

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAX FAZİ VE MXENE YAPILARINDA KUSURLARIN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) METODU İLE
İNCELENMESİ**

**ÜNAL ÖZDEN AKKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2019**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAX FAZI VE MXENE YAPILARINDA
KUSURLARIN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİ (DFT) METODU İLE İNCELENMESİ

ÜNAL ÖZDEN AKKUŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL
DEFECTS IN MAX PHASE AND MXENE
STRUCTURES WITH DENSITY
FUNCTIONAL THEORY (DFT) METHOD**

ÜNAL ÖZDEN AKKUŞ

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SAVAŞ BERBER**

**GEBZE
2019**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/10/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ÜNAL ÖZDEN AKKUŞ'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Savaş BERBER

Savaş

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAILZADE

Faik

ÜYE

: Prof. Dr. Kemal ÖZDOĞAN

Kemal

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Sc_2CF_2 MXene tek katmanındaki bant aralığının C atomu yerine Si, Ge, Sn, F, S, N, B ve B + N ile ikame kusurlarıyla ayarlanması bu tezde incelenmiştir. Geometri optimizasyonları, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılmıştır. Si, Ge, Sn, B ve B + N katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalarının 0.55 eV ile 0.24 eV arasında değişen bant aralığı değerleri ile yarı iletken kaldıkları tespit edilmiştir. Böylece, 1 eV'den daha düşük birkaç farklı bant aralığı değeri elde etmek mümkündür. Yarı iletken metal geçişi, C tekli boşluğunda yanında F, S ve N katkılı tek tabakalarda da gözlenir. B katkılı sistemde, bir kusur bandının yarı dolu olması nedeniyle spin polarizasyonu gözlenir. Toplam enerji sonuçları, MXene tek katmanına F, N, S ve B + N'nin ikame kusurları katılanmasının avantajlı olduğunu ve Si, Ge ve Sn için de katkılamaya izin vermeyecek kadar yüksek olmadığını göstermektedir. Öte yandan, Sc_2CF_2 tek tabakanın sentezlenmesinde öncü olarak kullanılan üç boyutlu Sc_2AlC MAX fazında ikame kusur oluşumlarının ekzotermik olduğu bulunmuştur. Sc_2CF_2 MXene tek tabakalarda C atomu yerine ikame kusur oluşturmak elektronik bu sistemlerin özelliklerini ayarlamak için güçlü ve uygulanabilir bir araçtır.

Anahtar Kelimeler: MXene, MAX fazları, Sc_2CF_2 , Katkı ve İkame.

SUMMARY

I have investigated the modification of the band gap in the Sc_2CF_2 MXene monolayer through C atom substitution by Si, Ge, Sn, F, S, N, B, and B + N. The geometry optimizations, total energy and electronic structure calculations were performed in Density Functional Theory. It was found that Si, Ge, Sn, B, and B + N doped Sc_2CF_2 monolayers remain semiconducting with band gap values ranging from 0.55 eV to 0.24 eV. Thus, it is possible to obtain several different band gap values below 1 eV. Semiconductor to metal transition is observed in F, S, and N doped monolayers as well as in C monovacancy. In the B doped system, spin polarization due to the half filling of a defect band is observed. Our total energy results indicate that the substitutional dopings of the MXene monolayer by F, N, S, and B + N are favorable, and energy penalties for Si, Ge, and Sn are not formidable. On the other hand, the substitution in the bulk Sc_2AlC MAX phase, the precursor of the Sc_2CF_2 monolayer, is exothermic for all our substituents. C substitution in the Sc_2CF_2 MXene monolayer is a powerful and feasible tool to adjust the electronic properties.

Key Words: MXene, MAX phases, Sc_2CF_2 , Doping and Substitution.

TEŞEKKÜR

BaŐta, y¼ksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hi¼bir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu ¼alıŐmanın oluŐmasının yolunu a¼an danıŐmanım Prof. Dr. Savaş Berber'e,

B¼t¼n ¼alıŐmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecr¼belerini benimle paylaŐan değerli Erdem Balcı'ya g¼stermiŐ olduğu desteklerinden dolayı sevgili en i¼ten teŐekk¼rlerimi sunarım.

118F043'nolu proje kapsamında T¼B¼TAK'a verdiği destekten dolayı teŐekk¼r ederim.

Son olarak maddi ve manevi desteklerini benden bir an bile esirgemeyen ¼ok deđerli Annem ve Babama sonsuz teŐekk¼r ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. MAX FAZLARI VE MXENE YAPILARI	3
3. METOD	5
3.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	6
3.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)	7
3.3. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri	7
3.3.1. Band Yapısı	8
3.3.2. Durum Yoğunluğu (DOS)	9
4. Sc ₂ CF ₂ YAPISINDA YAPI KUSURLARININ ATOMİK ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ	10
5. SONUÇLAR	21
KAYNAKLAR	22
ÖZGEÇMİŞ	25

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
\AA	: 1×10^{-10} metre
μ_F	: Flor için kimyasal potansiyel
μ_N	: Azot için kimyasal potansiyel
μ_S	: Kükürt için kimyasal potansiyel
μ_Y	: İkame kimyasal potansiyeli
$n_0(\mathbf{r})$: Taban durum elektron yoğunluğu olan ve pozisyonun skaler bir fonksiyonu
ρ_{\max}	: Maksimum yoğunluk
$\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$: Katkılı sistem için net spin
\downarrow	: Spin aşağı
\uparrow	: Spin yukarı
eV	: Elektron-Volt cinsinden enerji
R_y	: Rydberg
E_f	: Fermi enerjisi
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_b	: Bağlanma enerjisi
E_{tot}	: Toplam enerji
E_{vac}	: Boşluk durumunun enerjisi
E_Y	: İkame atomu Y'nin izole atom olarak enerjisi
E_{subs}	: İkame enerjisi
E_{form}	: İkame edicinin oluşum enerjisi
K	: Kelvin
Sc	: Skandiyum
Si	: Silisyum
Ge	: Germanyum
Sn	: Kalay
F	: Flor
S	: Kükürt
N	: Azot

B	: Bor
C	: Karbon
Al	: Alüminyum
P	: Fosfor
Ga	: Galyum
O	: Oksijen
OH	: Oksijen Hidrojen Çifti molekülü
Ti	: Titanyum
Zr	: Zirkonyum
Cr	: Krom
GaSe	: Galyum Selenür
GaS	: Galyum Sülfür
InSe	: İndiyum Selenür
CBM	: İletim Band Minimum
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
DOS	: Eletronik Durum Yoğunluğu
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
LDA	: Yerel Durum Yaklaşımı
LDOS	: Yerel Durum Yoğunluğu
MAX	: Metal, A grubu ve X atomlarından oluşan faz
MXene	: Metal-X tek tabakalı malzeme
PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	: İz düşüm Durum Yoğunluğu
SIESTA	: Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms
TDM	: Geçiş metali dikeralojidleri
VBM	: Valans Band Maksimum
2D	: İki boyut
3D	: Üç boyut

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Üç tip $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$) fazı ve A tabakasının çıkarılarak 2D MXene yapılarının oluşumu.	3
2.2: MXene Tipleri (a) tip 1 (b) tip 2 (c) tip 3.	4
4.1: Top ve çubuk modelleri olarak atomik yapılar. (a) 3x3 süper hücre Sc_2AlC MAX fazı, (b) Sc_2CF_2 tek tabakalı üstten görünüşün 5x5 süper hücre, (c) Sc_2CF_2 tek tabaka yan görünüşü. Turkuaz, kırmızı, mavi, siyah ve sarı toplar Skandiyum, Alüminyum, Flor, Karbon ve Y = Silikon, Germanyum, Kalay, Flor, Bor, Azot, Kükürt atomları.	12
4.2: Katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalarının elektronik bant yapıları. Enerji öz değerleri yatay kesikli çizgilerle gösterilen Fermi seviyeleri E_F 'ye göre verilir. B ikame edicisinin durumunda, spin polarizasyonu mevcuttur ve spin aşağı bantları kesikli noktalı çizgilerle ayırt edilir.	13
4.3: Bozulmamış ve katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalar için İz düşüm Durum Yoğunluğu (PDOS).	15
4.4: (a) Si, (b) Ge, (c) Sn, (d) B ve (f) için 3 boyutlu eş yoğunluk yüzeyleri olarak, özellikle enerji aralıkları $\rho(\vec{r})$ içindeki kusurlu durumların kareleşmiş dalga fonksiyonları, B + N katkılı Sc_2CF_2 tek katmanlıları. (e) Kusur durumunun bir eş yoğunluk yüzeyi olarak net spin polarizasyonuna $\rho\uparrow - \rho\downarrow$ katkısı. Çizilecek yoğunluk değeri, maksimum yoğunluk $\rho_{max}/8$ 'in sekizde biri olarak seçilir. Üst üste yerleştirilmiş top ve çubuk modelleri, katkılı sistemlerin optimize atomik yapılarını göstermektedir.	17

TABLolar DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

- 4.1: Bağlanma enerjisi E_b , ikame enerjisi E_{subs} , katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalarında bir ikame edicinin oluşum enerjisi E_{form} dur. B + N ikame enerjisinin 2 atom için, diğerlerinin ise ikame edildiğini unutulmamalıdır. Δq ikame edicisine yük aktarımı için Voronoi yük analizi sonuçları sunulmuştur. Saf Sc_2CF_2 'deki C için sonuçlar karşılaştırma için verilmiştir. 20

1. GİRİŞ

Grafenin 2004 yılında grafitten izole edilmesinden sonra iki boyutlu (2D) materyaller aktif bir araştırma alanı olmuştur [1], ve geçiş metali di-kalkojenler (TMD'ler), mono-kalkojenler (GaSe, InSe, GaS), mono elementli 2D yarı iletkenler olan silisen, fosforen, germanen, atimonen gibi grafen benzeri materyaller de artan bir ilgi görmektedirler [2].

Grafenin bant aralığı yarı iletken uygulamalar için ayarlanabilse de mevcut bant aralığı değerleri, nano elektronik, opto elektronik cihazlar için yeterli değildir. Neyse ki, görünür menzil boyunca ultraviyole ile kızılötesi arasında [3-5] değişen bant boşluklarına, metallere, yarı metallere, yalıtkanlar veya yarı iletkenlerden oluşan diğer katmanlı materyaller aracılığıyla erişilebilir. Mevcut katmanlı malzemeler arasında, geçiş metali karbürleri ve nitrürleri olan MAX fazları olağanüstü fiziksel özelliklere sahip geniş bir malzeme sınıfıdır. Tek katmanlı MXeneler, $n = 1, 2$ veya 3 olduğu $M_{(n+1)}AX_n$ veya MAX yapısında "A" tabakalarının aşındırılmasıyla üretilir; "M", Ti, Cr, Sc gibi bir geçiş metalidir; "A", Al, P, Ga gibi bir A grubu elementidir; ve "X", C veya N'dir [6-8]. MXenelerin yüzeyleri genelde sonlandırıcı F, O veya OH gruplarıyla kaplıdır.

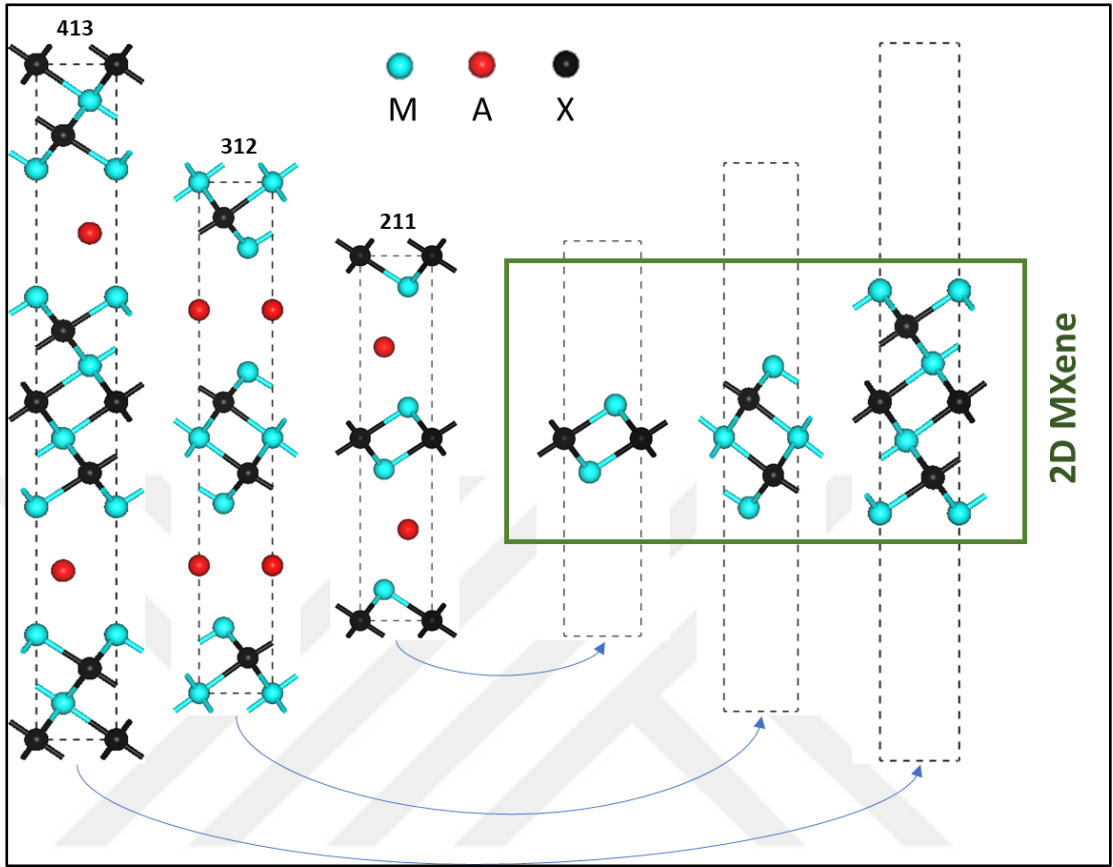
Az sayıda MXene yarı iletken olduğundan, Sc_2CT_2 ($T = F, O$ veya OH) yapısı literatürde çok popüler bir tek tabakalı malzemedir. Bu sistemde üzerindeki çalışmalar, elektrik alan[9] uygulanarak veya yapının sıkıştırma veya germe şeklinde [10] manipüle edilmesiyle direkt olmayan bant aralığını direkt bant aralığına geçişini göstermiştir. Bu çalışmalara ek olarak, elektron mobilite ve termal iletkenlik [11], MXene yapılarının termoelektrik özellikleri [12], titreşimsel ve mekanik özellikleri [13] ve manyetik özellikleri [14] araştırılmıştır.

Sc_2CT_2 sistemlerinin hibrit yapıları [15]-[18], nano tüpleri [5] ve nano şeritleri [19] hali hazırda rapor edilmiştir. Noktasal kusurların oluşumu Ti_3C_2Tx [20] MXene yapısında hem teorik hem de deneysel olarak araştırılmış ve geçiş metali katkılı Sc_2CT_2 ($T = F, O$ veya OH) tek katmanının teorik bir çalışması bazı katkı maddeleri için spin polarizasyonu göstermiştir [21]. İlk prensip hesaplamaları genellikle arzulanan fiziksel özelliklere sahip uygun sistemler için araştırmayı hızlandırdığı için teorik hesaplamalar MXene araştırmalarında öncü bir role sahiptir [22].

Bu tez çalışmasında amaçlanan bazı teknolojik uygulamalarda güçlü bir şekilde arzu edilen, 1eV düzeyinde ayarlanabilir yasak enerji aralıklarına sahip, tek katmanlı, mekanik olarak sağlam, kararlı sistemler bulmaktır. MXene yapıları olağanüstü mekanik özelliklere ve çok yüksek kararlılığa sahip olduğundan, uygun bir bant aralığı ayarlama metodu bulunması koşuluyla, bizim amacımıza oldukça uygun adaylardır. Diğer saf MXene yapıları gibi saf Sc_2C tek tabakası metalik karaktere sahiptir. Bununla birlikte, yüzeyinin F, O veya OH gruplarıyla sonlandırılmasıyla, ortaya çıkan Sc_2CF_2 , $Sc_2C(OH)_2$, ve Sc_2CO_2 yarı iletkenlerdir. Beklentimiz, bu sistemlerin katkı ile bant aralığı ayarlamasının mümkün olabileceği yönündedir. Bu tezde yaptığımız ilk prensiplere dayalı simülasyonlarımız göstermiştir ki katkılanmış OH ile sonlandırılan MXene yapısının artık yarı iletken olmadığını ve oksijen ile sonlandırılmış MXene yapısının daha büyük bant aralıklarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle Sc_2CF_2 MXene'nin, hedeflenen bant aralığı için en uygun olduğuna karar verilmiş ve bu sistem üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu tez çalışmasında, tek bir C atomunu metal olmayan bir atom ile değiştirirsek istenen bant aralığı modifikasyonu elde edilebileceği öngörülmüştür. Bu öngörü doğrultusunda Si, Ge, Sn, F, B, N, B+N ve S atomlarının yer değiştirme şeklinde katkılındıkları Sc_2CF_2 tek tabakasının elektronik yapısı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak incelenmiştir [23].

Tezin ilk bölümündeki kısa girişten sonra, ikinci bölümde MAX fazları ve bunlardan elde edilen MXene tek tabakalı yapıları tanımlanmıştır. Kullanılan metod, üçüncü bölümde verilmiş ve bu metodlar ile elde edilen elektronik yapı sonuçlarımız dördüncü bölümde anlatılmıştır. Simülasyon çalışmalarımız sonucunda tezin amacı yönünde elde edilen sonuçlar beşinci ve son bölümde ifade edilmiştir. Tez çalışması sonucunda metal olmayan atomlar ile katkılamanın Sc_2CF_2 MXene tabakalarının elektronik yapısını istenen yönde dizayn etmekte etkin olduğu görülmüştür. Sunulan bu bant aralığı mühendisliğinin mekanizması da bu tez çalışmasında aydınlatılmıştır.

2. MAX FAZLARI VE MXENE YAPILARI

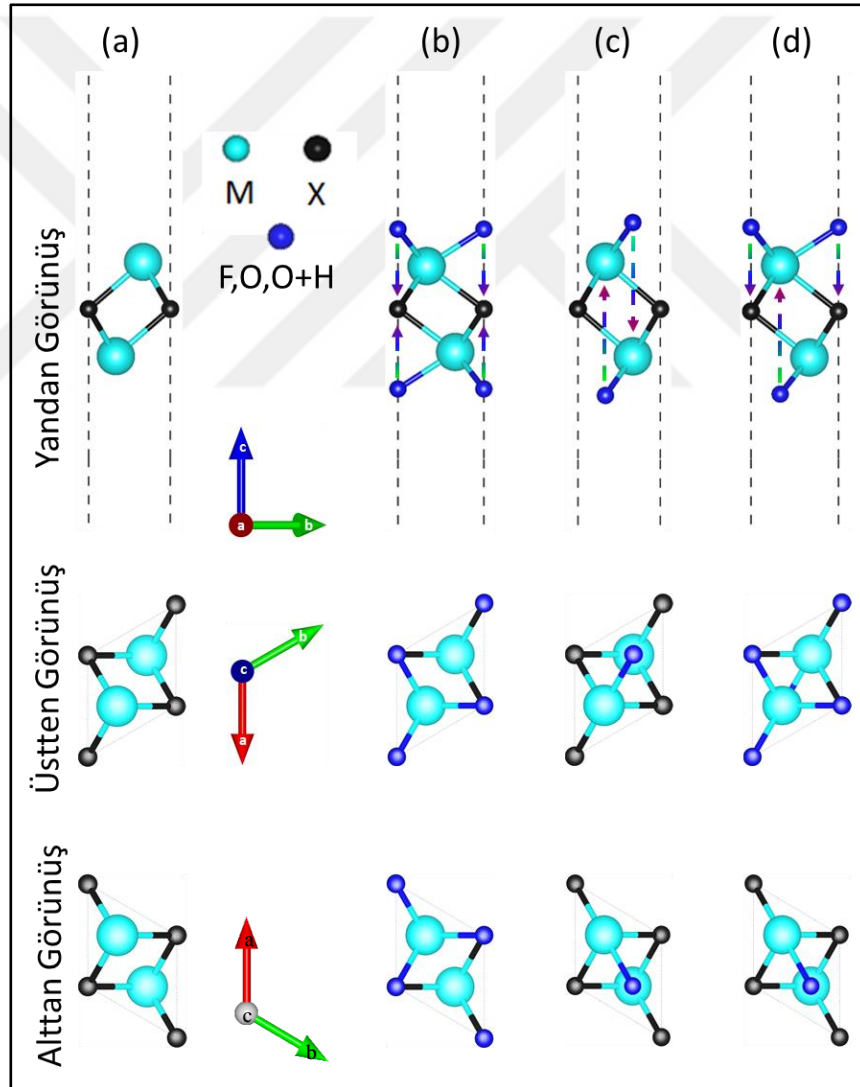


Şekil 2.1: Üç tip $M_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$) fazı ve A tabakasının çıkarılarak 2D MXene yapılarının oluşumu.

MAX fazları, metal ve seramik özellikleri barındıran üç boyutlu tabakalı malzemelerdir. MAX kristalleri altıgen birim hücreye sahiptirler. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere üç faza sahiptirler. Bu fazlar kimyasal formülündeki n değerine bağlı olarak 211, 312, 413 biçiminde adlandırılırlar [6]. Atomlar arasındaki bağlar kovalent ve metal bağı karışımıdır. M-X bağının doğası baskın olarak kovalent ve güçlüyken, M-A bağı metalik ve M-X bağına kıyasla oldukça zayıftır. A tabakası ayna düzlemi oluşturmaktadır. $M_{(n+1)}AX_n$ MAX fazları "A", Al, P, Ge gibi ara geçiş metalleri iken "M" ise, Sc, Ti, Zr gibi geçiş metalleridir; ve "X" C veya N'dir. MXene yapıları (Şekil 2.1). Tabakalı MAX fazındaki yapıların asidik çözeltilerle zayıf bağı A tabakalarından arındırılmasıyla iki boyutlu malzemeler elde edilmiştir. Bu malzemelere MXene adı verilmektedir [11]-[13]. MXene yüzeyleri, tabakaları ayırmada kullanılan kimyasallardan dolayı yalnız kalamamaktadır. Genellikle bu

yüzeyler O, F, OH ile sonlanmaktadır. MXene kristalleri oldukça farklı özellikler göstermekte ve çeşitli modifikasyonlarla elektronik özellikleri değiştirilebilmektedir.

Yalın yani sonlandırılmamış MXene Şekil 2.2(a)'de görülmekte. Sonlandırmış MXene çeşitleri 3 tip olarak karşımıza çıkmaktadır. İlki, Şekil 2.2(b)'de görüldüğü gibi sonlandırıcı atomların "X" atomlarının üstüne gelmesi ile oluşur ve tip 1 diye adlandırılır. İkinci bir yapı olan tip 2, Şekil 2.2(c)'de görüldüğü gibi "M" geçiş metallerinin üstüne gelmesi ile elde edilir. Tip 3 diye adlandırılan üçüncü yapı ailesi de Şekil 2.2(d)'de görüldüğü gibi "M" sonlandırıcı atomunun diğer sonlandırıcı atom olan "X" üzerine gelmesi ile oluşur.



Şekil 2.2: MXene Tipleri (a) yalın hal (b) tip 1 (c) tip 2 (d) tip 3

3. METOD

Bu tezde yer alan geometri optimizasyonu ve elektronik yapı hesaplamaları, SIESTA [24] kodunda yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayanılarak gerçekleştirildi. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, Perdew-Burke-Ernzerhof'un (PBE) [25] genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları (GGA) ile tanımlandı. Çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki etkileşim, Troullier-Martins yöntemi ile elde edilen normu koruyan psödo potansiyellerin [26] tamamen ayrılabilir formu kullanılarak hesaba katıldı [27]. İzole edilmiş tek tabakaların simüle edilmesi için bitişik tabakalar arasında 30 Å'lük vakum boşluğu kullanıldı. Tek katman hesaplamalarında, Şekil 4.1.(b)'de tasvir edilen Sc_2CF_2 'nin oldukça büyük olan 5x5 lik süper hücresi kullanılmıştır. Bu süper hücrede tek bir C atomu Si, Ge, Sn, F, B, N ve S atomları ile yer değiştirilmiştir. Katkılanmış sistemlerde, %0,8 katkı konsantrasyonuna karşılık gelen 125 atomdan 1'i yer değiştirmiştir. Yük yoğunluklarını gerçek uzayda hesaplarken 300 Ry'lik bir düzlem dalga kesme enerjisine karşılık gelen düzgün bir örgü kullanılmıştır. Atomik ve elektronik yapı hesaplamalarında toplam yedi katkılanmış Sc_2CF_2 tekli katmanı araştırılmıştır. Katkılı sistemlerin atomik yapıları, elektronik yapıları hesaplanmadan önce tamamen optimize edilmiştir. Brillouin bölgesinin tamamında, k-noktaları için 5x5x1 örnekleme yapılmış ve elektronik sıcaklık 300 K olarak seçilmiştir. Yoğunluk matrisi kendisi ile tutarlı dalga fonksiyonlarının bulunduğu döngülerde 10^{-4} 'den daha iyi yakınsayınca döngüye devam edilmiş, yapı optimizasyon adımlarında da her bir atom üzerindeki kuvvet büyüklükleri 0.01 eV Å⁻¹'den düşük olana kadar konjuge gradyan adımları sürdürülmüştür. Elektronik durum yoğunluğu (DOS), “smearing” yöntemi kullanılarak elde edildi ve elektronik durumların atomik orbitaller üzerine izdüşümü alınarak her bir elementten durum yoğunluğuna gelen katkı (PDOS) elde edildi.

3.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi birbiri ile etkileşen birden fazla elektrona sahip sistemlerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesinde sıklıkla kullanılan bir teoridir.

Bu teorinin temel basamağı, incelenen birden fazla elektrona sahip sistemin bütün özelliklerinin taban durumu elektron yoğunluğu olan ve pozisyonun skaler bir fonksiyonu olarak yazılan $n_0(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak yazılabileceği ilkesine dayanmaktadır. Bu ilke iki ayrı teorem şeklinde Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanmıştır [28]. Fakat bu ispatta birden fazla sayıda elektron içeren sistemler için kesin ve tam bir fonksiyonel rastlanmamakta ve fonksiyonellerin nasıl oluşturulabileceğine dair bir şey söylenmemektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin günümüzdeki geniş uygulanabilirliği Walter Kohn ve Lu Jeu Sham'ın yaklaşımları sayesinde gerçekleşmiştir [29]. Bu yaklaşımda çok elektrona sahip sistemlerde fonksiyonelleri oluşturmak için verimli ve etkin bir yol gösterilmiştir. Kohn-Sham'ın yaklaşımında statik bir dış potansiyelde birbirleri ile etkileşen elektronlar problemi, eşdeğer bir potansiyelde tek başına elektronlar problemine indirgenmeye çalışılmaktadır. Bu eşdeğer potansiyel, statik dış potansiyelin etkisi haricinde elektronlar arası korelasyonu ve değiş-tokuş etkileşmelerini de kapsayacak şekilde yazılmaya çalışılır. Bu etkileşimleri gerçekçi biçimde yazabilmek teorisinin en önemli kısımlarındandır. Elektronlar arası etkileşimleri yazarken kullanılan basit yaklaşımlardan biri yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). Bu yaklaşımda etkileşim enerjileri türdeş elektron gazının çözümlerinden alınarak kullanılır. Diğer yaygın olarak kullanılan yaklaşım olan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında (GGA) yerel yoğunluk haricinde yoğunluğun değişimi (gradyanı) da hesaba katılır. Bu tez çalışmasında gösterilen sonuçlarda GGA kullanılmıştır.

3.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)

Yerel yoğunluk yaklaşımından bir adım daha ileri gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA) oluşturulmuştur [30]. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu

yoğunluğun $|\nabla n(\vec{r})|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrine dayanır. Bu yaklaşımın genel şekli,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|](d\vec{r}) \quad (3.1)$$

Bu denklemdaki F_{xc} fonksiyonelinin yapısını pek çok bilim insanı tarafından çalışılmıştır. GGA'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} fonksiyoneli ile yerel yoğunluk yaklaşımı üzerine eklenerek,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{unif} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (3.2)$$

şekline genişletilmiştir [31].

3.3. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Bant yapısı bilindiği gibi kristal yapıları ve kristal bağları (metalik, iyonik, kovalent gibi) ile fiziksel özellikler arasında bir ilişki kurar. Bant yapısı hesaplamalarının hemen hemen hepsi “tek-elektron sistemi” üzerine kuruludur [26]. Yani malzemelerin pek çok özelliği bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden tek bir elektronun davranışını inceleyerek anlaşılabilirliği varsayımına dayanır. Tek bir elektron için problemi daima potansiyel ve potansiyel içindeki elektron seviyelerine “öz-uyumlu” olarak alınarak çözülür. Hesaplamaların boyutu ise parçacık sayısının üstel fonksiyonu şeklindedir. Bu durumda N tane parçacığa sahip olan M tane örgü konumuna sahip olursak, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N değişkenli olmayacak, $M \times N$ tane değişkenli olacaktır. Periyodiklik tek-elektron problemine indirgenildiğinde bile Schrödinger denkleminin çözümü yine de kolay olmaz. Örnek olarak atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşecek şekilde bir kutuya konulduğu düşünüldüğünde, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdeleneyecektir. Bu etki psödo potansiyel kavramı ile hesaplamalara dahil edilmektedir. Psödo potansiyeller, aynı anda iki ayrı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların hemen hemen serbest elektron modelinin

doğrulanmasını sağlayıp iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirir böylece daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Diğer bir yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde arttıran bir araç görevi yapar.

3.3.1. Bant Yapısı

Orbitalleri durgun bir atomun serbest elektronları doldurur. Orbitaller ise atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturur. Birçok atom bir araya geldiği zaman, bu atomların orbitalleri atomların sayısı ile orantılı olacak şekilde yarılarak moleküler orbitalleri oluştururlar. Böylece üst üste gelen dalga fonksiyonları oluşur. Bir katı oluşturmak için çok sayıda atom bir araya gelirse (1020 mertebesinde ya da daha fazla) orbitallerin enerjileri arasındaki fark çok küçülür çünkü orbitallerin sayısı çok yüksek değerlere ulaşır. Fakat bazı enerji aralıkları ayırt edilemeyecek kadar küçük olur. Bu durum bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden kaynaklanır. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık atomik titreşimlerin enerji düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde ve bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeniyle enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerdedir. Bir katı çok sayıda banta sahiptir ve bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak” ve “izinli” enerji bantlarına sahiptir [32].

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığıyla ayrılan bantlardan biri elektronlarla tamamen doludur, üstteki bant ise tamamen boştur. Fermi enerjisi “ E_f ” yasak enerji aralığında bulunur. Bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi bulunmadığı için yalıtkanlarda elektrik iletkenliği olmaz. Metallerde pek çok izinli enerji düzeyi bulunur bundan dolayı metallerde elektrik iletkenliği olur, aynı zamanda Fermi enerjisi seviyesi de bu izinli enerji düzeyi içinde bulunur. Yarıiletken ile yalıtkanın bant yapısı aynıdır fakat yalıtkanların yasak enerji aralığı daha küçük olduğu için değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilirler. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunur bundan dolayı elektrikçe iletkendir.

Bir malzemenin bant yapısı ile o malzemenin, optik, mekanik, manyetik, elektronik, iletkenlik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olur.

3.3.2. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen \mathbf{k} dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir. Durum yoğunluğu,

$$D(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k,j)) \quad (3.3)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.4)$$

şeklindedir. $\omega(k,j)$, \mathbf{k} dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm \mathbf{k} dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir. Titreşim frekansları için tanımlanan bu durum yoğunluğuna benzer şekilde frekans yerine enerji kullanılarak elektronik durum yoğunluğu da elde edilebilir. Bir enerji değeri etrafında, birim enerji aralığına düşen durum sayısına elektronik durum yoğunluğu (DOS) denir.

Sistem homojen olmadığında yerer durum yoğunluk (LDOS), elektronik durumların bu bölge üzerine izdüşümü alınarak elde edilebilir ve elektron dalga fonksiyonlarının gerçek uzayda hangi bölgede toplandığını göstermeye yardımcı olur. Örneğin: Bir tabaka, yığın bölgesinde olduğundan farklı bir bant yapısına sahiptir. PDOS, atomlardan kaynaklanan durum yoğunluğunu gösterir. Bu, farklı atomik orbitallerin durum yoğunluğuna farklı katkılarıyla ilgili bilgilerin hesaplandığı, projeksiyona tabi tutulmuş DOS anlamına gelir

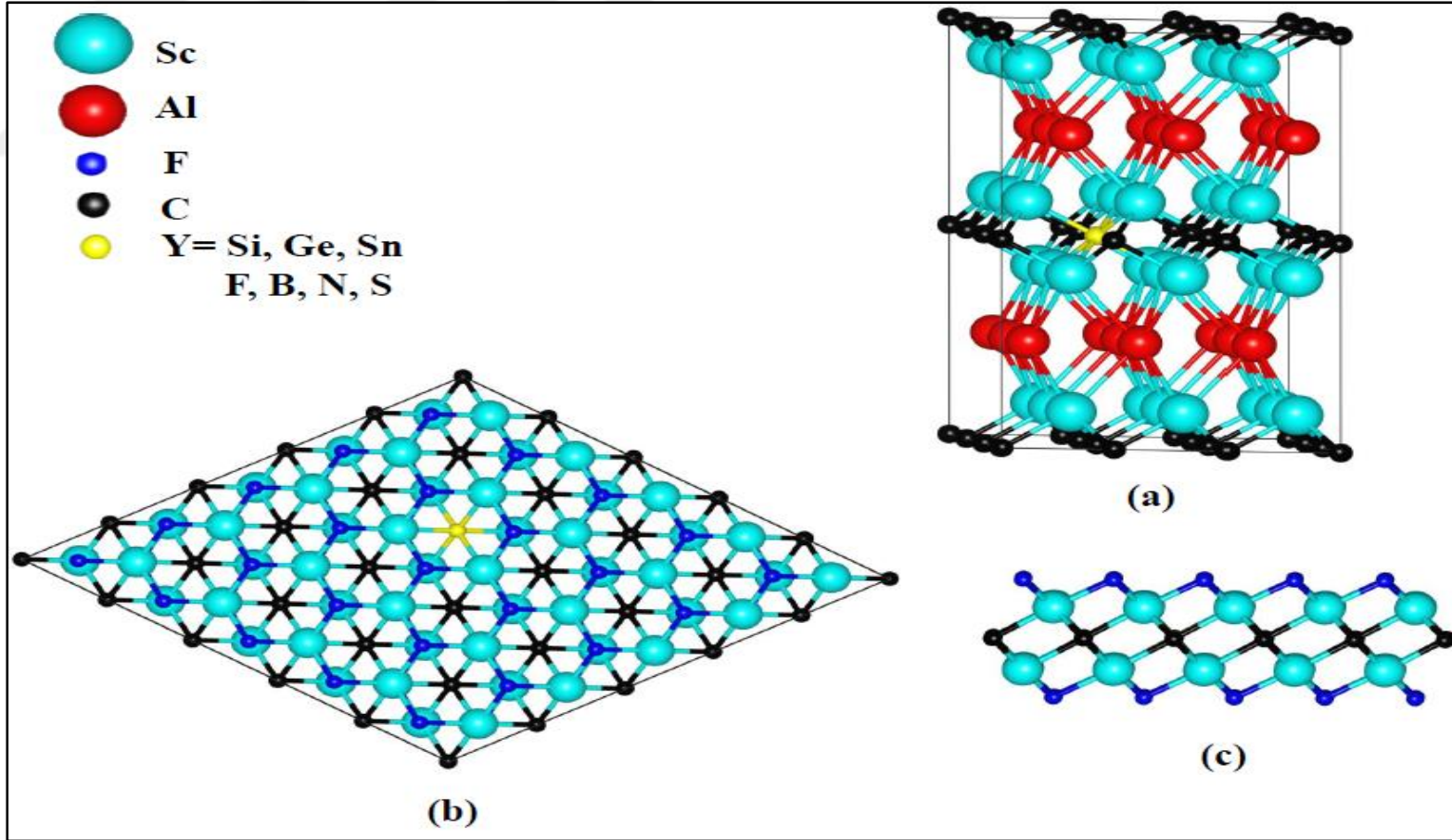
4. Sc_2CF_2 YAPISINDA YAPI KUSURLARININ ATOMİK ELEKTRONİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Bu bölümde önceki bölümlerde verilen simülasyon yöntemleri kullanılarak bulduğum Sc_2CF_2 MXene yapısına katkılama yapıldığında elektronik yapısında meydana gelen değişiklikler ve bu değişimlerin sebebi üzerinde durulacaktır.

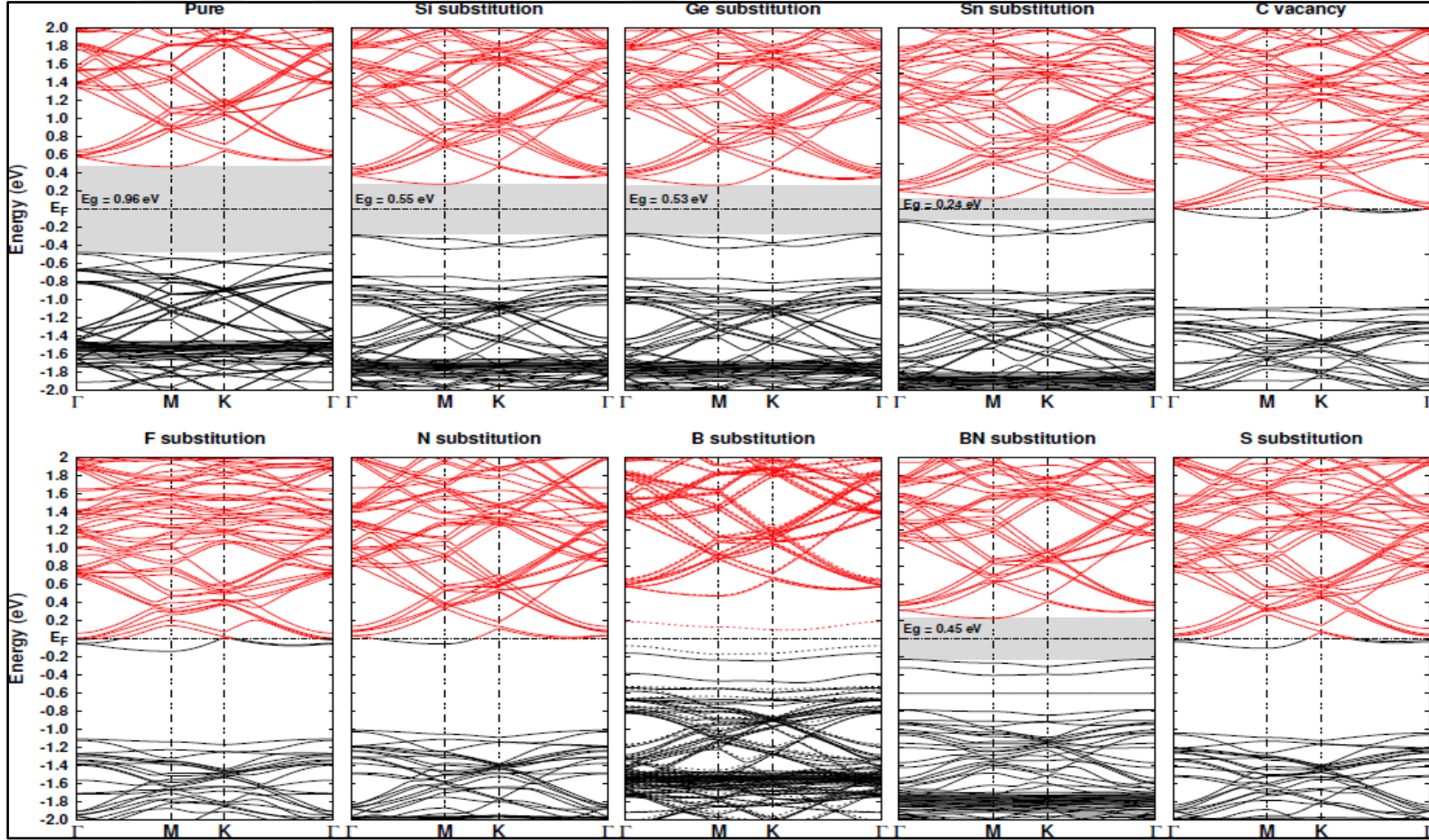
Sc_2AlC 'nin $3 \times 3 \times 1$ süper hücresi Şekil. 4.1.(a)'da gösterilmiştir. Sc_2AlC 'de, Al atomları Sc ve C atomlarından daha zayıf olarak bağlıdır. Bu nedenle, güçlü bir asit ile yüzey Al atomlarından arındırılır ve Sc_2C 'nin MXene tek tabakası elde edilir. Aşındırma sonucu yüzey genellikle O, F ve OH grupları ile sonlanır. Burada uygun yasak enerji aralığı değerlerinden dolayı F ile sonlandırılmış MXene ele alınmıştır, ve Şekil 4.1.(b) ve Şekil 4.1.(c)'de üstten ve yandan görünüşü verilmektedir. İlk olarak, saf Sc_2CF_2 MXene yapısının yapısal ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. F sonlanması için en iyi atomik yapıyı araştırdığımızda, enerji bakımından daha elverişli olan F bağlanma pozisyonlarının asit ile uzaklaştırılmış Al atomlarının kararlı konumlarına karşılık geldiği gösterilmiştir. Optimize edilmiş örgü sabiti 3.28 \AA olarak bulunmuştur ve sistem direkt olmayan bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. Hesaplanan bant yapısı, Γ 'da değerlik bandı maksimumunu (VBM) ve M yüksek simetri noktasında iletkenlik bandı minimumu (CBM) içermektedir. Temel yasak enerji aralığı 0.96 eV olarak bulunmuştur. Saf Sc_2CF_2 için elde edilen sonuçlar daha önceki teorik çalışmalarla iyi bir uyum içindedir [5], [11], [33]. Tek tabaka hesaplamalarında, katkılı Sc_2CF_2 yapısı, Şekil 4.1.(b)'de gösterilen 5×5 süper hücrede bir C atomunun ikame edilmesi suretiyle elde edilmiştir. Periyodik tablonun p-bloğunda bulunan ve C'ye benzer atom yarıçap değerlerine sahip olan katkı atomları, gerilimi en aza indirmek için $Y = \text{Si, Ge, Sn, F, N, B ve S}$ olarak seçildi. Karşılaştırma için hesaplamalarda C'nin tekli boşluğu da göz önüne alındı. Bu tek nokta kusurlarına ilaveten, aynı Sc metal atomuna bağlı iki en yakın C atomu, elektron sayısını ayarlarken minimum gerilimi sağlamak için bir B ve N çifti ile değiştirilmiştir ve böylece Fermi seviyesinin konumu E_F yasak enerji aralığı içinde elde edilmiştir. Tüm saf ve katkılı sistemler elektronik yapıları hesaplanmadan önce tamamen optimize edilmişlerdir.

Katkılı Sc_2CF_2 'lerin elektronik bant yapıları Şekil 4.2'de gösterilmektedir; burada enerji, $E = 0$ 'da yatay kesik çizgilerle gösterilen Fermi seviyelerine göre verilmiştir. Siyah renk dolu durumları, kırmızı çizgiler boş durumları ifade eder.

F, N, S katkılı sistemler ve C mono boşluklar metalik iken; Si, Ge, Sn ve B + N katkılı sistemler sırasıyla $E_g = 0.55, 0.53, 0.24$ ve 0.45 eV olan direkt geçişe sahip olmayan bant aralığına sahip yarı iletkenler olduğu bulunmuştur. Spin polarizasyon sadece B katkılı sistem için katkılama atomu başına $1 \mu_B$ net polarizasyona sahip olarak bulunmuştur. B katkılı sistemin spin \downarrow elektron bantları Şekil 4.2'de kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Spin \uparrow elektronlar için bant boşluğu 0.6 eV iken spin \downarrow elektronlar için 0.3 eV olarak bulunmuştur. Şekil 4.2'de sunulmuş olan sonuçlar, Si, Ge ve Sn katkılarının bant aralığı mühendisliği için uygun olduğunu göstermektedir. Hesaplamalarımız sonucunda elde edilen en çarpıcı sonuç, yasak enerji aralığı içinde dolu bir yeni bandın ortaya çıkmasıdır. Şekil 4.3'te gösterilen bant aralığı değişikliklerinin kökenini anlamak için PDOS hesaplaması yapılmıştır. Enerji değerleri, Şekil 4.3'te kesikli çizgilerle gösterilen Fermi seviyesi E_F 'ye göre verilmiştir. Bant aralığında yeni elektron durumlarının gerçek uzaydaki dağılımı, Şekil 4.4.(a), Şekil 4.4.(d) ve Şekil 4.4.(f)'de gösterildiği gibi, kompleks dalga fonksiyonlarının toplamının genliği olarak tanımlanan Lokalize Yoğunluk Durumları (LDOS) için üç boyutlu eş yoğunluk yüzey grafikleriyle araştırılmıştır. B- katkı sistem için net spin yoğunluğu $\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)$ Şekil 4.4.(e)'de gösterilmiştir. Şekil 4.3'te, B katkılı sistemin negatif PDOS değerleri, spin \downarrow durumlarından katkıları göstermek için (-) ile çarpılarak verilmiştir. Şekil 4.2'de gösterilen saf Sc_2CF_2 tek katmanının elektronik yapısında, E_F 'nin üstündeki durumlar Sc'dan gelmektedir ve E_F 'nin altındaki seviyeler, Şekil 4.3.(a)'dan anlaşılacağı üzere Sc-C durumlarıdır. 5×5 süper hücreden bir C atomunun çıkarılması E_F 'yi kaydırmıştır ve Şekil 4.3(e)'de gösterildiği gibi C mono boşluğu metalik hale gelmiştir.



Şekil 4.1: Top ve çubuk modelleri olarak atomik yapılar. (a) 3x3 süper hücre Sc_2AlC MAX fazı, (b) Sc_2CF_2 tek tabakalı üstten görünüşü 5x5 süper hücre, (c) Sc_2CF_2 tek tabaka yan görünüşü. Turkuaz, kırmızı, mavi, siyah ve sarı toplar Skandiyum, Alüminyum, Flor, Karbon ve Y = Silikon, Germanyum, Kalay, Flor, Bor, Azot, Kükürt atomları.

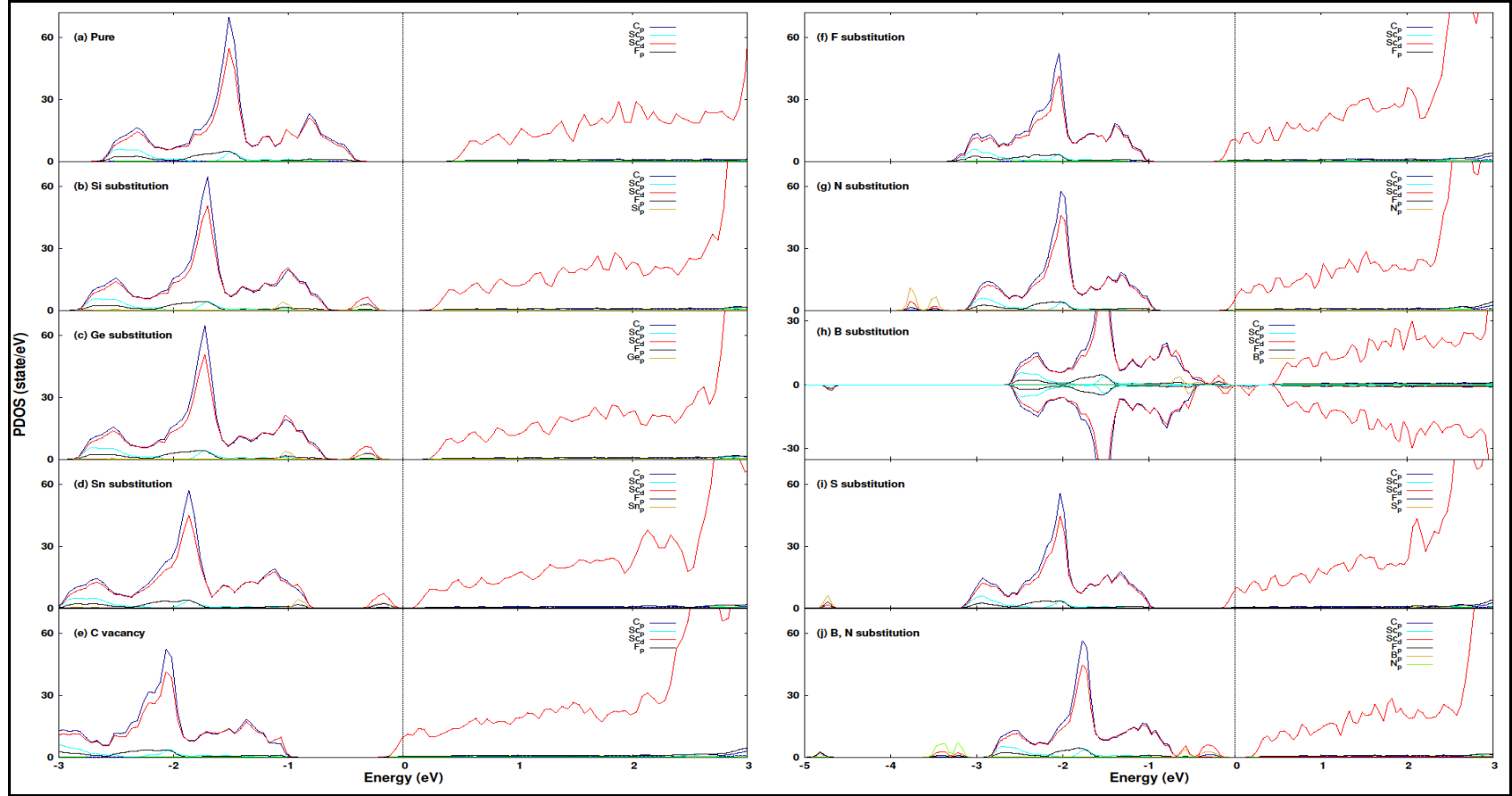


Şekil 4.2: Katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalarının elektronik bant yapıları. Enerji öz değerleri yatay kesikli çizgilerle gösterilen Fermi seviyeleri E_F 'ye göre verilir. B ikame kusuru durumunda, spin polarizasyonu mevcuttur ve spin aşağı bantları kesikli noktali çizgilerle ayırt edilir.

F, N veya S, ikame kusuru oluşturmak için boşluk alanına yerleştirildiğinde, E_F yakınındaki durumların karakteristikleri değişmeden kalır ve bu nedenle C tekli boşluk durumunda olduğu gibi sistem metalik olmaktadır. F, N veya S'nin ikame ettiği sistemlerde, kusur seviyeleri E_F 'nin oldukça altındadır ve kusuru oluşturan atomlar tarafından sağlanan elektronlar bu yeni seviyeleri doldururlar. Bu nedenle, C tekli boşluğu Fermi seviyesindeki bantların doluluğu değişmeden kalır. F, N ve S ikame atomları C atomundan daha büyük olmadığı için, C atomunun bıraktığı rahatlıkla sığıdığı için güçlü bağlar yaparlar ve Fermi seviyesinin aşağılarındaki derin elektron enerji seviyelerine yerleşirler.

C boşluğu, ikame kusurunu oluşturmak için Si, Ge, Sn ve B atomlarıyla doldurulduğunda, E_F yakınında yeni durumlar ortaya çıkar. Şekil 4.3'teki PDOS sonuçlarımıza göre, bu kusur durumları, p-orbitalleri, C p-orbitalleri ve Sc d orbitalleri arasındaki hibritleşmeye bağlıdır. Si, Ge, Sn ve B için, katkı maddesinin p-seviyesi bu hibritleşmeden gelen enerji seviyesini kaydırır. N ve S durumunda, katkı p-seviyeleri Fermi seviyesinin oldukça altında görünür. Bant aralığında yeni "mid-gap" durumlarının oluşması, enerji aralığının modifiye edilmesine yardımcı olur ve sırasıyla Si, Ge, Sn katkı maddeleri için $E_g = 0.55, 0.53, 0.24$ bant aralıkları elde edilir. Artan ikame çapı, daha yüksek kusurlu enerji seviyelerine ve dolayısıyla daha düşük bant boşluklarına neden olur. Boyut etkisi ve atomik seviyedeki farklılıkların kombinasyonu bant aralığını ayarlamaya izin verir. Katkılı yarı iletken tek tabakalardaki bant aralığı ortası durumlar, k-noktaları üzerinden toplanan kare dalga fonksiyonlarının 3D eş yoğunluk yüzeyleri olarak Şekil 4.4.(a), Şekil 4.4.(d)'de görselleştirilmiştir. Durumlar, ikame atomdan bağımsız olarak özdeşir ve C atomlarından da katkı gelmektedir. Kusur hali Şekil 4.4.(a), Şekil 4.4.(d)'de oldukça lokalize olmasına rağmen, elektron durumları Şekil 4.2'deki kusurlu bantların C atomu üzerinde küçük de olsa dağıldığına işaret eder.

İkame atomun değerlik elektron sayısı, Si, Ge ve Sn katkılı sistemlerde C atomuyla aynı olduğu için elektron sayısının aynı kalması Fermi seviyesinin iletken banda kaymasını önler. Elektron sayısının değişmesi sistemin metalik olmasına sebep olur. Bununla birlikte, B katkılı sistem bir katkı atomu başına $1 \mu_B$ net spin polarizasyonu ile sonuçlanan bir elektron eksikliğine sahiptir. Bu nedenle, son bandın yarısı doludur.

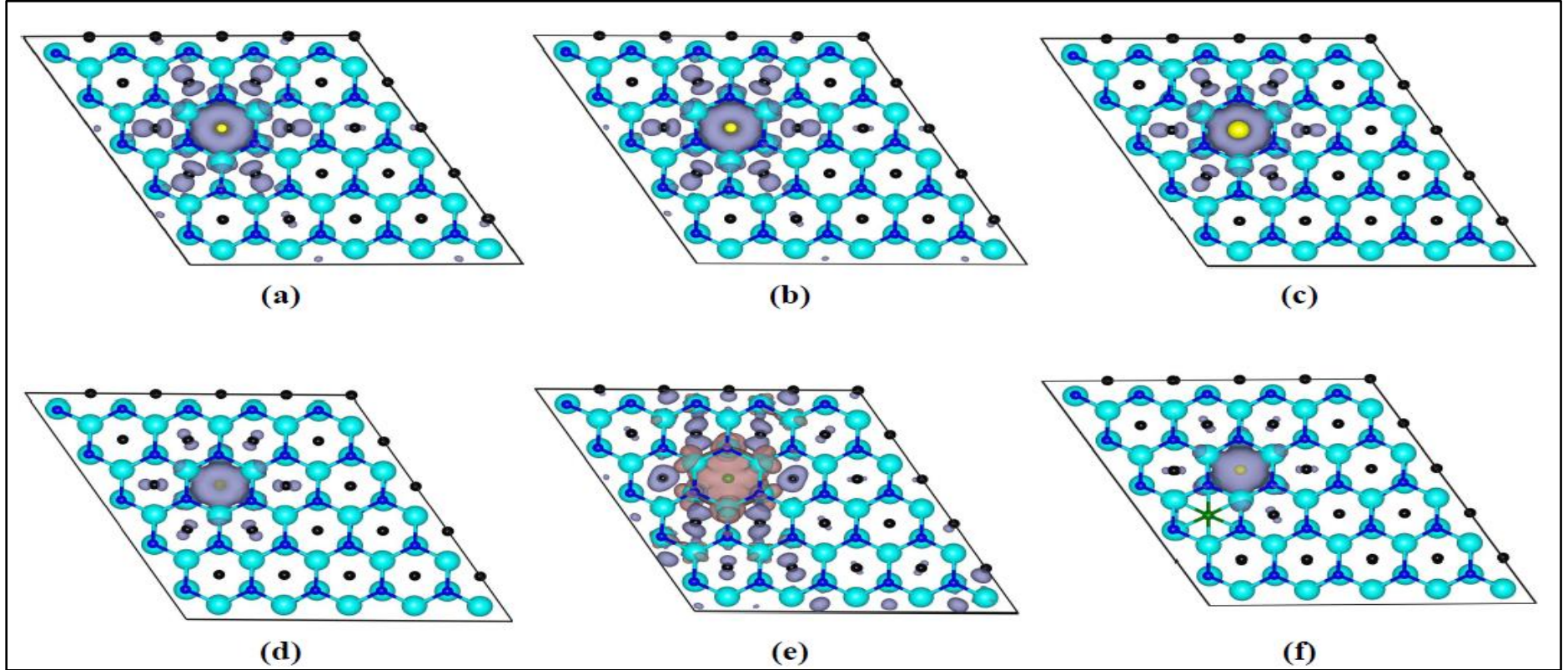


Şekil 4.3: Saf ve katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalar için atomlar üzerine izdüşüm alınmış durum yoğunlukları (PDOS).

B katkıli sistemlerde, E_F yakınındaki kusur bantları artık iç içe geçmiş değildir, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi iki banda ayrılmıştır. Şekil 4.3.(h)'de gösterilen PDOS sonuçlarımıza dayanarak, her iki bant da Sc d, C p ve B p seviyeleri arasındaki hibritleşmeden kaynaklanan kusur bantlardır. Sc d_{z^2} seviyeleri, C p_z ve B p_z orbitalleri ile E_F 'nin altındaki alt durumları oluştururlar. Diğer Sc d orbitalleri, C ve B atomlarının p_x ve p_y orbitalleri ile hibridize olur ve E_F yakınında neredeyse dejenere kusur durumları oluştururlar. B p_y orbital, boş olduğundan Sc d orbitalleri B p_y ve C p_y orbitalleri ile hibridleşir, farklı bir kristal alanına maruz kalırlar. Bu nedenle, kusur seviyeleri yarılmıştır. Kristal alanındaki değişim, katkı maddesinin etrafındaki yük dağılımının değişimine küçük bir katkıda bulunabilir. Bu seviye yarılmasına ek olarak, elektron eksikliği boş bir azınlık spin bandına sebep olur ve net spin polarizasyonu oluşur.

Elektronik yapı yeni kusur seviyelerinin konumuna ve elektron sayısına göre belirlenir. Bu nedenle, Şekil 4.4.(f)'de gösterildiği gibi iki en yakın C atomu yerine bir B ve N atom çiftinin ikame etmesi yarı iletken elektronik yapı verebilir. Böyle bir kombinasyonun, gerilimi azaltmada avantajlı olması da beklenmektedir. Şekil 4.3.(j)'de gösterilen B + N katkıli Sc_2CF_2 'nin elektronik yapısında, Şekil 4.3.(g) ve Şekil 4.3.(h)'nin kusur durumları mevcuttur. B atomunun katkısı ile elektron eksikliği telafi edilir ve hem spin \uparrow hem de spin \downarrow için bant aralığı ortası boşluk seviyeleri doldurulur. Böylece, spin polarizasyonu artık mevcut değildir ve B + N katkıli tek tabakanın spin \uparrow ve spin \downarrow bantları, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi çakışır; burada, E_g bant aralığı 0.45 eV olduğu bulunur. Şekil 4.4.(f) 'de gösterilen B + N katkıli tek tabaka bant aralığı ortası boş durumları, sadece B atomu üzerindedir. B ve N'den kaynaklanan kusur durumları birbirine karışmaz.

Saf Sc_2CF_2 MXenes'in bant aralıkları, hibrit fonksiyonel sonuçlarla karşılaştırıldığında 0.88 eV civarında rapor edilmiştir [15]. Sonuçlarımızın fonksiyoneline bağlı olup olmadığını test etmek için hibrit fonksiyonel ile yapılan hesaplarda VBM ve CBM konumlarının ve bantların şeklinin PBE [15] ile aynı olduğu bilinmektedir. Burada incelenen sistemde de elde edilen yasak enerji aralıkları olması gerekenden bir miktar düşük olsa da PBE ve HSE [34], [35] ile genel eğilimi aynı olan sonuçlar elde edilir.



Şekil 4.4: (a) Si, (b) Ge, (c) Sn, (d) B ve (f) B + N katkılı Sc_2CF_2 tek katmanları için 3 boyutlu eş yoğunluk yüzeyi olarak enerji aralıkları içindeki kusurlu durumların dalga fonksiyonlarının kareleri $\rho(\vec{r})$. (e) Kusur durumunun eş yoğunluk yüzeyi olarak net spin polarizasyonuna $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ katkısı. Çizilen yoğunluk değeri, maksimum yoğunluğun sekizde biri $\rho_{max} / 8$ olarak seçilmiştir. Arka plandaki top ve çubuk modelleri, katkılı sistemlerin optimize atomik yapılarını göstermektedir.

Bant aralıklarının PBE tarafından daha düşük bulunması göz önüne alındığında, saf ve katkılı Sc_2CF_2 MXenelerin deneylerde 0.2-2.0 bant aralığına sahip olması ve böylece önemli bir bant aralığını kapsamaması beklenir.

Sc_2CF_2 tek katmanında ikame katkısı ile bant aralığı mühendisliği yaptıktan sonra şimdi bu tür kusurların fizibilitesini toplam enerji sonuçlarını kullanarak irdeleyelim. Bu kusurların olasılığını tartışmak için aşağıda birkaç enerji parametresi tanımlanmıştır[36]. Enerjiye dayalı sonuçları ve elektronik yapıyı anlamakta bize yük transferi de yardımcı olabilir. Bu nedenle ikame kusur durumunda ve saf durumda yük transfer de önemli bir parametredir. Komşu atomlar arası yük transferi Voronoi yük analizi [37] kullanılarak ikame kusuruna sahip ve saf sistemlerde yapıldı. Sonuçlarım, saf Sc_2CF_2 tek tabaka içinde bir C atomun yük transferi ile karşılaştırmak için Tablo 4.1'de sunulmuştur. Bir N atomuna $\Delta q = 1.27$ elektron olan yük transferi saf Sc_2CF_2 tek katmanındaki bir C atomu ile aynı mertebededir. Si, Ge ve Sn ikame kusurları, daha düşük Δq değerlerine sahiptir. Daha yüksek bir Δq yük transferi değeri, Sc atomlarına daha güçlü bir metalik yapıya işaret eder. N ikamesinin en yüksek Δq değerine sahip olduğunu ve MAX fazlarında C ve N'nin kimyasal formülde $X = C$ veya N olduğu için benzer bir role sahip olduğu unutulmamalıdır. B + N katkılı sistem, yarı iletken sistemler arasında üstün bir bağlanma enerjisine sahip olacaktır. Bu basit öngörüler, aşağıda yer alan enerjilerle desteklenir. İlk nicel kriter olarak, E_b ikame atomun bağlanma enerjisi

$$E_b = E_{\text{tot}}[\text{Sc}_2\text{CF}_2 + Y] - (E_{\text{vac}} + E_Y) \quad (4.1)$$

Formülü ile tanımlanır. Burada $E_{\text{tot}} [\text{Sc}_2\text{CF}_2 + Y]$, Y katkılı tek tabaka toplam enerjisini, E_{vac} tek C boşluğuna sahip sistemin toplam enerjisini ve E_Y ikame atomu Y'nin izole atom olarak enerjisini göstermektedir. İzole atomun enerjilerinin spin polarize atomlardan alarak hesaplanan E_b değerleri Tablo 4.1'de sunulmaktadır. Bağlanma enerjisi E_b , aslında tek atom boşluğunun ikame atom ile doldurması sonucu kazanılan enerjidir. B + N katkılama için E_b , bir B ve N çifti tarafından doldurulan iki atom boşluğunun doldurulması sonucu kazanılan enerjidir. Düşük E_b enerjisi atomun ikamesinin daha mümkün olduğunu gösterir. Beklendiği gibi C atomu, sistem saf kalacağı için en düşük E_b değerine sahiptir ve ikinci en iyi değeri N atomu için olur. Öte yandan, Si, Ge ve Sn daha az elverişlidir. B + N'nin E_b değeri, B

ve N'nin ayrı ayrı E_b değerlerinin toplamından daha iyidir. B ve N ikame kusurları, bizim de elektronik yapı hesaplamalarında göz önüne aldığımız gibi bir araya gelerek birleşmeyi tercih etmektedir. İkinci bir kritik enerji parametresi de

$$E_{\text{subs}} = E_{\text{tot}}[\text{Sc}_2\text{CF}_2 + \text{Y}] - E_{\text{tot}}[\text{Sc}_2\text{CF}_2] + \mu_C - \mu_Y \quad (4.2)$$

ile tanımlanan ve Tablo 4.1'de verilen E_{subs} ikame enerjisidir. Burada, $E_{\text{tot}} [\text{Sc}_2\text{CF}_2 + \text{Y}]$ ve $E_{\text{tot}} [\text{Sc}_2\text{CF}_2]$ sırasıyla Y katkılı ve saf tek tabakaların toplam enerjileridir. Karbon için kimyasal potansiyel μ_C grafitten alınmış ve ikame atomun kimyasal potansiyeli μ_Y , ikame atom Y'nin referans fazından alınmıştır. Burada Si, Ge ve Sn için elmas fazı referans olarak kullanılmıştır. F ve N için kimyasal potansiyeller μ_F ve μ_N , bunların diatomik gazları F_2 ve N_2 'den hesaplanır. B için referans yapı α -rhombohedral olup, μ_S ise S128 vdW yapısından elde edilmiştir. E_{subs} tanımı, uzaklaştırılan fazlalık C atomlarının grafit oluşturacağını ve sentezleme işleminin saf MXene tek katmanlı sistemden ve ikame atomun referans fazından başladığını varsayar. F, N, S ve B + N için E_{subs} enerjilerinin negatif olması bu katkılı yapıların olası olduğunu göstermektedir. Üçüncü olarak, MXene tek tabakasını elde etmek için Al atomlarının uzaklaştırılmadan önce Sc_2AlC üç boyutlu MAX fazının sentezi sırasında katkılamının yapılması senaryosu için MAX fazında ike ikame kusur oluşum enerjisi E_{form}

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}[\text{Sc}_2\text{AlC} + \text{Y}] - E_{\text{tot}}[\text{Sc}_2\text{AlC}] + \mu_C - \mu_Y \quad (4.3)$$

Şeklinde tanımlanmıştır. Burada, $E_{\text{tot}} [\text{Sc}_2\text{AlC}]$ ve $E_{\text{tot}} [\text{Sc}_2\text{AlC} + \text{Y}]$ sırasıyla saf ve katkılı MAX fazlarının toplam enerjileridir. MAX fazı ScC-zengin ortamda sentezlendiğinden, μ_C , ScC ve Sc'nin referans evrelerinde olduğu gibi $\mu_C = E_{\text{tot}} [\text{ScC}_{\text{bulk}}] - E_{\text{tot}} [\text{Sc}_{\text{bulk}}]$ olarak hesaplanır. İkame atomun kimyasal potansiyeli μ_Y değerleri yukarıda bahsedilen E_{subs} hesaplamasında olduğu gibidir. Tablo 4.1'deki negatif E_{form} değerleri ikame kusurun tüm katkılarımız için kabul edilebilir bir aralıkta olduğunu belirtir. Tablo 4.1'deki sonuçlara göre, F, N, S ve B + N ile ikame katkıları mümkündür ve Si, Ge ve Sn ikameleri daha az elverişli olsa da imkansız değildirler. Tüm ikamelerin, üç boyutlu MAX fazının sentezi sırasında yapıya dahil edilmesi enerji açısından mümkündür. Bir kez MXene tek tabakası sentezlendikten

sonra iç kısımdaki C atomunun sökülüp yerine başka bir atomun konması zor olsa da enerji parametrelerimizin değerleri kusurların sentezleme sırasında sisteme dahil edilmesinin mümkün olduğunu gösterir. Buna alternatif bir senaryoda, iyon aşılamaındaki koparma olaylarının spesifik olarak C atomlarını olarak hedeflemesi olabilir. Yukarıdan bakıldığında C atomlarının önünde ve arkasında başka atom olmaması bu alternatif durumu da mümkün kılabilir.

Tablo 4.1: Katkılı Sc_2CF_2 tek tabakalarında bağlanma enerjisi E_b , ikame enerjisi E_{subs} , ve bir ikame edicinin oluşum enerjisi E_{form} verilmektedir. B + N ikame enerjisinin 2 atom için, diğerlerinin ise tek atom için olduğu unutulmamalıdır. Δq Yük transferi Δq için Voronoi yük analizi sonuçları sunulmuştur. Saf Sc_2CF_2 'deki C için sonuçlar karşılaştırma amaçlı verilmiştir.

İkame	Δq (e)	E_b (eV)	E_{subs} (eV)	E_{form} (eV)
C in pure	1,25	-9,64	–	–
Si	0,30	-3,12	2,71	-3,24
Ge	0,23	-2,29	3,22	-2,83
Sn	0,31	-1,14	6,25	-3,57
F	0,92	-6,65	-3,52	-9,85
B	1,05	-6,17	1,73	-3,26
N	1,27	-9,27	-2,74	-7,96
S	0,42	-6,17	-1,20	-7,60
B, N	1,12, 1,28	-16,4	-1,51	-11,2

5. SONUÇLAR

Sc_2CF_2 MXene tek katmanındaki bant aralığını değiştirmek için C atomları Si, Ge, Sn, F, S, N, B atomları ile değiştirilmiştir. Geometri optimizasyonları, toplam enerji ve elektronik yapı hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nde yapılmıştır. Si, Ge, Sn, B ve B + N katkılı Sc_2CF_2 tek katmanlılarının, 0.55 eV ile 0.24 eV arasında değişen bant aralığı değerleri ile yarı iletken kaldıklarını, buna karşın bozulmamış tek tabaka 0.96 eV bant aralığı değerine sahip olduğu bulunmuştur. Sc_2CF_2 tek katmanlarında 1 eV'den daha az sayıda bant aralığı değeri elde etmek mümkündür. Yarı iletken metal geçişi, C tek boşluğunun yanı sıra F, S ve N katkılı tek katlı tabakalarda da gözlenir. B katkılı sistemde, bir kusur bandının yarı dolu olması nedeniyle spin polarizasyonu gözlenir. Toplam enerji sonuçlarına göre, MXene tek katmanına F, N, S ve B + N'nin yer değiştirme katkılmasının daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır. Si, Ge ve S'nin enerji değerleri bunların katkılanmasının olabileceğini göstermektedir. Dikkat çekici bir şekilde, ScC-zengin koşullar altında üç boyutlu Sc_2AlC MAX fazının sentezi sırasındaki ikame kusur oluşumu, tüm yer değiştirmeler için ekzotermiktir. Sc_2CF_2 MXene tek katmanındaki C atomunun ikame atom değişimi, elektronik özelliklerini ayarlamak için güçlü ve uygulanabilir bir araçtır.

KAYNAKLAR

- [1] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, 666-669.
- [2] Ganesh R. Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier, Yeonwoong Jung, Judy Cha, Saptarshi Das, Di Xiao, Youngwoo Son, Michael S. Strano, Valentino R. Cooper, Liangbo Liang, Steven G. Louie, Emilie Ringe, Wu Zhou, Steve S. Kim, Rajesh R. Naik, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Fengnian Xia, Yeliang Wang, Jun Zhu, Deji Akinwande, Nasim Alem, Jon A. Schuller, Raymond E. Schaak, Mauricio Terrones, Joshua A. Robinson, (2015), "Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene", *ACS Nano*, 9, 11509-11539.
- [3] Miro P., Audiffred M., Heine T., (2014), "An atlas of two-dimensional materials", *Chemical Society Reviews*, 43, 6537-6554.
- [4] Tian H., Tice J., Fei R., Tran V., Yan X., Yang L., Wang H., (2016), "Low-symmetry two-dimensional materials for electronic and photonic applications", *Nano Today*, 11, 763-777.
- [5] Zhang X., Ma Z., Zhao X., Tang Q., Zhou Z., (2015), "Computational studies on structural and electronic properties of functionalized MXene monolayers and nanotubes", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 4960-4966.
- [6] Barsoum M. W., (2013), "MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides", 1, John Wiley & Sons.
- [7] Naguib M., Mochalin V. N., Barsoum M. W., Gogotsi Y., (2014), "25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials", *Advanced Materials*, 26, 992-1005.
- [8] Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M. W., (2012), "Two-Dimensional Transition Metal Carbides", *ACS Nano*, 6, 1322-1331.
- [9] Lee Y., Hwang Y., Cho S. B., Chung Y.-C., (2014), "Achieving a direct band gap in oxygen functionalized-monolayer scandium carbide by applying an electric field", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 26273-26278.
- [10] Lee Y., Cho S. B., Chung Y.-C., (2014), "Tunable Indirect to Direct Band Gap Transition of Monolayer Sc_2CO_2 by the Strain Effect", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 14724-14728.
- [11] Zha X.-H., Zhou J., Zhou Y., Huang Q., He J., Francisco J. S., Luo K., Du S., (2016), "Promising electron mobility and high thermal conductivity in Sc_2CT_2 (T = F, OH) MXenes", *Nanoscale*, 8, 6110-6117.

- [12] Kumar S., Schwingenschlögl U., (2016), "Thermoelectric performance of functionalized Sc_2C MXenes", *Physical Review B*, 94, 035405.
- [13] Uğur Y., Ayberk Ö., Nihan K. P., Feridun A., Cem S., (2016), "Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation", *Nanotechnology*, 27, 335702.
- [14] Zhao S., Kang W., Xue J., (2014), "Manipulation of electronic and magnetic properties of M_2C (M= Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr) monolayer by applying mechanical strains", *Applied Physics Letters*, 104, 133106.
- [15] Lee Y., Hwang Y., Chung Y.-C., (2015), "Achieving Type I, II, and III Heterojunctions Using Functionalized MXene", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 7163-7169.
- [16] Liu Y., Xiao H., Goddard W. A., (2016), "Schottky-Barrier-Free Contacts with Two-Dimensional Semiconductors by Surface-Engineered MXenes", *Journal of the American Chemical Society*, 138, 15853-15856.
- [17] Ma Z., Hu Z., Zhao X., Tang Q., Wu D., Zhou Z., Zhang L., (2014), "Tunable Band Structures of Heterostructured Bilayers with Transition-Metal Dichalcogenide and MXene Monolayer", *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 5593-5599.
- [18] Zhao H., Zhang C., Li S., Ji W., Wang P., (2015), "First-principles design of silicene/ Sc_2CF_2 heterojunction as a promising candidate for field effect transistor", *Journal of Applied Physics*, 117, 085306.
- [19] Hong L., Klie R. F., Ögüt S., (2016), "First-principles study of size- and edge-dependent properties of MXene nanoribbons", *Physical Review B*, 93, 115412.
- [20] Sang X., Xie Y., Lin M.-W., Alhabeab M., Van Aken K. L., Gogotsi Y., Kent P. R. C., Xiao K., Unocic R. R., (2016), "Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene", *ACS Nano*, 10, 9193-9200.
- [21] Yang J., Luo X., Zhang S., Chen L., (2016), "Investigation of magnetic and electronic properties of transition metal doped Sc_2CT_2 (T = O, OH or F) using a first principles study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 12914-12919.
- [22] Cohen M. L., (1993), "Predicting Useful Materials", *Science*, 261, 307-308.
- [23] Balç E., Akkus U. O., Berber S., (2017), "Band gap modification in doped MXene: Sc_2CF_2 ", *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 5956-5961.
- [24] José M. S., Emilio A., Julian D. G., Alberto G., Javier J., Pablo O., Daniel S.-P., (2002), "The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2745.

- [25] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- [26] Troullier N., Martins J. L., (1991), "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
- [27] Kleinman L. Bylander D. M., (1982), "Efficacious Form for Model Pseudopotentials", *Physical Review Letters*, 48, 1425-1428.
- [28] Hohenberg P., Kohn W., (1964), "Inhomogeneous electron gas", *Physical review*, 136, B864.
- [29] Kohn W., Sham L. J., (1965), "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical review*, 140, A1133.
- [30] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J., Staroverov V. N., Scuseria G. E., Csonka G. I., (2005), "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits", *The Journal of Chemical Physics*, 123, 062201.
- [31] Becke A. D., (1992), "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction", *The Journal of Chemical Physics*, 96, 2155-2160.
- [32] Martin R. M., (2004), "Electronic structure: basic theory and practical methods" , 1, Cambridge university press.
- [33] Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Chung C.-Y., Venkataraman N. S., Estili M., Sakka Y., Kawazoe Y., (2013), "Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides", *Advanced Functional Materials*, 23, 2185-2192.
- [34] Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M., (2006), "Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" , *The Journal of Chemical Physics*, 124, 219906.
- [35] Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M., (2003), "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", *The Journal of Chemical Physics*, 118,8207-8215.
- [36] Chen H., Li Y., Huang L., Li J., (2015), "Influential Electronic and Magnetic Properties of the Gallium Sulfide Monolayer by Substitutional Doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, 119,29148-29156.
- [37] Henkelman G., Arnaldsson A., Jónsson H., (2006), "A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density", *Computational Materials Science*, 36,354-360.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğan Ünal Özden Akkuş lise öğrenimi 2009 da Pendik'te Pendik Lisesinde tamamlamıştır. Lise öğrenimini tamamladıktan sonra 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesinden Fizik Bölümünden lisans diplomasını almıştır. Aynı sene Gebze Teknik Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında lisansüstü eğitimine başlamıştır.

