ve (b) TK-FeP₄ tek katmanlarının elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterildi.



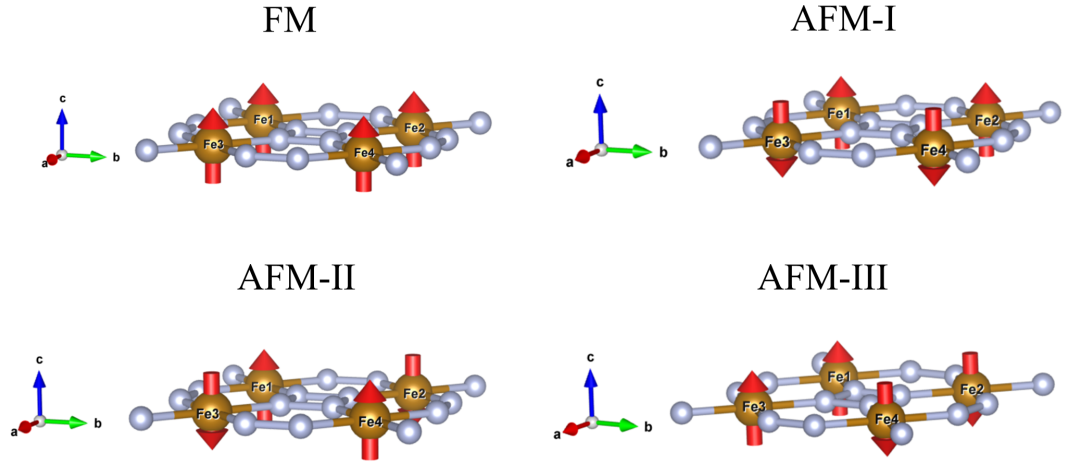
Şekil 4.6: FeN₄ çift katmanının (ÇK) (a) üst ve yan görüntüleri (iki katman arasındaki mesafe (3,62 Å) çift yönlü oklarla gösterilmiştir.), (b) toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı, ve (c) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Yük yoğunlukları için izoyüzey değeri 0,0002 Å⁻³ olarak belirlenmiştir.

görünümleri verilmiştir. ÇK-FeN₄ yapısı için iki farklı istifleme yöntemi (AA ve AB) simüle edilmiştir. Yapının her iki optimizasyon sonrasında da AA tipi istiflenmeye sahip olduğu ve iki katman arasındaki mesafenin 3,62 Å olduğunda dengeye ulaştığı tespit edildi. Fe ve N atomları arasındaki büyük elektronegativite farkı Fe'den N'e görece fazla yük transferi olmasına ve dolayısıyla yapı içerisinde Fe atomlarının katyon N atomlarının anyon olmasına neden olmaktadır. Bu yük geçişleri sonrasında katyon-katyon ve anyon-anyon arasındaki güçlü coulomb itmesinden dolayı ÇK-FeN₄ yapısı AA istiflenme düzeninde oluşur. Şekil 4.6 (a)'da katmanlar arasında yüklerin biriktiği yük yoğunluğu farkı analizi ile açıkça görülmektedir. Bu sebepten katmanlar arasında kimyasal bağlanma gerçekleşmemektedir. ÇK-FeN₄ yapısı 600 K'de 6 ps zamanı boyunca ortalama enerji etrafında salınım yaparak, sıcaklığa bağlı değişimde büyük farklılıklar göstermemektedir. Bu da yapının oda sıcaklığının üstünde dahi termodinamik olarak kararlı olabileceğini ifade etmektedir. Şekil 4.6 (c)'de gösterildiği gibi fonon dispersiyon eğrilerinden bu yapının da dinamik olarak kararlı olduğu anlaşılmaktadır. Tek katmanlı yapıya kıyasla çift katmanlı yapının kohesif ve oluşum enerjisinin daha düşük olduğu fakat enerjetik olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. ÇK-FeN₄ yapısı aynı TK-FeN₄ yapısı gibi yarıiletken özellik göstermektedir. Fakat, Fe atomundaki manyetik moment değeri 1,964 μ_B 'den 3,692 μ_B 'e çıkmaktadır. Bu da ÇK-FeN₄ yapısının manyetizasyonunun tek katmanlı kristal yapısına göre daha büyük olduğu anlamına gelmektedir.

Şekil 4.7 (a)'da FeP₄ çift katmanının (ÇK-FeP₄) 2×2×1'lik süper hücresinin üstten ve yandan görünümüleri verilmektedir. ÇK-FeN₄ yapısının aksine, bu yapının katmanları arasında kimyasal bağlanma bulunmaktadır. Bu yüzden katmanlar arasındaki mesafe yerine bağ uzunlukları ölçülmüştür. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi üst katmandaki P atomu ve alt katmandaki Fe atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,19 Å ve üst katmandaki P ve alt katmandaki P arasındaki bağ uzunluğu 2,29 Å olarak hesaplandı. Bu yapı da 600 K sıcaklığında ortalama enerji etrafında salınım yapmaktadır (Şekil 4.7 (b)). Buna ek olarak herhangi bir imajiner frekansa sahip olmadığından kararlı



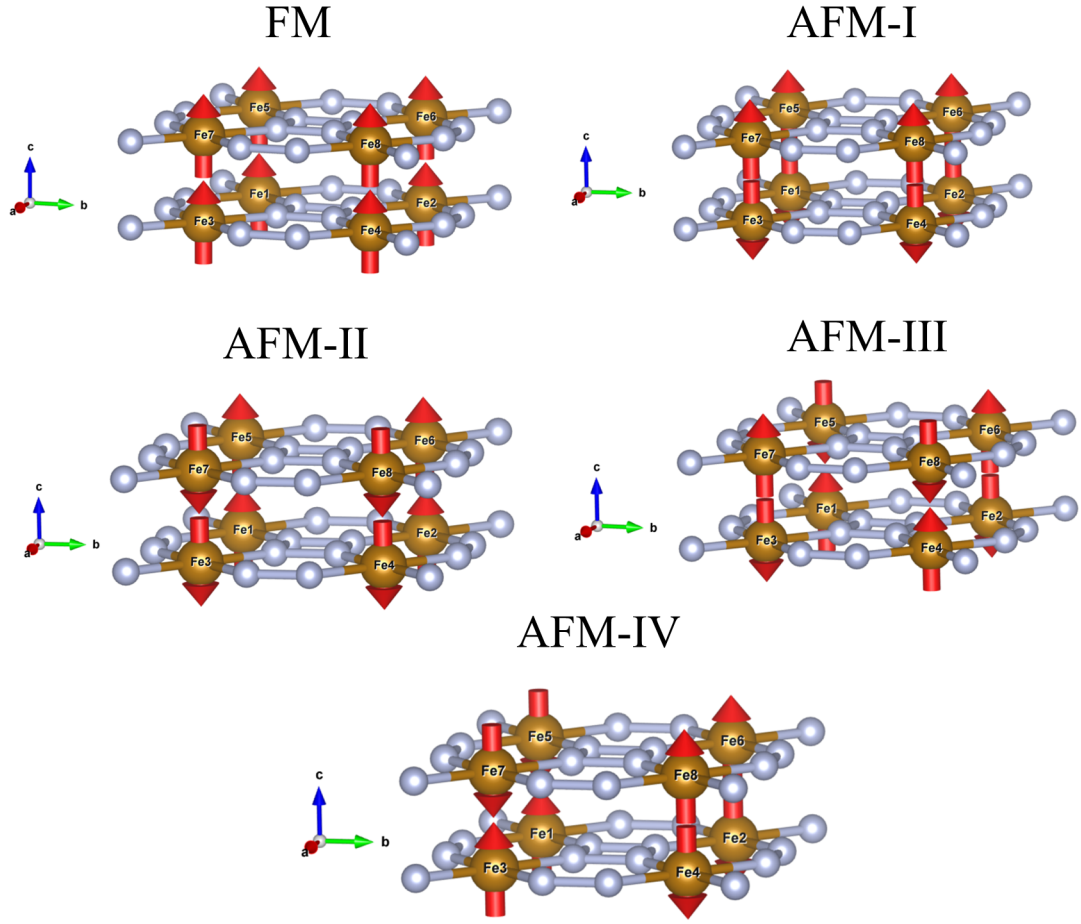
Şekil 4.7: FeP₄ çift katmanının (ÇK) (a) üst ve yan görüntüleri (Fe-P ve P-P arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 2,19 Å ve 2,29 Å olarak bulunmuştur.) (b) toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı, ve (c) fonon dispersiyon ilişkisi ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Yük yoğunlukları için izoyüzey değeri $0,004 \text{ Å}^{-3}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8: Tek katmanlı FeX_4 ($\text{X}=\text{N},\text{P}$) yapıları için manyetik yönelimler.

yapıdadır (Şekil 4.7 (c)). ÇK- FeP_4 yapısının örgü sabiti tek katmanına göre % 3 daha küçük elde edildi. Kohesif ve oluşum enerjisi TK- FeP_4 yapısına göre oldukça küçük bulunmuş olup daha kararlı yapıdadır.

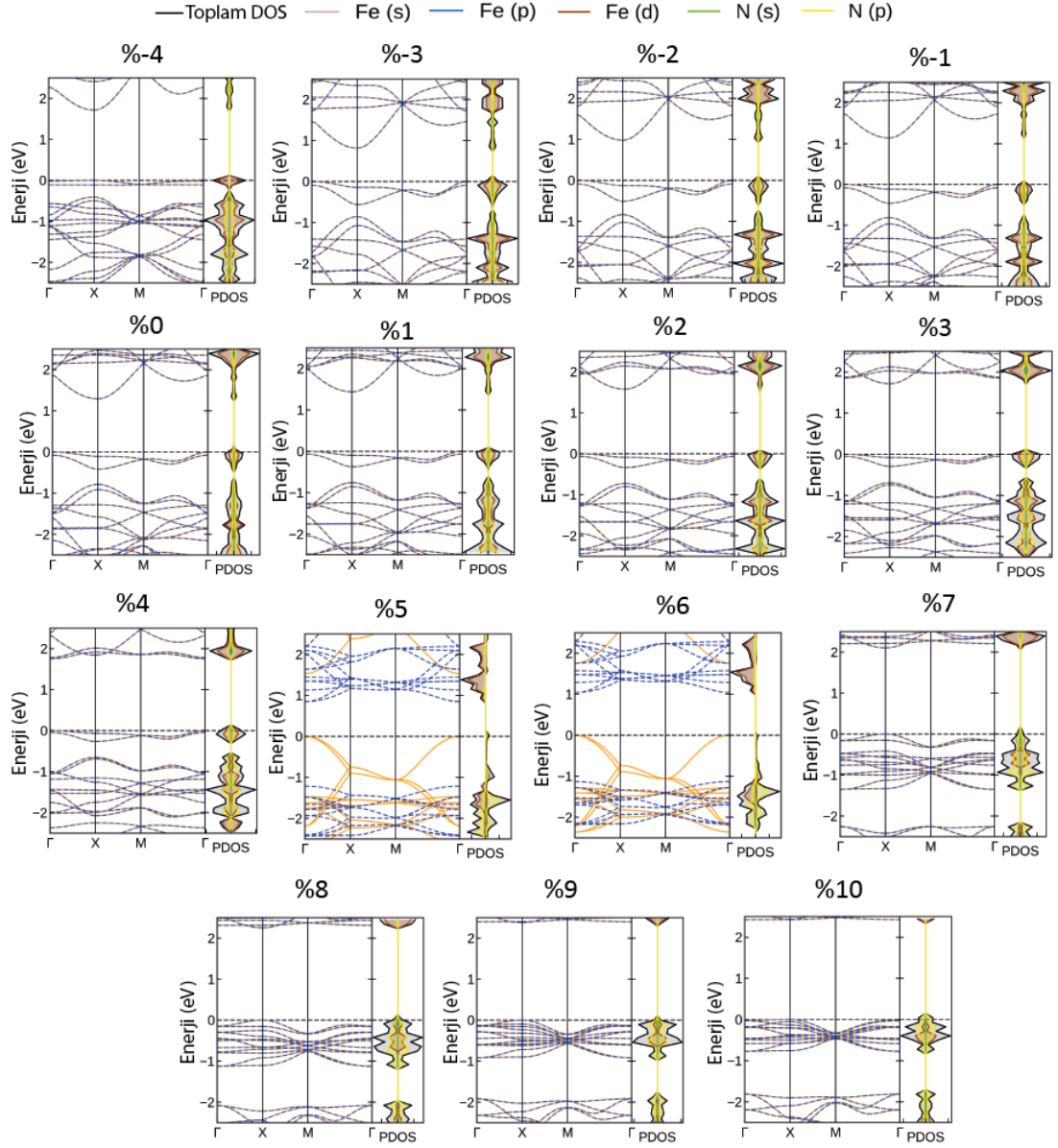
FeN_4 ile FeP_4 yapılarının tek katmalarının ve çift katmanlarının yapısal özellikleri, elektronik özellikleri, dinamik özellikleri ve sıcaklığa bağlı değişimleri araştırıldıktan sonra bu yapılara manyetik yönelimler (FM, AFM-I, AFM-II, AFM-III ve AFM-IV) verilerek gerinim altındaki manyetik karakterleri ve elektronik özellikleri araştırıldı. Tek ve çift katmanlı yapılar için Fe atomuna verilen manyetik yönelimler sırasıyla Şekil 4.8’de ve Şekil 4.9’da verildi. TK- FeN_4 yapısı denge durumunda AFM-I manyetik özelliğe sahip olup %-3 ve %4 ’lük gerinim altında AFM-I özelliğini korumaktadır. Fakat yapı %5 ve %6’lık gerinim altında FM özellik göstermekte olup %7’den sonra %10 gerinime kadar tekrardan AFM-I manyetik özellik göstermektedir. Bu da TK- FeN_4 yapısının belli çekme gerinimleri altında farklı manyetik özellik sergilediğini işaret etmektedir. Şekil 4.10’da denge durumunda ve gerinim altındaki TK- FeN_4 yapısının elektronik bant yapıları ve karşılık gelen PDOS diyagramları gösterilmektedir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle temsil edildi. TK- FeN_4 yapısı %5 ve %6’lık gerinim altında FM özellik gösterdiği diğer gerinimlerde AFM özellik gösterdiği, spin-aşağı



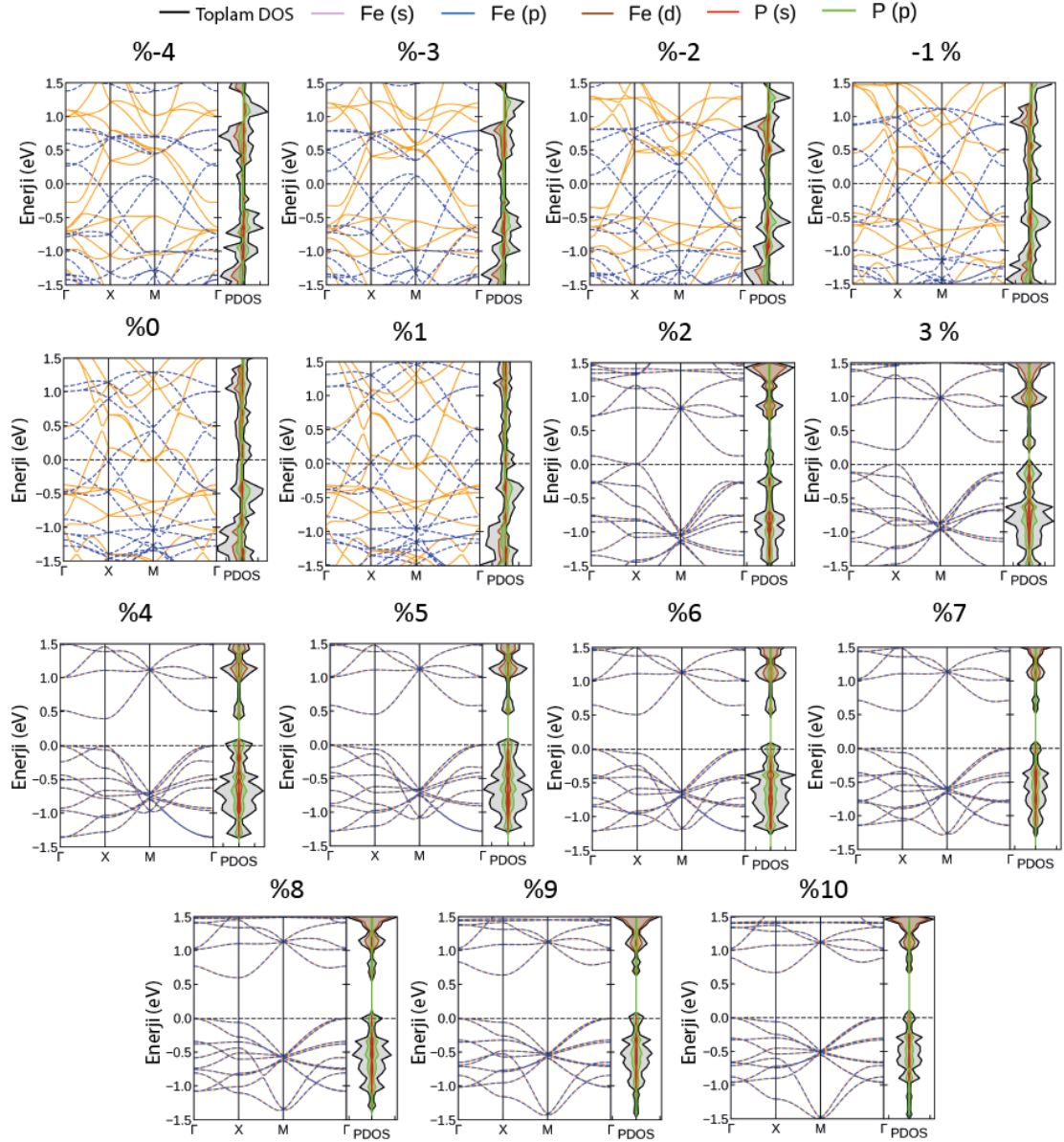
Şekil 4.9: Çift katmanlı FeX_4 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}$) yapıları için manyetik yönelimler.

ve spin-yukarı kanalların üst üste gelmesinden de anlaşılmaktadır. TK- FeN_4 yapısı %5 gerinim altındaki durumu hariç diğer yapılarda bant aralığı, %-3 gerinim altında 0,814 eV'den başlayıp %10 geriniminde 2,425 eV'e kadar artış göstermektedir. Bu yapı, %5 gerinim altında 1,532 eV'lik doğrudan bant aralığıyla yarıiletken özellik sergilemektedir.

TK- FeP_4 yapısı denge durumunda FM manyetik özellik sergileyeyip % -4 basma geriniminden %1 çekme gerinimine kadar FM özellik göstermeye devam etmektedir. %2'lik çekme geriniminden %10'luk çekme gerinimine kadar da AFM özellik göstermektedir. AFM özellik göstermeye ile birlikte yapı yarıiletken özellik sergilemeye başlamaktadır. Şekil 4.11'de TK- FeP_4 yapının elektronik bant



Şekil 4.10: Denge durumunda ve gerinim altında TK-FeN₄ katmanının elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterilmiştir.

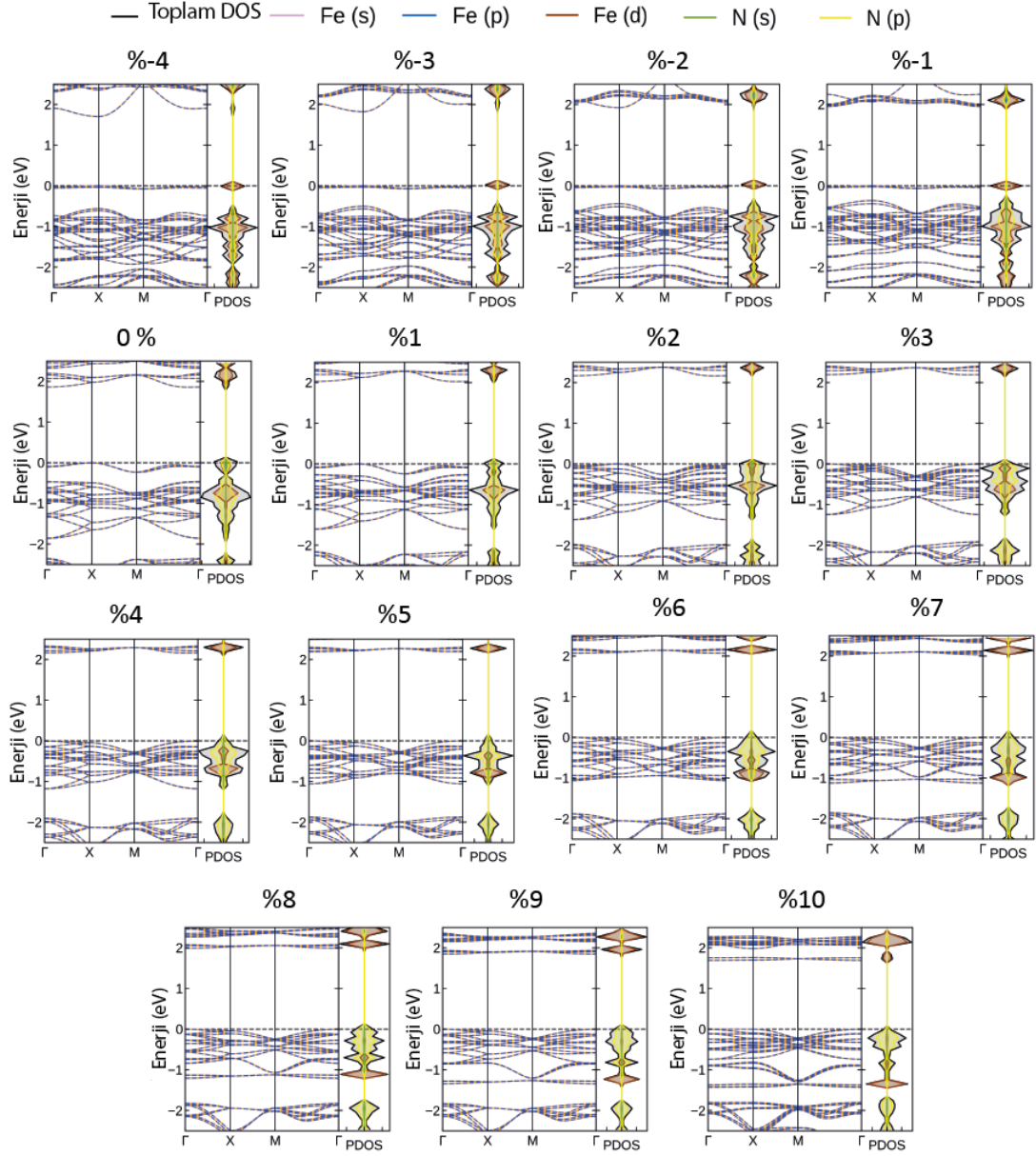


Şekil 4.11: Denge durumunda ve gerinim altında TK-FeP₄ katmanının elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle gösterilmiştir.

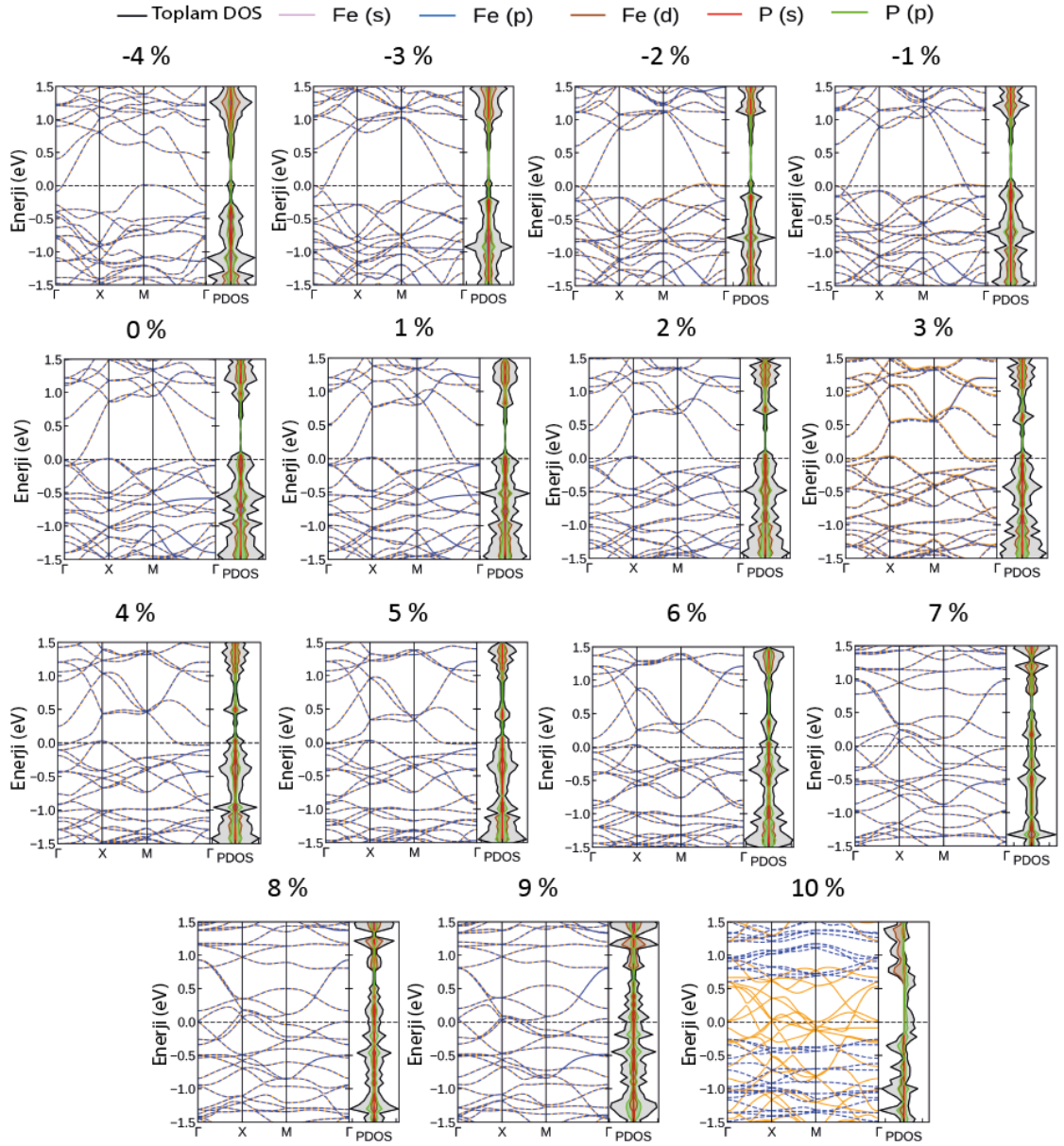
dağılımlarına karşılık gelen PDOS diyagramları sunuldu. VBM ve CBM arasındaki aralık %2'den %10'a kadar çekme gerinimi altında 0,215 eV'den 0,670 eV'a artmaktadır.

ÇK-FeN₄ yapısı denge durumunda da gerinim altında da AFM özellik sergileyen yarıiletken bir malzemedir. Fakat AFM'de kendi içinde spin yönelimlerine göre AFM-I, AFM-II, AFM-III ve AFM-IV olarak ayrılmaktadır. Bu yapı da basma gerinimi altında %-1'den %-4'e kadar AFM-II olup çekme gerinimi altında %1'den %10'e kadar AFM-IV özellik göstermektedir. Bu da demek oluyor ki bu yapı gerinim altında sadece manyetik olarak AFM özellik göstermektedir. Şekil 4.12'de sergilenen elektronik bant diyagramlarından görüldüğü üzere, gerinim altında da yarıiletken özellik göstermektedir. ÇK-FeN₄ yapısı farklı gerinim altında elektronik yasak bant aralığında düzenli bir artış veya azalış göstermemektedir. ÇK-FeP₄ yapısı denge durumunda da AFM-I özellik sergileyen metalik bir malzemedir. ÇK-FeP₄, %-3'den %6'e kadar AFM-I özelliğine sahip manyetik metalik bir malzemedir. %-4, %7, %8 ve %9'luk çekme gerinimi altında AFM-III özellik gösterirken, %10'luk gerinim altında ise FM özellik sergilemektedir. Şekil 4.13'te yapının denge ve gerinim altındaki enerji bant ve ilgili PDOS diyagramları sunuldu. Yapının metalik özellik gösterdiği açıkça görülmektedir.

Özetle, DFT hesaplamalarımız, FeX₄ (X=N,P), tek katmanlarının ve çift katmanlarının yapısal, elektronik ve dinamik olarak kararlı malzemeler olduğunu göstermektedir. TK-FeN₄ ve ÇK-FeN₄ yapıları denge durumunda yarıiletken karakterli elektronik bir yapıya ve antiferromanyetik özelliğe sahiptirler. Diğer bir yandan, TK-FeP₄ ve ÇK-FeP₄ yapılarının denge durumları metalik özellik göstermekte, sırasıyla ferromanyetik ve antiferromanyetik özellik sergilemektedirler. Bu yapılar %-4 ve %10 gerinim altında dinamik kararlılık göstermektedir. TK-FeN₄ ve ÇK-FeN₄ yapılarına gerinim uygulandığında yarıiletken özelliklerini korumaktadır. FeP₄ katmanını incelediğimizde, TK yapısı %3 çekme gerinimi altında metalik karakterden yarıiletken karaktere geçerken, ÇK yapısı gerinim altında da metalik



Şekil 4.12: Denge durumunda ve gerinim altında ÇK-FeN₄ elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle temsil edilmiştir.



Şekil 4.13: Denge durumunda ve gerinim altında ÇK-FeP₄ elektronik bant yapısı ve ilgili PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Spin-yukarı kanalı düz turuncu çizgilerle gösterilirken, spin-aşağı kanalı kesikli mavi çizgilerle temsil edilmiştir.

özelliğini korumaktadır. Kısaca, FeN_4 ve FeP_4 malzemelerin tek katman, çift katman ve gerinim altında olması yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerini değiştirebilmektedir.

4.3 Dirac semimetal BeN_4 Tek Tabakasında Nokta Kusurları ve Gaz Molekülleri ile Etkileşimleri

4.3.1 Giriş

2D malzemeler, çok yönlü fiziksel, kimyasal, elektronik, optik, mekanik, manyetik ve ısısal özellikleri ile optoelektronik, depolama ve sensör teknolojileri gibi geniş bir uygulama yelpazesi için uygun hale gelmişlerdir. Bu özellikleri değiştirmek amacıyla gerinme mühendisliği, kusur üretme (Chen ve diğ. 2022), yabancı atom katkılama gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Majidi 2023). Özellikle, sensör uygulamalarında 2D veya nanotüp yapıların kullanımı yaygın bir araştırma alanıdır (Ganji ve Rezvani 2012; Ganji ve diğ. 2016; Banibairami ve diğ. 2020; Mohammadzaheri ve diğ. 2023).

Grafenin en önemli özelliklerinden biri Fermi seviyesinde Dirac konisine sahip olmasıdır ve bu da yük taşıyıcılarının kütsüz fermiyonlar gibi hareket etmesini sağlamaktadır. Cahangirov ve arkadaşları (2009), DFT hesaplamaları ile Fermi seviyesinde Dirac konisine sahip iki ve tek boyutlu bal peteği yapılarına sahip silikon ve germanyumun özelliklerini analiz etmiştir. Kadioğlu ve arkadaşları (2016), alkali ve toprak alkali metal atomlarının Stanen üzerine adsorpsiyonunu DFT kullanarak incelemiştir. Davilla ve arkadaşları (2014), gümüş şablon üzerinde grafen benzeri germanyum filmi sentezlemiştir. Liu ve arkadaşları (2022), ZnN_4 ve CdN_4 tek katmanlarının yüksek anizotropik mekanik özellikler ve Fermi seviyesinde bir Dirac konisi içerdiğini belirtmiştir. Anizotropik Dirac konileri, yüksek taşıyıcı hareketliliği sağlayarak yön bağımlı elektronik cihazlar için umut vaat etmektedir (Zhang ve diğ. 2022c). Yakın zamanda da tek katmanlı 2D BeN_4 yapısının Fermi seviyesinde

Dirac konisine sahip olduğu keşfedilmiştir (Bykov ve diğ. 2021). BeN_4 ve MgN_4 gibi 1D ve 2D nanomalzemeler, anizotropik yük taşınım özellikleriyle *ab-initio* hesaplamaların konusu olmuştur (Berdiyorov ve diğ. 2021). Ayrıca, 2D Dirac BeN_4 tek katmanının ısısal özellikleri ve N zengin MN_4 yapılarının elektronik yapısı detaylı olarak incelenmiştir (Mortazavi ve diğ. 2021; Wang ve Han 2022). BeN_4 malzemelerinin örgü ısı iletkenliğı (Cheng ve diğ. 2022), manyetik ve elektronik özellikler (Zhu ve diğ. 2023), gerinme etkisinde elektronik ve optik özellikleri (Hiramony ve diğ. 2022) ve geri dönüşümlü hidrojen depolama kapasitesi (Trivedi ve diğ. 2023) DFT ve/veya *ab-initio* simülasyon yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

BeN_4 tek katmanının gaz algılama performanslarına yönelik araştırmalar sınırlıdır. Xie ve arkadaşları (2022b), BeN_4 'ün yalın yüzeyi üzerinde adsorpsiyon ve geçiş oranlarına odaklanırken, Li-katkısı ile CO_2 yakalama (Pu ve Luo 2021b) ve Be atom boşlukları içeren BeN_4 yapıları üzerine çalışmalar yapılmıştır (Mahmoudi ve diğ. 2022b). Lakshmy ve arkadaşları (2023b), NH_3 adsorpsiyonu ağıısından BeN_4 tek katmanını incelemiştir.

4.3.2 Çalışmanın Amacı

Üretim sürecinde kusurlu yapıların oluşması oldukça yaygındır. Yaygın nokta kusurları; tek/çift atom boşlukları, atom değışimleri ve Stone-Wales (SW) kusurları gibi türleri içerir (Ersan ve diğ. 2016). Bu kusurlar, malzemelerin elektronik ve manyetik özelliklerini etkileyebilir ve yüzey reaktivitesini değıştirebilir. Bu nedenle, kusurlu malzemelerin özelliklerinin mükemmel yapılarla karşılaştırılması önemlidir. BeN_4 tek katmanı gibi geniş yüzey alanlarına sahip nanomalzemeler, gaz algılama uygulamalarında umut vaat etmektedir. Çalışmanın bu kısmında temel amacımız, BeN_4 'ün elektronik özelliklerine nokta kusurlarının etkisini incelemektir.

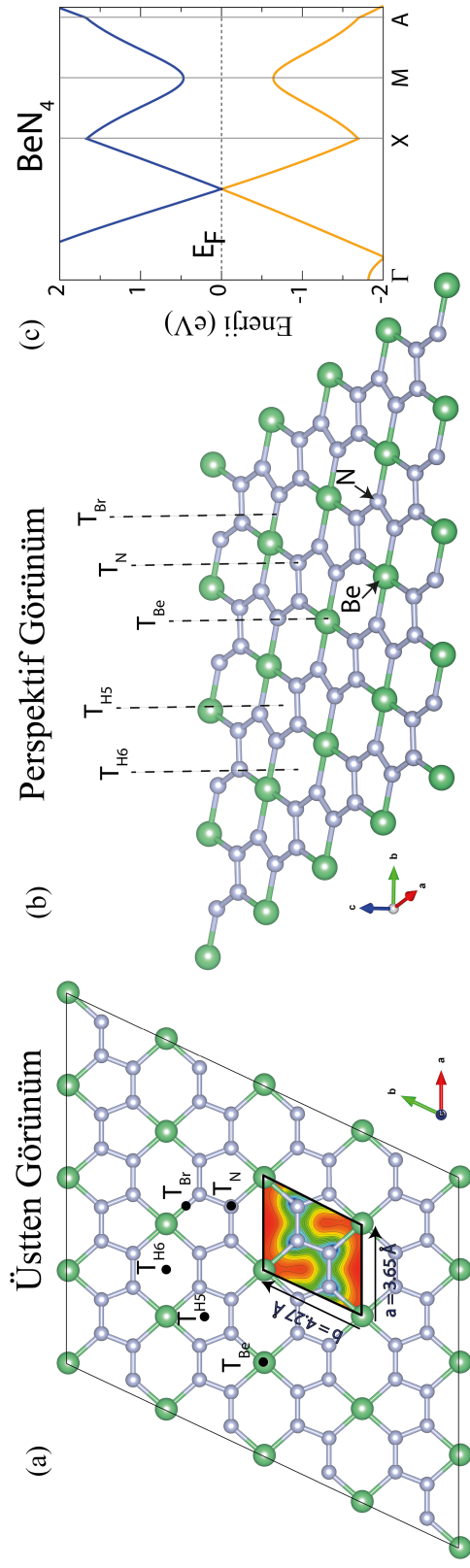
Bu doğırultuda, H_2 , O_2 , H_2O , CO ve CO_2 gibi gazların yalın ve kusurlu BeN_4 yüzeylerine tutunma davranışları da ele alınmaktadır. Elde edilen bulgular, nokta kusurlarının BeN_4 tek katmanının elektronik özelliklerini değıştirdiğini, Dirac

konisinin kaybolmasına ve N atom boşluklarının yerel manyetik dipollerin oluşmasına yol açtığını göstermektedir. Ayrıca, nokta kusurlarının varlığı gazların BeN₄ üzerinde daha güçlü tutunmalarına teşvik etmektedir. Çalışmamızın sonuçlarının, BeN₄ tek katmanındaki nokta kusurlarının doğasını anlamaya ve BeN₄ tabanlı malzemelerin gelecekteki uygulamaları için rehberlik edeceğini düşünmekteyiz.

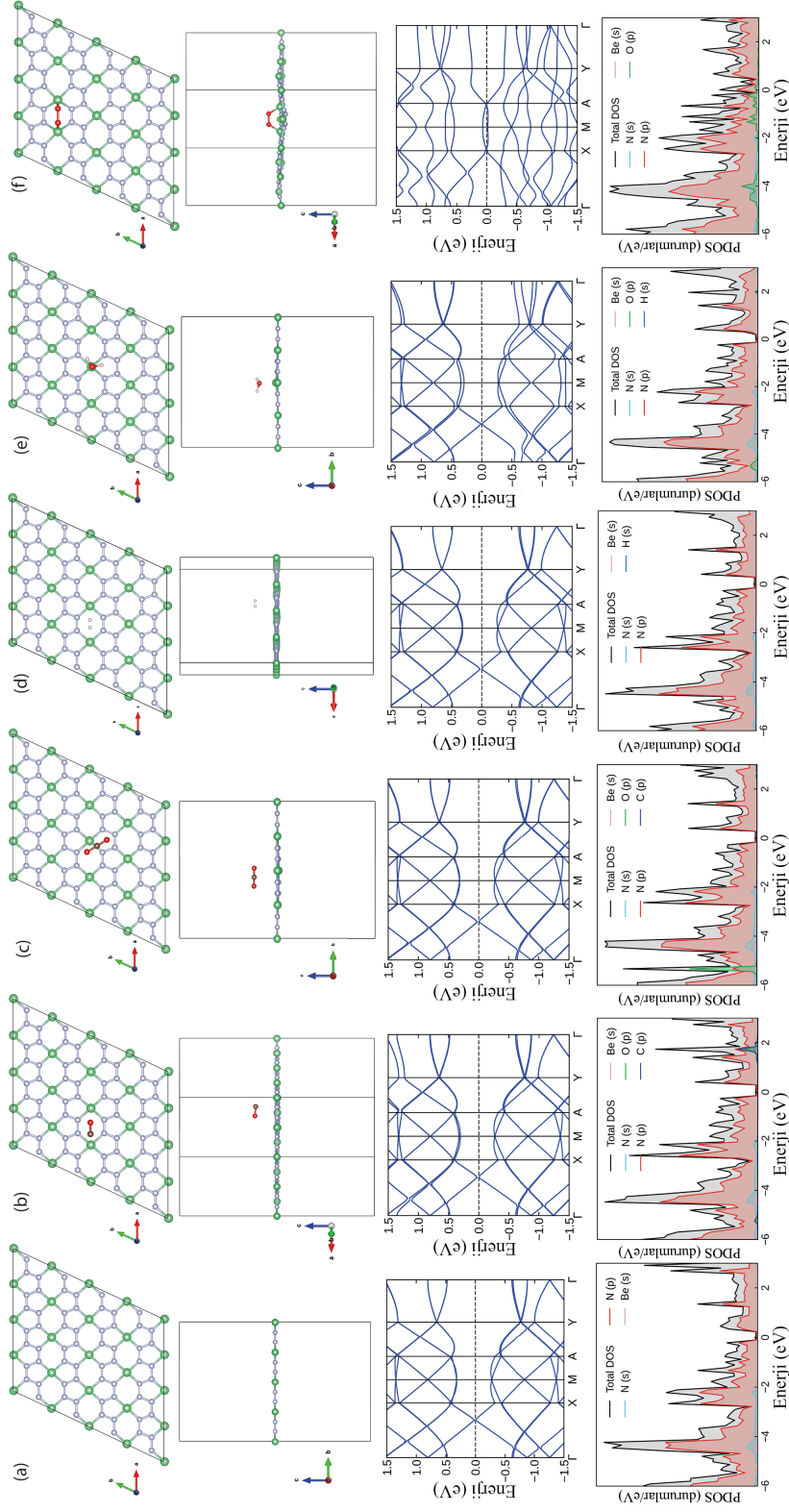
4.3.3 Bulgular

2D beryllonitrene tek katmanı, bir atom kalınlığında BeN₄ beşgen halkalar ve Be₂N₄ altıgen halkalardan oluşmaktadır. BeN₄ tek katmanının $4 \times 4 \times 1$ süper hücre yapısının üstten ve perspektif görünümü Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Optimize edilmiş örgü parametreleri, a ve b örgü sabitleri arasındaki açı ve Be–N ve N–N bağ uzunlukları sırasıyla $a = 3,65 \text{ Å}$, $b = 4,27 \text{ Å}$, $\gamma = 64,64^\circ$, $1,75 \text{ Å}$ ve $1,34 \text{ Å}$ olarak hesaplandı ve literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildi (Berdiyorov ve diğ. 2021; Mortazavi ve diğ. 2021). BeN₄ tek katmanının birim hücresinin elektron yerelleşme fonksiyonunun (Electron Localization Function, ELF) davranışı da Şekil 4.14'te gösterildi. Be atomu (1,57 Ec) ile N atomu (3,04 Ec) arasındaki elektronegatiflik farkından (Ec) dolayı, Pauling ölçeğine göre yüksek bir yük transferi (Be atomlarından çevredeki N atomlarına $2 e^-$ 'lik bir yük transferi) gerçekleşmektedir. Bu nedenle, Be–N çiftleri arasında iyonik bir bağ oluşurken, çevreleyen N₂ dimerleri ile kovalent bağlanma oluşur.

Şekil 4.15 (a) ise BeN₄ tek katmanının $4 \times 4 \times 1$ süper hücresinin üstten ve yandan görünümünü, elektronik bant yapısını ve ilgili TDOS ve PDOS'u göstermektedir. Yalın BeN₄, Fermi seviyesinde Γ ve X yüksek simetri noktaları arasında bir Dirac konisine sahiptir, bu da onu sıfır bant aralığına sahip yarı metal bir malzeme yapar. Grafen ve diğer ilgili malzemelerde olduğu gibi, bant dağılımlarında Dirac noktasında ultra yüksek Fermi hızlarına ulaşmak mümkündür. Bu özellik, BeN₄ tek katmanının kuantum taşınımı ve optoelektronik tabanlı cihazlarda kullanımına yönelik bir yol açar. Mortazavi ve arkadaşları (2021), BeN₄ tek katmanının elektronik



Şekil 4.14: $4 \times 4 \times 1$ BeN₄ süper hücrenin (a) üstten ve (b) perspektif görünüşleri. Örgü sabitleri, toplam yük yoğunluğunun izoyüzey ve kontur aralığı değerleri sırasıyla $a = 3,65 \text{ \AA}$, $b = 4,27 \text{ \AA}$, $c = 0,05 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ olarak hesaplandı. Düşünülen adsorpsiyon bölgeleri: T_{Be} , T_N , T_{H6} , T_{H5} ve T_{Br} sırasıyla Be, N, Be-N bağı arasındaki köprü, beşgen ve altıgen zincirinin boşluğu üzerinde yer alan gaz moleküllerinin başlangıç pozisyonlarını temsil eder. (c) BeN₄ tek katmanının birim hücrenin elektronik bant yapısı, Dirac konisi iki renkle temsil edilmiştir (Erdem ve diğ. 2024).



Şekil 4.15: (a) Yalın BeN₄ ve (b) CO, (c) CO₂, (d) H₂, (e) H₂O ve (f) O₂ adsorbe edilmiş BeN₄ tek katmanının üstten ve yandan görünüşleri, elektronik bant yapısı, TDOS ve PDOS'u. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Berilyum, nitrojen, karbon, oksijen ve hidrojen atomları sırasıyla yeşil, gri, kahverengi, kırmızı ve açık pembe tonlarla temsil edilmektedir (Erdem ve diğ. 2024).

bant yapısını araştırmak için mBJ (modified Becke-Johnson) fonksiyoneli (Tran ve Blaha 2009), HSE06 fonksiyoneli (Heyd ve diğ. 2003) ve PBE yöntemlerini kullanmış ve Dirac konisinin bant dağılımlarının bu yöntemlerle değişmediğini bulmuşlardır.

Yalın BeN₄ tek katmanının optimizasyon işleminden sonra, seçilen moleküllerin (CO, CO₂, H₂, H₂O ve O₂) yüzeyle etkileşimi incelendi. Başlangıçta, bu moleküller Şekil 4.14'te gösterildiği gibi BeN₄ tek katmanındaki beş farklı adsorpsiyon bölgesine ayrı ayrı 2 Å yüksekliğine yerleştirildi ve ardından sistemin optimizasyonu için serbest bırakıldı. Belirlenen adsorpsiyon bölgeleri, T_{Be} (Be atomunun üstü), T_N (N atomunun üstü), T_{Br} (Be ve N atomları arasındaki köprü bölgesi üstü), T_{H5} (beşgen bölgesinin üstü) ve T_{H6} (altıgen bölgesinin üstü) olarak adlandırılmıştır. Optimizasyonun sonunda, gaz moleküllerinin tutunma enerjisi, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$E_{TE} = E_{\text{BeN}_4 + \text{molekül}} - E_{\text{BeN}_4} - E_{\text{molekül}} \quad . \quad (4.5)$$

Burada, $E_{\text{BeN}_4 + \text{molekül}}$, E_{BeN_4} ve $E_{\text{molekül}}$ sırasıyla optimize edilmiş sistemin, BeN₄ tek katmanının ve izole molekülün toplam enerjileridir. Beş farklı bölge arasında enerji açısından en uygun adsorpsiyon bölgesi, en negatif E_{TE} değeri ile belirlendi. En kararlı adsorpsiyon bölgeleri için hesaplanan tutunma enerjileri, yük transferi (Δq), manyetik durum (μ), gaz molekülü ile BeN₄ tek katmanı arasındaki en yakın dikey mesafe ($d_{\perp}$) ve elektronik bant aralığı değeri (E_{gap}), Tablo 4.3'de listelendi. Gaz adsorbe edilmiş BeN₄ tek katmanlarının elektronik özelliklerini yalın durumlarındaki ile karşılaştırmak amacı ile 4×4×1 süper hücresi üzerinden elde edilen yalın ve gaz adsorbe edilmiş BeN₄ tek katmanlarının elektronik bant yapıları Şekil 4.15 (a)'da verildi.

Ele alınan tüm adsorpsiyon bölgeleri arasında CO molekülü, -0,411 eV tutunma enerjisi değeri ile altıgen zinciri boşluğunun üstündeki T_{H6} bölgesinde katmandan $d_{\perp} = 2,832$ Å mesafesinde yapıya tutunmuştur. BeN₄ tek katmanından CO

Tablo 4.3: Adsorplanan molekül, adsorpsiyon bölgesi, tutunma enerjisi (E_{TE}), yük transferi (Δq) (eksi işareti tek katmandan gaz molekülüne yük transferi olduğunu gösterir), manyetik moment (μ), yüzeyden dik uzaklık ($d_{\perp}$) ve BeN_4 tek tabakası üzerindeki CO, CO_2 , H_2 , H_2O ve O_2 adsorpsiyonlarının bant aralığı enerjisi (E_g)(Erdem ve diğ. 2024).

Gas	Tutunma Bölgesi	E_{TE} (eV)	Δq (e^-)	$\mu(\mu_B)$	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)
CO	T_{H6}	-0,411	-0,068	NM	2,832	0,026
CO_2	T_{Br}	-0,389	-0,024	NM	3,000	0,022
H_2	T_{H6}	-0,003	-0,010	NM	5,088	0,027
H_2O	T_{Be}	-0,165	-0,013	NM	2,400	0,016
O_2	T_{H6}	-0,698	-1,376	NM	1,776	0,016

molekülüne $-0,068 e^-$ yük transfer edilmiştir. Başka bir deyişle, CO alıcı bir molekül haline gelmiştir. CO adsorpsiyonu, BeN_4 tek katmanının manyetizasyonunu ve bant yapısını neredeyse hiç etkilememiş ve çok küçük bir bant aralığı enerjisi 0,026 eV ile manyetik olmayan Dirac yarı metal özelliğini yitirmiştir.

CO_2 molekülü köprü bölgesine yerleştirildiğinde katmana $d_{\perp} = 3,000 \text{ Å}$ mesafesinden $E_{TE} = -0,389 \text{ eV}$ enerjisi ile tutunmuştur. Su molekülü, yapıya $-0,165 \text{ eV}$ 'lik küçük bir tutunma enerjisi ile tutunmuş olup, bu yapının elektronik yapısını değiştirmemiştir. Bu da yalın BeN_4 tek katmanının hidrofobik özelliklere sahip bir malzeme olabileceğini yansıtmaktadır. En küçük E_{TE} değeri $-0,003 \text{ eV}$ ve en yüksek $d_{\perp}$ mesafesi $5,088 \text{ Å}$ olan H_2 molekülünün BeN_4 tek katmanı ile neredeyse hiç etkileşime girmediği görülmektedir. Bu da ideal BeN_4 tek katmanlı kristalin hidrojen depolama uygulamaları için uygun olmadığını göstermektedir. Düşük tutunma enerjileri (yaklaşık $0,5 \text{ eV}$ 'ye kadar tutunma enerjisi) nedeniyle, CO, CO_2 , H_2 ve H_2O moleküllerinin hepsi BeN_4 tek katmanı üzerine fiziksel olarak adsorbe edilmiştir (Ersan ve diğ. 2018), bu da önceki çalışmalarla da (Xie ve diğ. 2022b) doğrulanmıştır. Bu nedenle BeN_4 tek katmanının ne bu gazların yakalanması ne de hidrojen depolanması için uygun olmadığı sonucunu ortaya çıkarabilir.

Ayrıca, Şekil 4.15'te, BeN_4 tek katmanına adsorbe edilen gaz moleküllerinin TDOS ve PDOS davranışları sergilendi. Şekil 4.15 (b)–(e)'den görüldüğü üzere,

moleküllerin fiziksel adsorpsiyonu yapının elektronik yapısını pek etkilememekte ve moleküllerin DOS'a katkısı izole gaz molekülü DOS yapılarına oldukça benzemektedir. Öte yandan, farklı adsorpsiyon karakteri gösteren O₂ molekülü yüzeye paralel olarak yerleştirilmiş olup, her bir oksijen atomu Be₂N₄ altıgen zincirindeki Be atomlarına bağ uzunluğu 1,667 Å ile bağlanmıştır. BeN₄'ten yüksek miktarda ($-1,376 e^-$) yük transferi alan O₂ molekülü, T_{H6} bölgesinde kimyasal olarak bağlanmıştır. O₂ molekülü, tek katmana -0,698 eV tutunma enerjisi ile alıcı molekül olarak adsorbe edilmiştir. Bu kimyasal olarak bağlanma sonrasında da, BeN₄ tek katmanı manyetik olmayan ve Dirac yarı metalik özelliklerini (iki Dirac noktası yer almaktadır: X ve K simetri noktalarında) korumuştur. O₂ molekülünün BeN₄ tek katmanı ile güçlü etkileşimi, DOS eğrisinde de açıkça görülmektedir. Oksijen atomlarının *p* orbitalleri, özellikle değerlik bantlarında Fermi enerji seviyesi civarında neredeyse Azot atomlarının *p* orbitalleri kadar katkı sağlamaktadır.

Bilindiği gibi, malzemelerdeki nokta kusurları, çevredeki gaz molekülleri ile etkileşim sonucunda da ortaya çıkabilir. Sentez işlemi ultra yüksek vakumda yapılsa bile boşluklar veya atomların yer değiştirmesi gibi kusurlar görülebilir. Sentezlenen malzemelerin özelliklerini daha iyi anlamak için derinlemesine araştırmalar gereklidir. Örneğin; kusurlar, elektronik ve manyetik özellikleri yeniden düzenleyebilir ve bu kusurlu durumlar, yalın hallerine göre elektronik ve spintronik cihazlar için daha uygun olabilir. Bu nedenle, BeN₄ tek katmanındaki çeşitli nokta kusurlarının gaz moleküllerinin adsorpsiyonu üzerindeki etkileri de bu çalışmada incelendi.

Bu çalışmada, Be ve N atomlarının tek boşluğu, Be–N çift atomlarının yokluğu, komşu Be ve N atomlarının yer değiştirmesi (Be $\longleftrightarrow$ N) ve BeN₄ tek katmanında Stone-Wales kusurları oluşturuldu. Stone-Wales kusuru, Be–N bağlarından birinin düzlem içi veya düzlem dışı 90° döndürülmesiyle oluşturuldu. Yapı optimize edildikten sonra, Be–N bağı düzlem dışı 90° döndürülmüş olan yalın kusursuz BeN₄ tek katmanı elde edildiği görüldü. Bu, malzeme sentezlendikten sonra Stone-Wales kusurunun BeN₄ tek katmanında ortaya çıkmayabileceğini göstermektedir. Ayrıca,

diğer kusurlu yapılarda oluşturulan BeN_4 tek katmanlarının yapısal optimizasyon simülasyonları da gerçekleştirildi. Simülasyon sonuçları, kusurlu tüm yapıların örgü sabitlerinde herhangi bir genişleme veya daralma görülmediğini göstermektedir.

İlk olarak, yalın ve kusurlu BeN_4 yapıların enerjetik kararlılığını, kohesif ve oluşum enerjilerini hesaplamayı hedefledik. Yapıların kohesif enerjisi (E_{koh}) aşağıdaki formül ile hesaplandı:

$$E_{\text{koh}} = \frac{mE_{\text{Be}} + nE_{\text{N}} - E_{\text{BeN}_4}}{m + n} \quad . \quad (4.6)$$

Burada, E_{Be} ve E_{N} sırasıyla izole Be ve N atomlarının toplam enerjilerini, E_{BeN_4} ise yalın veya kusurlu BeN_4 tek katmanının toplam enerjisini temsil eder, ve m ve n yapıdaki Be ve N atomlarının sayısını ifade eder. Yalın BeN_4 tek katmanı için atom başına kohesif enerji değeri 4,828 eV olarak hesaplanmıştır ki, bu da önceki bir çalışmada rapor edilen 4,78 eV değeri ile iyi bir uyum içindedir (Wang ve Han 2022). Yalın ve kusurlu BeN_4 tek katmanları için tutunma enerjisi⁶ sonuçları Tablo 4.4’de verildi. Beklendiği gibi, yalın BeN_4 tek katmanı bunlar arasında en kararlı olanıdır. Be atom boşluğu, N atom boşluğu, Be–N iki atom boşluğu ve yerdeğiştirme kusurları için BeN_4 tek katmanının kohesif enerjileri sırasıyla 4,792 eV, 4,791 eV, 4,773 eV ve 4,769 eV olarak hesaplandı. Yapıya kusur eklemek, bağların kohesif kuvvetinin azalmasına neden olmuştur. Ancak, tüm kusurlu BeN_4 tek katmanları, yalın yapı ile karşılaştırılabilir E_{koh} değerlerine sahip oldukları için kararlı olarak kabul edilebilir.

Kararlılığın bir diğer göstergesi de oluşum enerjisidir. Kusurlu tek katmanların oluşum enerjisi aşağıdaki formül ile elde edilebilir:

$$E_{\text{OE}} = E_{\text{kusurlu}} + \mu_i - E_{\text{BeN}_4} \quad . \quad (4.7)$$

⁶Tutunma enerjisi (adsorption energy), bir yüzeye veya yüzeydeki bir maddeye adsorbe olan (tutunan) atomların veya moleküllerin bağlanmasını ifade eden enerjidir. Bu enerji, adsorpsiyon sürecinde yüzeyle etkileşime giren moleküllerin ya da atomların yüzeyde tutunmasını sağlamak için gereken enerji farkını temsil eder.

Tablo 4.4: BeN₄ tek katmanındaki yalın, Be atom boşluk, N atom boşluk, Be-N çift atom boşluk ve yer değiştirme kusurlarının kohesif enerji(E_{koh}), kusur oluşum enerjisi (E_{OE}), elektronik bant aralığı enerjisi (E_g), manyetik moment (μ) ve iş fonksiyonu (Φ) değeri. M, metalik özelliği , SM ise yarı metalik karakteri temsil etmektedir (Erdem ve diğ. 2024).

	Yalın	Be _{boşluk}	N _{boşluk}	Be-N _{boşluk}	Yer değiştirme
E_{koh} (eV)	4,828	4,792	4,791	4,773	4,769
E_{OE} (eV)		3,980	2,965	5,433	4,774
E_g (eV)	Dirac SM	SM	↑ 0,206 ↓ 0,197 Toplam 0,172	M	0,256
$\mu(\mu_B)$	NM	NM	0,797	NM	NM
Φ (eV)	3,58	3,65	3,69	3,63	3,35

Burada, E_{BeN_4} ve $E_{kusurlu}$, sırasıyla yalın ve kusurlu BeN₄ tek katmanlarının toplam enerjilerini temsil etmektedir. μ_i Be veya N atomu için kimyasal potansiyelini⁷, ifade etmektedir. Be ve N tek boşlukları, Be–N çift atom boşlukları ve Be $\longleftrightarrow$ N kusurları için oluşum enerjisi değerleri sırasıyla 3,980 eV, 2,965 eV, 5,433 eV ve 4,774 eV olarak hesaplandı. Değerler Tablo 4.4’de sunuldu. Burada $E_{OE} > 0$ olması, boşluk kusurların oluşumu için enerji gerektirdiğini ifade eder. Ancak, en küçük oluşum enerjisi değeri, üretim süreci sırasında oluşabilecek en olası kusur türü olan N boşluğu kusuru olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, N boşluk kusuru içeren tek katman, incelenen kusur türleri arasında en olası kusur tipi olabilirken, Be–N çift atom boşluklu kusuru en az olası olanıdır.

Bu çalışmada, tüm incelenen yapılar için temel durumları ve manyetizasyonun olup olmadığını belirlemek için hem spin-polarize hem de spin-polarize olmayan *ab-initio* hesaplamaları gerçekleştirildi. N boşluğu tarafından kusurlandırılmış BeN₄ tek katmanının 0,797 μ_B ’lik yerel manyetik moment ile manyetik karakter gösterdiği bulunmuştur.

Bu çalışmada, yalın ve kusurlu BeN₄ tek katmanlarının iş fonksiyonu

⁷Kimyasal potansiyel, sistemdeki her bileşenin ne kadar enerjetik veya kararlı olduğunu ve nasıl tepki vereceğini belirleyen temel bir parametredir.

hesaplamaları da gerçekleştirildi. İş fonksiyonu, şu şekilde tanımlanır: $\Phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}$. Burada Φ , bir elektronu Fermi seviyesinden (E_{Fermi}) vakum seviyesine çıkarmak için gereken enerjidir. E_{vacuum} , z yönünde sistemden alınan elektrostatik potansiyel enerjilerin belirlenen vakum seviyesidir. Yalın BeN₄ tek katmanının iş fonksiyonu (3,58 eV), yer değiştirme kusuru hariç, yapıya eklenen kusur türleri ile hafifçe artmaktadır. İş fonksiyonundaki artış sırası N_{boşluk} > Be_{boşluk} > Be-N_{boşluk} > yer değiştirme şeklindedir. Farklı iş fonksiyonları, farklı kusur türlerine yanıt vermektedir. İş fonksiyonu, bir yüzeyin yapısı ve kimyasal bileşimine bağlıdır. Aynı metal veya bileşiğin farklı kristalografik yüzeyleri, önemli ölçüde farklı iş fonksiyonlarına sahip olabilir. BeN₄ tek katmanında bir yer değiştirme kusurunun yaratılması, Be ve N atomları arasındaki yüklerin güçlü polarizasyonunu değiştirmektedir. İyonik Be-N bağlarından daha zayıf olan kovalent olarak bağlanmış N-N bağlarının sayısı artmaktadır. Bu nedenle, yer değiştirme kusuru olan BeN₄ tek katmanı, en düşük iş fonksiyonu değerine sahiptir. Bu durum en düşük kohesif enerjiye sahip olmasını da desteklemektedir. Ancak, boşluk kusur türleri arasında iş fonksiyonu değerlerinin farkının çok küçük olduğu dikkat çekicidir. Bu nedenle, iş fonksiyonu değişikliklerine dayanan olası bir uygulamada, kusurlu BeN₄ yapılarını birbirinden ayırt etmek zor olabilir.

Be boşluğu, BeN₄ tek katmanından bir Be atomunun çıkarılması ile oluşmaktadır. Bu kusurlu yapı, kohesif ve oluşum enerjisi bakımından enerjetik olarak kararlıdır. Yapıda belirgin bir deformasyon gözlemlenmemektedir. Bağ uzunluğunda ise ufak değişiklikler vardır. Be-N bağ uzunluğu 1,760 Å iken, N-N bağ uzunluğu 1,339 Å'den 1,323 Å'a düşmektedir. Bu yapısal değişiklikler, yapının elektronik yapısını etkilemekte ve Be_{boşluk} tek katmanı, Fermi seviyesi etrafında iletken bant ile değerlik bandı arasında küçük bir örtüşme ile manyetik olmayan yarı metalik özellik (bkz. Şekil 3, (Erdem ve diğ. 2024)) göstermektedir. Farklı gaz moleküllerinin Be_{boşluk} yapısı üzerindeki adsorpsiyonları, elektron bant yapısını önemli ölçüde değiştirmemektedir. CO ve CO₂ gibi gazlar zayıf fiziksel adsorpsiyon

ile bağlanmaktadır. H_2 adsorpsiyonu sırasında ise, N atomları yukarı-aşağı hareket etmekte ve bu durum, Fermi seviyesindeki geçiş noktalarını açarak yapıyı yarı iletken bir duruma getirmektedir. O_2 adsorpsiyonu ise yapıya $1,612 \mu_B$ 'lik bir manyetik moment kazandırmakta ve $Be_{boşluk}$ yapısının manyetik özellik göstermesine yol açmaktadır. Tutunma enerjileri ve optimizasyon parametreleri Tablo 4.5'de verilmiştir.

BeN_4 tek katmanında oluşturulan N boşluğu yapısının fiziksel ve kimyasal özellikleri ile CO, CO_2 , H_2 , H_2O ve O_2 moleküllerinin adsorpsiyon süreçleri incelendi. N boşluğu, yapıya $0,797 \mu_B$ manyetik moment kazandırırken spin-yukarı (0,206 eV) ve spin-aşağı (0,197 eV) kanalları için yarı iletken özellikler sergilemektedir. CO adsorpsiyonu, yapıya $0.093 e^-$ yük transferi gerçekleştirerek manyetik özellikleri ortadan kaldırmakta ve malzemeyi manyetik olmayan metalik bir hale dönüştürmektedir. CO_2 adsorpsiyonu malzemeye yarı iletken özellik kazandırırken, H_2 adsorpsiyonu malzemeyi manyetik metalik bir yapıya dönüştürmektedir (bkz. Şekil 4, (Erdem ve diğ. 2024)). H_2O adsorpsiyonu, N boşluğu bölgesinde ayrışırken, O_2 adsorpsiyonu kimyasal bağlanma ile yapıya $0,412 \mu_B$ değerinde manyetik moment kazandırmaktadır. Sonuç olarak, N boşluklu BeN_4 tek katmanı, özellikle CO, H_2O ve O_2 moleküllerinin yakalanmasında etkili bir malzeme olarak sensör teknolojileri ve gaz ayrıştırma uygulamaları için potansiyel bir aday olarak öne çıkmaktadır.

Be ve N boşluk ($Be-N_{boşluk}$) kusuru, ortadaki bir Be atomu ve ona bağlı bir N atomunun çıkarılmasıyla oluşturuldu ve yapının elektriksel ve manyetik özellikleri incelendi. Çift atom boşluk oluşumuyla BeN_3 kare yapısı meydana gelmiş ve yapı düzlemsel formunu korumuştur. $Be-N_{boşluk}$ tek katmanı, manyetik olmayan metalik bir özellik sergilerken, gaz moleküllerinin çoğu (H_2O hariç) fiziksel olarak adsorbe edilmiştir. H_2O molekülü, -0,531 eV tutunma enerjisi ile kimyasal olarak bağlanmıştır. Moleküller ile tek katman arasındaki büyük dikey mesafeler, zayıf adsorpsiyon enerjilerine yol açmış olup, bu durum küçük miktardaki yük transferleriyle desteklenmiştir. Bununla birlikte, O_2 adsorpsiyonu ile yapı $1,475 \mu_B$ 'lik manyetik momente sahip manyetik metalik bir karakter kazanmıştır. Elektronik bant

Tablo 4.5: Adsorpsiyon bölgesi, adsorbe edilen molekül, tutunma enerjisi (E_{TE}), yük transferi (Δq) (eksi işareti tek katmandan gaz molekülüne yük transferini gösterir), manyetik moment (μ), $\text{Be}_{\text{boşluk}}$, $\text{N}_{\text{boşluk}}$, $\text{Be-N}_{\text{boşluk}}$ ve yerdeğiştirme kusurlu BeN_4 tek tabakaları üzerindeki CO, CO_2 , H_2 , H_2O ve O_2 adsorpsiyonlarının yüzeyden dik uzaklığı ($d_{\perp}$) ve bant aralığı enerjisi (E_g). M metalik özelliği, SM ise yarı metalik karakteri temsil etmektedir. NM manyetik olmayan karakteri göstermektedir (Erdem ve diğ. 2024).

Tutunma Bölgesi	Gaz	E_{TE} (eV)	Δq (e^-)	$\mu(\mu_B)$	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)
$\text{Be}_{\text{boşluk}}$	CO	-0,157	-0,018	NM	2,592	SM
	CO_2	-0,223	-0,013	NM	2,760	SM
	H_2	-0,231	-0,005	NM	2,760	0,012
	H_2O	-0,765	-0,026	NM	2,400	0,021
	O_2	-0,116	-0,052	1,612	2,736	M
$\text{N}_{\text{boşluk}}$	CO	-1,375	0,093	NM	1,416	M
	CO_2	-0,187	-0,029	0,780	2,688	↑ 0,216 ↓ 0,166 Toplam 0,166
	H_2	-0,122	0,588	0,778	2,568	↑ M ↓ M
	H_2O	ayrışma	1,000(H) -0,935(OH)	NM	1,272 (H) 2,304 (OH)	M
	O_2	-0,855	-0,779	0,412	2,160	↑ M ↓ M
	CO	-0,144	-0,020	NM	2,544	M
	CO_2	-0,192	-0,017	NM	2,616	M
	H_2	-0,171	-0,005	NM	2,376	M
	H_2O	-0,531	-0,030	NM	2,040	M
	O_2	-0,178	-0,075	1,495	3,120	↑ M ↓ M
$\text{Be-N}_{\text{boşluk}}$	CO	-0,387	-0,033	NM	2,880	0,235
	CO_2	-0,423	-0,031	NM	3,024	0,234
	H_2	-0,355	-0,006	NM	3,000	0,242
	H_2O	-0,609	-0,036	NM	2,496	0,239
	O_2	-0,714	-0,684	1,483	2,784	↑ SM ↓ SM

yapısında, O atomlarının p orbitallerinden kaynaklanan enerji seviyeleri haricinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir (bkz. Şekil 5, (Erdem ve diğ. 2024)).

$\text{Be} \longleftrightarrow \text{N}$ kusuru, merkezi Be atomunun kendisine bağlı bir N atomuyla

pozisyon değiştirmesiyle oluşturulmuş olup, bu yapı yalın BeN₄'ün elektronik ve yapısal özelliklerini değiştirmiştir. Be $\rightleftharpoons$ N kusurlu BeN₄, 0,256 eV'lik doğrudan bant aralığına sahip yarı iletken bir yapıya dönüşmüştür. Elektronik DOS analizi, N atomlarının *p* orbitallerinin baskın olduğunu ve Be ile N atomlarının *s* durumlarının daha düşük enerji seviyelerine katkı sağladığını göstermiştir (bkz. şekil 6, (Erdem ve diğ. 2024)). Yapı, değerlendirilen tüm sistemler arasında en düşük iş fonksiyonu değerine sahiptir. Gaz adsorpsiyonunda, H₂O ve O₂ molekülleri sırasıyla -0,609 ve -0,714 eV'lik enerjilerle kimyasal olarak bağlanmış ve yüzey morfolojisini değiştirmiştir. CO, CO₂, H₂ ve H₂O moleküllerinin adsorpsiyonu, yapının manyetik olmayan yarı iletken karakterini değiştirmezken, O₂ adsorpsiyonu 1,483 μ_B 'lik manyetik moment kazandırarak yapıyı manyetik yarı metal bir hale dönüştürmüştür. Ayrıca, yer değiştirme kusurlu BeN₄ tek katmanı, yüksek adsorpsiyon enerjisi sayesinde H₂ depolaması için uygun bir adaydır. Tüm adsorpsiyon türlerinde moleküller, tek katmanlardan -0,006 e⁻ ile -0,684 e⁻ arasında yük alarak, alıcı hale gelmiş olup, N atomlarının *p* orbitalleri elektronik DOS'a büyük katkılar sağlamıştır.

Özetle, bu çalışmada BeN₄ tek katmanındaki nokta kusurlarının elektronik, manyetik ve gaz algılama özellikleri, ilk prensipler hesaplamaları kapsamında araştırıldı. Be tek atom boşluğu, N tek atom boşluğu, Be–N çift atom boşluğu, Stone–Wales ve yer değiştirme kusurları olmak üzere beş farklı nokta kusuru tek katmana dahil edildi. BeN₄ tek katmanının Stone–Wales kusurundan etkilenmediği ve yapının geometrik optimizasyondan sonra ideal kristal forma sahip oluğu görüldü. Ancak, diğer dikkate alınan kusurlar, BeN₄ tek katmanının elektronik ve manyetik özelliklerini değiştirmektedir. N tek atom boşluğu ve Be $\rightleftharpoons$ N kusurları, tek katmanın manyetik ve manyetik olmayan yarı iletken yapılara dönüşmesini sağlayarak, Dirac yarı metalik özelliğini etkilemektedir. Be tek atom boşluğu yapıda oluşturulduktan sonra, Fermi seviyesindeki Dirac konisi kaybolmakta ve Be_{boşluk} tek katmanı yarı metalik bir karakter göstermektedir. Be–N çift atom boşluğu ise yapıyı metalik hale getirmektedir. Ayrıca, CO, CO₂, H₂, H₂O ve O₂ gibi havada sıkça

karşılaşılan gazlar, yalın ve kusurlu berilyonitren yapıların gaz algılama özelliklerinin araştırılması için BeN_4 tek katmanına yerleştirildi. Gazların tutunma enerjilerinin nokta kusurları nedeniyle değiştiği gözlemlendi. Özellikle, H_2O tüm kusurlu koşullarda kimyasal bağlanmayla bağlanmış ve N tek atom boşluğu bölgesinde OH ve H olarak ayrılmıştır. Diğer yandan, N tek atom boşluğu yapısı, CO moleküllerini yakalamak için güçlü bir adaydır. $\text{Be}_{\text{boşluk}}$ ve $\text{Be} \rightleftharpoons \text{N}$ kusurlu yapılar, sırasıyla -0,231 eV ve -0,355 eV tutunma enerjisi değerleriyle H_2 depolama uygulamaları için uygun tek katmanlar olabilir. Hesaplanan tutunma enerjileri, yalın ve kusurlu tek katmanların oksidasyona yatkın olduğunu göstermektedir. Bu yeni malzemeyi anlamak ve teknolojik uygulamalarını keşfetmek için hem teorik hem de deneysel olarak daha fazla araştırma gerekmektedir.

5. LİTYUM TABANLI BATARYALAR

5.1 Karbon Tabanlı İki Boyutlu Allotroplar İçin Li-iyon Bataryalarda Anot Malzemesinin Geliştirilmesi

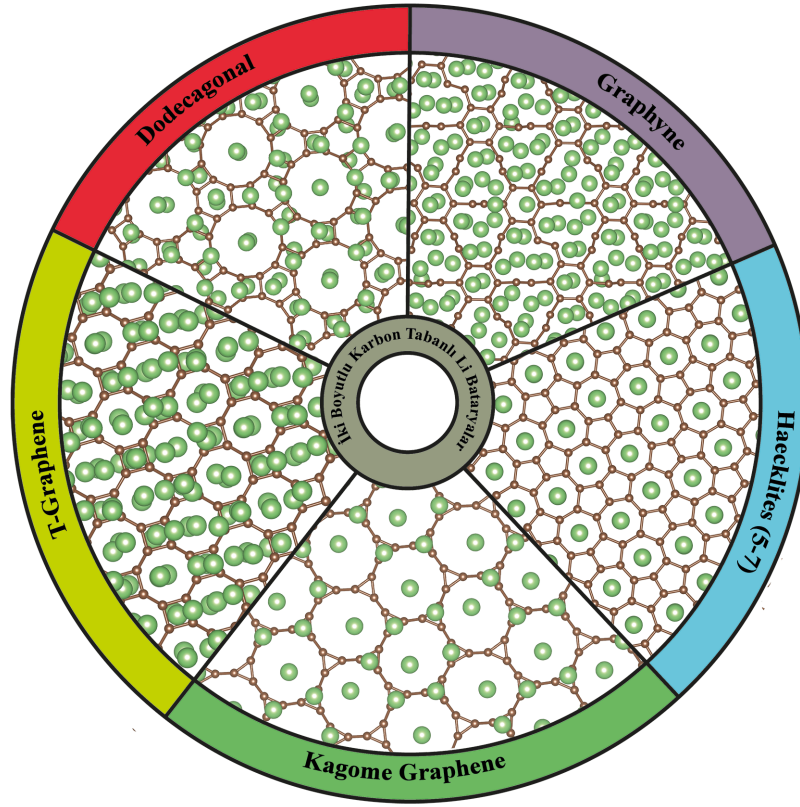
Son yıllarda enerji ihtiyacındaki artış, enerji depolama alanında kullanılan malzemelerin sentezini ve teorik olarak incelenmesini ön plana çıkarmıştır. Özellikle karbon temelli yapılar, enerji depolama malzemeleri olarak büyük ilgi görmektedir (Hayner ve diğ. 2012). Karbon malzemelerinin sanayi uygulamalarından biri olan lityum-iyon pillerinde, karbonlar anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, sp^2 -hibrit karbon bağlarından oluşan tabakalı grafit yapısı, yaygın olarak kullanılan bir anot malzemesidir. Li iyonları, iki grafen tabakası arasında depolandığında LiC_6 olduğu ve 372 mAh/g'lık enerji yoğunluğu kapasitesine ulaştığı bulunmuştur (Liu ve diğ. 2009b). Li-Li etkileşiminden kaynaklanan itici kuvvet nedeniyle Li atomları 4 Å'den daha büyük bir mesafede karbon altıgenlerin üzerine adsorbe olduğu bildirilmiştir (Yang ve diğ. 2001). Bununla birlikte, daha yüksek kapasite sağlayabilecek birçok karbon allotropu bulunmaktadır. Örneğin; grafen, Graphyne (Baughman ve diğ. 1987), Graphdiyne (Baughman ve diğ. 1987), Kagome grafen (Chen ve diğ. 2018), Porus grafen (Jiang ve diğ. 2009), Fullerene (Kroto 1992) ve karbon nanotüpler (Iijima 1991) gibi karbon allotroplar bu kapsamda öne çıkmaktadır. Grafenin sentezinden sonra, Graphyne, Graphdiyne, azot katkılı Porus grafen ve Nitrojen katkılı Kagome grafen gibi çeşitli karbon allotropları da sentezlenmiş olup, literature kazandırılmıştır (Zhu ve diğ. 2010; Pawlak ve diğ. 2020; Pawlak ve diğ. 2021). Bu da teorik olarak kararlı olan yapıların deneysel çalışan araştırmacılar tarafından sentezlenebilme ihtimalini göstermektedir.

Grafen, grafit ve karbon nanotüpler gibi sp^2 hibridizasyonu ile bağlanmış karbon atomlarına sahip olup, altı karbonlu altıgen yapısı Li atomları ile etkileşerek LiC_6 bileşiğini oluşturmaktadır. Daha yüksek depolama kapasitesine ulaşmak için $sp + sp^2$ hibrit allotropları umut vaat etmektedir. Bu doğrultuda, altı karbonlu

altıgen benzen halkalarının asetilenik ($-C\equiv C-$) zincirleri ile bağlandığı yeni karbon yapıları tasarlanmaktadır. sp ve sp^2 hibrit yapıların kararlılığına yönelik teorik tahminleri desteklemek amacıyla monomerik ve oligomerik bileşikler sentezlenmiştir (Kehoe ve diğ. 2000; Haley 2008). Asetilenik bağlar ($-C\equiv C-$) kullanarak 12 karbonlu altıgen yapılarla oluşturulan Graphyne, alan başına daha düşük atom yoğunluğuna sahiptir ve daha yüksek Li depolama kapasitesi (LiC_4) ile mükemmel elektron hareketliliği sağlamaktadır (Zhang ve diğ. 2011). Diasetilenik ($-C\equiv C-$)₂ bağları eklenerek, grafen'den daha kararlı olan başka bir $sp + sp^2$ hibrit karbon allotropu olan Graphdiyne, Haley ve arkadaşları (2008) tarafından ilk kez 2008 yılında sentezlendi. Li ve arkadaşları ise (2010) Graphdiyne filmlerini ve boru şekilli nano kümeleri başarıyla sentezlemiştir. Graphdiyne'nin elektronik yapısı, *ab-initio* hesaplamalarına göre mükemmel iletkenlik sunmaktadır (Long ve diğ. 2009; Luo ve diğ. 2011). Ayrıca, Graphyne ve Graphdiyne, lityumun hidrojen depolaması açısından da umut verici sonuçlar göstermiştir; hidrojen moleküllerinin lityuma tutunma enerjileri 0,15 ile 0,27 eV arasında değişmektedir (Srinivasu ve Ghosh 2012). Zhang ve arkadaşları (2018), Graphyne yapılarına voltaj uygulayarak teorik lityum depolama kapasitesini % 12 voltaj ile 2233 mAh/g enerji yoğunluğuna kadar artırmayı başarmıştır. Teorik hesaplamalar, küçük ve büyük boşlukları olan karbon tek tabakaların birden fazla lityum atomu barındırabileceğini ve depolama potansiyelini artırabileceğini göstermektedir.

5.1.1 Çalışmanın Amacı

Li atomları ile karbon tek tabakaları arasındaki etkileşimlerin atomik düzeyde derinlemesine anlaşılması, uygun anot malzemelerinin tasarımında kritik bir rol oynamaktadır. DFT gibi hesaplama yöntemlerindeki gelişmeler, Li atomları ile karbon tek tabakaları (Dodecagonal, Graphyne, GY-5, Haeklites (5-7), Kagome grafen, Porus grafen, T-grafen) arasındaki etkileşimleri öngörerek, bu malzemelerin maksimum lityum depolama kapasitesine ışık tutmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı Şekil 5.1'de yapısal görüntüleri verilen Li katkılı karbon katmanlarının yapısal, elektronik ve yük

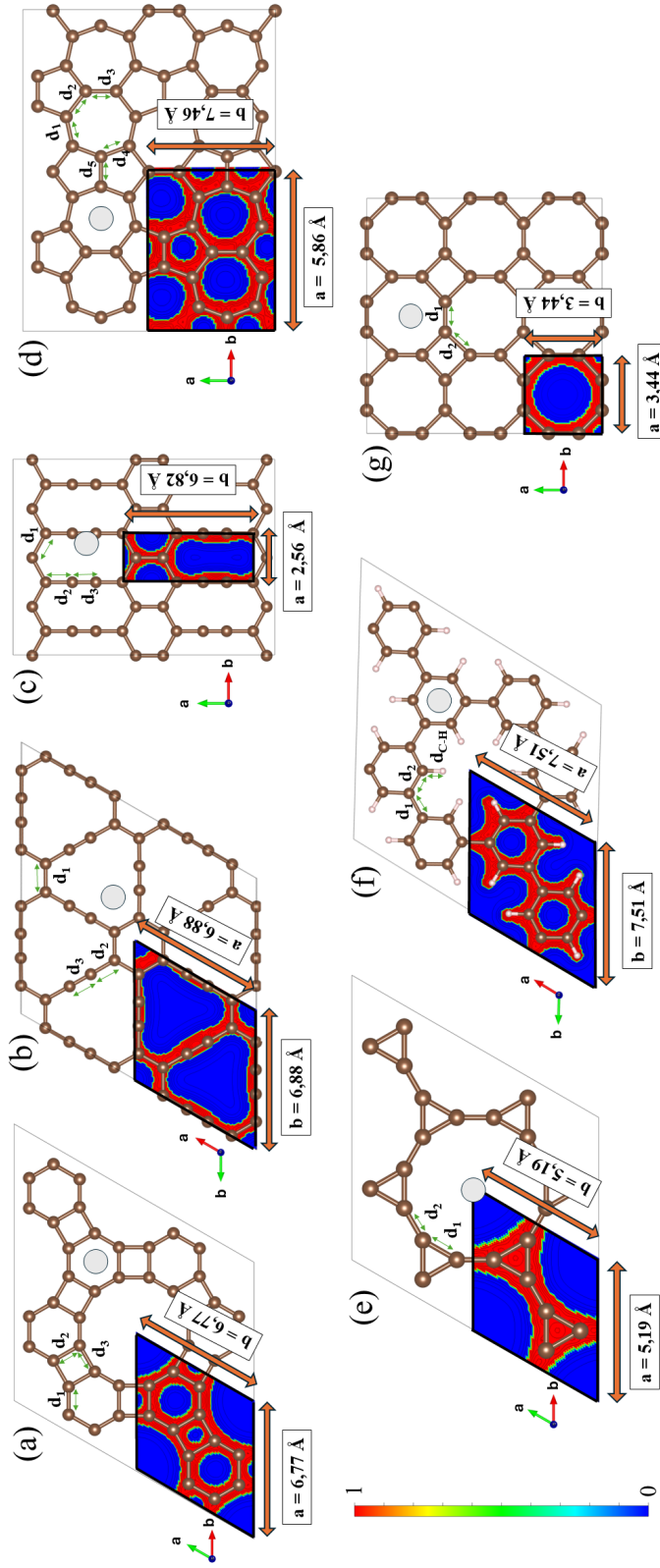


Şekil 5.1: Li katkılı iki boyutlu karbon tek katmanlarının yapısının şematik görüntüsü. Li bataryada kullanılabilecek olan karbon yapıları ve üzerine katkılı Li atomları

depolama özelliklerinin DFT yöntemi ile belirlenmesidir.

5.1.2 Bulgular

Karbon bazlı çeşitli 2D yapılar üzerinde karşılaştırmalı bir analiz gerçekleştirmek amacıyla, Dodecagonal, Graphyne, GY-5, Haecklites (5-7), Kagome grafen, Porus grafen ve T-grafen yapıları detaylı bir şekilde incelendi. Şekil 5.2’de denge durumundaki karbon süper hücrelerin (Kapalı parantez içindeki ifadeler süper hücre boyutunu göstermektedir.) üstten görünümeleri sunuldu: Dodecagonal $[2 \times 2 \times 1]$, Graphyne $[2 \times 2 \times 1]$, GY-5 $[4 \times 2 \times 1]$, Haecklites (5-7) $[2 \times 2 \times 1]$, Kagome grafen $[2 \times 2 \times 1]$, Porus grafen $[2 \times 2 \times 1]$ ve T-grafen $[3 \times 3 \times 1]$ (Bu yapıların birim



Şekil 5.2: Denge durumundaki çeşitli süper hücrelerin üstten görünüm temsilleri: (a) Dodecagonal $[2 \times 2 \times 1]$, (b) Graphyne $[2 \times 2 \times 1]$, (c) GY-5 $[4 \times 2 \times 1]$, (d) Haecklites $(5-7)$ $[2 \times 2 \times 1]$, (e) Kagome grafen $[2 \times 2 \times 1]$, (f) Porus grafen $[2 \times 2 \times 1]$ ve (g) T-grafen $[3 \times 3 \times 1]$. Şekiller, karbon yapıların birim hücrelerinin yanı sıra $(0\ 0\ 1/2)$ düzlemindeki ELF konturlarını göstermektedir. Karbon tek tabakanın örgü sabitleri (a / b) ve bağ uzunlukları (d_x , $x=1,2,3,4,5$ ve C-H) çift yönlü oklarla işaretlendi. Açık gri dairesel şekil, karbon yapılar üzerindeki Li atomlarının adsorpsiyon bölgesini göstermektedir.

hücrelerinin atomik koordinatları, Ek A'da verildi). Şekiller, karbon yapıların birim hücrelerinin yanı sıra (0 0 1/2) düzlemindeki ELF konturlarını göstermektedir. Karbon tek tabakanın örgü sabitleri (a/b) ve bağ uzunlukları (d_x), çift yönlü oklarla işaretlendi. Açık gri dairesel şekil, karbon yapılar üzerindeki Li atomları için seçili adsorpsiyon bölgelerini göstermektedir. Denge durumundaki yapılara ait örgü sabitleri: Dodecagonal için $a = 6,77 \text{ Å}$, Graphyne için $a = 6,88 \text{ Å}$, GY-5 için $a = 2,56 \text{ Å}$ ve $b = 6,82 \text{ Å}$, Haecklites (5-7) için $a = 5,86 \text{ Å}$ ve $b = 7,46 \text{ Å}$, Kagome grafen için $a = 5,19 \text{ Å}$, Porus grafen için $a = 7,51 \text{ Å}$ ve T-grafen için $a = 3,44 \text{ Å}$ olarak hesaplandı. Karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları, Tablo 5.1'de gösterildiği gibi, farklı yapılarda değişiklik göstermektedir. Dodecagonal yapısında, bağ uzunlukları sırasıyla $d_1=1,366 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları), $d_2=1,473 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) ve $d_3=1,479 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) olarak hesaplandı. Graphyne yapısında ise bağ uzunlukları $d_1=1,426 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları), $d_2=1,407 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) ve $d_3=1,222 \text{ Å}$ ($C_{sp}-C_{sp}$ bağları) olarak belirlendi. GY-5 yapısında, $d_1=1,455 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları), $d_2=1,387 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) ve $d_3=1,221 \text{ Å}$ ($C_{sp}-C_{sp}$ bağları) şeklinde hesaplandı. Haecklites (5-7) yapısında ise bağ uzunlukları $d_1=1,396 \text{ Å}$, $d_2=1,489 \text{ Å}$, $d_3=1,415 \text{ Å}$, $d_4=1,405 \text{ Å}$ ve $d_5=1,389 \text{ Å}$ (hepsi $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) olarak tespit edildi. Kagome grafen'de bağ uzunlukları $d_1=1,424 \text{ Å}$ ve $d_2=1,355 \text{ Å}$ (her ikisi de $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) olarak bulundu. Porus grafen'de ise bağ uzunlukları $d_1=1,494 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları), $d_2=1,404 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) ve $d_{C-H}=1,09 \text{ Å}$ ($C_{sp^2}-H_s$ bağları) olarak elde edildi. T-grafen yapısında bağ uzunlukları $d_1=1,369 \text{ Å}$ ve $d_2=1,467 \text{ Å}$ (her ikisi de $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bağları) bulundu. Karbon tek katmanların kararlılıkları E_{koh} kohesif enerjisi ve E_{OE} oluşum enerjisi kullanılarak değerlendirildi:

$$E_{koh} = \frac{E_{C_n} - nE_C}{n} \quad (5.1)$$

ve

$$E_{OE} = E_{C_n} - n\mu_C \quad . \quad (5.2)$$

Tablo 5.1: Karbon tek katmanlarının örgü sabitleri (a/b), kohesif enerjileri (E_{koh}), oluşum enerjileri (E_{OE}), elektronik bant aralıkları (E_{gap}) ve bağ uzunlukları (d_{C-C}).

Yapılar	a / b (Å)	E_{koh} (eV)	E_{OE} (eV)	E_g (eV)	d_{C-C} (Å)
Dodecagonal	6,77	-7,384	0,683	0,032	1,366 (d_1)
					1,473 (d_2)
					1,479 (d_3)
Graphyne	6,88	-8,629	0,688	0,456	1,426 (d_1)
					1,407 (d_2)
					1,222 (d_3)
GY-5	2,56/6,82	-7,480	0,586	M	1,455 (d_1)
					1,387 (d_2)
					1,221 (d_3)
Haecklites(5-7)	5,86/7,46	-8,635	-0,570	M	1,396 (d_1)
					1,489 (d_2)
					1,415 (d_3)
					1,405 (d_4)
					1,389 (d_5)
Kagome grafen	5,19	-7,809	0,257	M	1,424 (d_1)
					1,355 (d_2)
Porus grafen	7,51	-6,063	-0,686	2,393	1,494 (d_1)
					1,404 (d_2)
					1,090 (d_{C-H})
T-grafen	3,44	-7,515	0,550	M	1,369 (d_1)
					1,467 (d_2)

Burada, sırasıyla n C atomlarının sayısını, E_C izole spin-polarize C atomunun enerjisini ve μ_C bulk fazda her bir C atomunun kimyasal potansiyelini ifade eder. Söz konusu karbon bazlı 2D yapıların kohesif enerjileri: Dodecagonal için -7,384 eV, Graphyne için -8,629 eV, GY-5 için -7,480 eV, Haecklites (5-7) için -8,635 eV, Kagome grafen için -7,809 eV, Porus grafen için -6,063 eV ve T-grafen için -7,515 eV olarak hesaplandı. Tüm yapıların kohesif enerjilerinin negatif olması yapıların termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Atomlar arasındaki bağlar oldukça güçlüdür ve bu da yapıların dış etkenlere karşı dirençli olduğunu ifade eder. Dodecagonal, Graphyne, GY-5, Haecklites (5-7), Kagome grafen, Porus grafen ve T-grafen yapılarının oluşum enerjileri sırasıyla 0,683 eV, 0,688 eV, 0,586 eV, -0,570 eV, 0,257 eV, -0,689 eV ve 0,550 eV olarak hesaplandı.

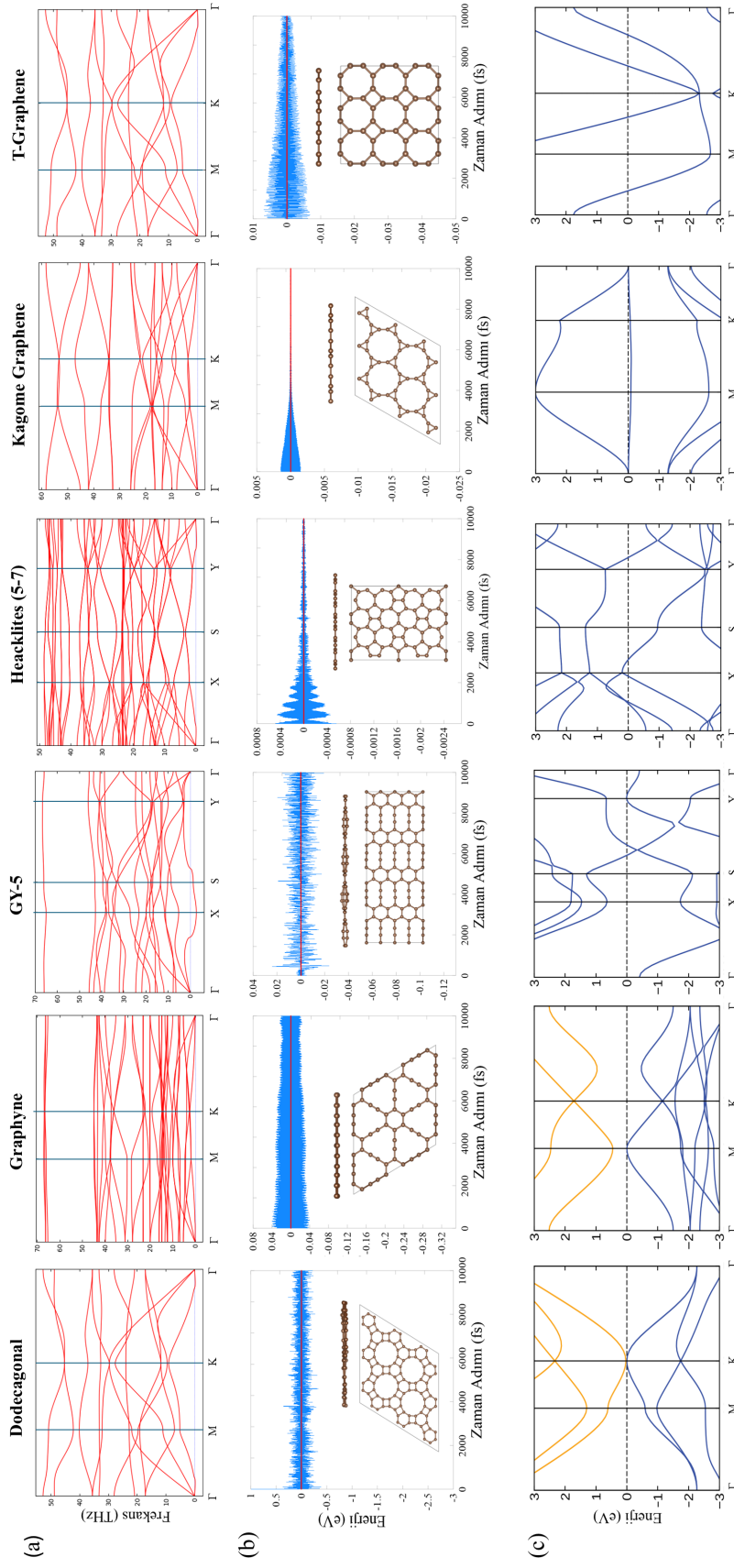
Bu yapıların dinamik olarak kararlı olup olmadığını incelemek amacıyla fonon

dispersiyon eğrileri hesaplandı. Şekil 5.3 (a)'da gösterildiği gibi, GY-5 yapısı haricinde tüm yapıların Brillouin bölgesi boyunca imajiner frekanslarının olmaması, yapıların dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. GY-5 yapısında ise tek bir akustik mod için sıfıra yakın küçük imajiner frekansların bulunduğu görülmektedir. Bu da yapının dışardan bir etki gördüğünde farklı bir simetriye bürünme ihtimalini göstermektedir.

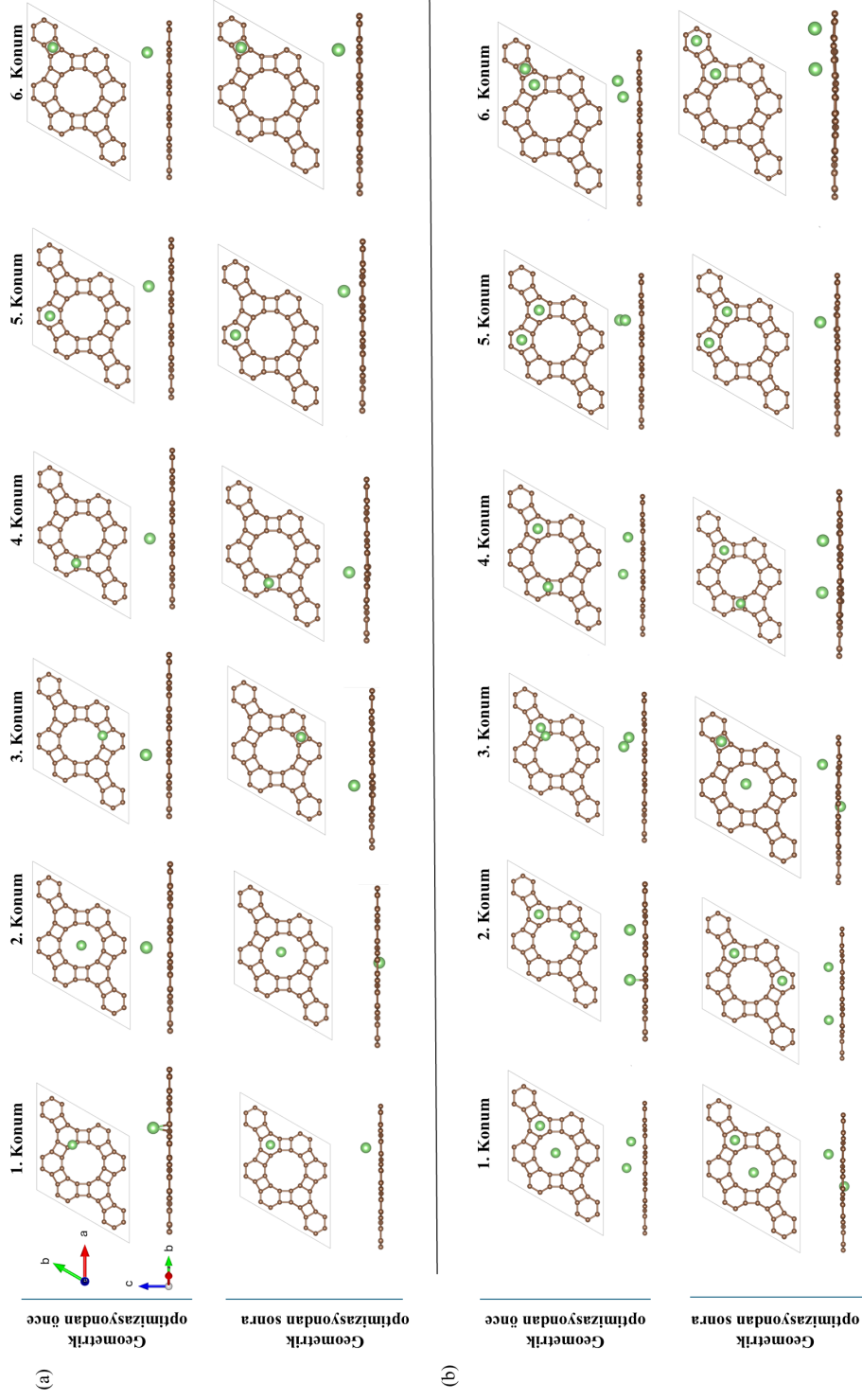
Fonon dispersiyon eğrileri dışında, tüm yapılar için 600 K'de AIMD simülasyonları gerçekleştirildi ve yapıların ısısal olarak kararlılıkları tespit edildi. Şekil 5.3 (b)'de görüldüğü gibi, 10 ps süren AIMD simülasyonları boyunca yapıların toplam enerjisinin ortalama bir enerji etrafında salındığı gözlemlenmiştir. Son olarak, kararlılıkları teorik olarak kanıtlanan yapılara ait elektronik bant grafikleri elde edildi. Şekil 5.3 (c), Dodecagonal ve Graphyne yapıların yarı iletken özellikler sergilediğini, diğer karbon yapıların ise metalik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Standart PBE hesaplamaları, Dodecagonal super hücresinin **K** yüksek simetri noktasında 32 meV değerinde doğrudan bir bant aralığına, Graphyne süper hücresinin ise **M** yüksek simetri noktasında 0,456 eV değerinde doğrudan bir bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen örgü sabitleri, kohesif enerji ve elektronik bant aralığı değerleri, fonon bant yapıları ve ısısal kararlılıklar literatürle uyum içindedir (Song ve diğ. 2013b; Cui ve diğ. 2022; Kang ve diğ. 2011; Xu ve diğ. 2012; Liu ve diğ. 2012; Srinivasu ve Ghosh 2012; Jiang ve diğ. 2016; Majidi 2017).

5.1.2.1 Li@Dodecagonal

Dodecagonal karbon yapısı, sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşmakta olup onikigen, altıgen ve dörtgen boşluklardan meydana gelir. Dodecagonal, **K** yüksek simetri noktasında 32 meV değerinde doğrudan bant aralığına sahip olan bir yarı iletken malzemedir. Valans bant maksimum (VBM) değeri -3,693 eV, iletim bandı minimum (CBM) değeri -3,661 eV olarak hesaplandı. İlk olarak, Şekil 5.4(a)'da gösterildiği gibi tek Li atomu bu yapıdaki, büyük ve altıgen boşluk arasındaki bağ üzerine (1. konum), büyük boşluğun ortasına (2. konum), bir karbon atomunun üzerine



Şekil 5.3: Dodecagonal, Graphyne, GY-5, Heacklites (5-7), Kagome grafen ve T-grafen tek tabakaları için fonon dağılım eğrisi. (b) 600 K'de MD simülasyonlarından elde edilen zaman zaman adımına göre enerji değişimi. Karbon tek katmanların anlık süper hücresinin yandan görünümü ekte gösterilmiştir. (c) Standart PBE yöntemi kullanılarak hesaplanan karbon tek katmanlarının elektronik bant yapısı.



Şekil 5.4: (a) Li@Dodecagonal ve (b) 2(Li)@Dodecagonal yapıların farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

(3. konum), altıgen karbon halkası ile dörtgen karbon yapısı arasındaki bağ üzerine (4. konum), altıgen boşluğun üzerine (5. konum) ve dörtgen boşluğun üzerine (6. konum) yerleştirildi. Li atomunun geometrik optimizasyon sonrasında, 1. konumda altıgen boşluğa, 2. konumda büyük boşluğa ve 3. konumda dörtgen boşluğa yerleştiği, 4., 5. ve 6. konumlarda ise geometrik optimizasyon öncesi yerleştirildikleri konuma göre herhangi bir değişiklik olmadığı görüldü. Toplam sistem enerjileri karşılaştırıldığında, optimizasyon sonrası Li atomunun altıgen boşluk üzerinde olduğu durum en düşük enerjiye sahiptir. Bu durum, Li atomunun altıgen boşluk üzerinde daha yüksek tutunma enerjisine sahip olduğunu göstermektedir. Karbon yapılarına Li atomlarının tutunması için gereken enerji miktarı aşağıda verilen denklem ile hesaplandı:

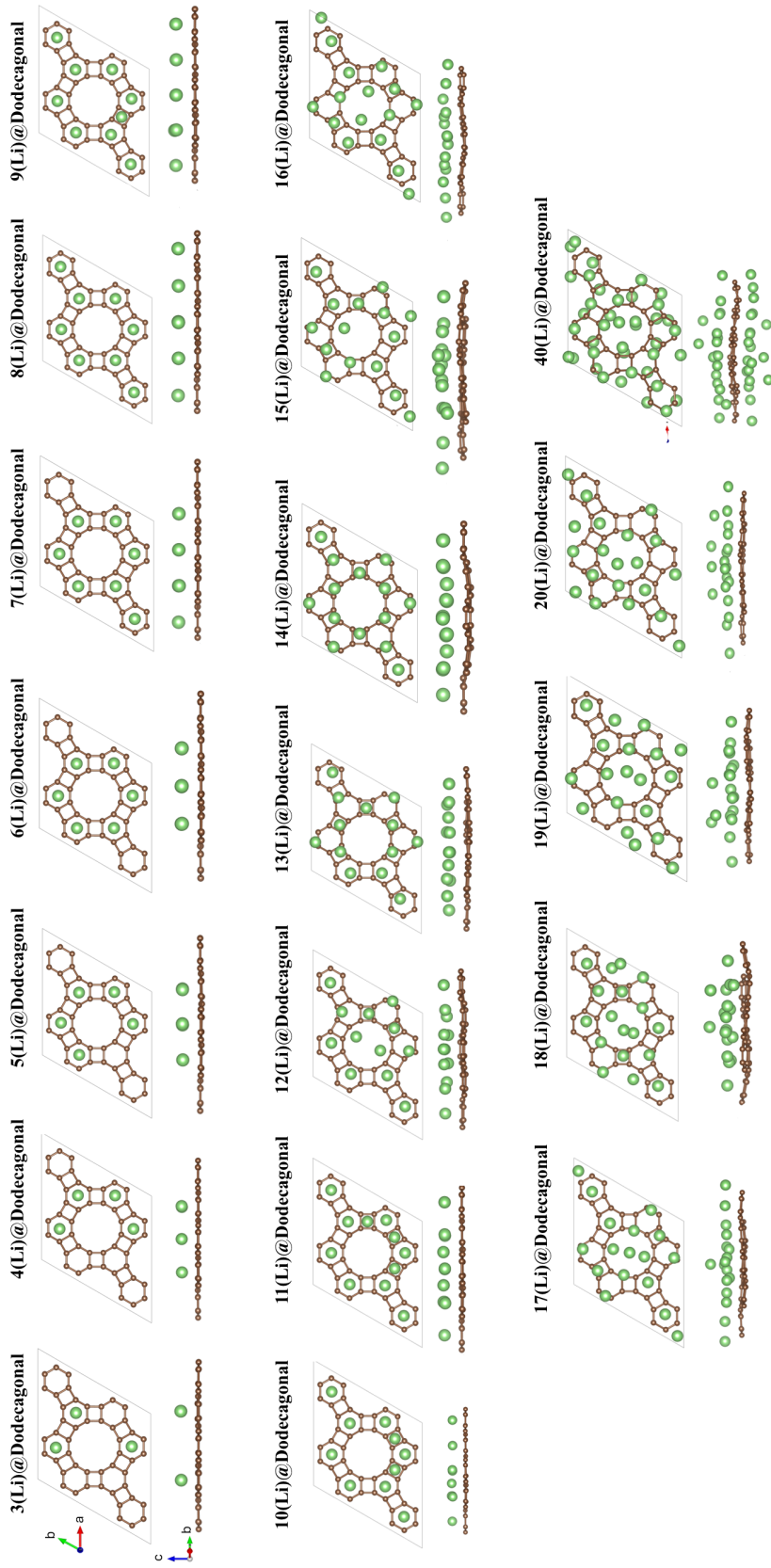
$$E_{TE} = E_{\text{tek katman} + \text{Li}} - E_{\text{tek katman}} - E_{Li} \quad . \quad (5.3)$$

Burada, $E_{\text{tek katman} + \text{Li}}$ adsorbe edilmiş sistemin toplam enerjisini, $E_{\text{tek katman}}$ karbon bazlı tek katmanların enerjisini ve E_{Li} izole Li atomlarının enerjisini temsil etmektedir. Daha sonra Şekil 5.4 (b)'de gösterildiği gibi iki tane Li atomu farklı kombinasyonlarla karbon tabakası üzerine yerleştirildi. Bu sistemler arasında, Li atomlarının atom başına en yüksek negatif tutunma enerjisine sahip olduğu pozisyon 2. konumdur.

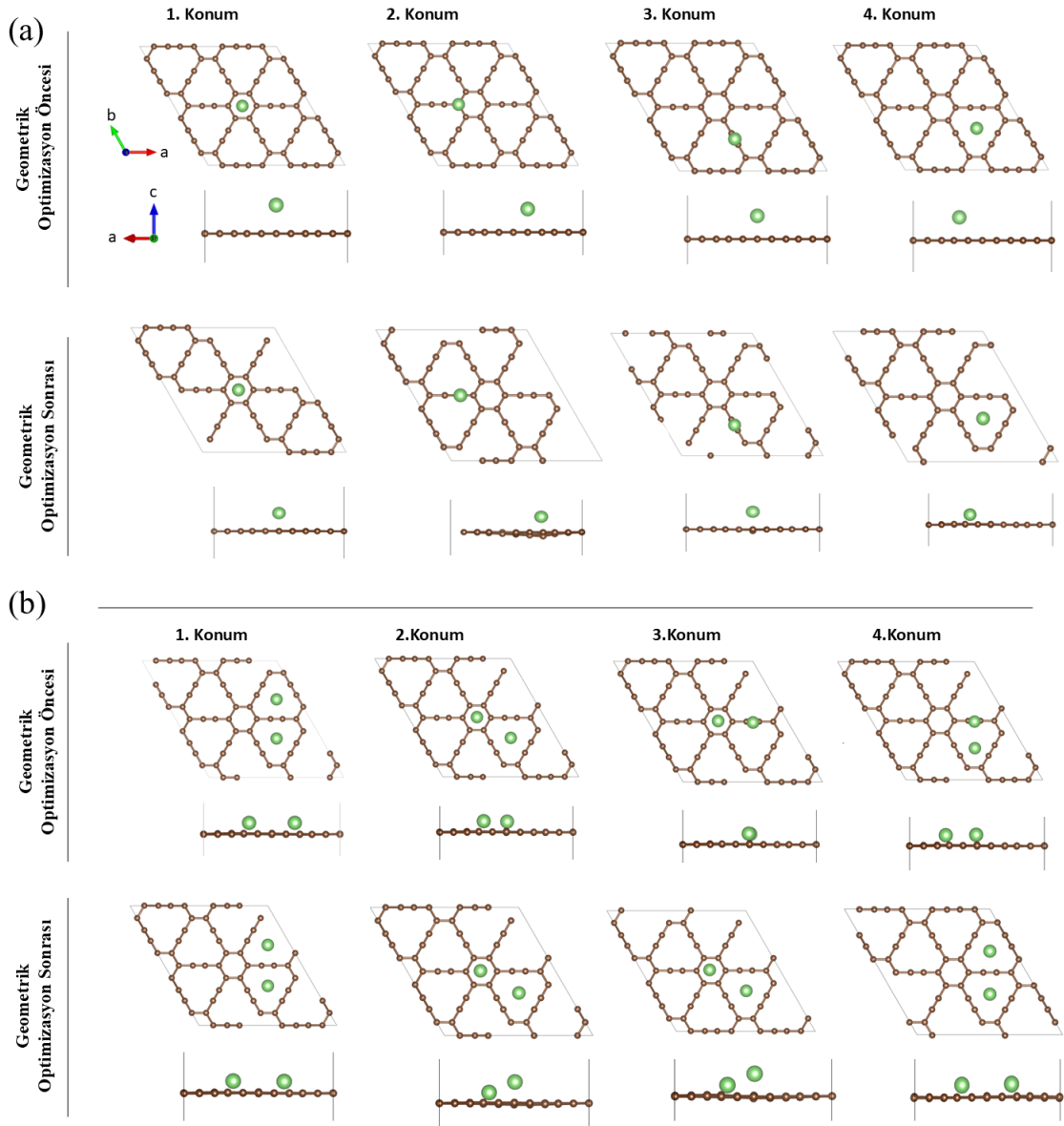
Şekil 5.5'te, karbon tabakasına katkılanmış farklı sayıdaki Li atomlarının geometrik optimizasyon sonrasındaki görünüşleri gösterilmektedir. $[2 \times 2 \times 1]$ süper hücrelik Dodecagonal yapısı, maksimum 40 Li atomu depolayarak stokiyometrik olarak Li_5C_6 kompozitini oluşturmaktadır. Bu da Dodecagonal karbon tabakasının teorik olarak yüksek bir kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir.

5.1.2.2 Li@Graphyne

Grafen karbon tabakasından türetilen tek katmanlı Grapyne, Li bataryalar için kullanılacak olan diğer bir karbon allotropudur. Şekil 5.6 (a)'da görüldüğü gibi, bir tane Li atomu karbon tabaka üzerindeki en kararlı pozisyonunun bulunması için



Şekil 5.5: Dodecagonal iki boyutlu karbon yapısında Li depolanması.



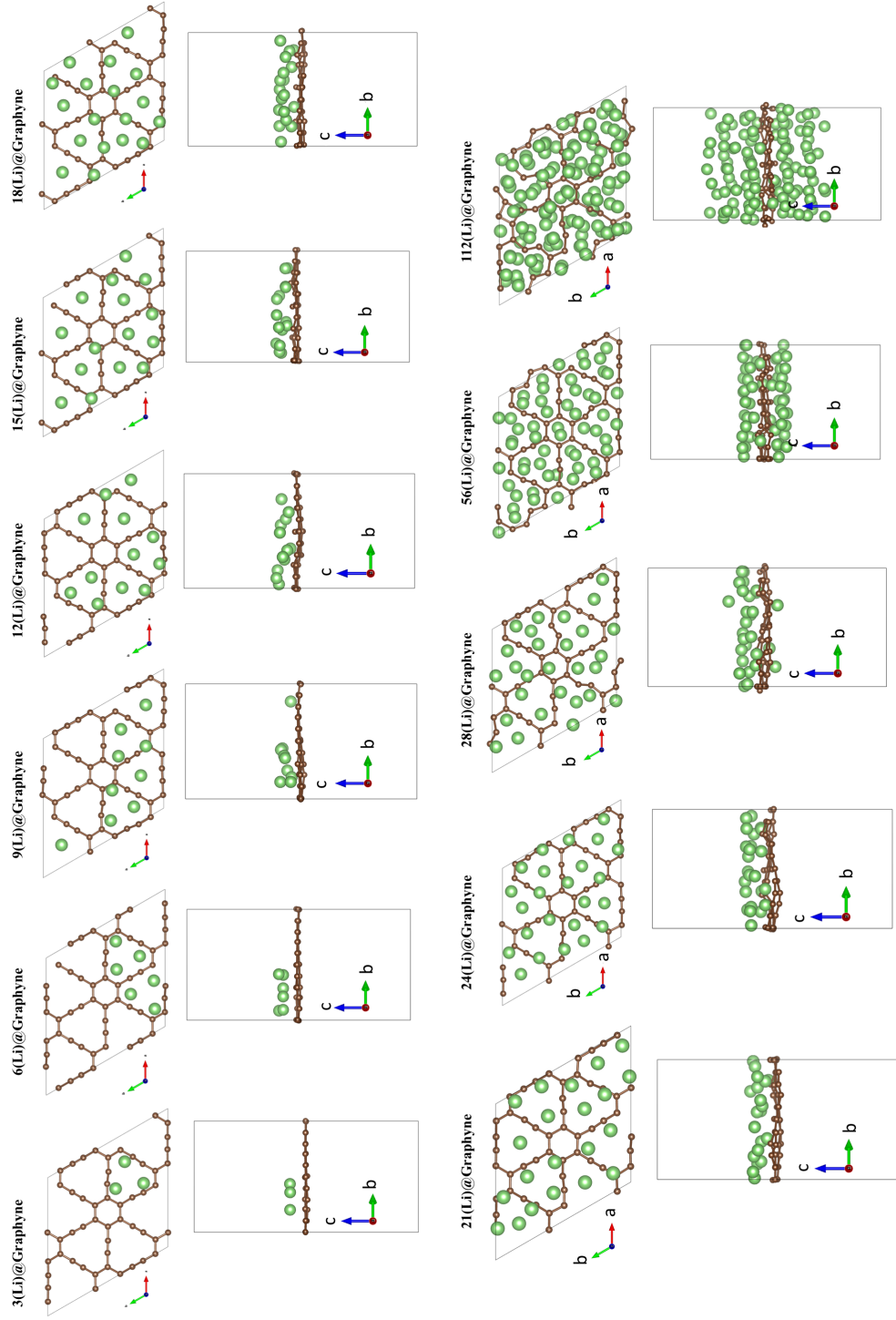
Şekil 5.6: (a) Li@Graphyne ve (b) 2(Li)@Graphyne yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

farklı bölgelere karbon tabakadan yaklaşık 2 Å yukarıya yerleştirildi. İlk olarak, altıgen karbon halkasının oluşturduğu boşluğun üzerine (1. konum), altıgen karbon halkasındaki bir karbon atomunun üzerine (2. konum), *sp-sp* hibritleşmesi yapan karbon atomlarının arasındaki bağın üzerine (3. konum), üçgenimsi boşluğun üzerine (4. konum) gelecek şekilde yerleştirildi ve geometrik optimizasyon hesaplamaları yapılarak toplam enerjileri hesaplandı. Li atomunun Graphyne tek tabakası üzerindeki

en kararlı olduğu pozisyon, üçgenimsi boşluğun üzeri olarak belirlendi. Şekil 5.6 (b)'de iki Li atomu için Graphyne tek tabakası üzerinde belirlenen farklı konfigürasyonların geometrik optimizasyon öncesi ve sonrası üstten ve yandan görünüşleri verilmiştir.

Bir tane Li atomunun en kararlı olduğu pozisyon (üçgenimsi boşluk) belirlendikten sonra ikinci Li atomu, Şekil 5.6 (b)'de gösterildiği üzere birinci Li atomunun çevresindeki farklı konumlara yerleştirildi. İlk olarak, üçgenimsi büyük boşluğun üzerine (1. konum), altıgen boşluğun üzerine (2. konum), *sp-sp* hibritleşmesi yapan karbon atomlarının arasındaki bağıın üzerine (4. konum) yerleştirildi. Son olarak, bir Li atomu altıgen boşluğa yerleştirilip, diğer Li atomu asetilenik karbon zinciri üzerine (3. konum) yerleştirildi. Yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında, 1. ve 2. konumların pozisyonunda herhangi bir değişiklik olmadığı, 3. konumda, nümerik optimizasyon sonrasında asetilenik karbon zinciri üzerindeki Li atomunun, üçgenimsi boşluğun üzerine yerleştiği ve 4. konuma bakıldığında ise, asetilenik karbon zinciri üzerindeki Li atomunun üçgenimsi boşluğa yerleştiği tespit edildi. Optimizasyon sonrasında yapıların toplam enerji değerleri kıyaslandığında en düşük enerjiye sahip olan yapının 1. konumdaki yapı olduğu belirlendi.

Graphyne yapısı üzerindeki Li atomlarının sayısı kademeli olarak artırılarak geometrik optimizasyon hesaplamalarına devam edildi. Bu hesaplamalarda Şekil 5.7'de gösterilen üçgenimsi boşluklar üzerine üçer adet Li atomu yerleştirdi, $Li_x@Graphyne$ sistemlerinin nümerik optimizasyon sonrasındaki durumları Şekil 5.7'de gösterilmektedir. Yapılan hesaplamalar Graphyne yapısının tek yüzeyinin en fazla 28 Li atomu depolayabildiği, iki yüzeyinin ise toplam 56 tane Li atomu depolayabildiği bulundu. Daha sonra Graphyne tabakasının üzerindeki ve altındaki Li atomları üzerine 56 Li atomu daha katkıldı. Böylece $2 \times 2 \times 1$ 'lik süper hücreye sahip Graphyne tabakasının 112 tane Li atomu depolayarak, stokiyometrik olarak Li_7C_3 yapısını oluşturmaktadır.

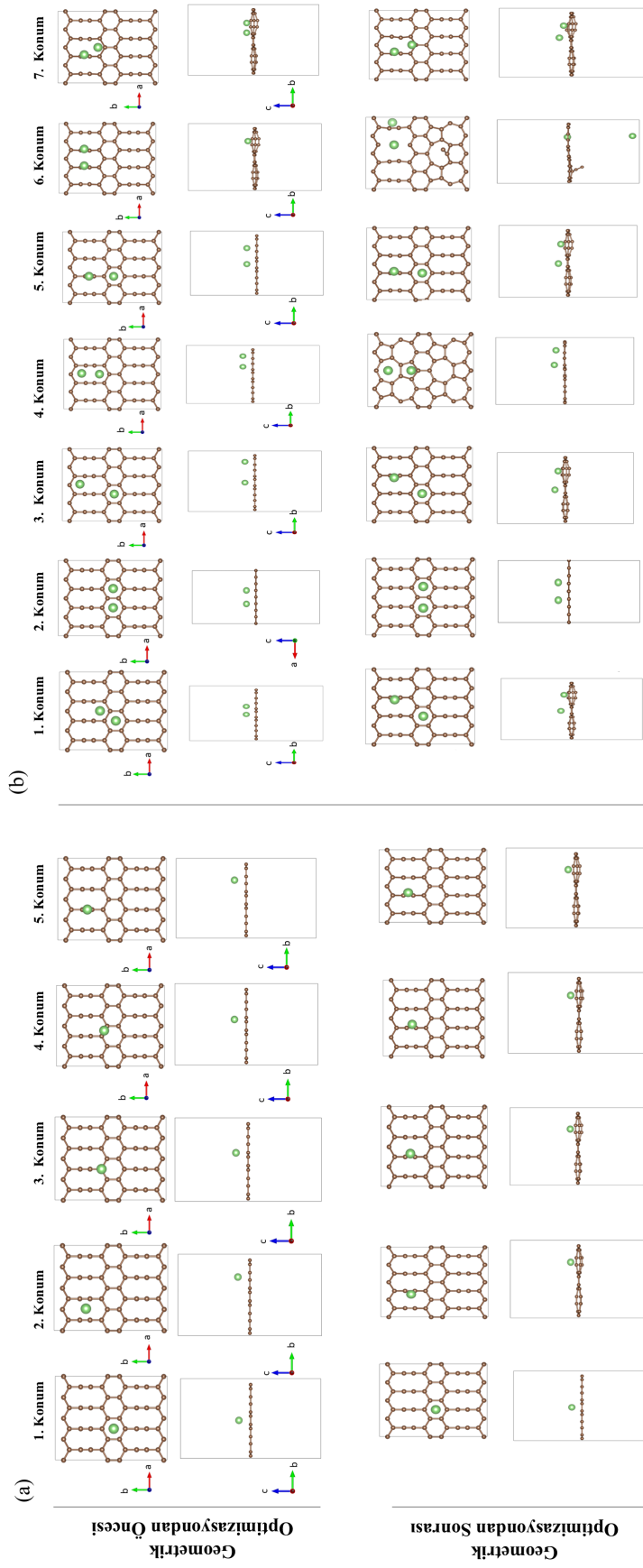


Şekil 5.7: Graphyne iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.

5.1.2.3 Li@GY-5

Bu tez çalışmasında kullanılan bir diğer karbon allotropu olan GY-5 karbon tabakası geometrik optimizasyonla denge durumuna getirildikten sonra, ilk olarak bu yapının üzerine farklı konumlara Li atomları yerleştirildi. Şekil 5.8 (a)'da gösterildiği üzere, Li atomu, düzgün altıgen boşluğu üzerine (1. konum), büyük boşluğun üzerine (2. konum), altıgen karbon halkasındaki bir karbon atomunun üzerine (3. konum), altıgen karbon halkasındaki iki karbon atomu arasındaki bağın üzerine (4. konum) ve iki altıgen arasındaki asetilenik karbon zincirinin üzerine (5. konum) gelecek şekilde yaklaşık 2 Å yüksekliğine konumlandırıldı ve yapılar ayrı ayrı optimize edildi. Geometrik optimizasyon sonucunda, Li atomunun Şekil 5.8 (a)'da gösterilen 3. konumda daha kararlı olduğu bulundu. Li atomlarının altıgen karbon halkası dışında diğer konumlarda *sp* hibritleşmesi yapan asetilenik karbon zincirine gittiği görülmektedir. Buradan, Li atomunun *sp* hibritleşmesi yapan karbonların π bağı¹ ile bağlandığı anlaşılmaktadır. Bunun yanında, Şekil 5.8 (a)'da görüldüğü üzere, yapıların geometrik optimizasyon sonrasında Li atomunun asetilenik zincirle etkileşiminde 0,616 Å'luk bir dalgalanma oluşmaktadır. Şekil 5.8 (b)'de Li atomlarının GY-5 tabakası ile ikili kombinasyonları görülmektedir. 1. konumda bir tane Li atomu altıgen karbon halkasının üzerine, diğer Li atomu büyük boşluğun birinci Li atomuna yakın konumlandırıldı. Şekilde optimizasyon sonrasında büyük boşluktaki Li atomu *sp* hibritleşmesi yapan karbon zincirine yönelirken, altıgen karbon halkasındaki Li atomunun konumunda değişiklik olmadığı görüldü. 2. konumda Li atomları birbirine komşu altıgen karbon halkalarının üzerine yerleştirildi. Optimizasyon sonrasında bu Li atomlarının konumlarında herhangi bir değişikliğin olmadığı bulundu. 3. konumda bir Li atomu altıgen karbon halkası üzerine konumlandırılırken diğer Li atomu büyük boşlukta birinci Li atomundan uzaktaki boşluğa yerleştirildi. Geometrik

¹ π bağı, iki atom arasında çift veya üçlü bağların oluşması sırasında ortaya çıkan, elektronların orbital birleşimi ile oluşan bir bağ türüdür. π bağı, σ bağıyla birlikte meydana gelir. Çift bağda bir σ ve bir π bağı bulunurken, üçlü bağda bir σ ve iki π bağı vardır.

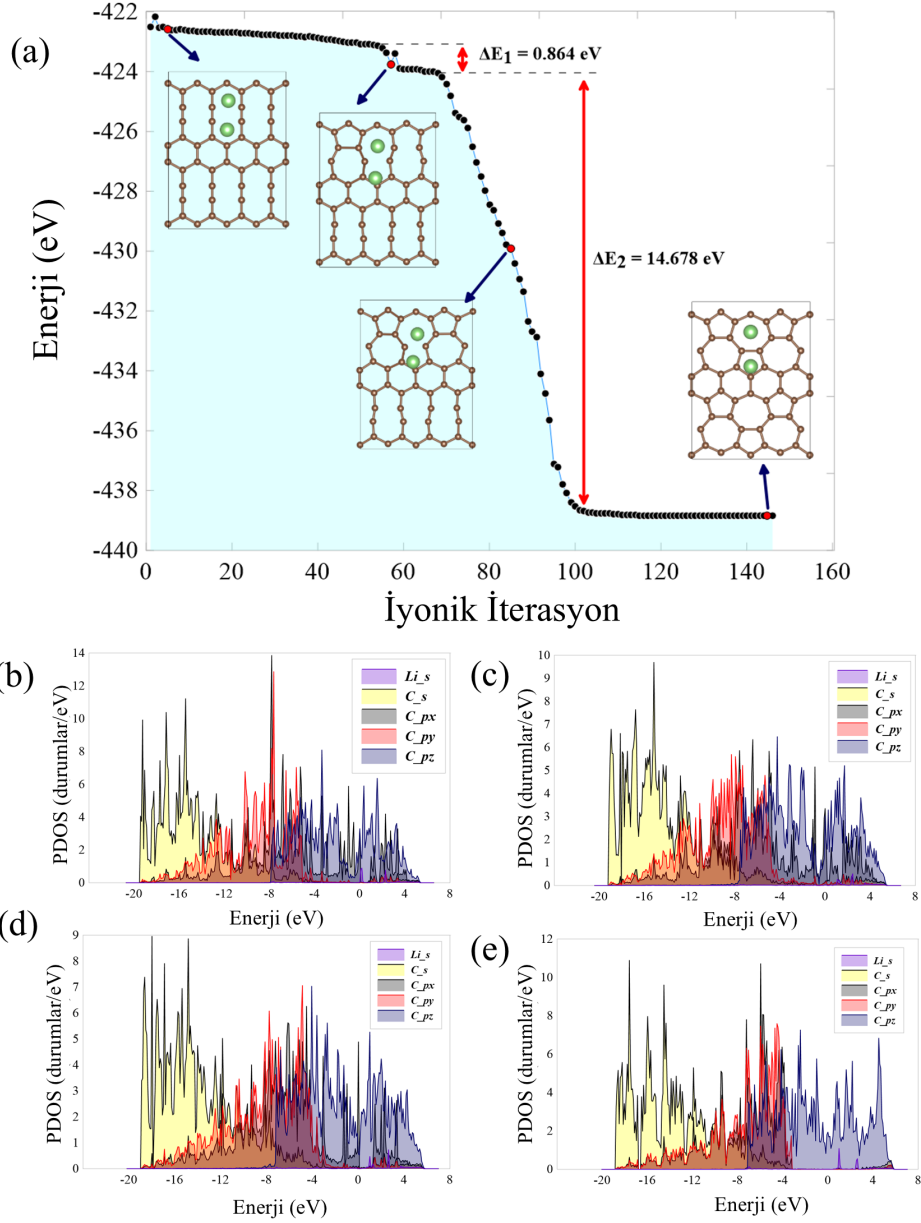


Şekil 5.8: (a) Li@GY-5 ve (b) 2(Li)@GY-5 yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

optimizasyon sonrasında, büyük boşluktaki Li atomunun yeniden asetilenik zincire doğru gittiği görüldü. 5. konumda birinci Li atomu altıgen boşluğa yerleştirilirken diğer Li atomu asetilenik karbon zinciri üzerine konumlandı. Geometrik optimizasyon sonrasında asetilenik zincir üzerinden hafif sağ tarafa kaydığı tespit edildi. 6. konuma bakıldığında, iki Li atomu birbirine komşu iki asetilenik zincir üzerine konuldu. Optimizasyon sonrasında karbon zincirlerinden birinin koptuğu, Li atomlarından birinin oluşan boşluğun tam ortasına yöneldiği, diğer Li atomunun ise karbon tabakadan yaklaşık 11 Å uzaklaştığı saptandı. 7. konumda, Li atomlarından biri asetilenik karbon zincirinin üzerine yerleştirilirken, diğeri ise büyük boşluğun üzerine konumlandırıldı. Optimizasyon öncesinde Li atomları arasında mesafe 2,14 Å iken optimizasyon sonrasında Li atomları arasında mesafe itme kuvveti nedeniyle 2,70 Å oldu. Son olarak, 4. konumda Li atomları büyük boşluklara konumlandırıldı. Optimizasyon sonrasında GY-5 yapısının şekil değiştirip Ψ -grafen'e (Li ve diğ. 2017) dönüştüğü görüldü. Bu yapı, beşgen, altıgen ve yedigen karbon halkalardan oluşmaktadır. Ψ -grafen yapısının, dinamik ve ısısal olarak kararlı olduğu ve dış gerilmelere karşı dayanıklı metalik özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Ayrıca, lityum atomlarının Ψ -grafen üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu ve düşük difüzyon enerji bariyerine² sahip olduğu bulunmuştur. Bu özellikleri sayesinde Ψ -grafen, Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak potansiyel bir aday gösterilmektedir (Li ve diğ. 2017). 4. konumda yapının nasıl şekil değiştirdiğinin anlaşılması için her bir iyonik adımdaki enerji dağılımı davranışı incelendi ve bu davranış Şekil 5.9 (a)'da gösterildi. Li atomlarının arasındaki mesafe geometrik optimizasyon yapılmadan önce 2,50 Å olarak hesaplandı.

İzole bir ortamdaki Li atomlarının bağ uzunluğu 2,68 Å olduğundan ilk etapta Li atomları birbirini itmektedir. Birbirlerini itmesiyle karbon tabakaya da kuvvet uygulanmaktadır. Böylelikle karbon tabakada deformasyonlar oluşmaktadır.

²Difüzyon enerji bariyeri, bir atomun veya molekülün bir yüzeyde veya bir malzeme içinde bir noktadan başka bir noktaya hareket edebilmesi (difüzyon yapabilmesi) için aşması gereken minimum enerji seviyesidir.



Şekil 5.9: (a) GY-5 karbon yapısının büyük boşluklarına ikili Li atomları katkılanarak GY-5 tek tabakasının ψ -grafen tek tabakasına dönüşümü. Dönüşüm süreci sırasında GY-5 karbon yapısında meydana gelen elektronik değişiklikleri göstermek için farklı iyonik iterasyonlarda PDOS dağılımı: (b) 5., (c) 57., (d) 80. ve (e) 145. iyonik iterasyonları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.

Oluşan deformasyonlar sonrası karbon atomlarının konumları değişmektedir. İlk deformasyon 57. iyonik adımda görülmeye başlanmıştır. Burada karbon atomları itme etkisiyle başka karbon atomlarıyla bağ oluşturmaya başlamışlardır. Sistemde ilk olarak $\Delta E_1 = 0,864$ eV'luk enerji farkı oluşmuştur. Bozulmanın bu aşamasında, Li atomları arasındaki mesafe $2,87\text{\AA}$ olarak hesaplandı. İyonik iterasyon bir süre bu atomik koordinatlarla devam ederken 67. ve 101. iyonik iterasyonda yapıda ikinci büyük $\Delta E_2 = 14,678$ eV'luk enerji farkı meydana gelmiştir. Bu durumda Li atomları arasındaki mesafe yaklaşık olarak $2,99\text{\AA}$ olarak belirlendi. Böylelikle GY-5 karbon yapısı farklı bir karbon allotropa dönüşmüş oldu. Bu yapının elektronik olarak nasıl bir davranış gösterdiğinin daha iyi anlaşılması için 5., 57., 80. ve 145. iyonik iterasyonlarındaki PDOS davranışı incelendi. Şekil 5.9 (b)'de Fermi seviyesinde karbon atomunun p_x ve p_z orbitallerinden gelen katkının fazla olduğu görülmektedir. Yapının iletim bandında karbon atomunun p_x ve p_z orbitalleri ağırlıklı olarak fazla olurken valans bandında karbon atomunun s ve p_y orbitalinin daha dominant olduğu görülmektedir. Ayrıca -8 eV'de $C_{(P_x)}$ ve $C_{(P_y)}$ orbitallerinden gelen katkının fazla olduğu görülmektedir. Şekil 5.9 (c)'de Fermi seviyesinde $C_{(P_x)}$ ve $C_{(P_z)}$ orbitallerinden gelen katkının fazla olduğu görülmektedir. -8 eV'da $C_{(P_x)}$ ve $C_{(P_y)}$ orbitallerindeki katkının yapıda başlayan şekil değişimi ile beraber azaldığı görülmektedir. Şekil 5.9 (d)'de Fermi seviyesinde $C_{(P_x)}$ ve $C_{(P_z)}$ orbitallerinden gelen katkının fazla olduğu görülmektedir. İletim bandında $C_{(P_x)}$ orbitalinden gelen katkının azaldığı anlaşılmaktadır.

Şekil 5.9 (d)'de Fermi seviyesinde sadece $C_{(P_z)}$ orbitalinden katkı gelmektedir ve yapı bu iterasyonda tamamen değişmiştir. İletim bandına yoğunluklu olarak $C_{(P_z)}$ orbitalinden katkı geldiği ve diğer durumlara göre katkının fazla oluşu anlaşılmaktadır. Tablo 5.2'de Bader yük analizi yapılarak Li atomlarının GY-5 karbon tabakasına verdiği yükler gösterilmektedir. 5. iterasyonda Li atomları üzerindeki yüklerin hemen hemen hepsinin verildiği görülmektedir ve bundan sonraki iterasyonlarda da Li atomları üzerinde önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır.

Tablo 5.2: İki tane Li atomu katkılanmış GY-5 yapısının farklı iyonik iterasyonlarda Li atomlarının karbon katmana verdiği yükler.

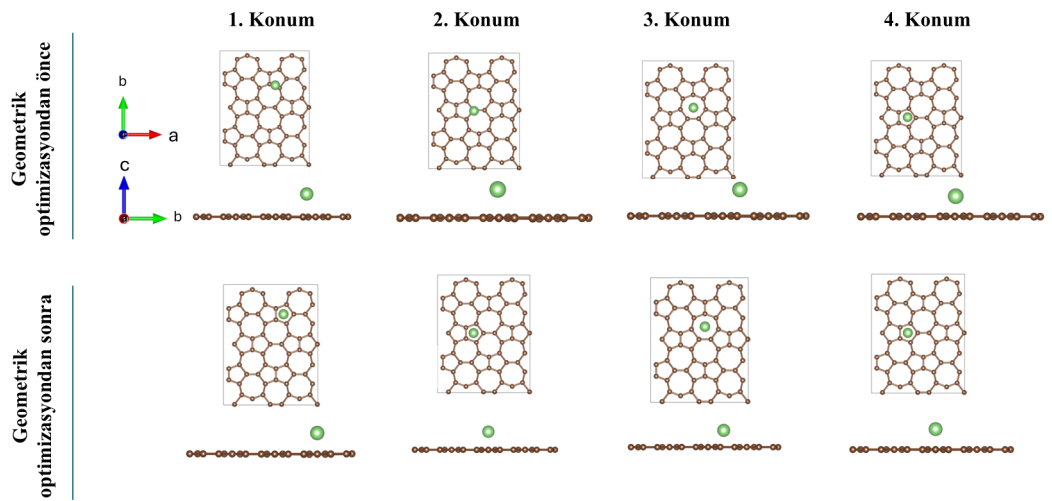
	5. iterasyon	57. iterasyon	80. iterasyon	145. iterasyon
1. Li	0,999981 e ⁻	0,988587 e ⁻	0,988066 e ⁻	0,985953 e ⁻
2. Li	0,999974 e ⁻	0,984062 e ⁻	0,979858 e ⁻	0,999967 e ⁻

Çalışmanın bu kısmında, GY-5 karbon yapısının üzerine 2 Li atomunun eklenmesiyle Ψ -grafen gibi farklı bir yapıya geçtiği görülmektedir. Bu da bu yapının Li bataryalarda kullanılamayacağını göstermektedir.

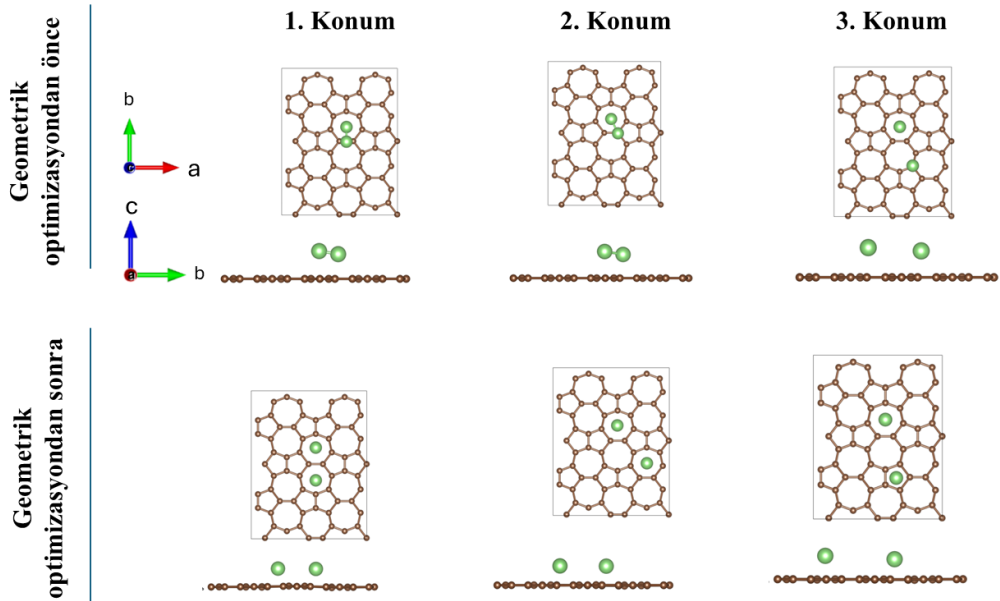
5.1.2.4 Li@Haecklites (5-7)

sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarından oluşan Haecklites (5-7), Li depolama için kullanılabilecek diğer karbon allotroplarından biridir. Şekil 5.10'da gösterildiği üzere, Li atomları Haecklites (5-7)'in $2 \times 2 \times 1$ 'lik süper hücresinde farklı konumlara yerleştirildi. Bu konumlar şu şekildedir: bir beşgen ile bir altıgen karbon boşluklarının arasındaki bağ üzerine (1. konum), bir karbon atomunun üzerine (2. konum), yedigen boşluğun üzerine (3. konum), beşgen boşluğun üzerine (4. konum). Geometrik optimizasyon sonrasında, 1. ve 2. konumdaki Li atomları beşgen boşluğa gelecek şekilde optimize olmuştur. 3. ve 4. konumdaki Li atomlarının pozisyonlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Li atomlarının karbon tabaka üzerinde yedigen boşlukta daha kararlı olduğu gözlemlendi.

Şekil 5.11'de, geometrik optimizasyon öncesi ve sonrası, ikili Li atomlarının Haecklites (5-7) tabakası üzerindeki farklı konfigürasyonları gösterilmektedir. Li atomlarından bir tanesi kararlı olduğu yedigen boşlukta yer almakta olup, diğerlerinin yerinin değiştiği görülmektedir. İkinci Li atomu 1. konumda yedigen boşluklar arasındaki bağın üzerine yerleştirilmiş olup, optimizasyon sonrasında yedigen boşluğun üzerinde denge konumuna geçmiştir. 2. konumdaki ikinci Li atomu bir karbon atomu üzerine gelecek şekilde pozisyon alıp, geometrik optimizasyon sonrasında yedigen boşluğun üzerinde konumlanmıştır. 3. konumda ise ikinci Li atomu birinci Li atomundan daha uzak bir konumda yerleştirilmişken, optimizasyon



Şekil 5.10: (a) Li@Haecklites(5-7) yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.



Şekil 5.11: 2(Li)@Haecklites yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

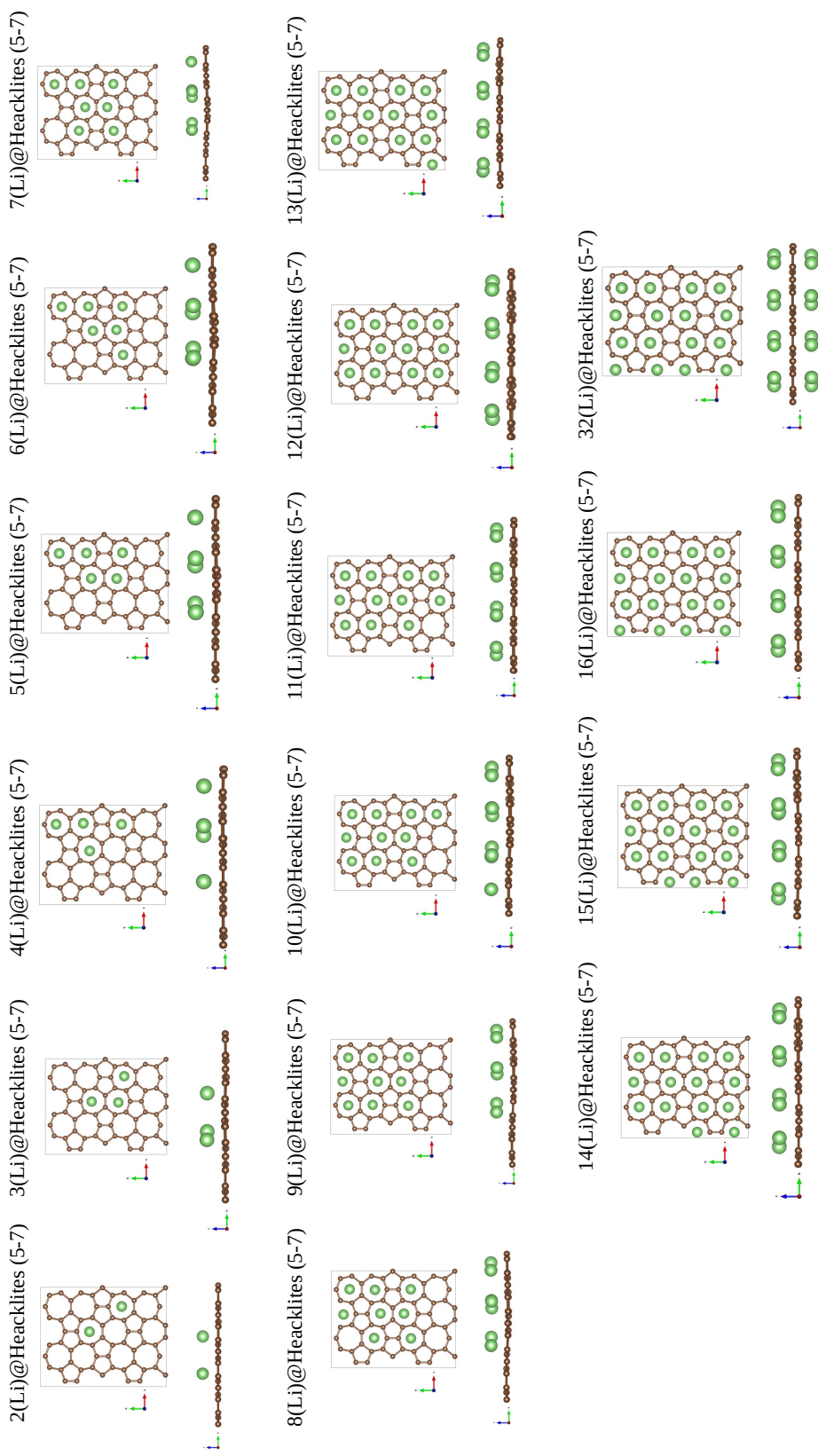
sonrasında beşgen boşlukta konumlandığı görülmektedir. Bu kompakt sistemler enerjetik olarak karşılaştırıldıklarında 2. konumda Li atomlarının yedigen boşlukların üzerine gelmesiyle sistem daha düşük enerjiye sahip olmaktadır.

Şekil 5.12’de gösterildiği gibi, Li atomları $2 \times 2 \times 1$ ’lik süper hücre üzerinde yedigen boşlukları dolduracak şekilde art arda eklendi. Burada, Haecklites (5-7) yapısının tek bir yüzeyinin 16 Li atomu depolayabildiği tespit edildi. Diğer yüzeye de 16 Li atomu eklenerek maksimum 32 Li atom depolanabilmektedir. Bu durumda, yapıdaki her iki karbon atomu başına bir Li atomu (LiC_2) düşmektedir. Bu, ticari olarak kullanılan bataryalara kıyasla teorik olarak daha fazla Li atomu depolanabildiğini göstermektedir.

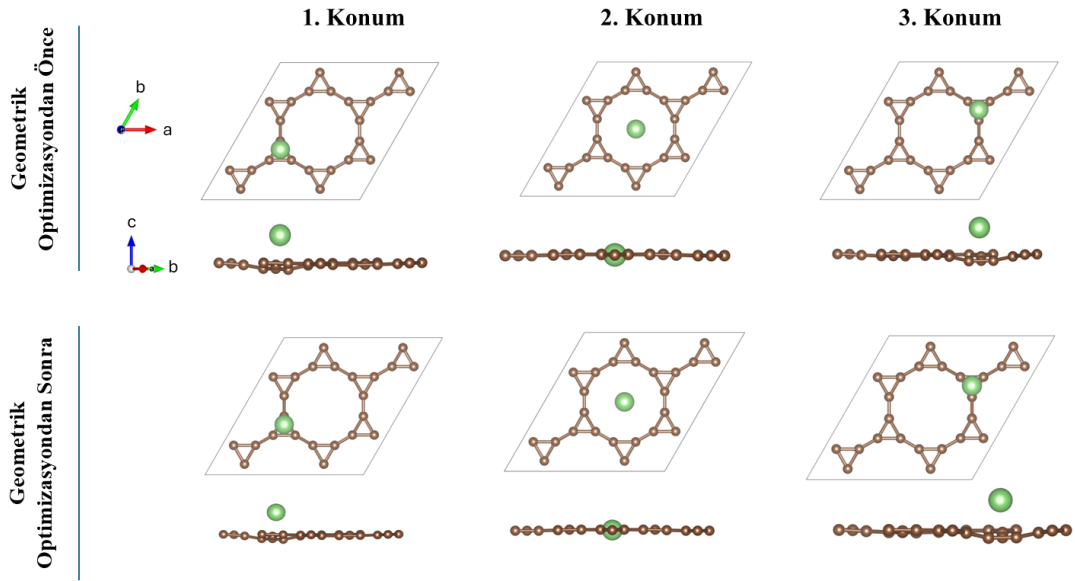
5.1.2.5 Li@Kagome Grafen

Pawlak ve arkadaşları (2021), sp^2 hibritleşmesi yapan nitrojen katkılı Kagome grafen yapısını 2021 yılında sentezlemişlerdir. Bu yapının sentezlenmiş olması ve karbon yapıya sahip olması, Li-iyon bataryalarında kullanılma ihtimalini doğurmuştur. Kagome grafen, onikigen ve üçgen boşluklardan oluşan bir yapıdır. Yapının ortasındaki büyük boşluk ve birim alan başına düşen düşük karbon atom yoğunluğu ilgi çekicidir. Düşük atom yoğunluğu, fazla Li depolayabilme ihtimalini göstermektedir. Şekil 5.13’te, Kagome grafen üzerine Li atomları katıldıktan sonra gerçekleştirilen geometrik optimizasyon sonucu yapıların son görünümleri gösterilmektedir.

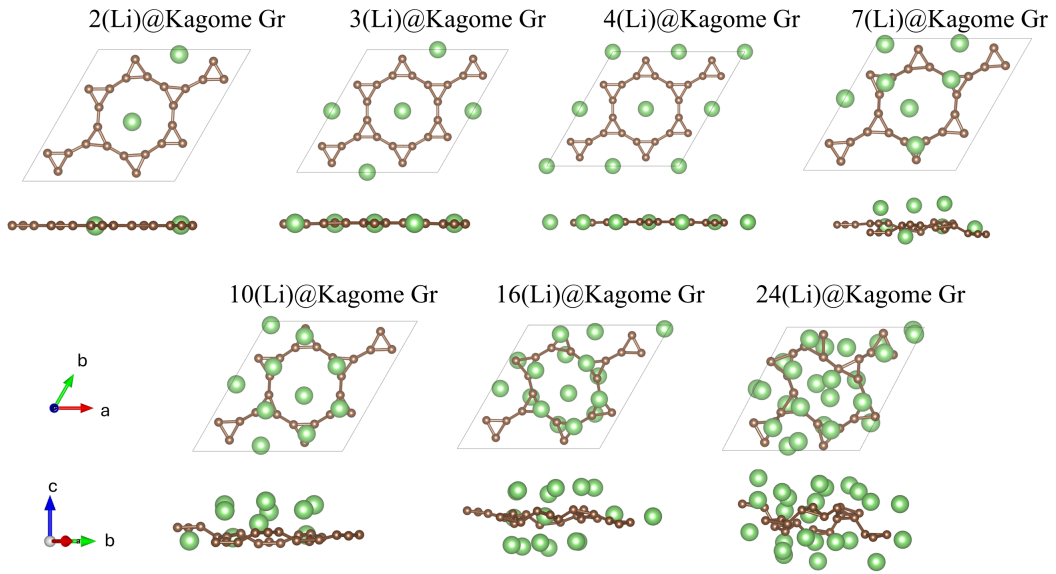
İlk olarak, Li atomu iki karbon atomu arasındaki bağın üzerine (1. konum), on ikigen boşluğun içine (2. konum), üçgen boşluğun üzerine gelecek şekilde yerleştirildi. Geometrik optimizasyon sonrasında Li atomlarının konumlarında büyük değişiklikler gözlenmedi. Enerjetik olarak, Li atomunun 2. konumda yani büyük boşlukta daha kararlı olduğu tespit edildi. Şekil 5.14’te Li atom sayıları tek tek arttırılarak toplamda 24 Li atomu sayısına ulaşıldı. Fakat, yapılar incelendiğinde 10 Li atomu eklendikten sonra Kagome grafen yapısında büyük bozulmalar meydana geldiği gözlemlendi. Kagome grafen üzerine 10 Li atomu depolanarak stokiometrik olarak Li_5C_{12} yapısı oluşmaktadır. Bu, grafit ile karşılaştırıldığında daha fazla, diğer karbon yapılarına göre daha az Li depolayabildiği anlamına gelmektedir.



Şekil 5.12: Haecklites (5-7) iki boyutlu karbon yapısında Li depolanması.



Şekil 5.13: Li@Kagome grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

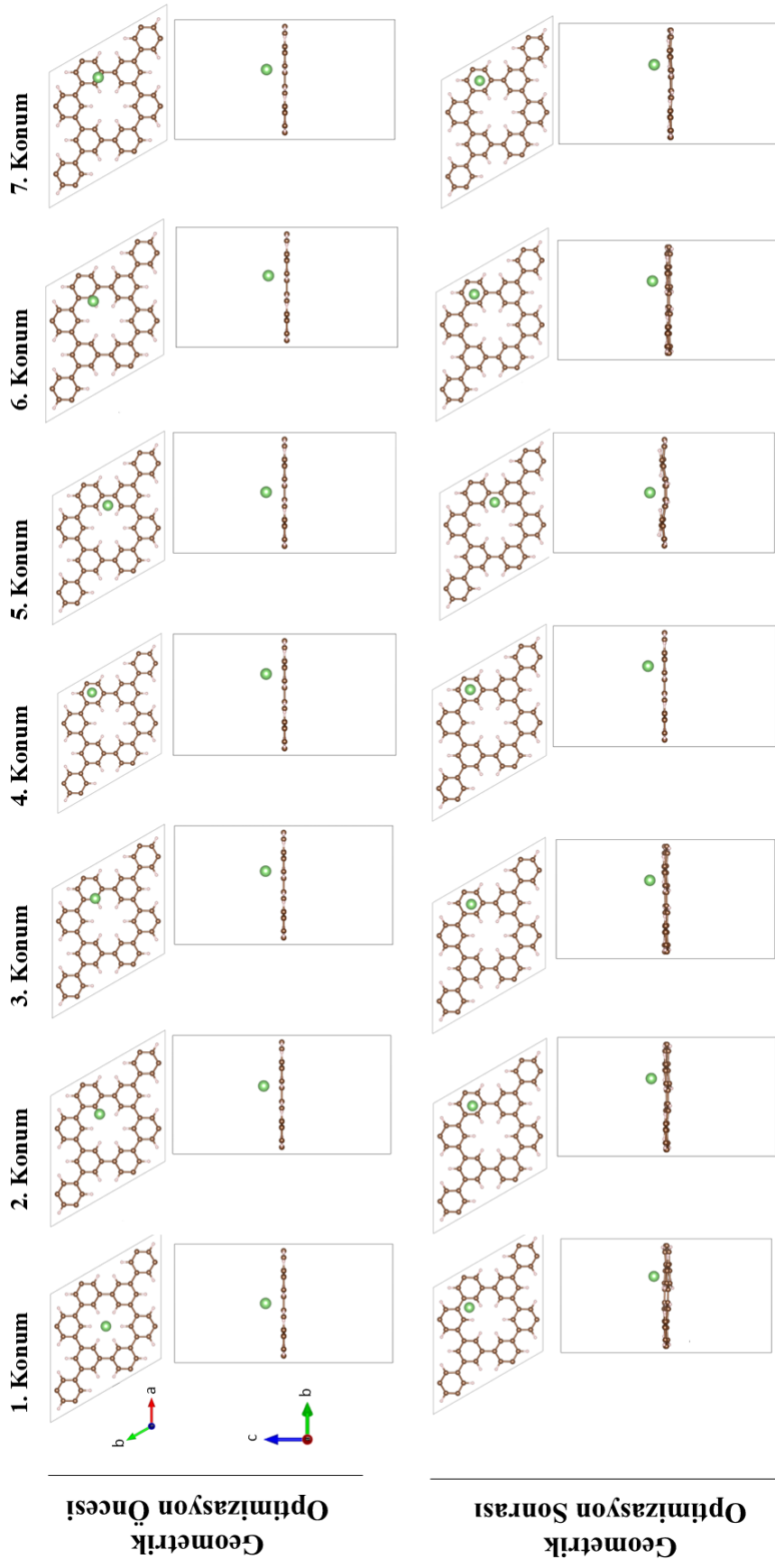


Şekil 5.14: Kagome grafen iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.

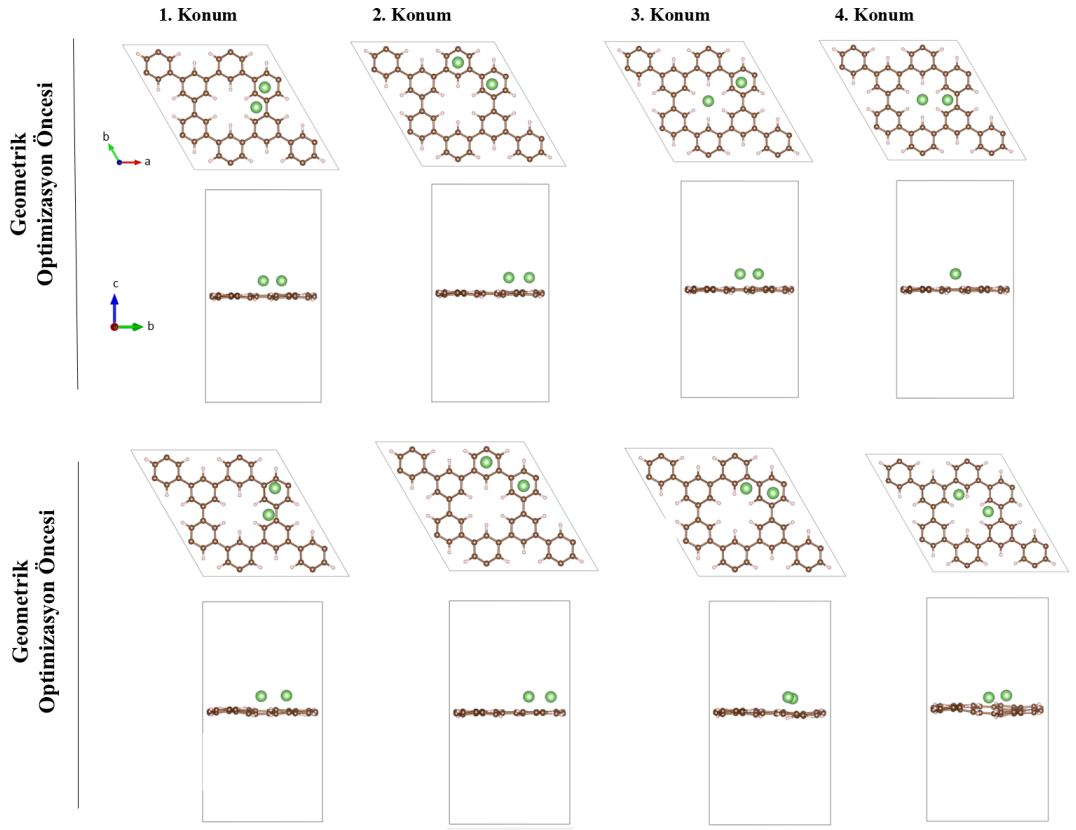
5.1.2.6 Li@Porus Grafen

Karbon yapılardan bir diğeri ise Porus grafen'dir. Bu yapı, grafen yapısı içinden altıgen karbon halkası çıkarılarak yerini hidrojen atomlarıyla doyurularak

bulunmuştur. Porus grafen, Pawlak ve arkadaşları (2020) tarafından 2020 yılında sentezlenmiş bir malzemedir. Bu da diğer kararlı teorik yapıların sentezlenebilme ihtimalini göstermektedir. Porus grafen için de Li atomları farklı konumlara yerleştirilerek en kararlı durumu test edildi. Şekil 5.15'te 1. konumda, karbon katman üzerindeki büyük boşluğa bir tane Li atomu yerleştirildi. Optimizasyon sonrasında Li atomu karbon ve hidrojenden oluşan altıgenin içine yerleşmiştir. 2. konumda, Li atomu H atomu üzerine gelecek şekilde konumlandırıldı. Optimizasyon sonrasında Li atomu karbon halkasının ortasındaki boşluğun üzerine konumlandırıldı. 3. konumda, Li atomu karbon atomunun üzerine gelecek şekilde yerleştirildi. Geometrik optimizasyon sonrasında Li atomunun karbon halkasının ortasına yöneldiği görüldü. 4. konumda Li atomu karbon halkasının ortasına konumlandırıldı ve optimizasyon sonrasında Li atomunun konumunda değişiklik gözlemlendi. 5. konumda Li atomu hidrojen ve karbon atomundan oluşan karbon halkasına yerleştirilmiş olup, geometrik optimizasyon sonrasında bu yapıda hiçbir değişiklik oluşmadığı bulundu. 6. konumda, hidrojen ve karbon atomlarının arasındaki bağın üzerine koyuldu. Kararlı hale geldiğinde karbon halkasının ortasında konumlandığı gözlemlendi. 7. konumda karbon atomlarının yaptığı bağ üzerine yerleştirilip, optimizasyon sonrasında karbon halkasının ortasına yöneldiği görülmektedir. Li atomları farklı konumlara yerleştirilip geometrik optimizasyon sağlandıktan sonra en düşük enerjiye sahip olan konum, 6. konum olduğu tespit edildi. Şekil 5.16'da ikili Li atomlarının çeşitli kombinasyonları gösterilmektedir. 1. konumda birinci Li atomu altıgen C halkasında yer alırken ikinci Li atomu karbon ve hidrojenden oluşan altıgen yapı içinde konumlandırıldı. Geometrik optimizasyon sonucunda bu Li atomlarının konumlarında bir değişiklik olmadığı görüldü. 2. konumda Li atomları birbirine yakın olan karbon halkalar içine yerleştirildiler. Optimizasyon sonrasında bu atomların da konumunda herhangi bir değişiklik olmadığı anlaşıldı. 3. konumda Li atomlarından biri ortadaki büyük boşluğun ortasına yerleştirilirken diğeri altıgen karbon halkasına konuldu. Nümerik optimizasyon sonrasında büyük boşluktaki Li atomunun karbon ve hidrojenden oluşan halka üzerine geçtiği görüldü. 4. konuma bakıldığında bir Li atomu büyük boşluğa yerleştirilirken diğer Li atomu karbon ve



Şekil 5.15: Li@Porus grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.



Şekil 5.16: 2(Li)@Porus grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.

hidrojenden oluşan karbon halkası üzerine konumlandırıldı. Çok değişkenli optimizasyon sonrasında büyük boşluktaki Li atomunun hidrojen ve karbondan oluşan halka üzerine yerleştiği bulundu. Bu yapılar için nümerik çözümleme yapıldıktan sonra enerji değerleri kıyaslandı. Kıyaslanma sonucunca en düşük enerjiye sahip yapı 2. konum olarak bulundu. Bu konum, Li atomlarının yerleştirildiği kombinasyonlar arasında en kararlı olduğu durumu göstermektedir. Porus grafen üzerine bir Li atomu ve ikinci Li atomu katkılандığında, tutunma enerjileri sırasıyla -1,260 eV ve -1,379 eV olarak bulundu. Bu değerler Li atomunun kimyasal potansiyel değerinden yüksek olduğundan (-1,8 eV) Li atomları Porus grafen ile zayıf bağlanmaktadır (Xu ve diğ. 2014). Bu da Porus grafen'nin Li-iyon bataryalar için uygun olmadığını göstermektedir.

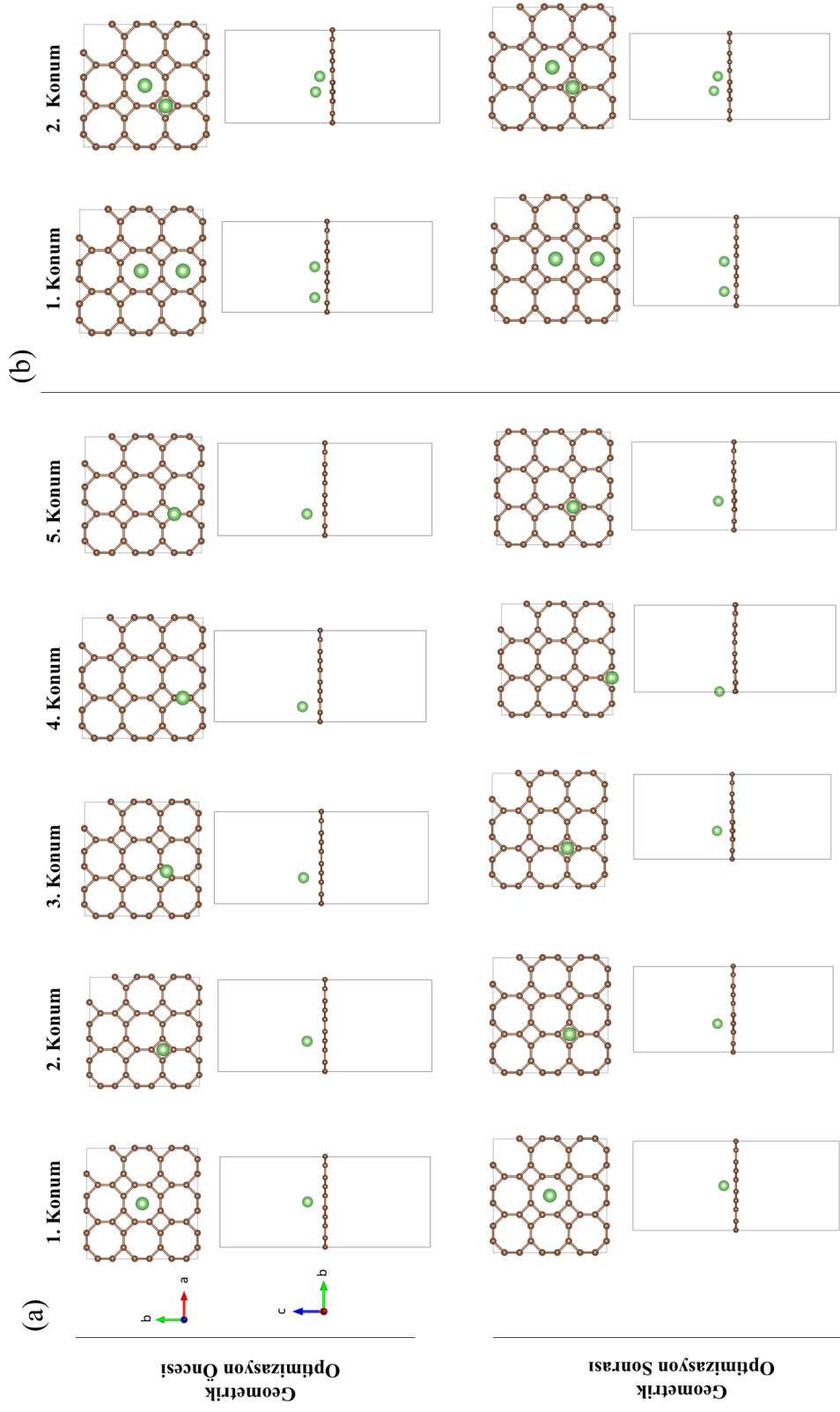
5.1.2.7 Li@T-Grafen

İlk olarak bu yapı için de Li atomları farklı konumlara yerleştirildi. Şekil 5.17 (a)'da Li atomu sekizgen boşluğun ortasına (1. konum), dörtgen boşluğun ortasına (2. konum), dörtgen yapıyı oluşturan karbon atomlarının yaptığı bağ üzerine (3. konum), sekizgen karbon halkasında karbon atomlarının yaptığı bağ üzerine (4. konum), bir tane karbon atomunun üzerine (5. konum) olacak şekilde konumlandırıldı. Bu yapılar için geometrik optimizasyon yapıldıktan sonra en kararlı yapı 1. konum olarak saptandı.

Şekil 5.17 (b)'de ikili Li atomları T-grafen yapısı üzerine farklı kombinasyonlarla yerleştirildi. İlk olarak 1. konumda gösterildiği gibi Li atomları birbirine komşu olan sekizgenlerin ortasına konumlandırıldı. 2. konumda Li atomunun biri dörtgen karbon yapısı üzerine yerleştirilirken diğer Li atomu sekizgen karbon halkası üzerine konumlandırıldı. Optimizasyon sonrasında Li atomlarının konumlarında herhangi bir değişiklik olmadığı görüldü. İkili Li kombinasyonları arasındaki en kararlı durumun, 1. konum olduğu tespit edildi.

İkili Li atomlarının en kararlı konumları bulunduğundan sonra Li atomları ilk olarak sekizgen boşluklara yerleştirilerek tüm yüzeyi kaplayacak şekilde birer birer artırıldı. Şekil 5.18'de gösterildiği gibi, karbon tabakanın üst yüzeyi toplamda 18 tane Li atomu depolamaktadır. Daha sonra 18 tane ilave Li atomu da karbon tabakanın alt tarafına gelecek şekilde yerleştirilerek geometrik optimizasyon sağlandı. Sonrasında yapı üzerinde 18'in katları şeklinde Li atomları katkılanarak maksimum 108 Li atomu katkılıdır. Fakat, 56 atom eklendikten sonra Li atomlarının tutunma enerjisi Li atomunun kimyasal potansiyelinden düşük olduğundan, T-grafen karbon tabakası maksimum 56 Li atomu depolayabilme kabiliyetine sahiptir denilebilir. Stokiyometrik olarak Li_4C_3 yapısıyla yüksek oranda Li depolayabildiği görülmektedir.

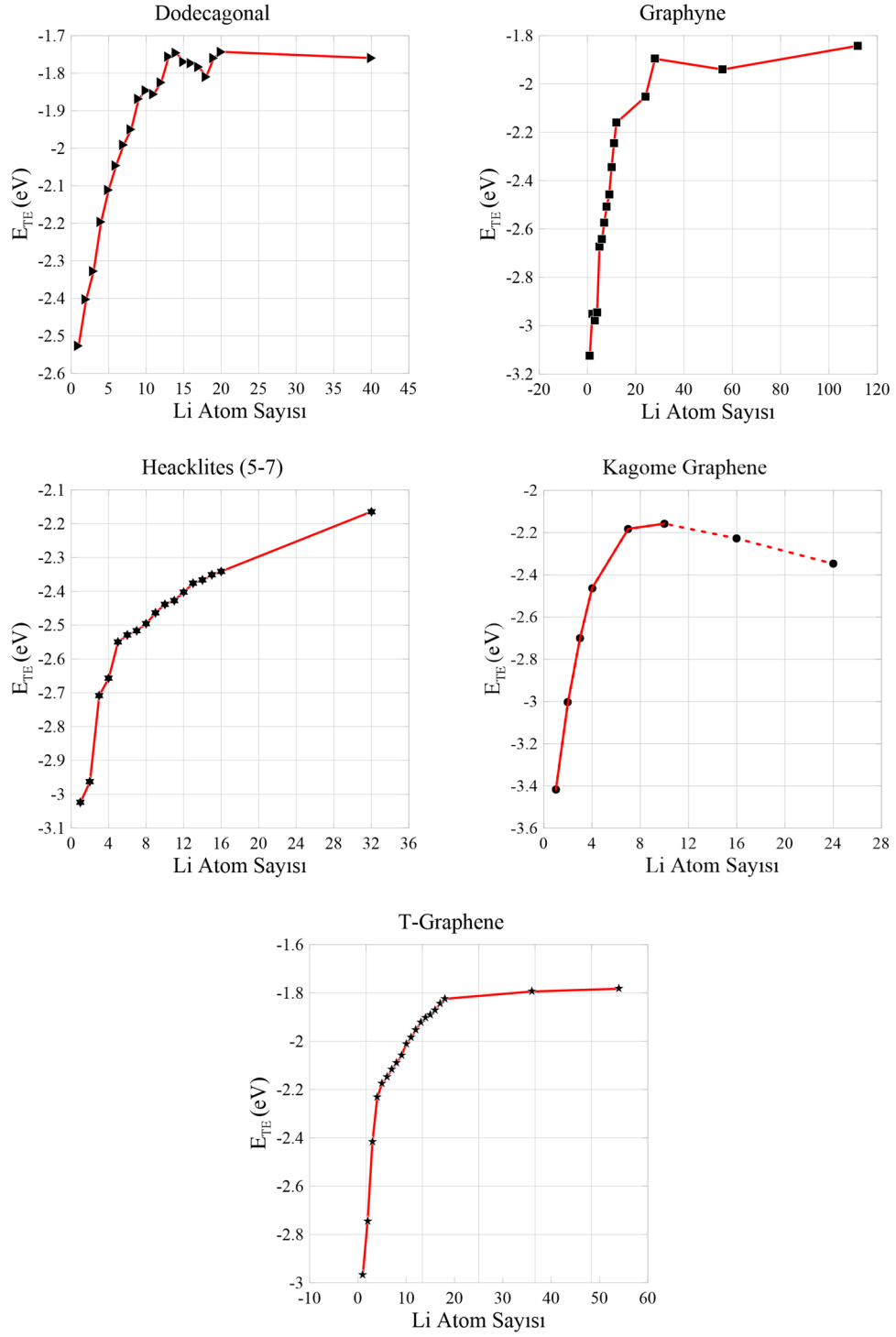
Şekil 5.19'da, bu çalışmada ele alınan karbon bazlı tek katmanlarının Li depolama özelliklerini karşılaştırmak amacı ile, Li atomu sayısına karşılık tutunma enerjisi dağılımı sergilenmektedir. Li atomunu C atomuna oranladığımız



Şekil 5.17: (a) Li@T-grafen ve (b) 2(Li)@T-grafen yapılarının farklı konfigürasyonlardaki adsorpsiyon bölgeleri.



Şekil 5.18: T-grafen iki boyutlu karbon yapısında Li depolama.



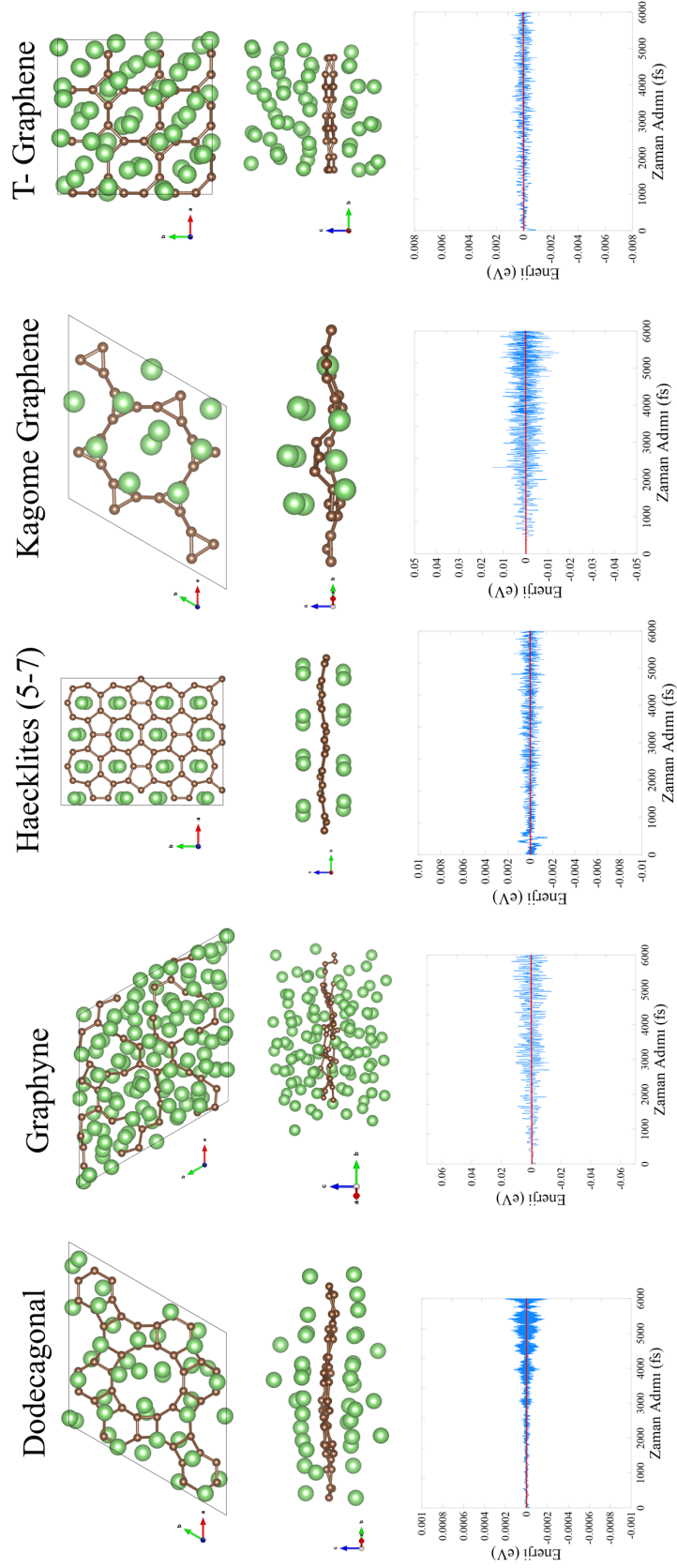
Şekil 5.19: Çeşitli karbon tek katmanlar üzerindeki Li atomlarının tutunma enerjilerinin Li atom sayılarına göre dağılımı. Kagome grafen'de verilen kesikli çizgi, Li atom sayısına karşılık gelen tutunma enerji değerleri karbon yapının bozulduğu kısma karşılık gelmektedir.

zaman, Graphyne > T-grafen > Dodecagonal > Haecklites (5-7) > Kagome grafen olacak şekilde büyükten küçüğe doğru sıralamasıyla karbon yapıları Li atomunu depolayabilmektedir. Tüm karbon yapılar için maksimum Li depolama kapasiteleri belirlendikten sonra, bu yapıların sıcaklığa bağlı değişimi için 300 K sıcaklıkta AIMD hesaplamaları gerçekleştirildi. Şekil 5.20’de Li katkılı karbon katmanının üst ve alt bölgelerinden görünümüleri gösterilmektedir. Şekilde ayrıca, sistemlerin zaman adımına karşı toplam enerji dağılımı da gösterilmektedir. Ortalama enerji etrafında salınım olması, oda sıcaklığında 6 ps boyunca yapının dağılmadığını göstermektedir.

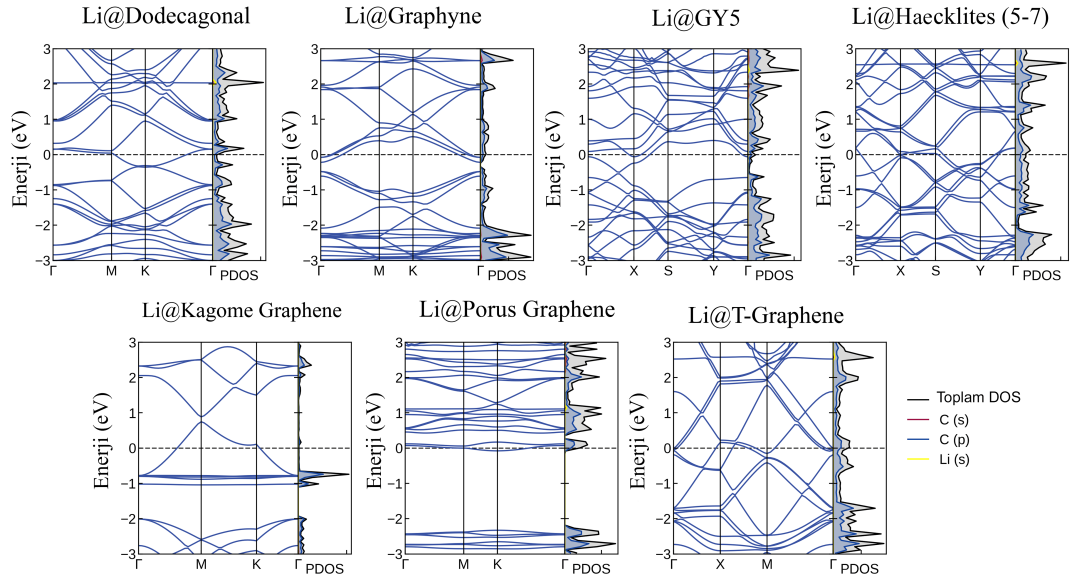
5.1.2.8 Li Katkılı Karbon Katmanların Elektronik Özellikleri

Karbon tabanlı malzemelerin elektronik bant yapıları incelendiğinde, Graphyne, Dodecagonal ve Porus grafen yapılarının yarı iletken olduğu, diğer yapıların ise metalik özellikler gösterdiği tespit edildi. Yarı iletken özellik gösteren bu yapılar, Li atomlarıyla etkileşime girerek diğer yapılar gibi metalik özellikler sergiledikleri Şekil 5.21’de gözlemlendi. Bir malzemenin şarj edilebilir metal iyon pillerinde elektrot olarak kullanılabilmesi için metalik elektronik karaktere sahip olması oldukça önemli bir özelliktir. Bataryalarda akım geçtiğinde iç direnç nedeniyle ısınma meydana gelmektedir. Elektrot malzemelerinin iletkenliği ısı ile doğru orantılı olduğundan, elektrotların metalik yapıda olması tercih edilir. Bu durumda, karbon yapıların elektronik iletkenliği, anot malzemesi olarak uygulanması için oldukça arzu edilen bir durumdur.

Sistemlerin yapısal kararlılıkları incelendikten sonra, C tek katmanlar ile Li atomları arasındaki yük geçişleri Bader yük analiziyle incelendi. Li, [He] 2s¹ elektron dizilimine sahip olup son yörüngesinde 1 e⁻ bulunmaktadır. Bu çalışmada, Li atomlarının valans elektronlarının hemen hemen hepsini karbon tek katmana verdiği görülmektedir (bkz. Tablo 5.3). Bu da Li bataryalar için istenilen bir sonuç olmaktadır. Li atomlarının üzerindeki yükü karbon katmana vererek oluşan sistemde aralarında bağlanma olduğunu göstermektedir. Karbon tabanlı bileşikler, lityum iyonlarını (Li⁺) taşımak için bir taşıyıcı materyal olarak kullanılır. Burada, Li⁺, karbon katmanına



Şekil 5.20: Maksimum Li katkılı karbon bazlı iki boyutlu yapıların 300 K sıcaklığında enerji kararlılığı.



Şekil 5.21: Li-katkılı karbon tek katmanlar için elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir.

Tablo 5.3: Li katkılı karbon tek katmanlarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ dik mesafeler, E_{gap} (eV) elektronik bant aralıkları, DY difüzyon yolu, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri ve D (cm²/s) difüzyon katsayıları.

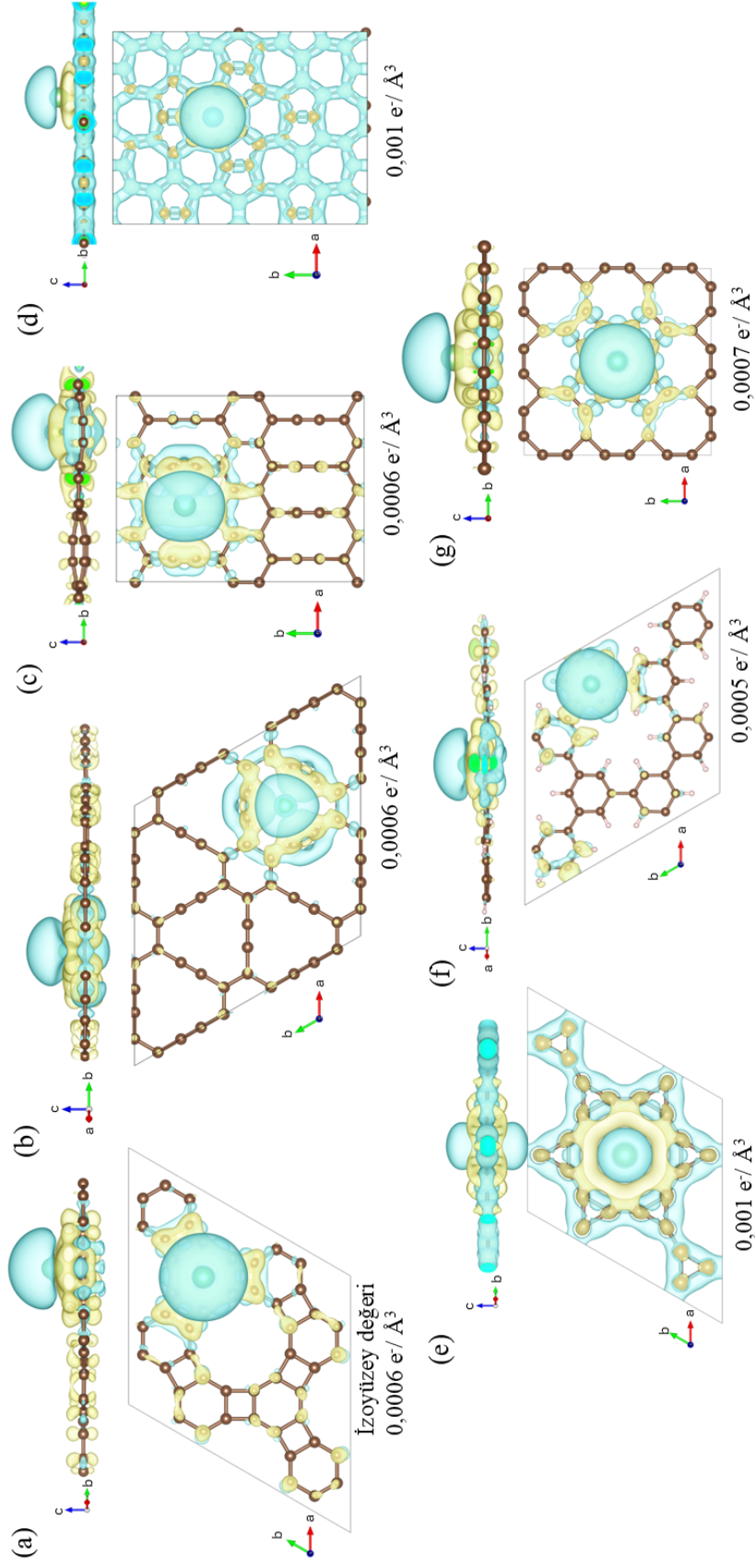
Yapılar	E_{TE} (eV)	Δq (e ⁻)	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)		E_{bar} (eV)	D (cm ² /s)
Li@Dodecagonal	-2,527	0,991	1,789	M	DY(1)	0,540	$4,57 \times 10^{-12}$
					DY(2)	0,351	$6,51 \times 10^{-9}$
					DY(3)	0,289	$7,02 \times 10^{-8}$
Li@Graphyne	-3,123	0,991	0,92	M	DY(1)	1,147	$3,25 \times 10^{-22}$
					DY(2)	1,213	$2,63 \times 10^{-23}$
Li@GY-5	-2,746	0,988	1,978	M	DY(1)	0,375	$9,51 \times 10^{-10}$
					DY(2)	0,970	$5,00 \times 10^{-14}$
					DY(3)	0,701	$3,39 \times 10^{-15}$
Li@Haecklites(5-7)	-3,024	0,994	1,609	M	DY(1)	0,401	$8,79 \times 10^{-10}$
					DY(2)	0,469	$6,49 \times 10^{-11}$
					DY(3)	0,508	$1,44 \times 10^{-11}$
Li@Kagome grafen	-3,426	1,000	0	M	DY(1)	0,883	$5,82 \times 10^{-18}$
Li@Porus grafen	-1,216	0,991	1,814	M	DY(1)	1,018	$5,69 \times 10^{-20}$
Li@T-grafen	-2,968	0,996	1,424	M	DY(1)	0,687	$3,94 \times 10^{-15}$
					DY(2)	0,516	$2,80 \times 10^{-12}$

elektron vererek negatif yüklü bir karbon atomu (C⁻) oluşturur. Bu, lityum iyonlarının taşınmasını kolaylaştırır. Çünkü karbon katmanda negatif yüklü bir bölge oluşturarak lityum iyonlarının çekimini artırır. Bu süreç, pillerin elektrik akımını üretmesine ve kullanıcıya güç sağlamasına yardımcı olur.

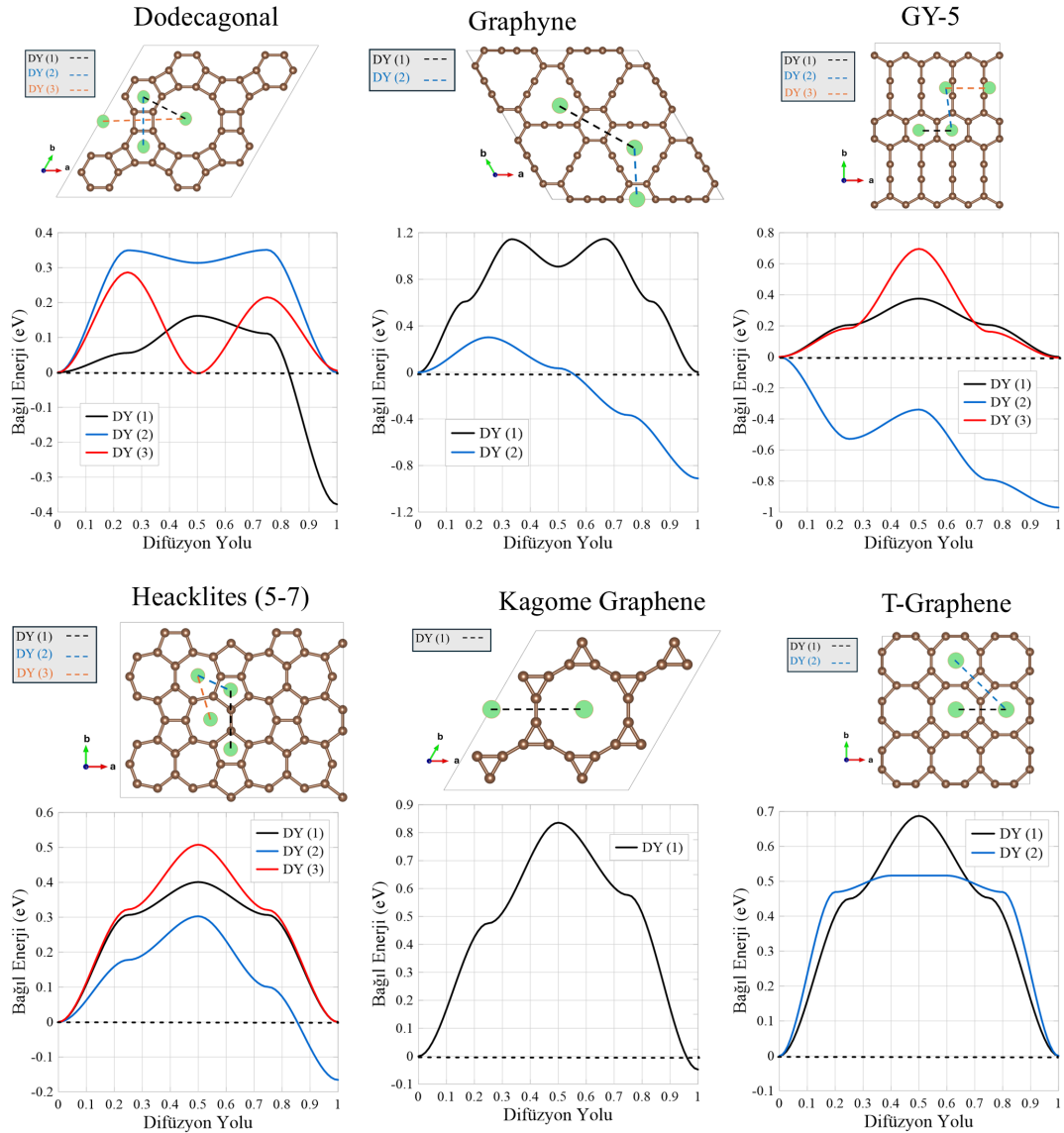
VASP yazılımından elde edilen yük yoğunluğu verileri, CDDA yöntemi için önemli bir kaynaktır. CDDA yöntemi Li atomu ve karbon katmanı gibi iki farklı molekül geometrisi arasındaki yük farklılıkların hesaplanması için kullanıldı. Bu analiz, atomik ölçekte moleküler reaktiviteyi anlamak için önemli bir araçtır. Yük yoğunluğu farkları Denklem 3.3 kullanılarak hesaplandı. Şekil 5.22’de, LiC_x yapılarında negatif ve pozitif yüklerin biriktiği bölgeler gösterilmektedir. Mavi renk, pozitif yük yoğunluğunu; sarı renk ise negatif yük yoğunluğunu temsil etmektedir. Bu sonuçlar, Bader yük analizinden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere Li atomları C atomlarıyla reaksiyona girerek karbon katmana yük vermiştir. Böylece Li atomları C katmana tutunabilmektedir. İzoyüzeyler, birim hacim başına düşen elektron sayısını temsil eden yüzeylerdir. LiC_x yapılarının her birinin izoyüzey değerleri, yük yoğunluğu analizi yöntemiyle VESTA programı kullanılarak hesaplandı. LiC_{48} (Li@Dodecagonal) yapısı $0,0006 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, LiC_{48} (Li@GY-5) yapısı $0,0006 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, LiC_{36} (Li@T-grafen) yapısı $0,0007 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, LiC_{64} (Li@Haecklites(5-7)) yapısı $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, LiC_{24} (Li@Kagome grafen) yapısı $0,001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $\text{LiC}_{48}\text{H}_{24}$ (Li@Porus grafen) yapısı $0,0005 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ve LiC_{48} (Li@Graphyne) yapısı $0,0006 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ izoyüzey değerlerine sahiptirler.

5.1.2.9 Li atomlarının Karbon Tek Katmanlar Üzerindeki Difüzyonu

Dodecagonal yapısında Li atomunun izlediği yollar ve bu yollara karşılık gelen enerji bariyerleri Şekil 5.23’te sunuldu. Li atomlarının karbon tek katman üzerindeki enerji bariyerleri bulunurken NEB Metodu kullanıldı. Li atomu, Dodecagonal iki boyutlu malzemesinde altıgen karbon yapısından onikigen karbon halkasına geçerken $0,540 \text{ eV}$, altıgen karbon halkasından başka bir altıgen karbon halkasına geçerken $0,351 \text{ eV}$, onikigen karbon halkasından başka bir onikigen karbon halkasına geçerken $0,289 \text{ eV}$ enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Şekil 5.23’te görüldüğü gibi, 1. yol hariç diğerleri oldukça yüksek enerji bariyerine sahiptir. GY-5’teki Li atomu, altıgen karbon halkasından komşu altıgen karbon halkasına geçerken $0,375 \text{ eV}$, asetilenik karbon zincirinden altıgen karbon halkasına geçerken $0,970 \text{ eV}$, komşu asetilenik karbon



Şekil 5.22: (a) Li@Dodecagonal, (b) Li@Graphyne, (c) Li@GY-5, (d) Li@Haecklites (5-7), (e) Li@Kagome grafen, (f) Li@Porus grafen ve (g) Li@T-grafen yapıları için izoyüzey görüntüleri.



Şekil 5.23: Tek Li atomunun minimum enerji difüzyon yolları ve karbon tek katmanlarına adsorbe edilen Li atomunun enerji profilleri.

zincirlerine geçerken ise 0,701 eV enerji bariyerine sahiptir. T-grafen yapısında enerji bariyerleri ortalama olarak 0,5 eV ve 0,7 eV değerlerindedir. Haecklites (5-7) yapısında Li atomu, beşgen karbon boşlukları arasında geçiş yaparken 0,401 eV, beşgen karbon yapısından yedigen karbon yapısına geçiş yaparken 0,469 eV, birbirine komşu yedigenler arasında geçiş yaparken 0,508 eV enerji gerektirmektedir. Li atomunun bu karbon yapıları üzerindeki enerji bariyeri, ticari olarak kullanılan LiFePO_4 bataryalarıyla ($\sim 0,5$ eV) benzer enerji bariyerlerine sahiptir (İslam ve diğ.

2005; Fisher ve diğ. 2008). Kagome grafen ve Porus grafen karbon yapılarının enerji bariyerleri sırasıyla 0,883 eV ve 1,018 eV'dir. Bu değerler, ticari olarak kullanılan bataryalardan biraz daha yüksektir. Enerji bariyerleri hesaplandıktan sonra farklı karbon bazlı yüzeyler üzerinde Li atomlarının difüzyon katsayıları,

$$D = a^2 \gamma \exp \left(-\frac{E_{bar}}{k_B T} \right) \quad (5.4)$$

denklemleri ile hesaplandı (Vineyard 1957; Kutner 1981; Pan ve diğ. 2013; Van Der Ven ve Ceder 2005). Burada D , a , γ , E_{bar} , k_B ve T sırasıyla difüzyon katsayısı, örgü sabitini, frekansı, difüzyon enerji bariyerini, Boltzmann sabitini ve sıcaklığı temsil etmektedir. Frekans değeri THz mertebesinde alınmış olup, $k_B T$ değeri 300 K sıcaklıkta 26 meV'dir. Li atomlarının karbon yüzeyler üzerindeki difüzyon katsayıları Tablo 5.3'te verilmektedir.

5.1.2.10 Karbon Yapıların Teorik Kapasiteleri ve Açık Devre Voltajları

Karbon yapıların Li depolama kapasiteleri bulunurken karbon tek katmanlara katkılanan Li atom sayılarına göre göreceli oluşum enerjilerinin (bir önceki Li katkılı duruma göre oluşum enerjisi) Li atomunun kohesif enerjisinden küçük olmasına ve karbon yapılarda bozulma olmamasına dikkat edilmektedir. Dodecagonal $[2 \times 2 \times 1]$, Graphyne $[2 \times 2 \times 1]$, Haecklites (5-7) $[2 \times 2 \times 1]$, Kagome grafen $[2 \times 2 \times 1]$, T-grafen $[3 \times 3 \times 1]$ süper hücreleri herhangi bir yapısal deformasyon olmaksızın sırasıyla Li_{40} , Li_{54} , Li_{32} , Li_{112} ve Li_{10} depolayabilmektedir. Karbon tek katmanlar üzerine depolanabilen Li atomları için tutunma enerjilerinin tümü negatif olup, değeri Li nano küme oluşumu olmadan Li bataryalarda güvenli bir şekilde çalışmasını sağlayacak kadar büyüktür. Maksimum sayıda Li atom sayısında depolama bulunduktan sonra yapıların teorik kapasiteleri de aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

$$C_Q = \frac{xZF}{M_{yüzey}} \quad (5.5)$$

Burada, C_Q teorik kapasite; x , yüzey üzerine tutunan maksimum Li atomu sayısı; Z , Li atomunun valans elektron sayısı; $M_{\text{yüzey}}$, seçilen karbon tabanlı malzemenin moleküler ağırlığı ve F , Faraday sabitini (26810 mAh/mol) ifade eder. Tablo 5.4’de karbon yapıların teorik kapasiteleri listelendi. Bulunan sonuçlara göre çoktan aza doğru Li atomu depolayabilen karbon yapıların teorik kapasiteleri şu şekildedir: Graphyne > T-grafen > Dodecagonal > Haecklites (5-7) > Kagome grafen. Tüm yapılar teorik olarak, grafitten (372 mAhg^{-1}) çok yüksek depolama kabiliyetine sahiptir (Kaskhedikar ve Maier 2009).

Tablo 5.4: Li-iyon bataryalar için anot materyali olarak kullanılabilecek Li katkılı karbon yapılarının teorik kapasiteleri (C_Q) ve açık devre voltajları (OCV).

Yapılar	$C_Q(\text{mAhg}^{-1})$	$OCV(V)$
Li@Dodecagonal	1860,10	0,794
Li@Graphyne	5208,28	1,391
Li@Haecklites(5-7)	1116,06	1,291
Li@Kagome grafen	930,05	1,684
Li@T-grafen	3348,18	1,235

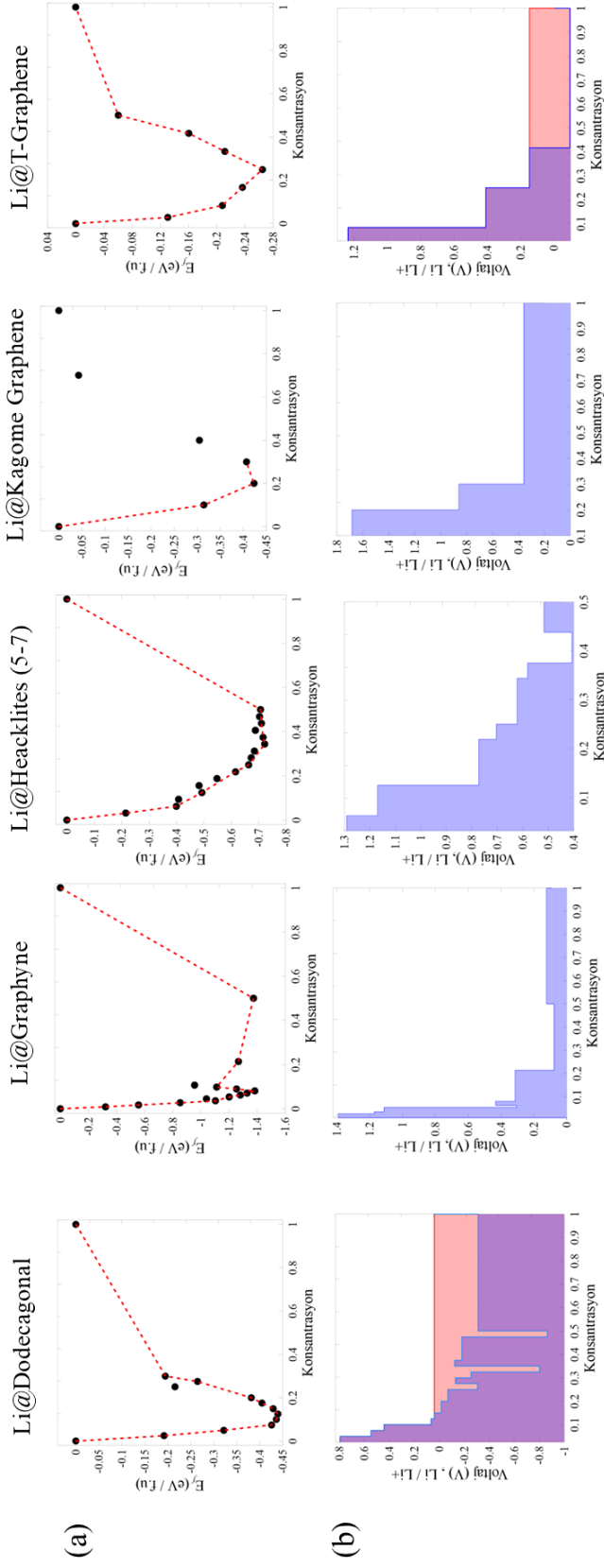
Açık devre voltajı (Open Circuit Voltage, OCV), bir elektrik devresinde iki terminal arasındaki gerilim farkıdır ve devrede herhangi bir akım olmadığında ölçülür. Bu değer, özellikle bataryalar ve elektrokimyasal sistemler için önemli bir parametredir. Çünkü bir enerji kaynağının enerji depolama kapasitesini ve termodinamik denge durumunu ifade eder. Bunların yanı sıra lityum iyon pillerinin çalışması sırasında, Li iyonlarının konsantrasyonu ve karşılık gelen elektrot potansiyeli akım yönüne göre değişmektedir. Elektrot malzemelerinin performansını teorik olarak anlamak için en önemli husus voltaj profillerini elde etmektir. Bu nedenle, tüm ara fazların kararlılığını araştırmak amacıyla değişen Li_x konsantrasyon oranı için Li_x katkılı karbon tek katman yapılarının göreceli oluşum enerjileri hesaplandı. Göreceli oluşum enerjisi aşağıda verilen eşitlik kullanılarak tahmin edildi:

$$E_{OE} = E_{\text{yüzey+Li}(x)} - xE_{\text{yüzey+Li}} - (1 - x)E_{\text{tek katman}} \quad . \quad (5.6)$$

Burada, $E_{\text{yüzey}+\text{Li}(x)}$, x oranı kadar Li iyonu tutunmuş sistemin toplam enerjisini, $E_{\text{yüzey}+\text{Li}}$, tüm yüzeyin Li iyonu ile kaplandığı durumun toplam enerjisini ve E_{tek} katman de karbon tek tabakanın toplam enerjisini belirtmektedir. Li iyonunun karbon yüzey üzerinde tutunma enerjisi hesabının yanı sıra, yüzey üzerinde artan Li iyonu sayısına karşılık toplam sistemin enerjetik kararlılığı hesaplandı. $\text{Li}(x)$ iyonu oranına (0'dan 1'e) karşılık birim hücre başına oluşum enerjisi eğrisi elde edildi. Ayrıca, hangisinin enerjetik olarak en kararlı olduğunu belirlemek amacıyla bu görelî oluşum enerjileri için dışbükey gövde oluşturuldu. Karbon tabakalarda Li_x konsantrasyon oranlarının belirlenmesi için depolayabildikleri maksimum Li sayısı, $x = 1$ kapsama değerlerinde dışbükey gövde, aşağıdaki denklem kullanılarak belirlendi:

$$\Delta E = E_{\text{yüzey}+\text{Li}_x} - \frac{x_s - x}{x_s - x_i} E_{\text{yüzey}+\text{Li}_{x_i}} - \frac{x - x_i}{x_s - x_i} E_{\text{yüzey}+\text{Li}_{x_s}} \quad (5.7)$$

Burada x , x_i ve x_s sırasıyla seçilen Li_x oranı, daha küçük ve daha büyük oranları simgeler (Örneğin, karbon yüzeye $x=20$ Li katkılanmış olsun. Bir önceki durumda $x_i=19$ Li atomu, bir sonraki durumda $x_s=21$ Li atomu katkılanmış olur.). $E_{\text{yüzey}+\text{Li}_x}$, $E_{\text{yüzey}+\text{Li}_{x_i}}$, $E_{\text{yüzey}+\text{Li}_{x_s}}$ sırasıyla C_yLi_x , $\text{C}_y\text{Li}_{x_i}$, ve $\text{C}_y\text{Li}_{x_s}$ karşılık gelen toplam enerjilerdir. y , karbon yüzeylerdeki atom sayısını ifade etmektedir. Denklem 5.7 göre, $\Delta E > 0$ ise, C_yLi_x kararsızdır (veya yarı-karalıdır) ve diğer bileşiklere ayrışması kolaydır şeklinde yorumlanır. Aksine $\Delta E \leq 0$ ise, C_yLi_x kararlı olduğu söylenir. Bu yöntem birçok araştırmacı tarafından diğer teorik LIB ve NIB çalışmaları için kullanılmıştır (Bo ve diğ. 2019; Wang ve diğ. 2021). Şekil 5.24'de verilen dışbükey gövde çizimlerinde, kararlı fazlar gerilim profili için yol sağlamak üzere kırmızı kesikli çizgiler üzerinde konumlandırıldı. C_yLi_x yapılarının yarı kararlı fazları siyah noktalar olarak gösterildi. Şekil 5.24 (a)'dan anlaşılacağı üzere yapıları görelî oluşum enerjileri dışbükey gövde üzerinde olduğundan kararlıdır. Kapsama oranının (coverage ratio) bir



Şekil 5.24: (a) İki boyutlu karbon yapılar üzerinde Li atomları için görelî oluşum enerjileri. Dışbükey gövde üzerindeki veri noktaları (kesikli kırmızı çizgi) her türlü ayrışmaya karşı kararlı adsorpsiyonu temsil etmektedir. Yarı-kararlı fazlar siyah noktalarla gösterilmiştir. Burada $x = 1$ yapılar üzerinde tutunan maksimum Li atomu konsantrasyon oranına karşılık gelir ve sırasıyla Dodecagonal yapısında 40 Li atomunu, Graphyne yapısında 112 Li atomunu, Haecklites (5-7) yapısında 32 Li atomunu, Kagome grafen yapısında 10 Li atomunu ve T-grafen yapısında 54 Li atomunu göstermektedir. (b) enerjetik olarak kararlı konsantrasyonlar için karbon katmanlarındaki Li konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hesaplanan voltaj profilleri.

fonksiyonu olarak ortalama tutunma enerjisi ve açık devre voltajı Şekil 5.24 (b)'de gösterildi.

Her Li iyonunun karbon katmanlara olan ortalama tutunma enerjisi, yabancı atomların atomlar arası itme kuvvetinin artması nedeniyle x 'e göre azalmaktadır. Şekil 5.24 (b), Li katkılı karbon tek katmanlar voltaj profillerini göstermektedir. x değerlerinin aralıkları, kararlı ara fazlar için dışbükey gövde yollarını takip etmektedir. Şekil 5.24 (b)'de mavi renk toplam yapıdaki, kırmızı renk ise Li konsantrasyonundaki negatif voltajı temsil etmektedir. Sistemlerin voltaj değerleri Denklem 5.8 kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$OCV \cong \frac{-(E_{\text{yüzey}+Li_{x_2}} - E_{\text{yüzey}+Li_{x_1}} - (x_2 - x_1)E_{\mu Li})}{(x_2 - x_1)e} . \quad (5.8)$$

Li katkılı karbon yapılar arasında Dodecagonal, Graphyne ve T-grafen yapılarında hem pozitif hem de negatif düzlemler mevcutken Haecklites (5-7) ve Kagome grafen yapılarında ise sadece pozitif düzlemler yer almaktadır. Voltaja gelince, tüm Li katkılı karbon yapılar için artan kaplamalarla birlikte azalan bir eğilim bulunmaktadır. Bir anot malzemesi için kabul edilen voltaj değerleri 0,1-2,0 V aralığında yer almaktadır. Teorik olarak hesaplanan voltaj değerleri, Li katkılı karbon yapıları belli Li sayılarına göre çoğunlukla belirtilen bu voltaj aralığındadır. En çok kullanılan ticari anot malzemelerinden biri olan TiO_2 1,5-1,8 V aralığında çalışmaktadır (Lunell ve diğ. 1997; Koudriachova 2002).

5.2 Karbon Bazlı İki Boyutlu Malzemelerin Lityum Sülfür (Li-S) Bataryalarda Kullanımı

5.2.1 Giriş

Li-S pillerin geçmişi, Helbert ve Ulam'ın 1962 yılında bu malzemeyi çalışmasıyla başlamıştır (Herbert ve Ulam 1962). Şu ana kadar, Li-S pilleri

elektrolit seçiminden sülfür katot malzemelerinin modifikasyonuna ve lityum metal anot malzemelerinin işlenmesine kadar birçok süreçten geçmiştir. Pillerde, taşınabilir cihazlar, elektrikli araçlar ve şebeke depolaması için gelişmiş enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi, düşük maliyet, uzun ömür, kabul edilebilir güvenlik, yüksek enerji, yüksek güç ve çevre dostu gibi çeşitli gereksinimlerinin karşılanması beklenmektedir. Bu gereksinimleri sağlama konusunda Li-S piller gelecek vadetmektedir. Fakat Li-S teknolojisi, katot ve anot arasındaki polisülfid ara maddelerinin yer değiştirmesinden kaynaklı teknik engeller ve düşük elektronik iletkenliği nedeniyle kısa raf ve çevrim ömrü ile engellenmektedir. Li-S pillerinin elektrokimyasal enerji dönüşümü ve depolanması büyük ilgi görmektedir. Bu sebeple literatürde birçok çalışma bulunmaktadır.

Wang ve arkadaşları (2013) tarafından S_8 ve Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$) nano kümeleri ile Li-S pillerinin deşarj mekanizmasının daha iyi anlaşılması için DFT bazlı *ab-initio* simülasyonları gerçekleştirerek, en kararlı geometrik yapıları tespit etmişlerdir. Deşarj işlemi sırasında, yaklaşık 2,30 V'da $S_8 \rightarrow Li_2S_6$, 2,22 V'da $Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2$ ve 2,18 V'da $Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ olmak üzere üç aşamalı bir reaksiyon yolu önerilmiştir. Ayrıca elektrolitin potansiyel platform üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Deşarj potansiyelinin, elektrotun dielektrik sabitinin azalmasıyla arttığı bulunmuştur. Zhao ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada, DFT hesaplamaları aracılığıyla, çeşitli Li_2S_x nano kümelerinin fosforen tek katman üzerindeki adsorpsiyonu ve difüzyonu araştırılmıştır. Tüm Li_2S_x türlerinin fosforen ile görece güçlü bağlanabildiği, zikzak yönü boyunca ultra yüksek yayılım sergilediği ve fosforenin elektrik iletkenliğini arttırdığı ortaya konulmuştur. Bu özellikler göz önüne alındığında, fosforenin yüksek verimli Li-S pil katotları için umut verici bir ankraj malzemesi olarak kullanılabilmesi beklenmektedir. Jand ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan çalışmada, Li_2S_x 'in grafen (Gr) üzerindeki adsorpsiyonu DFT bazlı *ab-initio* yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, Li_2S_x ve Gr arasındaki etkileşimin, molekülün boyutuna, Gr üzerindeki kusur bölgelerinin varlığına ve şekline bağlı olduğu gösterilmiştir.

Li_2S_x moleküllerinin, kusursuz alanlara göre Stone-Wales bölgeleriyle biraz daha güçlü etkileşime girdiği, ancak tek boşluklu kusurlarla çok güçlü bir şekilde etkileşime girdiği gösterilmiştir. Bu çalışma, kusurlu bölgelerin, Gr'nin Li-S pillerdeki lityum polisülfitleri yakalama yeteneğini geliştiremeyeceğini öne sürmektedir. Yin ve arkadaşlarının(2016) yaptığı çalışmada, N-katkılı karbon malzemelere dayalı Li-S pillerde gözlemlenen döngü performansı gelişiminin kökenini anlamak için, farklı katkılama konfigürasyonlarında lityum polisülfitler (LiPS'ler) ve N-katkılı Gr arasındaki etkileşimler DFT hesaplamaları ile incelenmiştir. Bu çalışma, LiPS'lerin mekik etkisini ³ (Diao ve diğ. 2013) baskılayan ve Li-S pillerin döngü performansında önemli bir iyileşme sağlayan N-katkılı karbon malzemeleri ile LiPS'lerin bağlanması hakkında temel bir anlayış sağlamıştır. He ve arkadaşları (2017), çözünür polisülfitlerin çözünmesini sınırlamak ve sülfür malzemelerini Li-S pillerde tam olarak kullanmak için, bileşimlere ve gözenekli yapılara sahip ana malzemeleri araştırmışlardır. Burada Li-S piller için oksijenli grafitik karbon nitrid ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4$) mekanizması araştırılmış olup, oksijenli grafitik karbon nitrid sülfür ($\text{O-g-C}_3\text{N}_4\text{-S}$) katodunun iyi elektrokimyasal performans sergilediği bulunmuştur. DFT hesaplamaları, oksijenli malzemenin, bozulmamış $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ve diğer 2D malzemelere kıyasla Li_2S_x türleri ile daha iyi elektriksel iletkenliğe ve daha güçlü adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Li-S bataryalar; sülfür ve karbon kompozitleri içeren bir katot, lityum iyonlarının taşınmasını sağlayan bir organik elektrolit ve lityum metalden oluşan bir anot barındırmaktadır (Evers ve Nazar 2012).

Li-S bataryaların çalışma mekanizması, lityum-iyon bataryalardan farklıdır. Lityum-iyon bataryalarında gerçekleşen interkalasyon (tersinir süreç) kimyasından daha karmaşık bir yapı sergileyen sülfür, işlevi sırasında faz dönüşümü reaksiyonu göstermektedir. Li-S bataryalarda, hücre çalışmasına sülfürün şarjlı hali nedeniyle

³Mekik etkisi (shuttle effect), yüksek enerjili bataryalarda görülen ve performansını olumsuz etkileyen bir durumdur. Li-S bataryalarda, şarj ve deşarj döngüleri sırasında oluşan çözünmüş polisülfid bileşiklerinin anot ve katot arasında tekrarlı olarak hareket etmesidir.

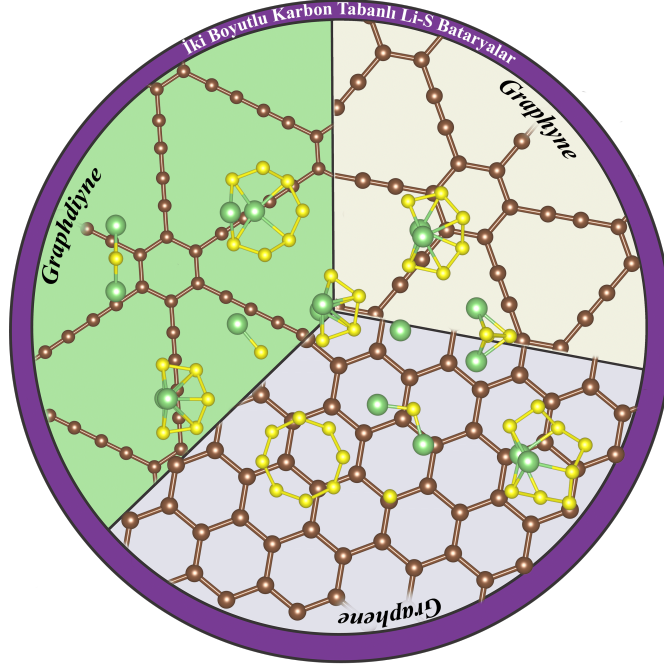
deşarj süreciyle başlanır. Anot elektrotu olan lityum metali, hücre işlevi sırasında lityum iyonları üretir. Bu iyonlar, katot elektrotu olan sülfürü indirger ve reaksiyon sonucunda lityum sülfid sondeşarj ürünü olarak oluşur. Elektrokimyasal reaksiyon tersinirdir ve şarj sırasında tekrar sülfür elde edilir. Tipik bir Li-S batarya hücresinde,deşarj sırasında iki plato gözlemlenir (Bruce ve diğ. 2011). 2,4 V'daki yüksek voltaj platosunda, sülfür uzun zincirli (Li_2S_n , $n \geq 4$) polisülfidlere indirgenirken, 2,1 V'daki platoda ise uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli polisülfidlere (Li_2S_n , $2 < n < 4$) dönüşmektedir (Manthiram ve diğ. 2014).

Oluşan uzun zincirli polisülfidler organik elektrolitte çözünürken, kısa zincirli polisülfidler (Li_2S_2 , Li_2S) çözünmemektedir. Bu nedenle dendrit yapısı oluşmaktadır. Lityum metali, yüksek teorik kapasitesi (3860 mAh/g) sayesinde anot elektrotu olarak oldukça uygun bir tercih olsa da, organik elektrolitlerle kullanıldığında güvenlik sorunları ortaya çıkmaktadır. Li-S bataryalarda, lityum, sülfüründeşarj reaksiyonu sırasında oluşan ve organik elektrolitte büyük oranda çözünen uzun zincirli polisülfidlerle tepkimeye girerek, çözünmeyen kısa zincirli polisülfidler oluşturmaktadır. Bu kısa zincirli polisülfidler, lityum üzerinde birikerek yalıtkan bir tabaka meydana getirmektedir. Bu yapı, lityumun işlevini yitirmesine, çevrim ömrünün kısılmasına ve bataryada güvenlik sorunlarının ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Cao ve diğ. 2015).

5.2.2 Çalışmanın Amacı

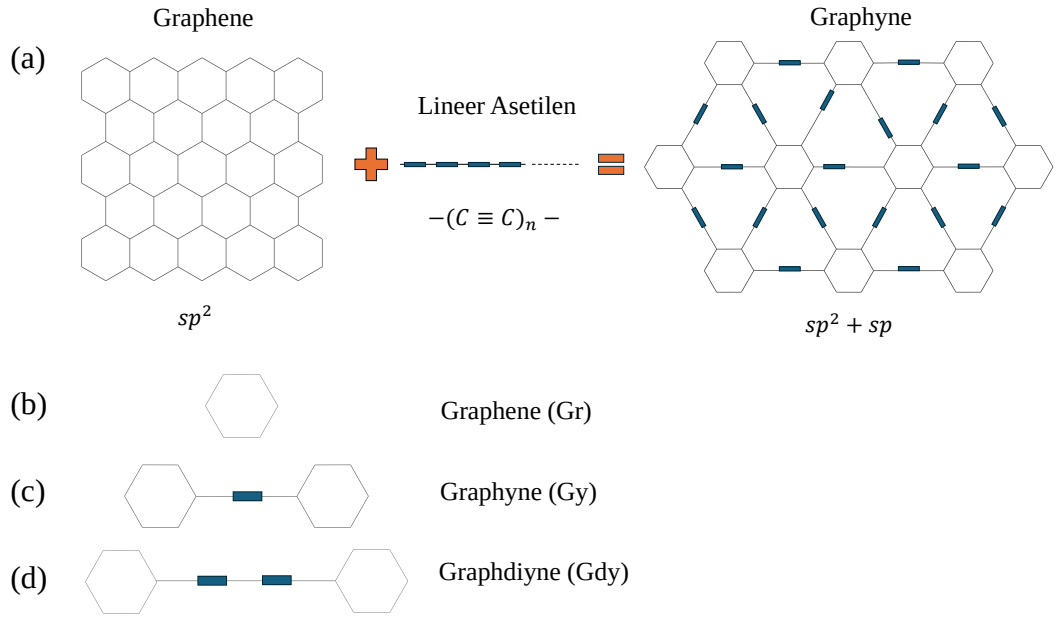
Li bataryalarında oluşan problemleri giderecek yeni malzemeler üzerinde çalışılması gerekmektedir. Bu sebeple bu çalışmada, DFT bazlı *ab-initio* simülasyon yöntemini kullanarak, karbon bazlı tek katmanlar üzerine lityum polisüfidler katkılanmasıyla oluşan malzemenin fiziksel özelliklerini incelemeyi hedefledik. Karbon bazlı iki boyutlu materyal olarak, son zamanların en iyi buluşlarından biri olan Gr ve onun türevleri olan Graphyne (Gy) ve Graphdiyne (Gdy) karbon materyalleri kullanıldı. Şekil 5.25'te Li_xS_y nano kümelerinin Gr, Gy ve Gdy ile etkileşiminin

şematik gösterimi sunuldu.



Şekil 5.25: İki boyutlu karbon tabanlı Li-S bataryanın şematik gösterimi (Bilican ve diğ. 2024).

Şekil 5.26 (a)'da ise karbon bazlı iki boyutlu bu materyallerin karşılaştırılmalı şematik gösterimi gösterilmektedir. sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarından oluşan Gr, bal peteği görünümlü altıgen karbon atomlarından (Şekil 5.26 (b)) meydana gelmektedir. Bu karbon atomları arasına sp hibritleşmesi yapan lineer asetilen karbon zincirlerinin (" $-C \equiv C-$ ") ($n=1, 2, \dots$) yerleştirilmesiyle Gy ve Gdy kristal yapıları oluşmaktadır. Bir tane (" $-C \equiv C-$ ") bileşeni eklendiğinde Gy (Şekil 5.26 (c)), iki tane eklendiğinde ($(-C \equiv C-)_2$) Graphydiyne (Şekil 5.26 (d)) yapısı oluşmaktadır (Gr $[6 \times 6 \times 1]$, Gy $[2 \times 2 \times 1]$ ve Gdy $[2 \times 2 \times 1]$ yapıların süper hücrelerinin atomik koordinatları Ek A'da verildi.). Asetilenik karbon zincirlerle bu iki yapı $sp+sp^2$ hibritleşmesi yapmaktadır.

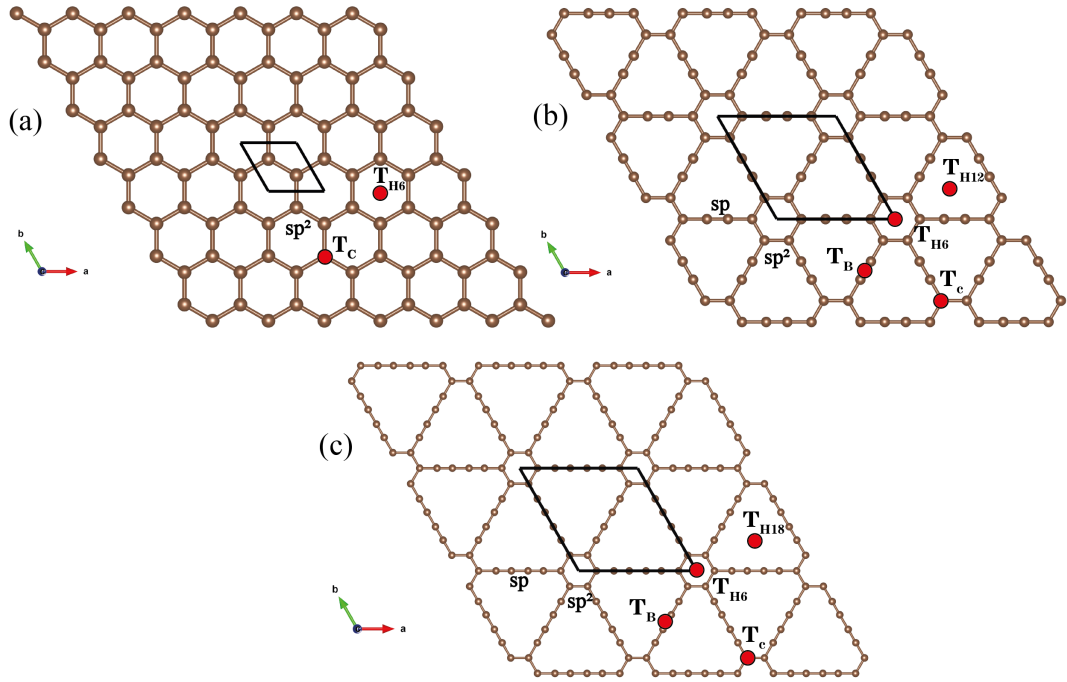


Şekil 5.26: (a) Karbon petekleri arasında lineer asetilen karbon zincirlerinin (“ $-C \equiv C-$ ” ($n=1, 2, \dots$)) eklenmesi ile Gy ve Gdy yapılarının oluşumunun örneklendirilmesi: (b) Gr, (c) Gy ve (d) Gdy.

5.2.3 Bulgular

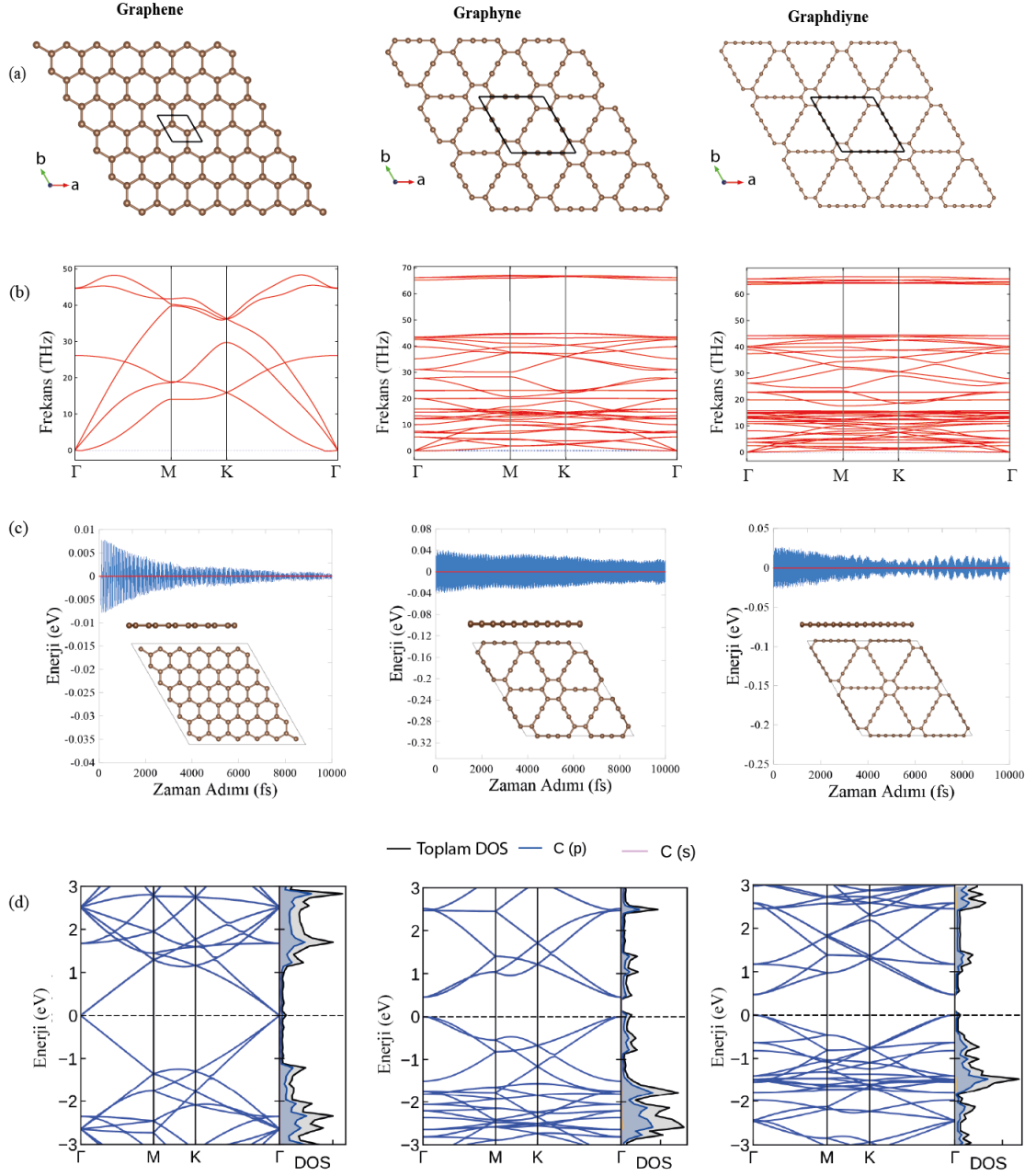
İlk olarak optimize Gr, Gy ve Gdy karbon bazlı 2D yapıları elde edildi. Bu yapıların atomik konfigürasyonları ve birim hücrelerinin üstten görünüşleri Şekil 5.27’de gösterildi. Gr, Gy ve Gdy yapılarının denge örgü parametreleri sırasıyla $a=b=2,468 \text{ Å}$, $a=b=6,887 \text{ Å}$ ve $a=b=9,460 \text{ Å}$ olarak elde edildi. Gr yapısında en yakın karbon-karbon uzaklığı (d_{C-C}) $1,425 \text{ Å}$ iken, Gy yapısında bağ uzunlukları sp bağları için $1,222 \text{ Å}$ ve sp^2 bağları için $1,426 \text{ Å}$ ’dır. Gdy yapısında, hesaplanan sp bağları $d_{C-C}=1,339 \text{ Å}$ iken sp^2 bağları $1,433 \text{ Å}$ ’dır. Gr, Gy ve Gdy’nin hesaplanan kohesif enerjileri sırasıyla $-7,96 \text{ eV/atom}$, $-7,38 \text{ eV/atom}$ ve $-7,24 \text{ eV/atom}$ olup, bu değerler yapıların kararlılığına işaret etmektedir.

Kohesif enerjileri incelendiğinde, bu karbon yapılarda büyük boşluk oranı arttıkça yapıların enerjetik kararlılığı da düşmektedir. Enerjetik kararlılığı sağlayan bu yapıların fonon dispersiyon eğrileri de elde edildi ve Şekil 5.28 (b)’den görülebileceği



Şekil 5.27: sp^2 ve $sp + sp^2$ hibridizasyonuna sahip karbon bazlı iki boyutlu (a) Gr, (b) Gy ve (c) Gdy karbon tek katmanları. Kırmızı noktalar Li ve S atomlarının yerleştirildiği konumları göstermektedir. T_C , T_B , T_{H6} , T_{H12} ve T_{H18} sırasıyla karbon atomunun, asetilenik karbon zincirinin, altıgen altı karbonlu yapının merkezindeki oyuğun, on iki karbonlu yapının merkezindeki oyuğun ve on sekiz karbon atomlu yapının merkezindeki büyük oyuğun üstünü göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024).

gibi, tüm Brillouin bölgesi boyunca herhangi bir imajiner frekans yoktur. Bu da karbon yapıların dinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Karbon yapılarda boşluk oranı arttıkça akustik modlar ve optik modlar oran olarak Gr'ye göre daha yoğun bir şekilde üst üste gelmektedir. Bu da Gr'ye kıyasla daha düşük ısı iletimi sağladığını düşündürmektedir ki bataryalar için düşük ısı iletimi istenen bir durumdur. Şekil 5.28 (c)'de karbon yapılar için AIMD hesaplamaları 600 K sıcaklıkta toplam enerjisi 10 ps süresince ortalama enerji civarında salınım yapmaktadır. Bu yapıların 600 K sıcaklıkta ısısal kararlılığını göstermektedir. Yapıların belirlenen sıcaklıkta dağılmadığının anlık görüntüsü enerji-zaman grafiğinde gösterilmektedir. Karbon yapıların Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarının yolu $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ şeklindedir. Şekil 5.28 (d)'de standart PBE hesaplamaları Gr'nin K yüksek simetri



Şekil 5.28: (a) Optimize edilmiş Gr, Gy ve Gdy'nin üstten görünümü. Tek katmanların birim hücresi siyah düz çizgilerle gösterildi. (b) Gr, Gy ve Gdy tabakaları için fonon dispersiyon eğrisi. (c) 600 K'de MD simülasyonları sonucunda elde edilen karbon tek katmanlı süper hücrenin toplam enerjisinin zaman adımına göre davranışı. (d) PBE elektronik bant yapısı ve buna karşılık gelen PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).

noktasında Dirac konisine sahip bir yarı metal olduğunu, Gy'nin Γ yüksek simetri noktasında 0,455 eV ve Gdy'nin 0,473 eV doğrudan bant aralığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Literatürde, hibrit fonksiyoneller (Jiao ve diğ. 2011; Kang ve diğ. 2018) kullanıldığında bu bant aralıklarının Gy ve Gdy için sırasıyla 0,96 eV ve 1,12 eV değerlerine yükseldiği görüldü. Hesaplanan tüm bu örgü sabitleri (Flores ve diğ. 2009; Narita ve diğ. 1998; Pei 2012; Rafiee ve Eskandariyun 2017; Tahara ve diğ. 2007), kohesif enerjileri, (Shin ve diğ. 2014; Feng ve diğ. 2019) elektronik bant aralığı değerleri (Neto ve diğ. 2009b; Srinivasu ve Ghosh 2012; Long ve diğ. 2011), fonon bant yapıları ve ısısal kararlılıkları (Falkovsky 2007; Jiang ve diğ. 2016; Kong ve diğ. 2022) literatür ile iyi bir uyum içindedir.

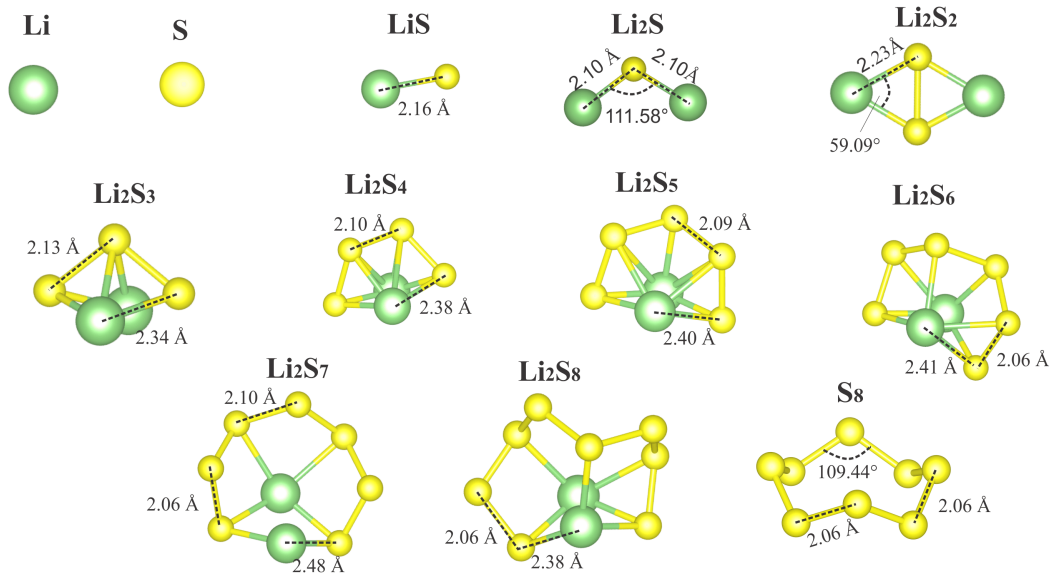
Lityum (Li) ve sülfür (S) atomlarından lityum polisülfür (LiPS) nano kümeleri (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) oluşturulabilir ve bu Li_xS_y nano kümeleri, Li-S pillerinin elektrokimyasal performansında önemli etkilere sahiptir. Li-S bağ uzunlukları ve bağ açıları literatürle uyumlu olan Li_xS_y nano kümelerinin enerjetik olarak en kararlı olanları Şekil 5.29'da gösterildi (Li-S nano kümelerinin atomik koordinatları Ek B'de verilmektedir). Li_xS_y nano kümelerinin kohesif enerjisi (E_{koh}) ve oluşum enerjisi (E_{OE}) aşağıdaki denklemler kullanılarak incelendi:

$$E_{koh} = \frac{E_{\text{Li}_x\text{S}_y} - nE_{\text{Li}} - mE_{\text{S}}}{n + m} \quad (5.9)$$

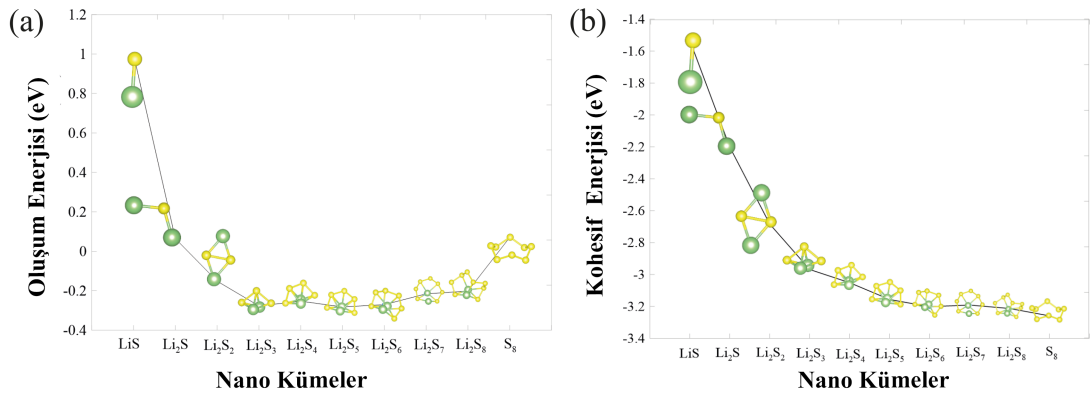
ve

$$E_{OE} = E_{\text{Li}_x\text{S}_y} - n\mu_{\text{Li}} - m\mu_{\text{S}} \quad . \quad (5.10)$$

Burada, n ve m , Li_xS_y nano kümelerindeki Li ve S atomlarının sayısını temsil etmektedir. E_{Li} ve E_{S} izole spin-polarize Li ve S atomlarının enerjilerini göstermektedir. μ_{Li} ve μ_{S} , bulk fazdaki atom başına düşen enerji ile elde edilen Li ve S atomlarının kimyasal potansiyelini ifade etmektedir. Şekil 5.30'da enerjetik olarak en kararlı Li_xS_y nano kümelerinin hesaplanan kohesif ve oluşum enerjileri



Şekil 5.29: En kararlı Li_xS_y ($1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin geometrik şekilleri. Yeşil ve sarı küreler sırasıyla Li ve S atomlarını temsil etmektedir. Li-S nano kümelerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları kesikli çizgilerle gösterildi (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.30: Li-S ve S₈ nano kümelerinin (a) oluşum ve (b) kohesif enerjileri (Bilican ve diğ. 2024).

gösterilmektedir. Oluşum enerjileri için gerekli olan kimyasal potansiyel değerleri hesaplandı ve Ekler bölümünde Tablo B1’de listelendi. Li atomu için -2,028 eV, S atomu için -4,210 eV değerleri kullanıldı. Şekilde görüldüğü gibi, Li ve S atomları arasındaki kohezyon kuvveti⁴ Li_xS_y nano kümelerindeki S atomlarının sayısının

⁴Kohezyon kuvveti, aynı tür moleküller veya atomlar arasında oluşan çekim kuvvetidir. Bu kuvvet, moleküllerin birbirine bağlı kalmasını sağlar.

artmasıyla artar ve LiS ve Li₂S oluşturmak için endotermik reaksiyon⁵ meydana gelirken, diğer Li_xS_y nano kümeleri ekzotermik reaksiyonlarla⁶ oluşturulur. Li_xS_y nano kümelerinin atomları arasındaki yük geçişleri Bader yük analiziyle hesaplanmış olup Ekler bölümünde Tablo B2’de verildi. Li_xS_y nano kümelerinin Li ve S atomları arasındaki yük geçişleri Ek C’de sunuldu.

5.2.3.1 Grafen Katmanının Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi

Karbon tabanlı 2D yapılar optimize edildikten ve enerjetik olarak en kararlı Li_xS_y nano kümeleri bulunduktan sonra, ilk olarak tek Li ve tek S atomlarının Gr, Gy ve Gdy üzerindeki adsorpsiyonları araştırıldı. Li/S atomları veya Li_xS_y nano kümelerinin karbon bazlı yüzeyler üzerindeki adsorpsiyon gücünü elde etmek amacıyla, tutunma enerjisi E_{TE} aşağıdaki denklem ile hesaplandı:

$$E_{TE} = E_{Toplam} - E_{tek katman} - E_{Li/S/Nano kümeler} \quad (5.11)$$

Burada, E_{Toplam} adsorbe olmuş sistemin toplam enerjisi, $E_{tek katman}$ karbon bazlı tek katmanın enerjisi ve $E_{Li/S/Nano kümeler}$ ise izole Li/S atomlarının veya Li_xS_y nano kümelerinin enerjisini temsil etmektedir. Yapılar üzerinde periyodik olarak tekrarlanan adsorpsiyon bölgeleri Şekil 5.27 (a)’da kırmızı noktalarla belirtildi. Başlangıçta, Li ve S atomları Gr katmanının altıgen karbon yapının üzerine (T_{H6}) ve bir karbon atomunun üzerine (T_C) gelecek şekilde ve bu bölgelerden 2 Å yukarısına yerleştirildi. Sonrasında sistemin yapısal optimizasyon simülasyonları gerçekleştirildi. Bu adsorpsiyon bölgelerindeki Li/S atomlarının Gr tabakasına tutunma enerjileri hesaplandı ve bu değerler Tablo 5.5’de listelendi.

Atomların en düşük enerjiye sahip oldukları konumda enerjetik olarak en kararlı durumdadır. Gr, Gy ve Gdy üzerindeki Li/S sistemlerin en kararlı atom konfigürasyonları ve Li/S atomları ile tek katman arasındaki en yakın dik yükseklik

⁵Endotermik reaksiyon, çevresinden ısı enerjisi alan kimyasal bir reaksiyondur.

⁶Ekzotermik reaksiyon, gerçekleştiğinde çevresine ısı enerjisi veren kimyasal bir reaksiyondur.

sırasıyla Şekiller 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35 ve 5.36’da verildi. Hesaplanan E_{TE} değerleri, tek Li atomunun oyuk bölgelere bağlanma eğiliminde olduğunu, tek S atomunun ise Gr, Gy ve Gdy yapılarındaki karbon atomlarının üstünden bağlandığını göstermektedir. Pozitif E_{TE} değerleri, tek S atomunun tek katmanların çukur bölgelerine bağlanmadığını ifade etmektedir. Buna ek olarak, Li atomu bu katmanlara neredeyse S atomununkine göre iki kat daha büyük E_{TE} enerji değeri ile tutunmaktadır ve bu durum Bader yük analizi ile de doğrulanmıştır. Li atomundan karbon bazlı tek katmanlara net yük transferi neredeyse 1 elektron iken, S’den tek katmanlara bu yük transferi çok düşüktür. Bu değerler Tablolar 5.6, 5.7 ve 5.8’de listelendi. E_{TE} değerleri, ve Li ve S atomları için gerçekleştirilen Bader yük analizi, Li_xS_y nano kümelerinin katmanlar üzerine tutunabileceği uygun adsorpsiyon bölgelerine karar vermek için bir ipucu vermektedir.

Tablo 5.5: Karbon bazlı yapılar üzerinde farklı adsorpsiyon bölgeleri için Li ve S atomlarının tutunma enerji değerleri (eV).

Yapı	Tutunma Bölgesi	E_{TE} (Li)	E_{TE} (S)
Li@Gr	T_{H6}	-1,648	0,098
	T_C	-1,276	-1,048
Li@Gy	T_{H6}	-2,221	0,397
	T_C	-2,111	-1,096
	T_B	-2,068	-1,970
	T_{H12}	-3,126	0,241
Li@Gdy	T_{H6}	-2,146	0,434
	T_C	-2,745	-1,398
	T_B	-2,021	-1,361
	T_{H12}	-2,745	0,475

Tablo 5.6: Li-S katkılı Gr yapılarının E_{TE} (eV) tutunma enerjileri, Δq (e^-) yük geçişleri, $d_{\perp}$ (Å) atomların veya nano kümelerin karbon katmanına olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, D (cm^2/s) difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.

Yapılar	E_{TE} (eV)	Δq (e^-)	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)	E_{bar} (eV)	D (cm^2/s)
Li@Gr	-1,648	-0,890	1,77	M	0,285	$1,06 \times 10^{-8}$
LiS@Gr / 2(LiS)@Gr	-0,764 / -0,822	-0,045 / -0,328	2,09 / 1,97	M / M	0,144	$2,40 \times 10^{-6}$
Li ₂ S@Gr / 2(Li ₂ S)@Gr	-1,170 / -0,975	-0,429 / -0,489	1,97 / 2,02	M / M	0,044	$1,12 \times 10^{-4}$
Li ₂ S ₂ @Gr / 2(Li ₂ S ₂)@Gr	-1,351 / -1,245	-0,427 / -0,482	1,96 / 2,01	M / M	0,014	$3,55 \times 10^{-4}$
Li ₂ S ₃ @Gr / 2(Li ₂ S ₃)@Gr	-0,994 / -0,840	-0,021 / -0,438	2,10 / 2,13	M / M	0,108	$9,57 \times 10^{-6}$
Li ₂ S ₄ @Gr / 2(Li ₂ S ₄)@Gr	-1,073 / -1,058	-0,020 / -0,095	1,97 / 1,95	M / M	0,052	$8,24 \times 10^{-5}$
Li ₂ S ₅ @Gr / 2(Li ₂ S ₅)@Gr	-0,777 / -0,764	-0,013 / -0,065	1,93 / 2,00	M / M	0,165	$1,07 \times 10^{-6}$
Li ₂ S ₆ @Gr / 2(Li ₂ S ₆)@Gr	-0,832 / -0,844	-0,018 / -0,069	1,98 / 2,00	M / M	0,009	$4,31 \times 10^{-4}$
Li ₂ S ₇ @Gr / 2(Li ₂ S ₇)@Gr	-0,867 / -0,914	-0,013 / -0,086	1,74 / 1,75	M / M	0,012	$3,55 \times 10^{-4}$
Li ₂ S ₈ @Gr / 2(Li ₂ S ₈)@Gr	-0,852 / -0,946	-0,006 / -0,071	2,06 / 2,03	M / M	0,038	$1,41 \times 10^{-4}$
S@Gr	-1,048	0,282	1,75	0,066		
S ₈ @Gr	10,951	-0,006	3,50	0,132	0,283	$1,16 \times 10^{-8}$

Tablo 5.7: Li-S katkılı Gy yapılarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ atomların veya nano kümelerin karbon tabakaya olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, D (cm²/s) difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.

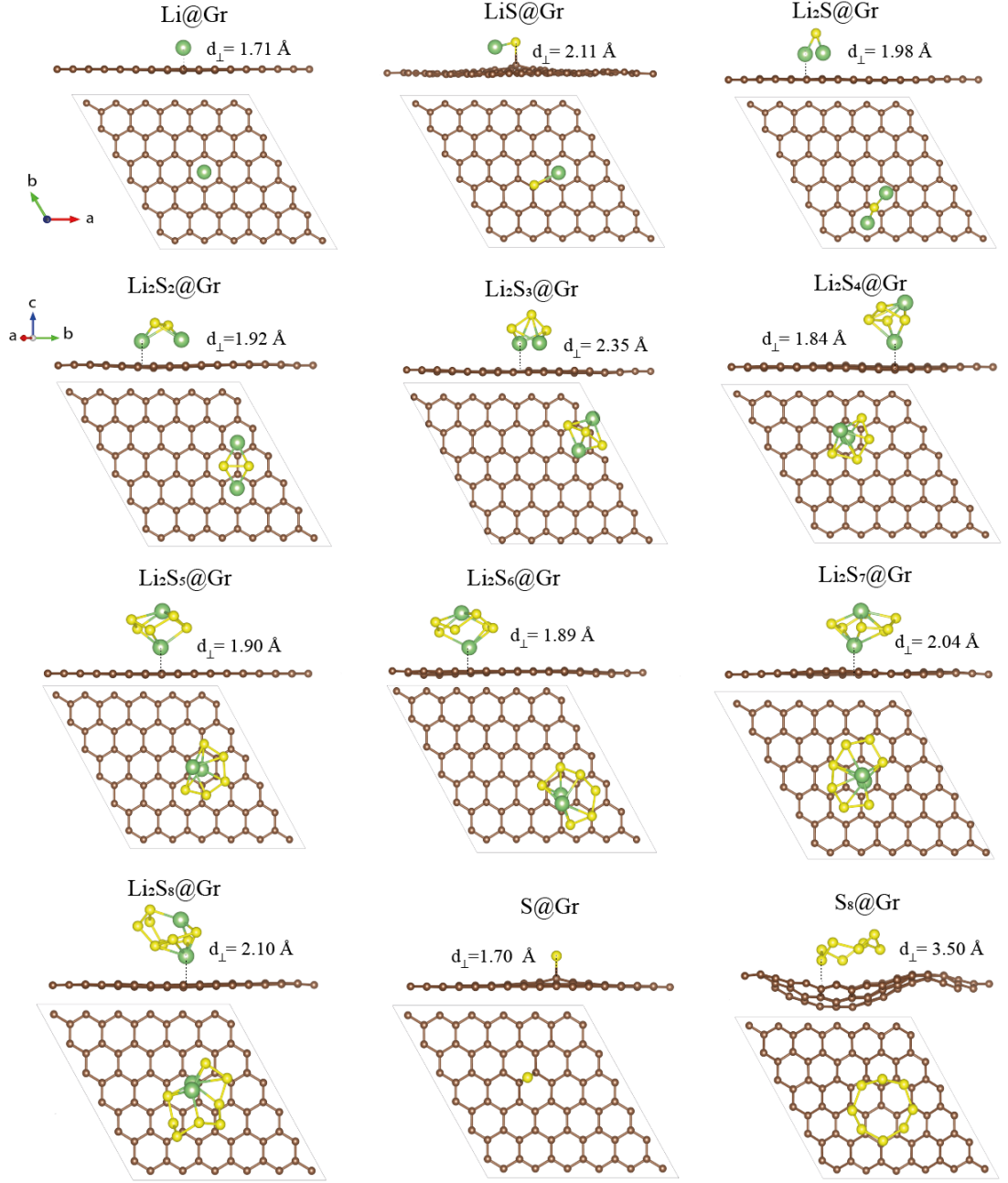
Yapılar	E_{TE} (eV)	Δq (e ⁻)	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)	E_{bar} (eV)	D (cm ² /s)
Li@Gy	-3,126	-1,000	1,04	M	1,145	$3,55 \times 10^{-22}$
LiS@Gy / 2(LiS)@Gy	-1,888 / -2,200	-0,518 / -0,562	1,21 / 1,24	M / M	2,118	$1,99 \times 10^{-38}$
Li ₂ S@Gy / 2(Li ₂ S)@Gy	-2,961 / -2,852	-1,348 / -1,368	1,29 / 1,22	M / M	2,103	$3,53 \times 10^{-38}$
Li ₂ S ₂ @Gy / 2(Li ₂ S ₂)@Gy	-2,309 / -2,313	-1,019 / -1,011	1,44 / 1,44	M / M	0,919	$2,12 \times 10^{-18}$
Li ₂ S ₃ @Gy / 2(Li ₂ S ₃)@Gy	-1,464 / -1,451	-0,414 / -0,768	1,58 / 1,52	M / M	0,037	$1,14 \times 10^{-3}$
Li ₂ S ₄ @Gy / 2(Li ₂ S ₄)@Gy	-1,351 / -1,362	-0,357 / -0,398	1,51 / 1,51	M / M	0,491	$2,98 \times 10^{-11}$
Li ₂ S ₅ @Gy / 2(Li ₂ S ₅)@Gy	-0,883 / -0,940	-0,291 / -0,343	1,69 / 1,60	M / M	0,452	$1,34 \times 10^{-10}$
Li ₂ S ₆ @Gy / 2(Li ₂ S ₆)@Gy	-0,601 / -0,710	-0,094 / -0,238	2,18 / 1,92	M / M	0,337	$1,11 \times 10^{-8}$
Li ₂ S ₇ @Gy / 2(Li ₂ S ₇)@Gy	-0,752 / -0,664	-0,102 / -0,212	2,10 / 2,12	M / M	0,309	$3,27 \times 10^{-8}$
Li ₂ S ₈ @Gy / 2(Li ₂ S ₈)@Gy	-0,812 / -0,992	-0,122 / -0,269	2,12 / 1,64	M / M	0,368	$3,38 \times 10^{-9}$
S@Gy	-1,970	0,055	1,77	0,018		
S ₈ @Gy	-0,431	0,006	2,87	0,534	0,075	$2,65 \times 10^{-4}$

Tablo 5.8: Li-S katkılı Gdy yapılarının E_{TE} tutunma enerjileri, Δq yük geçişleri, $d_{\perp}$ atomların veya nano kümelerin karbon tabakaya olan dik mesafeleri, E_{bar} (eV) enerji bariyerleri, $D(\text{cm}^2/\text{s})$ difüzyon katsayıları ve E_g (eV) elektronik bant aralıkları.

Yapılar	E_{TE} (eV)	Δq (e^-)	$d_{\perp}$ (Å)	E_g (eV)	E_{bar} (eV)	D (cm^2/s)
Li@Gdy	-2,745	-0,901	0,00	M	0,847	$6,37 \times 10^{-17}$
LiS@Gdy / 2(LiS)@Gdy	-1,482 / -1,630	-0,463 / -0,508	1,62 / 1,63	M / M	1,084	$7,00 \times 10^{-21}$
Li ₂ S@Gdy / 2(Li ₂ S)@Gdy	-1,368 / -1,332	-1,101 / -1,177	1,76 / 1,61	M / M	0,559	$4,12 \times 10^{-12}$
Li ₂ S ₂ @Gdy / 2(Li ₂ S ₂)@Gdy	-1,448 / -1,434	-0,660 / -0,736	1,97 / 1,94	M / M	0,627	$3,01 \times 10^{-13}$
Li ₂ S ₃ @Gdy / 2(Li ₂ S ₃)@Gdy	-0,985 / -0,956	-0,571 / -0,654	1,83 / 1,93	M / M	0,344	$1,61 \times 10^{-8}$
Li ₂ S ₄ @Gdy / 2(Li ₂ S ₄)@Gdy	-0,840 / -0,801	-0,674 / -0,718	1,92 / 2,03	M / M	0,405	$1,54 \times 10^{-9}$
Li ₂ S ₅ @Gdy / 2(Li ₂ S ₅)@Gdy	-0,602 / -0,629	-0,312 / -0,342	2,06 / 2,19	M / M	0,438	$4,32 \times 10^{-10}$
Li ₂ S ₆ @Gdy / 2(Li ₂ S ₆)@Gdy	-0,633 / -0,648	-0,160 / -0,209	1,99 / 2,04	M / M	0,061	$8,57 \times 10^{-4}$
Li ₂ S ₇ @Gdy / 2(Li ₂ S ₇)@Gdy	-0,664 / -0,701	-0,069 / -0,113	1,73 / 1,79	M / M	0,235	$1,06 \times 10^{-6}$
Li ₂ S ₈ @Gdy / 2(Li ₂ S ₈)@Gdy	-0,717 / -0,766	-0,089 / -0,163	1,90 / 1,88	M / M	0,346	$1,49 \times 10^{-8}$
S@Gdy	-1,398	-0,030	1,88	0,397		
S ₈ @Gdy	-0,349	-0,005	3,00	0,480	0,092	$2,60 \times 10^{-4}$

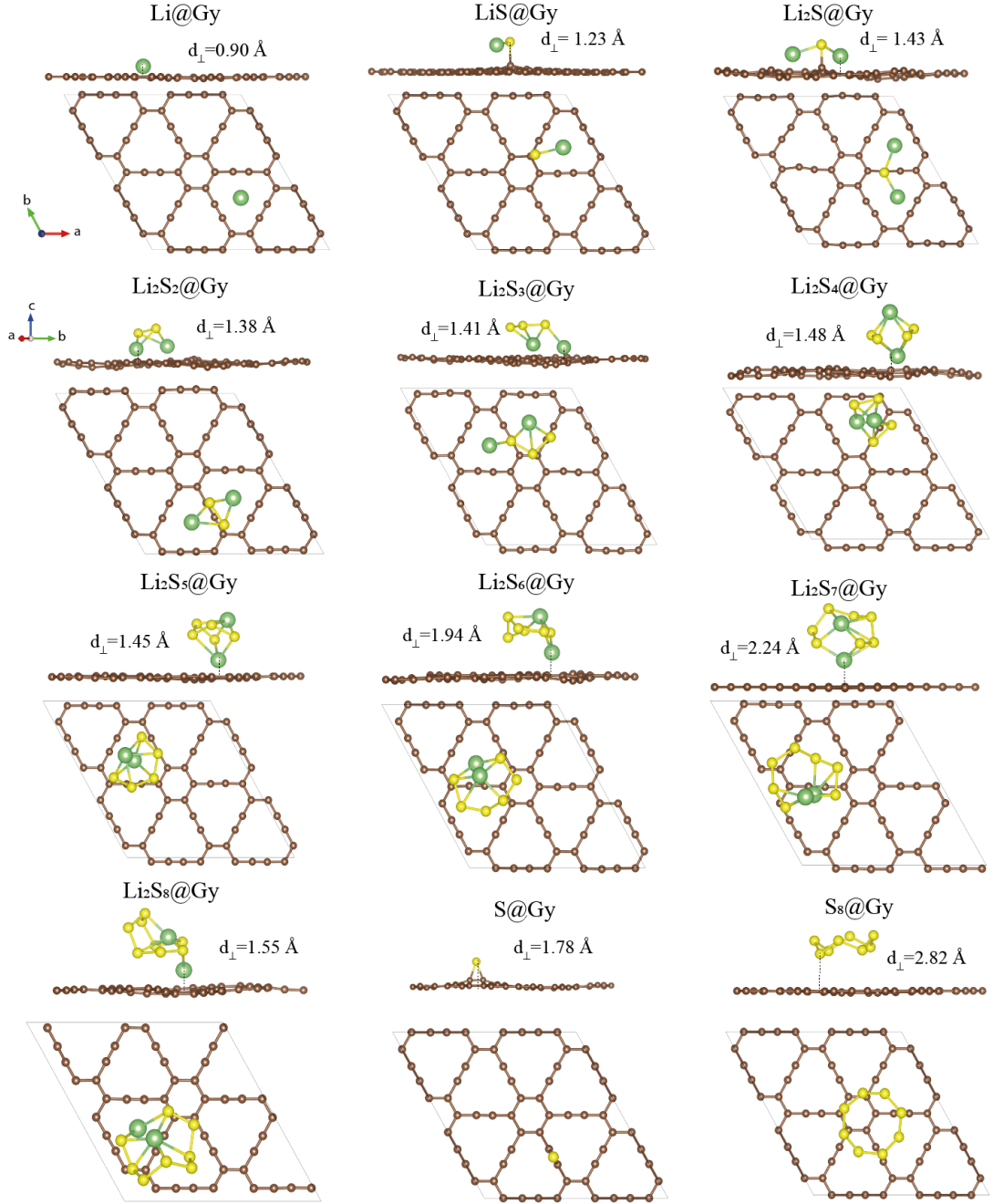
Li_xS_y nano kümelerinin 2D yapılar üzerindeki etkileşimini araştırmak için, ilk olarak Li_xS_y nano kümeleri Gr, Gy ve Gdy katmanlarından 2 Å yüksekliğe yerleştirildi. Nano kümelerindeki Li atomları katmanların oyuk bölgelerine, S atomları ise karbon atomlarının üstüne gelecek şekilde düşünüldü. Daha sonra, AIMD hesaplamaları 300 K sıcaklıkta 5 ps süre boyunca gerçekleştirildi. Gr, Gy ve Gdy tek tabakaları üzerindeki her bir Li, S ve Li_xS_y nano kümelerinin üst ve yan görünümünden elde edilen geometrik konfigürasyonları yüzeye en yakın dik mesafe ile birlikte, sırasıyla, Şekiller 5.31, 5.32 ve 5.33’de gösterildi. AIMD simülasyonlarının tamamlanmasının ardından, elde edilen atomik koordinatlar sonraki geometrik optimizasyon hesaplamaları için girdi olarak kullanıldı. Her bir Li_xS_y nano kümelerinin Gr, Gy ve Gdy tek tabakaları üzerindeki tutunma enerjileri, bu iki ardışık hesaplamadan tamamlanmasından sonra hesaplandı. Sonuçlar Şekiller 5.34, 5.35 ve 5.36’da sergilendi. Beklendiği üzere, Li_xS_y nano kümeleri optimizasyon işlemlerinden sonra nano kümelerdeki Li atomlarının Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarına bağlanma eğiliminde olduğu görüldü. Li_xS_y nano kümelerinin S atomları karbon atomlarına yerleşirken Li atomları tek katmanların oyuk bölgelerinde ikamet etmektedir. Tek katmanlı Gr malzemesinin hesaplamalarında $6 \times 6 \times 1$ süper hücre, Gy ve Gdy tek katmanlarında ise $2 \times 2 \times 1$ süper hücre kullanıldı. Bu fonksiyonel malzemelerin hesaplanan tutunma enerjileri sırasıyla Tablolar 5.6, 5.7, 5.8’de verildi ve bu enerjilerin Li_xS_y nano kümelerindeki Li ve S atomlarının sayısına göre değişimleri de Şekil 5.37 (a)’da gösterildi.

Tablo 5.6 ve Şekil 5.37’den görülebileceği gibi, Gr üzerindeki Li_2S ve Li_2S_2 nano kümelerin tutunma enerjisi büyük değer alırken, geri kalan Li_xS_y nano kümelerinin Gr üzerindeki tutunma enerji değerleri çok fazla değişmemektedir. E_{TE} değerlerinin ortalaması $\approx 0,9$ eV olarak hesaplandı. Böylece elektrolit çözelti içerisinde Li_2S ve Li_2S_2 nano kümelerin çözünürlüğü diğer Li_xS_y nano kümelerinden daha düşük olduğu sonucuna varılabilmektedir. S_8 polisülfürün adsorpsiyonu Gr yapısında bir vadiye ve dalgalanmaya neden olmaktadır. S_8 polisülfür 3,50 Å yükseklik mesafesinden Gr katmanına paralel olarak adsorbe olmayı tercih etmektedir.



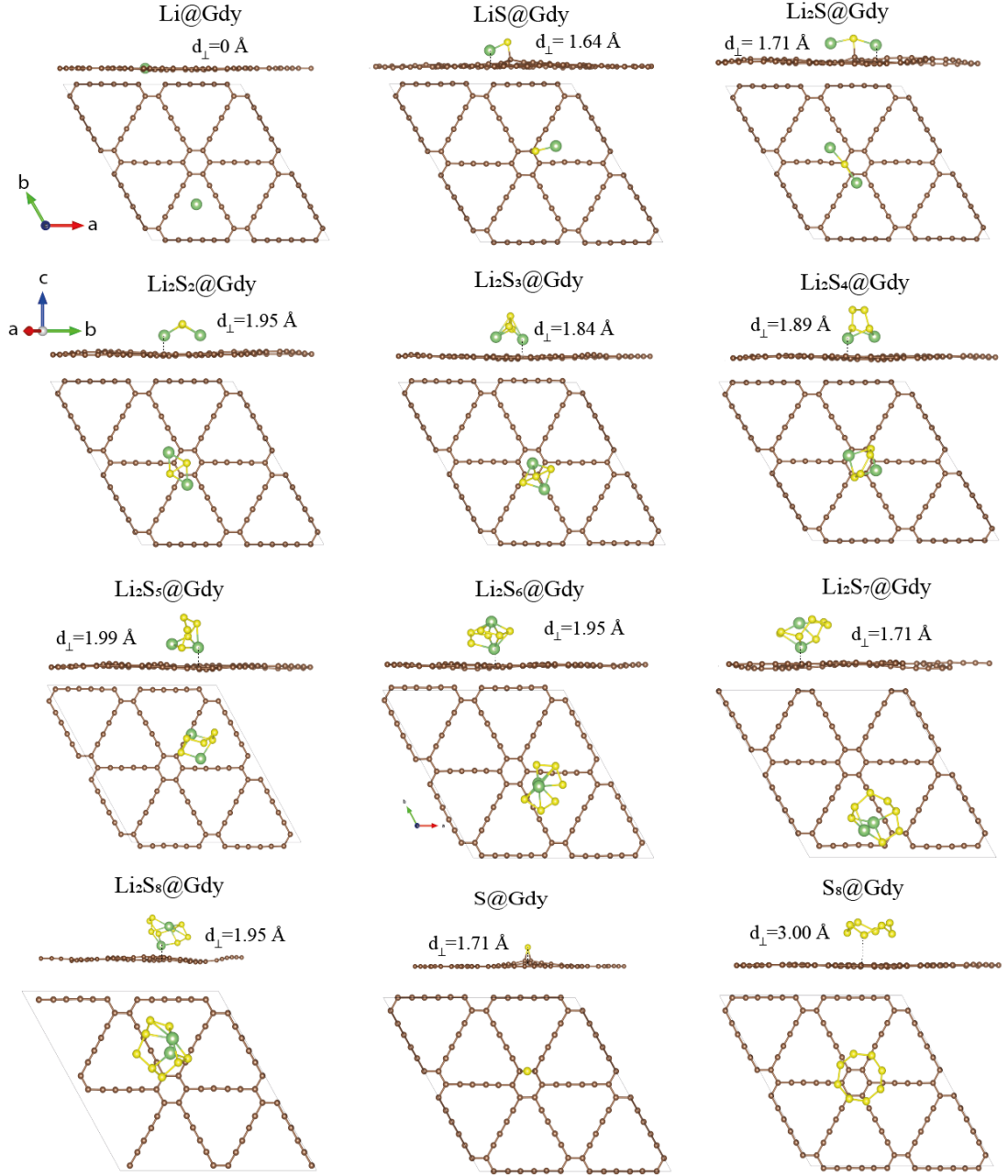
Şekil 5.31: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S₈, Li_xS_y nano kümelerinin Gr tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

Gr'de meydana gelen bu yeniden yapılanma için gerekli enerjiyi, Gr'nin mükemmel $6 \times 6 \times 1$ süper hücresinden Gr'nin vadileşmiş ve dalgalanmış $6 \times 6 \times 1$ süper hücresinin



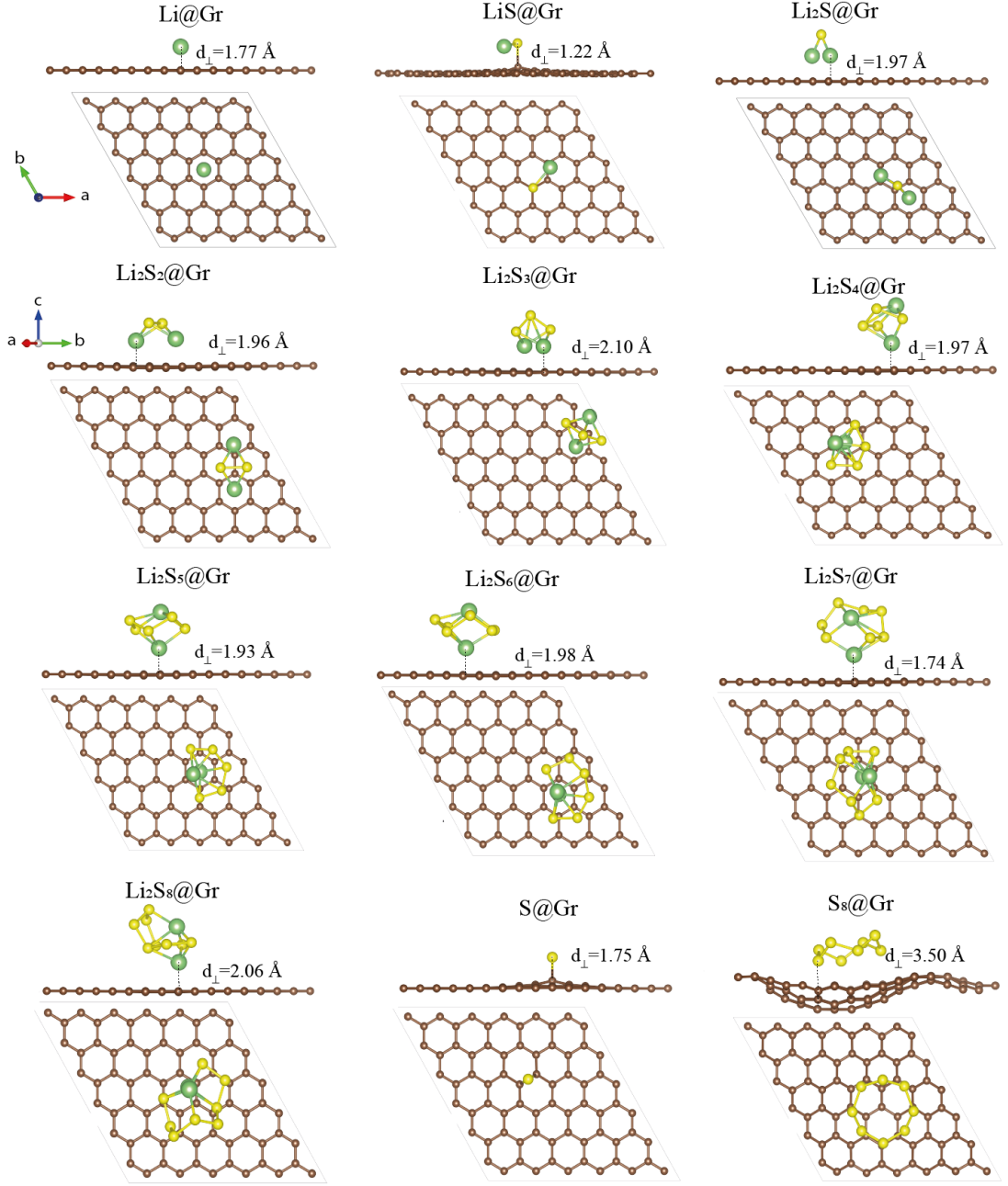
Şekil 5.32: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

toplam enerjisi çıkarılarak hesaplandı. -11,748 eV değerinde açığa çıkan enerji ile ekzotermik reaksiyon oluşmuştur. Denklem 5.11’de $E_{\text{tek katman}}$ yerine Gr’un $6 \times 6 \times 1$

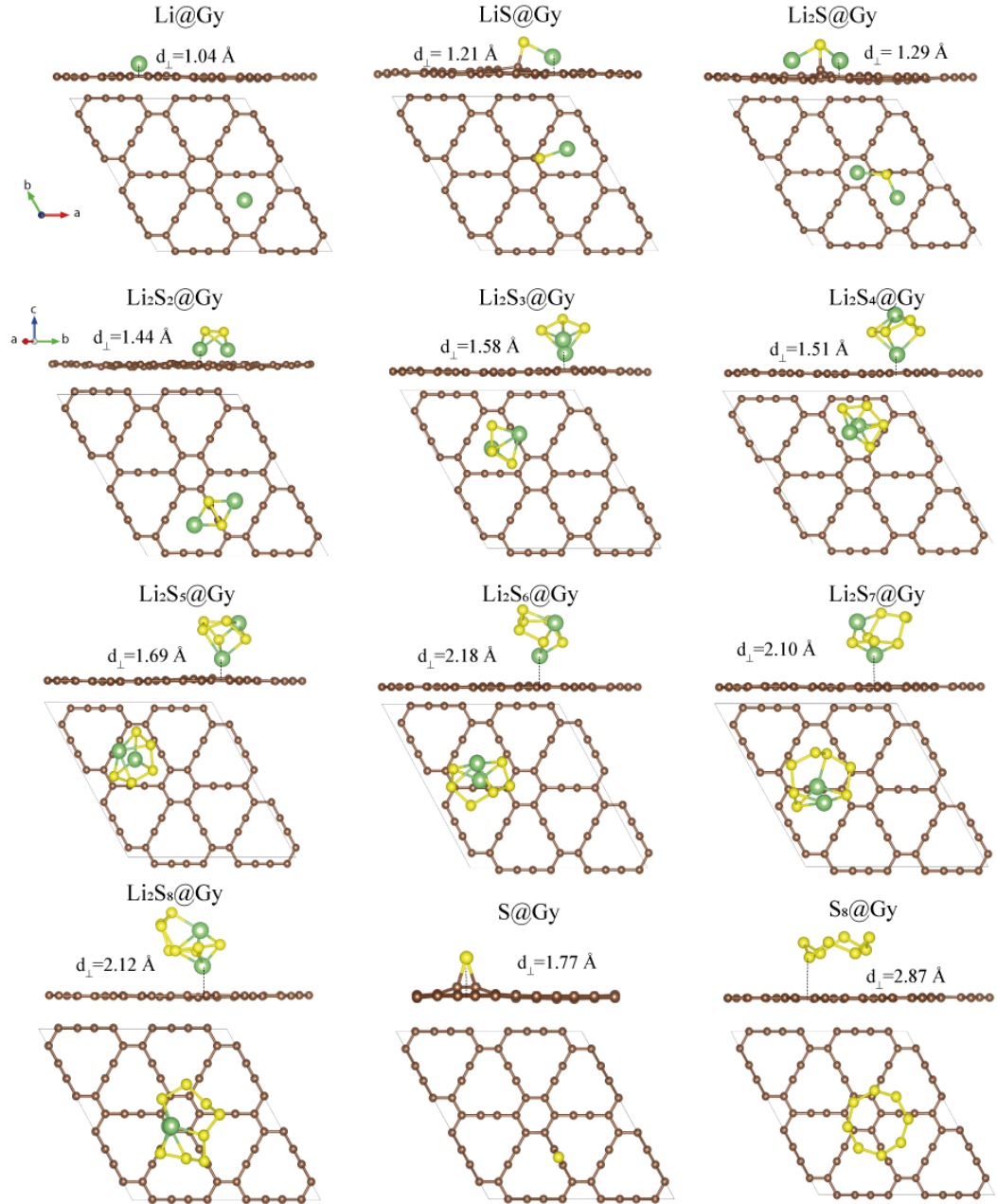


Şekil 5.33: 300 K sıcaklığı ve 5 ps zaman boyunca gerçekleştirilen AIMD simülasyonu ile elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin GdY tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

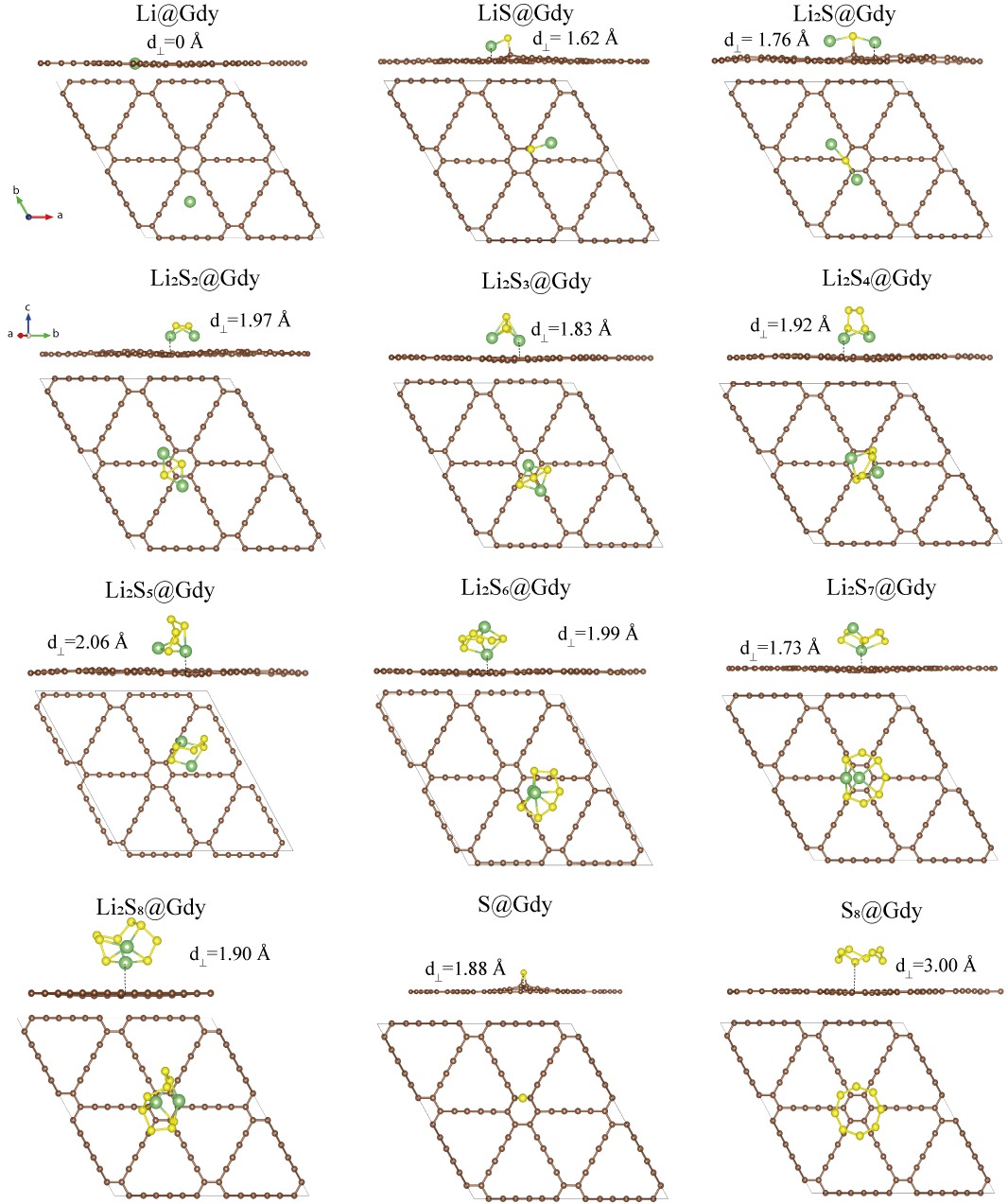
süper hücresinin toplam enerjisi dikkate alındığında, S_8 'in Gr üzerindeki tutunma enerjisi -0,793 eV olarak elde edildi. Bader yük analizi, Li_2S ve Li_2S_2 adsorpsiyonu



Şekil 5.34: Ab-*initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin Gr tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları Gr tek katmanı üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu altıgen yapının merkezinde daha kararlıyken, S atomu karbon atomunun üzerinde daha kararlı durumdadır. Gr tek katmanı üzerindeki kesikli çizgi en yakın atomun mesafesini göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024).

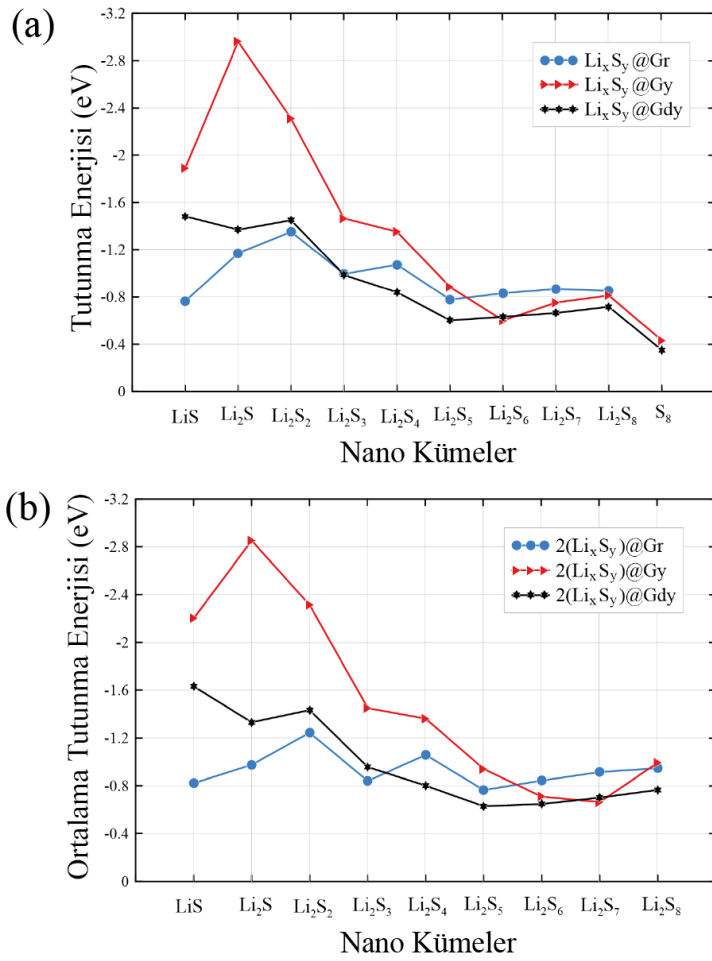


Şekil 5.35: Ab-*initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S₈, Li_xS_y nano kümelerinin Gy tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları Gy tek katmanını üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu büyük boşluğun merkezinde daha kararlıyken, S atomu asetilenik karbon zinciri üzerinde daha kararlıdır. Gy tek katmanını üzerindeki kesikli çizgi en yakın atoma olan mesafeyi göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024).

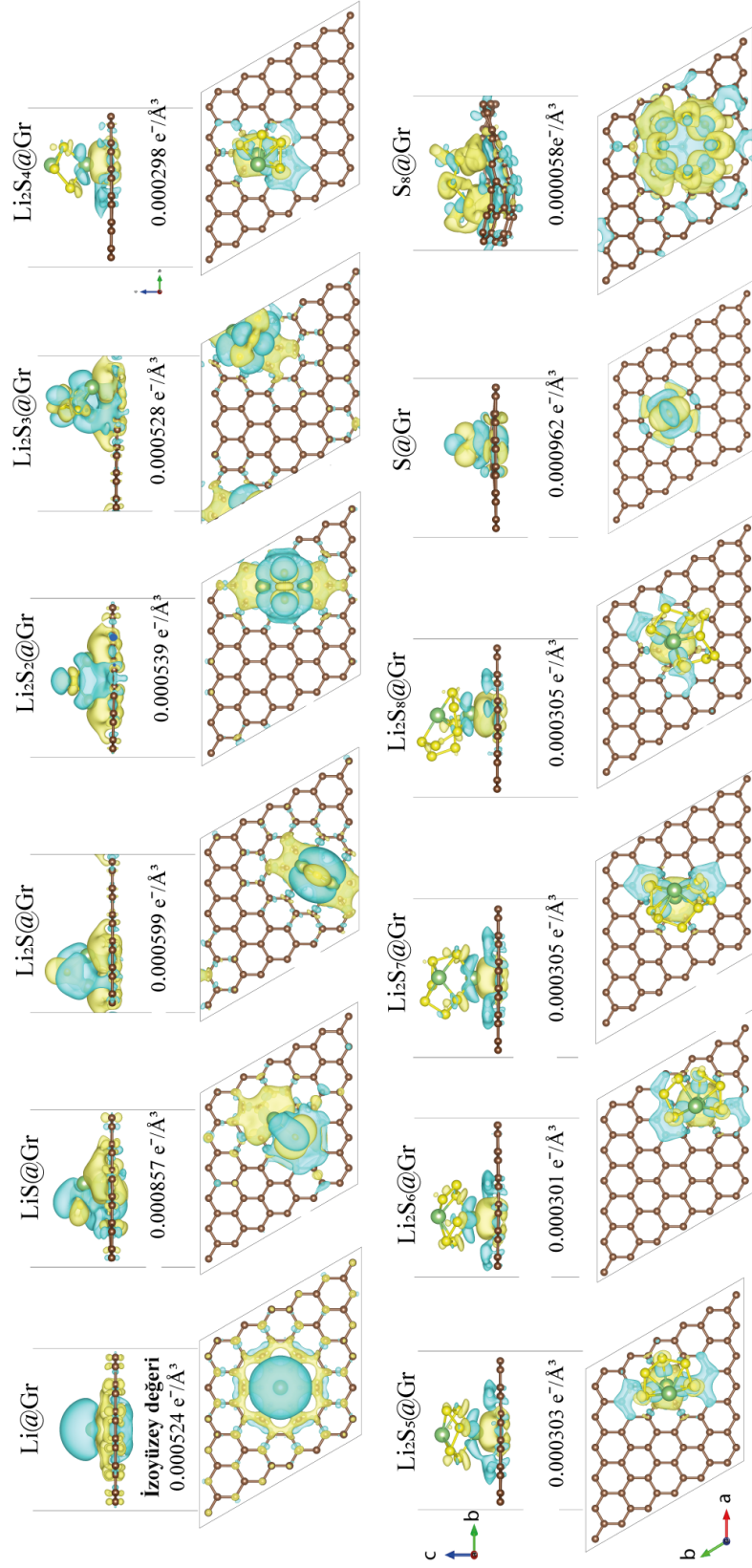


Şekil 5.36: *Ab-initio* bazlı geometrik optimizasyon işlemi sonrasında elde edilen Li, S atomları ve S_8 , Li_xS_y nano kümelerinin GdY tek katmanına tutunma (üst ve yandan) görüntüleri. Li ve S atomları GdY tek katmanı üzerinde farklı konumlara yerleştirildi. Li atomu büyük boşluğun içinde kararlıyken, S atomu altıgen karbon yapı üzerinde daha kararlıdır. GdY tek katmanı üzerindeki kesikli çizgi en yakın atoma olan mesafeyi göstermektedir. (Bilican ve diğ. 2024)

haricinde, Li_xS_y nano kümeleri ile Gr arasındaki yük transferinin $0,020\text{ e}^-$ civarında olduğunu göstermektedir. Ekler bölümünde Tablo B3’de, Gr üzerindeki Li, S atom ve Li_xS_y nano kümelerinin karbon tabakaya verdiği ve aldığı yük miktarları verildi. Ele alınan tüm Li_xS_y adsorbe Gr yapılarının yük yoğunluğu farkı Şekil 5.38’de gösterildi. Şekildeki mavi bölge yük azalmasını, sarı bölge ise yük birikmesini temsil etmektedir. Bu da Li atomlarının S atomuna ve Gr tek katmanına yük verdiğini göstermektedir. Bader yük analizi sonuçları da bunu destekler niteliktedir.



Şekil 5.37: (a) Tekli Li_xS_y nano kümelerini karbon tek katmanlarına tutunma enerjilerinin dağılımı ve (b) çift Li_xS_y nano kümelerini karbon tek katmanlara ortalama tutunma enerjilerinin dağılımı (Bilican ve diğ. 2024).



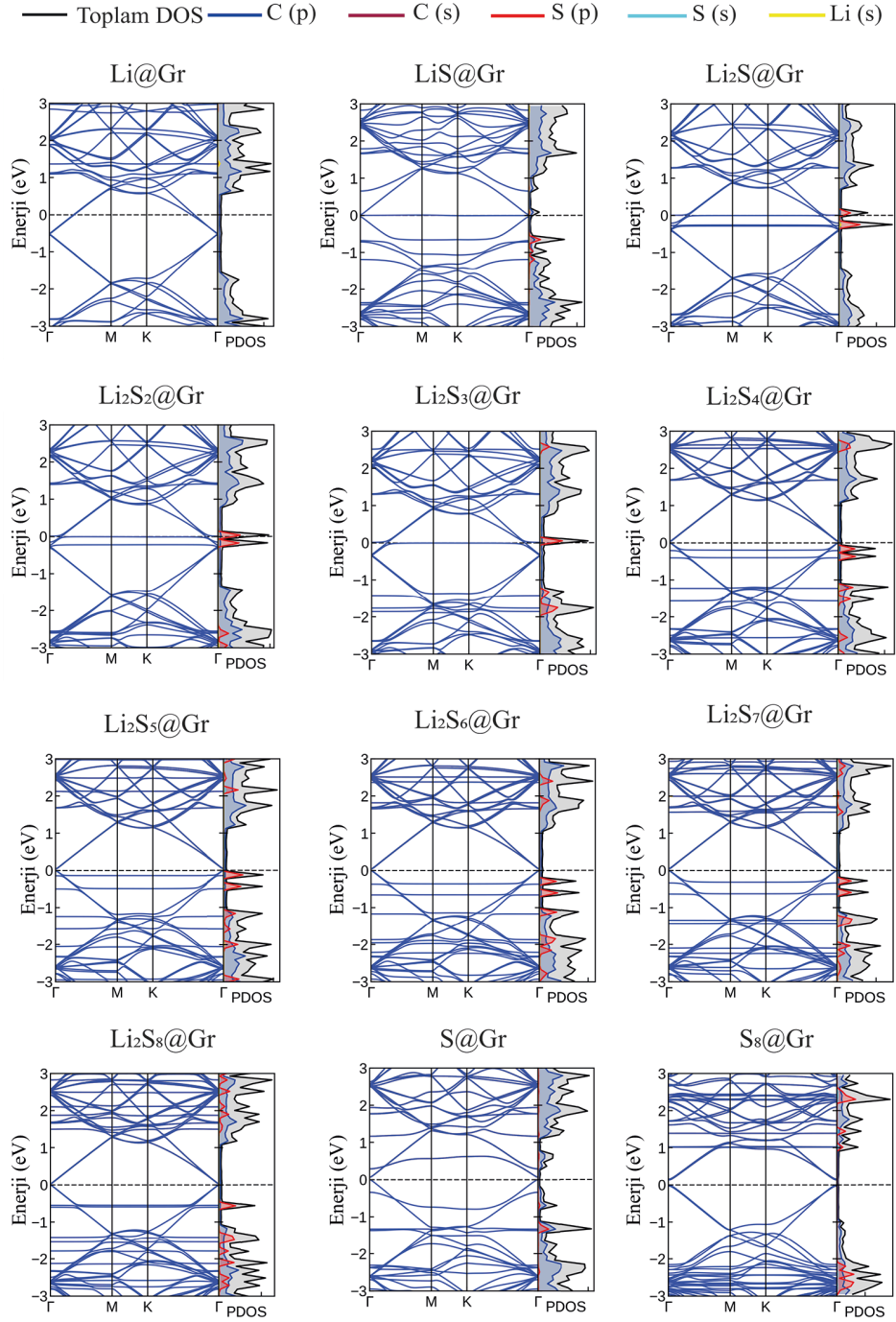
Şekil 5.38: Gr üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verildi. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).

$\text{Li}_x\text{S}_y@\text{Gr}$ fonksiyonel yapılarının denge konumlarını belirledikten sonra, her bir sistemin elektronik özellikleri de detaylı bir şekilde araştırıldı. Elektronik bant yapıları ve bunlara karşılık gelen PDOS'lar Şekil 5.39'da verildi. Li_xS_y katkılı Gr yapılarının PDOS'ları Şekil C1'de ayrıntılı olarak gösterildi. PBE seviyesindeki elektronik bant yapısı hesaplamaları, tek Li veya Li_xS_y nano kümelerin adsorbe edildiği tüm sistemlerin metalik özellik kazandığını ve bunun da iletkenliğin artmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır.

Elektronik bant yapısını PDOS ile karşılaştırdığımızda, $\text{Li}_2\text{S}@\text{Gr}$, $\text{Li}_2\text{S}_2@\text{Gr}$ ve $\text{Li}_2\text{S}_3@\text{Gr}$ fonksiyonellerindeki S atomlarının p orbitallerinden gelen enerji katkısı Fermi enerji seviyesinde lokalize olduğunu görmekteyiz. Bu lokalize enerji seviyeleri, Li_xS_y nano kümelerindeki S atomlarının sayısının artmasıyla daha düşük enerji değerlerine kaymaktadır. Bu durum tek $\text{S}@\text{Gr}$ veya $\text{S}_8@\text{Gr}$ sistemlerinin elektronik bant yapısı ve PDOS'u desteklemektedir. Şekil 5.39'da gösterildiği üzere, S atomlarının p orbital katkısı -2 eV civarında görülmektedir. $\text{S}@\text{Gr}$ ve $\text{S}_8@\text{Gr}$ sırasıyla 66 meV ve 132 meV'lik küçük bant aralığı değerleriyle yarı iletken özellik göstermektedir. Gr'in yarı metalik durumuna kıyasla nispeten bu yüksek bant aralığı değerleri, Gr'nin tek katmanında dalgalanma olması nedeniyle ortaya çıkmış olabilir.

5.2.3.2 Graphyne Katmanının Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi

Şekil 5.27 (b)'de gösterildiği gibi, Li/S atomları Gy katmanında kırmızı olarak gösterilen noktalar üzerine yerleştirilmiş olup, en kararlı durumlar bulundu. Atomlar altıgen karbon yapının üzerine (T_{H6}), üçgenimsi büyük boşluğun üzerine (T_{H12}), bir karbon atomunun üzerine (T_C), $sp-sp$ hibritleşmesi yapan karbon atomları arasındaki bağın üzerine (T_B) gelecek şekilde yerleştirilmiş olup, 300 K sıcaklıkta gerçekleştirilen AIMD simülasyonlarının anlık görüntüleri *ab-initio* ve geometrik optimizasyon sonuçları sırasıyla Şekil 5.32 ve Şekil 5.35'te verildi. Li_xS_y nano kümeleri ile Gy arasındaki en yakın dik mesafeler $\text{Li}_x\text{S}_y@\text{Gr}$ yapılarının mesafelerinden daha kısa olduğu tespit edildi.

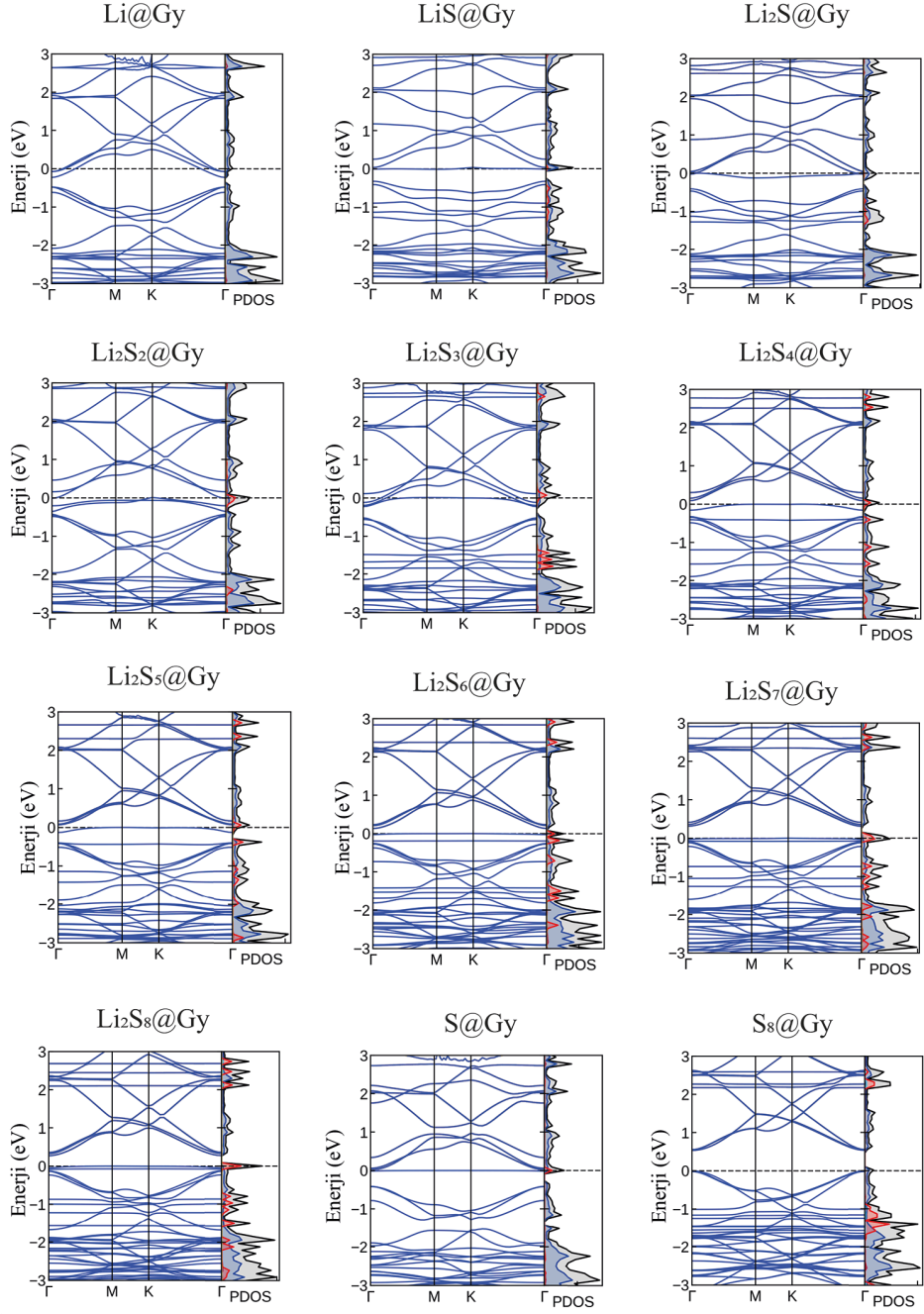


Şekil 5.39: Gr üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS’u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).

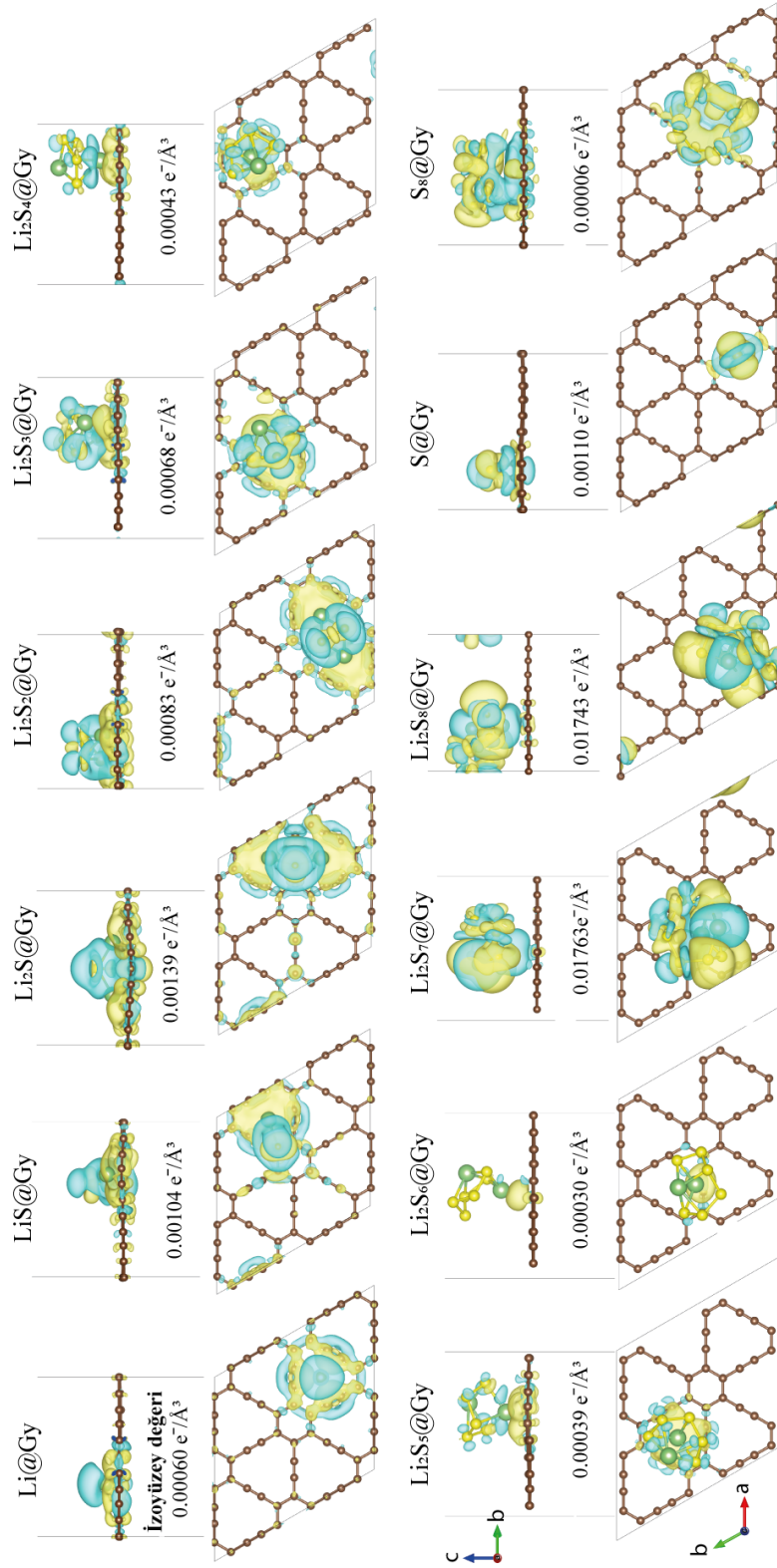
Li_xS_y nano kümelerinden Gy katmanına yük transferinin de $\text{Li}_x\text{S}_y@\text{Gr}$ durumlarına kıyasla arttığı gözlemlendi. Dolayısıyla, beş adet Li_xS_y nano kümesinin (LiS , Li_2S , Li_2S_2 , Li_2S_3 ve Li_2S_4) iyonik bağ ile Gy'e güçlü bir şekilde bağlandığını söyleyebiliriz. Kalan Li_xS_y nano kümeler ise (Li_2S_5 , Li_2S_6 , Li_2S_7 ve Li_2S_8) Gy'e nispeten daha zayıf bağlanmaktadır. Ancak E_{TE} enerjileri vdW bağlanma enerji aralığına (<400 meV) girmemektedir (Pollard ve diğ. 2017). Bu dört adet Li_xS_y nano kümesinden Gy'e yük transferi, tutunma enerjilerindeki düşüşle uyumlu olarak azalmaktadır. Tek S atomu Gr'de olduğu gibi T_B adsorpsiyon bölgesine yerleşmektedir. Ancak Gr'den farklı olarak, S atomu sp^2 bağları yerine sp bağlarıyla bağ yapmayı tercih etmektedir. Adsorpsiyon bölgeleri arasındaki bu fark S atomunun tutunma enerjisinde bir değişikliğe yol açmaktadır ve $\text{S}@\text{Gy}$ yapısı için $E_{\text{TE}}=-1,970$ eV değeri elde edilmiştir. Gr katmanına benzer şekilde, S_8 polisülfür nano kümesi $2,87 \text{ \AA}$ minimum adsorpsiyon mesafesi ile Gy katmanına adsorbe olmayı tercih etmektedir. $\text{S}_8@\text{Gr}$ ile karşılaştırıldığında bu mesafe azalmaktadır ve $E_{\text{TE}}=-0,431$ eV enerji değeri ile Gy katmanına zayıf bir bağlanma yapmaktadır. S_8 nano kümesinin adsorpsiyonu ile Gr'de görülen yapısal deformasyonun Gy'de meydana gelmediğine dikkat edilmelidir. Ele alınan tüm Li_xS_y adsorbe edilmiş Gy yapılarının yük yoğunluğu farklılıkları Şekil 5.41'de gösterildi. Mavi bölge yük azalmasını gösterirken, sarı bölge Li atomlarının S ve Gy'e yük verdiğini yansıtan yük birikimini temsil etmektedir. Bader yük analizi sonuçları bunu desteklemektedir. Tablo B4'te Gy üzerindeki atom ve nano kümelerinin karbon tek katmana verdiği ve aldığı yük miktarları gösterilmektedir.

Yalın Gy tabakasının Γ yüksek simetri noktasında doğrudan bant aralığı değeri $0,456$ eV olan bir yarı iletken olduğunu tespit etmiştik. Gy tek katmanının Γ yüksek simetri noktasında valans bandı minimum (VBM) değeri $-4,272$ eV, iletim bandı maksimum (CBM) değeri de $-3,816$ eV olarak kendisini göstermektedir. $\text{Li}_x\text{S}_y@\text{Gy}$ fonksiyonelinin elektronik bant yapıları ve karşılık gelen PDOS'ları Şekil 5.40'de verildi. Li_xS_y katkılı Gy yapılarının PDOS diyagramları Şekil C2'de ayrıntılı olarak sergilendi. Elde edilen elektronik bant yapısı grafikleri, Gy'e adsorbe edilen tek Li

— Toplam DOS — C (p) — C (s) — S (p) — S (s) — Li (s)



Şekil 5.40: Gy üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS’u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.41: Gy üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verildi. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).

veya Li_xS_y nano kümelerinin Gy'nin yarı iletken özelliğini metalik davranışa dönüştürdüğünü göstermektedir. Böylece sistemin iletkenliği artmaktadır. Bu da pil uygulamaları için istenen temel özelliktir. Bu elektronik karakter değişikliği S atomlarının p orbitallerinin Fermi enerji seviyesi civarındaki katkısından ileri gelmektedir. Gy üzerine adsorbe edilen tek S atomu bant aralığının kapanmasına yol açmaktadır. Aslında, bu bant aralığı da 18 meV'lik küçük bir değere sahip olup, S@Gy yapısının elektronik karakterinin farklı DFT yaklaşım metodları ile incelenmesi gerektiğini göstermektedir. S_8 adsorpsiyonu Gy'nin yarı iletken özelliğini değiştirmemektedir. Ancak bant aralığı değerini yalnız Gy 0,473 eV'den 0,534 eV'e yükseltmektedir.

5.2.3.3 Graphdiyne'nin Li_xS_y Nano Kümeleriyle Etkileşimi

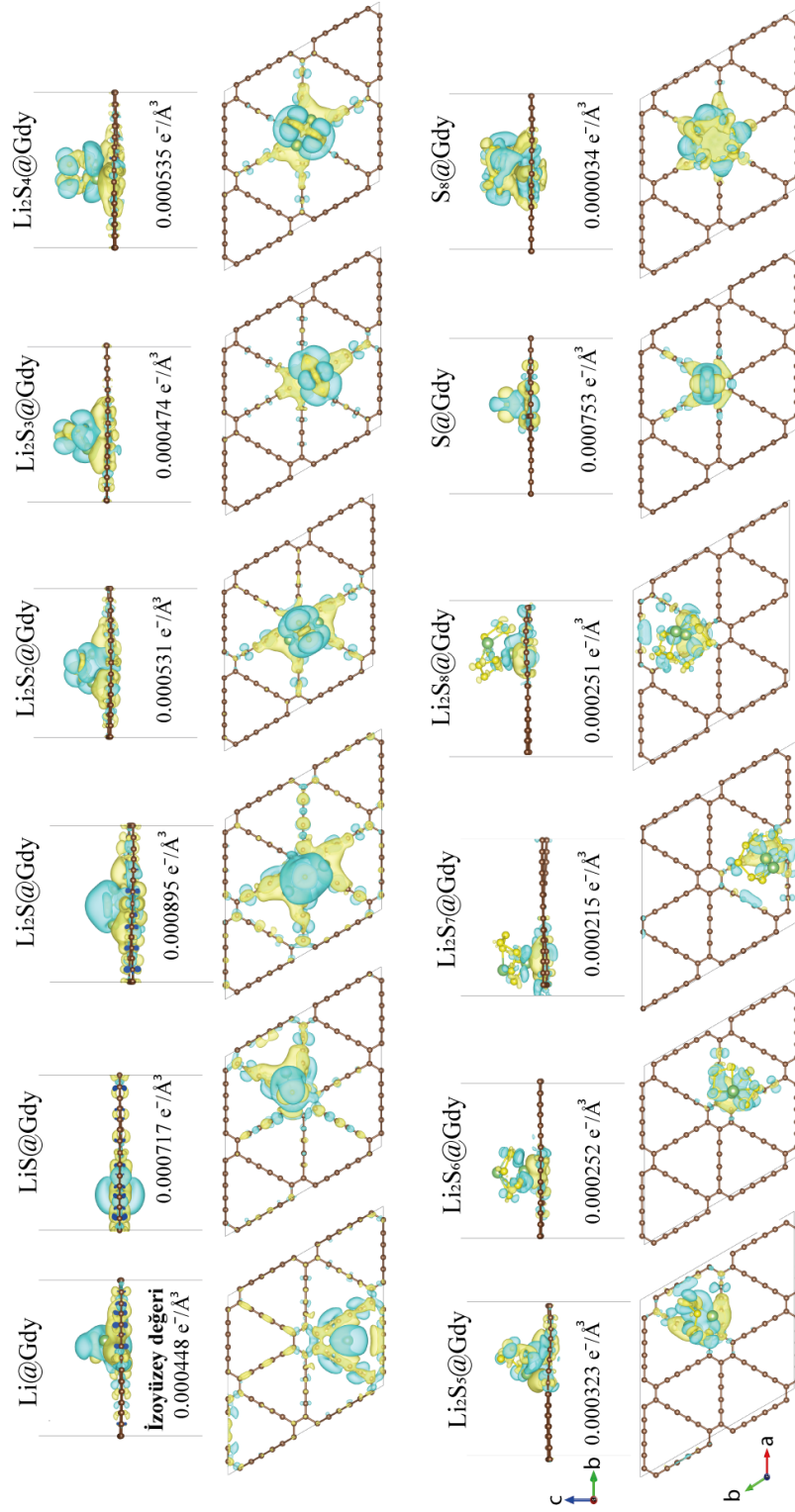
Şekil 5.27 (c)'de gösterildiği üzere, Li/S atomları Gdy tek katmanında kırmızı olarak belirlenen noktalar üzerine yerleştirildi ve en kararlı olduğu konum bulundu. Atomlar altıgen karbon yapının üzerine (T_{H6}), üçgenimsi büyük oyukun üzerine (T_{H18}), bir karbon atomunun üzerine (T_C), $sp-sp$ hibritleşmesi yapan karbon atomları arasındaki bağın üzerine (T_B) gelecek şekilde yerleştirildi. Li/S atomlarının en kararlı olduğu pozisyonlar bulunduktan sonra Gdy katmanından yaklaşık 2 Å yüksekliğe Li_xS_y nano kümeleri yerleştirilip geometrik optimizasyon simülasyonları gerçekleştirildi. Buradan elde edilen girdi parametreleriyle oda sıcaklığında AIMD hesaplamaları yapıldı. Adsorbe edilen Gdy tek katmanının AIMD simülasyonlarından elde edilen atomik yapılar ve geometrik optimizasyon sonuçları, sırasıyla Şekil 5.33 ve 5.36'da verilmiştir. Gr ve Gy katmanındaki gibi Gdy gözeneklerine yerleştirilen Li_xS_y nano kümeleri, Li atomlarından karbon tek katmana bağlanmayı tercih etmektedir. Gdy yapısındaki küçük zincirli Li_xS_y polisülfidlerin E_{TE} değerleri Gr yapısından daha büyük, Gy yapısından daha düşüktür. Bununla birlikte, uzun zincirli Li_xS_y polisülfidlerin E_{TE} değerleri, ele alınan yapılar arasında en düşük olanlarıdır. Gdy üzerindeki S_8 nano kümesi, -0,349 eV zayıf tutunma enerji değeri ve 3,0 Å minimum adsorpsiyon mesafesi ile Gy yapısında olduğu gibi benzen halkasına

paralel bağlanmaktadır. Bader yük analizi LiS, Li₂S ve Li₂S₂ nano kümelerinin Gdy tek katmanına sırasıyla -0,463 e⁻, -1,101 e⁻ ve -0,660 e⁻ yük aktardığını göstermektedir. Li₂S₄ hariç diğer büyük zincirli Li_xS_y nano kümeleri Gdy'ye -0,571 e⁻'dan daha az yük aktarmaktadır. Ele alınan tüm Li_xS_y adsorbe edilmiş Gdy yapıların yük yoğunluğu farkları Şekil 5.42'de gösterilmektedir. Mavi bölge yük azalmasını gösterirken, sarı bölge Li atomlarının S ve Gdy'ye yük verdiğini yansıtan yük birikimini göstermektedir. Bader yük analizi sonuçları da yük yoğunluğu farkı analizi sonuçlarını desteklemektedir (Tablo B5'de Graphdiyne üzerindeki atom ve nano kümelerinin karbon tabakaya verdiği ve aldığı yük miktarları verilmektedir.).

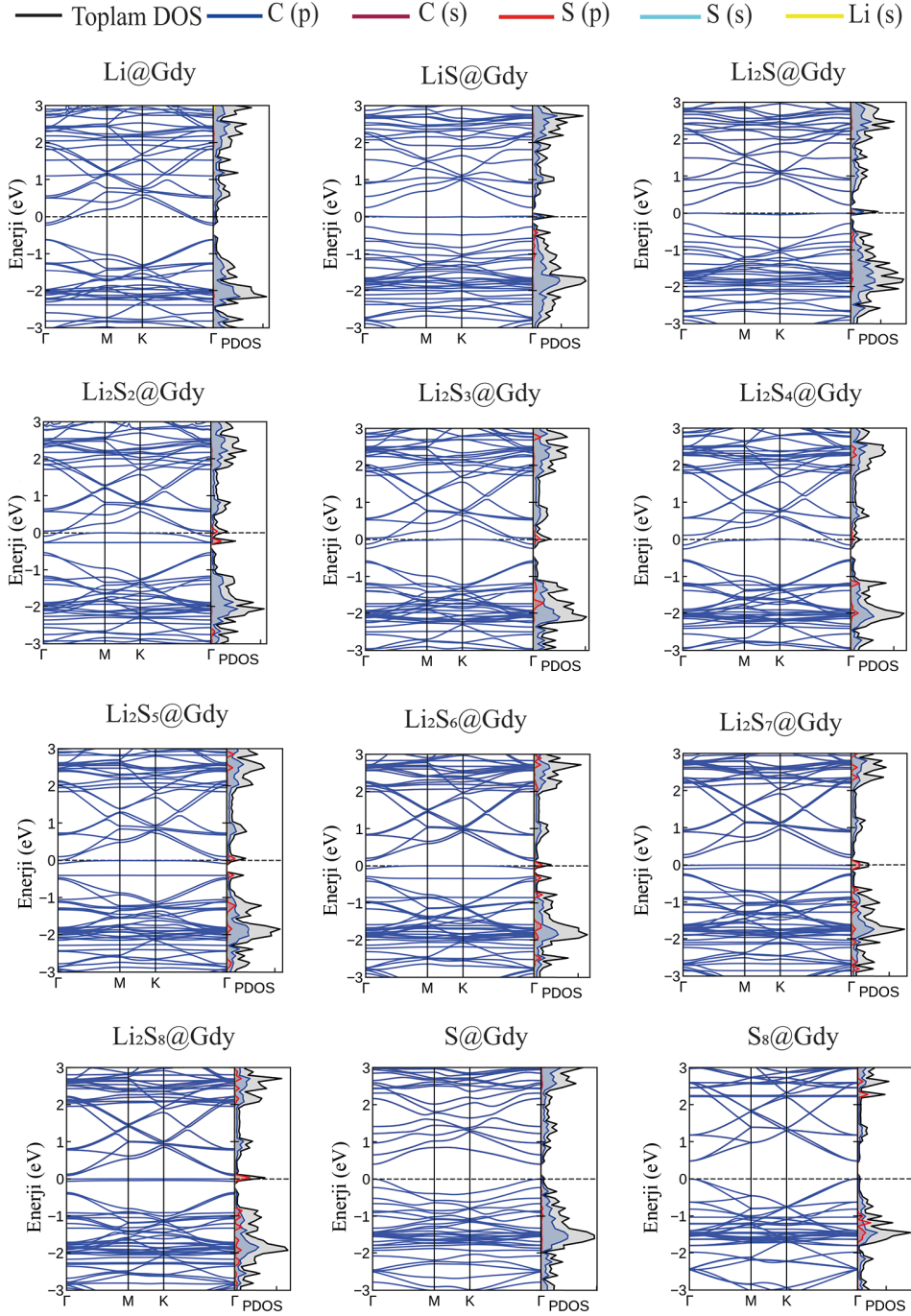
Elektronik bant yapısı hesaplamalarımız yalın Gdy tabakasının, Γ yüksek simetri noktasında doğrudan yasak bant aralığı 0,473 eV olan yarı iletken bir malzeme olduğunu göstermektedir. Bu simetri noktasında Gdy katmanının valans bandı minimum (VBM) değeri -4,600 eV iken iletim bandı maksimum (CBM) değeri -4,127 eV olarak elde edildi. Li_xS_y@Gdy fonksiyonel yapıların elektronik bant yapıları ve karşılık gelen PDOS'ları Şekil 5.43'te sergilendi. Li_xS_y katkılı Gy yapılarının PDOS'u Şekil C3'te ayrıntılı olarak verildi. İncelenen diğer yapılara benzer şekilde, tüm Li_xS_y@Gdy katmanlarındaki S atomlarının *p* orbitalleri Fermi seviyesini işgal ederek metalik özellik göstermektedir. Li atomunun yokluğu ve tek S atomunun varlığı veya S₈ nano kümesinin varlığı sistemi yarı iletken yapmaktadır. Gdy üzerine S₈ adsorpsiyonundan sonra doğrudan yasak bant aralığı karakteri değişmeden kalmakta ve bant aralığı değerinde de 0,07 eV'luk artışla önemsiz bir değişiklik oluşmaktadır (0,480 eV).

5.2.3.4 Li-S Nano Kümelerinin Karbon Tabakalar Üzerindeki Difüzyonu

NEB, belirli bir başlangıç konumundan belirli bir bitiş konumuna kadar olan enerji yüzeyi profilini oluşturur. NEB grafiği, bu enerji yüzeyi profilinin grafiksel bir temsilidir. NEB grafiğinde; y eksenini enerjiyi temsil ederken, x eksenini atomun malzeme üzerindeki konumunu temsil eder. NEB, enerjinin yapısal değişkene bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Bu grafikte en düşük enerji değeri, minimum enerji geçiş yolunu



Şekil 5.42: Gdy üzerine adsorbe edilmiş Li_xS_y ($0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin yük yoğunluğu farkı analizini içeren üst ve yan görüntüleri. Her yapı için izoyüzey seviyeleri verilmiştir. Sarı renk elektronların birikim bölgesini, mavi renk ise boşalma bölgesini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).



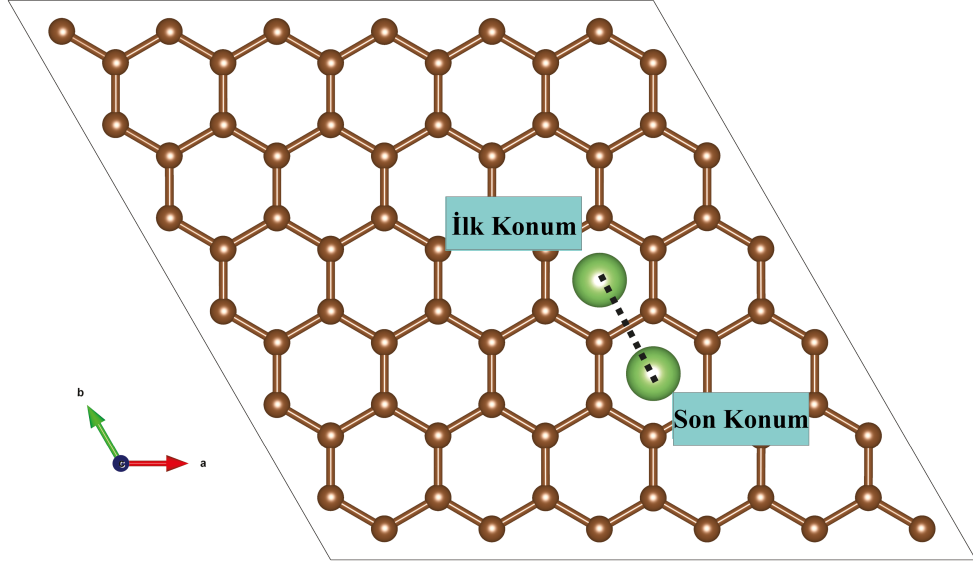
Şekil 5.43: GdY üzerine katkılanmış Li atomları, S atomları, Li_xS_y nano kümeleri ve S_8 nano kümesinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS durumları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir. Grafiklerin sol tarafında, elektron durumlarının enerji seviyeleri boyunca dağılımını gösteren bir elektronik bant yapısı bulunmaktadır. Sağ tarafta yüksek simetri noktalarına göre malzemelerin PDOS’u enerji seviyelerini elektron yoğunluğunu temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).

ifade ederken, maksimum enerji değeri de enerji bariyerini göstermektedir. NEB, kimyasal reaksiyonların anlaşılmasında önemli bir araçtır. Moleküllerin veya parçacıkların hareket etmesi gereken malzemelerde, düşük enerji bariyeri, parçacıkların daha serbestçe hareket edebileceği anlamına gelmektedir. Bu da iletkenlik gibi malzeme özelliklerinde önemli rol oynar. Düşük enerji bariyerine sahip malzemeler, kataliz, sensör teknolojisi veya enerji depolama gibi çeşitli uygulamalarda daha etkili ve hızlı tepkiler gösterebilmektedir.

Enerji bariyeri, batarya sistemlerinin verimliliğini ve performansını doğrudan etkilediği için oldukça önemlidir. Bir bataryada enerji, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla depolanır ve serbest bırakılır. Bu reaksiyonlar, bataryaların anodu (negatif elektrot) ve katodu (pozitif elektrot) arasındaki elektrolit içinde iyonların hareketini içermektedir. Enerji bariyeri genellikle elektrot-elektrolit arayüzündeki elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Düşük bir enerji bariyeri, bu reaksiyonların daha kolay gerçekleşebileceği anlamına gelir. Bu da bataryaların daha hızlı şarj ve deşarj olacağını gösterir. Düşük enerji bariyerine sahip bataryalar, genellikle daha yüksek enerji verimliliğine sahiptir. Bu, aktivasyon enerjisini aşmada daha az enerjinin boşa harcanması ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında daha fazlasının etkili bir şekilde depolanması anlamına gelir. Düşük enerji bariyeri, bataryaların daha uzun bir döngü ömrüne sahip olmasına katkıda bulunabilmektedir.

NEB hesaplamalarına ilk olarak Gr yapısı üzerinden başlanıldı. Daha önceki çalışmalarda Gr tek tabakasının iki komşu petek halkası arasındaki Li atomunun hareketi incelenmiştir (Hardikar ve diğ. 2014; Olsson ve diğ. 2019). Şekil 5.44 ve 5.45'te Li atomunun Gr üzerindeki hareketinin ilk ve son konumlarını ve NEB analiz sonuçları gösterilmektedir. Burada, Li atomunun iki boşluk arasındaki difüzyon için gerekli olan enerji bariyeri 0,285 eV olarak bulundu. Bu değer literatürle oldukça iyi uyumluluk göstermektedir. Burada kullanılan girdi parametreleri referans alınarak Li_xS_y nano kümeleri için de NEB metodu kullanılarak enerji bariyerleri

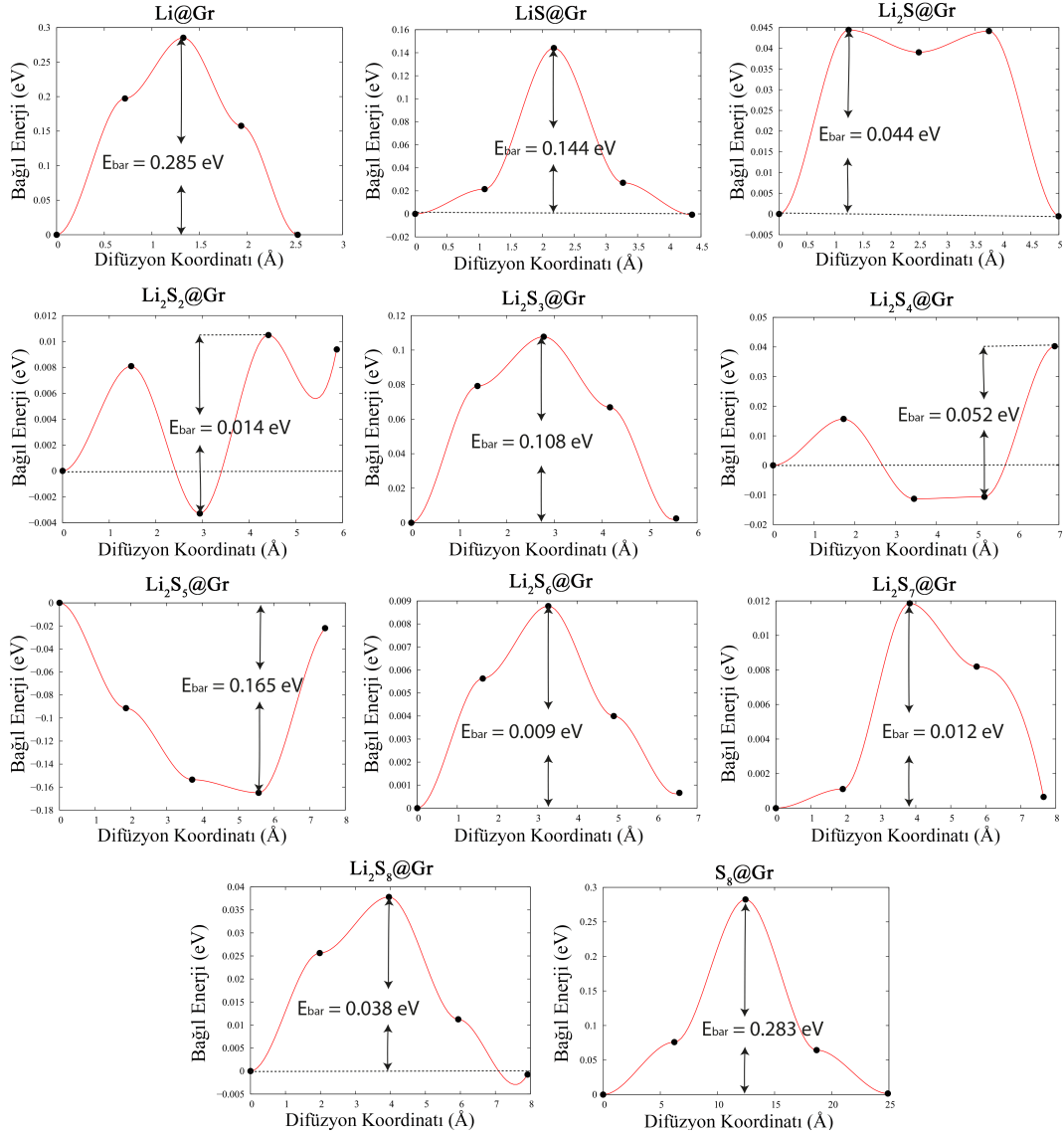
Li-Difüzyon Yolu



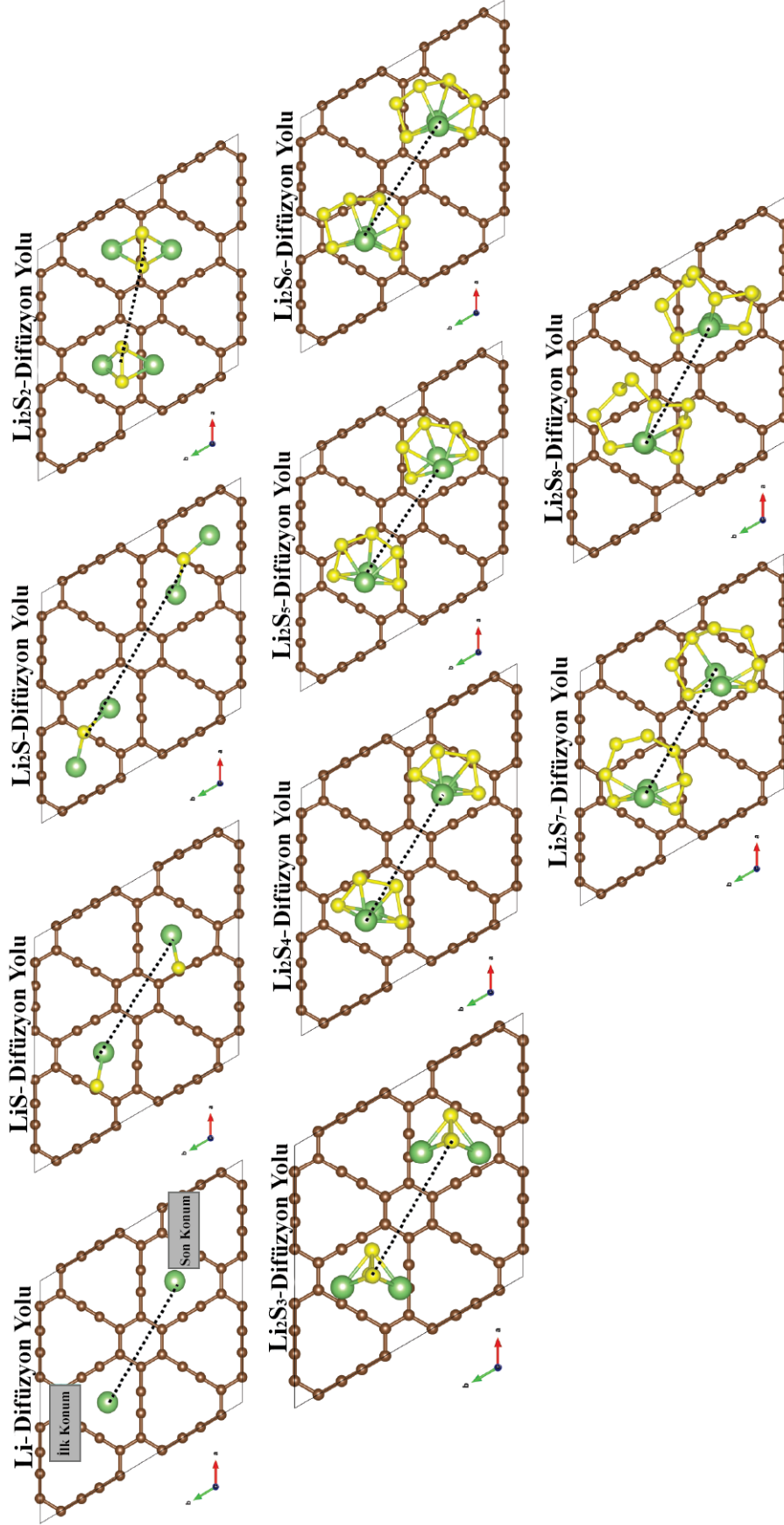
Şekil 5.44: NEB hesaplaması için ele alınan Li atomu katkılı Gr yapılarının ilk ve son konumları. Kesikli çizgiler atom veya nano kümeler tarafından izlenen yolun yönünü göstermektedir (Bilican ve diğ. 2024).

hesaplandı. Li_xS_y nano kümelerinin enerji bariyerleri Tablo 5.6’da listelendi. Görüldüğü üzere Li_xS_y nano kümelerinin enerji bariyerleri Li atomununkine göre daha düşük değerdedir. Li_xS_y nano kümelerinin Gr üzerinde düşük enerji bariyerlerine sahip olması, bu kümelerin karbon tek katmanı ile reaksiyona girmesi için gereken enerjinin nispeten daha küçük olduğu anlamına gelmektedir. Bu da nano kümelerin Gr üzerinde Li atomuna göre daha reaktif olduğu anlamına gelmektedir.

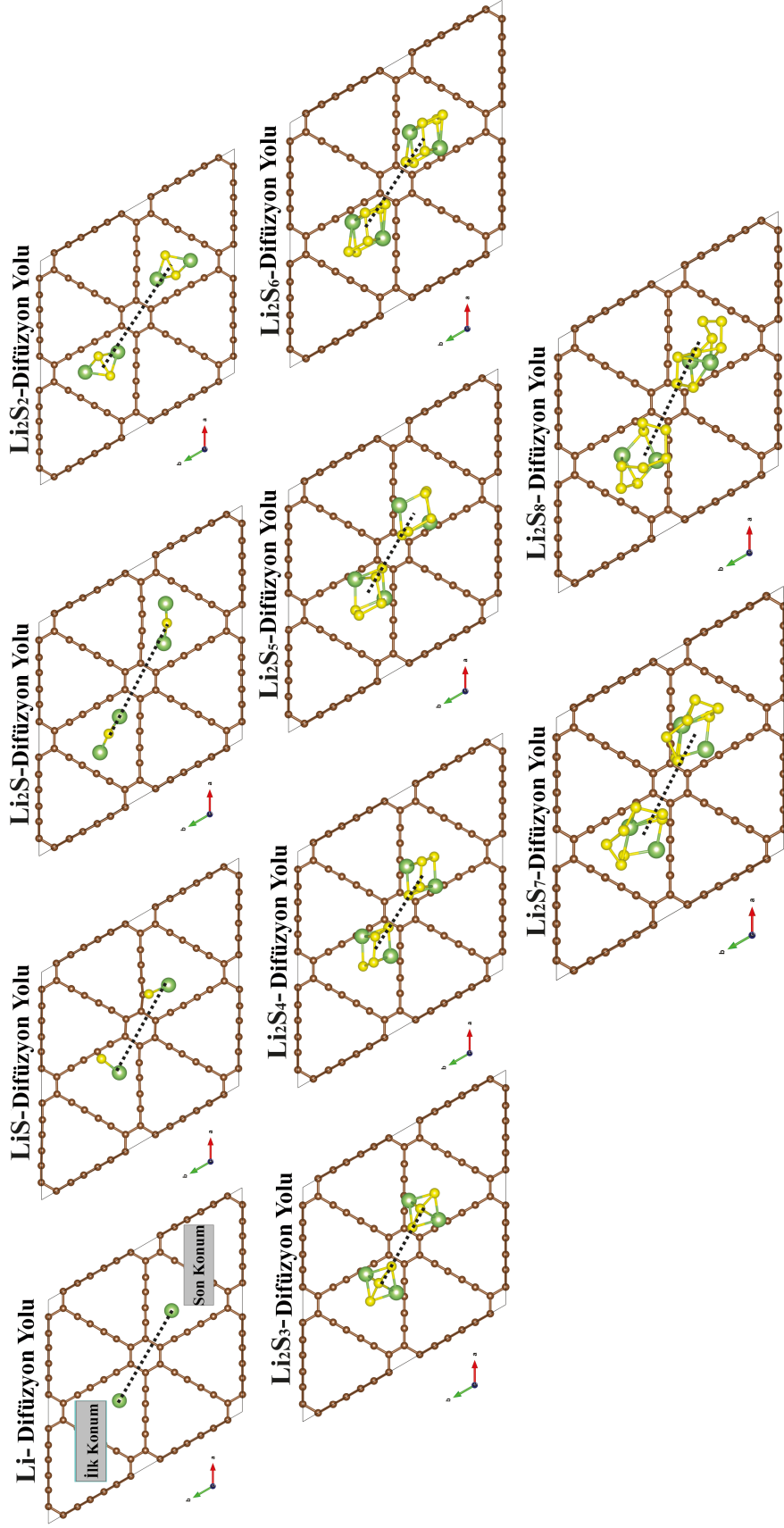
Bu tez çalışmasında Li_xS_y nano kümeleri ile etkileşimi incelenen tüm karbon tabanlı yapıların her biri için difüzyon katsayıları hesaplandı. Difüzyon katsayısı atom veya molekülün yapı içinde birim zamanda ne kadar hız yaptığını göstermektedir. Malzemelerin difüzyon katsayıları Denklem 5.4 kullanılarak bulunmuştur ve hesaplanan difüzyon katsayıları Tablolar 5.6, 5.7 ve 5.8’de verilmiştir.



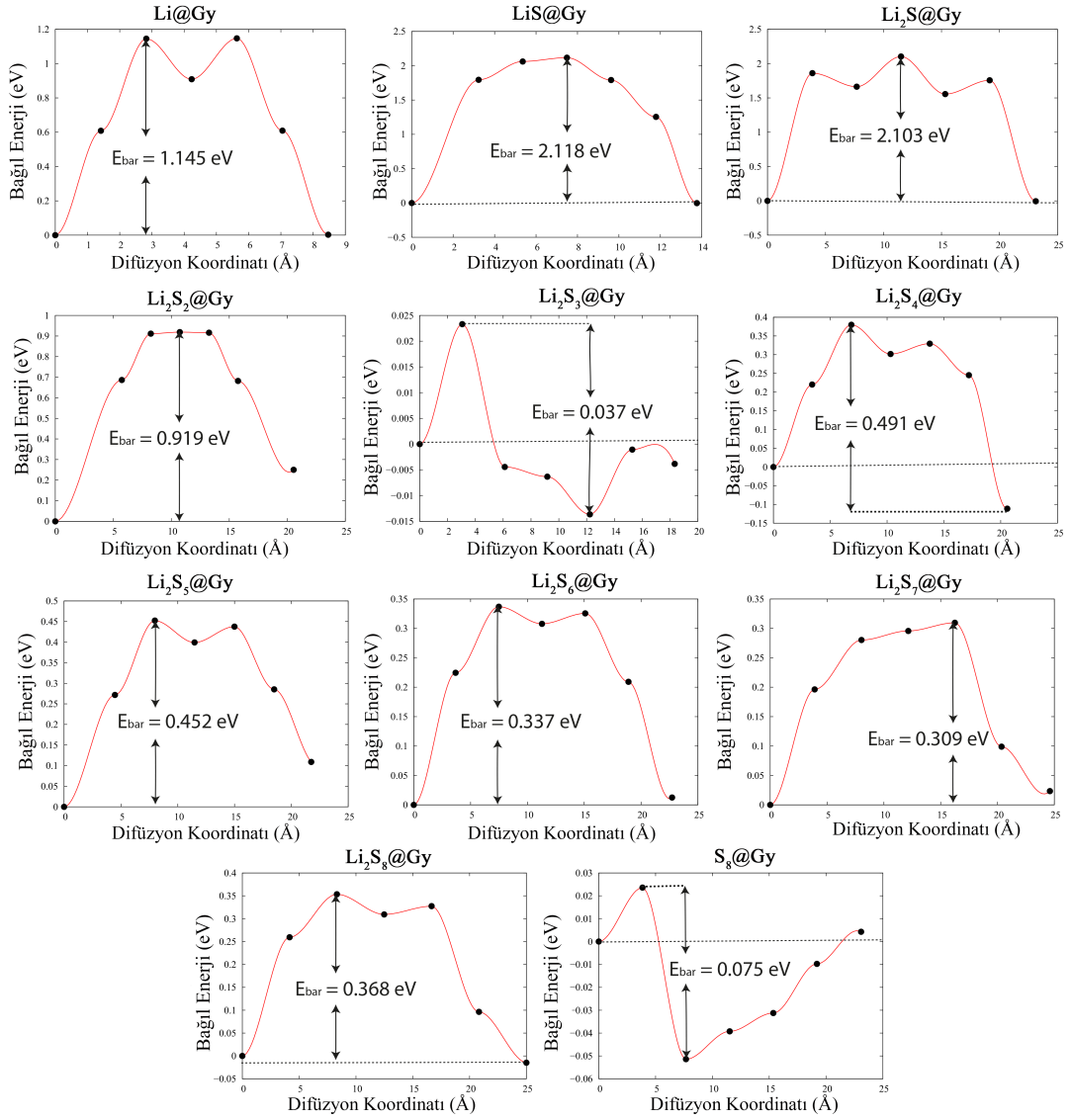
Şekil 5.45: Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gr üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağıl enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.46: NEB hesaplaması için ele alınan atom ve nano küme katkılı Gy yapılarının ilk ve son konumları (Bilican ve diğ. 2024).

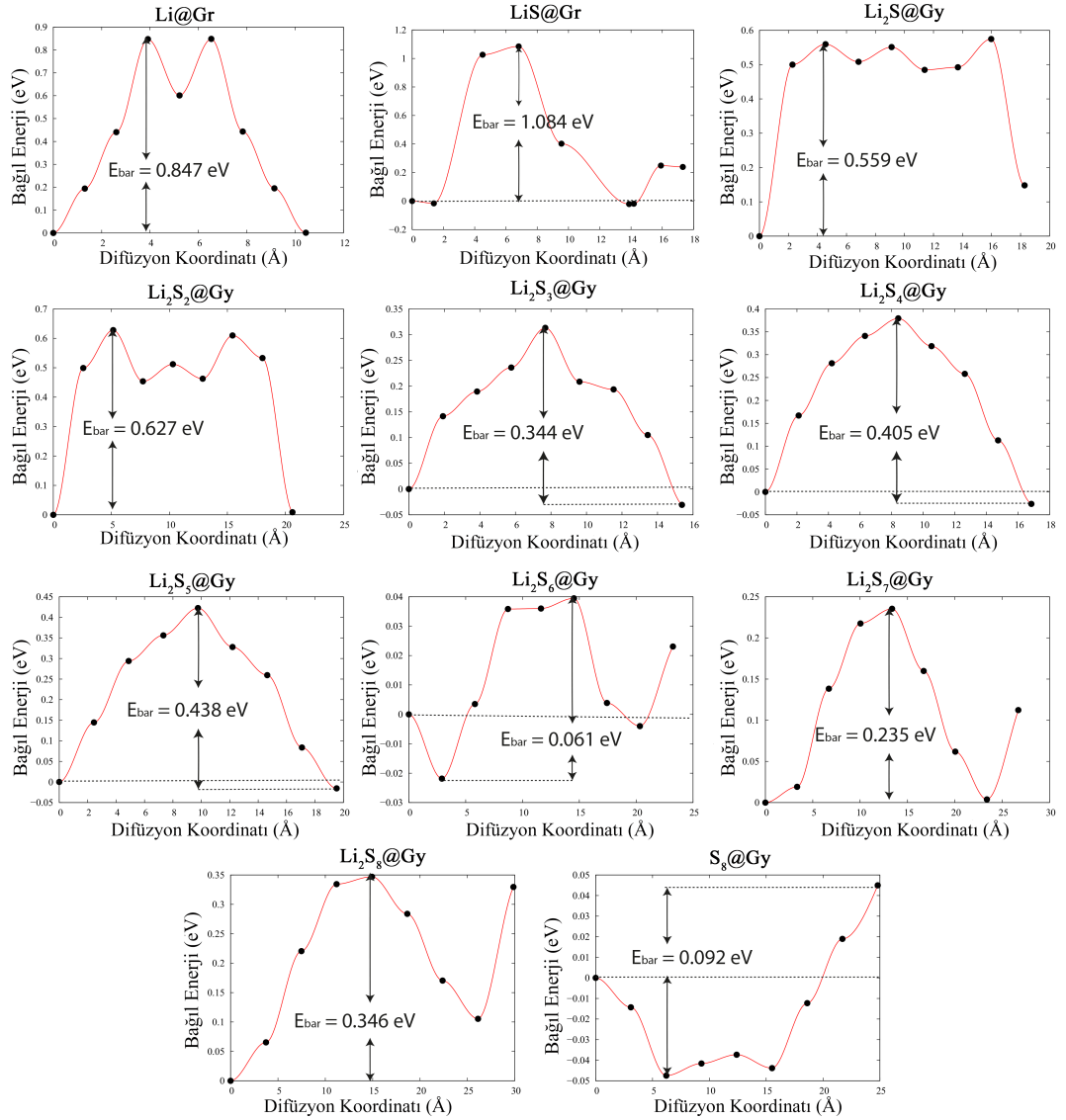


Şekil 5.47: NEB hesaplaması için yerleştirilen atom ve nano küme katkılı Gdy yapılarının ilk ve son konumları (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.48: Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gy üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağlı enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).

Bu çalışmada, yalın Gr, Gy ve Gdy malzemelerinde içsel gözenekli karbon malzemeler üzerinde çalışıldı. Difüzyon yollarını ve bu yolda difüzyon için gerekli enerjiyi araştırmak için Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarına adsorbe edilen her bir Li atomu ve Li_xS_y nano kümeleri için NEB hesaplamaları yapıldı. Bu katmanlarda dikkate alınan difüzyon yolları sırasıyla Şekiller 5.44, 5.46 ve 5.47’de gösterildi. Elde



Şekil 5.49: Li atomunun, Li_xS_y ve S_8 nano kümelerinin iki kararlı konumu arasındaki NEB analiz sonuçlarının gösterimi. x eksen, Gdy üzerindeki nano kümelerin veya atomların görüntüleri arasındaki mesafeyi vermektedir. y eksen, görüntülerin bağlı enerjisini göstermektedir. Oklarla gösterilen yükseklik enerji bariyerini temsil etmektedir (Bilican ve diğ. 2024).

edilen enerji profilleri ve bu difüzyon yollarında göç etmek için gereken minimum enerji bariyerleri sırasıyla Şekiller 5.45, 5.48 ve 5.49'da sunuldu ve enerji bariyerleri de Tablolar 5.6, 5.7 ve 5.8'de listelendi.

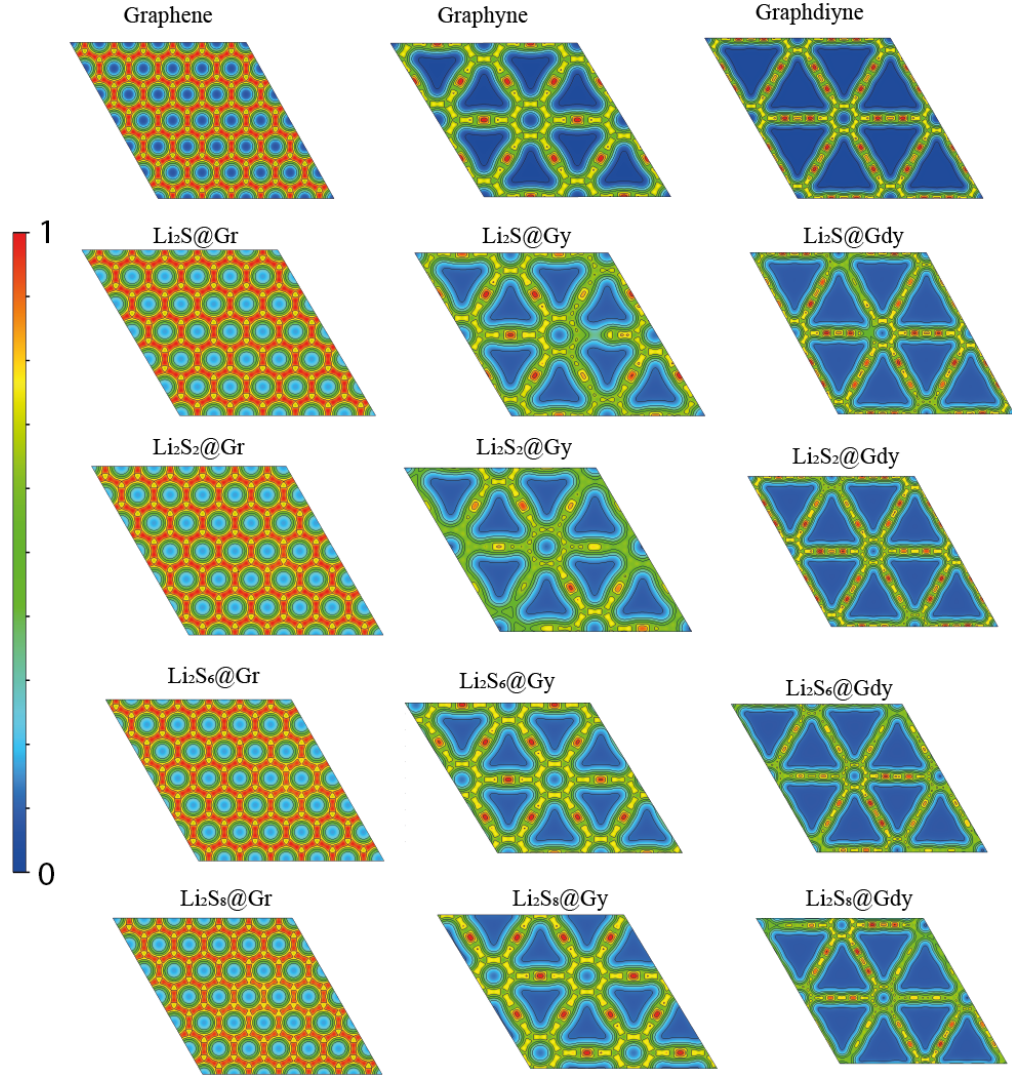
Gr üzerindeki tek Li atomunun E_{bar} enerji bariyeri 0,285 eV olarak

hesaplanmış olup, bu değer literatürle (Hardikar ve diğ. 2014) mükemmel bir uyum içindedir. Gy katmanındaki Li atomunun için hesaplanan E_{bar} enerjisi 1,145 eV olarak elde edildi. Bu değer, DMol³ paket yazılımı kullanılarak yapılan önceki çalışmaların bulduğu 0,92 eV ve -1,12 eV değerleri ile uyum içerisindedir (Zhang ve diğ. 2011; Zhang ve diğ. 2018). Enerji bariyerleri arasındaki küçük farklılıklar kullanılan paket yazılımların farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Gdy üzerindeki Li atomunun E_{bar} enerjisi 0,847 eV değerinde hesaplandı. Bu değer Sun ve arkadaşları (2012) tarafından aynı yol için elde edilen 0,84 eV değeri ile uyuşmaktadır. Ayrıca, aynı yollar için de tek katmanlar üzerindeki tüm Li_xS_y nano kümeleri için NEB hesaplamaları gerçekleştirildi (Şekiller 5.44, 5.46 ve 5.47). Gr üzerine adsorbe edilen Li_2S_5 ve LiS nano kümelerinin maksimum E_{bar} enerji değerleri sırasıyla 0,165 eV ve 0,144 eV olarak elde edildi. Bu değerler, Gr üzerindeki tek Li atomunun E_{bar} değerlerinin neredeyse yarısıdır. Geri kalan E_{bar} enerji bariyerleri 9 meV ile 108 meV aralığındadır. Li_xS_y nano kümelerinin Gy yapısı üzerindeki hareketliliğinin Gr yapısına göre daha düşük olduğu söylenebilir. LiS, Li_2S ve Li_2S_2 'nin E_{bar} değerleri sırasıyla 2,118 eV, 2,103 eV ve 0,919 eV değerinde elde edildi. Bu da Gy yapısındaki içsel nano gözeneklerin bu Li_xS_y nano kümeleri için bir tuzak görevi gördüğünü göstermektedir. Li_2S_3 ve S_8 'in E_{bar} değerleri sırasıyla 37 meV ve 75 meV olarak tahmin edilirken, geri kalan Li_xS_y nano kümelerinin değerleri 0,309 eV ile 0,491 eV aralığındadır. Bu değerlerin nispeten yüksek E_{bar} değerleri olduğunu düşünebiliriz. Gdy üzerindeki Li_xS_y nano kümelerinin E_{bar} enerji bariyer değerleri, Li_2S_3 nano kümesi hariç, Gr'ninkilerden daha yüksek, Gy'ninkilerden daha düşüktür. LiS nano kümesinin E_{bar} değeri 1,084 eV olarak en yüksek değerde bulunurken, diğer nano kümelerin enerji değerleri 61 meV ile 0,627 eV aralığında elde edildi. S_8 ve Li_2S_6 nano kümeleri sırasıyla 92 meV (Gy'e benzer) ve 61 meV gibi çok düşük enerji bariyerlerine sahiptir. Li_xS_y nano kümeleri Gy yapısı üzerinde hareket ederken en yüksek E_{bar} değerleri elde edildi. Bu, gözenek boyutunun Li_xS_y nano kümelerinin enerji bariyeri için de önemli olduğu anlamına gelebilir. Ancak, genel olarak, Gy ve Gdy üzerindeki Li_xS_y nano kümelerinin E_{bar} değerleri, ticari olarak kullanılan LiFePO₄ elektrot malzemesinin (Fisher ve diğ. 2008; Islam ve

diğ. 2005) için $\sim 0,5$ eV değeriyle karşılaştırılabilir durumdadır. Bu nedenle, 2D Gy ve Gdy yapılarının Li-S bataryalarında elektrot malzemesi olarak kullanılabilineceği söylenebilir.

Yalın halledeki Gr, Gy ve Gdy yapıları ve $\text{Li}_2\text{S}_y@\text{Gr}/\text{Gy}/\text{Gdy}$ ($y=1, 2, 6$ ve 8) için ELF grafikleri Şekil 5.50’de verildi. Yalın yapıların ELF grafiklerinden görüldüğü üzere, tüm karbon atomları birbirlerine kovalent olarak bağlanmıştır. Bilindiği gibi Gr’deki karbon atomları birbirlerine $sp^2+\pi$ (3σ ve bir π)⁷ bağları ile bağlanmaktadır. Öte yandan, Gy’deki benzen halkaları arasında bağlayıcı olarak davranan karbon zincirleri arasında $sp+2\pi$ bağı vardır. Bununla birlikte, Gy’den daha uzun karbon zinciri nedeniyle Gdy’de iki $sp+2\pi$ bağı bulunmaktadır. Dolayısıyla, delokalize elektron yoğunluğu oranının birim hücre alanına göre sıralaması şu şekildedir: $\text{Gr} > \text{Gy} > \text{Gdy}$. Şekil 5.50’deki ELF konturlarındaki mavi bölgeler olan karbon atomları arasındaki düşük elektron yoğunluğu alanları, atomlar/nano kümeler için bir tuzak görevi görmektedir. Dolayısıyla, Li atomu ve küçük Li_2S_y nano kümeleri Gr yerine Gy/Gdy’e daha yakın adsorbe olmakta veya içine gömülmektedir. Bununla birlikte, gözenek boyutunun artması (Gdy gözenek boyutu Gy gözenek boyutundan daha büyüktür) sp bağları ve atomlar/nano kümeler arasındaki elektrostatik etkileşimi kısıtlamakta ve tutunma enerjisinin azalmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak, Li_2S_y nano küme boyutunun artmasıyla, sp bağlarının ve gözenek boyutunun tutunma enerjisi üzerindeki etkilerini ihmal edilebilecek duruma getirmektedir. Ancak yine de difüzyon enerji bariyeri üzerinde bir etkisi vardır. Bu nedenle, adsorbe edilen Li_xS_y nano kümelerinin boyutu Li_2S_4 nano kümelerinden daha büyük, genellikle Gy ve Gdy’nin elde edilen E_{bar} değerleri neredeyse birbirine daha yakındır. Özetle, Gy yapısındaki sp bağları ve orta büyüklükteki gözenekli bağlantıya sahip olması dolayısıyla, bu çalışmada ele alınan üç karbon bazlı yapı arasında onu Li-S batarya uygulamaları için en iyi aday haline getirdiği söylenebilir.

⁷ σ bağı, iki atom arasındaki en güçlü kovalent bağ türüdür. Bu bağ, atomların orbitalleri doğrudan, eksenel bir şekilde örtüştüğünde oluşur.

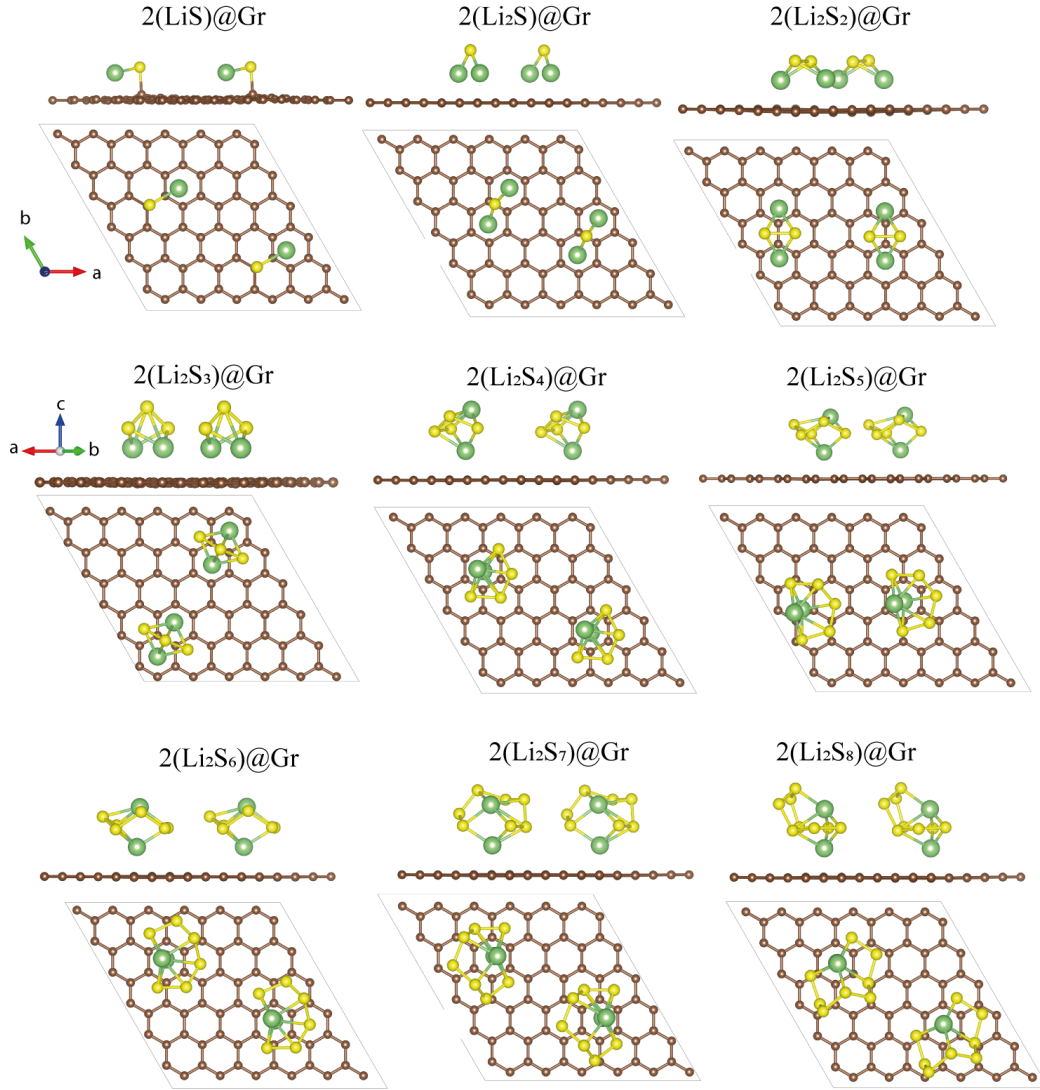


Şekil 5.50: Bazı $\text{Li}_2\text{S}_y@Gr$, $\text{Li}_2\text{S}_y@Gy$, $\text{Li}_2\text{S}_y@Gdy$ yapıları için (0 0 1) düzleminin ELF konturları (Bilican ve diğ. 2024).

5.2.3.5 Çift Li-S Nano Kümelerinin Karbon Katmanlarla Etkileşimi

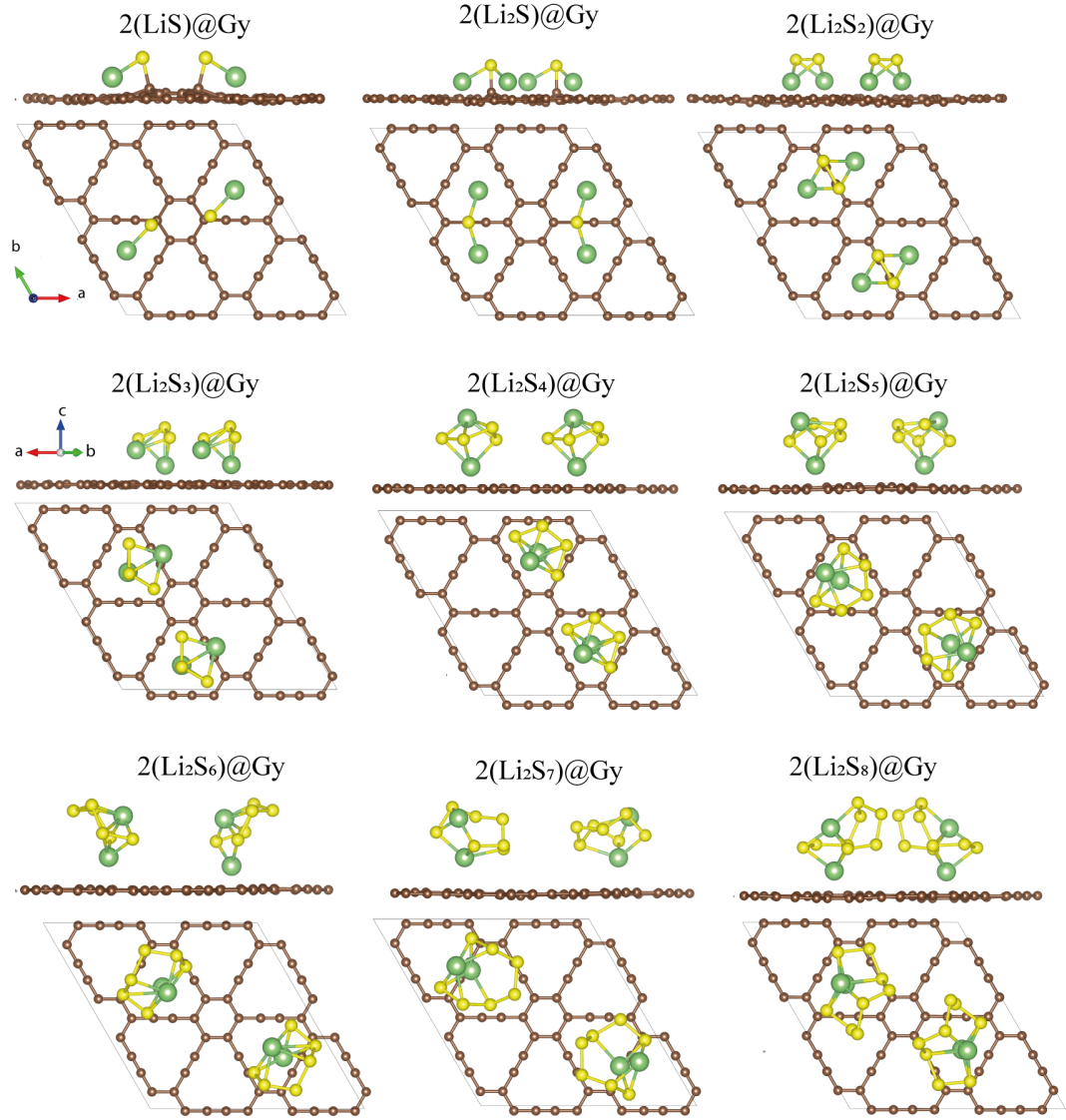
Bu tez çalışmasında tek Li_xS_y nano küme adsorpsiyonunun araştırılmasına ek olarak, Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarına adsorbe edilen ikinci Li_xS_y nano kümelerinin yapı üzerine etkisi üzerine de yoğunlaşıldı. Bu hesaplama mekik etkisinden dolayı uzun zincirli polisülfid oluşumunun olasılığını araştırmak adına önemlidir. Bunun için ilk olarak ikinci Li_xS_y nano kümeleri $(\text{Li}_x\text{S}_y)@tek$ katmanlı yapılar üzerine yerleştirildi ve geometrik optimizasyona bırakıldı. $2(\text{Li}_x\text{S}_y)@Gr$, $2(\text{Li}_x\text{S}_y)@Gy$ ve

$2(\text{Li}_x\text{S}_y)\text{@Gdy}$ fonksiyonellerin süper hücrede yerleşimleri sırasıyla Şekiller 5.51, 5.52 ve 5.53'te gösterildi ve hesaplanan ortalama E_{TE} değerleri sırasıyla Tablolar 5.6, 5.7 ve 5.8'de listelendi.



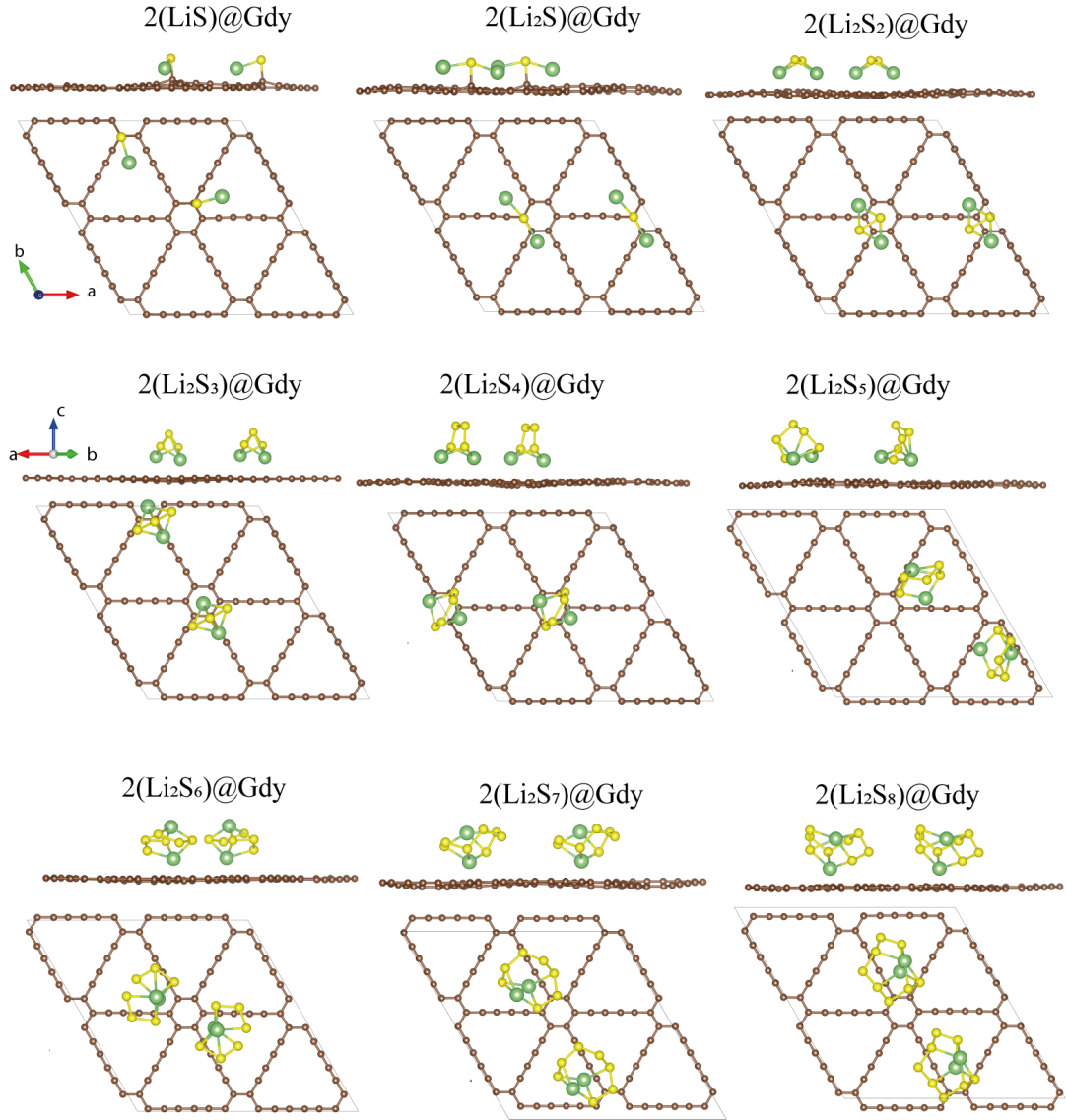
Şekil 5.51: Gr tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

Ortalama tutunma enerjisi değerleri, toplam tutunma enerjisinin Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarına adsorbe edilen Li_xS_y nano küme sayısına bölünmesiyle elde edilir. Hesaplanan tutunma enerjisi değerleri tek Li_xS_y nano kümelerindekine eşit veya biraz daha büyüktür. Ortalama yük transferi ise tek Li_xS_y nano kümelerine



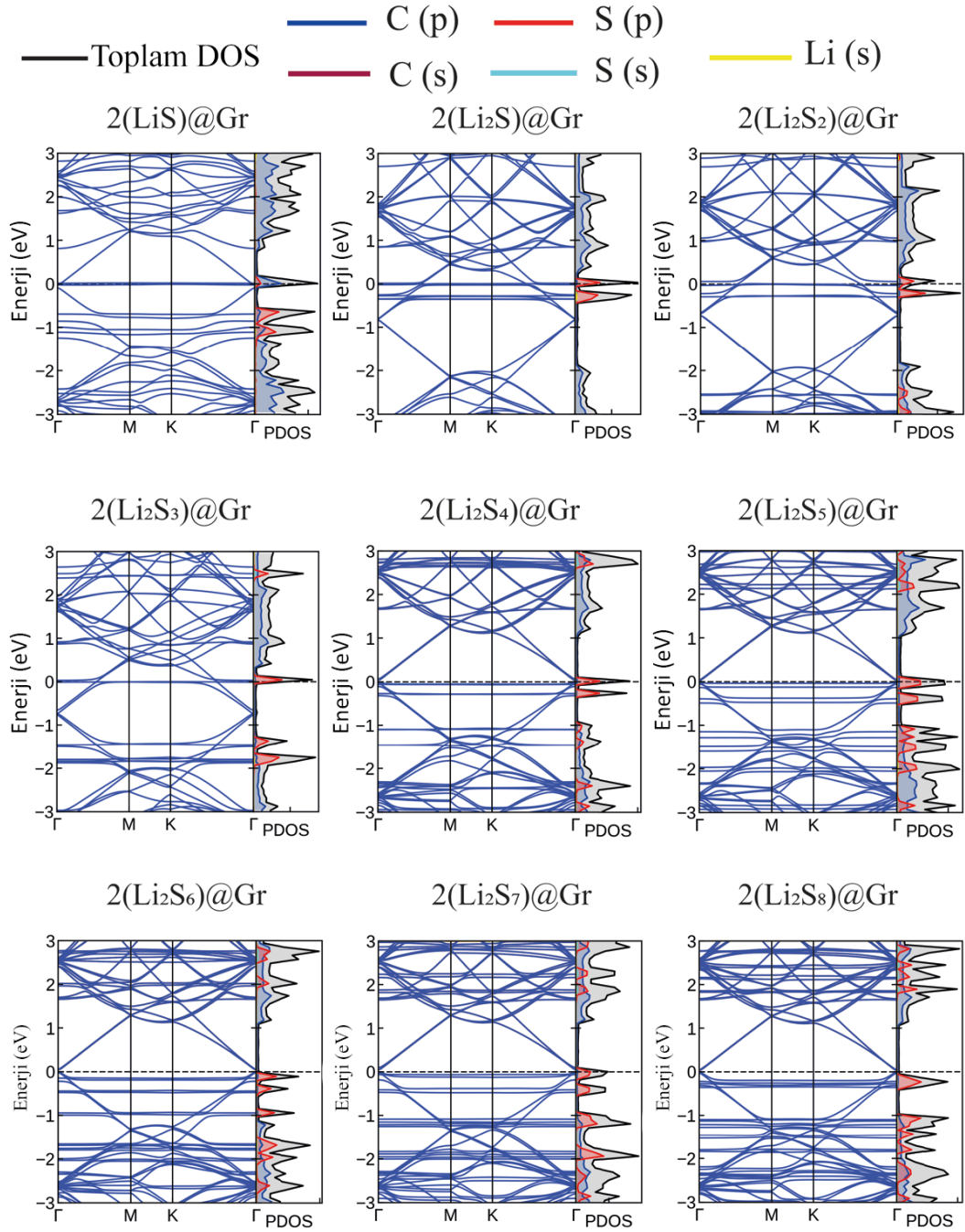
Şekil 5.52: Gy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

göre artmaktadır. Dolayısıyla ortalama E_{TE} değerleri daha büyük hesaplanmıştır. Şekiller 5.51, 5.52, 5.53'te görüldüğü gibi, ikinci Li_xS_y ilkinden daha uzakta yerleştirilir ve optimizasyon gerçekleştirilirse, bu iki Li_xS_y nano kümesi arasında herhangi bir bağlanma meydana gelmemektedir. Bu nedenle, Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarında herhangi bir polisülfür zinciri oluşmamaktadır yorumu yapılabilir. Bu da mekik etkisinin (polisülfür zincirlerinin oluşumu) bu karbon bazlı 2D tek

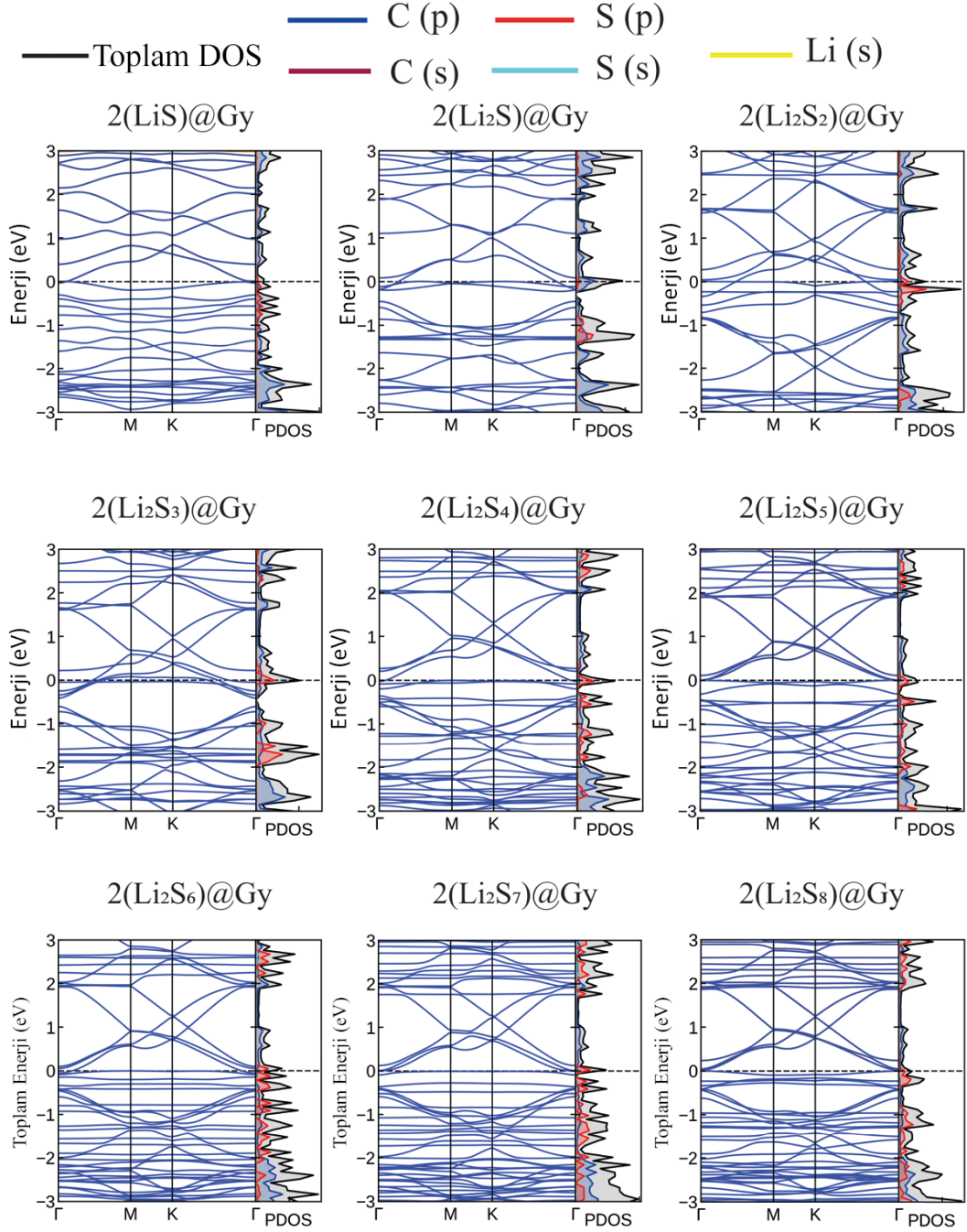


Şekil 5.53: Gdy tek katmanına katkılanmış çift $(Li_xS_y; 1 \leq x \leq 2, 1 \leq y \leq 8)$ nano kümelerin üst ve yandan görüntüleri (Bilican ve diğ. 2024).

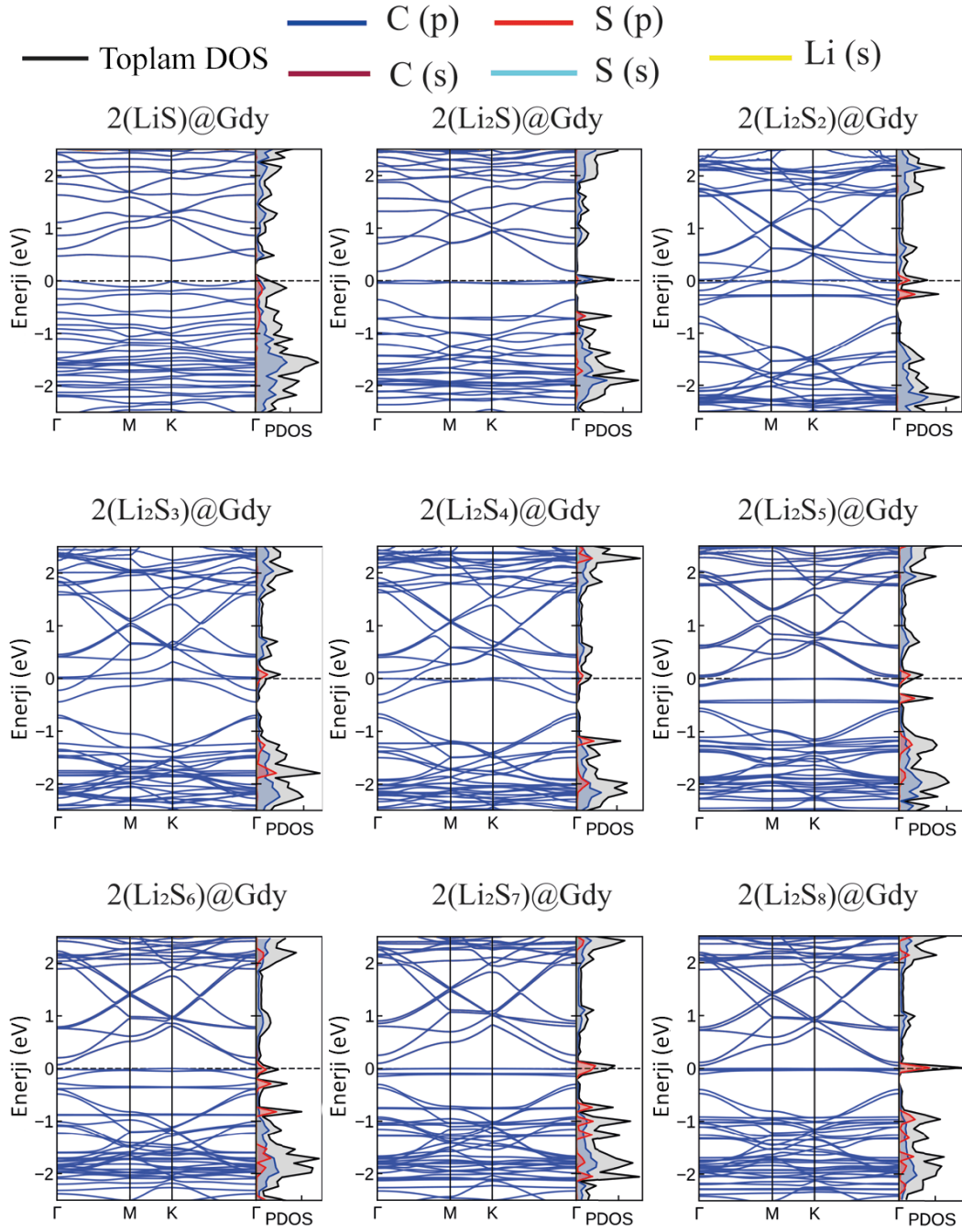
katmanlarda meydana gelmeyebileceğini yansıtmaktadır. $2(Li_xS_y)@Gr$, $2(Li_xS_y)@Gy$ ve $2(Li_xS_y)@Gdy$ tek katmanlarının geometrik optimizasyon simülasyonuna ek olarak, malzemelerin elektronik bant yapısındaki olası değişiklikler de araştırıldı. Şekiller 5.54, 5.55 ve 5.56, çift adsorbe Li_xS_y yapıları için elektronik bant yapılarını ve karşılık gelen PDOS'ları göstermektedir. Bu yapıların PDOS'ları Şekiller C4, C5 ve C6'da ayrıntılı olarak sunuldu. Sülfür atomlarının p orbital katkısının Fermi



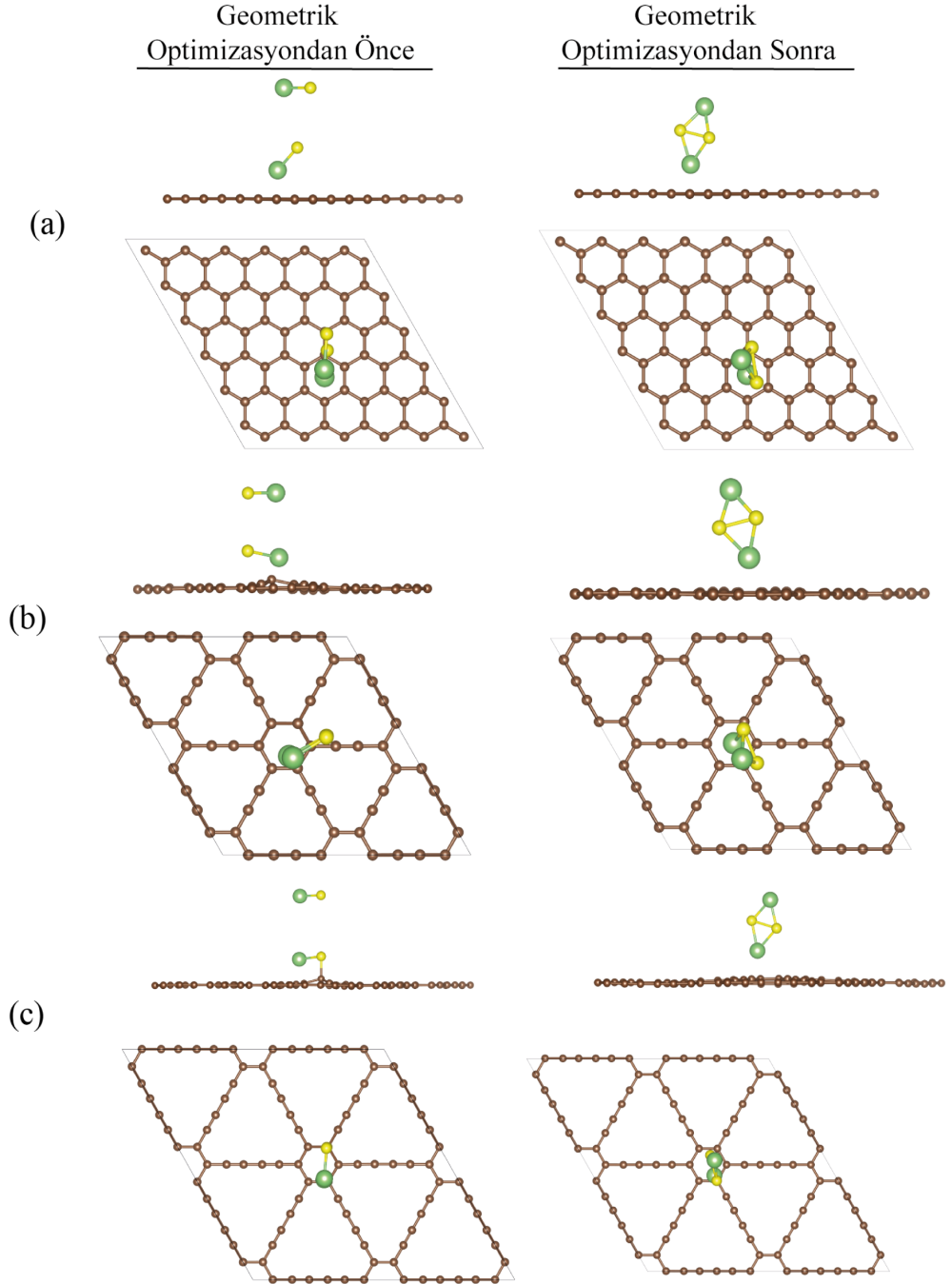
Şekil 5.54: Gr tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.55: Gy tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.56: GdY tek katmanına katkılanmış çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin elektronik bant yapısı ve karşılık gelen PDOS'ları. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil 5.57: LiS katkılı (a) Gr, (b) Gy ve (c) Gdy karbon yapıların geometrik optimizasyon simülasyonları öncesi ve sonrası durumlarının görüntüleri. Nano kümeler arası arasındaki mesafe 4 Å'dır (Bilican ve diğ. 2024).

enerji seviyesinde lokalize olduğu, böylece sistemlere metalik özellikler kazandırdığı ve elektrik iletkenliğini artırdığı söylenebilir.

Son olarak, olası reaksiyonları araştırmak için ikinci LiS nano kümesinin Gr, Gy ve Gdy tek katmanlarına adsorbe edilmiş LiS'in tepesine yaklaşımı incelendi. İlk ve son atomik konfigürasyonlar Şekil 5.57'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, geometrik optimizasyondan sonra, iki tane LiS nano kümesinin birbirlerine bağlanarak elektrolit çözeltisi içindeki çözünürlüğü LiS'inkinden daha düşük olan Li_2S_2 nano kümesini oluşturmaktadır. Bu nedenle, iki tane LiS nano kümesi birbirine yakın olduğunda, LiS batarya uygulamaları için istenen nano küme olan Li_2S_2 nano kümesini oluşturabilecekleri sonucuna varılabilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, DFT bazlı *ab-initio* simülasyon yöntemi kullanılarak teorik olarak bazı iki boyutlu malzemelerin gerinim altında, noktasal kusurlar (boşluk kusuru veya yabancı atom katkılama) varlığında ve tabaka sayısı artırımında göstermiş oldukları elektronik, manyetik ve tutunma özellikleri (gaz molekülü ile etkileşimleri) değişimleri ile karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin Li tabanlı (Li-iyon ve Li-S) bataryalarda kullanılabilirliği incelendi.

Çalışmanın ilk aşamasında, Cr_2TaC_2 ve $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ tek katmanlarının dinamik, termal ve mekanik olarak kararlı çift geçiş metali MXene malzemeleri olduğu ortaya konuldu. Bu yapılara çekme ve basma gerinimi uygulandığında, farklı elektronik ve manyetik özellikler sergilediği gösterildi. Cr_2TaC_2 yapısının, denge durumunda metalik karakterli bir elektronik yapıya sahip olduğu ve temel durumda ferromanyetik özellik sergilediği belirlendi. Gerinme uygulandığında, Cr_2TaC_2 tek katmanının % -3 basma gerinimine kadar dinamik kararlılık gösterdiği, çekme gerinmesi altında ise bu sınırın % 9 olduğu tespit edildi. Bahsedilen bu gerinme değerleri arasında yapının metalik elektronik özellik sergileyen ferromanyetik karaktere sahip olduğu belirlendi. Benzer analizler $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısı için de gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar, $\text{Cr}_2\text{TaC}_2\text{O}_2$ yapısının çalışılan tüm gerinme değerlerinde ferromanyetik karaktere sahip 2D MXene malzemesi olduğunu ortaya koymaktadır (Bilican ve diğ. 2023).

Manyetik özellik sergileyen bir diğer yapı ise FeX_4 ($\text{X} = \text{N}, \text{P}$) 2D malzemesidir. Bu yapıların, tek katmanlı ve çift katmanlı hallerine çekme ve basma gerinimi uygulandığında, elektronik ve manyetik özelliklerindeki değişimler ilk kez bu tez çalışmasında incelendi ve literatüre kazandırıldı. Ayrıca, bu yapıların tek katmanlı ve çift katmanlı hallerinin dinamik, termal ve mekanik olarak kararlı malzemeler olduğu, TK- FeN_4 ve ÇK- FeN_4 yapılarının, denge durumunda yarıiletken karakterli elektronik bir yapıya sahip olduğu ve antiferromanyetik özellik sergilediği belirlendi. TK- FeP_4 ve ÇK- FeP_4 yapılarının ise denge durumunda metalik özellik sergilediği;

TK-FeP₄ yapısının ferromanyetik, ÇK-FeP₄ yapısının ise antiferromanyetik özellik gösterdiği tespit edildi. Demir ve nitrojen atomları arasındaki yüksek elektronegatiflik farkından dolayı ÇK-FeN₄ yapılarının AA-istiflenme düzenine sahip olduğu, demir ve fosfor arasında ise azalan elektronegatiflik farkından dolayı da ÇK-FeP₄ yapısının AB-istiflenme düzeninde olduğu belirlendi. Bu yapıların, %-4 ile %10 gerinme altında dinamik kararlılıklarını koruduğu gözlemlendi. TK-FeN₄ ve ÇK-FeN₄ yapıları, gerinim altında yarıiletken özelliklerini korurken; TK-FeP₄ yapısı, %3 çekme gerinimi altında metalik karakterden yarıiletken karaktere geçiş yapmaktadır. Buna karşılık, ÇK-FeP₄ yapısı gerinme altında da metalik özelliğini sürdürmektedir. FeN₄ ve FeP₄ yapılarına ait tek katman, çift katman ve gerinim altındaki durumlar, bu yapıların yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedir.

Diğer bir iki boyutlu malzeme olan BeN₄ tek katmanında nokta kusurlarının elektronik, manyetik ve gaz algılama özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. Be tek atom boşluğu, N tek atom boşluğu, Be–N atom çifti boşluğu, Stone–Wales kusuru ve B $\rightleftharpoons$ N yer değiştirme kusuru olmak üzere beş farklı nokta kusuru BeN₄ tek katmanında ayrı ayrı oluşturuldu ve kusurların yapı üzerindeki etkileri araştırıldı. BeN₄ tek katmanının Stone–Wales kusurundan etkilenmediği ve yapının geometrik optimizasyondan sonra ideal kristal durumuna geri döndüğü tespit edildi. Ancak diğer kusurlar, BeN₄ tek katmanının elektronik ve manyetik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdi. Tek N atom boşluğu ve B $\rightleftharpoons$ N yer değiştirme kusurları, BeN₄ tek katmanının sırasıyla manyetik ve manyetik olmayan yarı iletken yapılara dönüşmesini sağlayarak Dirac yarı metalik özelliğini değiştirdi. Tek Be atom boşluğu eklendiğinde, Fermi seviyesindeki Dirac konisi kayboldu ve Be_{boşluk} BeN₄ tek katmanı yarı metalik bir karakter sergiledi. Be–N çift atom boşluğu ise yapının metalik karaktere sahip olmasını sağladı. Ayrıca, CO, CO₂, H₂, H₂O ve O₂ gibi havada sıkça karşılaşılan gazların, yalın ve kusurlu BeN₄ yapılarına olan tutunma özellikleri incelendi. Gazların tutunma enerjileri, nokta kusurlarının varlığı nedeniyle değişiklik gösterdi. Özellikle H₂O, tüm kusurlu yapılarda kimyasal bağlanmayla tutunmuş olup, N tek atom boşluğu

bölgesinde OH ve H olarak ayrışma gösterdi. Bunun yanı sıra, N tek atom boşluğu yapısı, CO moleküllerini yakalamak için güçlü bir aday olarak öne çıktı. $\text{Be}_{\text{boşluk}}$ ve $\text{B} \rightleftharpoons \text{N}$ yer değiştirme kusurlu yapıların sırasıyla -0,231 eV ve -0,355 eV tutunma enerjileriyle H_2 depolama uygulamaları için uygun tek katmanlı yapılar olabileceği belirlendi. Hesaplanan tutunma enerjileri, yalın ve kusurlu BeN_4 tek katmanlarının oksidasyona yatkın olduğunu ortaya koymaktadır. Bu yeni malzemeyi anlamak ve teknolojik uygulama potansiyelini keşfetmek için hem teorik hem de deneysel çalışmaların devam etmesi gerekmektedir (Erdem ve diğ. 2024).

Bu tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen hesaplamalar kapsamında, Grafen, Graphyne, Graphdiyne, Dodecagonal, Kagome grafen, Porus grafen, GY-5, Haecklites(5-7) ve T-grafen gibi karbon tabanlı iki boyutlu malzemelerin geometrik yapıları oluşturuldu ve geometrik optimizasyon ile denge durumlarına ulaşıldı. Bu yapıların kohesif ve oluşum enerjileri hesaplanmış olup, tüm karbon yapılarının elektronik davranışları elektronik bant diyagramı ve DOS grafikleri yardımıyla incelendi. Porus grafen hariç diğer yapıların fonon dispersiyon eğrileri hesaplanarak dinamik olarak kararlılıkları belirlendi. Porus grafen'in fonon dispersiyon eğrilerinde Γ yüksek simetri noktası etrafında imajinerlik elde edildi ve birim hücresindeki yüksek atom sayısı nedeniyle daha büyük süper hücreler için fonon hesabı koşturma imkanı kısıtlı bilgisayar kaynaklarımız nedeniyle yapılamadı. Karbon yapılarının termal kararlılığı, 600 K sıcaklıkta 10 ps süresince yapılan AIMD simülasyonları ile test edildi. Li-S nano kümeleri farklı geometrik şekillerde test edilerek en kararlı durumları belirlendi ve bu nano kümelerin kohesif ve oluşum enerjileri hesaplandı.

Graphyne, Dodecagonal, Kagome grafen, Porus grafen, Haecklites (5-7), GY-5 ve T-grafen tek tabakaları gibi 2D karbon allotroplarının lityum-iyon pilleri için anot malzemesi olarak kullanılabilirliği ilk prensip hesaplamaları ile araştırıldı. Bu tez çalışmasında GY-5 karbon allotropunun büyük boşluğuna iki Li atomunun yerleştirilmesi sonrası yapılan optimizasyon hesaplamalarında GY-5 karbon yapısının Ψ -grafen yapısına dönüştüğü görüldü. Böylece GY-5 karbon yapısının Li atomları ile

etkileşimindeki kararsızlığından dolayı Li-iyon bataryalar için iyi bir anot malzemesi olamayacağı tespit edildi. Porus grafen yapısı üzerine bir Li ve iki Li atomlarının tutunma enerjileri, Li atomunun kimyasal potansiyelinden daha küçük olduğundan, bu yapının Li-iyon bataryalar için iyi bir anot malzemesi olmayacağını gösterdi. Graphyne, Haecklites (5-7), T-grafen, Dodecagonal ve Kagome grafen yapılarının grafen ve Graphit karbon yapılarından daha fazla Li atomu depolayabileceği hesaplandı. Bu karbon yapılarında tek bir Li atomu için hareket analizi sonucunda, Haecklites (5-7) yapısının diğer yapılara göre enerji bariyerinin ticari olarak kullanılan pillere yakın olması bu yapıyı önemli hale getirmektedir. Hesaplamalarımız, Dodecagonal ve Graphyne gibi yarıılteken özellik sergileyen malzemelerin, Li atomu ile etkileşmesi sonrasında metalik karaktere sahip olabileceklerini gösterdi. Bu da bataryalardaki elektronların hareketliliği için yapıların metalik özellik sergilemesi açısından oldukça önemli bir sonuçtur. Bunların yanı sıra, karbon yapıların maksimum Li depolama özellikleri tespit edildikten sonra teorik kapasiteleri ve açık devre voltajları da hesaplandı. Graphyne ve T-grafen tek katmanların sırasıyla 5208,28 mAhg⁻¹ ve 3348,18 mAhg⁻¹ gibi yüksek enerji yoğunluğuna sahip oldukları bulundu. Dodecagonal, Graphyne, Haecklites (5-7), Kagome grafen ve T-grafen tek tabakalarının hepsinde açık devre voltajları 0-2 V aralığındadır. Bu da, bu yapıların bataryalarda pozitif elektrot (anot) malzemesi olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. Bu tez çalışmasıyla, karbon tek katmanlarındaki *sp* ve *sp*² bağları nedeniyle oluşan boşlukların yapı üzerine Li atomu tutunması üzerindeki etkisinin Li depolamada oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır. Yüksek hareket kabiliyeti ve yüksek Li depolama kapasiteleri nedeniyle bu tez çalışması ile incelenen 2D karbon yapıların lityum batarya uygulamalarında anot malzemesi olarak umut verici birer aday oldukları gösterilmiştir.

Bunlara ek olarak, grafen, Graphyne ve Graphdiyne gibi 2D karbon allotropları, lityum-sülfür pilleri için anot malzemesi olarak kullanılabiliirliği ilk prensip hesaplamaları ile araştırıldı. Araştırmamız, Li_xS_y nano kümelerinin

adsorpsiyonunu takiben, adsorpsiyon enerjisinin analizi, elektronik özelliklerdeki olası değişiklikler, Li_xS_y nano kümelerinin incelenen tek katmanlar üzerindeki difüzyonu ve bağlanmasını kapsamaktadır. Ayrıca, sp bağlarının sayısının ve gözenek boyutunun Li_xS_y nano kümelerinin tabakalar üzerindeki hem adsorpsiyon enerjisi hem de bir noktadan başka bir noktaya göç etmesi üzerindeki etkileri araştırıldı. Tez çalışmasında incelenen tüm karbon+ Li_xS_y sistemlerinin elektronik bant yapılarının metalik özellikler gösterdiği belirlendi. Li_xS_y nano kümeleri için en zayıf adsorpsiyon enerji değerlerinin grafen tek tabakasında, en yüksek enerji değerlerinin ise Graphyne üzerinde elde edildiği saptandı. Detaylı inceleme ve ELF konturları, yapıdaki sp bağlarının varlığının ve nano gözenek boyutunun, küçük boyutlu Li_xS_y nano kümelerinin Graphyne ve Graphdiyne üzerine daha sıkı tutunmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, Li_xS_y nano kümelerinin büyük boyutlu olanları için, söz konusu etkiler azalmakta ve hesaplanan adsorpsiyon enerjileri incelenen üç karbon tek tabakası için neredeyse birbirine benzerdir. Graphyne ve Graphdiyne'deki sp bağlarının ve gözeneklerin Li_xS_y nano kümelerin difüzyonunda çok etkili olduğu ve hesaplanan enerji bariyerlerinin ticari olarak kullanılan LiFePO_4 (Fisher ve diğ. 2008; Islam ve diğ. 2005) elektrot malzemesinin gösterdiği değere yakın olduğu hesaplandı. Gözenek boyutu ve sp bağı etkisine ek olarak, olası mekik etkisini (uzun polisülfid zincirleri oluşturma) araştırmak için karbon yapılarına ikinci Li_xS_y nano kümeler eklendi ve Li_xS_y nano kümelerinin hiçbirinin birbiriyle birleşmediği ve uzun polisülfid zincirleri oluşturmadığı görüldü. Yapılan detaylı analizler, Graphyne'nin Li-S bataryaları için düşünülen karbon allotropları arasında en iyi elektrot malzemesi adayı olabileceğini, Graphdiyne'nin ise ikinci sırada yer alabileceğini gösterdi. Bu tez çalışmasında elde edilen tüm teorik sonuçların Li-iyon ve Li-S pilleri üzerinde çalışan araştırmacılar için bir rehber olacağına inanmaktayız (Bilican ve diğ. 2024).

7. KAYNAKLAR

- Abdullahi, Y. Z., Ersan, F., Vatansever, Z. D., Aktürk, E., Aktürk, O. Ü., “Exploring the potential of MnX (S, Sb) monolayers for antiferromagnetic spintronics: A theoretical investigation”, *Journal of Applied Physics*, 128, 11, (2020).
- Abdullahi, Y. Z., Bakhtatou, A., Mogulkoc, Y., Ersan, F., “Giant band gap bowing in two dimensional Pb_{1-x}Sn_xO alloys and Janus PbSnO monolayers”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 175, 111203, (2023).
- Aghaei, S. M., Aasi, A., Panchapakesan, B., “Experimental and Theoretical Advances in MXene-Based Gas Sensors”, *ACS Omega*, 6, 4, 2450–2461, (2021).
- Ahn, E. C., “2D materials for spintronic devices”, *Npj 2D Materials and Applications*, 4, 1, (2020).
- Ali, S., Raza, A., Afzal, A. M., Iqbal, M. W., Hussain, M., Imran, M., Assiri, M. A., “Recent Advances in 2D-MXene Based Nanocomposites for Optoelectronics”, *Advanced Materials Interfaces*, 9, 31, (2022).
- Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., “Honeycomb Carbon: A Review of Graphene”, *Chemical Reviews*, 110, 1, 132–145, (2009).
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y., “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage”, *Nature Reviews Materials*, 2, 2, (2017).
- Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., “Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)”, *ACS nano*, 9, 10, 9507–9516, (2015).
- Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P. R. C., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., “Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes)”, *ACS Nano*, 9, 10, 9507–9516, (2015).
- Anisimov, V. I., Zaanen, J., Andersen, O. K., “Band theory and Mott insulators: HubbardU instead of StonerI”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 44, 3, 943–954, (1991).
- Armand, M., Tarascon, J., “Building better batteries”, *Nature*, 451, 7179, 652–657, (2008).
- Arya, S., Verma, S., *Nickel-Metal Hydride (Ni-MH) Batteries*, (2020).

Aurbach, D., “A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions”, *Solid State Ionics*, 148, 3–4, 405–416, (2002).

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H., Iijima, S., “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature Nanotechnology*, 5, 8, 574–578, (2010).

Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C. N., “Superior thermal conductivity of Single-Layer graphene”, *Nano Letters*, 8, 3, 902–907, (2008).

Banibairami, T., Jamehbozorgi, S., Ghiasi, R., Rezvani, M., “Sensing Behavior of Hexagonal-Aluminum Nitride to Phosgene Molecule Based on Van der Waals–Density Functional Theory and Molecular Dynamic Simulation”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 94, 3, 581–589, (2020).

Baughman, R. H., Eckhardt, H., Kertesz, M., “Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms”, *The Journal of Chemical Physics*, 87, 11, 6687–6699, (1987).

Behera, A. K., Chowdhury, S., Das, S. R., “Magnetic skyrmions in atomic thin CrI₃ monolayer”, *Applied Physics Letters*, 114, 23, (2019).

Berdiyev, G., Mortazavi, B., Hamoudi, H., “Anisotropic charge transport in 1D and 2D BeN₄ and MgN₄ nanomaterials: A first-principles study”, *FlatChem*, 31, 100327, (2021).

Berdiyev, G., Mortazavi, B., Hamoudi, H., “Anisotropic charge transport in 1D and 2D BeN₄ and MgN₄ nanomaterials: A first-principles study”, *FlatChem*, 31, 100327, (2022).

Berger, C., Song, Z., Li, T., Li, X., Ogbazghi, A. Y., Feng, R., Dai, Z., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., De Heer, W. A., “Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 52, 19912–19916, (2004).

Bilican, F., Kart, S. O., Ersan, F., “Investigation of the usage of carbon-based two dimensional materials in lithium sulfide (Li-S) batteries”, *Applied Surface Science*, 160556, (2024).

Bilican, F., Kart, S. O., Vatansever, E., Ersan, F., Vatansever, Z. D., “Strain effects on the electronic and magnetic properties of Cr₂TaC₂ and Cr₂TaC₂O₂ monolayers”, *Applied Physics Letters*, 122, 15, (2023).

Bizeto, M. A., Shiguihara, A. L., Constantino, V. R. L., “Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly”, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 17, 2512, (2009).

Bloch, F., “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern”, *The European Physical Journal A*, 52, 7–8, 555–600, (1929).

Blöchl, P. E., “Projector augmented-wave method”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 50, 24, 17953–17979, (1994).

Bo, T., Liu, P.-F., Zhang, J., Wang, F., Wang, B.-T., “Tetragonal and trigonal Mo₂B₂ monolayers: two new low-dimensional materials for Li-ion and Na-ion batteries”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 9, 5178–5188, (2019).

Bonilla, M., Kolekar, S., Ma, Y., Diaz, H. C., Kalappattil, V., Das, R., Eggers, T., Gutierrez, H. R., Phan, M.-H., Batzill, M., “Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates”, *Nature Nanotechnology*, 13, 4, 289–293, (2018).

Born, M., Oppenheimer, R., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Annalen Der Physik*, 389, 20, 457–484, (1927).

Braga, C., Travis, K. P., “A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat”, *The Journal of Chemical Physics*, 123, 13, (2005).

Brown, R. W., Cheng, Y. C. N., Haacke, E. M., Thompson, M. R., Venkatesan, R., *Magnetic Resonance Imaging: physical principles and sequence design*, (1999).

Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., Tarascon, J.-M., “Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage”, *Nature Materials*, 11, 1, 19–29, (2011).

Burkard, G., Engel, H.-A., Loss, D., “Spintronics and Quantum Dots for Quantum Computing and Quantum Communication”, *Fortschritte Der Physik*, 48, 9–11, 965–986, (2000).

Burke, K., Perdew, J. P., Levy, M., (1995). “Semilocal density functionals for exchange and correlation: Theory and applications”. *Theoretical and computational chemistry*, 29–74. DOI: 10.1016/s1380-7323(05)80032-9.

Bykov, M., Fedotenko, T., Chariton, S., Laniel, D., Glazyrin, K., Hanfland, M., Smith, J. S., Prakapenka, V. B., Mahmood, M. F., Goncharov, A. F., Ponomareva, A. V., Tasnádi, F., Abrikosov, A. I., Masood, T. B., Hotz, I., Rudenko, A. N., Katsnelson, M. I., Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Abrikosov, I. A., “High-Pressure Synthesis of Dirac Materials: Layered van der Waals Bonded BeN₄ Polymorph”, *Physical Review Letters*, 126, 17, (2021).

Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Ciraci, S., “Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium”, *Physical Review Letters*, 102, 23, (2009).

Cai, R., Žutić, I., Han, W., “Superconductor/Ferromagnet Heterostructures: A Platform for Superconducting Spintronics and Quantum Computation”, *Advanced Quantum Technologies*, 6, 1, (2022).

Cao, R., Xu, W., Lv, D., Xiao, J., Zhang, J.-G., “Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 5, 16, (2015).

Cao, Y., Fatemi, V., Fang, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kaxiras, E., Jarillo-Herrero, P., “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices”, *Nature*, 556, 7699, 43–50, (2018).

Cecchini, R., Pelosi, G., “Alessandro Volta and his battery”, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, 34, 2, 30–37, (1992).

Ceperley, D. M., Alder, B. J., “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Physical Review Letters*, 45, 7, 566–569, (1980).

Chen, H., Asif, S., Dolui, K., Wang, Y., Támara-Isaza, J., Goli, V. M. L. D. P., Whalen, M., Wang, X., Chen, Z., Zhang, H., Liu, K., Jariwala, D., Jungfleisch, M. B., Chakraborty, C., May, A. F., McGuire, M. A., Nikolic, B. K., Xiao, J. Q., Ku, M. J. H., “Above-Room-Temperature Ferromagnetism in Thin van der Waals Flakes of Cobalt-Substituted Fe₅GeTe₂”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15, 2, 3287–3296, (2023).

Chen, Y., Fan, S. W., Xu, P., “Defect induced ambipolar conductivity in wide-bandgap semiconductor SrS: Theoretical perspectives”, *Applied Physics Letters*, 121, 25, (2022).

Chen, Y., Xu, S., Xie, Y., Zhong, C., Wu, C., Zhang, S. B., “Ferromagnetism and Wigner crystallization in kagome graphene and related structures”, *Physical Review B/Physical Review*, 98, 3, (2018).

Cheng, Y.-B., Li, Q., Zhou, J., “First-principles study on the lattice thermal conductivity of layered Dirac semimetal BeN₄”, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 147, 115571, (2022).

Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P., Zhang, H., “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets”, *Nature Chemistry*, 5, 4, 263–275, (2013).

Choi, J. W., Aurbach, D., “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities”, *Nature Reviews Materials*, 1, 4, (2016).

Choudhuri, I., Bhauriyal, P., Pathak, B., “Recent Advances in Graphene-like 2D Materials for Spintronics Applications”, *Chemistry of Materials*, 31, 20, 8260–8285, (2019).

Coey, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*, (2001).

Conder, J., Bouchet, R., Trabesinger, S., Marino, C., Gubler, L., Villevieille, C., “Direct observation of lithium polysulfides in lithium–sulfur batteries using operando X-ray diffraction”, *Nature Energy*, 2, 6, (2017).

Cui, H., Yuan, J.-H., Xue, K.-H., Miao, X., “Tuning the Electronic and Mechanical Properties of Kagome Graphene via Hydrogenation”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 50, 21426–21437, (2022).

Daniell, J. F., “X. On Voltaic Combinations. In a letter addressed to Michael Faraday, D. C. L., F. R. S., Fulleren Prof. Chem. Royal Institution, Corr. Memb. Royal & Imp. Acad. of Science, Paris, Petersburg, & c. By J. Frederic Daniell, F. R. S., Prof. Chem. in King’s College, London”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 126, 107–124, (1836).

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

Deng, Y., Yu, Y., Song, Y., Zhang, J., Wang, N. Z., Sun, Z., Yi, Y., Wu, Y. Z., Wu, S., Zhu, J., Wang, J., Chen, X. H., Zhang, Y., “Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe₃GeTe₂”, *Nature*, 563, 7729, 94–99, (2018).

Diao, Y., Xie, K., Xiong, S., Hong, X., “Shuttle phenomenon – The irreversible oxidation mechanism of sulfur active material in Li–S battery”, *Journal of Power Sources*, 235, 181–186, (2013).

- Dihingia, K. D., Saikia, S., Yedukondalu, N., Saha, S., Sastry, G. N., “2D-Double transition metal MXenes for spintronics applications: surface functionalization induced ferromagnetic half-metallic complexes”, *Journal of Materials Chemistry C*, 10, 47, 17886–17898, (2022).
- Ding, N., Chien, S. W., Hor, T. A., Liu, Z., Zong, Y., “Key parameters in design of lithium sulfur batteries”, *Journal of Power Sources*, 269, 111–116, (2014).
- Dirac, P. a. M., “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 3, 376–385, (1930).
- Donarelli, M., Ottaviano, L., “2D Materials for gas sensing Applications: A review on graphene oxide, MOS₂, WS₂ and phosphorene”, *Sensors*, 18, 11, 3638, (2018).
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, P., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*, Springer eBooks, (2001).
- Engel, E., Dreizler, R. M., *Density Functional Theory, Theoretical and mathematical physics*, (2011).
- Erdem, I., Bilican, F., Kart, H. H., Kart, S. O., Ersan, F., “Point defects in Dirac semimetal BeN₄ monolayer and their interaction with gas molecules”, *Vacuum*, 222, 113095, (2024).
- Ersan, F., Aktürk, O. Ü., Aktürk, E., Ciraci, S., “Metal–Insulator Transition and Heterostructure Formation by Glycines Self-Assembled on Defect-Patterned Graphene”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 26, 14598–14605, (2018).
- Ersan, F., Gökçe, A. G., Aktürk, E., “Point defects in hexagonal germanium carbide monolayer: A first-principles calculation”, *Applied Surface Science*, 389, 1–6, (2016).
- Evers, S., Nazar, L. F., “New Approaches for High Energy Density Lithium–Sulfur Battery Cathodes”, *Accounts of Chemical Research*, 46, 5, 1135–1143, (2012).
- Falkovsky, L. A., “Phonon dispersion in graphene”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 105, 2, 397–403, (2007).
- Fang, R., Zhao, S., Sun, Z., Wang, D.-W., Cheng, H.-M., Li, F., “More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects”, *Advanced Materials*, 29, 48, (2017).
- Feng, Z., Ma, Y., Li, Y., Li, R., Liu, J., Li, H., Tang, Y., Dai, X., “Importance of heteroatom doping site in tuning the electronic structure and magnetic properties of

graphdiyne”, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114, 113590, (2019).

Fermi, E., “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell’Atomo”, *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602–607, (1927).

Feynman, R. P., “Forces in Molecules”, *Physical Review*, 56, 4, 340–343, (1939).

Finocchi, F., (2011). “Density Functional Theory for Beginners Basic Principles and Practical Approaches”.

Fisher, C. a. J., Prieto, V. M. H., Islam, M. S., “Lithium Battery Materials LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior”, *Chemistry of Materials*, 20, 18, 5907–5915, (2008).

Flores, M. Z. S., Autreto, P. a. S., Legoas, S. B., Galvao, D. S., “Graphene to graphane: a theoretical study”, *Nanotechnology*, 20, 46, 465704, (2009).

Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *The European Physical Journal A*, 61, 1–2, 126–148, (1930).

Fowler, J. D., Allen, M. J., Tung, V. C., Yang, Y., Kaner, R. B., Weiller, B. H., “Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene”, *ACS Nano*, 3, 2, 301–306, (2009).

Gaines, L. L., Dunn, J. B., *Lithium-Ion Battery Environmental Impacts*, Elsevier eBooks, 483–508, (2014).

Ganji, M., Jameh-Bozorgi, S., Rezvani, M., “A comparative study of structural and electronic properties of formaldehyde molecule on monolayer honeycomb structures based on vdW-DF prospective”, *Applied Surface Science*, 384, 175–181, (2016).

Ganji, M. D., Rezvani, M., “Boron nitride nanotube based nanosensor for acetone adsorption: a DFT simulation”, *Journal of Molecular Modeling*, 19, 3, 1259–1265, (2012).

Ganose, A. M., Jackson, A. J., Scanlon, D. O., “sumo: Command-line tools for plotting and analysis of periodic ab initio calculations”, *The Journal of Open Source Software*, 3, 28, 717, (2018).

Geim, “Graphene: Status and Prospects”, *Science*, 324, 5934, 1530–1534, (2009).

Geim, A. K., Novoselov, K. S., “The rise of graphene”, *Nature Materials*, 6, 3, 183–191, (2007).

Geim, A. K., Novoselov, K. S., (2009). “The rise of graphene”. *Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK eBooks*, 11–19. DOI: 10.1142/9789814287005_0002.

Giannozzi, P., “Density functional theory for electronic structure calculations”, *Lecture Notes per il Corso di Struttura della Materia, Università di Pisa, Italy*, (2005).

Gill, P. M., Johnson, B. G., Pople, J. A., Frisch, M. J., “The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets”, *Chemical Physics Letters*, 197, 4–5, 499–505, (1992).

Gogotsi, Y., Anasori, B., “The rise of MXenes”, *ACS Nano*, 13, 8, 8491–8494, (2019).

Goodenough, J. B., Kim, Y., “Challenges for Rechargeable Li Batteries”, *Chemistry of Materials*, 22, 3, 587–603, (2009).

Green, A., “The characteristics of the nickel-cadmium battery for energy storage”, *Power Engineering Journal*, 13, 3, 117–121, (1999).

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

Gutfleisch, O., Willard, M. A., Brück, E., Chen, C. H., Sankar, S. G., Liu, J. P., “Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient”, *Advanced Materials*, 23, 7, 821–842, (2010).

Haley, M. M., “Synthesis and properties of annulenic subunits of graphyne and graphdiyne nanoarchitectures”, *Pure and Applied Chemistry*, 80, 3, 519–532, (2008).

Hammer, B., Hansen, L. B., Nørskov, J. K., “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 59, 11, 7413–7421, (1999).

Han, F., Yan, X., Li, F., Yu, H., Li, W., Zhong, X., Bergara, A., Yang, G., “Prediction of monolayer FeP₄ with intrinsic half-metal ferrimagnetism above room temperature”, *Physical Review. B/Physical Review. B*, 107, 2, (2023).

Hantanasirisakul, K., Anasori, B., Nemsak, S., Hart, J. L., Wu, J., Yang, Y., Chopdekar, R. V., Shafer, P., May, A. F., Moon, E. J., Zhou, J., Zhang, Q., Taheri, M. L., May, S. J.,

Gogotsi, Y., “Evidence of a magnetic transition in atomically thin Cr₂TiC₂T_x MXene”, *Nanoscale Horizons*, 5, 12, 1557–1565, (2020).

Hardikar, R. P., Das, D., Han, S. S., Lee, K.-R., Singh, A. K., “Boron doped defective graphene as a potential anode material for Li-ion batteries”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 31, 16502, (2014).

Harrison, N., “An introduction to density functional theory”, *Nato Science Series Sub Series III Computer and Systems Sciences*, 187, 45–70, (2003).

Hartree, D. R., “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 1, 89–110, (1928).

Hassoun, J., Scrosati, B., “A High-Performance Polymer Tin Sulfur Lithium Ion Battery”, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 13, 2371–2374, (2010).

Hatam-Lee, S. M., Esfandiar, A., Rajabpour, A., “Mechanical behaviors of titanium nitride and carbide MXenes: A molecular dynamics study”, *Applied Surface Science*, 566, 150633, (2021).

Hayner, C. M., Zhao, X., Kung, H. H., “Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, 1, 445–471, (2012).

He, F., Li, K., Yin, C., Ding, Y., Tang, H., Wang, Y., Wu, Z., “A combined theoretical and experimental study on the oxygenated graphitic carbon nitride as a promising sulfur host for lithium–sulfur batteries”, *Journal of Power Sources*, 373, 31–39, (2017).

Henkelman, G., Arnaldsson, A., Jónsson, H., “A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density”, *Computational Materials Science*, 36, 3, 354–360, (2005).

Henkelman, G., Jónsson, H., “Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points”, *The Journal of Chemical Physics*, 113, 22, 9978–9985, (2000).

Henkelman, G., Jónsson, H., “Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points”, *The Journal of Chemical Physics*, 113, 22, 9978–9985, (2000).

- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., Jónsson, H., “A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths”, *The Journal of Chemical Physics*, 113, 22, 9901–9904, (2000).
- Herbert, D., Ulam, J., “Electric Dry Cells and Storage Batteries”, US3043896, (1962).
- Herring, C., “A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals”, *Physical Review*, 57, 12, 1169–1177, (1940).
- Hestenes, Stiefel, E., “Methods of conjugate gradients for solving linear systems”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 49, 6, 409, (1952).
- Heyd, J., Scuseria, G. E., Ernzerhof, M., “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”, *The Journal of Chemical Physics*, 118, 18, 8207–8215, (2003).
- Hiramony, N. T., Tanisha, T. T., Jamil, S., Khosru, Q. D. M., *Strain-Dependent Electronic and Optical Properties of Dirac-Semimetal Monolayer BeN₄*, *IEEE Women in Engineering Conference on Electrical and Computer Engineering (WIECON-ECE)*, (2022).
- Hirohata, A., Takanashi, K., “Future perspectives for spintronic devices”, *Journal of Physics D Applied Physics*, 47, 19, 193001, (2014).
- Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, 136, 3B, B864–B871, (1964).
- Hoover, W. G., “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions”, *Physical Review. A, General Physics*, 31, 3, 1695–1697, (1985).
- Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E., Klein, D. R., Cheng, R., Seyler, K. L., Zhong, D., Schmidgall, E., McGuire, M. A., Cobden, D. H., Yao, W., Xiao, D., Jarillo-Herrero, P., Xu, X., “Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit”, *Nature*, 546, 7657, 270–273, (2017).
- Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, 6348, 56–58, (1991).
- Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. a. J., Slater, P. R., “Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material”, *Chemistry of Materials*, 17, 20, 5085–5092, (2005).
- Ivanovskii, A., “Graphynes and graphdienes”, *Progress in Solid State Chemistry*, 41, 1–2, 1–19, (2012).

Jafari, H., Rahimpour, M. R., *Pb Acid Batteries*, (2020).

Jand, S. P., Chen, Y., Kaghazchi, P., “Comparative theoretical study of adsorption of lithium polysulfides (Li₂S_x) on pristine and defective graphene”, *Journal of Power Sources*, 308, 166–171, (2016).

Jayan, R., Vashisth, A., Islam, M. M., “First-principles investigation of elastic and electronic properties of double transition metal carbide MXenes”, *Journal of the American Ceramic Society*, 105, 6, 4400–4413, (2022).

Jiang, D., Cooper, V. R., Dai, S., “Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation”, *Nano Letters*, 9, 12, 4019–4024, (2009).

Jiang, P., Liu, H., Cheng, L., Fan, D., Zhang, J., Wei, J., Liang, J., Shi, J., “Thermoelectric properties of γ - graphyne from first-principles calculations”, *Carbon*, 113, 108–113, (2016).

Jiao, Y., Du, A., Hankel, M., Zhu, Z., Rudolph, V., Smith, S. C., “Graphdiyne: a versatile nanomaterial for electronics and hydrogen purification”, *Chemical Communications*, 47, 43, 11843, (2011).

Jiles, D. C., “Introduction to magnetism and magnetic materials”, *Choice Reviews Online*, 53, 10, 53–4412, (2016).

Kadioglu, Y., Ersan, F., Gökoğlu, G., Aktürk, O. Ü., Aktürk, E., “Adsorption of alkali and alkaline-earth metal atoms on stanene: A first-principles study”, *Materials Chemistry and Physics*, 180, 326–331, (2016).

Kang, J., Li, J., Wu, F., Li, S.-S., Xia, J.-B., “Elastic, Electronic, and Optical Properties of Two-Dimensional Graphyne Sheet”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 42, 20466–20470, (2011).

Kang, J., Wei, Z., Li, J., “Graphyne and Its Family: Recent Theoretical Advances”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11, 3, 2692–2706, (2018).

Kaskhedikar, N. A., Maier, J., “Lithium Storage in Carbon Nanostructures”, *Advanced Materials*, 21, 25–26, 2664–2680, (2009).

Kaxiras, E., *Atomic and Electronic Structure of Solids*, (2003).

Kehoe, J. M., Kiley, J. H., English, J. J., Johnson, C. A., Petersen, R. C., Haley, M. M., “Carbon Networks Based on Dehydrobenzoannulenes. 3. Synthesis of Graphyne Substructures¹”, *Organic Letters*, 2, 7, 969–972, (2000).

- Kim, H., Abdala, A. A., Macosko, C. W., “Graphene/Polymer nanocomposites”, *Macromolecules*, 43, 16, 6515–6530, (2010).
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., Hong, B. H., “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes”, *Nature*, 457, 7230, 706–710, (2009).
- Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *American Journal of Physics*, 21, 8, 650, (2004).
- Koch, W., Holthausen, M. C., *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, (2001).
- Kohanoff, J., *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*, (2006).
- Kohn, W., Sham, L. J., “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, 140, 4A, A1133–A1138, (1965).
- Kong, Y., Yin, Y., Feng, X., Zhang, Z., Ding, F., Tong, L., Zhang, J., “Negative thermal expansion behaviour of graphdiyne”, *Nano Today*, 48, 101695, (2022).
- Koudriachova, M., “Open circuit voltage profile for Li-intercalation in rutile and anatase from first principles”, *Solid State Ionics*, 152–153, 189–194, (2002).
- Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 47, 1, 558–561, (1993).
- Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous–semiconductor transition in germanium”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 49, 20, 14251–14269, (1994).
- Kresse, G., Joubert, D., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 59, 3, 1758–1775, (1999).
- Krishnan, K. M., *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*, (2016).
- Kroto, H. W., “ChemInform Abstract: C60: Buckminsterfullerene, the Celestial Sphere that Fell to Earth”, *ChemInform*, 23, 19, (1992).
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O’Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., “C60: Buckminsterfullerene”, *Nature*, 318, 6042, 162–163, (1985).

Kutner, R., “Chemical diffusion in the lattice gas of non-interacting particles”, *Physics Letters A*, 81, 4, 239–240, (1981).

Lakshmy, S., Sanyal, G., Kalarikkal, N., Chakraborty, B., “Influence of vacancy defects on 2D BeN₄ monolayer for NH₃ adsorption: a density functional theory investigation”, *Nanotechnology*, 34, 43, 435504, (2023).

Lakshmy, S., Sanyal, G., Kalarikkal, N., Chakraborty, B., “Influence of vacancy defects on 2D BeN₄ monolayer for NH₃ adsorption: a density functional theory investigation”, *Nanotechnology*, 34, 43, 435504, (2023).

Laturia, A., Van De Put, M. L., Vandenberghe, W. G., “Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk”, *Npj 2D Materials and Applications*, 2, 1, (2018).

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”, *Science*, 321, 5887, 385–388, (2008).

LeSar, R., *Introduction to Computational Materials Science: Fundamentals to Applications*, (2013).

Li, G., Wang, S., Zhang, Y., Li, M., Chen, Z., Lu, J., “Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries”, *Advanced Materials*, 30, 22, (2018).

Li, G., Li, Y., Liu, H., Guo, Y., Li, Y., Zhu, D., “Architecture of graphdiyne nanoscale films”, *Chemical Communications*, 46, 19, 3256, (2010).

Li, M., Lu, J., Chen, Z., Amine, K., “30 Years of Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Materials*, 30, 33, (2018).

Li, N., Zeng, Z., Zhang, Y., Chen, X., Kong, Z., Arramel, N., Li, Y., Zhang, P., Nguyen, B.-S., “Double Transition Metal Carbides MXenes (D-MXenes) as Promising Electrocatalysts for Hydrogen Reduction Reaction: Ab Initio Calculations”, *ACS Omega*, 6, 37, 23676–23682, (2021).

Li, S., Fan, Z., “Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: A review”, *Energy Storage Materials*, 34, 107–127, (2020).

Li, T., Bai, X., Gulzar, U., Bai, Y.-J., Capiglia, C., Deng, W., Zhou, X., Liu, Z., Feng, Z., Zaccaria, R. P., “A Comprehensive Understanding of Lithium–Sulfur Battery Technology”, *Advanced Functional Materials*, 29, 32, (2019).

- Li, X., Wang, Q., Jena, P., “ Ψ -Graphene: A New Metallic Allotrope of Planar Carbon with Potential Applications as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 14, 3234–3241, (2017).
- Lin, Y.-m., Dimitrakopoulos, C., Jenkins, K. A., Farmer, D. B., Chiu, H.-y., Grill, A., Avouris, P., “100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene”, *Science*, 327, 5966, 662, (2010).
- Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., Ye, P. D., “Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility”, *ACS Nano*, 8, 4, 4033–4041, (2014).
- Liu, J. P., Fullerton, E., Gutfleisch, O., Sellmyer, D., *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer eBooks, (2009).
- Liu, L., Feng, Y. P., Shen, Z. X., “Structural and electronic properties of h-BN”, *Physical Review B, Condensed Matter*, 68, 10, (2003).
- Liu, R., Lv, X., Li, F., “Planar MN₄ (M = Zn, Cd) Monolayers: 2D Anisotropic Dirac Semimetals of Ultrahigh Fermi Velocities”, *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 17, 2, (2022).
- Liu, W., Zhao, Y. H., Li, Y., Jiang, Q., Lavernia, E. J., “Enhanced Hydrogen Storage on Li-Dispersed Carbon Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 5, 2028–2033, (2009).
- Liu, Y., Wang, G., Huang, Q., Guo, L., Chen, X., “Structural and Electronic Properties of TGraphene: A Two-Dimensional Carbon Allotrope with Tetrarings”, *Physical Review Letters*, 108, 22, (2012).
- Liu, Z., Wu, E., Wang, J., Qian, Y., Xiang, H., Li, X., Jin, Q., Sun, G., Chen, X., Wang, J., Li, M., “Crystal structure and formation mechanism of (Cr₂/3Ti₁/3)AlC₂ MAX phase”, *Acta Materialia*, 73, 186–193, (2014).
- Liu, Z., Balbuena, P. B., Mukherjee, P. P., “Revealing Charge Transport Mechanisms in Li₂S₂ for Li–Sulfur Batteries”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 7, 1324–1330, (2017).
- Long, M.-Q., Tang, L., Wang, D., Wang, L., Shuai, Z., “Theoretical Predictions of Size-Dependent Carrier Mobility and Polarity in Graphene”, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 49, 17728–17729, (2009).

Long, M., Tang, L., Wang, D., Li, Y., Shuai, Z., “Electronic Structure and Carrier Mobility in Graphdiyne Sheet and Nanoribbons: Theoretical Predictions”, *ACS Nano*, 5, 4, 2593–2600, (2011).

Lunell, S., Stashans, A., Ojamäe, L., Lindström, H., Hagfeldt, A., “Li and Na Diffusion in TiO₂ from Quantum Chemical Theory versus Electrochemical Experiment”, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 31, 7374–7380, (1997).

Luo, G., Qian, X., Liu, H., Qin, R., Zhou, J., Li, L., Gao, Z., Wang, E., Mei, W.-N., Lu, J., Li, Y., Nagase, S., “Quasiparticle energies and excitonic effects of the two-dimensional carbon allotrope graphdiyne: Theory and experiment”, *Physical Review B*, 84, 7, (2011).

Lv, H. Y., Lu, W. J., Shao, D. F., Liu, Y., Sun, Y. P., “Strain-controlled switch between ferromagnetism and antiferromagnetism in 1T-CrX₂ (X=Se, Te) monolayers”, *Physical Review B*, 92, 21, (2015).

Mahmoudi, M., Tan, X., Smith, S. C., “Enhanced charge-modulated switchable CO₂ capture on graphene-like BeN₄ with beryllium vacancy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 43, 18189–18197, (2022).

Mahmoudi, M., Tan, X., Smith, S. C., “Enhanced Charge-Modulated Switchable CO₂ Capture on Graphene-like BeN₄ with Beryllium Vacancy”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126, 43, 18189–18197, (2022).

Majidi, R., “Density functional theory study on structural and mechanical properties of graphene, T-graphene, and R-graphyne”, *Theoretical Chemistry Accounts*, 136, 9, (2017).

Majidi, R., “A first-principles study of 3d transition-metal atoms embedded monolayer B₃O₃”, *Applied Physics A*, 129, 9, (2023).

Maleki, A., Ghomi, M., Nikfarjam, N., Akbari, M., Sharifi, E., Shahbazi, M.-A., Kermanian, M., Seyedhamzeh, M., Zare, E. N., Mehrali, M., Moradi, O., Sefat, F., Mattoli, V., Makvandi, P., Chen, Y., “Biomedical Applications of MXene-Integrated Composites: Regenerative Medicine, Infection Therapy, Cancer Treatment, and Biosensing”, *Advanced Functional Materials*, 32, 34, (2022).

Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., Zu, C., Su, Y.-S., “Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries”, *Chemical Reviews*, 114, 23, 11751–11787, (2014).

Martin, R. M., *Electronic Structure*, (2004).

Meric, I., Han, M. Y., Young, A. F., Ozyilmaz, B., Kim, P., Shepard, K. L., “Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors”, *Nature Nanotechnology*, 3, 11, 654–659, (2008).

Miyazato, I., Sarikurt, S., Takahashi, K., Ersan, F., “Controlling electronic structure of single-layered HfX_3 (X=S, Se) trichalcogenides through systematic Zr doping”, *Journal of Materials Science*, 55, 2, 660–669, (2019).

Mohammadzaheri, M., Jamehbozorgi, S., Ganji, M. D., Rezvani, M., Javanshir, Z., “Toward functionalization of ZnO nanotube and monolayer with 5-aminolevulinic acid drug as possible nanocarrier for drug delivery: a DFT based molecular dynamic simulations”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25, 32, 21492–21508, (2023).

Momma, K., Izumi, F., “VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, 44, 6, 1272–1276, (2011).

Monkhorst, H. J., Pack, J. D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review. B, Solid State*, 13, 12, 5188–5192, (1976).

Mortazavi, B., Shojaei, F., Zhuang, X., “Ultrahigh stiffness and anisotropic Dirac cones in BeN_4 and MgN_4 monolayers: a first-principles study”, *Materials Today Nano*, 15, 100125, (2021).

Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., “Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 ”, *Advanced Materials*, 23, 37, 4248–4253, (2011).

Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., “Two-Dimensional Transition Metal Carbides”, *ACS Nano*, 6, 2, 1322–1331, (2012).

Narita, N., Nagai, S., Suzuki, S., Nakao, K., “Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family”, *Physical Review. B, Condensed Matter*, 58, 16, 11009–11014, (1998).

Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., “The electronic properties of graphene”, *Reviews of Modern Physics*, 81, 1, 109–162, (2009).

Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., “The electronic properties of graphene”, *Reviews of Modern Physics*, 81, 1, 109–162, (2009).

Nosé, S., “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble”, *Molecular Physics*, 52, 2, 255–268, (1984).

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science*, 306, 5696, 666–669, (2004).

Olsson, E., Chai, G., Dove, M., Cai, Q., “Adsorption and migration of alkali metals (Li, Na, and K) on pristine and defective graphene surfaces”, *Nanoscale*, 11, 12, 5274–5284, (2019).

Omar, M. A., *Elementary Solid State Physics: Principles and applications*, (1975).

Pan, H., Lu, X., Yu, X., Hu, Y.-S., Li, H., Yang, X.-Q., Chen, L., “Sodium Storage and Transport Properties in Layered Na₂Ti₃O₇ for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries”, *Advanced Energy Materials*, 3, 9, 1186–1194, (2013).

Parr, R. G., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Springer eBooks, 5–15, (1980).

Pawlak, R., Liu, X., Ninova, S., D’Astolfo, P., Drechsel, C., Liu, J.-C., Häner, R., Decurtins, S., Aschauer, U., Liu, S.-X., Meyer, E., “On-Surface Synthesis of Nitrogen-Doped Kagome Graphene”, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 15, 8370–8375, (2021).

Pawlak, R., Liu, X., Ninova, S., D’Astolfo, P., Drechsel, C., Sangtarash, S., Häner, R., Decurtins, S., Sadeghi, H., Lambert, C. J., Aschauer, U., Liu, S.-X., Meyer, E., “Bottom-up Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Graphene Nanoribbons”, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 29, 12568–12573, (2020).

Pei, Y., “Mechanical properties of graphdiyne sheet”, *Physica B Condensed Matter*, 407, 22, 4436–4439, (2012).

Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Physical Review B, Condensed Matter*, 46, 11, 6671–6687, (1992).

Perdew, J. P., “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward”, *Physica B Condensed Matter*, 172, 1–2, 1–6, (1991).

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters*, 77, 18, 3865–3868, (1996).

Perdew, J. P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B, Condensed Matter*, 45, 23, 13244–13249, (1992).

Pisana, S., Braganca, P. M., Marinero, E. E., Gurney, B. A., “Tunable Nanoscale Graphene Magnetometers”, *Nano Letters*, 10, 1, 341–346, (2009).

Pollard, T. D., Earnshaw, W. C., Lippincott-Schwartz, J., Johnson, G. T., *Chapter 4 - Biophysical Principles, Cell Biology (Third Edition)*, 53–62, (2017).

Pu, A., Luo, X., “Li-doped beryllonitrene for enhanced carbon dioxide capture”, *RSC advances*, 11, 60, 37842–37850, (2021).

Pu, A., Luo, X., “Li-doped beryllonitrene for enhanced carbon dioxide capture”, *RSC Advances*, 11, 60, 37842–37850, (2021).

Puebla, J., Kim, J., Kondou, K., Otani, Y., “Spintronic devices for energy-efficient data storage and energy harvesting”, *Communications Materials*, 1, 1, (2020).

Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V., Kis, A., “Single-layer MoS₂ transistors”, *Nature Nanotechnology*, 6, 3, 147–150, (2011).

Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.-Z., Koratkar, N., “Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content”, *ACS Nano*, 3, 12, 3884–3890, (2009).

Rafiee, R., Eskandariyun, A., “Comparative study on predicting Young’s modulus of graphene sheets using nano-scale continuum mechanics approach”, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 90, 42–48, (2017).

Rafiq, S., Awan, S., Zheng, R.-K., Wen, Z., Rani, M., Akinwande, D., Rizwan, S., “Novel room-temperature ferromagnetism in Gd-doped 2-dimensional Ti₃C₂T_x MXene semiconductor for spintronics”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 497, 165954, (2019).

Rao, C. N. R., Subrahmanyam, K. S., Matte, H. S. S. R., Abdulhakeem, B., Govindaraj, A., Das, B., Kumar, P., Ghosh, A., Late, D. J., “A study of the synthetic methods and properties of graphenes”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 11, 5, 054502, (2010).

Robinson, J. B., Xi, K., Kumar, R. V., Ferrari, A. C., Au, H., Titirici, M.-M., Parra-Puerto, A., Kucernak, A., Fitch, S. D. S., Garcia-Araez, N., Brown, Z. L., Pasta, M., Furness, L., Kibler, A. J., Walsh, D. A., Johnson, L. R., Holc, C., Newton, G. N.,

Champness, N. R., Markoulidis, F., Crean, C., Slade, R. C. T., Andritsos, E. I., Cai, Q., Babar, S., Zhang, T., Lekakou, C., Kulkarni, N., Rettie, A. J. E., Jervis, R., Cornish, M., Marinescu, M., Offer, G., Li, Z., Bird, L., Grey, C. P., Chhowalla, M., Di Lecce, D., Owen, R. E., Miller, T. S., Brett, D. J. L., Liatard, S., Ainsworth, D., Shearing, P. R., “2021 roadmap on lithium sulfur batteries”, *Journal of Physics Energy*, 3, 3, 031501, (2021).

Ross, C. T. F., *Mechanics of Solids*, (1999).

Sanville, E., Kenny, S. D., Smith, R., Henkelman, G., “Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation”, *Journal of Computational Chemistry*, 28, 5, 899–908, (2007).

Sasaki, T., “Fabrication of Nanostructured Functional Materials Using Exfoliated Nanosheets as a Building Block”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 115, 1337, 9–16, (2007).

Sato, K., Noguchi, M., Demachi, A., Oki, N., Endo, M., “A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons”, *Science*, 264, 5158, 556–558, (1994).

Schwierz, F., “Graphene transistors”, *Nature Nanotechnology*, 5, 7, 487–496, (2010).

Shin, H., Kang, S., Koo, J., Lee, H., Kim, J., Kwon, Y., “Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study”, *The Journal of Chemical Physics*, 140, 11, (2014).

Slater, J. C., “The Self Consistent Field and the Structure of Atoms”, *Physical Review*, 32, 3, 339–348, (1928).

Slater, J. C., “A Simplification of the Hartree-Fock Method”, *Physical Review*, 81, 3, 385–390, (1951).

Song, C., Li, G., “Graphdiyne: a versatile material in electrochemical energy conversion and storage”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 37, 6, 1224–1241, (2021).

Song, Q., “Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units”, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 1, 38–41, (2013).

Song, Q., Wang, B., Deng, K., Feng, X., Wagner, M., Gale, J. D., Müllen, K., Zhi, L., “Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units”, *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 1, 38–41, (2013).

Srinivasu, K., Ghosh, S. K., “Graphyne and Graphdiyne: Promising Materials for Nanoelectronics and Energy Storage Applications”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 9, 5951–5956, (2012).

Srivastava, G. P., *The Physics of Phonons*, (2022).

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., “Graphene-based composite materials”, *Nature*, 442, 7100, 282–286, (2006).

Staros, D., Hu, G., Tiihonen, J., Nanguneri, R., Krogel, J., Bennett, M. C., Heinonen, O., Ganesh, P., Rubenstein, B., “A combined first principles study of the structural, magnetic, and phonon properties of monolayer CrI₃”, *Journal of Chemical Physics*, 156, 1, (2022).

Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., “Graphene-Based Ultracapacitors”, *Nano Letters*, 8, 10, 3498–3502, (2008).

Sun, C., Searles, D. J., “Lithium Storage on Graphdiyne Predicted by DFT Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 50, 26222–26226, (2012).

Sun, J., Li, X., Guo, W., Zhao, M., Fan, X., Dong, Y., Xu, C., Deng, J., Fu, Y., “Synthesis Methods of Two-Dimensional MOS₂: A Brief review”, *Crystals*, 7, 7, 198, (2017).

Sun, X., Li, W., Wang, X., Sui, Q., Zhang, T., Wang, Z., Liu, L., Li, D., Feng, S., Zhong, S., Wang, H., Bouchiat, V., Regueiro, M. N., Rougemaille, N., Coraux, J., Purbawati, A., Hadj-Azzem, A., Wang, Z., Dong, B., Wu, X., Yang, T., Yu, G., Wang, B., Han, Z., Han, X., Zhang, Z., “Room temperature ferromagnetism in ultra-thin van der Waals crystals of 1T-CrTe₂”, *Nano Research*, 13, 12, 3358–3363, (2020).

Tahara, K., Yoshimura, T., Sonoda, M., Tobe, Y., Williams, R. V., “Theoretical Studies on Graphyne Substructures: Geometry, Aromaticity, and Electronic Properties of the Multiply Fused Dehydrobenzo[12]annulenes”, *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 4, 1437–1442, (2007).

Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G., “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”, *Journal of Physics Condensed Matter*, 21, 8, 084204, (2009).

Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 5, 542–548, (1927).

Togo, A., “First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 92, 1, 012001, (2023).

Tran, F., Blaha, P., “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential”, *Physical Review Letters*, 102, 22, (2009).

Trivedi, R., Kaur, S., Garg, N., Chakraborty, B., “Ti-decorated nitrogen-rich BeN₄ monolayer for reversible hydrogen storage: DFT investigations”, *Applied Surface Science*, 622, 156806, (2023).

Van Der Ven, A., Ceder, G., “First Principles Calculation of the Interdiffusion Coefficient in Binary Alloys”, *Physical Review Letters*, 94, 4, (2005).

Verlet, L., “Computer “Experiments” on Classical fluids. i. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”, *Physical Review*, 159, 1, 98–103, (1967).

Vineyard, G. H., “Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3, 1–2, 121–127, (1957).

Wang, H., Wu, H., Zhang, J., Liu, Y., Chen, D., Pandey, C., Yin, J., Wei, D., Lei, N., Shi, S., Lu, H., Li, P., Fert, A., Wang, K. L., Nie, T., Zhao, W., “Room temperature energy-efficient spin-orbit torque switching in two-dimensional van der Waals Fe₃GeTe₂ induced by topological insulators”, *Nature Communications*, 14, 1, (2023).

Wang, L., Zhang, T., Yang, S., Cheng, F., Liang, J., Chen, J., “A quantum-chemical study on the discharge reaction mechanism of lithium-sulfur batteries”, *Journal of Energy Chemistry*, 22, 1, 72–77, (2013).

Wang, M., Han, D., “Thermal Properties of 2D Dirac Materials MN₄ (M = Be and Mg): A First-Principles Study”, *ACS Omega*, 7, 12, 10812–10819, (2022).

Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., Strano, M. S., “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, *Nature Nanotechnology*, 7, 11, 699–712, (2012).

Wang, Z., Fan, S., Piao, H., Lu, Z., “Monolayer Mo₂B: A non-magnetic metal and potential application as anode material for ion batteries and catalyst for hydrogen evolution”, *Applied Surface Science*, 538, 148026, (2021).

Wang, Z., Sapkota, D., Taniguchi, T., Watanabe, K., Mandrus, D., Morpurgo, A. F., “Tunneling Spin Valves Based on Fe₃GeTe₂/hBN/Fe₃GeTe₂ van der Waals Heterostructures”, *Nano Letters*, 18, 7, 4303–4308, (2018).

Wen, Y., Liu, Z., Zhang, Y., Xia, C., Zhai, B., Zhang, X., Zhai, G., Shen, C., He, P., Cheng, R., Yin, L., Yao, Y., Sendeku, M. G., Wang, Z., Ye, X., Liu, C., Jiang, C., Shan, C., Long, Y., He, J., “Tunable Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Cr₂Te₃”, *Nano Letters*, 20, 5, 3130–3139, (2020).

Winter, M., Brodd, R. J., “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”, *Chemical Reviews*, 104, 10, 4245–4270, (2004).

Wu, Z., Yu, J., Yuan, S., “Strain-tunable magnetic and electronic properties of monolayer CrI₃”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 15, 7750–7755, (2019).

Wu, Z., Yu, J., Yuan, S., “Strain-tunable magnetic and electronic properties of monolayer CrI₃”, *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 15, 7750–7755, (2019).

Xie, L., Chen, T., Dong, X., Liu, G., Wang, H., Xiao, X., “High switching ratio and inorganic gas sensing performance in BeN₄ based nanodevice: a first-principles study”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 34, 46, 465302, (2022).

Xie, L., Chen, T., Dong, X., Liu, G., Wang, H., Xiao, X., “High switching ratio and inorganic gas sensing performance in BeN₄ based nanodevice: a first-principles study”, *Journal of Physics Condensed Matter*, 34, 46, 465302, (2022).

Xu, B., Wang, L., Chen, H., Zhao, J., Liu, G., Wu, “Adsorption and diffusion of lithium on 1T-MoS₂ monolayer”, *Computational Materials Science*, 93, 86–90, (2014).

Xu, P., Yang, J., Wang, K., Zhou, Z., Shen, P., “Porous graphene: Properties, preparation, and potential applications”, *Chinese Science Bulletin*, 57, 23, 2948–2955, (2012).

Xu, S., Kwok, C. Y., Zhou, L., Zhang, Z., Kochetkov, I., Nazar, L. F., “A High Capacity All Solid-State Li-Sulfur Battery Enabled by Conversion-Intercalation Hybrid Cathode Architecture”, *Advanced Functional Materials*, 31, 2, (2020).

Yakout, S. M., “Spintronics: Future Technology for New Data Storage and Communication Devices”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33, 9, 2557–2580, (2020).

Yang, C., Li, P., Yu, J., Zhao, L.-D., Kong, L., “Approaching energy-dense and cost-effective lithium–sulfur batteries: From materials chemistry and price considerations”, *Energy*, 201, 117718, (2020).

Yang, J., Liu, H. J., Chan, C. T., “Theoretical study of alkali-atom insertion into small-radius carbon nanotubes to form single-atom chains”, *Physical Review B, Condensed Matter*, 64, 8, (2001).

Yang, K., Zhang, S., Zhang, G., Sun, X., Lee, S.-T., Liu, Z., “Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photothermal therapy”, *Nano Letters*, 10, 9, 3318–3323, (2010).

Yin, L.-C., Liang, J., Zhou, G.-M., Li, F., Saito, R., Cheng, H.-M., “Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations”, *Nano Energy*, 25, 203–210, (2016).

Yoo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H.-S., Kudo, T., Honma, I., “Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries”, *Nano Letters*, 8, 8, 2277–2282, (2008).

Yoo, J. J., Balakrishnan, K., Huang, J., Meunier, V., Sumpter, B. G., Srivastava, A., Conway, M., Reddy, A. L. M., Yu, J., Vajtai, R., Ajayan, P. M., “Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors”, *Nano Letters*, 11, 4, 1423–1427, (2011).

Yoon, Y., Ganapathi, K., Salahuddin, S., “How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?”, *Nano Letters*, 11, 9, 3768–3773, (2011).

Yu, M., Trinkle, D. R., “Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration”, *The Journal of Chemical Physics*, 134, 6, (2011).

Zhang, G., Guo, F., Wu, H., Wen, X., Yang, L., Jin, W., Zhang, W., Chang, H., “Above-room-temperature strong intrinsic ferromagnetism in 2D van der Waals Fe₃GaTe₂ with large perpendicular magnetic anisotropy”, *Nature Communications*, 13, 1, (2022).

Zhang, H., Zhao, M., He, X., Wang, Z., Zhang, X., Liu, X., “High Mobility and High Storage Capacity of Lithium in sp–sp² Hybridized Carbon Network: The Case of Graphyne”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17, 8845–8850, (2011).

Zhang, Q., Tang, C., Zhu, W., Cheng, C., “Strain-Enhanced Li Storage and Diffusion on the Graphyne as the Anode Material in the Li-Ion Battery”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 40, 22838–22848, (2018).

Zhang, S., Feng, P., Liu, D., Wu, H., Gao, M., Xu, T., Xie, Z., Yan, X.-W., “Two-dimensional binary transition metal nitride MN₄ (M= V, Cr, Mn, Fe, Co) with a graphenelike structure and strong magnetic properties”, *Physical Review B*, 106, 23, 235402, (2022).

Zhang, W., Cui, Y., Zhu, C., Huang, B., Lou, Y., Yan, S., “DFT study on the chemical stability of monolayer BeN₄ and the electronic properties of graphene/BeN₄ heterostructure”, *Vacuum*, 209, 111802, (2022).

Zhao, J., Yang, Y., Katiyar, R. S., Chen, Z., “Phosphorene as a promising anchoring material for lithium–sulfur batteries: a computational study”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 16, 6124–6130, (2016).

Zhu, M., Zhou, W., Yang, J., Zhou, J., Li, Q., “Tunable magnetic and electronic properties of armchair BeN₄ nanoribbons”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25, 6, 5029–5036, (2023).

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Advanced Materials*, 22, 35, 3906–3924, (2010).

Zverev, V., Pyatakov, A., Shtil, A., Tishin, A., “Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 459, 182–186, (2018).

EKLER

9. EKLER

EK A

Bu bölümde karbon tabanlı iki boyulu yapılarının atomik koordinatları verilmektedir.

Grafen iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Grafen

```
1.0000000000000000
2.4410462392999999 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-1.2205231196999999 2.1140080550999998 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 24.0000000000000000
C
2
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.3333333333469852 0.6666666666666643 0.5000000000000000
```

Graphyne iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Graphyne

```
1.0000000000000000
6.9000000000000004 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-3.4500000000000002 5.9755752860999998 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 24.0000000000000000
C
12
Direct
0.5886510587405674 0.5886510587405674 0.5000000000000000
0.7929954389212092 0.7929954389212092 0.5000000000000000
0.4113489412594326 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.2070045610787908 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.4113489412594326 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.2070045610787908 0.5000000000000000
0.4113489412594326 0.4113489412594326 0.5000000000000000
0.2070045610787908 0.2070045610787908 0.5000000000000000
0.5886510587405674 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.7929954389212092 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.5886510587405674 0.5000000000000000
0.0000000000000000 0.7929954389212092 0.5000000000000000
```

Graphdiyne iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Graphdiyne

```
1.0000000000000000
9.4602245415045001 0.0000000000000000 0.0000000000000000
```

-4.7301122707522500	8.1927947784457906	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	24.0000000000000000
C		
18		
Direct		
0.5707543362408946	0.5707543362408946	0.5000000000000000
0.7010236375631480	0.7010236375631480	0.5000000000000000
0.8485440724965987	0.8485440724965987	0.5000000000000000
0.4292456637591054	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.2989763624368520	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.1514559275034013	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.4292456637591054	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.2989763624368520	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.1514559275034013	0.5000000000000000
0.4292456637591054	0.4292456637591054	0.5000000000000000
0.2989763624368520	0.2989763624368520	0.5000000000000000
0.1514559275034013	0.1514559275034013	0.5000000000000000
0.5707543362408946	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.7010236375631480	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.8485440724965987	0.0000000000000000	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.5707543362408946	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.7010236375631480	0.5000000000000000
0.0000000000000000	0.8485440724965987	0.5000000000000000

Dodecagonal karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Dodecagonal		
1.0000000000000000		
6.7664080782551800	0.0000000000000000	0.0000000000000000
3.3832755854625200	5.8598396484672200	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	24.0000000000000000
C		
12		
Direct		
0.1254907766050779	0.3274030198678100	0.5000000000000000
0.3274229077061029	0.5450415336673234	0.5000000000000000
0.4535889166122632	0.8731385382138972	0.5000000000000000
0.5450603721529373	0.1254705098462987	0.5000000000000000
0.6712278201322002	0.4535670720464464	0.5000000000000000
0.8731590813176295	0.6712064603333009	0.5000000000000000
0.1254917025051976	0.5450402465014134	0.5000000000000000
0.4535879195232295	0.6712073442188407	0.5000000000000000
0.6712269091344244	0.8731379448693117	0.5000000000000000
0.3274225652176109	0.1254709170855948	0.5000000000000000
0.5450620621218508	0.3274014829532795	0.5000000000000000
0.8731585691922239	0.4535690432645384	0.5000000000000000

GY-5 karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

GY5

1.0000000000000000		
2.5560723787012600	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	6.8186872788385307	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	24.0000000000000000
C		
6		
Direct		
0.4999758872036157	0.8932139954297362	0.5000000000000000
0.9999801146665306	0.5810272763309672	0.5000000000000000
0.4999793578152911	0.6829194311130996	0.5000000000000000
0.9999755323130456	0.9951146568726724	0.5000000000000000
0.9999817320682937	0.3776134158190774	0.5000000000000000
0.9999771993017721	0.1985311688972400	0.5000000000000000

Haecklites (5-7) karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Haecklites-5-7

1.0000000000000000		
5.8563282260990901	0.0000000000000000	0.0000000000000000
0.0000000000000000	7.4646003134567600	0.0000000000000000
0.0000000000000000	0.0000000000000000	24.0000000000000000
C		
16		
Direct		
0.9973126881399490	0.0073109585299187	0.5000000000000000
0.8430175995165241	0.8487293840979103	0.5000000000000000
0.8931882455328730	0.6658734408839460	0.5000000000000000
0.6181150548737396	0.9142406308775390	0.5000000000000000
0.3931910909019316	0.8487747191947130	0.5000000000000000
0.3429599292978289	0.6659271726430558	0.5000000000000000
0.4972644514796826	0.5073591886932081	0.5000000000000000
0.7389042384352897	0.5073124041145185	0.5000000000000000
0.3430229252405816	0.3487725353467541	0.5000000000000000
0.1180819107842521	0.6003779606133929	0.5000000000000000
0.1181007589254476	0.4142414946733157	0.5000000000000000
0.3932538233866970	0.1659237131891996	0.5000000000000000
0.6181340551663520	0.1003750622579263	0.5000000000000000
0.8430307209266769	0.1658680592585727	0.5000000000000000
0.8932015369965460	0.3487249117717752	0.5000000000000000
0.2389509171661367	0.0073584146494353	0.5000000000000000

Kagome grafen karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Kagome grafen

```
1.0000000000000000
5.6555084112462200 0.0000000000000000 0.0000000000000000
2.8266213222404600 4.8984192579835400 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 24.0000000000000000
C
6
Direct
0.4246816511764980 0.4247109738978874 0.5000000000000000
0.1505306500519121 0.4247725189443850 0.5000000000000000
0.4247696461586400 0.1505069869174966 0.5000000000000000
0.5753663903243204 0.5752890857436630 0.5000000000000000
0.8495174062565174 0.5752275406971653 0.5000000000000000
0.5752783654125124 0.8494930429698919 0.5000000000000000
```

Porus grafen karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

Porus grafen

```
1.0000000000000000
7.5115823007915097 0.0000000000000000 0.0000000000000000
-3.7557804837106801 6.5054949238873503 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 24.0000000000000000
C H
12 6
Direct
0.2251098992459293 0.7723293367453730 0.5000000000000000
0.2250799466940187 0.4527991763090323 0.5000000000000000
0.5556738395425568 0.4416745974551540 0.5000000000000000
0.5557153041013627 0.1139975114971113 0.5000000000000000
0.5446265856771211 0.7722897799501794 0.5000000000000000
0.8833999414148693 0.4417154716642726 0.5000000000000000
0.1131336461931815 0.5565910382716300 0.5000000000000000
0.4519093023920319 0.2259387350698226 0.5000000000000000
0.4408579907529583 0.8842660469110040 0.5000000000000000
0.4408187851071731 0.5565479362182402 0.5000000000000000
0.7714212095207714 0.5454767304973986 0.5000000000000000
0.7714574018670826 0.2259763202016376 0.5000000000000000
0.1416479508358841 0.2859849517619769 0.5000000000000000
0.7114447820078331 0.8556532899750807 0.5000000000000000
0.8548858571893430 0.1425924585572183 0.5000000000000000
0.1417350412421492 0.8557717139800779 0.5000000000000000
0.2850957014506135 0.1425229179122190 0.5000000000000000
0.8547968217798729 0.7122820046987546 0.5000000000000000
```

T-grafen karbon tabanlı iki boyutlu yapısının birim hücre örgü geometrisi ve atomik koordinatları

T-grafen

```
1.0000000000000000
3.4436874230764198  0.0000000000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  3.4436874148952699  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  24.0000000000000000
C
4
Direct
0.7051024997636547  0.0063598744192230  0.5000000000000000
0.0063598744192230  0.7051024997636547  0.5000000000000000
0.0063612935414429  0.3076110903644930  0.5000000000000000
0.3076110903644930  0.0063612935414429  0.5000000000000000
```

LiS nano kümesinin simülasyon kutusu ve simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

LiS

```
1.0000000000000000
20.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  20.0000000000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  20.0000000000000000
Li  S
1  1
Direct
0.5810736656000017  0.4938578605500012  0.5000000000000000
0.5882812500000014  0.6017041206499982  0.5000000000000000
```

Li₂S₂ nano kümesinin simülasyon kutusu ve simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

Li₂S₂

```
1.0000000000000000
20.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  20.0000000000000000  0.0000000000000000
0.0000000000000000  0.0000000000000000  20.0000000000000000
Li  S
2  2
Direct
0.5004754834858574  0.3361191963098236  0.5267055042216526
0.5008295716639068  0.5300263879952354  0.5291340598879728
0.4991964964823978  0.4337109680268370  0.4730837734862590
0.5020971883678413  0.4323635157681096  0.5829959554041082
```


Li₂S₃ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```
Li2S3
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li S
2 3
Direct
0.4681987324648347 0.3553419794906318 0.5280054468409432
0.4709193765738817 0.5068918123547164 0.5316837754891566
0.4978121955912655 0.4329676479752962 0.4455052248282385
0.5010213815026887 0.4288401078044686 0.6130229813898112
0.5654450210673403 0.4282989917748807 0.5279375463518434
```

Li₂S₄ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```
Li2S4
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li S
2 4
Direct
0.4520102911041732 0.3885045260271269 0.4338914095590809
0.4591745716765701 0.4065733002002148 0.5728762213346030
0.4581190309217078 0.3022574350862826 0.5150520620627503
0.5507159515894244 0.3348736370149439 0.4795237072096583
0.5658056723054088 0.4306368804700753 0.5206192179476403
0.4839942372027082 0.4883403575013574 0.4908033198862896
```

Li₂S₅ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```
Li2S5
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li S
2 5
Direct
0.4427601347620680 0.4422281922801901 0.5623861351054344
0.4506270921980686 0.4415699643629694 0.4296455088444233
0.4363816671827365 0.5405943974224385 0.4938701900680726
0.4374617494468893 0.3430575826277718 0.4948082444343243
0.5364609819740096 0.5262092823524256 0.5196555313338465
```

0.5372063271964223	0.3590475599804606	0.5209383110155557
0.5717194212397985	0.4424152784237378	0.4682544966933548

Li₂S₆ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```

Li2S6
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li      S
2      6
Direct
0.4533146894411360 0.3973236369645718 0.4347562008210559
0.4608943783477812 0.3783674593512316 0.5651086257050508
0.4186766539113478 0.4803532656458529 0.5149705283715633
0.5153017596716367 0.5035928080179275 0.4881749217442675
0.5779179761968507 0.4325692081768935 0.5269496085000895
0.5753183873695917 0.3463962783454448 0.4594851331350043
0.5193988173848396 0.2737388595492902 0.5048893335923452
0.4197782897618083 0.2942989606237916 0.4891403858956238

```

Li₂S₇ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```

Li2S7
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li      S
2      7
Direct
0.3781692808085992 0.4398103038225187 0.5622760702608289
0.4506368644831795 0.4440207078414034 0.4471212384764911
0.38444447189499292 0.5361069941225693 0.4970486956353071
0.4760306244266559 0.5701712208516767 0.5300103448143076
0.5490862972191692 0.5311613688003902 0.4684548934331048
0.5932729802278018 0.4459114120448433 0.5105243268910158
0.5525951731776217 0.3604694718775292 0.4657090334602287
0.4807323710531719 0.3167202125268673 0.5256849217784705
0.3879087623438906 0.3471956350221959 0.4925480480252631

```

Li₂S₈ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```
Li2S8
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
Li S
2 8
Direct
0.4885717833142920 0.4253014418593324 0.4479205372029753
0.5119772833118645 0.4054391262744019 0.5741667677635789
0.4628340409853493 0.3204277391942441 0.5002515935349905
0.4595812679987930 0.5053791892569066 0.5355776534808427
0.5405794203281999 0.5620194271051631 0.5062134061575847
0.5450174115616235 0.3049992677861582 0.4406385508464226
0.5974812442540696 0.5026926715531772 0.4452290645468722
0.6272410302470774 0.2913894046444483 0.5012625295878266
0.6363237838248779 0.3792057492564354 0.5572052578497164
0.6747681734738578 0.4560731524697204 0.5001304053291946
```

S₈ nano kümesinin simülasyon kutusu ve geometrik optimizasyon sonrası atomik koordinatları

```
S8
1.0000000000000000
20.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 20.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 20.0000000000000000
S
8
Direct
0.6674100982294604 0.3850749531180639 0.4758524417271204
0.5860389523329275 0.3440239448495888 0.5241472285728790
0.4994738046180629 0.3725328002705339 0.4758530135271215
0.4584233704495873 0.4539045362670677 0.5241473135728754
0.4869326839705366 0.5404691668819410 0.4758524646271240
0.5683038395670721 0.5815201709504123 0.5241472395728763
0.6548689775819412 0.5530113197294639 0.4758530061271244
0.6959194214504123 0.4716395796329280 0.5241472921728771
```

EK B

Bu bölümde çalışmalarla ilgili tablolar bulunmaktadır.

Tablo B1: Li ve S atomlarının bulk formları ve atom başına düşen enerjileri.

Atom	Kristal Örgü	Uzay Grubu	Atom Sayısı	Toplam Enerji (eV)	Kimyasal Potansiyel (eV)
Li	Kübik	Fm-3m	1	-2.028	-2.028
	Kübik	Im-3m	2	-4.053	-2.026
	Trigonal	R-3m	9	-18.09	-2.011
	Hekzagonal	P6-3/mmc	2	-4.055	-2.028
S	Monoklinik	P2/c	32	-134.69	-4.209
	Ortorombik	Fddd	32	-134.71	-4.210

Tablo B2: $\text{Li}_x\text{S}_y/\text{S}_8$ nano kümelerdeki atomların aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e^-).

Nano Kümeler	Li(1)	Li(2)	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)	S(6)	S(7)	S(8)
LiS	-0.984		0.984							
Li_2S	-0.746	-0.754	1.499							
Li_2S_2	-0.986	-0.986	1.021	0.951						
Li_2S_3	-0.994	-0.994	0.863	0.874	0.251					
Li_2S_4	-0.813	-0.813	0.185	0.188	0.815					
Li_2S_5	-0.537	-0.707	0.452	0.711	0.017	-0.051	0.114			
Li_2S_6	-1.000	-1.000	0.776	-0.027	0.106	0.057	-0.168	1.255		
Li_2S_7	-1.000	-1.000	0.789	0.049	0.134	0.067	0.133	0.048	0.780	
Li_2S_8	-1.000	-1.000	0.720	0.773	0.016	0.105	0.152	0.026	0.186	0.021
S_8			0.016	-0.018	0.017	0.014	0.020	-0.014	0.012	-0.019

Tablo B3: $\text{Li}_x\text{S}_y@\text{Gr}$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e^-).

Yapılar	Li(1)	Li(2)	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)	S(6)	S(7)	S(8)
Li@Gr	-0.890									
S@Gr			0.282							
LiS @Gr	-0.854		0.809							
$\text{Li}_2\text{S} @\text{Gr}$	-0.859	-0.852	1.283							
$\text{Li}_2\text{S}_2 @\text{Gr}$	-0.860	-0.863	0.646	0.650						
$\text{Li}_2\text{S}_3 @\text{Gr}$	-0.870	-0.870	0.746	0.755	0.217					
$\text{Li}_2\text{S}_4 @\text{Gr}$	-0.854	-0.863	0.685	0.151	0.175	0.686				
$\text{Li}_2\text{S}_5 @\text{Gr}$	-0.870	-0.856	0.665	0.668	0.123	0.114	0.143			
$\text{Li}_2\text{S}_6 @\text{Gr}$	-0.860	-0.869	0.618	0.065	0.180	0.154	0.074	0.621		
$\text{Li}_2\text{S}_7 @\text{Gr}$	-0.861	-0.869	0.609	0.151	0.116	0.140	0.084	0.036	0.672	
$\text{Li}_2\text{S}_8 @\text{Gr}$	-0.860	-0.859	0.613	0.710	0.014	0.116	0.040	0.028	0.149	0.044
$\text{S}_8 @\text{Gr}$			-0.001	0.001	-0.009	0.005	0.000	-0.003	-0.007	0.006

Tablo B4: $\text{Li}_x\text{S}_y\text{@Gy}$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e^-).

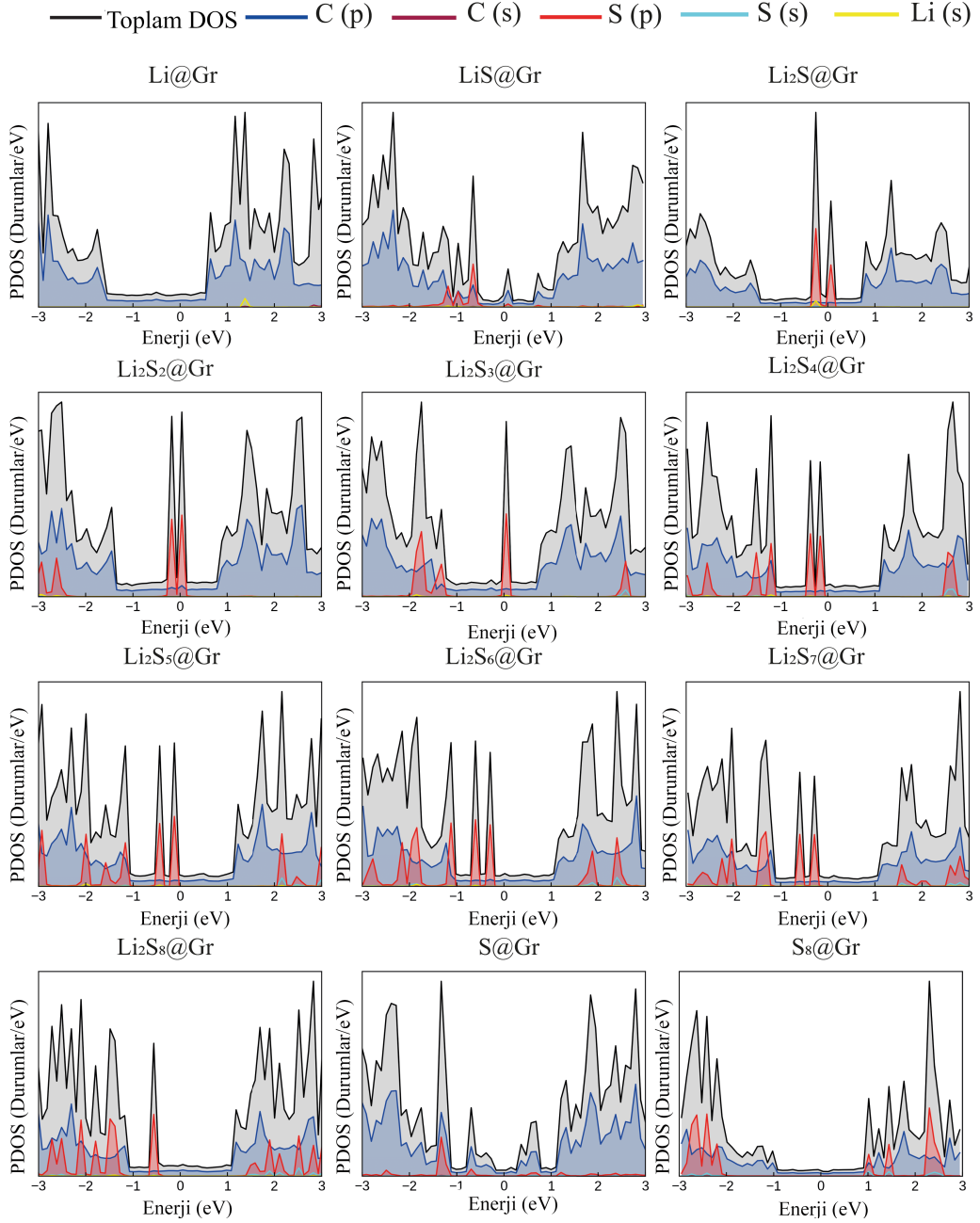
Yapı	Li(1)	Li(2)	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)	S(6)	S(7)	S(8)
Li@Gy	-1.000									
S@Gy			0.055							
LiS @Gy	-0.993		0.474							
Li ₂ S @Gy	-1.000	-1.000	0.652							
Li ₂ S ₂ @Gy	-1.000	-1.000	0.488	0.493						
Li ₂ S ₃ @Gy	-1.000	-0.991	0.728	0.728	0.121					
Li ₂ S ₄ @Gy	-1.000	-1.000	0.704	0.099	0.174	0.745				
Li ₂ S ₅ @Gy	-1.000	-1.000	0.660	0.120	0.097	0.113				
Li ₂ S ₆ @Gy	-1.000	-0.995	0.760	0.030	0.166	0.090	0.071	0.785		
Li ₂ S ₇ @Gy	-1.000	-1.000	0.755	0.182	0.043	0.043	0.093	-0.010	0.792	
Li ₂ S ₈ @Gy	-1.000	-1.000	0.728	0.817	0.014	0.031	0.055	0.025	0.172	0.035
S ₈ @Gy	-0.012		0.011	-0.014	0.007	0.009	0.003	-0.010	0.011	

Tablo B5: $\text{Li}_x\text{S}_y\text{@Gdy}$ yapılarının atomlar arası aldığı ($\Delta q > 0$) ve verdiği ($\Delta q < 0$) yükler (e^-).

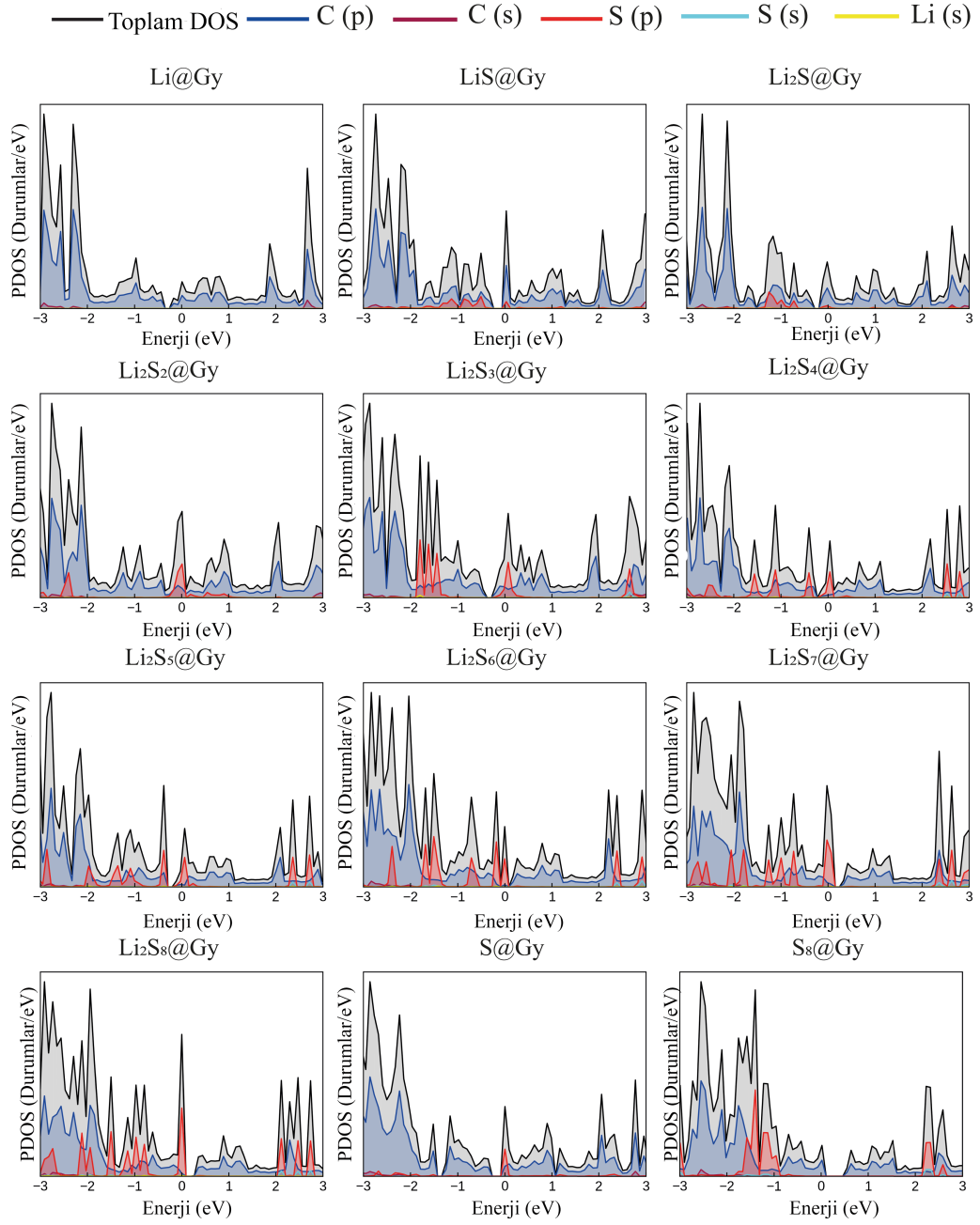
	Li(1)	Li(2)	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)	S(6)	S(7)	S(8)
Li@Gdy	-0.901		-5.874							
S@Gdy			0.421							
LiS @Gdy	-0.885		0.675							
Li ₂ S @Gdy	-0.888	-0.887	0.675							
Li ₂ S ₂ @Gdy	-0.872	-0.873	0.542	0.542						
Li ₂ S ₃ @Gdy	-0.872	-0.868	0.574	0.562	0.034					
Li ₂ S ₄ @Gdy	-0.875	-0.873	0.511	0.030	0.024	0.509				
Li ₂ S ₅ @Gdy	-0.867	-0.864	0.608	0.614	0.031	0.094	0.071			
Li ₂ S ₆ @Gdy	-0.861	-0.869	0.591	0.002	0.173	0.152	0.082	0.569		
Li ₂ S ₇ @Gdy	-0.862	-0.863	0.631	0.162	0.013	0.065	0.122	0.010	0.653	
Li ₂ S ₈ @Gdy	-0.865	-0.859	0.576	0.620	0.014	0.119	0.127	0.129	0.103	0.028
S ₈ @Gdy			-5.014	-5.291	-5.012	-5.298	-5.000	-5.341	-4.993	-5.326

EK C

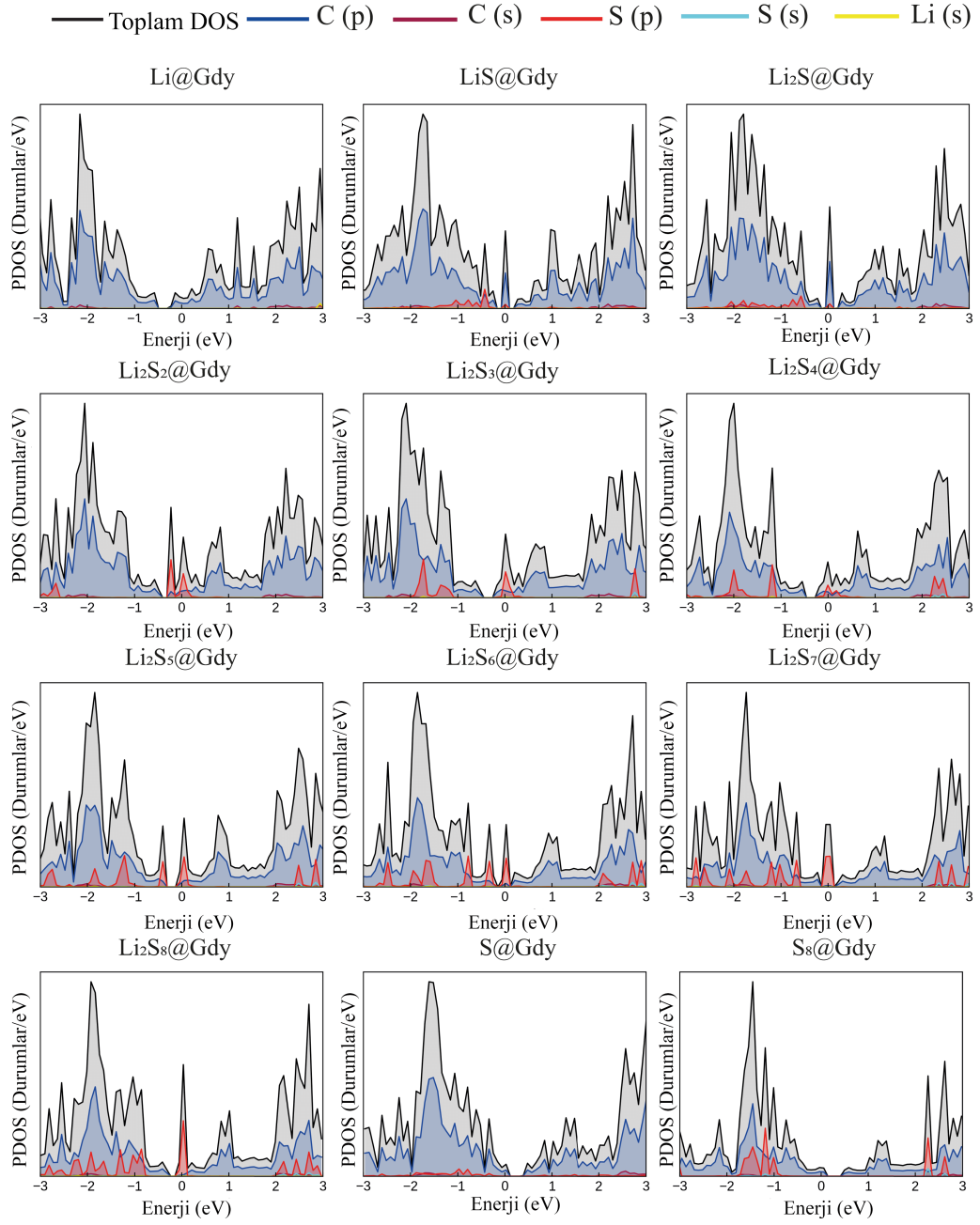
Bu bölümde çalışmalarla ilgili şekiller bulunmaktadır.



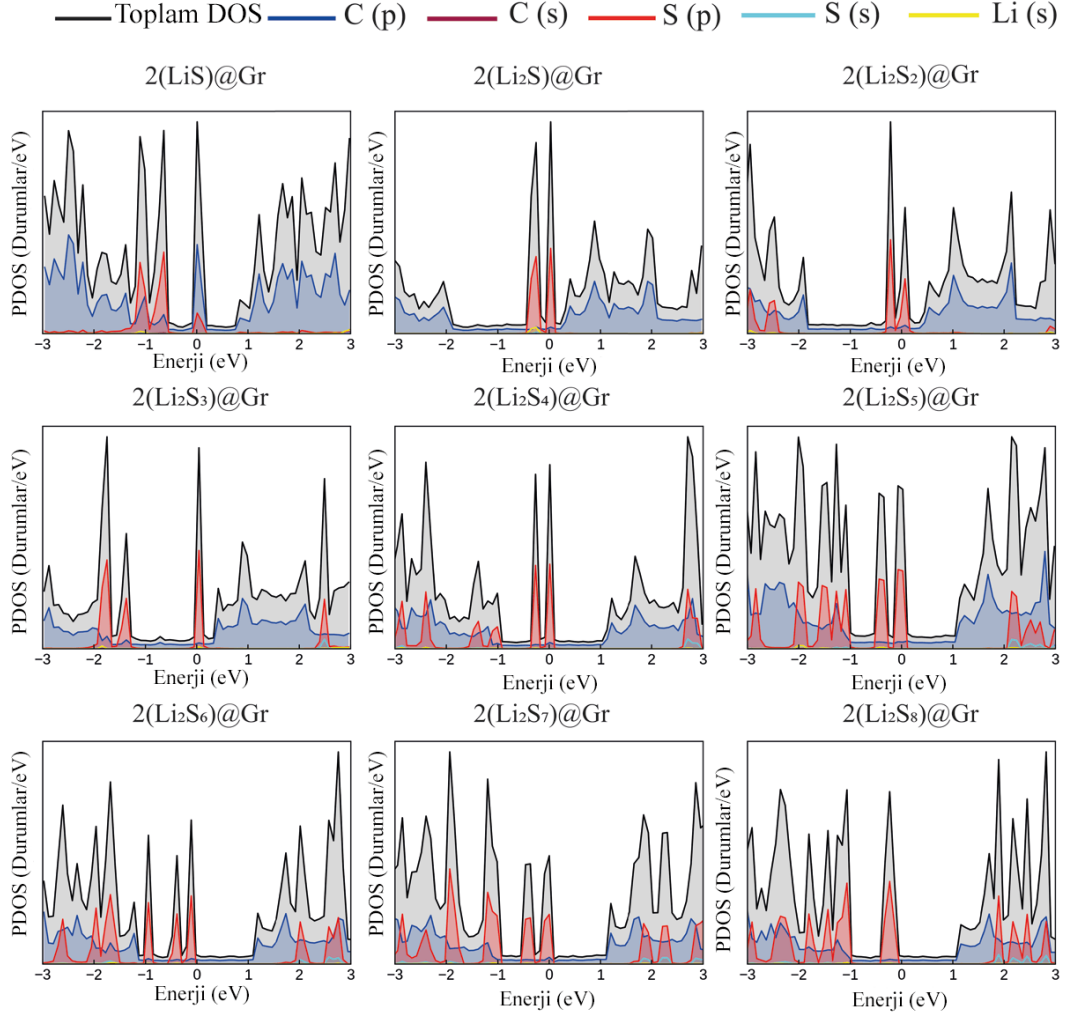
Şekil C1: Gr tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



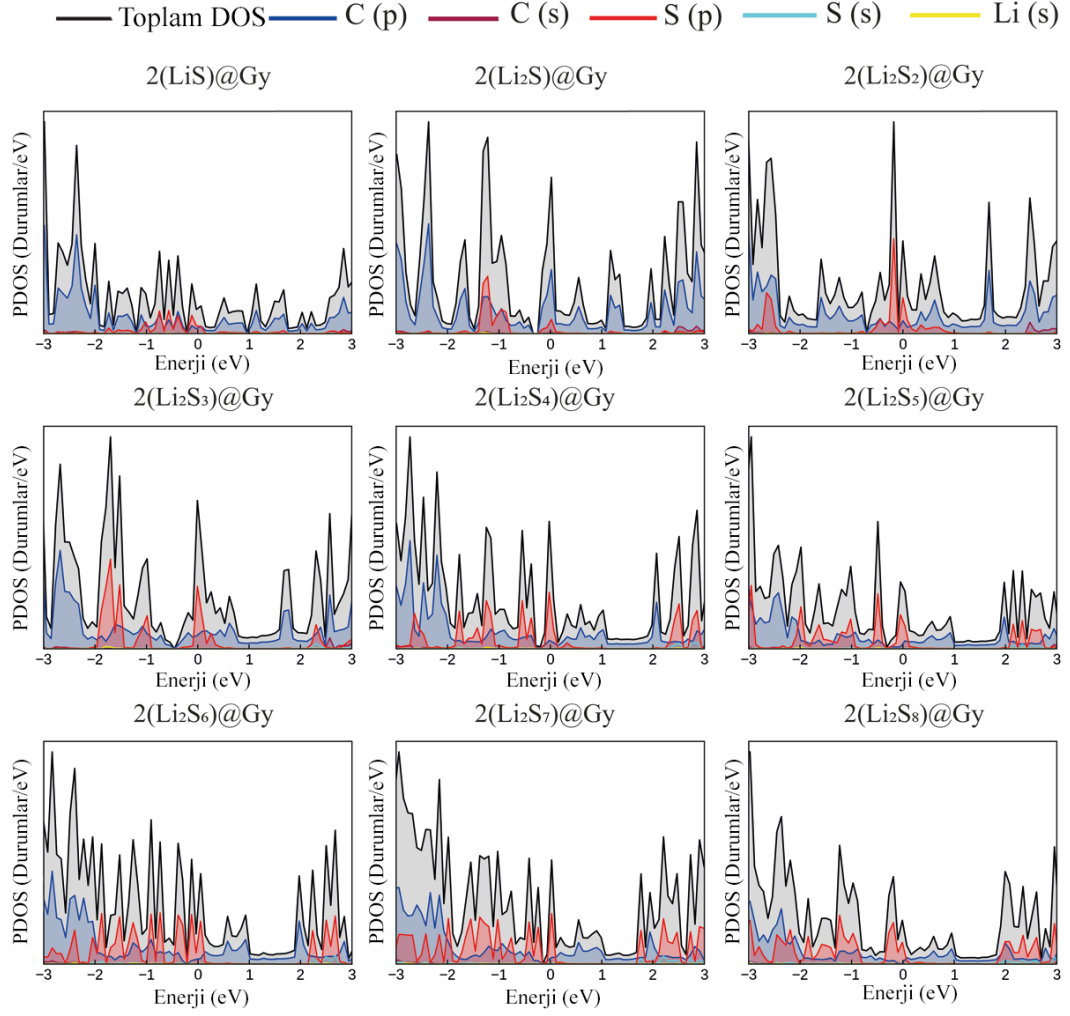
Şekil C2: Gy tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



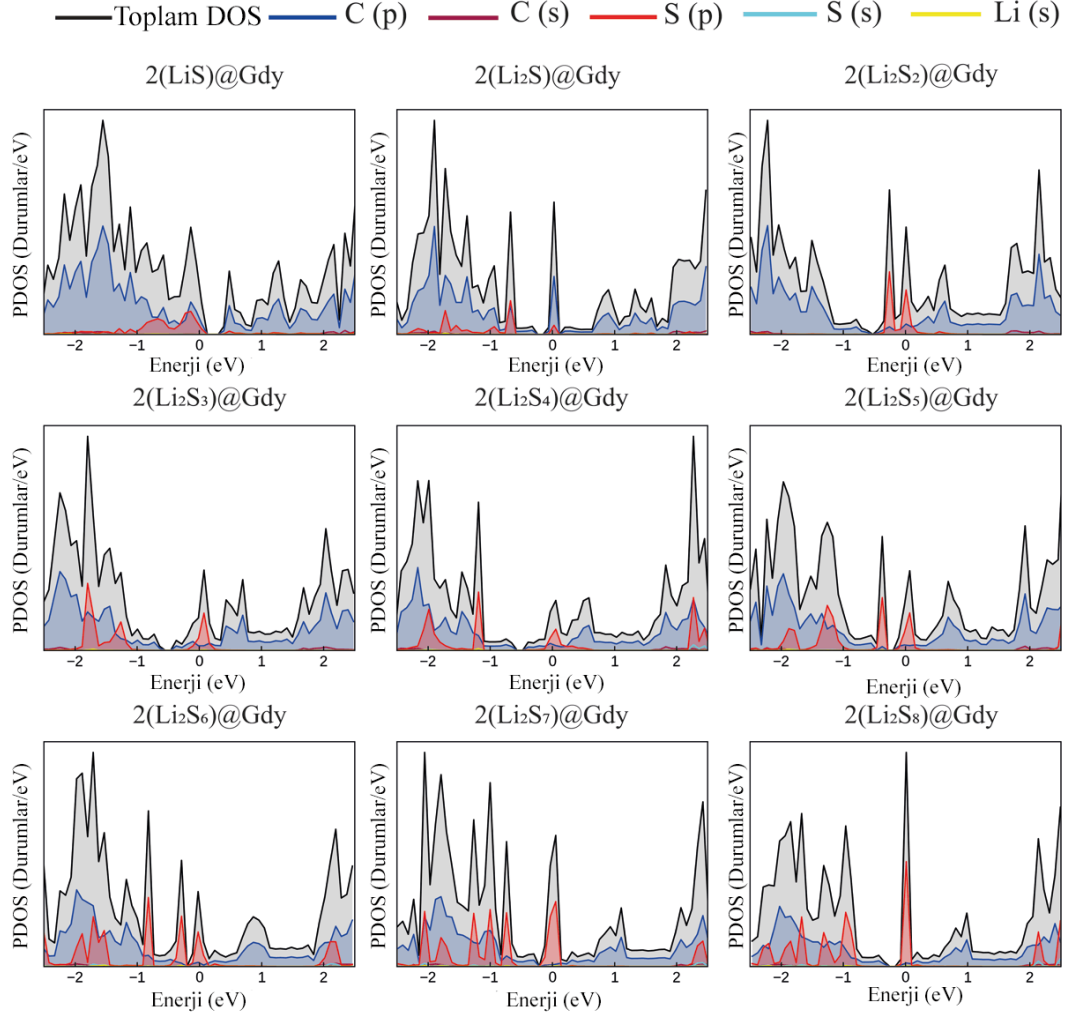
Şekil C3: Gdy tek katmanı üzerindeki (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerinin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil C4: Gr tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil C5: Gy tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).



Şekil C6: Gdy tek katman üzerindeki çift (Li_xS_y ; $1 \leq x \leq 2$, $1 \leq y \leq 8$) nano kümelerin PDOS diyagramı. Fermi seviyesi sıfır enerjisine çekilmiştir (Bilican ve diğ. 2024).