



**İKİ BOYUTLU MXENE KRİSTALLERİNİN
MEKANİK ve DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
TEMEL PRENSİPLERE DAYALI
YÖNTEMLER ile İNCELENMESİ ve
ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Uğur YORULMAZ

Eskişehir, 2018

**İKİ BOYUTLU MXENE KRİSTALLERİNİN MEKANİK ve DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL PRENSİPLERE DAYALI YÖNTEMLER İLE
İNCELENMESİ ve ARAŞTIRILMASI**

Uğur YORULMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Cem SEVİK

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kasım, 2018

Bu tez çalışması 116F080 numaralı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Uğur YORULMAZ'ın "İki Boyutlu MXene Kristallerinin Mekanik ve Dinamik Özelliklerinin Temel Prensiplere Dayalı Yöntemler ile İncelenmesi ve Araştırılması" başlıklı tezi 29/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Cem SEVİK
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS
Üye	: Prof. Dr. İDRİS AKYÜZ

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

İKİ BOYUTLU MXENE KRİSTALLERİNİN MEKANİK ve DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN TEMEL PRENSİPLERE DAYALI YÖNTEMLER ile
İNCELENMESİ ve ARAŞTIRILMASI

Uğur YORULMAZ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım 2018

Danışman: Doç. Dr. Cem SEVİK

$M_{n+1}X_n$ formülü ile ifade edilen MXene'ler, iki boyutlu malzeme ailesinin en yeni üyelerinden biridir. Kimyasal aşındırma işleminin doğası gereği, sentezlenmiş MXene bileşikleri, $M_{n+1}X_n(T_m)$ formülü ile ifade edilen yeni ve gelişmiş işlevsellikler sağlayan fonksiyonel F ve O gruplarına sahiptir. Bu tez çalışmasında, MXene'lerin deneysel çalışmalarındaki son gelişmeler göz önünde bulundurularak, ilk prensipler hesaplamalarına dayanan dinamik ve mekanik kararlılıkları incelenerek kararlı MXene fazlarının belirlenmesini amaçlanmıştır. Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W elementlerini içeren farklı 20 adet saf MXene yapıları ($n = 1$) ile F ve O ($m = 2$) ile fonksiyonelleştirilmiş 160 farklı MXene yapıları incelenerek deneysel çalışmalar için en iyi adaylar belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun yanında, bu 180 yapının elektronik özellikleri de incelenmiştir. Sonuç olarak, tüm saf yapıların dinamik olarak kararlı olduğu ve deneysel çalışmalar için iyi adaylar olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan fonksiyonelleştirme, MXene'lerin dinamik ve mekanik kararlılığı konusunda çok yönlülük sağlamaktadır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre hem metalik hem de yarı iletken kararlı MXene yapılarının deneysel olarak üretilebileceğinin olası olduğunu göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: MXene, İki Boyutlu (2B), Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT).

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL AND DYNAMIC PROPERTIES OF TWO DIMENSIONAL MXENE CRYSTALS BY FIRST PRINCIPLES

Uğur YORULMAZ

Department of Materials Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, November 2018

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Cem SEVİK

MXenes are the new members of two dimensional materials family given with a formula of $M_{n+1}X_n$. Due to the nature of liquid exfoliation process, synthesized MXene compounds possess functional groups of F and O, providing new and enhanced functionalities to these compounds, $M_{n+1}X_n(T_m)$. In this thesis, we report on a systematic study aiming at identification of stable MXene phases using dynamical and mechanical stability investigation based on first principle calculations, which is of utmost importance considering the recent increase in experimental studies of these materials. We consider the different pristine MXene structures ($n=1, m=2$) with Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W their fully surface terminated forms with F and O with the motivation to determine the best candidates for experimental realization. We also predict the electronic properties of selected functionalized MXene structures. In conclusion, we identify that all the pristine structures are dynamically stable and good candidates for experimental realization. Functionalization on the other hand, provides large versatility on the dynamical and mechanical stability of the MXenes. Our analysis clearly shows the possible realization of both metallic and semiconductor stable MXenes structures.

Keywords: MXene, Two dimensional (2D), Density functional theory (DFT).

29/11/2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Uğur YORULMAZ

TEŞEKKÜR

Daniőmanım Doç. Dr. Cem SEVİK'e bu süreçte bana karşı sabırlı, anlayıőlı ve yol gösterici ve her daim yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

En zor zamanlarımda yanımda olduğunu hiç unutmadığım aileme çok teşekkür ederim.

Uğur YORULMAZ





*Bana Kahveyi
Sevdiren Kadına...*

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	13
1.1. Tez Organizasyonu.....	3
2. MAX Fazı ve MXene Yapıları	4
3. YÖNTEMLER	9
4. BULGULAR.....	12
4.1 MEKANİK BULGULAR	12
4.2 DİNAMİK BULGULAR.....	18
4.3 ELEKTRONİK BULGULAR	37
5. SONUÇ	51
KAYNAKÇA.....	53

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. M_2X sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları	31
Tablo 4.2. M_2CF_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları	33
Tablo 4.3. M_2CO_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları	34
Tablo 4.4. M_2NF_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları	35
Tablo 4.5. M_2NO_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları	36
Tablo 4.6. Tek katmanlı M_2X (M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; X: C, N) sistemlerinin elektronik hesaplama bulguları	37
Tablo 4.7. Farklı modeller için tek katmanlı M_2CT_2 (M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; T:F ve O) yapılarının elektronik hesaplama bulguları, D: Doğrudan (direkt), DO:Doğrudan Olmayan (indirekt) bant aralığı.....	39
Tablo 4.8. Farklı modeller için tek katmanlı M_2NT_2 (M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; T:F ve O) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. MAX fazlarını oluşturan elementler.....	4
Şekil 2.2. Yaygın olarak görülen MAX fazlarının kristal yapıları a) M_2X , b) M_3X_2 ve c) M_4C_3	6
Şekil 2.3. MAX ve MXene sistemlerinin şematik gösterimi (a) Kimyasal aşındırmada öncül olarak kullanılan yığınsal MAX fazlarının n birden üçe kadar kristal yapısının şematik gösterimi (b) Kimyasal aşındırma sonrası elde edilen 2B MXene katmanlarının n=1, 2, 3 için şematik gösterimi.	7
Şekil 3.1. MXene fonksiyonalize modelleri (MD) üstten görünüş.....	11
Şekil 3.2. MXene fonksiyonalize modelleri (MD) yandan görünüş.....	11
Şekil 4.1. Tek katmanlı MXene yapılarının kristal yapısı (M_2X , M: Sc, Ti, Zr, Hf, Mo; X:C or N).	12
Şekil 4.2. Tek katmanlı M_2X (M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; X: C, N) yapılarının mekanik hesaplama bulguları.....	14
Şekil 4.3. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CT_2 (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; T: F ve O) yapılarının mekanik hesaplama bulguları ve toplam enerji durumları (sırasıyla en kararlı durumlar TD (Taban Durumu), I, II, II).....	15
Şekil 4.4. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NT_2 (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X: F ve O) yapılarının mekanik hesaplama bulguları toplam enerji durumları (sırasıyla en kararlı durumlar TD (Taban Durumu), I, II, II).....	17
Şekil 4.5. Mo_2C için gama noktasındaki optik ve akustik titreşim modları.....	18
Şekil 4.6. M_2X (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X: C veya O) sistemlerinin dinamik hesaplama bulguları	20
Şekil 4.7. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	22

Şekil 4.8. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları	23
Şekil 4.9. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	24
Şekil 4.10. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	25
Şekil 4.11. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	27
Şekil 4.12. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta and W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	28
Şekil 4.13. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	29
Şekil 4.14. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları.....	30
Şekil 4.15. M_2X (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X:C veya N) sistemlerinin elektronik hesaplama bulguları	38
Şekil 4.16. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	41
Şekil 4.17. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	42
Şekil 4.18. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	43
Şekil 4.19. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	44
Şekil 4.20. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	46
Şekil 4.21. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	48
Şekil 4.22. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M: Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	49
Şekil 4.23. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları.....	50

KISALTMALAR DİZİNİ

2B	: İki Boyutlu
3B	: Üç Boyutlu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
YFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
TMDC	: Geçiş metal dikalkojenit

1. GİRİŞ

Doğanın değişmez kuralı gereği, insan hayatındaki her şey birbirine sıkı bağlarla bağlıdır. Gelişen teknolojimize rağmen, insanoğlunun en temel ve önemli problemlerinin başında enerji ve su gelir. Tüm dünyanın kaderi bu iki problemin çözümünde yatmaktadır. Ancak bu problemlerin çözümünde aşılması gereken en büyük engel iki problem arasındaki sıkı bağıdır.

Suyun insan ve diğer canlılar için önemi apaçık ortada olup, tartışmaya veya açıklamaya gereksinimi yoktur. Susuz bir canlı hayatının olamayacağı öyle bir değişmezdir ki, uzayda bulunan gök cisimlerinde canlı hayatın varlığı için ilk araştırılan madde olarak karşımıza su çıkmaktadır. Gezegenimizin %75'ini oluşturacak kadar çok miktarda su olmasına karşın bu suyun çok az bir miktarı içilebilir sudur ve yetmemektedir. İnsanoğlu bu ihtiyacı, içilemeyen suları içilebilir hale getirerek çözmeye çalışmaktadır. Ancak, sahip olduğumuz teknolojilerle bunun için çok büyük miktarlarda enerji gerekmektedir.

İnsanoğlunun yaşamını var olan standartlarda devam ettirebilmesi için, enerji olmazsa olmazdır. Öte yandan, hızla artan insan nüfusu ve hızla gelişen teknoloji nedeniyle ihtiyaç duyulan enerji miktarı her geçen gün daha fazla artmaktadır. Hali hazırdaki enerji üretim yöntemlerinin neredeyse tamamı, termal yöntemlerle (suyun çeşitli yollarla buharlaştırılması ve türbinleri döndürmesi) enerji ürettiğinden dolayı su olmadan çalışmamaktadır.

Enerji ve su problemlerini, birbirlerine yukarıda da özetlendiği gibi bu kadar sıkı bağlı durumdayken çözmek çok zordur. Bu nedenle, insanlık olarak öncelikli hedefimiz bu bağı koparmak veya tam olarak kopartmasak dahi azaltmaktır. Bunun için yeni teknolojilere ihtiyacımız bulunmaktadır.

Yeni teknolojiler geliştirebilmek amacıyla, bilgisayar destekli hesaplamalar ve simülasyonlar hemen hemen tüm bilim dallarında kullanımı hızla artan oranlarda

kullanılmaktadır. Bu hesaplamaların ve simülasyonların yapılması için yüksek performanslı bilgisayarlara ihtiyaç vardır ve yapılacak olan çalışmanın karmaşıklığına bağlı olarak bu ihtiyaç artmaktadır. Bilgisayar gücünün en önemli göstergelerinden biri işlemci gücü, yani işlemcinin içerdiği transistör miktarıdır. Bir işlemci, ne kadar çok transistör içerirse işlemci gücü o kadar çok artmaktadır. Gordon Moore, Intel'in kurucusu, 1960'lı yıllarda her iki yılda bir, öncekinin iki katı daha güçlü bir işlemci üretileceğini öne sürmüştür. Moore yasası olarak bilinen bu kavram 2014 yılına kadar geçerliliğini sürdürdü, ancak son 4 yıldır bu yasanın geçerliliğini yitirdiği görülmüştür. Bunun en büyük sebebi, transistörler de kullanılan ana element olan Silisyum'un doğal limitlerine ulaşılmasıdır. Silisyum'un doğası gereği, daha küçük transistörler yapmaktaki zorluklar (kuantum etkiler vb.) giderek artmakta ve artık limite gelmiş durumdadır. Dolayısıyla, daha güçlü ve verimli transistörler için yeni malzemelere ihtiyaç vardır.

İki boyutlu (2B) malzeme ailesi gösterdikleri sıra dışı özelliklerden dolayı, yukarıda bahsedilen problemleri aşabilecek en önemli adaylardan biridir. Grafen'in (tek katmanlı grafit), Novoselov ve arkadaşları [1] tarafından ilk defa, mekanik yöntem kullanılarak üretilmesi akademik dünyada sıra dışı bir etki yaratmıştır. Bu çalışma sonucunda 2B sistemler için kuramsal olarak gösterilen birçok etki deneysel olarak da gerçeğe dönüşmüştür. Grafen'in hesapların aksine kararlı durumlarının hangi şartlar altında bulunabileceğinin gösterilmesinden sonra rapor edilen sıra dışı fiziksel bulgular bilim dünyasında ses getirmiş, araştırmalar ve teknolojik uygulamalar açısından yeni bir dönem başlamıştır [2]. Bu "özel" dönem, yayın sayısı bakımından her ne kadar grafen tarafından domine edilmiş olsa da grafen benzeri yeni 2B yapılar üzerine yürütülen araştırmaların hızla çoğaldığı, geleneksel malzemelere göre üstün cihaz performans özellikleri gösteren iki boyutlu sistemlerin keşfedildiği ve bu malzemelere has yeni egzotik özelliklerin bulunduğu, bilim tarihine geçen sıra dışı bir dönem olmuştur. Araştırmalar, gelecekte yarıiletken teknolojisini dönüştürebilecek bir hız ve güç ile devam etmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalar sonucunda, 2B malzeme ailesine geçiş metali kalkojenitleri, fosforen, 2B bor nitrür, 2B'lu oksitler, Perovskitler, Silicen, Germanen gibi sistemler dahil olmuştur [3]. Rapor edilen her yeni 2B malzeme çok büyük bir ilgi ile karşılanmış ve birçok araştırma grubunun odağı haline gelmiştir. Örneğin fosforen (tek katmanlı fosfor) Liu ve ark. tarafından 2014 yılında rapor edilmiş ve sadece bir yılda 450'ye yakın atıf almıştır [4]. 2011 yılında Alüminyum (Al) içeren MAX fazındaki Al elementleri hidroflorik asit yardımıyla aşındırılmış ve 2B MXene adı verilen yepyeni bir 2B malzeme

üretimiştir. MXene'ler kimyasal olarak dayanıklı, yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek mekanik dayanıklılık özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu özellikleri ile, pil teknolojisinde, süper iletken teknolojisinde, hidrojen depolama sistemlerinde ve daha birçok alanda kullanılma potansiyelleri vardır.

Bu tezi yapmaktaki amaç ve hedeflerimiz,

- 2B malzeme ailesine yakın zamanda katılan ve büyük ilgi çeken MXeneler'in, konu kapsam kısmında belirtilen, olası fazları için ($M_{n+1}X_n$; M: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; X: C, N; n:1) dinamik ve mekanik kararlılıklarının (crystal stability), yoğunluk fonksiyonel teorisi simülasyonları ile tespit edilmesi,
- bu olası fazların fonksiyonalize ($M_{n+1}X_nT_x$; M: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; X: C, N; T: O, F; n:1, x:2) dinamik ve mekanik kararlılıklarının yoğunluk fonksiyonel teorisi simülasyonları ile tespit edilmesi,
- incelenen fazların elektronik özelliklerinin hesaplanması,

olarak sıralanabilir.

1.1. Tez Organizasyonu

Tez içeriği şu sırayı takip etmektedir:

Bölüm 2'de MAX fazlarının tarihçesi, özellikleri ve bu fazlardan MXene fazlarının nasıl üretildiği hakkında bilgi verilecektir. MXene yapılarının teorik literatür taraması sunulacaktır.

Bölüm 3'te bu tez çalışmasında kullanılan hesaplama teknikleri hakkında bilgi verilecektir.

Bölüm 4'te hesaplama bulguları sunulacaktır.

Bölüm 5, tez çalışmasında elde edilmiş sonuçların özetlendiği bölümdür.

2. MAX FAZI VE MXENE YAPILARI

MAX fazı, hekzagonal katmanlı seramik bileşiklerinin en büyük ailelerinden biridir. $P6_3/mmc$ uzay grubuna sahiptir. MAX ismi, kimyasal yapısından (kimyasal formülünden) kaynaklanmaktadır. MAX fazı, M_nAX_{n+1} formülünde M: ilksel geçiş metalleri (Sc, Ti, V, Zr, Cr, Nb, Hf, Ta, Ti, Mo, etc.), A: A grubu elementleri (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Sn ve In), X: Karbon veya Azot olacak şekilde hekzagonal bir yapıya sahiptir [5-10]. Şekil 2.1’de MAX fazı yapılarını oluşturan elementler periyodik tabloda gösterilmiştir.

The periodic table shows the following elements highlighted for MAX phases:

- M (early transition metal):** Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta.
- A (group A element):** Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Sn, In, Pb, Bi, Po, At, Rn.
- X (C and/or N):** C, N.

Legend:

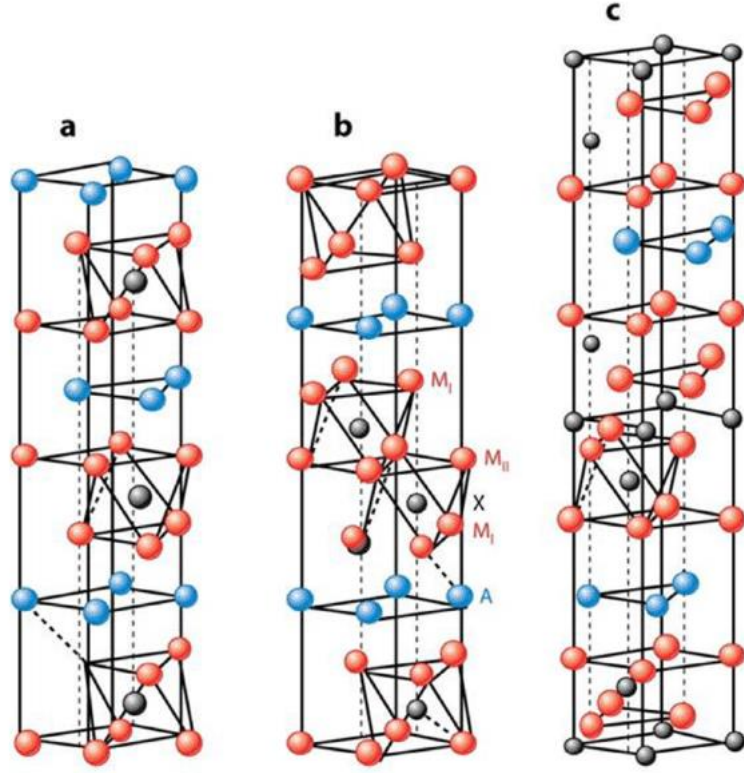
- M:** early transition metal (red)
- A:** group A element (blue)
- X:** C and/or N (black)

Şekil 2.1. MAX fazlarını oluşturan elementler

Bugüne kadar 60’tan fazla farklı MAX fazı bileşiği sentezlenmiştir [6, 7]. MAX fazı özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

- Yüksek ergime sıcaklığı
- Yüksek sıcaklıklarda kararlılık
- Yüksek sürünme ömrü
- Yüksek termal şok direnci
- Yüksek sertlik
- Yüksek kimyasal dayanıklılık
- Yüksek oksidasyon direnci
- Yüksek termal yorulma

Bu gibi üstün özelliklerinden dolayı, MAX fazları genellikle uzay ve havacılık, kesici takım ve ısı elemanları sektörlerinde aktif olarak çokça kullanılmaktadır [11]. Birçok farklı kristal yapısına sahip MAX fazı olmasına rağmen, genel olarak en çok karşılaşılan 3 temel MAX fazı vardır. Şekil 2.2’de bu fazların kristal yapıları gösterilmiştir. Bu üç temel MAX fazı arasındaki farkı, M ve X elementlerinin sayısı belirlemektedir. Şekil 2.2(a) M_2AX yapısını temsil etmekte ve yapıda bir tane A elementine karşılık 2 tane M ve bir tane X elementi bulunmaktadır. M_3AX_2 yapısı Şekil 2.2(b)’de gösterilmiştir. Bu yapıda bir A elementine karşılık 3 tane M ve 2 tane X elementi düşmektedir. Şekil 2.2(c) de M_4AX_3 yapısı gösterilmiştir ve bu yapıda bir tane A elementine karşılık 4 tane M ve 3 tane X elementi gelmektedir [12].



Şekil 2.2. Yaygın olarak görülen MAX fazlarının kristal yapıları **a)** M_2X , **b)** M_3X_2 ve **c)** M_4C_3 .

MAX fazları genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında farklı tozların birbirleriyle karıştırılıp sinterlenmesi sonucunda üretilmektedir.

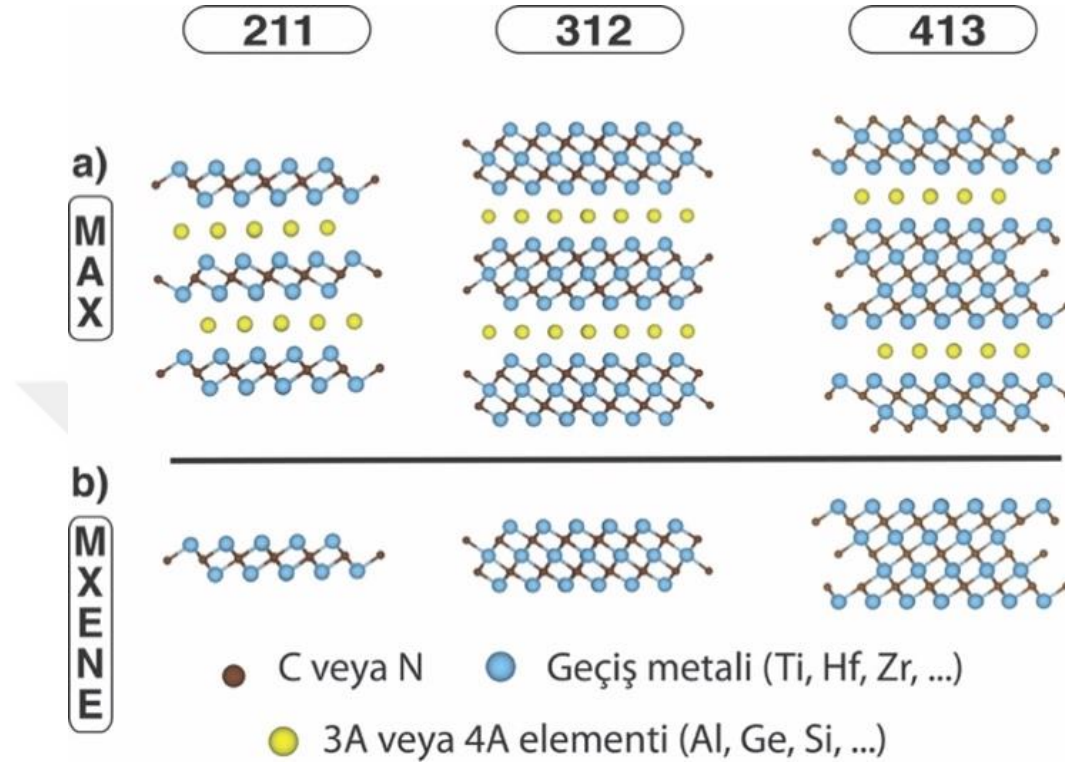
İlk prensipler hesaplamalarına dayanarak, 240'tan fazla M_2AX_2 fazının elastik özellikleri incelenmiştir [5]. Born kriterlerine göre, hekzagonal malzemeler için mekanik kararlılık şartları aşağıda belirtilmiştir;

- $C_{11} > |C_{12}|$,
- $C_{66} > 0$,
- $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$ [13].

İncelenen 240 tane malzemenin hemen hemen tamamı mekanik olarak kararlı çıkmıştır. Elektriksel iletkenliklerine bakıldığında, tüm MAX yapılarının metalik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

2011 yılında geçiş, metal karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürlerinden oluşan, MXene adı verilen yeni bir 2B malzeme ailesi keşfedilmiştir [14]. Bu malzeme ailesinin doğuşu $M_{n+1}AX_n$ genel formülü ile verilen MAX fazlarının HF çözeltisi içinde kimyasal

aşındırma yöntemi ile başlamış ve üretimleri kimyasal aşındırma yöntemi ile günümüze kadar devam etmiştir.



Şekil 2.3. MAX ve MXene sistemlerinin şematik gösterimi (a) Kimyasal aşındırmada öncül olarak kullanılan yığılmalı MAX fazlarının n=1, 2, 3 için şematik gösterimi (b) Kimyasal aşındırma sonrası elde edilen 2B MXene katmanlarının n=1, 2, 3 için şematik gösterimi.

Bilinen bütün MAX fazları P63/mmc kristal simetrisine sahip katmanlı altıgen hegzagonal kristallerdir (Şekil 2.3 (a)) [6]. Geçiş metal atomları sıkı paketlenmiş katmanlar oluştururken, karbon veya azot atomları metal atomlarının oluşturduğu oktahedral boşlukları doldurur. MAX fazında grup 3A ve 4A elementleri van der Waals köprüsü gibi davranarak $M_{n+1}X_n$ katmanlarını (MXene) bir arada tutmaktadır (Şekil 2.3 (a)). Bu yapıda M-X arasındaki bağ kovalent, iyonik veya metalik karakterli olabilmektedir. Buna karşın M-A arasındaki bağ metaliktir. Dolayısıyla grafen veya diğer iki boyutlu sistemlerde olduğu gibi katmanların mekanik kuvvet ile birbirinden ayrılması mümkün değildir. Bu dezavantaj Naguib ve ark. tarafından A elementinin HF yardımı ile $M_{n+1}X_n$ katmanları arasından alınması ile çözülmüştür. $M_{n+1}AX_n$ sisteminden (Şekil 2.3

(a) A katmanları HF ile uzaklaştırıldığında 2B'lu $M_{n+1}X_n$ katmanları yapraklar şeklinde çözelti içinde dağılmaktadır (Şekil 2.3 (b)) [14]. 2011' den günümüze kimyasal aşındırma ile üretilen MXeneleri sıralamak gerekirse:

- Ti_2C [15],
- V_2C [16],
- Nb_2C [16],
- Mo_2C [17],
- Ti_3C_2 [14],
- Zr_3C_2 [18],
- Nb_4C_3 [19],
- Ta_4C_3 [15],
- Ti_4N_3 [20],
- $TiNbC$ [15],
- $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$ [15],
- $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$ [15],
- Ti_3CN [15],
- Mo_2TiC_2 [21],
- Mo_2ScC_2 [22],
- Cr_2TiC_2 [17],
- $Mo_2Ti_2C_3$ [23],
- $(Nb_{0.8}Ti_{0.2})_4C_3$ [19],
- $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_4C_3$ [19].

Kimyasal aşındırma yönteminin bahsedilen dezavantajlarına rağmen, bu yöntem ile üretilen MXene'ler birçok alanda yüksek performans göstermektedir. Bu yöntem ile elde edilen MXene yaprakları (toz halinde) 1 GPa basınç altında soğuk preslenerek 300 μm kalınlığında elde edilen peletlerin dirençleri çok katmanlı grafen ile kıyaslanabilecek düzeydedir. Örneğin $Ti_3C_2T_x$ diskleri $22 \Omega \square^{-1}$, Ti_2CT_x diskleri $339 \Omega \square^{-1}$ dirence sahiptir [15]. Direnç değerlerinin MXene'lerin n değerine ve yüzey kimyasına bağlı olduğu gösterilmiştir. Kimyasal aşındırma yönteminin doğası gereği 2B MXene kristallerinin fiziksel özelliklerini ölçmek için peletlerin basılması gerekmekte ve tek bir MXene yaprağının fiziksel özellikleri ölçülememektedir. Dolayısıyla CVD (Kimyasal Buhar

Biriktirme) büyütme tekniği ile üretilmiş geniş alanlı ve yüksek kalitede 2B'lu MXenelerin fiziksel özelliklerinin de incelenmesi sıra dışı bulguların ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bunun yanında, metalik MXene film ve yapraklarının, yine 2B MoS₂ gibi malzemeler için ideal kontak malzemesi olabileceği gösterilmiştir. Yarıiletken MXene yapıları için ise çok yüksek Seebeck katsayısı rapor edilmiştir. Örneğin Ti₂CO₂ ve Sc₂C(OH)₂ MXene fazlarının 100 K'de 1000 μ VK⁻¹ Seebeck katsayısına sahip olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer 90 K'de ölçülmüş ve "dev" Seebeck katsayısı olarak rapor edilen 850 μ VK⁻¹ değere sahip SrTiO₃'den büyük olması nedeniyle dikkat çekicidir [16]. Dolayısıyla MXene yapılarının termoelektrik uygulamalar için aday malzemeler olduğu söylenebilir. Ayrıca, ilk prensipler hesaplamalarına göre, M-C ve/veya M-O bağlarının çok güçlü olmasından dolayı MXene yapıları grafen benzeri büyük elastik sabitlere (500 GPa'dan fazla) sahiptir [24]. Ayrıca, MXeneler manyetik geçiş metallerinden üretildiğinde net manyetik momente sahip olacağından spintronik uygulamalar için de önerilmektedir. Buna ek olarak, MXene'lerin elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için gelecek vadeden performansları farklı araştırma grupları tarafından rapor edilmiştir. Özellikle yakıt hücreleri, Lityum iyon piller ve süperkapasitör uygulamalarında gösterdikleri yüksek verimlilik günümüz lityum iyon pil teknolojisini dönüştürebilir. Günümüz teknolojisinde kullanılan karbon tabanlı elektrotların hacimsel kapasitansları 300 F/m³ olmasına rağmen, MXene yapılarının hacimsel kapasitansları deneysel olarak 900 F/m³'ün üzerinde ölçülmüştür [25]. MXenelerin kullanım alanı olarak enerji depolama en öne çıkan uygulamalardan biridir. İlgili piyasanın değeri ise her yıl artmakla birlikte 2020 yılında yaklaşık olarak 50 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir. Bu bakımdan MXene alanındaki araştırmalarda ülkemiz söz sahibi olması, konu üzerinde tez yazılması son derece önemlidir.

3. YÖNTEMLER

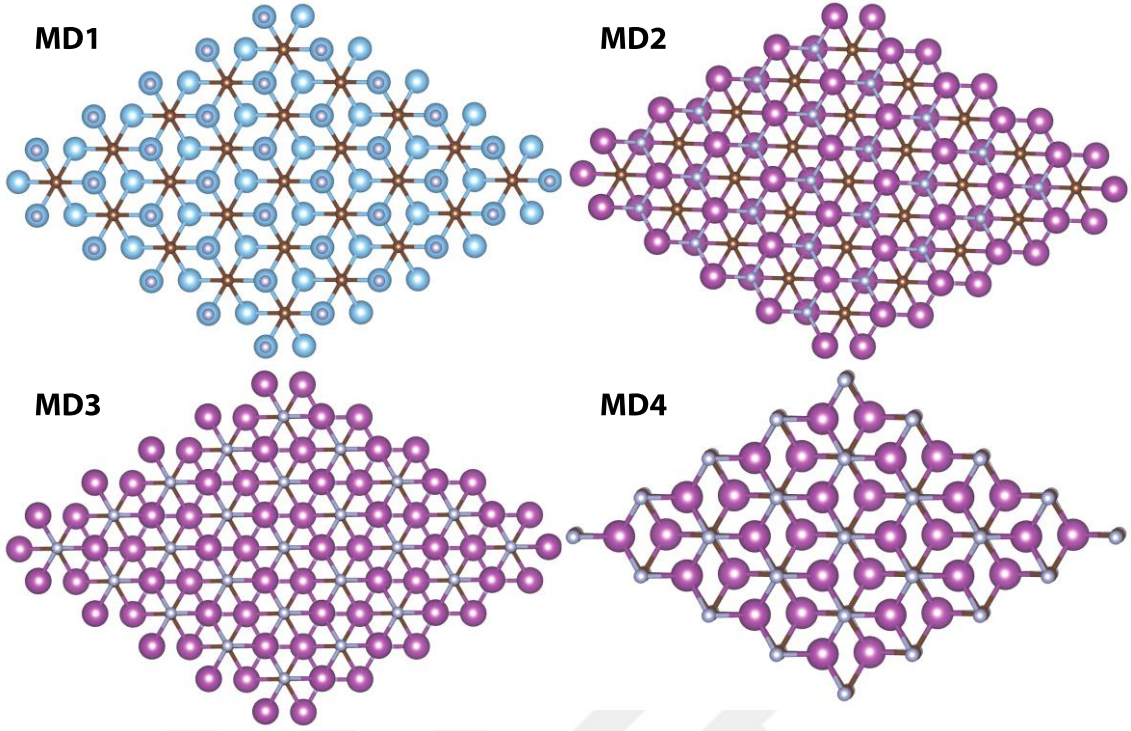
Gerçekleştirilen kuramsal hesaplama çalışmaları kapsamında, belirtilen olası fazlar için (M_{n+1}X_nT_x; M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; X: C, N; T: O, F; n:1; x:0,2) yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) [26, 27] tabanlı, VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[28-30] düzlem dalga paketi kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Değiş-tokuş korelasyon etkileşimi Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formülasyonu ile genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) kullanılarak oluşturulmuştur [31].

Bahsi geçen sistemlerin detaylı kristal yapıları Şekil 2.3'te (MAX Fazları ve MXene Yapıları) verilmiştir. 20 farklı saf MXene sisteminin ve bu sistemlerin dört farklı kristal fazda Oksijen ve Florür ile fonksiyonize olmuş (Toplam 160) sistemlerinin kristal denge durumları saptandı. Kristal denge durumları saptanırken kesme enerjisi 500 eV olarak alınmıştır. Brillouin bölgesi integrasyonu için Γ -merkezli 24x24x1 Monkhorst-Pack tipi örgü ağı kullanılmıştır. Elektronik ve iyonik durulma değerleri ise sırasıyla 10^{-7} eV ve 10^{-2} eV/Å olarak belirlenmiştir. Periyodik katmanlar arası etkileşimleri en aza indirmek için z-ekseni boyunca katmanlar arasında en az 15 Å mesafe bırakılmıştır.

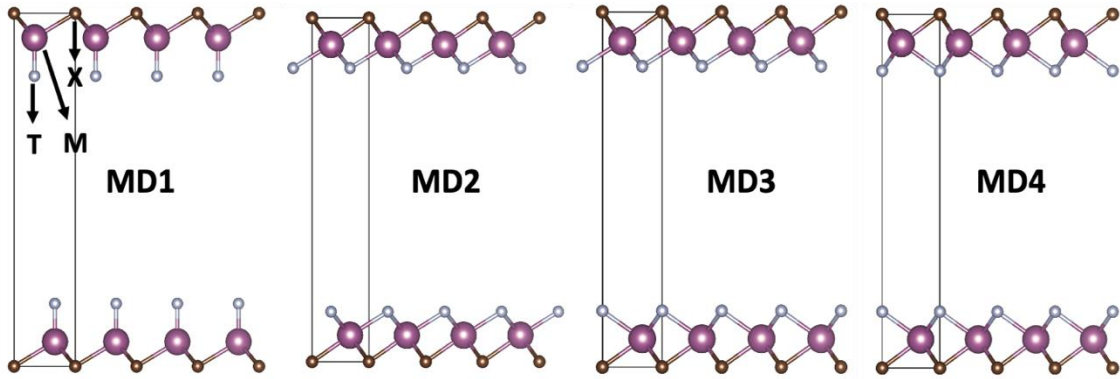
Sonrasında her sistemin örgüsel titreşim frekans dağılımları (fonon dağılımı, phonon dispersion) ters örgü vektörüne bağlı olarak hesaplandı. Burada Γ -merkezli 6x6x1 (4x4x1 süperörgü) Monkhorst-Pack tipi örgü ağı kullanılmıştır. YFT özellikle fonon hesaplamaları sırasında PHONOPY kodu ile birlikte kullanılmıştır. YFT metodu ile elde edilen atomlar arası etkileşim katsayısı (Force Constant) matrisi, PHONOPY [32] kodu ile dinamik matrise dönüştürülmüş ve sonrasında bu dinamik matris çözülerek fonon dağılımları elde edilmiştir.

Fonon hesaplarının ardından sistemlerin elastik sabitleri hesaplandı. Elastik sabit hesaplamalarında, kesme enerjisi 600 eV olarak alınmıştır. Örgü ağı olarak Γ -merkezli 30x30x1 kullanılmıştır.

Son olarak da tüm sistemlerin, elektronik özellikleri spin polarize olmayan durum için hesaplandı. Şekil 3.1 ve 3.2'de MXene yapıları için belirlenen fonksiyonize modelleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. MXene fonksiyonelize modelleri (MD) üstten görünüş



Şekil 3.2. MXene fonksiyonelize modelleri (MD) yandan görünüş

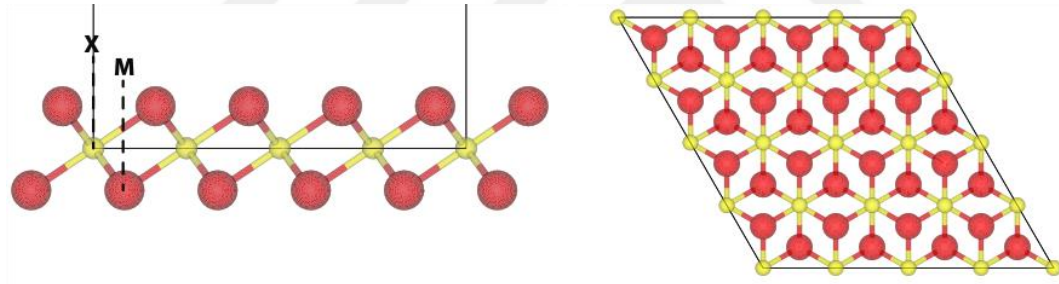
4. BULGULAR

Bu bölümde, yapılan hesaplamalardan elde edilen bulgular yorumlarıyla birlikte paylaşılacaktır.

1. Mekanik hesaplama bulguları
2. Dinamik hesaplama bulguları
3. Elektronik hesaplama bulguları

4.1 Mekanik Hesaplama Bulguları

M_2X sistemlerinin kristal yapıları hekzagonaldır. Şekil 4.1’de 2B M_2X yapısının üstten ve yandan görünüşleri gösterilmiştir. A grubu elementleri yığın MAX yapısından çıkartılarak, üçlü olarak M-X-M şeklinde dizilmiş M_2X yapısı meydana gelmiştir. 2B M_2X sistemlerinde, 3 boyutlu (3B) MAX sistemlerine göre daha fazla elektron yoğunluğu olduğundan, mekanik özellikleri 2B M_2X yapıları 3B yapılarından farklılık gösterir.



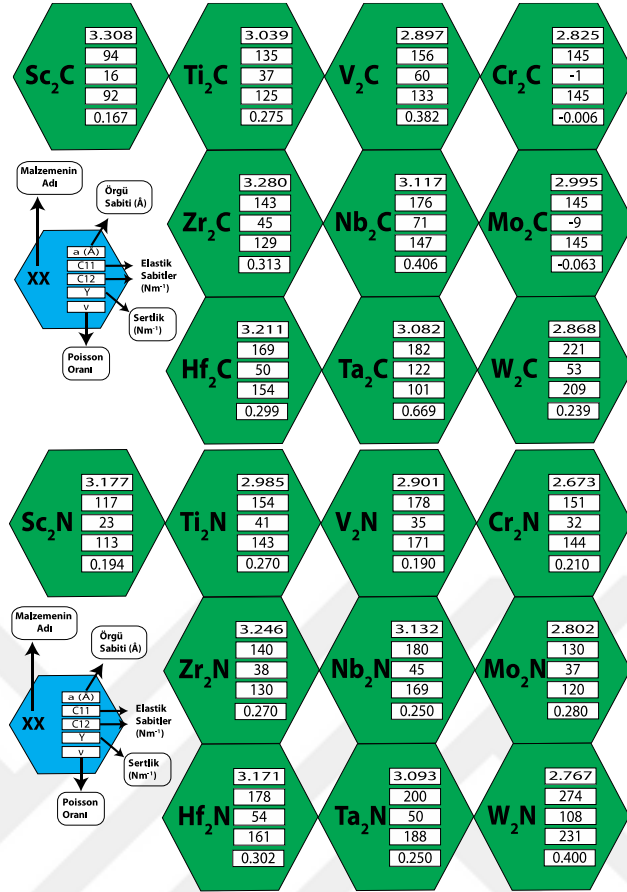
Şekil 4.1. Tek katmanlı MXene yapılarının kristal yapısı (M_2X , M: Sc, Ti, Zr, Hf, Mo; X:C or N).

Tek katman kalınlığındaki yapıların (M_2X , M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X: C veya N) mekanik özellikleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu şekildeki malzemeler, yorumlama kolaylığı açısından periyodik tabloya göre dizilmişlerdir. İlk bakışta, Şekil 4.2’de M_2C sistemleri için, soldan sağa doğru gidildikçe, geçiş metallerinin kütleleri arttığından dolayı kristal örgü sabitleri küçülmektedir. Benzer değişim Şekil 4.2’de M_2N sistemlerinde görülmektedir. Diğer taraftan, genel olarak Şekil 4.2’deki M_2C sistemlerinin elastik sabiti, sertlik ve Poisson oranı aynı yönde (soldan sağa doğru) grup 6B elementlerinden oluşan Cr_2C , Mo_2C ve W_2C haricinde artmaktadır. Bu değişim Şekil 4.2’deki M_2N sistemlerinde de görülmektedir. Mekanik kararlılık, 2B malzemelerde Born kriterlerine göre değerlendirilir. Buna göre, 2B hekzagonal yapıdaki bir malzemenin mekanik olarak kararlı olabilmesi için şu şartları sağlaması gerekmektedir;

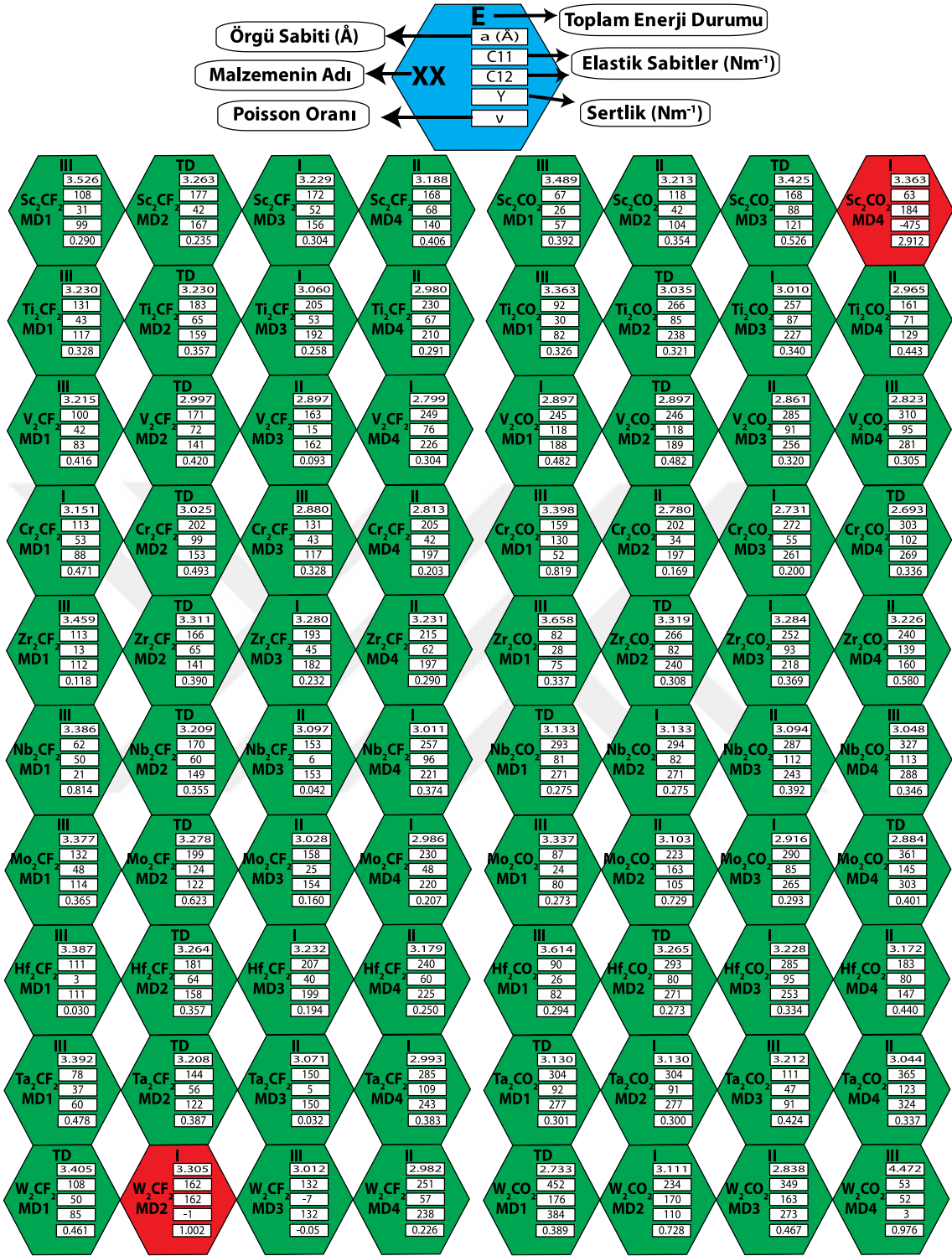
- $C_{11} > 0$,
- $C_{44} > 0$ ($2 * C_{44} = C_{11} - C_{12}$),
- $C_{11} > |C_{12}|$ [13, 33].

Bu şartlara göre tüm sistemler mekanik olarak kararlıdır.

Tek katman kalınlığındaki Cr_2C ve Mo_2C yapıları negatif Poisson oranına sahiptir ki, bu da Cr_2C ve Mo_2C malzemelerinin auxetic malzeme olduğunu göstermektedir. Normal malzemeler gerildiğinde gerilme kuvvetine dik olan doğrultuda incelirler. Ancak auxetic malzemelerde bu durum tam tersi şekilde meydana gelir. Auxetic malzemeler gerildiklerinde, gerilme yönüne dik yönde kalınlaşma eğilimi göstermektedirler. Auxetic malzemeler nadir görülen bir malzeme çeşididir. 2B malzeme dünyasında görülmesi bu nedenle oldukça önemlidir. M_2X yapılarının sertlikleri kıyaslandığında en sert malzeme W_2N yapısıdır. M_2X malzemelerinin sertlik değerleri, tek katmanlı TMDC ailesinden [34] büyükken, grafen (341 Nm^{-1}) ve tek katmanlı h-BN'den (275.9 Nm^{-1}) [35] daha küçüktür.



Şekil 4.2. Tek katmanlı M_2X (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; X : C, N) yapılarının mekanik hesaplama bulguları



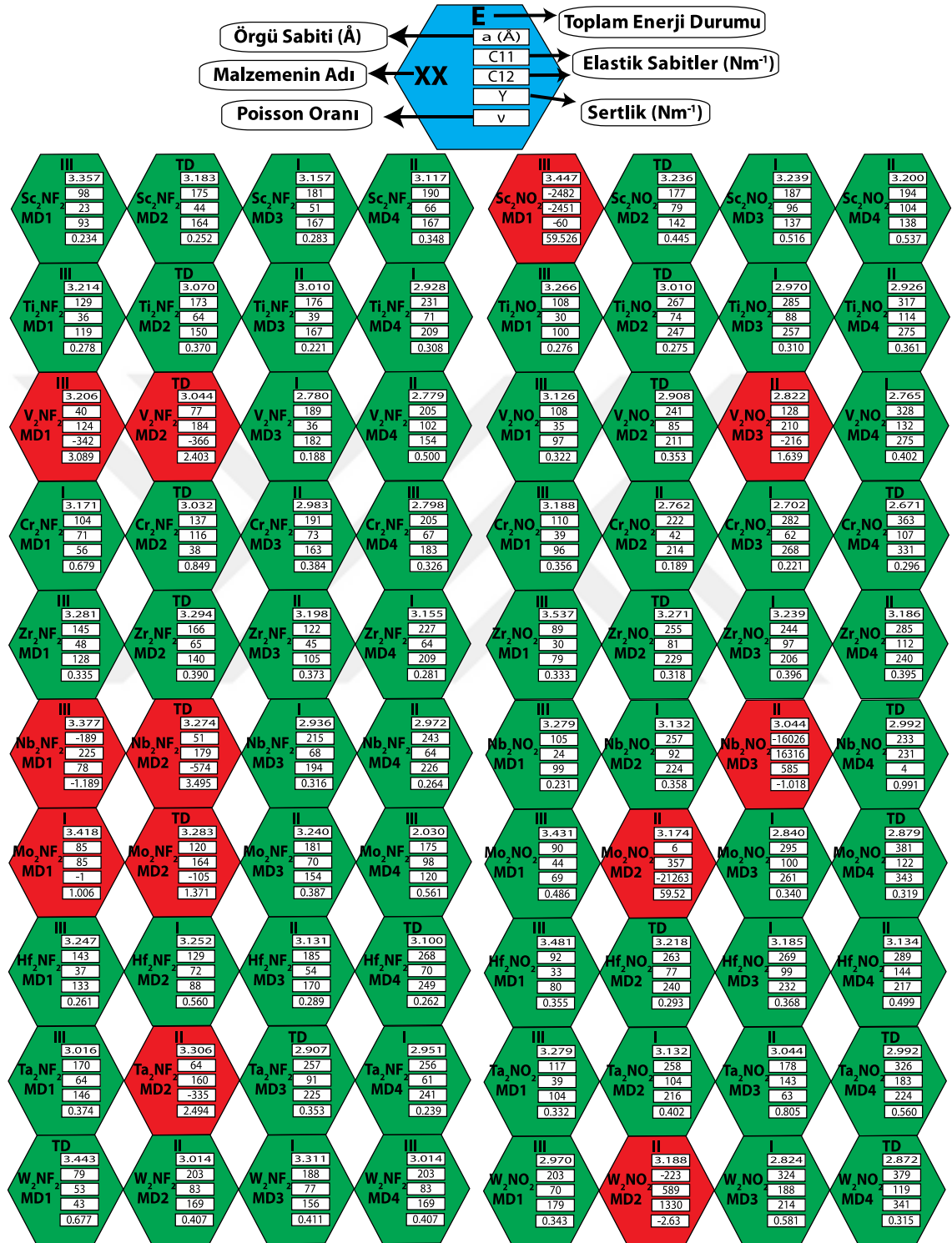
Şekil 4.3. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CT_2 (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; T : F ve O) yapılarının mekanik hesaplama bulguları ve toplam enerji durumları (sırasıyla en kararlı durumlar TD (Taban Durumu), I, II, II)

Şekil 4.3'te M_2CT_2 (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X: F ve O) sistemlerinin mekanik özellikleri ve toplam enerji durumları sunulmuştur. Bu sonuçlara göre W_2CF_2 -MD2 ve Sc_2CO_2 -MD4 dışındaki tüm sistemler mekanik olarak karardır. Tüm sistemler için geçerli olmamakla birlikte genel olarak, oksijen ile fonksiyonize olmuş olan M_2X sistemleri, flor ile fonksiyonize olmuş sistemlere göre daha küçük örgü sabitlerine sahipken, daha büyük elastik sabitlerine sahiptir. Bunun sebebi, metal atomlarının oksijen ile daha güçlü bağ yapmasıdır. M_2CF_2 sistemlerinde Sc_2CF_2 yapısı dışındaki tüm sistemlerde, en yüksek mekanik özellikler MD4 yapılarında elde edilmiştir. Benzer davranış M_2CO_2 sistemlerinde görülmektedir.

Toplam enerji durumları, MXene modellerinin toplam enerjilerinin kararlı durumdan kararsız duruma göre sıralamasını göstermektedir. Yani, toplam enerji durumlarına göre, en kararlı model TD (taban durumu) ile gösterilmiştir. TD sonrasında kararlılık durumu sırasıyla I, II ve III olacak şekilde azalmaktadır. Buradaki sonuçlar değerlendirildiğinde Flor ile fonksiyonize olmuş M_2C sistemlerinde, W_2CF_2 yapısı dışında tüm sistemlerde, en iyi mekanik özellik değerleri MD4 yapısında elde edilmesine rağmen MD2 yapısı en kararlı yapıdır. Ayrıca, bu sistemlerde Cr_2CF_2 ve W_2CF_2 yapıları dışındaki tüm yapılar için toplam enerji durumuna göre en kararsız yapı MD1 olarak göze çarpmaktadır. Benzer durumlar, Oksijen ile fonksiyonize olmuş M_2C sistemlerinde görülmektedir. Bu sistemlerdeki taban enerji durumlarında sistematik bir dağılım yoktur.

M_2NT_2 (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X: F ve O) sistemlerinin mekanik özellikleri ve toplam enerji durumları Şekil 4.4'te sunulmuştur. Flor ile fonksiyonize olmuş sistemlerde, Mo_2NF_2 ve V_2NF_2 sistemleri dışındaki tüm sistemlerde en iyi mekanik özellikler, M_2CF_2 sistemlerinde de olduğu gibi MD4 yapısında görülmektedir. M_2CT_2 sistemlerinde de görülen, Oksijen ile fonksiyonize sistemlerin, Flor ile fonksiyonize sistemlere göre daha küçük örgü sabitine ve daha büyük elastik sabitine sahip olma davranışı tüm sistemler için geçerli olmamakla birlikte M_2NT_2 sistemlerinde de görülmektedir. Hf_2NF_2 , Ta_2NF_2 ve W_2NF_2 sistemleri dışındaki Flor ile fonksiyonize olmuş M_2N sistemlerinde de M_2CF_2 sistemlerindeki davranış görülmektedir. Yani, bu sistemler için, en yüksek mekanik özellikler MD4 yapısında görülmesine rağmen en kararlı toplam enerji durumu MD2'de gözlenmiştir.

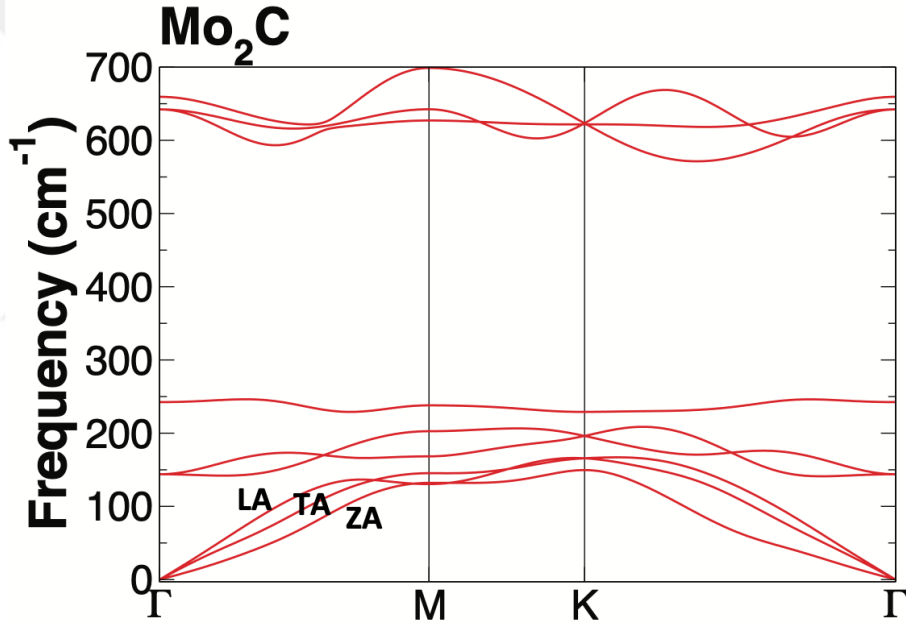
Tüm sistemler içerisinde; en yüksek mekanik özellikler, W_2CO_2 -MD1 yapısında görülürken, sadece W_2CF_2 -MD3 yapısında negatif Poisson oranı görülmüştür.



Şekil 4.4. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NT_2 (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X : F ve O) yapılarının mekanik hesaplama bulguları toplam enerji durumları (sırasıyla en kararlı durumlar TD (Taban Durumu), I, II, II)

4.2 Dinamik Hesaplama Bulguları

Bu tez kapsamında 20 farklı M_2X (M: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W, X: C ve N) sisteminin ve bunların 160 farklı fonksiyonize (M_2XT_2 , T: O ve F) sistemlerinin dinamik hesaplamaları yapılmıştır. Brillouin bölgesinde hesaplanan fononların durumu malzemelerin dinamik kararlılıkları ile ilgili bilgi vermektedir. Buna göre, Brillouin bölgesindeki fonon modlarının frekansları pozitif ise malzeme dinamik olarak kararlıdır, negatifse kararsızdır.

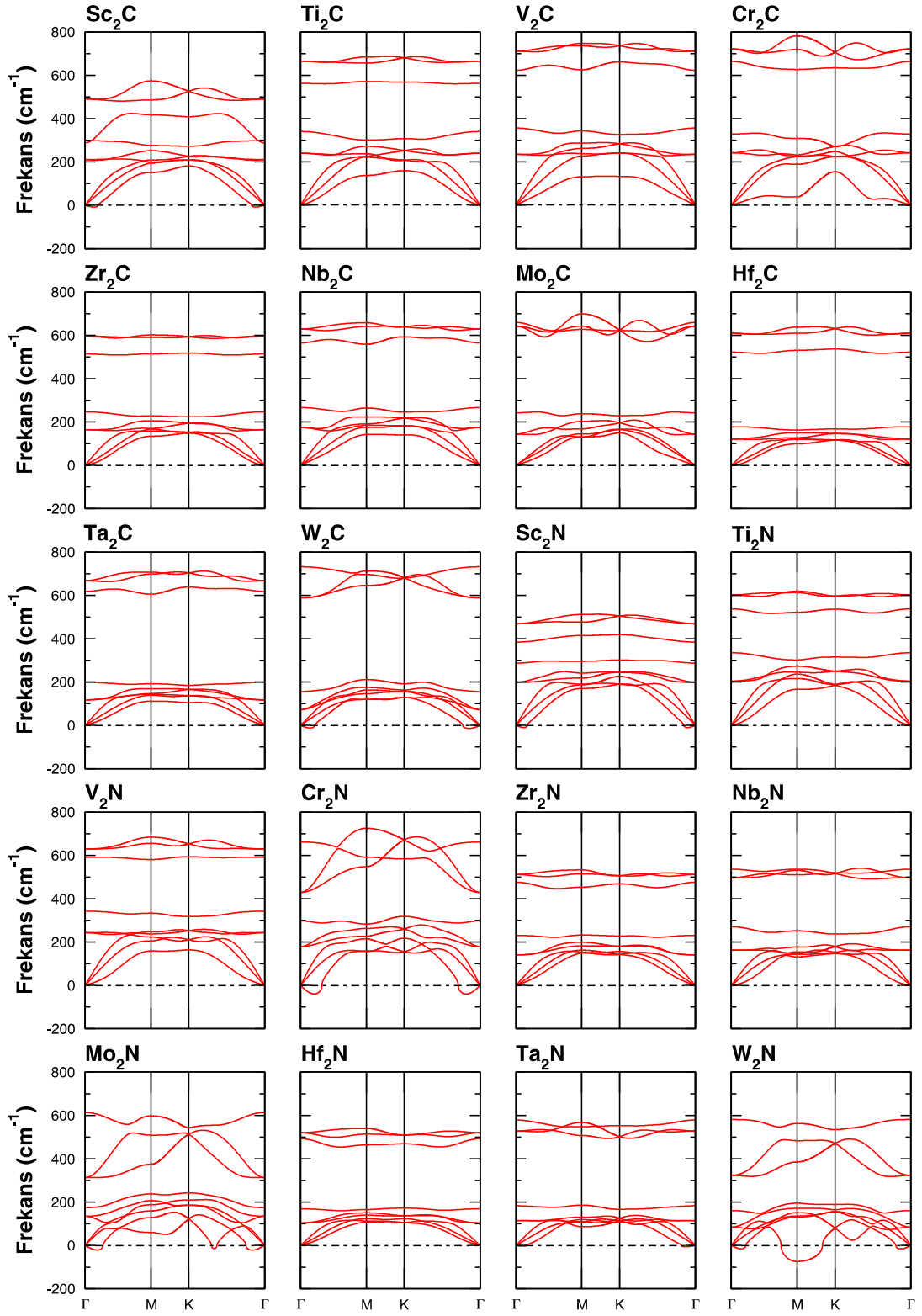


Şekil 4.5. Mo_2C için gama noktasındaki optik ve akustik titreşim modları

Fonksiyonize olmamış tüm M_2X sistemlerinin dinamik hesaplama sonuçları fonon grafikleri olarak Şekil 4.6'da sunulmuştur. Cr_2N , W_2N ve Mo_2N sistemleri dışındaki tüm sistemlere dinamik olarak kararlı sistemler denilebilir. Sc_2C ve W_2C sistemleri gama noktalarında negatif fonon frekanslarına sahip olsalar da bu frekansların hesaplama hatasından kaynaklanmakta olduğu ve düzeltilebileceği düşünülmektedir. M_2X sistemleri için 6 tanesi optik, 3 tanesi de akustik olmak üzere 9 tane titreşim modu vardır. Gama noktasında düzlem içi enine akustik modlar (TA) ve boyuna akustik modlar

(LA) lineer dağılım göstermektedir. Ancak düzlem dışı akustik modlar (ZA) gama noktasında kuadratik (parabolik) dağılım göstermektedir. Bu dağılım 2 boyutlu malzemelerde yaygın olarak görülmektedir [32-35]. LA, TA ve ZA modları Şekil 4.5'te gösterilmiştir.





Şekil 4.6. M_2X (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X : C veya O) sistemlerinin dinamik hesaplama bulguları

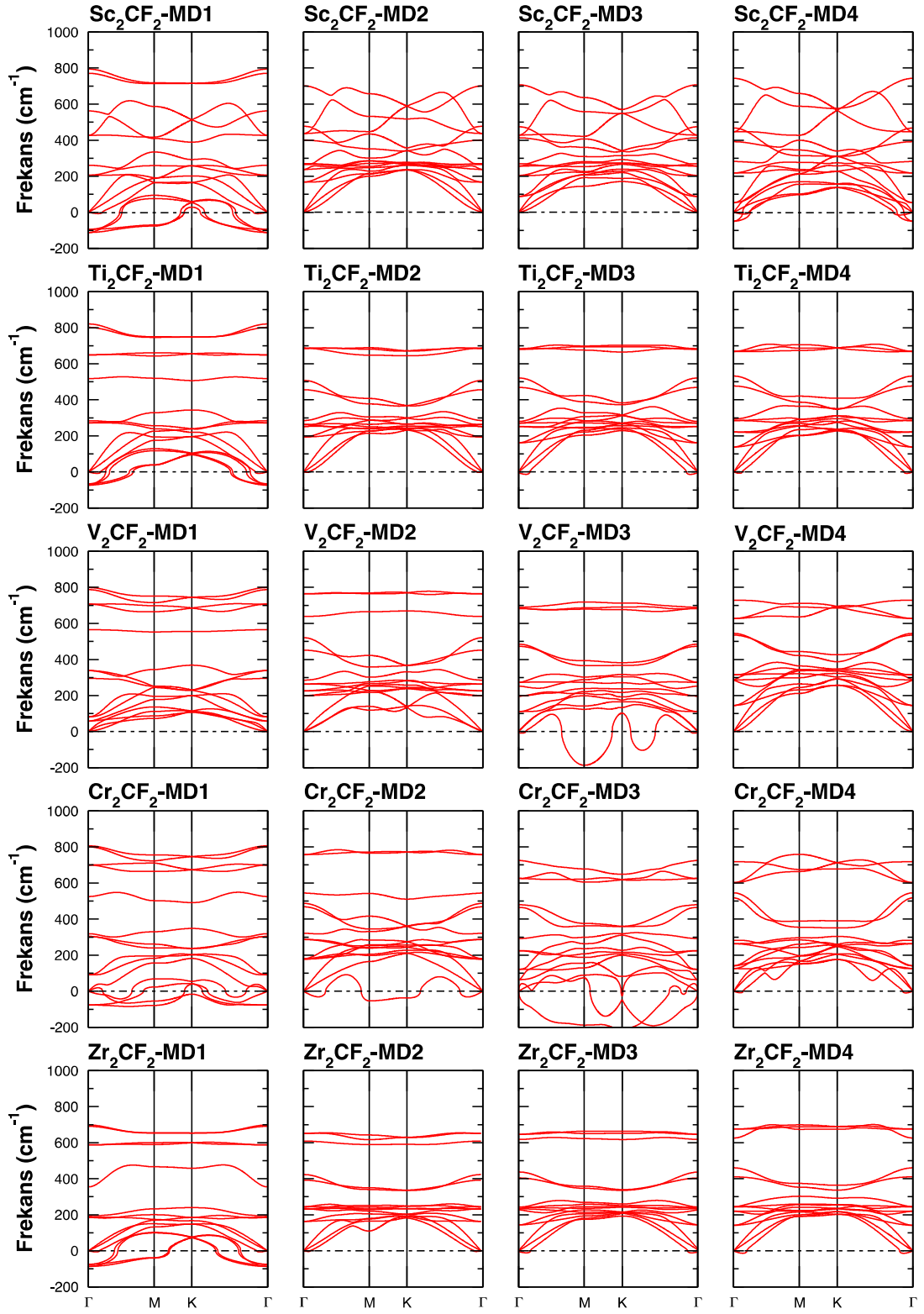
Fonon grafiklerinde görülen genel bir özellik, tüm optik ve akustik modların frekanslarının 800 cm^{-1} 'den küçük olmasıdır. Özellikle maksimum optik frekanslar 500 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} arasında değişmektedir. Genel olarak, optik modların 3 tanesi diğer modlardan ayrılarak iki ayrı bant şeklini oluşturmuştur.

Debye sıcaklığı, özgül ısı ve erime sıcaklığı gibi birçok fiziksel özellik ile yakından ilişkili bir parametre olarak bilinmektedir. Fonon spektrumlarındaki maksimum frekanslar kullanarak Debye sıcaklığı şu bağıntı kullanılarak hesaplanabilir; $\Theta_D = h\nu_m/k_B$, Θ_D : Debye sıcaklığı, h : Planck sabiti, ν_m : fonon spektrumundaki en yüksek frekans ve k_B : Boltzman sabiti.

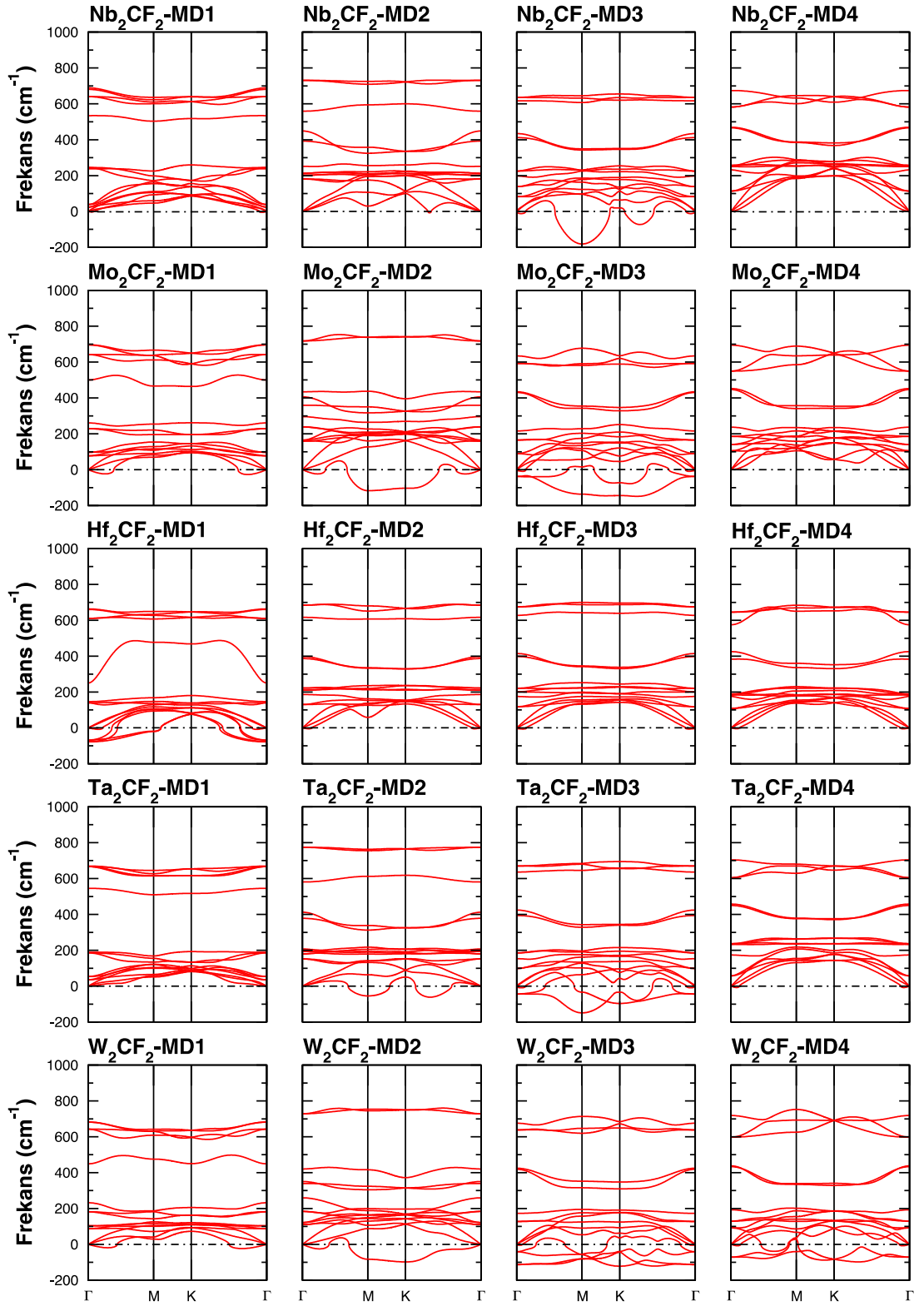
Fonon grafiklerindeki maksimum frekanslar dar bir aralıkta (500 cm^{-1} - 800 cm^{-1} arası) olduğu için, M_2X sistemleri arasında bir karşılaştırma yapmak doğru sonuçlar vermeyebilir. Ancak grafen benzeri malzemelerle kıyaslama yapılabilir. Grafenin maksimum optik frekansı yaklaşık 1500 cm^{-1} 'dir. Bu durumda grafenin Debye sıcaklığı M_2X sistemlerinin 2-3 kat daha büyüktür. Tohei ve arkadaşları Debye sıcaklığının sistemin Debye sertliğini tanımladığını belirtmiştir [36]. Buna dayanarak, M_2X sistemlerinin Debye sertliğinin grafenden çok daha az olduğu söylenebilir.

Şekil 4.7 ve 4.8'de Flor ile fonksiyonize olmuş M_2CF_2 yapılarının fonon grafikleri sunulmuştur. M_2XT_2 sistemleri yapılarında buldukları 5 atomdan dolayı, 3'ü akustik ve 12'si optik olmak üzere toplam 15 titreşim moduna sahiptir.

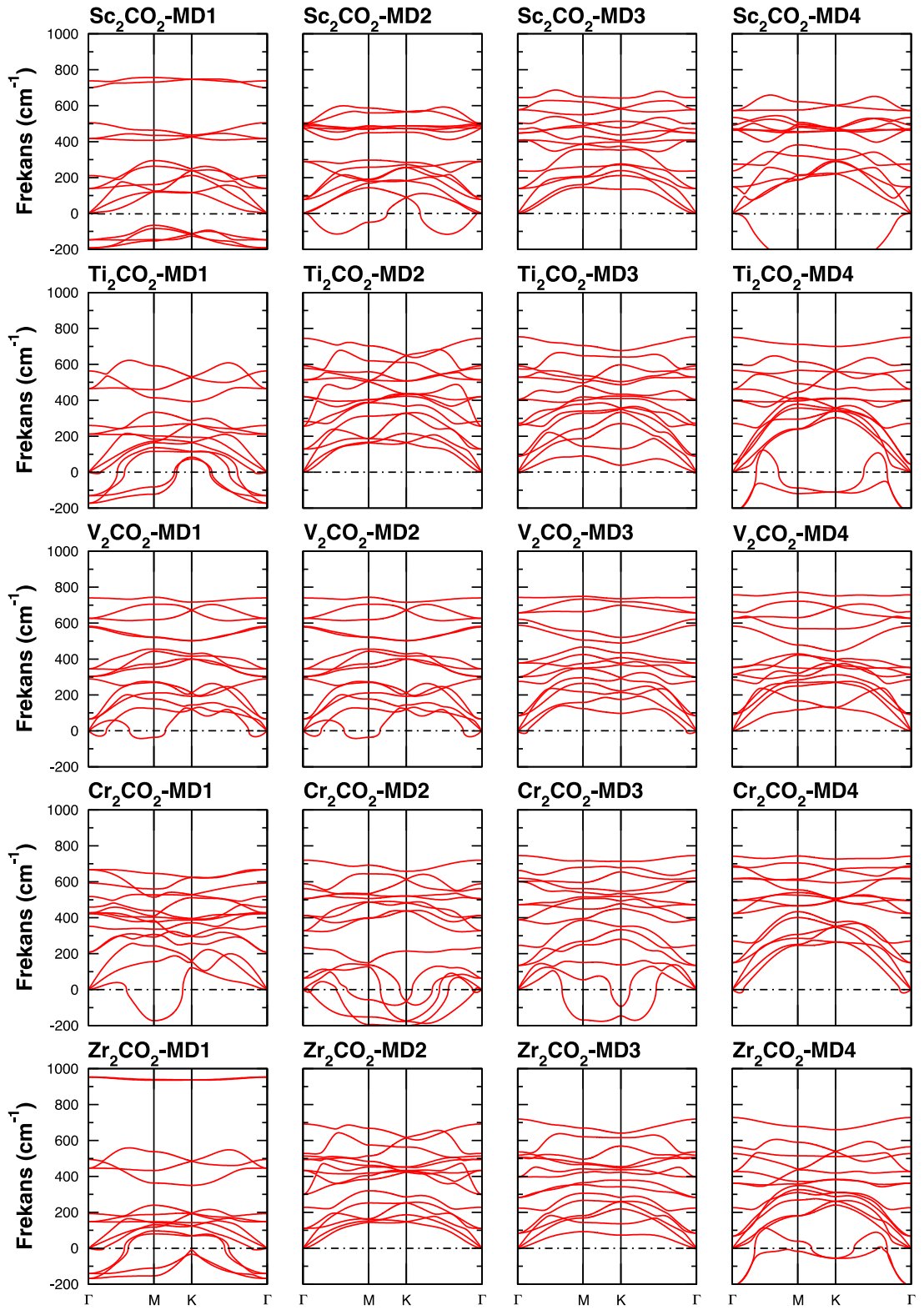
M_2X sistemlerinde gözlenen, gama noktasındaki TA ve LA modlarının lineer dağılım göstermesi ayrıca ZA modunun da kuadratik (parabolik) dağılım göstermesi davranışı M_2XT_2 yapılarında da görülmektedir. Yine M_2X sistemlerinde gözlenen, optik modların bant şeklinde ayrışması, genel olarak M_2XT_2 yapılarında da görülmektedir. Sc_2CF_2 , Ti_2CF_2 , Zr_2CF_2 ve Hf_2CF_2 sistemleri için MD2, MD3 ve MD4 yapıları kararlıdır. V_2CF_2 sistemi için MD1, MD2 ve MD4 yapıları kararlıdır. Mo_2CF_2 , Nb_2CF_2 ve Ta_2CF_2 sistemleri için MD1 ve MD4 yapıları kararlıdır. Cr_2CF_2 sistemi için sadece MD4 yapısı kararlı iken, W_2CF_2 sistemi tüm model yapılarında dinamik olarak kararsız görülmektedir.



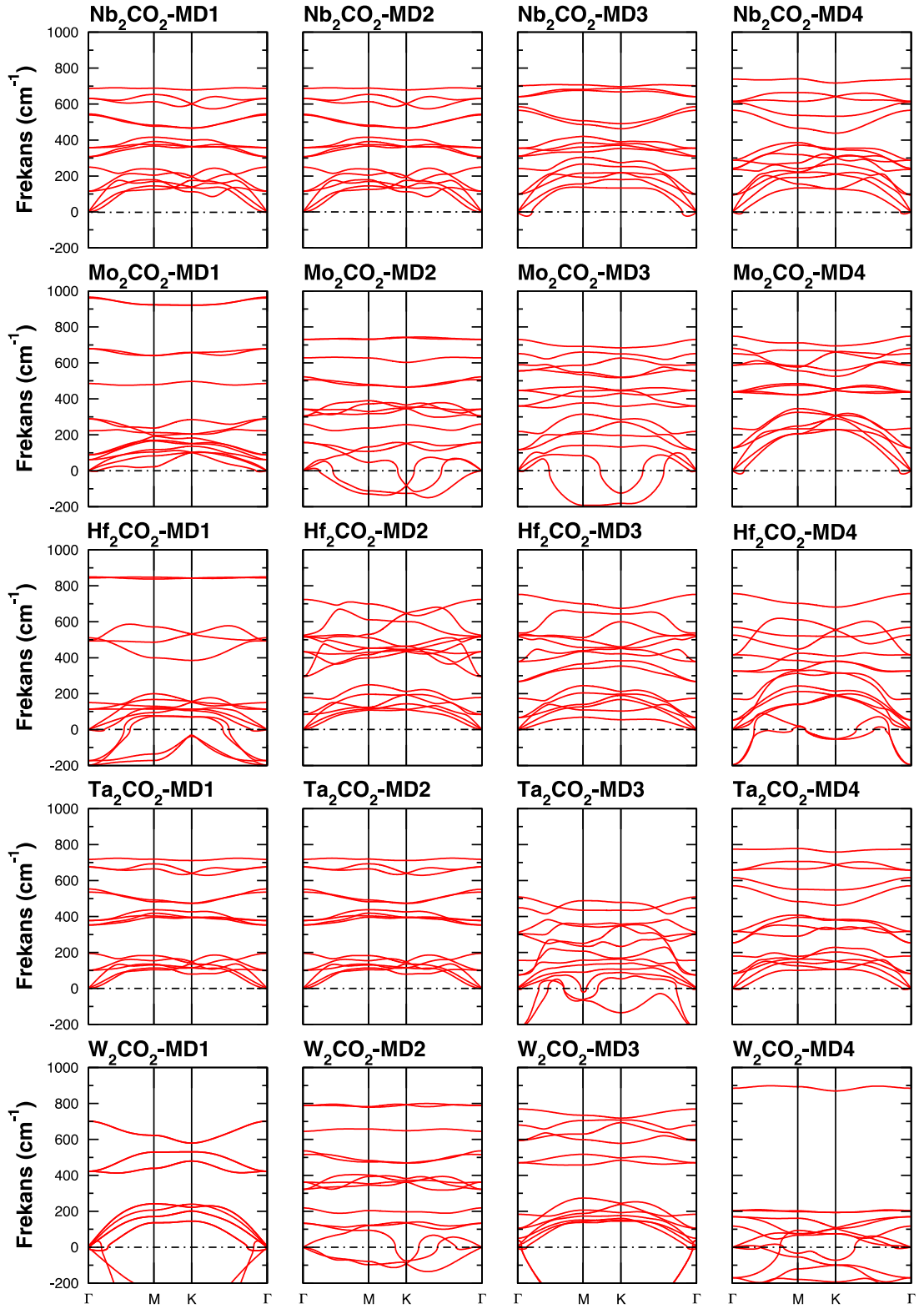
Şekil 4.7. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.8. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.9. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.10. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları

Oksijen ile fonksiyonize olmuş M_2CO_2 yapılarının fonon grafikleri Şekil 4.9 ve 4.10'da sunulmuştur. Nb_2CO_2 ve Ta_2CO_2 sistemleri için MD1, MD2 ve MD4 yapıları kararlıdır. Ti_2CF_2 , Zr_2CF_2 ve Hf_2CF_2 sistemleri için MD2 ve MD3 yapıları kararlıdır. Mo_2CO_2 sistemi için MD1 ve MD4, V_2CO_2 sistemi için MD3 ve MD4 yapıları kararlıdır. Sc_2CO_2 sistemi için sadece MD3 yapısı, Cr_2CO_2 sistemi için sadece MD4 yapısı kararlı iken, W_2CO_2 sistemi tüm model yapılarında dinamik olarak kararsız görülmektedir.

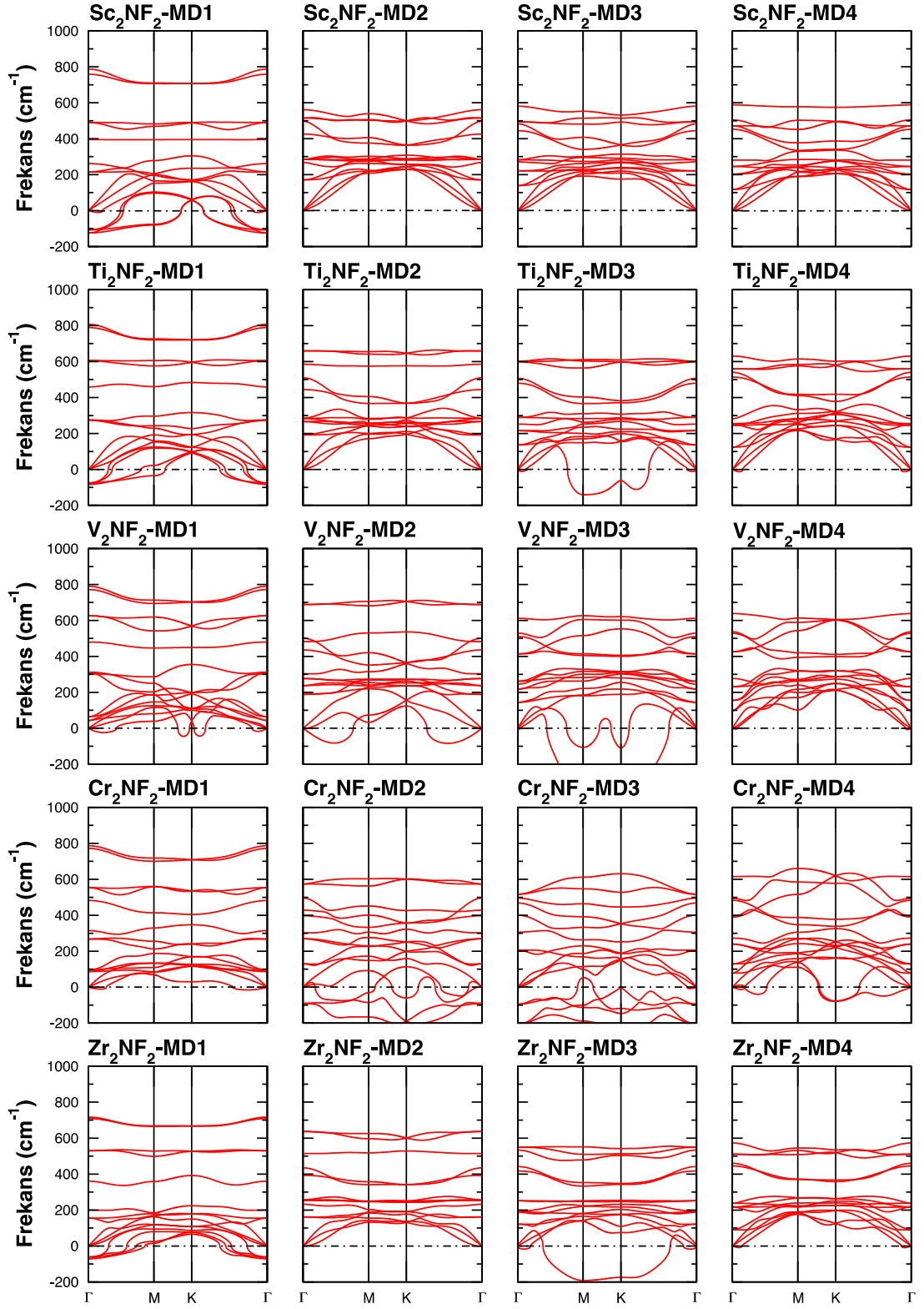
Oksijen ve Flor ile fonksiyonize olan tüm M_2C sistemleri bir arada değerlendirildiğinde en kararsız yapı MD1 iken, en kararlı yapılar MD2 ve MD4 olarak öne çıkmaktadır. Tüm yapılarda W içeren sistemlerin kararsız olduğu görülmektedir. Tüm fonon grafikleri için geçerli olmamakla beraber, genel olarak optik fononların birbirinden net olarak ayrılarak bant şeklini oluşturduğu görülmektedir.

Şekil 4.11 ve 4.12'de Flor ile fonksiyonize olmuş M_2NF_2 yapılarının fonon grafikleri sunulmuştur. Sc_2NF_2 sistemi için MD2, MD3 ve MD4 yapıları kararlıdır. Ti_2NF_2 , Zr_2NF_2 ve Hf_2NF_2 sistemleri için MD2 ve MD4 yapıları kararlıdır. Ta_2NF_2 sistemi için MD3 ve MD4 yapıları kararlıdır. V_2CF_2 ve Nb_2CF_2 sistemleri için MD4 yapısı kararlıdır. Cr_2NF_2 sistemi için MD1 yapısı kararlı iken, Mo_2NF_2 ve W_2NF_2 sistemleri tüm model yapılarında dinamik olarak kararsız görülmektedir.

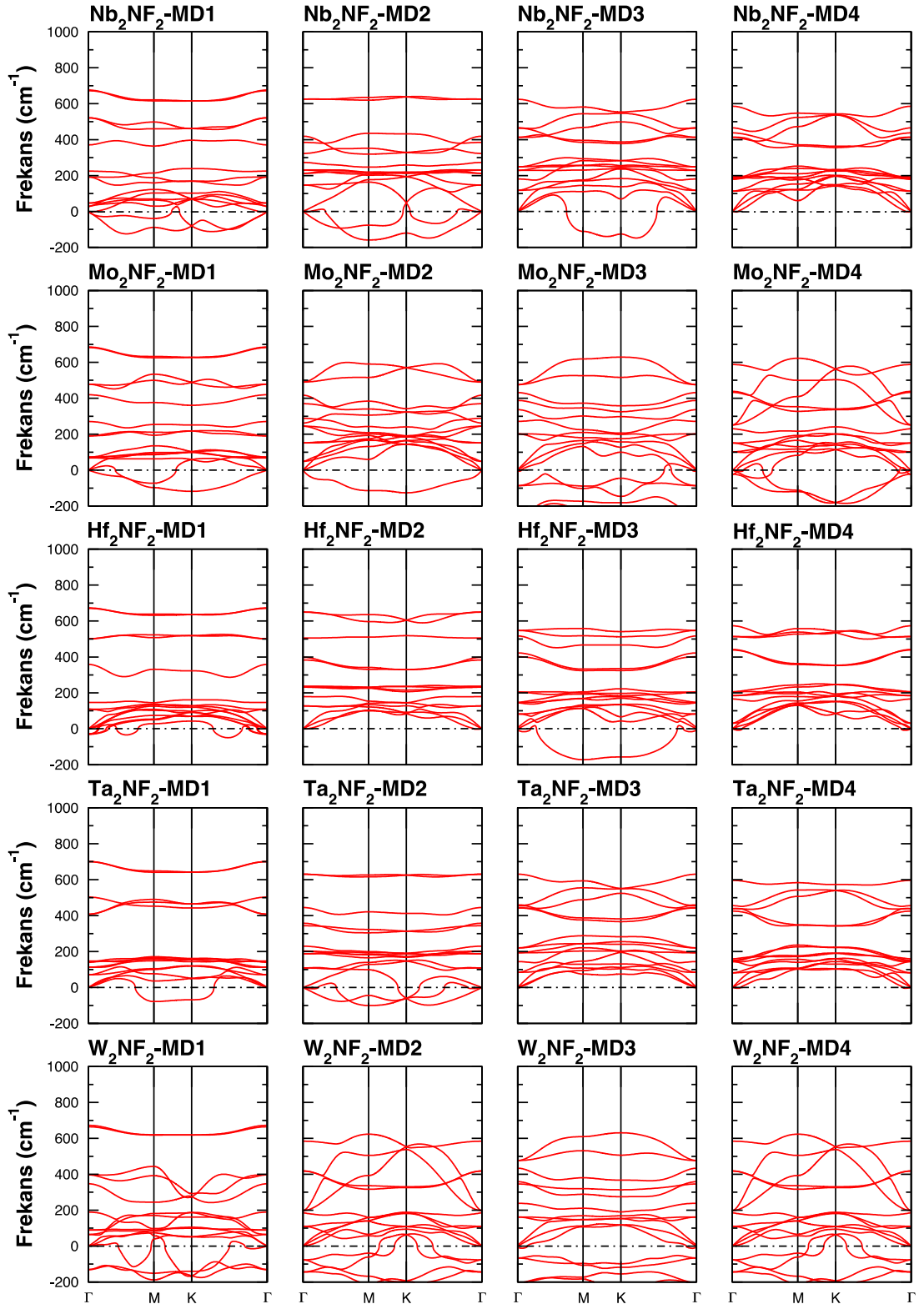
M_2CF_2 ve M_2NF_2 sistemleri bir arada değerlendirildiğinde, Sc içeren sistemler için kararlı yapılar değişmezken, W içeren sistemler her iki grupta da tamamen kararsızdır. M_2CF_2 grubunda, Ti, Zr ve Hf içeren sistemler MD2 ve MD4 yapılarının yanında MD3 yapısı içinde kararlı iken, aynı sistemler M_2NF_2 grubunda sadece MD2 ve MD4 yapılarında kararlıdır. M_2CF_2 grubunda Mo içeren sistemler MD1 ve MD4 yapılarında kararlı iken M_2NF_2 grubunda hiçbir yapıda kararlı değildir.

Oksijen ile fonksiyonize olmuş M_2NO_2 yapılarının fonon grafikleri Şekil 4.13 ve 4.14'te sunulmuştur. Bu gruptaki sistemlerin büyük çoğunluğu dinamik olarak kararsız olarak bulunmuştur. Öyle ki, 40 sistemden yalnızca 5 tanesi kararlıdır. Sc_2NO_2 sistemi MD2 yapısında, Mo_2NO_2 sistemi MD4 yapısında, V_2NO_2 sistemi MD4 yapısında, Cr_2NO_2 sistemi MD1 yapısında ve W_2NO_2 sistemi MD4 yapısında kararlıdır.

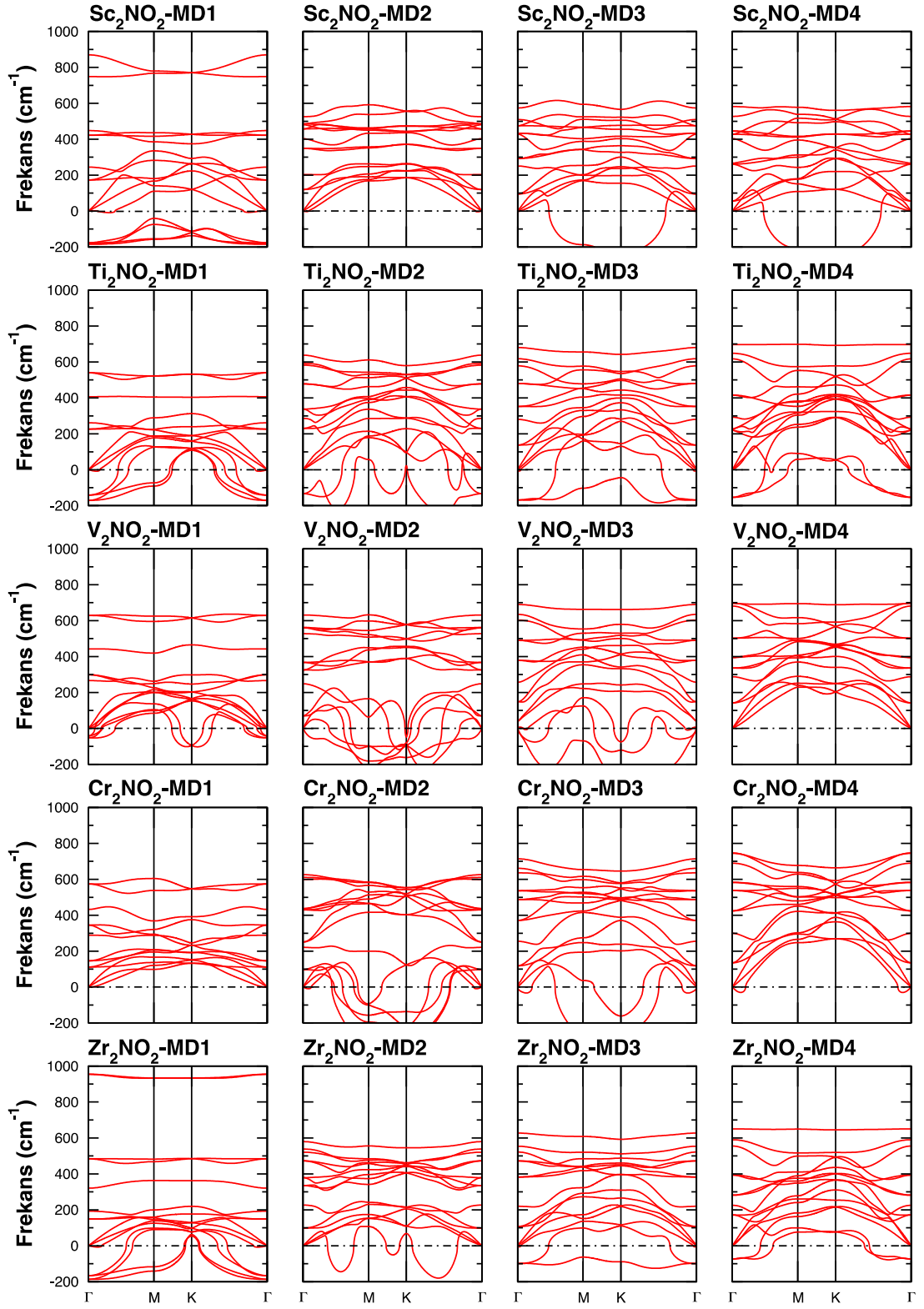
M_2CO_2 ve M_2NO_2 sistemleri bir arada değerlendirildiğinde, M_2CO_2 grubunda, her sistemden en az bir kararlı yapı olmak üzere toplam 18 kararlı yapı varken, M_2NO_2 grubunda her biri farklı sistemlerde olmak üzere sadece 5 kararlı yapı vardır.



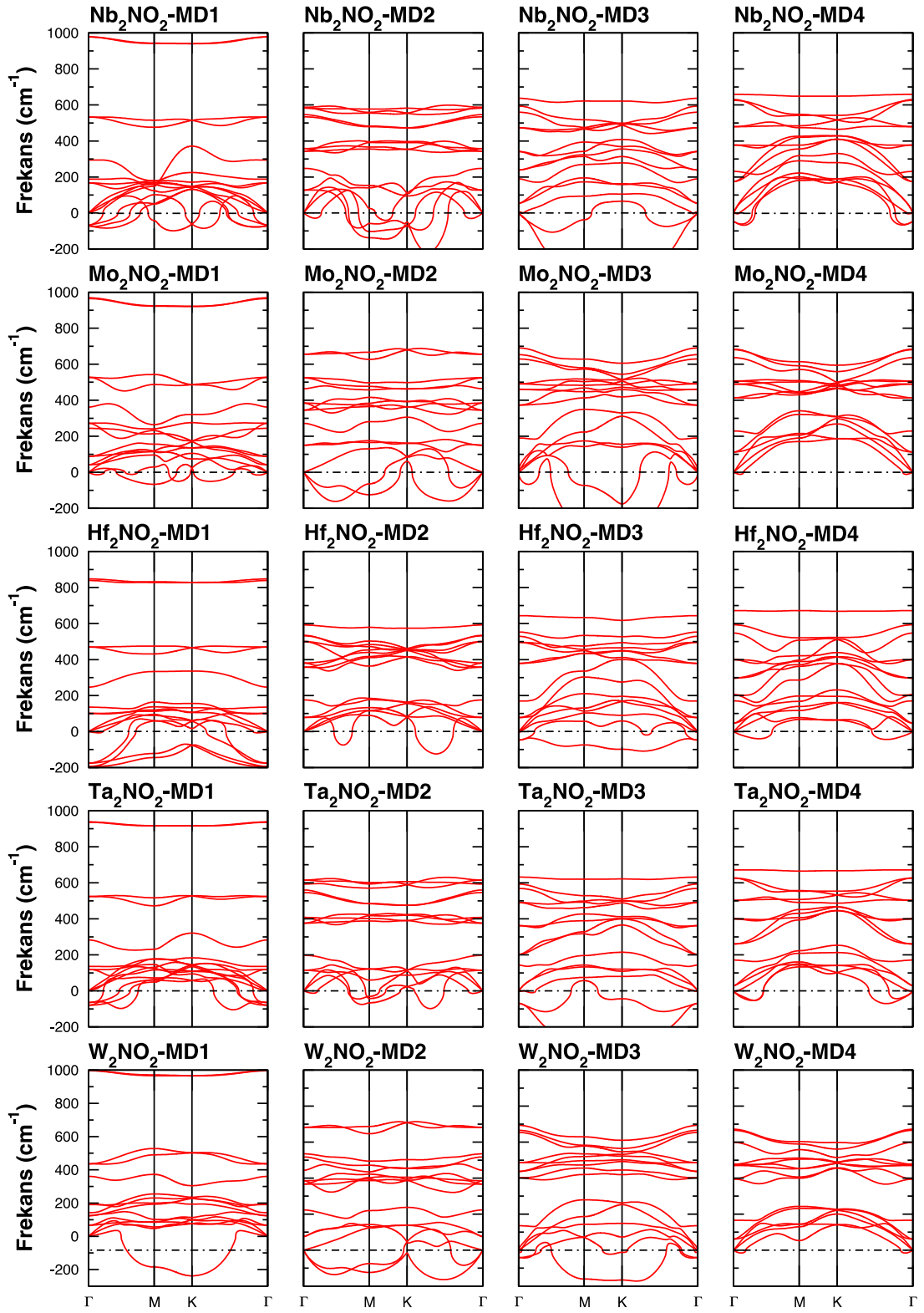
Şekil 4.11. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.12. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta and W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.13. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının dinamik hesaplama bulguları



Şekil 4.14. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının dinamik hesaplama bulguları

Tüm M_2XT_2 sistemleri bir arada değerlendirildiğinde, en çok kararlı olarak bulunan yapı MD4 yapısıdır. Sonrasında sırasıyla MD2, MD3 ve MD1 yapıları gelmektedir. Tüm sistemler için MD1 yapısı en az kararlı yapıdır. Bu sonuçlar bir önceki bölümde açıklanan mekanik bulguların sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Tablo 4.1. M_2X sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları

Malzeme Adı	Raman Aktif		Kızılötesi Aktif	
	$2E_g$	A_{1g}	$2E_u$	A_{2u}
Sc₂C	211	288	490	299
Ti₂C	240	341	665	563
Zr₂C	164	247	597	514
Mo₂C	144	242	642	659
Hf₂C	121	178	609	522
V₂C	235	357	711	623
Cr₂C	242	329	722	664
Nb₂C	175	267	629	565
Ta₂C	117	199	668	618
W₂C	72	156	589	732
Sc₂N	198	287	469	385
Ti₂N	204	335	602	538
Zr₂N	141	231	512	476
Mo₂N	135	175	313	614
Hf₂N	104	169	520	493
V₂N	243	342	630	591
Cr₂N	179	298	429	662
Nb₂N	163	271	497	537
Ta₂N	115	183	528	579
W₂N	84	161	324	581

İki boyutlu malzemelerin karakterizasyonun Raman ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopileri önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle Raman spektroskopisi kullanılarak iki boyutlu malzemeler ekstra bir karakterizasyon yöntemine gerek duyulmadan analiz edilebilmektedir. Bu sebeple, bu tez kapsamında incelenen tüm malzemelerin titreşim modları hesaplanarak hangi karakterizasyon tekniğinde hangi piklerle karşılaşılacağı belirlenmiştir.

M₂X sistemleri için, bölge merkezli optik modların gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\Gamma = 2E_u \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus A_{1g}.$$

Bu sistemler için üç Raman (2E_g ve A_{1g}) ve üç kızılötesi (A_{2u} ve 2E_u) aktif optik titreşim modlarının frekansları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Bölge merkezli optik modların gösterimi M₂XT₂ sistemlerde MD1, MD2 ve MD4 yapıları için,

$$\Gamma = 2E_g \oplus 2E_u \oplus 2E_g \oplus A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u \oplus A_{2u} \oplus A_{1g},$$

MD3 yapısı için,

$$\Gamma_{MD3} = 2E \oplus 2E \oplus A_l \oplus 2E \oplus A_l \oplus A_l \oplus A_l \oplus 2E$$

gibidir.

Tablo 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’te M₂XT₂ sistemleri için optik titreşim modları gösterilmiştir. Buradaki sonuçlar gerek literatürdeki deneysel sonuçlarla gerekse araştırma grubumuz bünyesinde yapılan deneysel araştırma sonuçlarıyla uyum göstermektedir.

Tablo 4.2. M_2CF_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları

Malzeme Adı	Model No	Raman Aktif	Kızılötesi Aktif	Raman Aktif		Kızılötesi Aktif			Raman Aktif
		$2E_g$	$2E_u$	$2E_g$	A_{1g}	A_{2u}	$2E_u$	A_{2u}	A_{1g}
Sc ₂ CF ₂	1	-94	0	206	261	562	427	795	771
	2	166	234	265	264	402	436	699	475
	3	96	209	263	271	422	436	718	481
	4	100	100	229	283	438	409	734	492
Ti ₂ CF ₂	1	-66	0	272	285	518	649	802	821
	2	194	247	269	285	457	690	690	512
	3	164	255	274	284	472	688	689	525
	4	142	225	290	299	477	674	669	536
Zr ₂ CF ₂	1	-75	0	186	194	355	587	691	698
	2	162	218	242	237	390	645	605	423
	3	143	232	241	229	405	642	616	436
	4	129	212	234	237	404	622	579	451
Mo ₂ CF ₂	1	77	97	229	261	500	642	696	697
	2	159	165	237	299	359	717	436	407
	3	35	108	171	227	436	604	659	439
	4	94	136	193	242	453	560	697	460
Hf ₂ CF ₂	1	0	0	138	141	174	591	659	657
	2	130	205	218	187	387	684	619	399
	3	118	200	218	175	396	674	628	413
	4	109	185	191	182	386	647	576	431
V ₂ CF ₂	1	59	82	338	295	565	707	799	787
	2	200	226	263	286	452	764	639	521
	3	111	198	273	252	473	683	689	485
	4	145	287	315	286	535	627	729	545
Cr ₂ CF ₂	1	0	92	303	319	525	700	807	800
	2	178	180	287	321	468	758	544	487
	3	64	122	225	292	465	625	725	480
	4	126	141	264	283	517	603	718	546
Nb ₂ CF ₂	1	24	39	245	237	681	640	689	534
	2	181	202	213	252	393	731	559	449
	3	83	138	225	412	434	636	617	434
	4	114	250	257	232	466	582	674	469
Ta ₂ CF ₂	1	36	54	185	189	545	667	669	667
	2	152	180	194	207	378	774	581	412
	3	0	99	185	153	394	671	636	424
	4	58	233	237	174	450	605	705	458
W ₂ CF ₂	1	88	104	182	232	449	643	682	682
	2	111	122	184	260	339	728	421	351
	3	0	0	128	173	419	639	676	425
	4	0	92	129	193	433	598	719	438

Tablo 4.3. M_2CO_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları

Malzeme Adı	Model No	Raman Aktif	Kızılötesi Aktif	Raman Aktif		Kızılötesi Aktif			Raman Aktif
		$2E_g$	$2E_u$	$2E_g$	A_{1g}	A_{2u}	$2E_u$	A_{2u}	A_{1g}
Sc ₂ CO ₂	1	0	0	135	206	493	404	746	724
	2	76	270	479	149	486	493	506	500
	3	136	398	435	234	465	552	655	499
	4	149	237	464	471	471	491	573	573
Ti ₂ CO ₂	1	0	0	213	471	471	262	1107	568
	2	130	260	425	284	577	516	747	594
	3	94	270	412	276	576	537	763	596
	4	0	45	398	271	567	462	602	751
Zr ₂ CO ₂	1	0	0	147	191	441	955	441	491
	2	110	299	433	228	510	494	689	527
	3	83	274	391	224	514	503	717	534
	4	0	63	356	223	520	421	720	561
Mo ₂ CO ₂	1	62	93	288	224	482	670	966	961
	2	158	309	343	261	508	738	632	521
	3	122	356	449	222	595	558	734	662
	4	123	437	443	236	685	591	753	691
Hf ₂ CO ₂	1	0	0	111	147	489	473	855	849
	2	84	293	432	178	512	519	722	524
	3	66	266	376	174	514	523	751	537
	4	0	54	171	326	416	416	569	756
V ₂ CO ₂	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	66	303	290	345	578	626	740	582
	3	66	304	290	346	578	627	740	582
	4	84	301	276	378	588	658	743	622
Cr ₂ CO ₂	1	92	315	284	353	583	627	757	664
	2	208	423	352	428	459	667	592	518
	3	64	328	234	413	562	506	720	589
	4	135	388	247	473	620	602	746	663
Nb ₂ CO ₂	1	150	424	270	496	682	618	742	689
	2	116	308	249	358	539	631	687	545
	3	116	308	249	358	539	631	687	543
	4	99	310	241	355	565	641	702	585
Ta ₂ CO ₂	1	95	242	237	288	565	615	739	611
	2	101	353	195	378	536	676	718	553
	3	101	353	195	378	536	676	718	552
	4	0	0	156	75	313	304	509	449
W ₂ CO ₂	1	83	254	180	317	571	658	775	616
	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	423	0	423	702	701
	4	133	323	219	363	516	788	645	537

Tablo 4.4. M_2NF_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları

Malzeme Adı	Model No	Raman Aktif	Kızılötesi Aktif	Raman Aktif		Kızılötesi Aktif			Raman Aktif
		$2E_g$	$2E_u$	$2E_g$	A_{1g}	A_{2u}	$2E_u$	A_{2u}	A_{1g}
Sc ₂ NF ₂	1	0	0	210	260	386	386	478	759
	2	172	283	286	268	430	430	519	499
	3	142	224	288	273	448	448	502	488
	4	122	212	251	284	457	457	486	597
Ti ₂ NF ₂	1	196	275	294	291	454	454	674	521
	2	192	266	283	286	444	444	510	660
	3	136	215	252	290	479	479	507	600
	4	123	251	262	283	517	517	572	547
Zr ₂ NF ₂	1	-61	0	156	200	361	361	530	717
	2	162	232	254	257	393	393	435	637
	3	120	188	250	195	417	417	548	443
	4	92	222	242	219	448	448	519	460
Mo ₂ NF ₂	1	70	75	181	285	414	414	466	681
	2	27	144	238	257	283	283	476	368
	3	0	0	205	270	334	334	470	386
	4	27	114	159	238	440	440	260	447
Hf ₂ NF ₂	1	0	0	103	145	346	346	489	667
	2	127	179	232	236	383	383	398	650
	3	85	163	206	149	408	408	554	430
	4	31	166	185	206	438	438	442	573
V ₂ NF ₂	1	44	65	312	302	480	480	626	772
	2	189	238	277	303	436	436	688	501
	3	144	218	262	246	510	510	414	529
	4	98	155	232	277	528	528	426	537
Cr ₂ NF ₂	1	87	96	268	314	482	482	554	772
	2	0	130	269	302	397	397	574	428
	3	0	0	206	306	400	400	517	468
	4	79	129	240	273	483	483	390	494
Nb ₂ NF ₂	1	29	47	192	224	371	371	521	672
	2	147	212	231	273	323	323	626	419
	3	118	229	248	181	464	464	413	466
	4	113	180	189	198	437	437	413	465
Ta ₂ NF ₂	1	70	113	146	140	503	503	408	701
	2	109	188	203	230	344	344	630	358
	3	84	193	220	144	454	454	443	460
	4	81	144	150	159	425	425	439	456
W ₂ NF ₂	1	0	65	90	189	347	347	397	664
	2	0	0	110	186	418	418	198	419
	3	0	0	162	239	346	346	477	359
	4	0	0	110	186	418	418	198	419

Tablo 4.5. M_2NO_2 sistemleri için Raman ve Kızılötesi aktif titreşim modlarının frekansları

Malzeme Adı	Model No	Raman Aktif	Kızılötesi Aktif	Raman Aktif		Kızılötesi Aktif			Raman Aktif
		$2E_g$	$2E_u$	$2E_g$	A_{1g}	A_{2u}	$2E_u$	A_{2u}	A_{1g}
Sc_2NO_2	1	0	0	166	239	239	407	869	749
	2	120	204	349	457	457	481	485	526
	3	93	291	433	251	251	478	574	512
	4	0	276	423	263	263	447	564	524
Ti_2NO_2	1	0	0	226	261	261	536	1113	1106
	2	0	137	280	353	353	480	618	681
	3	0	220	227	293	293	416	648	697
	4	167	0	149	193	193	484	954	955
Zr_2NO_2	1	0	0	147	191	191	467	955	954
	2	98	335	379	226	226	473	580	538
	3	0	98	379	218	218	466	624	551
	4	0	144	282	226	226	394	652	592
Mo_2NO_2	1	55	96	263	243	243	506	966	963
	2	150	272	345	384	384	524	656	656
	3	32	385	459	193	193	496	696	660
	4	113	230	414	490	490	507	681	684
Hf_2NO_2	1	0	0	74	113	113	460	851	842
	2	70	322	381	175	175	501	593	532
	3	0	75	380	169	169	493	639	552
	4	40	186	301	172	172	407	678	595
V_2NO_2	1	0	0	299	267	267	629	1085	1082
	2	70	326	368	249	249	560	631	563
	3	40	148	379	257	257	490	690	635
	4	142	336	395	288	288	502	698	696
Cr_2NO_2	1	112	146	345	289	289	574	1083	1074
	2	97	251	430	221	221	437	626	611
	3	118	371	487	255	255	537	714	661
	4	135	425	537	299	299	583	747	745
Nb_2NO_2	1	0	0	167	188	188	533	978	978
	2	127	343	357	248	248	587	582	546
	3	54	239	341	190	190	473	637	594
	4	0	175	377	231	231	479	659	630
Ta_2NO_2	1	0	0	120	136	136	524	939	936
	2	114	376	408	197	197	615	593	560
	3	0	203	362	143	143	490	632	593
	4	29	261	400	171	171	502	672	627
W_2NO_2	1	66	124	192	142	142	436	997	997
	2	76	367	385	223	223	682	535	517
	3	0	402	437	136	136	486	693	666
	4	62	395	471	166	166	477	671	666

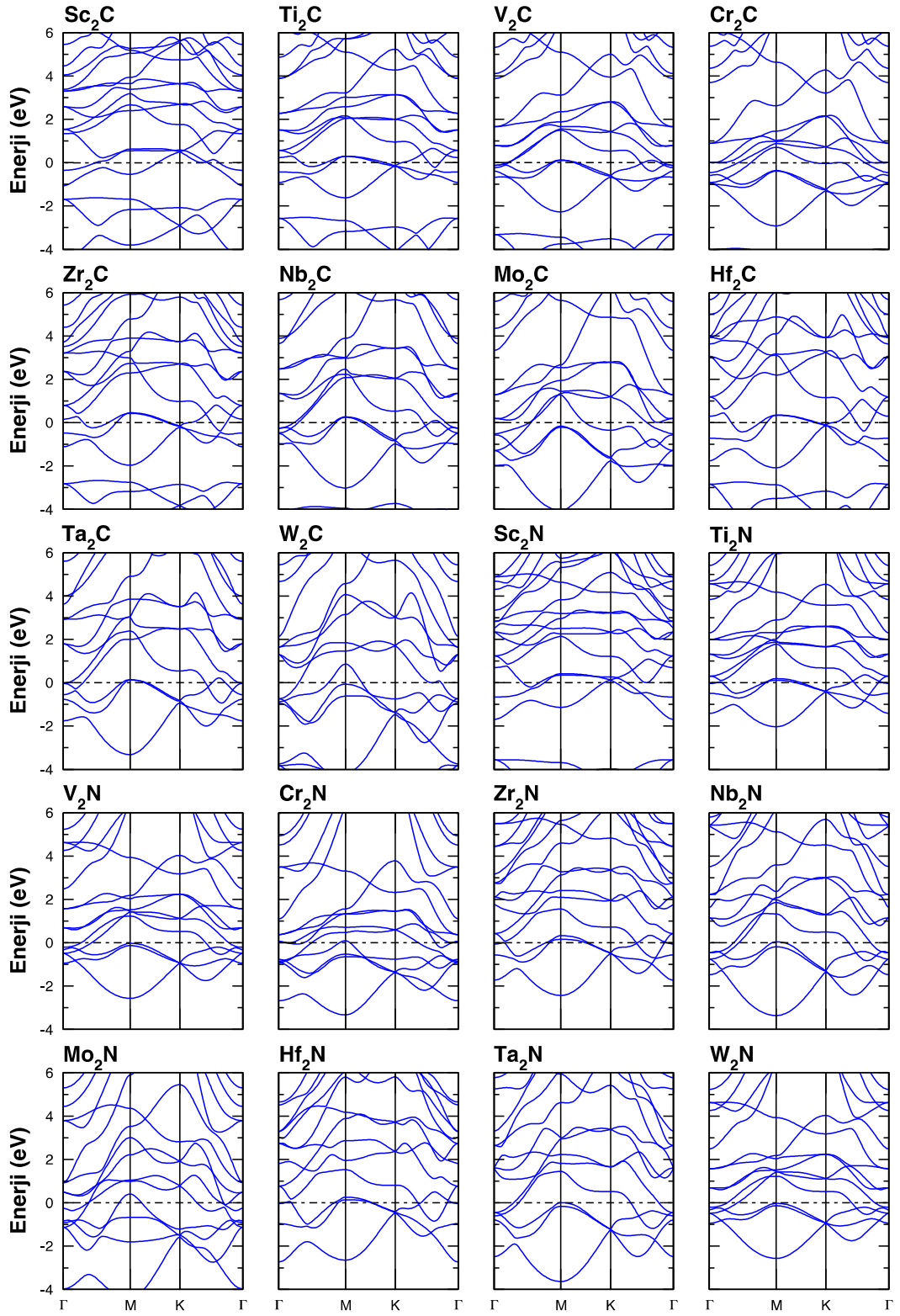
4.3 Elektronik Bulgular

Malzemelerin elektronik yapılarının bilinmesi, bu malzemelerin uygulamalarda kullanılabilmesi için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında tüm MXene yapılarının elektronik yapıları hesaplandı.

Tablo 4.6’da M_2X sistemlerinin elektronik hesaplama sonuçları özetlenmiştir. Şekil 4.15’te saf MXene yapılarının bant grafikleri sunulmuştur. Bu bulgulara göre saf MXene yapılarının tamamı metalik özellik göstermektedir.

Tablo 4.6. Tek katmanlı M_2X (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; X : C, N) sistemlerinin elektronik hesaplama bulguları

Malzeme Adı	Elektriksel İletkenlik Durumu	Malzeme Adı	Elektriksel İletkenlik Durumu
Sc ₂ C	Metal	Sc ₂ N	Metal
Ti ₂ C	Metal	Ti ₂ N	Metal
V ₂ C	Metal	V ₂ N	Metal
Cr ₂ C	Metal	Cr ₂ N	Metal
Zr ₂ C	Metal	Zr ₂ N	Metal
Nb ₂ C	Metal	Nb ₂ N	Metal
Mo ₂ C	Metal	Mo ₂ N	Metal
Hf ₂ C	Metal	Hf ₂ N	Metal
Ta ₂ C	Metal	Ta ₂ N	Metal
W ₂ C	Metal	W ₂ N	Metal



Şekil 4.15. M_2X (M : Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta ve W; X : C veya N) sistemlerinin elektronik hesaplama bulguları

M_2CT_2 sistemlerinin elektronik hesaplama sonuçları Tablo 4.7’de özetlenmiştir. Buna göre, fonksiyonalize olmuş yapıların elektronik yapıları, fonksiyonalize olmamış hallerinden farklılık göstermektedir.

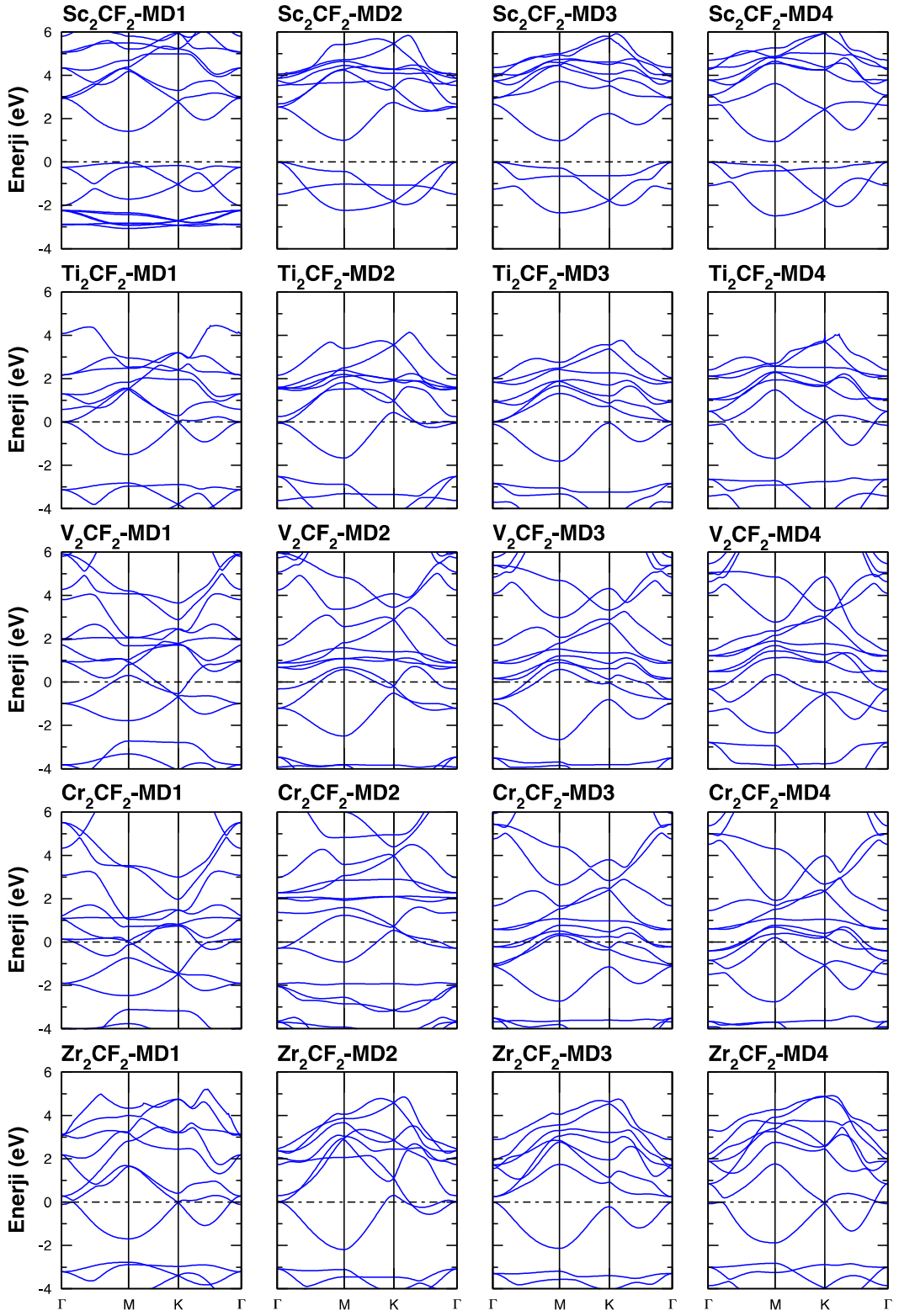
Tablo 4.7. Farklı modeller için tek katmanlı M_2CT_2 ($M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; T:F$ ve O) yapılarının elektronik hesaplama bulguları, D : Doğrudan (direkt), DO :Doğrudan Olmayan (indirekt) bant aralığı

Malzeme Adı	Elektriksel İletkenlik Durumu			
	MD1	MD2	MD3	MD4
Sc_2CF_2	Yarı iletken (1,44 eV-DO)	Yarı iletken (0,79 eV-DO)	Yarı iletken (0,98 eV-DO)	Yarı iletken (0,84 eV-DO)
Ti_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
V_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Cr_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Zr_2CF_2	Metal	Metal	Yarı iletken (0,24 eV-DO)	Metal
Nb_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Mo_2CF_2	Metal	Yarı iletken (0,19 eV-D)	Metal	Metal
Hf_2CF_2	Metal	Metal	Yarı iletken (0,31 eV-D)	Metal
Ta_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
W_2CF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Sc_2CO_2	Metal	Metal	Yarı iletken (1,76 eV-DO)	Yarı iletken (2,07 eV-DO)
Ti_2CO_2	Yarı iletken (0,59 eV-D)	Yarı iletken (0,26 eV-DO)	Yarı iletken (0,69 eV-DO)	Yarı iletken (0,21 eV-DO)
V_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Cr_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Zr_2CO_2	Yarı iletken (0,66 eV-D)	Yarı iletken (0,91 eV-DO)	Yarı iletken (1,05 eV-DO)	Yarı iletken (0,49 eV-DO)
Nb_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Mo_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Hf_2CO_2	Yarı iletken (0,61 eV-D)	Yarı iletken (1,02 eV-DO)	Yarı iletken (1,09 eV-DO)	Yarı iletken (0,57 eV-DO)
Ta_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
W_2CO_2	Metal	Metal	Metal	Metal

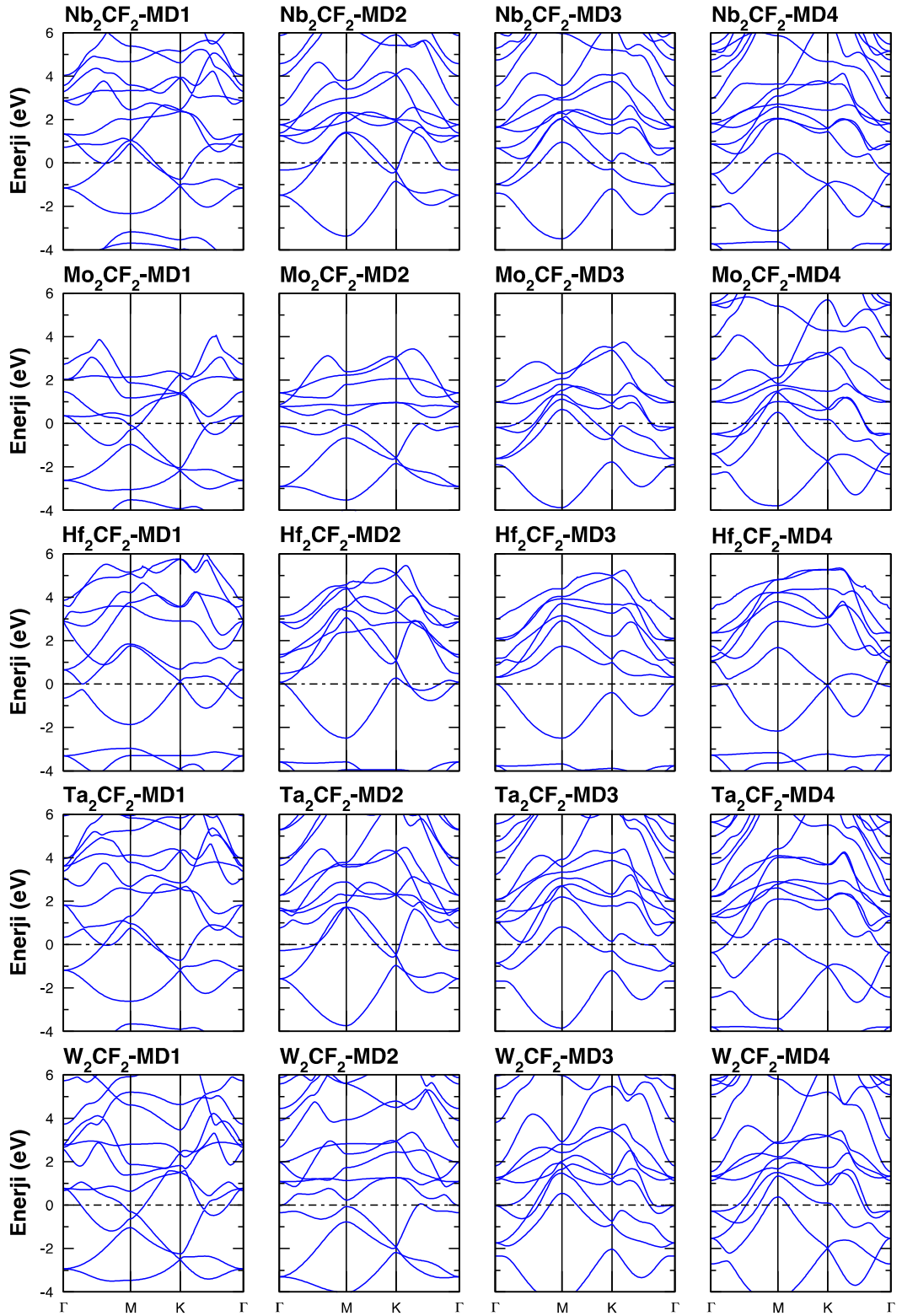
Şekil 4.16 ve 4.17'de M_2CF_2 yapılarının bant grafikleri sunulmuştur. Flor ile fonksiyonize olmuş Sc içeren sistemler doğrudan olmayan bant aralığına sahipken, en yüksek bant aralığı 1,44 eV ile MD1 yapısında en düşük bant aralığı 0,79 eV ile MD2 yapısında görülmüştür. Flor ile fonksiyonize olmuş diğer sistemlerde Zr içeren MD3 yapısı 0,24 eV ile doğrudan olmayan bant aralığına, Mo içeren MD2 yapısı 0,19 eV ile doğrudan bant aralığına ve Hf içeren 0,31 eV ile doğrudan bant aralığına sahiptir. Diğer sistemler, tamamen metalik özellik göstermektedir. Periyodik tabloda aynı grupta yer alan metal elementlerini içeren sistemler, Ti ve Mo içeren sistemler dışında benzer elektronik özellikler sergilemektedir.

Şekil 4.18 ve 4.19'da M_2CO_2 yapılarının bant grafikleri sunulmuştur. Oksijen ile fonksiyonize olmuş M_2CT_2 sistemlerine baktığımızda, aynı grupta yer alan ve dış yörüngesinde aynı sayıda elektron bulduran ($[Ar]3d^24s^2$, $[Kr]4d^25s^2$, $[Xe]4f^{14}5d^26s^2$) Ti, Zr ve Hf içeren sistemlerin tüm yapılarda yarı iletken özelliği gösterdiği bulunmuştur. Bu üç elementi içeren sistemlerin tüm yapılarda benzer yarı iletken özellikleri sergilemesi göze çarpmaktadır. Bu sistemlerde, MD1 yapısında doğrudan bant aralığına ve diğer yapılarda doğrudan olmayan bant aralığına sahiptir. Ayrıca, üçü de en düşük bant aralığını MD4 yapısında sergilerken, en yüksek bant aralığını MD3 yapısında göstermektedir. Bu üç sistem dışında, Sc içeren MD3 yapısı 1,76 eV ve MD4 yapısı 2,07 eV ile doğrudan olmayan bant aralığına sahiptir. Diğer sistemler metalik özellik göstermektedir.

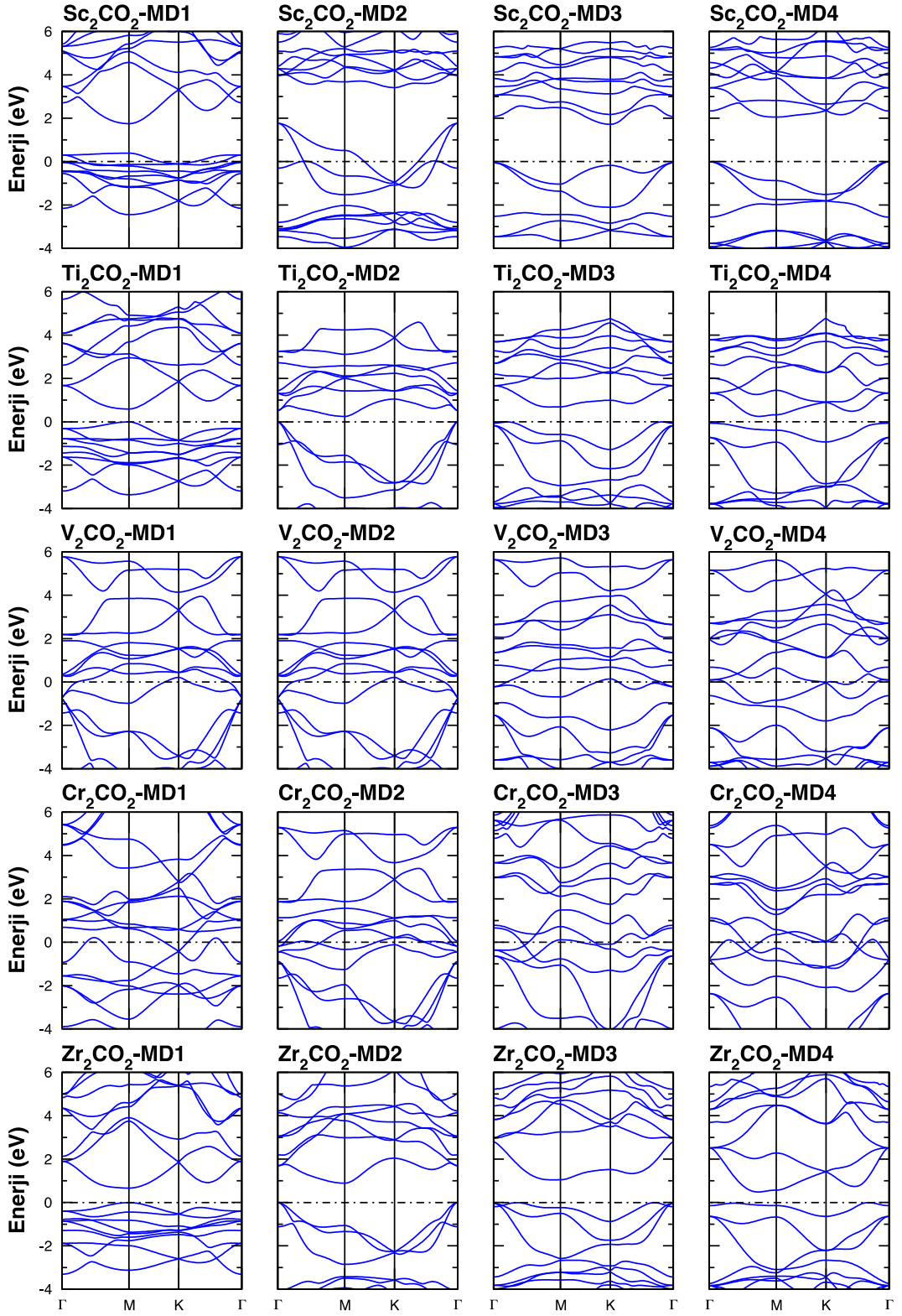
Periyodik tabloda aynı grupta yer alan metal elementlerini içeren sistemlerin benzer elektronik özellikleri sergileme davranışı burada da görülmektedir. Ti, Zr ve Hf üçlüsünün yarı iletken özellik göstermesinin yanında, V, Nb ve Ta ile Cr, Mo ve W üçlüleri de metalik özellik göstermektedir.



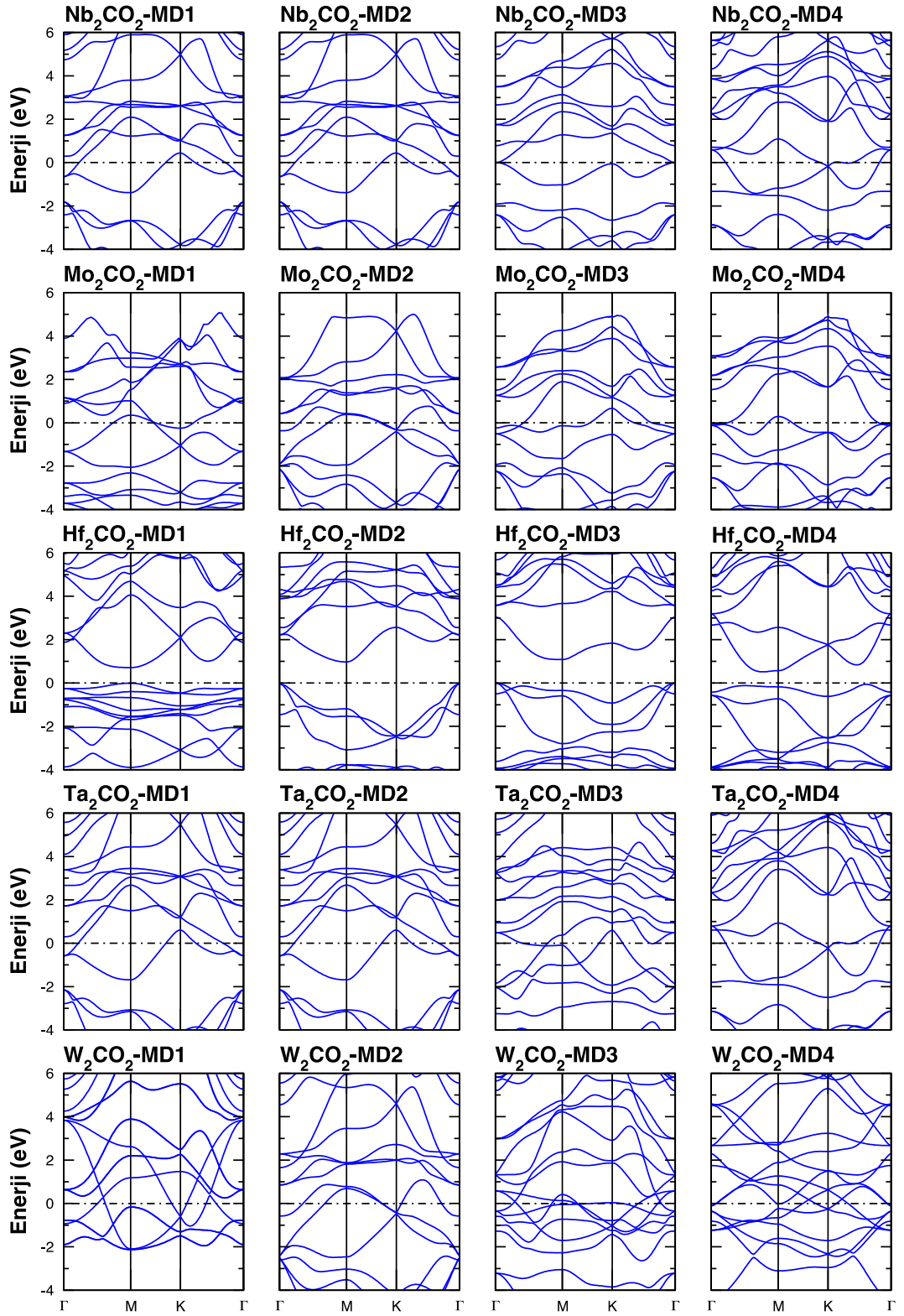
Şekil 4.16. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları



Şekil 4.17. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CF_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları



Şekil 4.18. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları



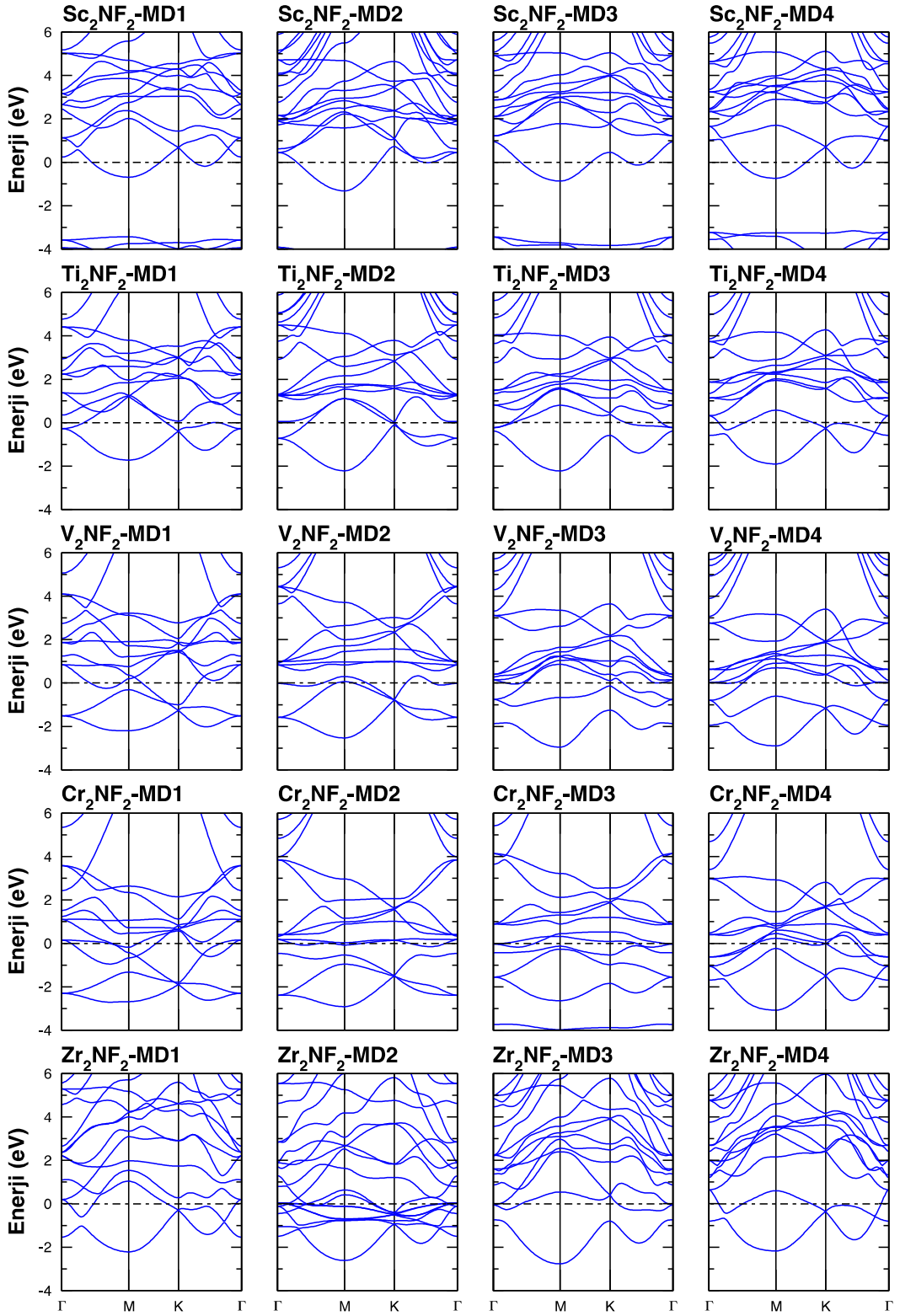
Şekil 4.19. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2CO_2 (M : Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları

Flor ve oksijen ile fonksiyonize olan M_2XT_2 sistemleri beraber değerlendirildiğinde, oksijen ile fonksiyonize olan sistemlerin flor ile olanlara göre daha fazla yarıiletken özellik gösterdiği gözlenmiştir. Flor içeren sistemlerin daha fazla metalik özellik göstermesinin nedeni, flor elementinin oksijene göre fazladan bir elektron içermesidir.

M_2NT_2 sistemlerinin elektronik hesaplama sonuçları Tablo 4.8’de özetlenmiştir. Burada, fonksiyonize olmuş yapıların elektronik yapıları, fonksiyonize olmamış hallerinden farklılık göstermemesi dikkat çekmektedir.

Tablo 4.8. Farklı modeller için tek katmanlı M_2NT_2 ($M:Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W$; $T:F$ ve O) yapılarının elektronik hesaplama bulguları

Malzeme Adı	Elektriksel İletkenlik Durumu			
	MD1	MD2	MD3	MD4
Sc_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Ti_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
V_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Cr_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Zr_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Nb_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Mo_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Hf_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Ta_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
W_2NF_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Sc_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Ti_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
V_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Cr_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Zr_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Nb_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Mo_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Hf_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
Ta_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal
W_2NO_2	Metal	Metal	Metal	Metal

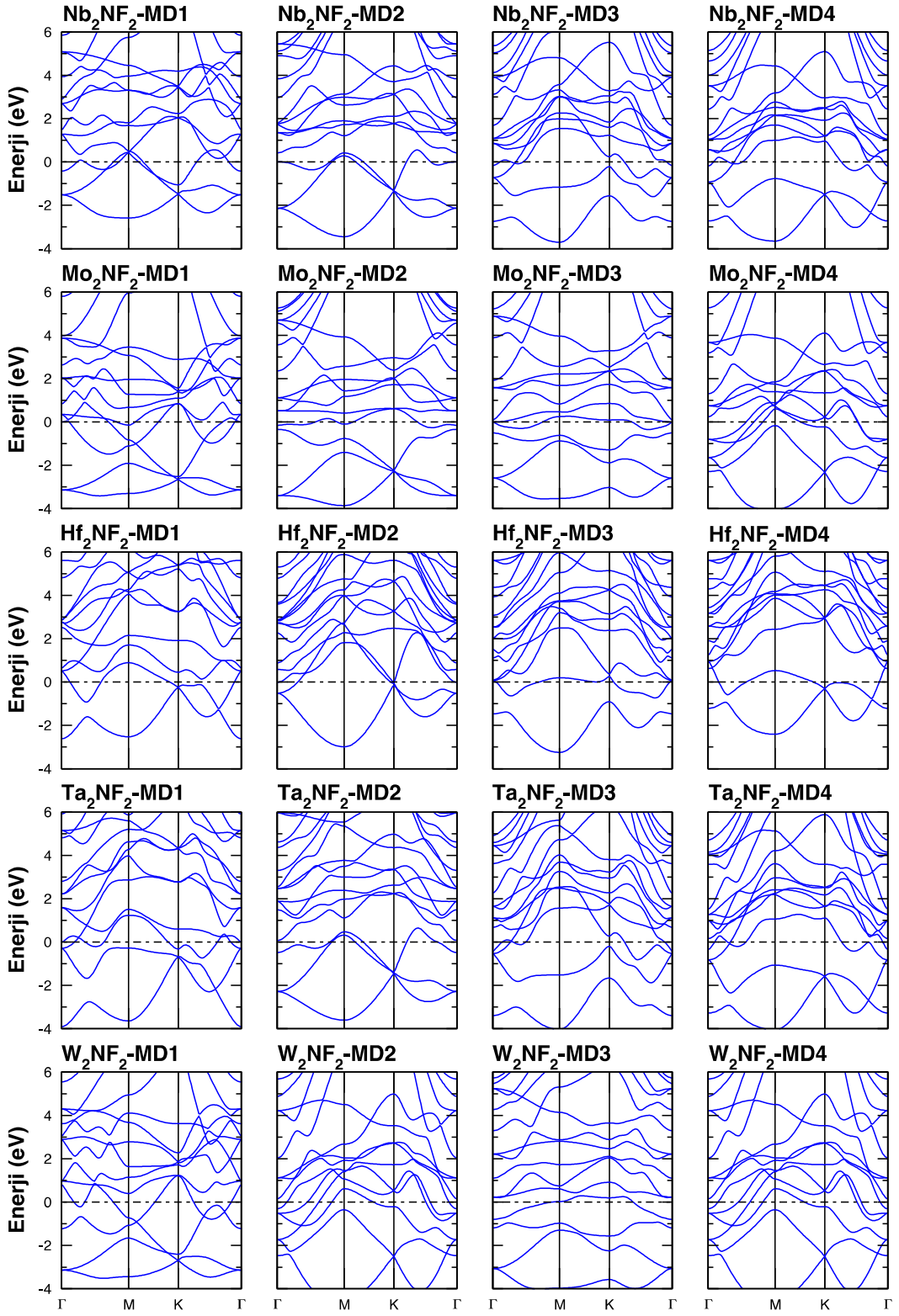


Şekil 4.20. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları

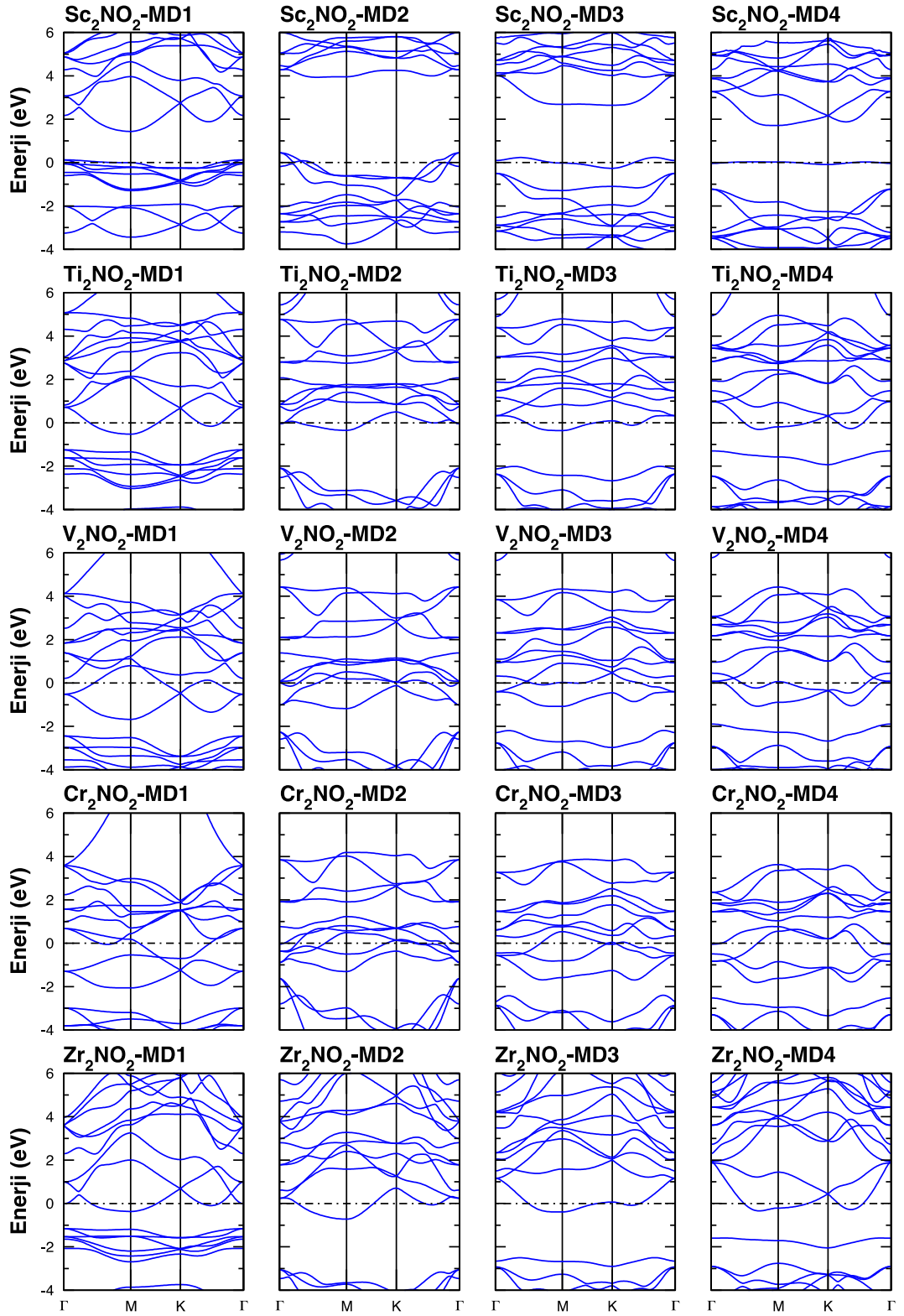
Şekil 4.20 ve 4.21’de M_2NF_2 yapılarının bant grafikleri sunulmuştur. Tüm sistemlerin metalik özellik göstermesi dikkat çekmektedir. M_2NO_2 yapılarının bant grafikleri Şekil 4.22 ve 4.23’te sunulmuştur. Buradaki sistemlerinde tamamının metalik özellik gösterdiği görülmektedir.

Tüm azot içeren MXene yapıları bir arada değerlendirildiğinde, istisnasız bir şekilde, fonksiyonize olmaktan bağımsız bir şekilde tamamı metalik özellik göstermektedir. Azotlu MXene sistemleri, karbonlu sistemlere göre azotun sisteme fazladan bir tane daha elektron kazandırmasından dolayı daha metalik özellik göstermektedir.

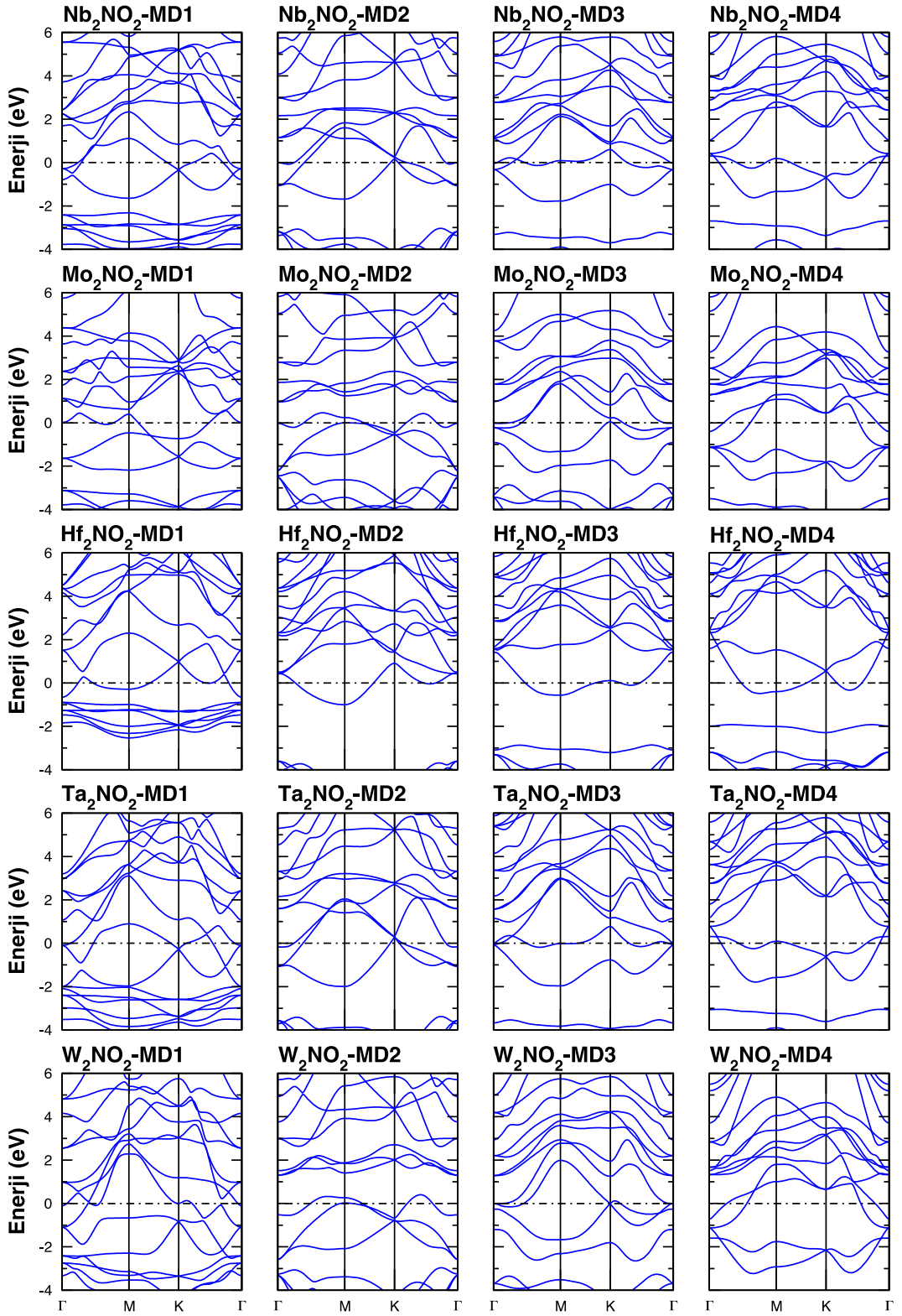




Şekil 4.21. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NF_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları



Şekil 4.22. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M : Sc, Ti, V, Cr ve Zr) yapılarının elektronik hesaplama bulguları



Şekil 4.23. Farklı modeller (MD) için tek katmanlı M_2NO_2 (M: Nb, Mo, Hf, Ta ve W) yapılarının elektronik hesaplama bulguları

5. SONUÇ

Tez kapsamında 180 adet MXene yapısının mekanik, dinamik ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Hesaplama sonuçları yukarıda ki “Bulgular” bölümünde detaylı olarak sunulmuştur. Özet olarak;

180 yapının, 164 tanesi mekanik olarak kararlıyken sadece 69 tanesi dinamik olarak kararlıdır. Fonksiyonalize olmamış, tüm saf MXene yapıları mekanik olarak kararlıyken, Cr_2N , W_2N ve Mo_2N sistemleri dinamik olarak kararlı değildir. Fonksiyonalize olmuş, 80 tane M_2CT_2 sisteminin 50 tanesi dinamik olarak kararlıyken, 80 tane M_2NT_2 sisteminin sadece 19 tanesi dinamik olarak kararlıdır. Benzer şekilde, fonksiyonalize olmuş karbon içeren MXene yapılarının sadece 2 tanesi mekanik olarak kararlı değilken, azot içeren MXene yapılarının 12 tanesi mekanik olarak kararlı değildir. Karbon içeren sistemler, azot içeren sistemlere göre hem mekanik hem de dinamik olarak daha kararlıdır. Fonksiyonalize olmuş MXene sistemleri, yapısal olarak değerlendirildiğinde dinamik olarak MD2 ve MD4 yapılarında daha fazla kararlılık göstermektedirler. Buna karşın MD1 yapısı en az dinamik kararlılık gösteren yapı olarak öne çıkmaktadır.

Fonksiyonalize olmamış, tüm saf MXene yapıları metalik özellik göstermektedir. Karbon içeren, fonksiyonalize olmuş MXene yapıları farklı elektronik özellikler sergilerken, azot içeren yapıların tamamı metalik özellik göstermektedir. Flor ile fonksiyonalize olmuş M_2CF_2 sistemlerinden 7 tanesi yarı iletken özellik gösterirken, diğerleri metalik özellik göstermektedir. Oksijen ile fonksiyonalize olmuş M_2CO_2 sistemlerinden 14 tanesi yarıiletken özellik, diğerleri metalik özellik göstermektedir. Periyodik tabloda aynı grupta yer alan metal elementlerini içeren sistemler benzer elektronik özellikleri sergilemektedir. M_2CT_2 sistemlerinin elektronik özelliklerini, içerdikleri metal elementlerine ve bu elementlere bağlanan flor ve oksijen elementlerine bağlı olarak değişmektedir. Azot içeren M_2NT_2 sistemleri ise, içerdikleri metal elementinden ve fonksiyonalize olup olmamasından bağımsız olarak metalik özellik göstermektedir. Bunun nedeni, azotun karbona göre fazladan bir elektronu sisteme vermesidir.

2D malzemelerin karakterizasyonun da Raman spektroskopisi önemli bir yere sahiptir. Tez kapsamında incelenen tüm MXene sistemlerinin Raman ve kızılötesi aktif titreşim modları hesaplanmış ve önceki bölümde sunulmuştur.

2D malzemeler genellikle yarı iletken özellik gösterdikleri için, kontak malzemesi, süper iletken, süper kapasitör ve pil uygulamalarında kullanılamamaktadır. Ancak bu tez

kapsamında incelenen MXene yapıları, çoğunlukla gösterdikleri metalik özelliklerle bu uygulamalarda kullanılabilir. Son zamanlarda MXene sistemlerinin, hidrojen üretimi ve depolanması, termoelektrik ve lityum iyon piller için elektrot malzemesi olarak kullanılması için de araştırmalar yoğunlaşmıştır.

CVD veya PVD (Fiziksel Buhar Biriktirme) yöntemi ile iki boyutlu kristal sentezleme çalışmaları oldukça uzun optimizasyon süreçleri gerektirmektedir (sıcaklık, basınç, öncül madde (Precursor), alttaş, gibi). Bu yüzden deneysel olarak bu geniş MXene malzeme ailesinin tamamının çalışılması olası değildir. Bu tez kapsamında araştırılan ve sunulan bulgular doğrultusunda deneysel çalışmalara, hem bu malzemelerin üretilmesi/büyütülmesi hem de karakterizasyonunun yapılması aşamalarında, ayrıca uygulamalar için uygun elektronik ve mekanik özelliklere sahip yapının seçilmesi/belirlenmesi aşamasında ışık tutulmaya çalışılmıştır.

Bu tez kapsamında incelenen MXene yapılarının bir kısmına ait sonuçlar 2016 yılında makale olarak yayınlanmıştır.[37] Bu makale, yayınlandığı tarihten bugüne kadar 30 civarında atıf almıştır. Makalemiz, teorik olarak yapılan çalışmalara gerek yeni MXene yapıların keşfedilmesinde gerekse hali hazırda bilinen yapıların uygulama alanlarının incelenmesinde önemli bir baş ucu kaynağı haline gelmiştir. [38-44] Teorik çalışmaların yanında, deneysel MXene çalışmaları yapan bilim insanlarına hem üretim hem de karakterizasyon aşamalarında yol gösterici kaynak görevini üstlenmektedir. [45, 46]

KAYNAKÇA

- [1] Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. 2004. **306**(5696): p. 666-669.
- [2] Gupta, A., T. Sakthivel, and S.J.P.i.M.S. Seal, *Recent development in 2D materials beyond graphene*. 2015. **73**: p. 44-126.
- [3] Geim, A.K. and I.V.J.N. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*. 2013. **499**(7459): p. 419.
- [4] Geng, D., et al., *Direct Synthesis of Large- Area 2D Mo₂C on In Situ Grown Graphene*. 2017. **29**(35): p. 1700072.
- [5] Cover, M., et al., *A comprehensive survey of M₂AX phase elastic properties*. 2009. **21**(30): p. 305403.
- [6] Barsoum, M.W.J.P.i.S.S.C., *The MN⁺ 1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates*. 2000. **28**(1-4): p. 201-281.
- [7] Sun, Z.J.I.M.R., *Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds*. 2011. **56**(3): p. 143-166.
- [8] Khazaei, M., et al., *Trends in electronic structures and structural properties of MAX phases: a first-principles study on M₂AlC (M= Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, or Ta), M₂AlN, and hypothetical M₂AlB phases*. 2014. **26**(50): p. 505503.
- [9] Khazaei, M., et al., *The effect of the interlayer element on the exfoliation of layered Mo₂AC (A= Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX phases into two-dimensional Mo₂C nanosheets*. 2014. **15**(1): p. 014208.
- [10] Ashton, M., et al., *Computational discovery of stable M₂AX phases*. 2016. **94**(5): p. 054116.
- [11] Altuncu, E., S.T.E.S.A.J.J.o.A. ATASOY, and S. Technologies, *Max fazı alaşımları ve termo-fiziksel özellikleri*. 2015. **1**(8): p. 1-12.
- [12] Zhu, J., et al., *Recent advance in MXenes: a promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption*. 2017. **352**: p. 306-327.
- [13] Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. 1985: Oxford university press.
- [14] Naguib, M., et al., *Two- dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂*. 2011. **23**(37): p. 4248-4253.

- [15] Naguib, M., et al., *Two-dimensional transition metal carbides*. 2012. **6**(2): p. 1322-1331.
- [16] Naguib, M., et al., *New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries*. 2013. **135**(43): p. 15966-15969.
- [17] Meshkian, R., et al., *Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C*. 2015. **108**: p. 147-150.
- [18] Zhou, J., et al., *A Two- Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al₃C₃ from Nanolaminated Zr₃Al₃C₅*. 2016. **128**(16): p. 5092-5097.
- [19] Yang, J., et al., *Two- Dimensional Nb- Based M₄C₃ Solid Solutions (MXenes)*. 2016. **99**(2): p. 660-666.
- [20] Urbankowski, P., et al., *Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃ (MXene)*. 2016. **8**(22): p. 11385-11391.
- [21] Anasori, B., et al., *Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)*. 2015. **9**(10): p. 9507-9516.
- [22] Meshkian, R., et al., *Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, Mo₂ScAlC₂, and its two-dimensional derivate Mo₂ScC₂ MXene*. 2017. **125**: p. 476-480.
- [23] Anasori, B. and Y.J.A.N. Xie, B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, BC Hosler, L. Hultman, PRC Kent, Y. Gogotsi, and MW Barsoum, *ACS Nano* **9**, 9507 (2015). 2015. **9**: p. 9507.
- [24] Kurtoglu, M., et al., *First principles study of two-dimensional early transition metal carbides*. 2012. **2**(4): p. 133-137.
- [25] Ghidui, M., et al., *Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance*. 2014. **516**(7529): p. 78.
- [26] Kohn, W. and L.J.J.P.r. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [27] Hohenberg, P. and W.J.P.r. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. 1964. **136**(3B): p. B864.
- [28] Kresse, G. and J.J.P.R.B. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. 1993. **47**(1): p. 558.
- [29] Nunes, R. and X.J.P.R.B. Gonze, *Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators*. 2001. **63**(15): p. 155107.

- [30] Wu, X., D. Vanderbilt, and D.J.P.R.B. Hamann, *Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory*. 2005. **72**(3): p. 035105.
- [31] Perdew, J.P., K. Burke, and M.J.P.r.l. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. 1996. **77**(18): p. 3865.
- [32] Togo, A., F. Oba, and I.J.P.R.B. Tanaka, *First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures*. 2008. **78**(13): p. 134106.
- [33] Mouhat, F. and F.-X.J.P.R.B. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. 2014. **90**(22): p. 224104.
- [34] Liu, H., et al., *Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility*. 2014. **8**(4): p. 4033-4041.
- [35] Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. 2012. **7**(11): p. 699.
- [36] Tohei, T., et al., *Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations*. 2006. **73**(6): p. 064304.
- [37] Yorulmaz, U., et al., *Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation*. 2016. **27**(33): p. 335702.
- [38] Khazaei, M., et al., *Topological insulators in the ordered double transition metals M₂'M''C₂ MXenes (M'= Mo, W; M''= Ti, Zr, Hf)*. 2016. **94**(12): p. 125152.
- [39] Chandrasekaran, A., A. Mishra, and A.K.J.N.l. Singh, *Ferroelectricity, antiferroelectricity, and ultrathin 2D electron/hole gas in multifunctional monolayer MXene*. 2017. **17**(5): p. 3290-3296.
- [40] Xu, Z., et al., *DFT investigation of capacious, ultrafast and highly conductive hexagonal Cr₂C and V₂C monolayers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries*. 2017. **19**(11): p. 7807-7819.
- [41] Bai, X., et al., *Insight into the catalytic activity of MXenes for hydrogen evolution reaction*. 2018. **63**(21): p. 1397-1403.
- [42] Fu, Z., et al., *Mechanistic quantification of thermodynamic stability and mechanical strength for two-dimensional transition-metal carbides*. 2018. **122**(8): p. 4710-4722.
- [43] Sarikurt, S., et al., *The influence of surface functionalization on thermal transport and thermoelectric properties of MXene monolayers*. 2018. **10**(18): p. 8859-8868.

- [44] Siriwardane, E.M., et al., *Electronic and mechanical properties of stiff rhenium carbide monolayers: A first-principles investigation*. 2018. **458**: p. 762-768.
- [45] Cao, Y., et al., *Enhanced thermal properties of poly (vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene*. 2017. **7**(33): p. 20494-20501.
- [46] Jeon, J., et al., *Epitaxial Synthesis of Molybdenum Carbide and Formation of a Mo₂C/MoS₂ Hybrid Structure via Chemical Conversion of Molybdenum Disulfide*. 2018. **12**(1): p. 338-346.

