



T.C.

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

**GEÇİŞ METALİ İÇEREN 2 BOYUTLU BAZI KRİSTALLERİN
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Emre BÖLEN

DANIŞMAN

Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

AKSARAY, 2022

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 182334301 numaralı Doktora öğrencisi Emre BÖLEN tarafından hazırlanan “**GEÇİŞ METALİ İÇEREN 2 BOYUTLU BAZI KRİSTALLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Fizik Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Nefise ÖZÇELİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Fethi SOYALP

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 14/12/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Doktora tezi olarak sunduđum bu çalıřmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yol ve yardıma bařvurmaksızın yazdıđımı, yararlandıđım eserlerin kaynakçada gűőterilenlerden olduđuunu, çalıřmamda kullandıđım verilerin orijinalliđini ve her tűrlű intihalden uzak olduđuunu beyan ederim.

Enstitű tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tűm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

İmza

Emre BűLEN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her daim bilgi ve tecrübesini esirgemeyen, karşılaştığım her türlü zorlukta destek veren ve başta akademik olmak üzere hayatın her alanında ayrıca yol gösterici olan danışmanım ve hocam Sayın Prof. Dr. Engin DELİGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini paylaşarak desteklerini esirgemeyen ve adeta ikinci bir danışman gibi her daim yanımda olan Sayın Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Proje kapsamında İspanya'da geçirdiğim süre boyunca eş danışmanım olarak akademik anlamda rehberlik eden, bilgi birikimi paylaşan ve desteklerini her daim sunan Sayın Prof. Dr. Daniel SANCHEZ-PORTAL'a teşekkür ederim. Yine İspanya'da bulunduğum süre içerisinde transport hesaplamaları konusunda sahip olduğu uzmanlığını ve deneyimini benimle paylaşan Sayın Dr. Pedro BRANDIMARTE'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında 1059B141801387 proje numarası ile desteklenmiştir. Bu tez çalışmasına destek verdiği için TÜBİTAK ve TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Programları Başkanlığı'na (BİDEB) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının gerçekleşmesine 2018/053 numaralı proje ile destek sağlayan Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Son olarak tez çalışmalarım süresince birçok fedakarlığa katlanmak zorunda kalan sevgili eşim Yonca'ya ve canım oğlum Eren Mahir'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında yer alan hesaplamaların büyük bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA) gerçekleştirilmiştir. Bir kısım hesaplamalar ise Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezinde ve İspanya'da Centro de Fisica Materiales (Material Physics Center-CFM)'de bulunan High-Performing Computing Center (HPC)'de gerçekleştirilmiştir.

Emre BÖLEN

AKSARAY, 2022

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER.....	6
2.1 Kristal Yapı.....	6
2.1.1 Ters örgü.....	9
2.1.2 Wigner-Seitz hücresi ve Brillouin bölgesi	12
2.2 Kristal Yapı Kusurları.....	13
2.2.1 Boşluk ve arayer kusurları.....	13
2.2.2 Dislokasyonlar	14
2.3 Mekaniksel Özellikler.....	14
2.4 Kristallerin Elektronik Özellikleri ve Enerji Bantları.....	16
2.4.1 Düzlem dalga metodu.....	18
2.4.2 Atomik orbitallerin lineer birleşimi metodu.....	19
2.4.3 Elektronik transport	20
2.5 Kristal Yapıların Titreşimsel ve Termal Özellikleri	22
2.5.1 Fononlar.....	22
2.5.2 Harmonik ve quasi-harmonik yaklaşımda termal özellikler	25
2.5.3 Termal direnç	28
2.6 Termoelektrik Etki	29
3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	32
3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	32
3.1.1 Çok cisim problemi	32
3.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı	33
3.1.3 Hohenberg-Kohn teoremleri.....	34
3.2 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli İçin Kullanılan Yaklaşımlar	36
3.2.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı	36
3.2.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı	37
3.2.3 Hibrid fonksiyonel yaklaşımı	38
3.2.4 Van der Waals yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı.....	39
3.3 Pseudo-potansiyel Metot	40
3.4 Transport Teorisi	41
3.4.1 Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi.....	41
3.4.2 Boltzmann transport denklemi	50
3.5 Kullanılan Yazılımlar	52
3.5.1 VASP.....	53
3.5.2 SIESTA	53
3.5.3 Diğer yazılımlar.....	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	56
4.1 PbI ₂	56
4.1.1 Hesaplama detayları	57
4.1.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler.....	58
4.1.3 Dinamiksel ve termodinamik özellikler	61

4.1.4 Termal iletkenlik	63
4.2 Mo ₂ ScC ₂ , Mo ₂ ScC ₂ T ₂ (T=O, F) ve Mo ₂ ScC ₂ OH	64
4.2.1 Hesaplama detayları	65
4.2.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler	65
4.2.3 Elektronik özellikler	71
4.2.4 Dinamiksel ve termodinamik özellikler	72
4.2.5 Termal özellikler	79
4.2.6 Mo ₂ ScC ₂ bileşiğinin elektronik transport özellikleri	82
4.3 Kusurlu Mo ₂ ScC ₂ O ₂	85
4.3.1 Hesaplama detayları	86
4.3.2 Yapısal özellikler	86
4.3.3 Elektronik ve kuantum transport özellikler	89
4.4 Mo ₂ C	96
4.4.1 Hesaplama detayları	97
4.4.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler	98
4.4.3 Dinamiksel özellikler	100
4.4.4 Manyetik özellikler	101
4.4.5 Elektronik ve transport özellikler	101
4.5 MoS ₂	106
4.5.1 Hesaplama detayları	107
4.5.2 Çekirdek uyarımlı sülfür atomu	107
4.5.3 Yapısal özellikler	108
4.5.4 Lityum ve elektron ilavesinin incelenmesi	110
4.5.5 Elektronik ve yük transfer özellikleri	112
4.6 NbSe ₂	119
4.6.1 Hesaplama detayları	119
4.6.2 Yapısal özellikler	120
4.6.3 Manyetik özellikler	122
4.7 Cu ₂ Te	123
4.7.1 Hesaplama detayları	125
4.7.2 Yapısal özellikler	125
4.7.3 Mekaniksel özellikler	126
4.7.4 Dinamiksel özellikler	127
4.7.5 Elektronik ve transport özellikler	129
4.7.6 Termal transport özellikler	133
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	143
EKLER	158
EK A. AICON (Ab initio Conductivities) Yazılımı ile Örgü Termal İletkenliğin Hesaplanması	158
ÖZ GEÇMİŞ	163

DOKTORA TEZİ

GEÇİŞ METALİ İÇEREN 2 BOYUTLU BAZI KRİSTALLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖTEMLERLE İNCELENMESİ

Emre BÖLEN

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

ÖZET

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonel teorisinden yararlanarak 2 boyutlu bazı kristallerin fiziksel özellikleri farklı yaklaşımlar altında incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda PbI_2 bileşiğinin sahip olduğu ultra düşük termal iletkenliğin kökenleri Slack teorisi çerçevesinde incelenerek açıklanmıştır. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2T_2$ ($T=O, F$) ve Mo_2ScC_2OH MXene bileşikler üzerine yapılan çalışmalar bileşiklerin mekaniksel ve dinamiksel olarak kararlı olduğunu göstermiştir. Elektronik bant yapı hesaplamaları bu bileşiklerin metalik karakterde olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar, $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiğinin Young modülü değerinin oldukça yüksek olduğu göstermiştir. Mo_2ScC_2OH bileşiğinin yüksek Grüneisen parametresine ve negatif termal genleşme katsayısına sahip bir bileşik olduğunu ortaya çıkmıştır. Mo_2ScC_2 bileşiğinin yüksek elektronik transport katsayılarına sahip olduğu görülmüştür. Mo_2C bileşiğinin auxetic bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Co atomları ile yapılan katkılama sonucunda Mo_2C bileşiğinin manyetik özellik kazandığı ve transport özelliklerinin önemli ölçüde etkilendiği anlaşılmıştır. Kusurlu $Mo_2ScC_2O_2$ üzerine yapılan elektronik ve transport hesaplamalar $Mo_2ScC_2O_2$ 'nin metalik doğasının korunduğu ve bu tür bir kusurun elektronik transport özelliklerini önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. $1T-MoS_2$ ve $2H-MoS_2$ bileşiklerinin yük transfer dinamiği incelenmiş ve açıklanmıştır. $NbSe_2$ bileşiğinin elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiş ve sonuçlar süperiletken olan $NbSe_2$ 'nin ayrıca manyetik özellik sergileyebildiğini de göstermiştir. Son olarak 2D Cu_2Te bileşiğinin yarı iletken karakterde olduğu gözlenmiş ve mekaniksel özellikleri ile termal ve elektronik transport özellikleri incelenmiştir. Termoelektrik performansının ve örgü termal iletkenliğinin doğası açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ab initio, 2 Boyutlu Malzemeler, Dinamiksel Özellikler, Mekaniksel Özellikler, Elektronik Transport, Termal Transport.

Aralık, 2022; 165 sayfa

PhD. THESIS

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF SOME TWO DIMENSIONAL CRYSTALS CONTAINING TRANSITION METALS BY AB INITIO METHODS

Emre BÖLEN

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ

ABSTRACT

In this study, the physical properties of some 2 dimensional crystals are investigated by using the density functional theory under different approaches. As a result of the calculations, the origins of the ultra low thermal conductivity of PbI_2 compound were investigated and explained within the frame of the Slack theory. Studies on Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ (T=O, F), and $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ MXene compounds have shown that compounds are both mechanically and dynamically stable. Electronic band structure calculations have revealed that these compounds have metallic character. The results showed that Young's modulus of $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ compound was quite high. It was revealed that the $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ compound has high Grüneisen parameter and negative coefficient of thermal expansion. It has been observed that Mo_2ScC_2 compound has high electronic transport coefficients. It has been determined that Mo_2C compound is in an auxetic material. It has been understood that as a result of doping with Co atoms, the Mo_2C compound gained magnetic properties, and its transport properties were significantly affected. The electronic and transport calculations on $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ showed that the metallic nature of this compound was preserved and such a defect did not significantly affect the electronic transport properties. The charge transfer dynamics of 1T-MoS₂ and 2H-MoS₂ compounds are studied and explained. Electronic and magnetic properties of NbSe₂ compound were investigated and the results showed that the superconducting NbSe₂ can also exhibit magnetic properties. Finally, it has been observed that 2D Cu₂Te compound has semiconductor character, and its mechanical, thermal, and electronic transport properties are examined. The nature of its thermoelectric performance and lattice thermal conductivity is explained.

Keywords: Ab initio, 2 Dimensional Materials, Dynamical Properties, Mechanical Properties, Electronic Transport, Thermal Transport.

December, 2022; 165 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İki boyutlu malzeme aileleri ve örnek bileşikler.	2
Şekil 1.2. Periyodik tablo üzerinde MAX ve MXene fazlarını oluşturan elementler..	4
Şekil 2.1. Örgü, baz ve kristal yapı.	6
Şekil 2.2. İki boyutlu Bravais örgüsünde Wigner-Seitz hücresi.	12
Şekil 2.3. Birim hücresinde 2 atom bulunan bir kristal için fonon dispersiyon eğrisi.	24
Şekil 2.4. N-etkisi ve U-olayına ait süreçlerin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.5. Seebeck olayının şematik gösterimi.	30
Şekil 3.1. Tam dalga fonksiyonu ile pseudo-dalga fonksiyonu, coulomb potansiyeli ile pseudo-potansiyelinin karşılaştırılması.	41
Şekil 4.1. PbI_2 'nin kristal yapısı. a) üstten görünüm b) yandan görünüm.	58
Şekil 4.2. PbI_2 için hesaplanan yük yoğunluğu a) [001] yüzeyi 0,05 aralıklı b) [001] yüzeyi 0,005 aralıklı c) [012] yüzeyi 0,05 aralıklı.	60
Şekil 4.3. PbI_2 bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	61
Şekil 4.4. PbI_2 bileşiği için entropi (S), ısı sığası (C_v) ve Helmholtz serbest enerjisinin (F) sıcaklıkla değişimi.	63
Şekil 4.5. Mo_2ScC_2 'ye ait kristal yapı a) üstten görünüş b) yandan görünüş.	66
Şekil 4.6. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2T_2$ ve Mo_2ScC_2OH 'ın kristal yapısı a) Mo_2ScC_2 b) Mo_2ScC_2 'nin üstten görünümü c) $Mo_2ScC_2T_2$ ve Mo_2ScC_2OH 'ın kristal yapısı A, B, C yerleşim pozisyonları ile birlikte.	67
Şekil 4.7. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$, $Mo_2ScC_2F_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşiklerinin elektronik bant yapıları ve PDOS.	71
Şekil 4.8. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$, $Mo_2ScC_2F_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri ve PDOS.	73
Şekil 4.9. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için hesaplanan Grüneisen parametreleri.	75
Şekil 4.10. Mo_2ScC_2 ve $Mo_2ScC_2O_2$ bileşikleri için hesaplanan grup hızları.	77
Şekil 4.11. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için entropi (S), ısı sığası (C_v) ve Helmholtz serbest enerjisinin (F) sıcaklıkla değişimi.	78
Şekil 4.12. Mo_2ScC_2OH bileşiği için örgü termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi.	79
Şekil 4.13. Mo_2ScC_2OH bileşiği için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	80
Şekil 4.14. Mo_2ScC_2OH bileşiği için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	81
Şekil 4.15. Mo_2ScC_2 bileşiği için farklı sıcaklıklar da elde edilen transport katsayıları. a) Elektriksel iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.	83
Şekil 4.16. Mo_2ScC_2 bileşiği için farklı sıcaklıklar da elde edilen transport katsayıları. a) Seebeck katsayısının kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Taşıyıcı yoğunluğunun kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.	84
Şekil 4.17. Kusurlu $Mo_2ScC_2O_2$ için transport hesaplamalarında kullanılan model.	89
Şekil 4.18. $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve PDOS.	90
Şekil 4.19. Kusursuz ve Mo ile O boşluklu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiği için elde edilen PDOS.	91
Şekil 4.20. Kusursuz ve Mo ile O boşluklu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiğine ait transmisyon-enerji değişimi.	92
Şekil 4.21. O boşluk kusurlu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiğine voltaj uygulandığında elde edilen transmisyon-enerji değişimi.	93

Şekil 4.22. Mo boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiklerine voltaj uygulandığında elde edilen transmisyon-enerji değişimi.	94
Şekil 4.23. O ve Mo boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiklerinin akım-voltaj değişimi.	95
Şekil 4.24. Mo_2C bileşiğinin ait kristal yapısı. a) üstten görünüm b) yandan görünüm.	98
Şekil 4.25. Mo_2C bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	100
Şekil 4.26. Mo_2C bileşiğinin elektronik bant yapısı ve PDOS.	102
Şekil 4.27. Katkılı Mo_2C bileşiğinin kuantum transport özelliklerini hesaplamak için tasarlanan yapı.	103
Şekil 4.28. Katkısız Mo_2C için hesaplanan transmisyon fonksiyonu.	103
Şekil 4.29. Kobalt (Co) katkılı Mo_2C bileşiği için hesaplanan transmisyon fonksiyonu spin yukarı ve spin aşağı durumlarına göre değişimi.	104
Şekil 4.30. Bakır (Cu) katkılı Mo_2C bileşiği için hesaplanan transmisyon fonksiyonu.	105
Şekil 4.31. MoS_2 bileşiğinin 2H ve 1T fazlarına ait kristal yapıları a) 2H fazı b) 1T fazı.	106
Şekil 4.32. Li ilavesi ve Mo oranına bağlı olarak 1T ve 2H fazlarının göreceli enerji farkı değişimi.	110
Şekil 4.33. Elektron sayısı ve Mo oranına bağlı olarak 1T ve 2H fazlarının göreceli enerji farkı değişimi.	111
Şekil 4.34. 2H- MoS_2 için yüksek simetri noktaları.	112
Şekil 4.35. 2H- MoS_2 için elektronik bant yapısı a) Li ilaveli 2H- MoS_2 b) Elektron ilaveli.	113
Şekil 4.36. Çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamaları için oluşturulan 1T fazına ait Li katkılı ($1\text{T-Li}_{x=8/9}\text{Mo}_2\text{S}$) ve çekirdek uyarımlı S içeren yapı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.	114
Şekil 4.37. Çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamaları için oluşturulan 2H fazına ait çekirdek uyarımlı S atomu içeren yapı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.	115
Şekil 4.38. 2H- MoS_2 bileşiğinin yüzeyinde S 3p orbitaline ait PDOS.	115
Şekil 4.39. 2H- MoS_2 bileşiğinin yüzeyinde çekirdek uyarımlı S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.	116
Şekil 4.40. 1T- Li_xMoS_2 bileşiğinin yüzeyinde çekirdek uyarımlı S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.	117
Şekil 4.41. 1T- Li_xMoS_2 bileşiğinin yüzeyinde S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.	118
Şekil 4.42. NbSe_2 'nin farklı vakum seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları a) $c=41 \text{ Å}$, b) $c=32 \text{ Å}$ c) $c=27 \text{ Å}$	120
Şekil 4.43. Toplam enerji ve birim hücre başına toplam manyetik momentin örgü parametresi ile kıyaslanması.	121
Şekil 4.44. NbSe_2 için durum yoğunluğu (DOS) ve akım-voltaj değişimi. a) SIESTA kod ile 3 farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonuna ait hesaplama sonuçları b) Deneysel çalışmalara [171] ait dI/dV eğrisi sonuçları ($f = 833 \text{ Hz}$, $I_t = 830 \text{ pA}$, $V_{r.m.s.} = 4 \text{ mV}$, $T = 4,2 \text{ K}$).	122
Şekil 4.45. Hubbard U parametresine bağlı olarak 2D NbSe_2 için DOS.	123
Şekil 4.46. Cu_2Te 'nin kristal yapısı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.	126
Şekil 4.47. Cu_2Te bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.	128
Şekil 4.48. Cu_2Te için elektronik bant yapısı ve PDOS.	129

Şekil 4.49. Cu ₂ Te bileşiği için farklı sıcaklıklarda elde edilen transport katsayıları. a) Elektriksel iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.	131
Şekil 4.50. a) Cu ₂ Te bileşiği için Seebeck katsayısının kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Cu ₂ Te bileşiği için taşıyıcı yoğunluğunun kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.	132
Şekil 4.51. Cu ₂ Te bileşiği için örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.	133
Şekil 4.52. Cu ₂ Te bileşiği için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	134
Şekil 4.53. Cu ₂ Te bileşiği için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.	135
Şekil 4.54. Cu ₂ Te bileşiği için ZT değerinin sıcaklıkla değişimi.	136



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Üç boyutlu uzayda kristal sistemi ve Bravais örgüler.	8
Çizelge 2.2. Tez çalışmasında incelenen bileşikler ve kristal yapı bilgileri.	9
Çizelge 4.1. PbI_2 bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu (d_{Pb-I} , Å) ve diğer çalışmalar.	58
Çizelge 4.2. PbI_2 bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m), Poisson oranı (ν^{2D}) ve diğer çalışma.	59
Çizelge 4.3. PbI_2 bileşiği için hesaplanan ortalama atomik kütle (m_c , amu), 2D kütle yoğunluğu (ρ_{2D} , kg m ⁻²), enine ses hızı (v_{TA} , km s ⁻¹) ve boyuna ses hızı (v_{LA} , km s ⁻¹).	60
Çizelge 4.4. Mo_2ScC_2 bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunlukları (d_{Mo-C} ve d_{Sc-C} , Å) ve diğer çalışmalar.	66
Çizelge 4.5. $Mo_2ScC_2O_2$, $Mo_2ScC_2F_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için AA, AB, BB, AC ve CC yüzey sonlandırma durumlarında birim hücre başına toplam enerji (eV).	68
Çizelge 4.6. $Mo_2ScC_2O_2$, $Mo_2ScC_2F_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için hesaplanan örgü parametreleri (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunlukları (d_{Mo-C} ve d_{Sc-} C , Å) ve diğer çalışmalar.	69
Çizelge 4.7. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$, $Mo_2ScC_2F_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m) ve Poisson oranı (ν^{2D}).	70
Çizelge 4.8. Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2O_2$ ve Mo_2ScC_2OH bileşikleri için analitik olarak hesaplanan Grüneisen parametresi (γ) ve Debye sıcaklığı (Θ , K).	76
Çizelge 4.9. Oksijen boşluklu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiği için hesaplanan bağlanma enerjisi ($E_{bağlanma}$, eV), manyetik moment (μ_B) ve boşluk oluşturan atom numaraları (BOAN).	87
Çizelge 4.10. Molibden boşluklu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiği için hesaplanan bağlanma enerjisi ($E_{bağlanma}$, eV), manyetik moment (μ_B) ve boşluk oluşturan atom numaraları (BOAN).	88
Çizelge 4.11. Mo_2C bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu (d_{Mo-C} , Å) ve diğer çalışmalar.	98
Çizelge 4.12. Mo_2C bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m), Poisson oranı (ν^{2D}) ve diğer çalışmalar.	99
Çizelge 4.13. Bulk 2H-MoS ₂ bileşiği için farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å) ve diğer çalışma.	109
Çizelge 4.14. Bulk 1T-MoS ₂ bileşiği için farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri (a ve c , Å) ve diğer çalışma.	109
Çizelge 4.15. Cu_2Te bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu (d_{Cu-Te} , Å) ve diğer çalışmalar.	126
Çizelge 4.16. Cu_2Te bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m) ve Poisson oranı (ν^{2D}).	127
Çizelge A.0.1. Kappa.xls dosyasında bulunan parametreler ve birimleri.	161

SİMGELER VE KISALTMALAR

AICON	Ab initio Conductivities
B	Manyetik Alan
B^{2D}	Düzlem-içi sertlik
C_{ij}	Elastik Sabitler
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFPT	Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi
DOS	Durum Yoğunluğu
G^{2D}	Shear Modülü
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
e	Elektron Yüğü
E^{2D}	Young Modülü
E_F	Fermi Enerji Seviyesi
E_{XC}^{GGA}	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımında Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli
E_{XC}^{LDA}	Yerel Yoğunluk Yaklaşımında Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli
E_c^{nl}	Van der Waals Yaklaşımında Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
I	Elektrik Akımı
k_B	Boltzmann Sabiti
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
m_e	Serbest Elektron Kütlesi
$n(\vec{r})$	Elektron Yoğunluğu
NEGF	Dengede Olmayan Green Fonksiyonları Yöntemi
PDOS	Kısmi Durum Yoğunluğu
RTA	Saçılma Zamanı Yaklaşımı
S	Seebeck Katsayısı
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
vdW	Van der Waals
$V^{dış}$	Etkin Dış Potansiyel
V_H	Hartree Potansiyeli
V_{Pseudo}	Pseudo Potansiyel
V_{XC}	Değiş-Tokuş ve Korelasyon Potansiyeli
ZT	Figure of merit
κ_p	Örgü Termal İletkenlik
κ_e	Elektronik Termal İletkenlik
κ_T	Toplam Termal İletkenlik
v^{2D}	Poisson Oranı
σ	Elektriksel İletkenlik
σ_D	Drude Modelinde Elektriksel İletkenlik
ρ	Yük Yoğunluğu
τ_D	Saçılma Zamanı
μ	Kimyasal Potansiyel
μ_B	Manyetik Moment

Ψ_{pseudo}
 $\Psi_{Coulomb}$
2D

Pseudo Dalga Fonksiyonu
Coulomb Dalga Fonksiyonu
İki Boyutlu Yapı



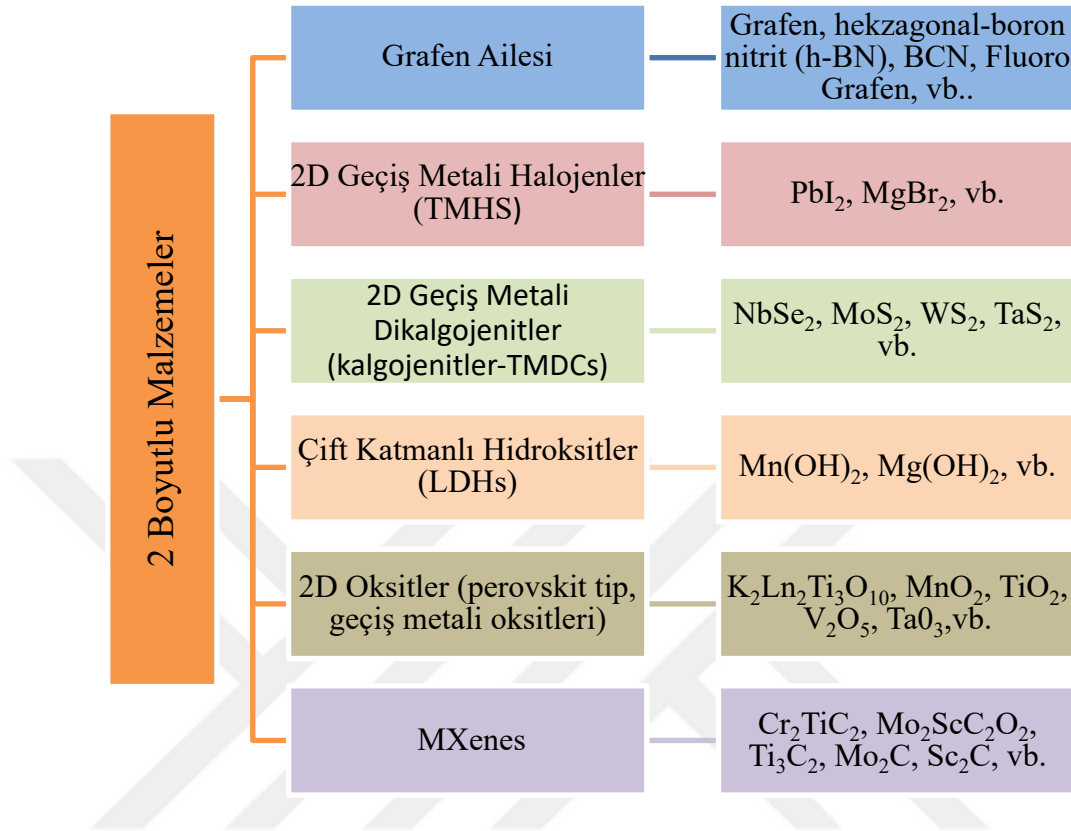
1. GİRİŞ

Günümüz modern dünyasında hızla gelişen teknoloji hayatın her alanında insanoğlunun en temel ihtiyaçlarının bile teknolojik aletlerle yapılmasını mümkün kılarak kolaylaştırmakta ve fiziksel olarak mükemmel bir konfor alanı sağlayabilmektedir. Bu hızlı gelişen teknoloji ve yaşanan konfor alanında ilerlemeye katkısı en çok sağlayan gelişmeler ise malzeme bilimi alanında yaşanmıştır.

Malzeme bilimi alanında, 21. yüzyıl dikkate alındığında yaşanan en önemli olay kuşkusuz 2 boyutlu (2D) malzemelerin ortaya çıkışıdır. Bu olayın başlangıç noktası ise temel olarak 2004 yılında grafenin başarılı bir şekilde 2 boyutlu olarak sentezlenmesidir [1]. Grafen ilk sentezlenen ve en iyi bilinen 2D malzeme olmasının yanı sıra sunduğu eşsiz özellikleri ile malzeme bilimi ve teknolojisinde yeni bir aşamaya geçiş için kilometre taşı olmuştur [2]. Bu aşamadan itibaren 2D malzemeler sahip oldukları üstün elektronik, optik, manyetik, mekaniksel ve transport özelliklerinden dolayı hayatın her alanında ihtiyaç duyulan tüm teknolojik gelişmeler için uygun bir aday olmuşlardır [3-5].

Grafenin sahip olduğu üstün özelliklerin altında yatan nedenlerin ortaya çıkarılması için 2004 yılından itibaren, yeni birçok bilimsel araştırma yapılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalar, 2D malzemelerin benzersiz fiziksel özelliklerinin nasıl oluştuğunun anlaşılabilmesi, bu özelliklerin kontrol edilebilmesi ve yeni benzer malzemelerin geliştirilebilmesi açısından son derece önemlidir. Ayrıca 2D malzemelerin potansiyel olarak ileri teknolojik uygulama olasılıklarının ortaya çıkması araştırmacıları yeni başka 2D malzeme geliştirmek amacıyla birçok deneysel ve teorik çalışma yapma konusunda da teşvik etmiştir. Bu sayede yıldan yıla yeni ortaya konan 2D malzeme sayısı artmış ve bu alanda yapılan çalışmalar daha da önem kazanmıştır. Şu ana kadar yaklaşık olarak 150 adet yeni 2D malzeme ailesinin literatüre kazandırıldığı belirtilmiştir [2]. En çok bilinen 2D malzeme aileleri olarak MXene, geçiş metali dikalkojenitler (TMDCs) ve grafen benzeri (grafen ailesi) sayılabilir.

Şekil 1.1’de en çok bilinen 2D malzeme aileleri örnek bileşikler ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 1.1. İki boyutlu malzeme aileleri ve örnek bileşikler.

2D Geçiş metali halojenleri (TMHS) 3D yapılarında bulunan van der Waals kuvvetlerinin görece zayıf olmasından dolayı göreceli olarak kolay sentezlenebilirler [6]. Sahip oldukları topolojik ve spintronik özelliklerinde dolayı 2D malzemeler arasında ilgi çekmektedirler. Ayrıca birçok 2D geçiş metali halojenleri yalıtkan ve manyetik yarı iletken özelliğe de sahiptir [7].

2D geçiş metali dikalkojenitlerin (TMDCs) genel yapısı MX₂ şeklindedir. Burada M geçiş metalini, X ise kalkojen atomunu temsil etmektedir [8]. Ancak 2D geçiş metali kalkojenitler (TMCs) ise 2 yerine 1 adet kalkojen atomu içermektedir ve farklı kimyasal formülasyonlarda olabilirler. 2D geçiş metali dikalkojenitler çok farklı fazlara sahip olmalarına rağmen çoğunlukla 2H (trigonal) ve 1T (oktahedral) olmak üzere 2 farklı faza sahiptirler. Bulk eşdeğerleri sırasıyla X-M-X tabakalarından oluşmaktadır. 2D olarak sentezlenirken tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağlarının olması nedeniyle tek tabaka veya birkaç tabakadan oluşacak şekilde

sentezlenebilirler. Bu süreç sırasında ayrıca elektronik özellikleri de etkilenebilir ve dolaylı bant aralığından doğrudan bant aralığı yapısına geçiş olabilir.

TMDCs'ler, atomik ölçekte farklı kalınlık kombinasyonlarına sahip olma, doğrudan bant aralığı, güçlü spin-yörünge etkileşmesi, üstün elektronik ve mekanik özellikleri nedeniyle, spintronik, optoelektronik, nanoelektronik, DNA dizileme, kişiye özel ilaç ve benzeri alanlarda öne çıkmaktadır [9]. Teknolojik potansiyel uygulamalarına ilave olarak TaS₂ ve TaSe₂'nin 2H ile 1T fazlarında ve 2H-NbSe₂'de yük yoğunluğu dalgasının gözlemlenmesi bu alanda öne sürülen teorilerin yeniden ele alınmasına yol açmıştır [9]. Çünkü yük yoğunluğu dalgası bileşiğin kimyasal yapısına ve kristal faz geçişine önemli ölçüde bağlıdır. Ancak, 2H-NbSe₂ bileşiğinin kristal yapısının periyodikliği, yük yoğunluğu dalgası sergileyen diğer bileşiklerden farklı olarak neredeyse sıcaklıktan bağımsızdır. Ayrıca yük dalgasının dalga boyu ile orantılı olarak herhangi bir faz geçişi sergilememektedir.

2D malzemelerin başka bir ailesi olan MXenes malzemeler ilk olarak 2011 yılında tek bir geçiş metali içerecek şekilde sentezlenmiştir [10] ve 2015 yılında da 2 adet geçiş metali içerecek şekilde çift katmanlı olarak sentezlenerek daha da genişletilmiştir [11]. MXenes bileşikler öncülleri olan MAX fazlarından elde edilirler [11]. MAX fazının genel kimyasal formülü $M_{n+1}AX_n$ olup hekzagonal yapıya sahiptirler. Bu formülde M erken geçiş metalini, A IIIA veya IVA grubundan bir elementini, X ise karbon (C) veya nitrojen (N) elementini temsil etmektedir. Burada n ise 1, 2 veya 3 değerlerinden birini alabilir [10-13]. MAX fazlarından MXene bileşikler elde edilirken H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ veya Flor (F) iyonları ve benzeri çeşitli asidik kimyasal bileşenler uygulanarak A elementi yapıdan sökülür [14,15]. Bu kimyasal süreç tamamlandıktan sonra uygulana kimyasal bileşene bağlı olarak yapının yüzeyi O, OH veya F elementleri ile kaplanır [15]. Böylece $M_{n+1}X_nT_{n+1}$ MXene yapısının genel formülüne ulaşılmış olunur. Burada T kimyasal süreç sonunda yüzeye yerleşen O, F veya H elementini temsil etmektedir.

Şekil 1.2’de, periyodik tabloda MAX ve MXene fazlarını oluşturan elementler gösterilmiştir.

1 1A 2 2A 3 3A 4 4A 5 5A 6 6A 7 7A 8 8A 9 9A 10 10A 11 11A 12 12A 13 13A 14 14A 15 15A 16 16A 17 17A 18 18A

1 H 2 He 3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne 11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar 19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr 37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe 55 Cs 56 Ba 57-71 La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu 57-71 57 La 58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu 87 Fr 88 Ra 89-103 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr 104 Rf 105 Db 106 Sg 107 Bh 108 Hs 109 Mt 110 Ds 111 Rg 112 Cn 113 Nh 114 Fl 115 Mc 116 Lv 117 Ts 118 Og

Legend:

- M: MXene, MAX Geçiş Metali
- X: C, N
- MAX Fazı Geçiş Metali
- T: Yüzey Kaplamaları
- A: A Grubu Elementi
- I: Ara Yüzey İyonları

Şekil 1.2. Periyodik tablo üzerinde MAX ve MXene fazlarını oluşturan elementler.

MXene bileşikler topolojik yalıtkan [16], yüksek elastik sabitler, yüksek esneklik, mükemmel metalik iletkenlik [17, 18] gibi benzeri sıradışı özellikler sergilemesinden dolayı yakıt hücreleri, enerji depolama aletleri, bataryalar, optoelektronik uygulamalar, elektrokimyasal kapasitörler ve karbon tabanlı elektrotlar olmak üzere [17-23] birçok teknolojik uygulama içinde umut vaat edicidir.

Nano boyutlarda gerçekleşen malzeme sentezleme sürecinde 2D malzemelerde yapısal kusurların, safsızlıkların ve boşlukların oluşumunun engellenmesi mümkün değildir. Bu durum malzemelerin elektronik, optik, manyetik ve transport özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [24, 25]. Bundan dolayı, 2D malzemelerde yapısal kusurların malzemenin performansı ne ölçüde etkilediği üzerine yapılan deneysel ve teorik araştırmalar hızla artmaktadır. Sonuçlar, kusurların bu malzemelerin özelliklerini güçlü bir şekilde değiştirebileceğini göstermiştir [26]. Dolayısıyla 2D bileşiklerin sahip olduğu yapısal kusurlarında fiziksel özellikleri önemli ölçüde etkileyebileceği göz ardı edilmemelidir.

Yeni sentezlenen veya literatürde bilinmesine rağmen henüz detaylı bir şekilde bazı özelliklerinin kökeni anlaşılamamış 2D malzemelerin fiziksel özelliklerinin anlaşılması ve ortaya konulması gerekmektedir. Malzeme biliminde, gelişen bilgisayar

teknolojisi ile birlikte Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında kullanılan en önemli yöntemlerden bir tanesi olmuştur.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin sağladığı en önemli avantajlar olarak malzemelerin fiziksel özelliklerinin doğru ve hızlı bir şekilde ortaya konulabilmesi, deneysel çalışmalara ait sonuçların desteklenebilmesi ve çeşitli diğer fiziksel etmenlerin malzeme üzerine olan etkilerinin kolaylıkla incelenebilmesi sayılabilir. Sunduğu bu avantajlardan dolayı DFT, malzeme, fizik ve kimya biliminde ki önemli bilimsel araştırmalarda sıklıkla kullanılmakta ve bu alanlardaki önemli gelişmelere katkıda bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında 2D geçiş metali halojeni olarak PbI_2 , geçiş metali dikalgojentileri olarak $NbSe_2$ ve MoS_2 , kalgojenit olarak Cu_2Te ve MXene Mo_2C , Mo_2ScC_2 , $Mo_2ScC_2T_2$ ($T=O, F$) ve Mo_2ScC_2OH bileşiklerinin, yapısal, mekaniksel, dinamiksel, manyetik, elektronik ve transport özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiğinin yapısal kusurlarının transport özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

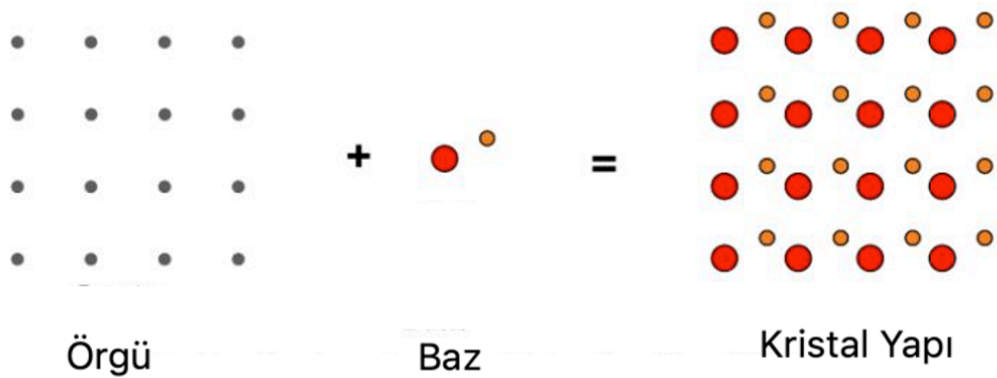
Yapılan bu çalışma, 2D malzemelerin üstün fiziksel özelliklerinin nedenlerinin ortaya konulabilmesi, yeni potansiyel teknolojik uygulama alanlarının belirlenmesi ve yeni keşfedilen 2D malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi açısından son derece önemlidir.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

2.1 Kristal Yapı

Kristal yapıların en önemli özelliği kendisini oluşturan atom veya moleküllerin belirli bir periyodik düzende yerleşmiş olmasıdır. İdeal bir kristalde atomlar, iyonlar veya moleküllerden oluşan özdeş düzenli yapı kendini üç boyutlu uzayda sonsuz kez tekrar eder. Bu periyodik düzen kristalin kimyasal ve fiziksel analizler yapılırken kolaylıkta sağlar.

Kristal yapılar tanımlanırken sahip oldukları örgü ve baz noktalarından yararlanılır. Kendisini sonsuz kez tekrar eden atom veya molekül grubunun oluşturduğu düzene baz ve yerleştirildiği matematiksel noktasal yerlerin kümesine de örgü denir. Örgü ve baz birlikte kristal yapıyı oluşturur [27]. Şekil 2.1’de örgü, baz ve kristal yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Örgü, baz ve kristal yapı.

Kristal yapının sahip olduğu simetri özelliklerini gösteren en basit yapı birim hücredir [28]. Birim hücre 3 doğrultuda (x, y ve z) tekrarlandığında kristal yapı elde edilir. Birim hücrenin seçimi keyfi olabilir. Birim hücrenin barındırdığı atom veya molekül sayıları değişebilir. Gerekli durumlarda en küçük hacimli birim hücre seçilebilir ve en küçük hacimli bu birim hücreye ilkel hücre denir. İlkel hücre tek bir örgü noktasına sahiptir. Birim hücre periyodikliği sayesinde tüm uzayı doldurabilir.

Kristal yapıların esas belirgin özelliği simetrik özelliklere sahip olmalarından ileri gelmektedir. Kristal yapılar, ötelenme, dönme, yansıma, terslenme veya bunların kombinasyonundan müteşekkil simetrilere sahip olabilirler.

Ötelenme simetrisi kristal yapıların hepsinde muhakkak bulunan en temel simetri operasyonudur. Herhangi bir örgü noktasına üç boyutta öteleme simetrisi uygulandığında bu nokta etrafındaki yeni atomik dizilimler aynı olur. Yansıma simetrisinde ise kristal yapının herhangi bir noktası bir düzlem ile kesildiğinde ilgili düzlemin her iki tarafında kalan kristal yapılar birbirinin aynısıdır. Dönme simetrisi ise, herhangi bir örgü noktası, herhangi bir eksen etrafında “ $2\pi/n$ ” kadar döndürüldüğünde, örgünün diğer bir noktası ile çakışıyorsa bu örgünün ilgili eksene göre dönme simetrisi olduğu kabul edilir. Son olarak terslenme simetrisinde ise “ π ” radyan kadar döndürülüp ve ardından bu eksene dik bir düzleme göre yansıma uygulandığında ilgili vektör eğer $\vec{r}$ konumundan $-\vec{r}$ konumuna dönüşmüşse terslenme simetrisi vardır.

Kristal yapılarda bulunan periyodikliği daha iyi anlayabilmek için Bravais tarafından uzay örgüsü veya diğer adıyla Bravais örgüsü kavramı geliştirilmiştir. Kristal yapılarda örgü tanımlaması yapılırken Bravais örgüsünden yararlanılır. Aşağıda Bravais örgüsünün aslında birbirinin eşdeğeri olan 2 adet tanımı verilmiştir [29].

- 1) Bir Bravais örgü yapıya hangi noktadan bakılırsa bakılsın tam olarak aynı görünen bir düzenleme ve yönelime sahip sonsuz bir ayrık noktalar kümesidir.
- 2) Üç boyutlu bir Bravais örgüsü verilen bir $\vec{R}$ konum vektörü ile tüm noktaları içerebilir. $\vec{R}$ konum vektörü;

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

eşitliği ile verilir. Burada $\vec{a}_{1,2,3}$ aynı düzlemde olmayan herhangi 3 öteleme vektörü, $n_{1,2,3}$ ise tam sayı değerleridir.

Üç boyutta a, b, c eksenlerine ve bu eksenler arasındaki açılar α, β, γ olmak üzere 7 adet kristal sistemi ve bu 7 kristal sisteminin farklı noktalarına atomların yerleşimine göre de ayrılmış 14 adet Bravais örgü vardır.

Bu 7 adet kristal sistemi, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, hekzagonal ve trigonal kristal sistemleridir. Sahip oldukları örgü sayıları ile birlikte Çizelge 2.1’de sunulmuşlardır.

Çizelge 2.1. Üç boyutlu uzayda kristal sistemi ve Bravais örgüler.

Sistem	Örgü Sayısı	Eksenler ve Açılar
Triklinik	1	$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	2	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hekzagonal	1	$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Çizelge 2.1’den görüldüğü üzere hekzagonal sistemde bir, trigonal sistemde 2 adet örgü noktası vardır. İki boyutlu uzayda da 5 adet farklı Bravais örgüsü bulunmaktadır. Bu örgüler 2 farklı $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ öteleme vektörleri ile γ açısının farklı değerlerine göre sınıflandırılmıştır. Trigonal sistem, hekzagonal sistemin bir alt türü olarak sınıflandırılabilir. Bu durumda 7 adet değil sadece 6 adet kristal sistemi olabilir [30]. Ancak geleneksel olarak trigonal ve hekzagonal sistemler ayrı olarak ele alınır. Bu nedenle bu tez çalışmasında ele alınan bileşikler trigonal veya hekzagonal kristal sistemlere ait olmalarına rağmen trigonal sistem, hekzagonal sistemin bir alt türü olarak değerlendirilmemiş, ayrı olarak ele alınmıştır. Çizelge 2.2’de bu tez çalışmasında incelenen 2D bileşiklerin kristal yapı bilgileri sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Tez çalışmasında incelenen bileşikler ve kristal yapı bilgileri.

Bileşikler	Sistem	Uzay Grubu	Uzay Grup Numarası
PbI ₂	Trigonal	$P\bar{3}m1$	164
Mo ₂ ScC ₂ T ₂ (T=O, F)	Trigonal	$P\bar{3}m1$	164
Mo ₂ ScC ₂ OH	Trigonal	$P\bar{3}m1$	164
Mo ₂ C	Trigonal	$P\bar{3}m1$	164
MoS ₂ - 1T	Trigonal	$P\bar{3}m1$	164
MoS ₂ - 2H	Hekzagonal	$P6_3/mmc$	194
NbSe ₂	Hekzagonal	$P\bar{6}m2$	187
Cu ₂ Te	Hekzagonal	$P6mm$	183

Çizelge 2.2’den anlaşılacağı üzere bu tez çalışmasında ele alınan tüm yapılar trigonal veya hekzagonal kristal sisteme aittir. Temel olarak hekzagonal ve trigonal yapıların birim hücre örgü vektörleri eşdeğerdir ve eşitlik 2.2 ile verilirler.

$$\vec{x} = \frac{a}{2}(\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{y} = \frac{a}{2}(\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}), \quad \vec{z} = c\hat{z} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2’de a ve c örgü parametreleridir.

2.1.1 Ters örgü

Bravais örgüsü gerçek uzayda öteleme simetrisine sahip bir uzay örgüsüdür. Bir kristalde elektronların hareketi hem gerçek uzayda hem de fourier uzayında tanımlanabilir. Bir kristalden X-ışınları kullanılarak elde edilen bir kırınım deseni gerçek örgüyü değil, ters örgüyü verir. Eğer mümkün olabilseydi eğer mikroskop kullanılarak elde edilen görüntüsü de gerçek örgüyü verirdi. Gerçek uzayda örgü vektörleri “uzunluk” boyutunda tanımlanırken ters örgü vektörleri “1/uzunluk” boyutunda tanımlanır [31].

Bir kristalde, elektron dağılımı, kütleli yoğunluğu veya manyetik moment yoğunluğu gibi fiziksel özellikler herhangi $\vec{T}$ gibi bir öteleme vektörü altında değişmezdir [31]. Bu tanımlamadan yararlanılarak ters örgü kavramının matematiksel formülasyonu

ortaya konulabilir. Bir boyutta x yönünde a periyoduna sahip bir $n(x)$ fonksiyonu Fourier serisine açıldığında;

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos\left(\frac{2\pi p x}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p x}{a}\right)] \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. Burada $(x + a)$ ötelemesi altında değişmez kalıp kalmadığını incelemek için;

$$n(x + a) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos\left(\frac{2\pi p (x+a)}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi p (x+a)}{a}\right)] \quad (2.4)$$

eşitliği ile yazılır. Eşitlik 2.4'te p tam sayı, C_p ve S_p Fourier sabitleridir. $n(x + a) = n_0$ koşulu eğer sağlanırsa kristalin öteleme simetrisine sahip olduğu dolayısıyla periyodik olduğu matematiksel olarak gösterilmiş olur.

Tek boyut için Fourier açılımı;

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i\frac{2\pi}{a} p x} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada açılım katsayıları olan $n(p)$ 'den bağımsız olarak, $n(x)$ değerinin gerçel olması için;

$$\frac{2\pi}{a} p x = \theta \quad (2.6)$$

eşitliği ile tanımlanır. Euler açılımı kullanılarak $n(x)$;

$$n(x) = n_p [\cos f + i \sin f] + n_{-p} [\cos f - i \sin f] \quad (2.7)$$

eşitliği elde edilir ve $\cos \theta$ ve $i \sin \theta$ düzenlenip eşitlik 2.6'da yerine yazılırsa;

$$n(x) = \cos \theta (n_p + n_{-p}) + i \sin \theta (n_p - n_{-p}) \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 2.7'nin gerçel olabilmesi için görüldüğü üzere $n_p = n_{-p}$ olması yeterlidir. Bu durumda kompleks terim yok olacak ve bu fonksiyon örgü periyodikliğine sahip bir fonksiyon olacaktır.

Fourier analizini 3 boyutta bir $n(\vec{r})$ niceliği altında değişmez bırakan bir $\vec{T}$ vektörü ötelemesi ile incelersek;

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (2.9)$$

eşitliği ile tanımlamamız gerekir. Şimdi $n(\vec{r})$ niceliğini $n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r})$ olacak şekilde değişmez bırakan $\vec{G}$ vektörleri bulunmalıdır. Burada $\vec{G}$ ters örgü vektörü olarak adlandırılır ve kırınım şartının sağlandığı noktaları gösterir. Ters örgü öteleme vektörleri ($\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$) eşitlik 2.10 ile tanımlanır [35].

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da payda ki ifade hacim olarak tanımlanmaktadır.

Bu durumda $\vec{G}$ ters örgü vektörü eşitlik 2.11'de ki gibi yazılabilir;

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (2.11)$$

Burada h , k ve l kristal düzlemini tanımlamak için kullanılan Miller indisleridir. Eşitlik 2.9'da $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{T})$ dönüşümü yapılırsa;

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

eşitliği elde edilir. Eşitlik 2.12'de, eşitlik 2.9'da tanımlanan $n(\vec{r})$ yerine yazılırsa;

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \quad (2.13)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 2.13'ten anlaşılacağı üzere örgü ötelemeleri altında değişmez kalması için $e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} = 1$ olmalıdır. Buradan da $\vec{T}$ örgü vektörü;

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.14)$$

eşitliği ile tanımlanır. Ters örgü vektörü $\vec{G}$ ile skaler çarpılırsa;

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = hu(\vec{a} \cdot \vec{A}) + kv(\vec{b} \cdot \vec{B}) + lw(\vec{c} \cdot \vec{C}) \quad (2.15)$$

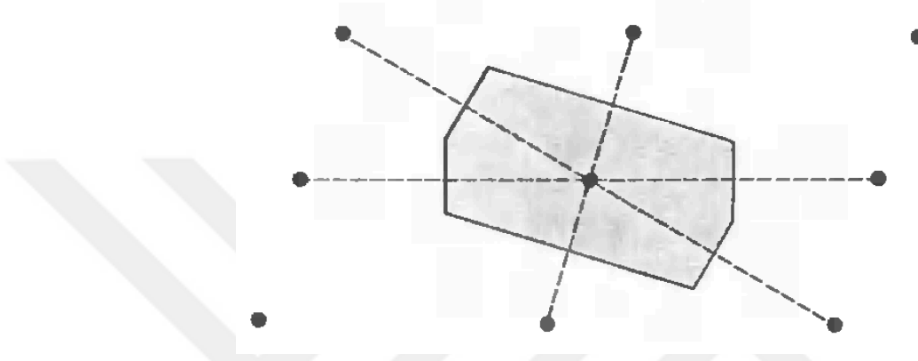
eşitliği elde edilir. $\vec{a} \cdot \vec{A} = 2\pi$, $\vec{b} \cdot \vec{B} = 2\pi$, $\vec{c} \cdot \vec{C} = 2\pi$ olduğu için eşitlik 2.15;

$$\vec{G} \cdot \vec{T} = 2\pi[hu + kv + lw] \quad (2.16)$$

eşitliğine dönüşür. Eşitlik 2.16’da köşeli parantez içerisi herhangi bir K tamsayısı olmak üzere, $e^{i2\pi K} = 1$ olarak elde edilir. Bu kristalin herhangi bir fiziksel niceliğinin $\vec{T}$ öteleme simetrisi altında değişmez olduğunu gösterir.

2.1.2 Wigner-Seitz hücresi ve Brillouin bölgesi

Örgünün tüm simetri özelliklerini barındıran ilkel hücreye Wigner-Seitz hücresi denir. 2 boyutlu Bravais örgüsüne ait Wigner-Seitz hücresi Şekil 2.2’de gösterilmiştir [29].



Şekil 2.2. İki boyutlu Bravais örgüsünde Wigner-Seitz hücresi.

Bir örgü noktası etrafındaki Wigner-Seitz hücresi, o noktaya diğer örgü noktalarından daha yakın olan uzay bölgesidir. Bravais örgüsünün sahip olduğu öteleme simetrisi nedeniyle, herhangi bir örgü noktası etrafındaki Wigner-Seitz hücresi, iki noktayı birleştiren örgü vektörü aracılığıyla çevrildiğinde, herhangi bir örgü noktası etrafındaki Wigner-Seitz hücresine alınmalıdır.

Brillouin bölgesi, ters örgüdeki bir Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Daha genel bir tanımlama ile birinci Brillouin bölgesi, merkezden çizilen ters örgü vektörlerinin orta dikmeleri olan düzlemlerce çevrelenmiş küçük hacimdir. Bu çevrelenmiş hacim bölgesinin yani Brillouin bölgesinin sınırları yansıma düzlemlerini temsil ettiği için bu bölge sınırında kırılma şartı (Bragg saçılma) sağlanmalıdır. Bu şart matematiksel olarak;

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G} \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 2.17’de $\vec{k}'$ saçılan dalga vektörünü temsil etmektedir. Her iki tarafın karesi alınırsa;

$$\vec{k}'^2 = \vec{k}^2 + 2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 \quad (2.18)$$

eşitlik 2.18 elde edilir. Brillouin bölgesi sınırlarında esnek saçılma meydana gelir. Esnek saçılmalarda toplam momentum korunduğu için $\vec{k}'^2 = \vec{k}^2$ olacaktır. Bu durumda;

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} + G^2 = 0 \quad (2.19)$$

eşitliğine ulaşılır. Eşitlik 2.19'da $\vec{G}$ ters örgü vektörü olduğundan $-\vec{G}$ 'de bir ters örgü vektörüdür. Bu durumda eşitlik 2.19;

$$2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2 \quad (2.20)$$

eşitliğine dönüşür. Eşitlik 2.20, Brillouin kırınım şartı olarak tanımlanır ve Bragg kırınım şartına ters örgü uzayında eşdeğerdir [31]. Kırınım, Brillouin bölgesi sınırlarında gerçekleşir. Dolayısıyla Brillouin bölgesi kristallerin elektronik bant yapısının anlaşılabilmesi için son derece önemlidir.

2.2 Kristal Yapı Kusurları

Doğada mükemmel bir kristal bulunmaz. Mutlaka sahip olduğu periyodikliği bozan bir kusur barındırırlar. Genel olarak kusur kristal yapının belirli bir bölgesindeki iyonların periyodik düzendeki yerleşiminin farklı olmasından (boşluk oluşturmaları veya arayer yerleşmesi) veya kristalin periyodik yapısında meydana gelen kaymaların atomik örgü düzenini bozmasından kaynaklanabilir. Etkilediği yüzey boyutu (2 veya 3 boyutlu), bağlar veya noktalara bağlı olarak, yüzey, dislokasyon (çizgisel), noktasal veya boşluk kusurları vardır [29]. Ancak doğada kristal kusurlarının birçok çeşidi olmasına rağmen yoğun olarak boşluk, arayer veya dislokasyon kusurları görülür.

2.2.1 Boşluk ve arayer kusurları

Boşluk ve arayer kusurları periyodik düzende olmaması gereken bir atomun fazladan olması veya yabancı bir atomun bulunması veya yerinde olması gereken bir atomun yerinde olmamasından dolayı oluşturduğu boşluktan dolayı meydana gelmektedir.

En genel haliyle atomik boyutta basit bir kusur, kristal yapı içerisinde örgü noktasında atom eksikliği (boşluk) ile karakterize edilebilir. Sonlu bir sıcaklıkta atomlar titreşim sonucu belli bir yer değiştirmeye maruz kalırlar. Sıcaklık arttıkça yer değiştirme o kadar büyük olur ki atomlar daimî olarak kendi örgü noktalarından uzaklaşırlar ve bu durumun sonucunda boşluklar oluşur. Yine atomik periyodik dizilimde bir bölgedeki atomik düzeni bozan fazladan bir atom (arayer atomu) olabilir. Bu tür kusurlar yapının elektriksel iletkenliğini veya optik özelliklerini büyük oranda etkileyebilmektedir.

2.2.2 Dislokasyonlar

Dislokasyonlar çizgisel kusurlar sınıfına girmektedir. Genel olarak kristal içerisinde çizgi şeklinde ilerlediği için çizgisel kusurlar denmiştir. Bu kusur tipik olarak bir kristalde belirli bir doğrultu boyunca atomik örgü dizilişinin bozulmasıyla ortaya çıkar. Bu tür çizgisel kusurlar bir düzlemle birlikte kümelenme şeklinde olursa tane sınırı veya mozaik sınırı gibi isimler alabilirler. Kendi içerisinde kenar dislokasyon ve vida dislokasyonu gibi alt gruplara ayrılabilir [28].

2.3 Mekaniksel Özellikler

Malzemenin sahip olduğu mekaniksel özelliklerin bilinmesi, malzemenin tasarımı ve pratik teknolojik uygulamaları için son derece önemlidir. Ayrıca malzemenin zorlanma (gerilim) altında gösterdiği davranışın anlaşılmasını da sağlar. Bu açıdan tez çalışmasında bileşiklerin elastik sabitleri hesaplanmış ve bunlara bağlı mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Elastik sabitlerin hesaplanmasında zor-zorlanma (stress-strain) metodu [32] kullanılmıştır. Elastik teoride zor-zorlanma arasındaki ilişki Hooke yasasına uygun olarak belirlenir. Bu durumda elastik sabitler ile zor-zorlanma eşitlik 2.21 ile birbirlerine bağlanır.

$$\sigma = C \varepsilon \quad (2.21)$$

Burada C elemanları C_{ij} olan 6×6 şeklinde bir matristir. ε zorlanmayı, σ ise zoru temsil etmektedir. 2D hekzagonal bir yapının sahip olduğu 2. derece doğrusal elastik enerji $E(\varepsilon)$ polinomal formda eşitlik 2.22 ile verilir [33, 34].

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} C_{11} \varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \varepsilon_{yy}^2 + C_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + 2 \varepsilon_{66} \varepsilon_{xy}^2 \quad (2.22)$$

Burada ε gerilim tensörüdür. ε_{xx} x yönünde zorlanma, ε_{yy} y yönünde zorlanma ve ε_{xy} 'de xy düzlemindeki kesme (shear) zorlanmasını temsil etmektedir. C_{11} , C_{12} ve C_{22} ise elastik sabitlerdir. Voigt notasyonunda zorlanma tensörleri x eksen, y eksen ve xy düzlemi için sırasıyla ε_1 , ε_2 , ε_6 olarak temsil edilir.

2D hekzagonal bir yapıda düzlem için elastik enerji matrisi ile elastik sabitler arasındaki ilişki simetri işlemleri ile uygulanarak eşitlik 2.23 ile tanımlanır [33, 34].

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ 2\varepsilon_6) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ 2\varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.23 sayesinde elastik sabitler yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarından elde edilebilirler. Hekzagonal yapılarda Cauchy yaklaşımı kullanılarak C_{66} değeri eşitlik 2.24 ile hesaplanır;

$$C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \quad (2.24)$$

Hekzagonal 2D bileşiklerin mekaniksel kararlılıkları Born kararlılık kriterleri ile test edilebilir. Born kararlılık kriterleri eşitlik 2.25 ile verilmiştir [35].

$$C_{11} > 0, \ C_{66} > 0, \ C_{11} > |C_{12}| \quad (2.25)$$

2D bileşiklerde elastik sabitlerin sahip olduğu birim 3 boyutlu eşdeğerlerinden farklı olarak Newton/metredir. Bunun sebebi 2D bileşiklerde uygulanan vakumdan kaynaklanmaktadır. 2D bileşikler için elastik sabitler elde edilirken uygulanan vakum etkisinden dolayı hesaplanan her bir elastik sabit tabaka kalınlığı ile matematiksel olarak çarpılır [34, 36].

2D bileşiklerde önemli bir mekaniksel özellik olan Poisson oranı (ν^{2D}) malzemenin enine zorlanması ile aksel zorlanmasının birbirine oranıdır. 2D malzemeler için eşitlik 2.26 ile hesaplanır [34].

$$\nu^{2D} = \frac{C_{11}}{C_{12}} \quad (2.26)$$

Young modülü (E^{2D}) bileşiğin esnekliği veya rijitliği hakkında bilgi verir ve 2D bileşikler için eşitlik 2.27 ile hesaplanır [37].

$$E^{2D} = (C_{11}^2 - C_{12}^2)/C_{11} \quad (2.27)$$

Düzlem içi sertlik (B^{2D}) bileşiğin uygulanan bir dış kuvvet sonucunda yapısında meydana gelecek değişime karşı gösterdiği dirençtir. Eşitlik 2.28 ile hesaplanır [38];

$$B^{2D} = E^{2D}/(2 * (1 - \nu^{2D})) \quad (2.28)$$

Shear modülü (G^{2D}) kesme geriliminin kesme kuvvetine oranı olarak tanımlanır. 2D bileşiklerde C_{66} değerine eşittir [37].

$$G^{2D} = C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.29)$$

Boyuna ve enine ses hızları ise mekaniksel özellikler yardımıyla eşitlik 2.30 ile hesaplanır [38].

$$\vartheta_{LA} = \left[\frac{B^{2D} + G^{2D}}{\rho_{2D}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \vartheta_{TA} = \left[\frac{G^{2D}}{\rho_{2D}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.30)$$

Burada ρ_{2D} kütle yoğunluğu olup, $\rho_{2D} = 4m_C/(3^{\frac{1}{2}}a^2)$ olarak verilir. Bu ifadede a örgü parametresi ve m_C ortalama atomik kütledir.

2.4 Kristallerin Elektronik Özellikleri ve Enerji Bantları

Kristal yapılarda elektronlar, dalga-benzeri elektron orbitallerinin bulunamayacağı enerji bölgeleri ile elektron orbitallerinin bulunabileceği bölgeler ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu durum enerji bantlarının oluşmasına olanak sağlar. Enerji aralıkları veya bant aralıkları denilen bu yasak bölgeler elektron dalgalarının kristalin iyon çekirdekleri ile etkileşmesinin sonucudur. Sonuç olarak bir kristalin elektronik bant yapısı yasak ve izinli bantlara ayrılmıştır.

Enerji bantlarının ve yasak bölgelerin matematiğe başvurulmadan açıklaması herhangi bir serbest atomun enerji spektrumu örnek verilerek yapılabilir. Serbest lityum atomunun periyodik bir kuyu potansiyel içerisinde hareket ettiği varsayıldığında, lityum atomuna ait Schrödinger dalga denkleminin çözümleri bir dizi kesikli değerlere

sahip olacaktır. Li atomu için bu kesikli değerler $1s^2$ ve $2s^2$ olacaktır. Bu olayın tek bir Li atomu için değil iki Li atomuna sahip olan Li molekülü için gerçekleştiği varsayımı yapıldığında $1s$ ve $2s$ enerji durumları her biri birbirine yakın iki enerji alt seviyesine ayrılacaktır [28]. Bu sayede enerji dubletleri oluşur. Bu dubletlerin önemli bir özelliği de Pauli dışarlama ilkesinin çiğnenmemesidir.

Pauli dışarlama ilkesine göre her enerji seviyesine en çok zıt spine sahip 2 adet elektron yerleşebilir. Li atomu 3 elektrondur. Buna göre Li molekülünde bulunan 6 elektrondan 4 tanesini $1s$ enerji dubletlerini ve geriye kalan 2 tanesi de $2s$ dubletlerinden daha düşük enerji seviyesine yerleşir. Bu olay birbiri ile etkileşecek N adet atom bir araya geldiğinde de benzer şekilde yaşanır. Bu durumda atomik enerji seviyelerinden her birisi birbirine yakın N adet alt seviyeye ayrılır. N değerinin 10^{23} basamağı büyüklüğünde olduğu kabul edilirse alt enerji seviyeleri birbirine o kadar yakın olurlar ki bu durumda artık kesikli enerji seviyeleri yerine enerji bantları kavramını kullanmak daha doğru olacaktır. Böylece kesikli $1s$, $2s$, $2p$, enerji seviyeleri yerine bir kristal için $1s$, $2s$, $2p$ enerji bantları geçerli olur. Bir kristal içerisindeki enerji bantları birbirlerinden yasak bant aralıkları ile ayrılmaları mümkün olabilir. Yasak bant aralığı denmesinin sebebi bu enerji seviyesinde elektron bulunamamasındandır.

Yalıtkan malzemelerde yasak bant aralığı geniştir. Bu aralık ile ayrılmış 2 banttan bir tanesinin enerji seviyeleri tamamen dolu diğersinin ise tamamen boştur. Metallerde ise yasak bant aralığı bulunmaz. Yarı iletkenlerde yasak bant aralığı yeterince büyük olmadığı için elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına bir uyarılma ile geçebilir. Bu durumda yalıtkan malzemeler elektriksel iletkenliğe sahip değilken, metaller iyi birer iletkendir. Yarı iletken malzemeler ise belirli bir oranda elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ancak yalıtkan, metal ve yarı iletkenler arasında ki farkın tamamen anlaşılması için serbest elektron modeli kristalin periyodik örgüsünü dikkate alınacak şekilde genişletilmelidir. Hemen hemen serbest elektron modelinde, bir kristal içerisindeki kristal potansiyelinin çok zayıf olduğu ve bunun sonucunda elektronun katı içerisinde serbest bir parçacık gibi davrandığı kabülü yapılır. Bu model ile enerji bantları açıklanabilir.

Kristallerin elektronik bant yapısını hesaplamak için çeşitli metodlar geliştirilmiştir. Elektronik bant yapısı malzemelerin elektronik transport özelliklerinin anlaşılması için

son derece önemlidir. Bu tez çalışmasında elektronik bant yapıları Düzlem Dalga ve Atomik Orbitalerin Lineer Birleşimi Metodu (LCAO) ile hesaplanmıştır.

2.4.1 Düzlem dalga metodu

Tez çalışmasında VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [39-41] programı kullanılarak yapılan elektronik bant yapısı hesaplamalarında düzlem dalga metodu kullanılmıştır. Bu metodun daha iyi anlaşılması için öncelikle Bloch teoremi açıklanmalıdır.

Belirli bir periyodik yapıya sahip olan kristallerin bu periyodik potansiyel içerisindeki Schrödinger denklemi çözümleri eşitlik 2.31 ile verilir.

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{(ik.r)} \quad (2.31)$$

Eşitlik 2.31 Bloch tarafından ispatlanmıştır. Bu ifadede $u_k(r)$ kristalin periyodikliğine sahiptir ve T örgü ötelemesi altında;

$$u_k(r) = u_k(r + T) \quad (2.32)$$

eşitliği ile verilir. Bloch teoremine göre periyodik bir potansiyel için dalga denkleminin öz fonksiyonları, kristal örgünün periyodikliğini temsil eden $u_k(r)$ fonksiyonu ile bir $e^{(ik.r)}$ düzlem dalgasının çarpımına eşittir. Eşitlik 2.31 bir tek elektronlu dalga fonksiyonu, Bloch fonksiyonu olarak nitelendirilir.

Kristaller için genel baz seti bir düzlem dalga baz setidir. Düzlem dalga baz seti;

$$\psi_k = \sum_G C_{Gk} e^{i(G+k).r} \quad (2.33)$$

eşitliği ile açılır. Burada C_{Gk} henüz bilinmeyen açılım katsayılarıdır. k ise Bloch teoreminden gelir. Ters uzaya ait örgü vektörü ise G olup, kesikli değerler almaktadır. Alabileceği en küçük değer eşitlik 2.34 ile tanımlanır.

$$G_{min} = \frac{2\pi}{2a} \quad (2.34)$$

Burada a örgü parametresidir. Örgünün periyodikliği sonsuz olduğu için sonsuz tane G vektörü olur ve hesaplanabilmenin olabilmesi için G vektörü bir noktada

kesilmelidir. Bundan dolayı eşitlik 2.35 kullanılarak bir kesme gerilim enerjisi (E_{kes}) tanımlanır ve o noktada kesilir.

$$E_{kes} = \frac{\hbar^2}{2m} |G_{max}|^2 \quad (2.35)$$

Bloch teoreminin, iletim elektronunun kristal içinde serbest parçacık gibi hareket etmesini temsil eden bir düzlem dalga yapısına sahip olduğunu göstermesi açısından çok önemlidir. Bu durumda Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri kristalin periyodikliğini temsil eden bir düzlem dalga baz setinde rahatlıkla aranabilir.

VASP programı benzer şekilde Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri için bir düzlem dalga baz setinden yararlanmaktadır. Toplam enerjinin ifade edilmesi ve hamiltonyene kolaylıkla uygulanabilmesi açısından son derece pratik bir metoddur. Ancak düzlem dalga metodunun özellikle elektronların lokalize olduğu durumlar için yakınsaması iyi değildir. Geçiş metallerinde veya elektronik konfigürasyonun da f elektron olan sistemlerde çok fazla düzlem dalga setine ihtiyaç vardır. Bu durum hesaplama zamanını oldukça uzatır.

2.4.2 Atomik orbitallerin lineer birleşimi metodu

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [42, 43] programı kullanılarak yapılan elektronik bant yapısı hesaplamalarında Atomik Orbitallerin Lineer Birleşimi metodundan [44] yararlanılmıştır.

Bu methoda Kohn-Sham denkleminin çözümleri için lokalize atomik baz setlerinden yararlanılır. Bu baz setleri atomik orbitallerden meydana geldiği için atomik baz setleri denilmektedir. Kullanılan atomik baz setleri, hidrojen atomunun Schrödinger denklemini çözümlerine benzer şekilde radyal ve açısal olmak üzere iki ayrı kısmının çarpımı olarak ifade edilir. R_I konumuna yerleşmiş bir atom için atomik orbitaller eşitlik 2.36 ile verilir.

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = R_{ln}(|\vec{r}_I|) Y_{lm}(\hat{r}_I) \quad (2.36)$$

Eşitlik 2.36'da I atom indeksi, l, m, n kuantum sayılarını ve $R_{ln}(|\vec{r}_I|)$ radyal kısmı, $Y_{lm}(\hat{r}_I)$ ise açısal kısmı temsil etmektedir. Burada $\vec{r}_I$ eşitlik 2.37 ile tanımlanır.

$$\vec{r}_l = \frac{\vec{r}_l}{|\vec{r}_l|} \quad (2.37)$$

Açısal kısım olan $Y_{lm}(\hat{r}_l)$ için çözümleri küresel harmonikler sağlamaktadır. Radyal kısım için çözümler için farklı nümerik orbitaller kullanılabilir. Gaussian, slater ve nümerik orbitaller bilinen orbitallerdir. SIESTA programı nümerik orbitaller kullanmaktadır.

Genel olarak SIESTA programında kullanılan atomik baz setleri 2 koşula uymalıdır. Onun dışında kullanıcı hesaplama için hesaplanacak bileşiğin özelliklerine ve hesaplanmak istenen niceliğe göre uygun baz seti seçebilir hatta program içerisinde bu baz setlerini kendisi üretebilir. Bu atomik baz setlerinin uyması gereken kurallardan ilki belirli bir kesme yarıçapı değerinden sonra hızlıca sıfıra yakınsamasıdır. Yani sonlu olması beklenir.

İkinci olarak, tanımlanan baz seti atomik orbitallerin benzeri olmalıdır. Yani radyal kısım ile küresel harmoniklerin çarpımından oluşmalıdır.

Bu yöntem düzlem dalga yöntemine göre daha hızlı ve daha az hesaplama gücü gerektirmesine rağmen oldukça doğru sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu metod güçlü lokalize durumlar ve özellikle dar bant aralığına sahip yarı iletkenler için oldukça kullanışlı olmasına rağmen özellikle geniş bant aralığına sahip malzemelerde çok tercih edilmez.

2.4.3 Elektronik transport

Elektriksel iletkenliği hesaplamak için basit ve dikkate değer ilk model, 1900'de geliştirilen klasik Drude modelidir [45, 46]. Bu model oluşturulurken kinetik gaz teorisinden [47, 48] esinlenilmiştir. Dolayısıyla elektronları etkileşmeyen klasik parçacıklar olarak ele alır. Ortalama bir saçılma zamanı τ_D içinde statik iyon çekirdekleri tarafından saçıldığı varsayımına dayanır. Çekirdekler tarafından saçılan elektronlar rastgele hareket ederler. Eğer bir elektrik alan uygulanmaz ise elektronların hızlarının ortalama sıfır olur. Bu da net akımın sıfır olduğu anlamına gelir. Ancak bir elektrik alan varlığında elektronlar rastgele değil, aynı yönde hareket eder. Ortalama elektron hızları sıfırdan farklı olur. Bu durum net bir akım oluşmasına sebep olur. Bu durumda iletkenlik Drude modeli kullanılarak eşitlik 2.38 ile verilir [29, 49].

$$\sigma_D = \frac{e^2 n}{m_e} \tau_D \quad (2.38)$$

Burada e elektronun yükü, n elektron yoğunluğu, m_e elektronun kütlesi ve τ_D ise saçılma zamanıdır. Bu eşitlik bazı durumlarda deneysel sonuçlar ile uyumlu sonuçlar vermesine rağmen elektriksel iletkenliğin kuantum mekaniksel davranışını açıklayamamaktadır. Çünkü bu klasik yaklaşım atomik boyutlarda gerçekleşen kompleks saçılma mekanizmasını dikkate almamaktadır. Bu model Sommerfeld tarafından [50, 51] 1927 yılında Maxwell-Boltzmann dağılım fonksiyonunu yerine Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun uygulanması ile elektronik ısı sığası başarılı bir şekilde açıklanmıştır. Ancak bu modelde sıcaklığa bağlı elektronik iletkenlik ve diğer bazı transport katsayıları açıklanamamıştır.

Transport katsayılarını elde etmek için en çok başvurulan yöntem Boltzmann transport denklemdir [52, 53]. Bu yaklaşımda elektronların dalga paketleri gibi davrandığı, Newton'un hareket yasalarına uyduğu ve elektrik alanın klasik bir alan olduğu varsayımı yapılır.

Kuantum mekaniksel yaklaşım Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun elektronlar için Bloch teoreminde kullanılmasıyla meydana gelmiştir. Esnek ve zayıf esnek saçılma sürecinde Boltzmann transport denkleminde ki saçılma terimi için bağımsız bir empirik saçılma zamanı değeri öngörülür (Saçılma Zamanı Yaklaşımı). Bu durum Boltzmann transport denkleminin analitik olarak çözülmesini mümkün kılar. Ancak güçlü bir saçılma mekanizması söz konusu olduğunda (çok baskın elektron-fonon etkileşimi) bu yaklaşım kullanılamaz. Boltzmann Transport denkleminin nümerik olarak çözülmesi gerekir.

Bu çalışmada 2 boyutlu yapıların elektronik transport özellikleri Saçılma Zamanı Yaklaşımı (RTA) altında Boltzmann transport denklemiyle veya kuantum transport özellikleri de Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi (Non-equilibrium Green's Function Method–NEGF) [54] kullanılarak incelenmiştir. Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi ve Boltzmann transport denklemi detaylı olarak Bölüm 3.4.1 ve 3.4.2'de verilmiştir.

Boltzmann transport denklemi kullanılarak yapılan hesaplamalar Medea-VASP [39-41, 55] programı ile yapılmıştır. Kuantum transport özellikler ise TranSIESTA [95, 96] programı kullanılarak hesaplanmıştır.

2.5 Kristal Yapıların Titreşimsel ve Termal Özellikleri

2.5.1 Fononlar

Kristal yapılarda atomlar denge konumlarında çok küçük ölçekte değişimine sebep olacak şekilde titreşirler. Bu titreşim hareketi atomun denge konumu etrafında belirli bir yönde çok küçük oranda yer değiştirmesine sebep olan bir salınım hareketidir. Bu örgü titreşimleri dalgalarla temsil edilebilirler. Elektromanyetik dalgaların fotonlarına benzer şekilde fononlar kesikli enerjilere sahip parçacıklar olarak nitelendirilir [31]. Kristaldeki esnek dalgalar fononlardan oluşur. Kuantum mekaniksel olarak düşünüldüğünde fononlar sadece belirli bir ω frekansında salınım yapan kesikli enerjilere sahip parçacıklardır. Katı içerisinde atomlar birbirlerine bağlarla bağlı oldukları için kristaldeki atomlar birlikte titreşir. Bu örgü titreşimleri termodinamik ve termal transport özelliklerinin anlaşılabilmesi konusunda kilit konumdadırlar. Örgü titreşimleri harmonik ve quasi-harmonik olmak üzere 2 genel yaklaşım altında incelenebilir [56].

Harmonik yaklaşım

Harmonik yaklaşım, fononları birbirleri ile etkileşmeyen ve sonsuz bir yaşam süresi olan parçacıklar olarak kabul eder. Bu durum termal genleşme ve termal transport özellikler dışında birçok termodinamiksel olayı başarılı ile açıklayabilir.

Harmonik yaklaşım düşük sıcaklıklarda iyi bir yaklaşım olarak kabul edilebilir. Ancak sıcaklık arttıkça yetersizlikleri ortaya çıkmaktadır. Harmonik yaklaşımda atomlar arası kuvvetlerin tamamen harmonik olduğu kabul edilir. Kristalin potansiyel enerjisi 2. derece Taylor serisine açılarak en yakın birinci ve ikinci komşuların katkısı dikkate alınır. Kristal yapılarda atomlar titreştiği zaman, kristalin kinetik enerjisi kartezyen koordinatlar kullanılarak momentum bileşenlerinin toplamı olarak yazılabilir. Bu durumda kristalin hamiltonyeni ($\hat{H}$), eşitlik 2.39 ile verilir.

$$\hat{H} = U_0 + \sum_{i\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{i\alpha} u_{j\beta} \quad (2.39)$$

Burada α, β kartezyen koordinat bileşenlerini, U_0 denge konumundaki potansiyel enerjiyi, p momentumu, u denge konumundan uzaklığı, ϕ 2. derece kuvvet sabitini, m atom kütlesini ve i ile j atom indislerini temsil etmektedir. Eşitlik 2.39'da son terim Taylor açılımından gelmektedir. Taylor açılımın da kuvvet sabitleri için 2. dereceden daha yüksek açılımlar anharmonik etkileşimler için yani quasi-harmonik yaklaşım için dikkate alınmaktadır. Hamiltonyenden faydalanılarak hareket denklemleri konumun ve momentumun zamana göre kısmi türevleri alınarak 2.40 ve 2.41 eşitlikleri şu şekilde elde edilirler.

$$\dot{u}_{i\alpha} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial p_{i\alpha}} = \frac{p_{i\alpha}}{m_i} \quad (2.40)$$

$$\dot{p}_{i\alpha} = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial u_{i\alpha}} = -\sum_{j\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{j\beta} \quad (2.41)$$

Bu durumda her bir atom için hareket denklemi eşitlik 2.42 ile verilir.

$$m_i \ddot{u}_{i\alpha} = -\sum_{j\beta} \phi_{\alpha\beta}^{ij} u_{j\beta} \quad (2.42)$$

Kristal yapı eğer N tane atom içeriyorsa 3 boyutta kartezyen koordinatlarda $3N$ adet hareket denklemi elde edilir.

Kristalin periyodik örgüsünden yararlanarak denge konumundan uzaklaşmayı düzlem dalga baz setlerinde eşitlik 2.43 ile açabiliriz.

$$u_{i\alpha} = \frac{1}{m_i} \sum_q A_q \epsilon_q^{i\alpha} e^{iq \cdot r} - \omega t \quad (2.43)$$

Eşitlik 2.43'te; q dalga vektörü, ω frekans, ϵ polarizasyon vektörü ve A_q 'de normal mod genliğidir. Eşitlik 2.43'ü, eşitlik 2.42'de yerine yazıp, düzlem dalgaların ortogonalite özelliğinden yararlanırsak eşitlik 2.44 elde edilir.

$$\omega^2 \epsilon = D(q) \epsilon \quad (2.44)$$

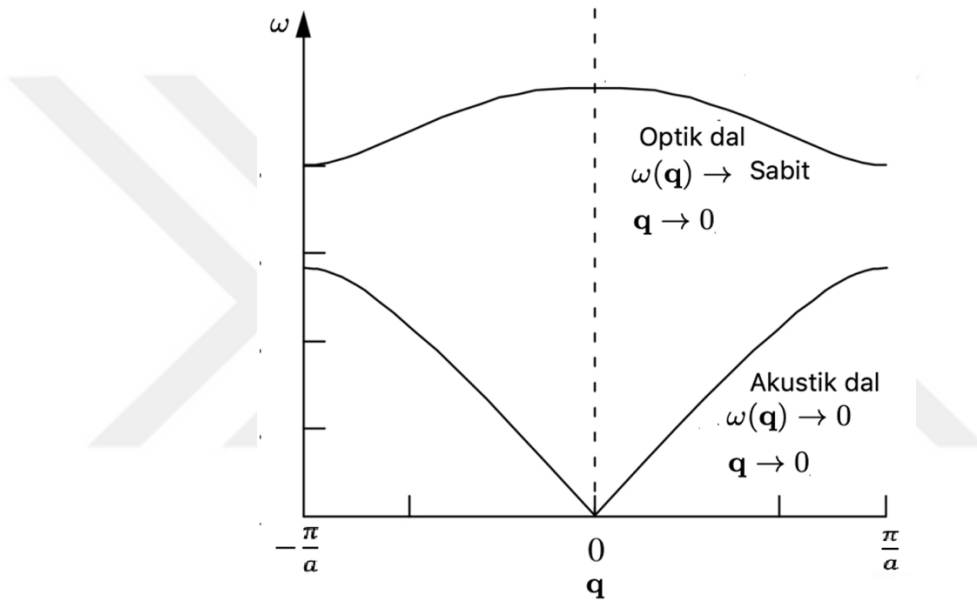
Burada $D(q)$ dinamiksel matristir. Kuvvet sabitleri için Fourier dönüşümü yapılırsa eşitlik 2.45 elde edilir.

$$D_{ij}^{\alpha\beta}(q) = \sum_i \frac{\phi_{\alpha\beta}^{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} e^{iq \cdot r} \quad (2.45)$$

Burada her birim hücre için $3N \times 3N$ matris bulunmaktadır. Eşitlik 2.45'ten yararlanarak determinantının sıfır olduğu değerler için çözümler eşitlik 2.46 ile verilir.

$$\det \left| D_{ij}^{\alpha\beta}(q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \right| = 0 \quad (2.46)$$

Eşitlik 2.46'da $3N$ için $\omega(q)$ çözümleri bize fonon dallarını vermektedir. $\omega(q)$ ve q değerinin sıfır olduğu durumlar için akustik modlar, $\omega(q)$ değerinin sıfırdan farklı sabit olduğu ve q değerinin sıfır olduğu durumlar için optik modlar elde edilir. Şekil 2.3'te akustik ve optik modlar gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Birim hücresinde 2 atom bulunan bir kristal için fonon dispersiyon eğrisi.

N atomlu bir kristalde her bir atom 3 serbestlik derecesine sahiptir ve toplam $3N$ adet fonon dalı bulunur. Bunlardan 3 tanesi akustik ve $3N-3$ tanesi de optik daldır. Ayrıca 3 boyutta boyuna akustik (LA), enine akustik (TA), boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon dalları ortaya çıkmaktadır. Dinamiksel matris hermityen olduğu için özdeğerleri olan örgü titreşim frekansları ω^2 sadece pozitif değerler alabilir. Negatif frekans değerleri bize kristalin dinamiksel olarak kararsız olduğunu gösterir.

Quasi-harmonik yaklaşım

Harmonik yaklaşım fonona bağlı tüm termal ve termodinamik olayları açıklayan bir perspektif sunmadığı için başarısı sınırlıdır. Harmonik yaklaşım özellikle termal

genleşme, elektron-fonon, fonon-fonon etkileşimleri ve örgü termal iletkenliği gibi özelliklerin açıklanmasında başarısızdır. Bu durumda quasi-harmonik yaklaşıma başvurulmalıdır. Termal genleşme veya anharmonik etkileşmelerinin incelenebilmesi için quasi-harmonik yaklaşım kullanılır. Temel olarak harmonik yaklaşım, anharmonik etkileşimleri içerecek şekilde hacim değişimine bağlı olarak genişletilir. Hacme bağlı olarak fonon frekansları hesaplanarak quasi-harmonik yaklaşıma ulaşılır. Böylece termal genleşme katsayısı, Grüneisen parametresi ve benzeri özellikler bu yolla açıklanabilir. Bu yaklaşımda kristalin hacim değişimi ile örgü titreşimlerinin serbest enerjisi arasında ki doğrusal ilişkiden yararlanılır.

2.5.2 Harmonik ve quasi-harmonik yaklaşımda termal özellikler

Malzemelerin termal özelliklerinin bilinmesi binalardan, köprülere ve bilgisayar çiplerine kadar değişen birçok atomik ve makroskopik skaladaki teknolojik uygulamalar için önemlidir. Termal özelliklerde en önemli faktörlerden birisi fononlardır. Katıların sahip olduğu birçok sıcaklığa bağlı özellikler fononlar veya fonon saçılmaları ile açıklanabilir. Özellikle sıcaklık arttığı zaman titreşim artar ve dolayısıyla fonon sayısı da artar. Isı sığası (C_v), Debye sıcaklığı (Θ), termal iletkenlik (κ) ve Grüneisen parametresi (γ) termal özellikler açısından önce çıkan parametrelerdir. Harmonik yaklaşım kullanılarak sıcaklığa bağlı, iç enerji, serbest enerji, entropi ve ısı sığası hesaplanabilir. Harmonik yaklaşımda entropi (S), serbest enerji (F) ve ısı sığası (C_v) sırasıyla eşitlik 2.47, 2.48 ve 2.49 ile verilir.

$$S = \frac{1}{2T} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} \coth\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{qj} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T}\right) \right] \quad (2.47)$$

$$F = \frac{1}{2} \sum_{qj} \hbar \omega_{qj} + k_B T \sum_{qj} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) \right] \quad (2.48)$$

$$C_v = \sum_{qj} k_B \left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right)}{[\exp\left(\frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T}\right) - 1]^2} \quad (2.49)$$

Burada T sıcaklık, ω_{qj} fonon frekansı, j bant indeksi, $\hbar$ indirgenmiş planck sabiti ve k_B Boltzmann sabitidir.

Debye sıcaklığı (Θ) malzemelerin termal özellikleri için önemli bir parametredir. Isı sığası doğrudan Debye sıcaklığı ile ilişkilidir. Çünkü Debye sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda malzemenin ısı sığası artık hemen hemen değişmez. Çünkü Dulong-Petit yasasına göre bir cismin ısı sığası incelenen malzemeye bağlı olmadan yüksek sıcaklıklarda R evrensel gaz sabiti olmak üzere hemen hemen $3R$ değerine eşit olmaktadır [31].

Debye sıcaklığına ulaşıldığına ilgili malzemenin tüm titreşim fonon modları artık uyarılmıştır. Bu sıcaklık değeri eşitlik 2.50 ile hesaplanabilir [31];

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_{maks}}{k_B} \quad (2.50)$$

Burada $\hbar$ indirgenmiş planck sabiti, k_B Boltzmann sabiti, ω_{maks} ise maksimum akustik fonon frekansıdır.

Quasi-harmonik yaklaşım kullanılarak hesaplanan önemli bir değer Grüneisen parametresidir. Grüneisen parametresi (γ) anharmonik fonon-fonon etkileşmelerinin ne kadar etkin olduğunu bir ölçüsüdür. Yüksek Grüneisen parametresi fonon-fonon çarpışmalarının etkin olduğunu, dolayısıyla örgü termal iletkenliğinin düşük olabileceğinin önemli bir göstergesidir. Grüneisen parametresi logaritmik olarak fonon frekanslarının hacme göre türevinin negatifine eşittir ve matematiksel olarak [29];

$$\gamma(q, V) = -\frac{\partial \ln(\omega_D)}{\partial \ln(V)} \quad (2.51)$$

eşitliği ile verilir. Burada ω_D kesme frekansı, V ise hacimdir. Grüneisen parametresi mekaniksel özellikler kullanılarak analitik olarak eşitlik 2.52 ile de hesaplanabilir [57].

$$\gamma = \frac{3}{2} \left[\left(\frac{1+\nu}{2-3\nu} \right) \right] \quad (2.52)$$

Eşitlik 2.52’de, ν Poisson oranıdır. Bu tez çalışmasında Grüneisen parametresi hem analitik olarak hem de quasi-harmonik yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır.

Bir katının sahip olduğu termal iletkenlik değeri, elektronik termal iletkenlik ve örgü (fonon) termal iletkenlik değerlerinin toplamıdır. Metalik karakterdeki bileşiklerde termal iletkenliğe katkı en çok elektronlardan sağlanırken fononlardan gelen katkı

daha küçüktür. Yarı iletken karakterdeki bileşiklerde ise fononlardan gelen katkı elektronlardan gelen katkıya göre nispeten daha büyüktür. Termal iletkenliğin hesaplanması için çeşitli teorik yaklaşımlar ve analitik metodlar geliştirilmiştir.

Minimum termal iletkenlik yüksek sıcaklık termal iletkenliği olarak bilinir. Fononlar için ortalama serbest yolun atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olduğu seviyelerde olduğu zaman ki termal iletkenlik değeridir. Cahill [58] modeline göre minimum termal iletkenlik eşitlik 2.53 ile hesaplanır.

$$k_{min} = k_B p^{\frac{2}{3}} (\vartheta_{LA} + 2 * \vartheta_{TA}) / 2.48 \quad (2.53)$$

Burada ϑ_{LA} ve $2 * \vartheta_{TA}$ daha önce Mekaniksel Özellikler kısmında analitik ifadeleri verilmiş olan boyuna ve enine ses hızlarıdır. p birim hücrede bulunan atom sayısı, k_B ise Boltzmann sabitidir.

Örgü termal iletkenliği analitik olarak Slack teorisi kullanılarak eşitlik 2.54 ile hesaplanabilir [59].

$$\kappa_p = A \frac{\bar{M} \Theta^3 \delta^{\frac{1}{3}}}{\gamma^2 n^{\frac{2}{3}} T} \quad (2.54)$$

Burada Θ Debye sıcaklığı, $\bar{M}$ birim hücrenin ortalama atomik kütlesi, n birim hücredeki atom sayısı, δ birim hacimdeki atom sayısı, γ Grüneisen parametresi, T sıcaklık ve A sabit bir değer olup eşitlik 2.55 ile hesaplanır.

$$A = \frac{5.720 \cdot 10^7 * 0.849}{2(1 - 0.541\gamma^{-1} + 0.228\gamma^2)} \quad (2.55)$$

Burada γ Grüneisen parametresidir.

Analitik metodlar dışında örgü termal iletkenlik değerinin hesaplanabilmesi için teorik yaklaşımlarda geliştirilmiştir. Örgü termal iletkenlik değeri Modified-Debye-Callaway modeli ile hesaplanabilir. 1959 yılında phonon Boltzman transport denklemini (PBTE) baz alarak yeni bir model önerilmiştir [60]. Bu teorik model daha sonra geliştirilerek Modified -Debye-Callway Modeli [61] adını almıştır.

Bu tez çalışmasında örgü termal iletkenlik değeri AICON [62, 63] programı ile Modified-Debye-Callaway modeli kullanılarak hesaplanmıştır. AICON programı için gereken input parametreleri VASP [39-41] ve PHONOPY [64] programlarından elde edilmiştir.

2.5.3 Termal direnç

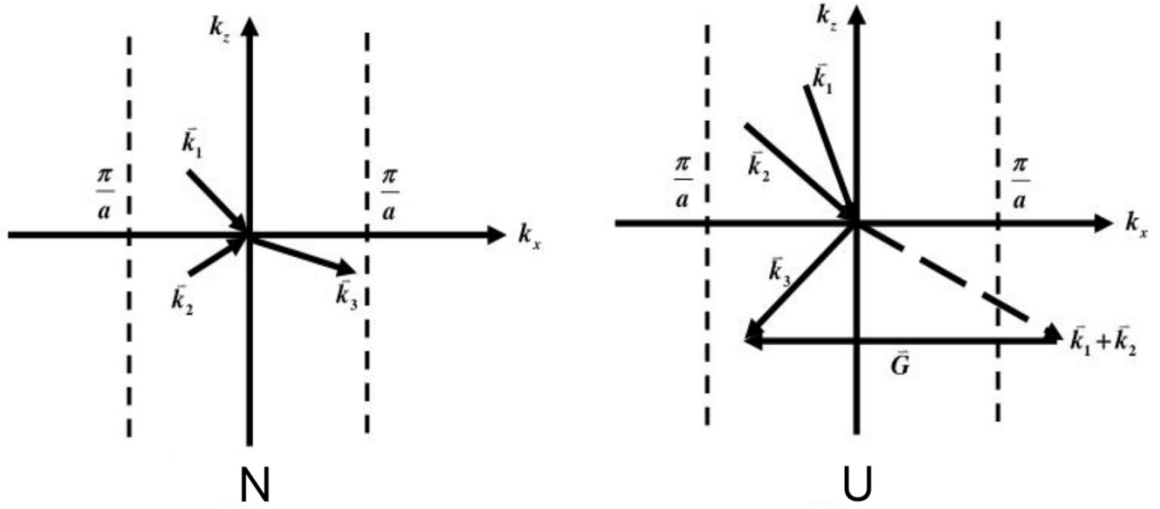
Örgü termal iletkenliğinin düşük çıkmasına yol açan faktör anharmonik etkileşimlerin meydana getirdiği termal dirençtir. Kristalin sahip olduğu potansiyel enerjisinin Taylor serisi açılımında 3. teriminden itibaren matematiksel olarak ortaya çıkan fonon-fonon etkileşimleri bir termal dirence sebep olarak örgü termal iletkenliği baskılamaktadır.

Termal dirence asıl katkı fonon-fonon etkileşimlerinden gelmektedir ve yüksek sıcaklıklarda etkindir. Düşük sıcaklıklarda etkin olan ve fononların geometrik olarak kristalin yüzeyleriyle veya safsızlık, kusur atomlarıyla meydana gelen çarpışmaları ise termal dirence fonon-fonon etkileşimlerine oranla büyük bir katkıda bulunmaz. Ancak yine de dikkate alınmalıdır. Bu etkilerin tamamının ortak etkisi fononların sahip olduğu ortalama serbest yolu düşürmeleridir. Bu sayede termal direnç oluşumuna sebep olurlar.

Fonon-fonon çarpışmalarında toplam momentumun korunduğu çarpışmalar Normal olaylar veya N-etkileri olarak tanımlanır. Bu durumda iki fonon etkileşip üçüncü bir fonon oluştururlar. Sonuç olarak net bir fonon akışı meydana gelir. Normal olay termal dirence bir katkıda bulunmaz. Termal direnç asıl olarak Umklapp etkileri veya U-olayı olarak nitelendirilen ve toplam fonon momentumunun korunmadığı fonon-fonon çarpışmalarında meydana gelir. $\vec{k}_1$ ve $\vec{k}_2$ dalga vektörüne sahip 2 fononun U-olayı çarpışması matematiksel olarak eşitlik 2.56 ile verilir [27].

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G} \quad (2.56)$$

Eşitlik 2.56’da görüldüğü üzere çarpışan $\vec{k}_1$ ve $\vec{k}_2$ dalga vektörlerine sahip 2 adet fonon, 3. bir $\vec{k}_3$ dalga vektörüne sahip fononun oluşmasına neden olmasına rağmen toplam momentum korunmadığı için $\vec{G}$ ters örgü vektörü eşitliğe eklenmiştir. N-etkisinde bu ters örgü vektörüne momentum korunduğu için gerek yoktur. Şekil 2.4’te N-etkisi ve U-olayı için fonon-fonon çarpışmalarına ait süreçler şematik olarak sunulmuştur.



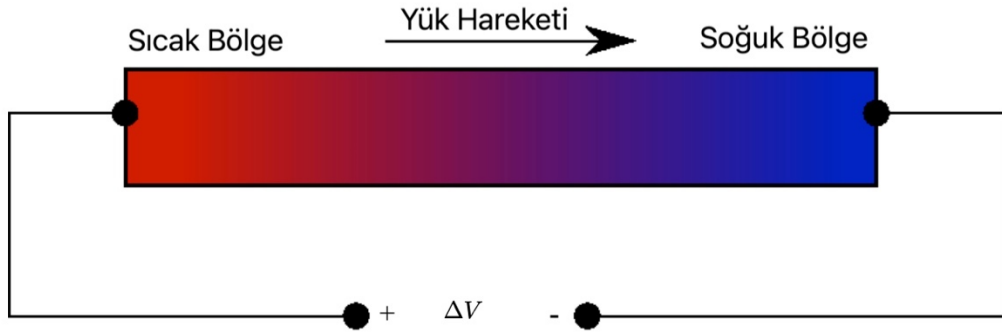
Şekil 2.4. N-etkisi ve U-olayı için süreçlerin şematik gösterimi.

Şekil 2.4’te görüldüğü üzere 2 boyutta Brillouin bölgesindeki saçılmalar dikkate alınmıştır. U olayında $\vec{k}_3$ dalga vektörü ile durumun birinci Brillouin bölgesi dışına taşıdığı ve dolayısıyla zıt yönde hareket ettiği ancak bir $\vec{G}$ örgü vektörü yardımıyla bu bölgeye geri taşındığı anlaşılmaktadır. Termal direncin oluşmasına neden olan diğer faktörler yapısal kusurlar, safsızlıklar ve izotop kütlelerinden dolayı meydana gelen fonon saçılmalarıdır (izotop etkisi veya I etkisi olarak isimlendirilir). Özellikle düşük sıcaklıklarda kristallerinin ani ısı iletkenliğinin düşüşü bu etkiden kaynaklanmaktadır.

2.6 Termoelektrik Etki

Global ölçekte artan enerji krizleri yüzünden yüksek termoelektrik özelliklere sahip malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hızlı bir şekilde artmaktadır. Termoelektrik etki veya termoelektriklik, kullanılmayan ısı enerjisinin doğrudan elektriğe dönüştürülmesi veya bunun tam tersi olayın gerçekleşmesi durumudur. Termoelektrik etkinin anlaşılabilmesi için öncelikli olarak Seebeck olayının bilinmesi gerekir.

Biri soğuk, diğeri sıcak olan iki metalin Şekil 2.5'te gösterildiği üzere birbirlerine yapıştırıldıklarını farz edelim.



Şekil 2.5. Seebeck olayının şematik gösterimi.

Şekil 2.5'ten anlaşılabileceği üzere ΔT sıcaklık farkından dolayı sıcak bölgeden soğuk bölgeye bir yük hareketi meydana gelir. Bu durum bir potansiyel fark doğurur. Bu olaya Seebeck olayı denir. Matematiksel olarak Seebeck katsayısı eşitlik 2.57 ile verilir [65, 66].

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.57)$$

Burada S Seebeck katsayısı, ΔT sıcaklık farkı ve ΔV oluşan potansiyel farkıdır. Bir malzemenin termoelektrik performansının ölçülebilmesi için boyutsuz ZT değerinden faydalanılır. Bu değer eşitlik 2.58 ile hesaplanır [67];

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_T} T \quad (2.58)$$

Burada S Seebeck katsayısı, T sıcaklık, σ elektriksel iletkenlik ve κ_T ise termal iletkenlik olup, elektronik termal iletkenlik (κ_e) ve örgü termal iletkenliğinin (κ_p) toplamıdır.

Termoelektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar genel olarak yüksek ZT değerinin hesaplanması ve bu değer nasıl artırılabilir üzerine yoğunlaşmaktadır. Eşitlik 2.58'den anlaşılabileceği üzere yüksek ZT değeri elde edilebilmesi için yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük termal iletkenliğe ihtiyaç vardır. Ancak bu görüldüğünden daha komplikedir. Çünkü Wiedemann-Franz yasası elektriksel iletkenlik ile elektronik termal iletkenliğinin birbirine oranının sabit olduğunu söyler.

Matematiksel olarak Wiedemann-Franz yasası [30] eşitlik 2.59 ile verilir.

$$\frac{\kappa_e}{\sigma T} = L \quad (2.59)$$

Burada L Lorentz sayısıdır ve değeri $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ 'dir. Eşitlik 2.59'dan anlaşılacağı üzere elektriksel iletkenliğin artması ile elektronik termal iletkenlikte artacaktır. Bu durumdan dolayı yüksek ZT değerinin elde edilebilmesi için daha farklı çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüksek ZT değeri elde etmek için önerilen yöntemlerden bir tanesi de malzemenin boyutlarının azaltılmasıdır. Bu durum süper örgüler, kuantum dotlar, nano teller veya 2D malzemeler için uygun olabilir [68-71].

3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Gelişen teknolojinin bilgisayarları önemli bir hesaplama aracı haline dönüştürmesi ile birlikte, fizikte, kimyada ve malzeme biliminde yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory- DFT) kullanılan en önemli metotlardan birisi olarak ön plana çıkmıştır. Esas olarak bir ab-initio metodu olan DFT, kuantum mekaniksel etkilerin baskın olduğu seviyede çok elektronlu bir atomun Schrödinger denkleminin çözümlerini bulmak için kullanılır. Bu açıdan da son derece başarılı sonuçlar vermektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) ortaya çıkışı 1964 yılında Hohenberg ile Kohn [72] ve 1965 yılında Kohn ile Sham [73] tarafından yapılan çalışmalarla olmuştur. DFT bize analitik olarak çözümü mümkün olmayan çok elektronlu bir sistemin Schrödinger denkleminin, yük yoğunluğu referans alınarak yaklaşık olarak çözülebilmesini sağlar.

3.1.1 Çok cisim problemi

Kuantum ölçeğinde çok elektronlu bir atomun relativistik olmayan Hamiltonyen operatörü;

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) + \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,a} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 3.1’de, m_e elektron kütleini, M_a çekirdek kütleini, $\vec{r}_i$, $\vec{r}_j$, elektronların konum vektörünü ve $\vec{R}_a$, $\vec{R}_b$ çekirdeklerin konum vektörünü simgelemektedir. İlk terim elektronların kinetik enerjisini, 2. terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, 3. terim elektron-elektron coulomb etkileşmesini, 4. terim çekirdek-elektron coulomb etkileşmesini ve son terimde çekirdek-çekirdek arasındaki coulomb etkileşmesini matematiksel olarak tanımlamaktadır. Çok elektronlu bu sistemin enerji öz değerlerinin elde edilebilmesi için Hamiltonyen operatörünün Schrödinger denkleminde yerine yazılması gerekir;

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’de $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. Sistemin hamiltonyeni incelendiğinde özellikle elektron-elektron coulomb etkileşmesini içeren terimin önemli bir zorluk olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Bu terimden gelen katkıyı hesaplayabilmek için eş-zamanlı olarak diğer bütün elektronlarla olan etkisi de dikkate alınmalıdır. Bu durum çok-cisim probleminin oluşmasına yol açar. Dolayısıyla çok elektronlu bir sistemin Schrödinger denklemi aslında çok cisim problemidir ve bunu aşmak için bazı yaklaşımlar kullanılır.

3.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımında temel yaklaşım olarak çekirdeğin hareketi ile elektronun hareketi birbirinden ayırt edilir. Elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesine oranla çok küçüktür ve bu durumun yansıması hızlarında ortaya çıkar. Elektronu kıyasla çekirdek çok yavaş hareket eder ve elektron açısından bakıldığında çekirdek sanki hareketsizmiş gibi kabul edilir. Bu durumda 3.1 eşitliğinde çekirdeklerin kinetik enerjisi ihmal edilir. Ayrıca elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek coulomb etkileşmeleri de sabit bir dış potansiyel ($V^{dış}$) katkısı olarak kabul edilir. Böylelikle çekirdek ve elektron katkılarını veren ifadeler tamamıyla birbirinden ayrılabilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı [74] denir. Bu yaklaşımla birlikte çok elektronlu bir atomun relativistik olmayan hamiltonyen operatörü eşitlik 3.3’e dönüşür ve eşitlik 3.4’te dış potansiyeli tanımlanır.

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V^{dış} \quad (3.3)$$

$$V^{dış} = \sum_{i,a} \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad (3.4)$$

Çekirdeklerin kinetik enerjilerinin ihmal edilmesi ve çekirdeklerin coulomb etkilerini içeren terimlerin sabit bir dış potansiyel ile temsil edilmesine rağmen halen eşitlik 3.3 ile verilen hamiltonyen için Schrödinger denkleminin çözümleri ancak 1 elektronlu sistemler için mümkün olabilmektedir. Çok elektronlu sistemlerde elektron-elektron etkileşmesini önemli bir zorluk olarak ortaya çıktığı için analitik çözüm mümkün olmamakla birlikte yeni bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmaktadır. Başarılı bir yaklaşım

Hohenberg ve Kohn [72] tarafından 1964 yılında önerilen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir.

3.1.3 Hohenberg-Kohn teoremleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin sistemin elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli ile tanımlanabileceğini belirtir. Aslında DFT'nin bu önerisi Hohenberg ve Kohn'dan yaklaşık 37 yıl önce Thomas [75] ve ondan bağımsız olarak Fermi [76] tarafından ortaya konmuştu. Bu açıdan bakıldığında DFT'nin ilk ortaya çıkışına dair katkıların Thomas ve Fermi'den geldiği kabul edilebilir.

Sistem taban durum enerjisi durumunda iken elektron yoğunluğuna karşılık gelen yoğunluk fonksiyoneli Schrödinger denkleminin içerdiği tüm çözümleri içerir. Bu yoğunluk fonksiyoneli, genel olarak tek elektron metodundan elde edilen ve uzay koordinatlarına bağlı elektronun yoğunluğunun bir fonksiyoneli. Fonksiyonel bir sayıdan bir fonksiyon türetirken, fonksiyon başka bir sayı türetir.

DFT'nin bu çözümü 1964 ve 1965 yıllarında öne sürülen 2 temel teorem ile kanıtlanmıştır.

I. Taban durum elektron yoğunluğunun $n(\vec{r})$ sistemin tüm özelliklerini benzersiz bir şekilde karakterize eden potansiyele ait bir fonksiyonel olarak kullanılabileceğini belirtir.

II. Bu fonksiyonelin evrensel olduğunu ve tüm elektronik yapı problemlerine uygulanabileceğini belirtir. Sistemin taban durum enerjisi bu fonksiyonelin taban durum yoğunluğuna göre minimizasyonu ile belirlenir.

Kohn ve Sham [73], sistemin taban durum enerjisini temsil eden elektron yoğunluğunun, aynı elektron yoğunluğuna sahip etkileşmeyen başka bir sistemin elektron yoğunluğu olabileceğini belirttiler ve bu duruma ait elektron yoğunluğunun fonksiyonelinin tek elektronlu dalga fonksiyonların elde edilebileceğini önerdiler.

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'te $n(\vec{r})$ ifadesi etkileşmeyen sistemin dalga fonksiyonlarından türetilen elektron yoğunluğudur. Kohn-Sham teorisine [73] göre sistemin toplam hamiltonyeni elektron yoğunluğu fonksiyoneli cinsinden yazıldıktan sonra toplam enerji fonksiyoneli minimize edilerek sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi elde edilebilir. Ancak sistemin toplam enerji ifadesi elde edilirken tam olarak tüm etkilerin dikkate alındığı söylenemez. Etkileşmeyen tek elektronlu dalga fonksiyonlarından elde edildiği için etkileşen bir sistemi tanımlamaz.

Elektronun spin durumunun değişmesi, bu etkinin sistemin geri kalanı üzerinde yaptığı değişim enerjisi ve sistemden 1 elektron alındığında diğer tüm elektronlar üzerinde yaptığı dinamik etkiyi ifade eden korelasyon enerjisi terimini içermez. Bu etkiler hamiltonyen operatörüne değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi (E_{XC}) olarak eklenir.

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin matematiksel ifadesi tam olarak bilinmemektedir. Bu açıdan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli belirlemek için çeşitli yaklaşımlar kullanılarak hesaplamalar yapılabilmektedir. Tüm bu terimler hamiltonyende yerine yazıldığında elektron yoğunluğu temel alınarak sistemin toplam enerjisi;

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim dış potansiyel enerjisini, üçüncü terim elektron-elektron Coulomb etkileşmesini içeren Hartree potansiyelini ve son terimde değiş-tokuş korelasyon potansiyeli terimini ifade etmektedir. Hartree potansiyeli;

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}^3 d\vec{r}'^3 \quad (3.7)$$

olarak yazılabilir. Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli (V_{XC}) ise;

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.8)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Eşitlik 3.6 ile verilen toplam enerji minimize edilerek tek bir elektron için Kohn-Sham denklemi eşitlik 3.9 ile verilir.

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) + V^{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Eşitlik 3.9 çözülerek sisteme ait taban durum enerjisi ve yoğunluğu belirlenir. Çözüm için ilk olarak sisteme bir deneme yoğunluğu tanımlanır. Bu yoğunluğa karşılık gelen enerji değerleri Kohn-Sham denkleminde yerine yazılır. Eşitlik 3.9 çözülerek yeni yoğunluk değeri elde edilir.

Elde edilen yoğunluk ile sisteme ilk başta tanımlanan deneme yoğunluğu arasında fark minimize edilene kadar bu döngü devam eder. Fark istenilen düzeyde minimize olduğu anda döngü durur. Toplam enerji hesaplanarak taban durum ile ilgili fiziksel özellikler belirlenir.

3.2 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyoneli İçin Kullanılan Yaklaşımlar

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin karşılaştığı en önemli zorluk değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin matematiksel doğasının tam olarak bilinmemesidir. Bu açıdan bakıldığında yapılan bir hesaplamanın doğruluğu, seçilen değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneline önemli ölçüde bağlıdır. Literatürde şu ana kadar değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonelleri için birçok yaklaşım metodu önerilmiştir [77, 78].

3.2.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı

Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli betimlemede kullanılan en eski ve en basit yaklaşımlardan biri yerel yük yoğunluğu yaklaşımıdır (Local Density Approximation-LDA) [79]. Bu yaklaşımda sistemin her tarafına elektron gazı yoğunluğunun homojen bir şekilde dağıldığı varsayılır. Spesifik olarak konum uzayında bütün noktalarda her bir elektronun yoğunluğunun, homojen bir elektron gazındaki elektron yoğunluğuna eşit olduğunun kabul edildiği bir modeldir.

Bu yaklaşımda temel olarak elektronun yoğunluğunun uzayda çok yavaş değiştiği varsayımı yapılarak, sisteme lokal homojen bir elektron gazı gibi yaklaşılır. LDA değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{homojen}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.10)$$

eşitliği ile verilir. Burada $\varepsilon_{xc}^{homojen}$, elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ olan homojen elektron gazında elektron başına düşen değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir.

Bu yaklaşım metaller, yarı metaller gibi elektron yoğunluğunun homojen sistemlerde iyi sonuç vermektedir. Ancak homojen olmayan, iyonik kristaller, geçiş metalleri, yüzeyler, ara yüzeyler gibi sistemlerde yeterince doğru sonuçlar vermemektedir. Bu durumda başka yaklaşımlar kullanılmaktadır.

3.2.2 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Yük yoğunluğunun homojen olarak dağılmadığı bir sistemde, değiş-tokuş korelasyon enerjisi konum ile birlikte önemli ölçüde değişir. Bu değişimi hesaplamalar da dikkate alabilmek için toplam yük yoğunluğunun konum uzayındaki değişimi yoğunluk gradyenti ($\nabla n(\vec{r})$) eklenerek ile hesaplanır. Bu yaklaşımda değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{GGA}[(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)d\vec{r} \quad (3.11)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Şimdiye kadar genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını (Generalized Gradient Approximation-GGA) temel alan birçok değiş-tokuş enerji fonksiyoneli önerilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı Perdew and Wang (PW91) [80] ve Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [81] fonksiyonelleridir. PBE fonksiyonelinin değiş-tokuş kısmı, LDA fonksiyoneline eklenen bir geliştirme çarpanı ile elde edilir.

$$\varepsilon_X^{PBE} = \varepsilon_X^{LDA} F(x) \quad (3.12)$$

Burada $F(x)$;

$$F(x) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (3.13)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 3.13'te, $\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3}\right)$, $k=0.804$ ve $\beta \cong 0.066725$ 'dir. Korelasyon enerjisi kısmı ise yine aynı şekilde LDA kısmına bir geliştirme katsayısı eklenmesiyle oluşturulur ve;

$$\varepsilon_c^{PBE} = \varepsilon_c^{LDA} + H(t) \quad (3.14)$$

eşitliği ile tanımlanır. $H(t)$ 'nin açılımı ise;

$$H(t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right) \right] \quad (3.15)$$

eşitliği ile verilir ve bu eşitlikte $A = \left(\frac{\beta}{\gamma}\right) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))}{\gamma-1}}}$ ve $\gamma = \frac{1-\ln 2}{\pi^2}$ 'dir. Son olarak t ise boyutsuz yoğunluk gradyentidir ve $t = \frac{\nabla n}{2k_s n}$ ile verilir.

PBE fonksiyonelinin önerilmesinden yaklaşık 2 yıl sonra revize edilerek revPBE [82] fonksiyoneli önerilmiştir. RevPBE'de PBE fonksiyonelinde farklı olarak eşitlik 3.13'te verilen k değeri 0,804 yerine 1,245 olarak alınır. Bu fonksiyonel moleküllerin atomizasyon enerjileri açısından deneysel değerlere PBE fonksiyoneline göre daha yakın sonuçlar verebilmektedir.

3.2.3 Hibrid fonksiyonel yaklaşımı

Hibrid fonksiyoneller Hartree-Fock değişim integrali ile GGA fonksiyonelinin belirli bir sabit oranda adyabatik yaklaşım altında karışımından oluşmaktadır.

Bu sayede tek elektronlu sistemdeki elektronların Kohn-Sham enerjileri ile tam etkileşen parçacıklı sistem arasında bağlantı kurulmaktadır. Aşağıda hibrid fonksiyonellerin genel matematiksel yapısı eşitlik 3.16 ile verilmiştir.

$$E_X = \int_0^1 d\lambda E_X^\lambda \approx E_X^{GGA} + \lambda(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.16'da λ terimi kuvvet parametresini ve HF kısaltması da Hartree-Fock ifadesini belirtmektedir. Eşitlik 3.16'da anlaşıldığı üzere hibrid fonksiyonel, Hartree-Fock değişim integrali ile GGA değişim enerji fonksiyoneli arasında yer almaktadır. Literatürde birçok hibrid fonksiyoneli önerilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı

Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [83-85] fonksiyoneli, PBE değişim korelasyon fonksiyoneli ile Hartree-Fock değişim fonksiyoneli ile Coulomb potansiyelinin sadece kısa erişimli kısmının bir araya gelmesi ile oluşturulur. Sadece kısa erişimli kısmının dikkate alınmasının sebebi, HF değişim fonksiyoneli ve PBE değişim korelasyon fonksiyoneli uzun erişimli Coulomb potansiyelinin katkılarının çok düşük olması ve ayrıca birbirlerini yok etmeleridir. HSE fonksiyonelinin analitik ifadesi eşitlik 3.17 ile verilmiştir.

$$E_{XC}^{HSE} = aE_X^{SR-HF} + (1 - a)E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.17’de *SR* kısaltması kısa erişimli anlamına gelmektedir. Adyabatik yaklaşımda PBE fonksiyoneli referans fonksiyoneli olup, HF değişim integralinde pertürbasyon terimi olarak 3. dereceden açılımı yapıldığında a değeri $a = \frac{1}{4}$ olmaktadır. HSE fonksiyoneli özellikle bant yapısı hesaplamalarında özellikle yarı iletken bileşiklerin bant aralığı hesaplamalarında doğru sonucu veren fonksiyonellerden birisidir.

3.2.4 Van der Waals yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Van der Waals (vdW) kuvvetlerinden ilk olarak 1873 yılında Johannes Diderik van der Waals [86] tarafından bahsedilmesine rağmen DFT içerisinde pratik kullanımı ancak 1990 yılından sonra olmuştur. Genel olarak DFT hesaplamalarında parçacıklar arasında yerel olmayan ve uzun erişimli etkileşimleri içeren vdW kuvvetlerinin, biyomoleküller, yumuşak madde, molekül sistemleri veya bilayer gibi katmanlı yapılarda (örneğin grafen) değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli içerisinde dikkate alınması gerekmektedir.

Yerel olmayan etkileri içerecek şekilde korelasyon etkisi en basit formda [87];

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') \quad (3.18)$$

eşitliği ile verilir. Burada $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ terimi fonksiyona bağlı olarak $\vec{r} - \vec{r}'$ konumunda n elektron yoğunluğunu ifade etmektedir. Ancak bu tanım çok komplike olan $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ terimini açıklamaya yetmez. Açık şekilde;

$$\phi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty da a^2 \int db b^2 W(a, b) T(\vartheta_1(a), \vartheta_1(b), \vartheta_2(a), \vartheta_2(b)) \quad (3.19)$$

eşitlik 3.19 ile yazılır. Burada T, W, ϑ sırası ile;

$$T(w, x, y, z) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{w+x} + \frac{1}{y+x} \right] \left[\frac{1}{(w+x)(x+z)} + \frac{1}{(w+z)(y+x)} \right] \quad (3.20)$$

$$W(a, b) = \frac{2}{a^3 b^2} [(3 - a^2)b \cos b \sin a + (3 - b^2)a \cos a \sin b + (a^2 + b^2 - 3) \sin a \sin b - 3ab \cos a \cos b] \quad (3.21)$$

$$\vartheta_i(y) = \frac{y^2}{2} (1 - \exp\left(-\frac{4\pi y^2}{9d_i^2}\right)) \text{ ve } d_i = r_{12} q_0(r_i) \quad (3.22)$$

eşitlikleri ile verilir. Son olarak q_0 ise analitik olarak;

$$q_0 = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}}(r) [1 + 0.09434 \left(\frac{\nabla \rho(r)}{2k_F(r)\rho(r)} \right)^2] \quad (3.23)$$

eşitliği ile tanımlanır.

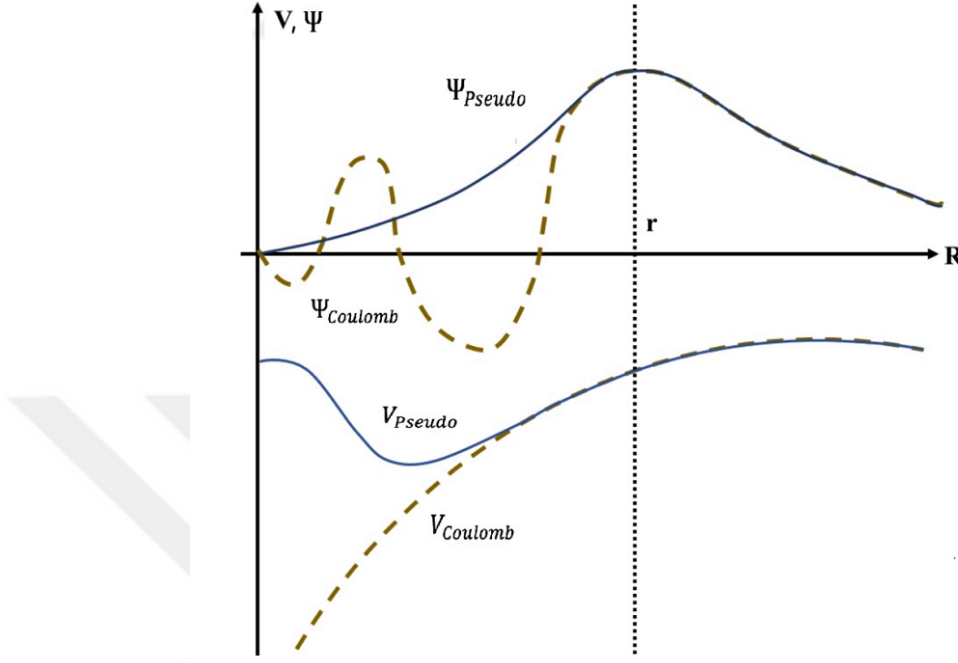
Bu fonksiyonel vdW-DF metodunda kullanılabilir. Ayrıca revPBE ve diğer GGA fonksiyonelleri ile kombine edilebilir.

3.3 Pseudo-potansiyel Metot

Bir yapının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin oluşmasında sahip olduğu valans (değerlik) elektronlarının sayısı önemli ölçüde etkilidir. Çünkü bir atomik sistemin en dış yörüngesinde bulunan değerlik elektronları diğer atomlarla bağ oluşturulmasında, elektron alışverişinde ve diğer pek çok özelliğin oluşmasında birinci derecede sorumlu olmaktadır. Bu durumda kor denilen iç bölgede bulunup çekirdeğe yakın bulunan elektronların bu tür özelliklerinin belirlenmesinde rol oynamadığı söylenebilir.

Elektronik yapı hesaplamalarında sistemin içerdiği tüm elektronların hesaba katılması durumunda çok fazla hesaplama zamanı gerekmektedir. Pseudo-potansiyel metodunda ise çekirdeğin iç kısmında bulunan kor elektronları donmuş olarak kabul edilir. Elektronik yapı hesaplamalarında sadece valans elektronlarının katkısı olduğu kabul edilir [88]. Bu sayede hesaplama süresi kısalmır.

Pseudo-potansiyel metodunda kor elektronlarının vereceği katkı, güçlü iyonik bir pseudo-potansiyel ile yer değiştirilir. Pseudo-potansiyel ile Pseudo-dalga fonksiyonu, Coulomb potansiyeli ile dalga fonksiyonu birlikte Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Tam dalga fonksiyonu ile pseudo-dalga fonksiyonu, coulomb potansiyeli ile pseudo-potansiyelinin karşılaştırılması.

Yarıçap değerinin kesme yarıçapı r 'den daha büyük olduğu $R > r$ bölgesinde pseudo-dalga fonksiyonu ve elektronlara ait dalga fonksiyonu birlikte hareket eder. Ancak kesme yarıçapı r 'den daha küçük olduğu $R < r$ bölgesinde ise oldukça farklıdır. Bunun nedeni ise çekirdeğe yakın kor elektronlarının etkileşim potansiyelleri çok yüksektir ve çok hızlı salınım yaparlar. Bu kadar çok hızlı salınım yapan sistemi doğru bir şekilde tanımlayabilmek için çok fazla dalga fonksiyonuna ihtiyaç vardır. Bu durum hesaplama zamanını çok arttırır. Pseudo-potansiyel metot ise bu kor bölgesindeki güçlü Coulomb potansiyelinin ($V_{Coulomb}$) daha zayıf ama etkin bir pseudo-potansiyel (V_{Pseudo}) ile yer değiştirilmesini sağlar.

3.4 Transport Teorisi

3.4.1 Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi esaslı itibari ile taban durumuna ait özelliklerin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Sisteme gerilim uygulandığı zaman artık

sistem taban enerjisi durumunda değildir. Birçok uyarılmış durum ve bu durumlara ait sürekli değişen dinamik bir yapı vardır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi bu sistemi tanımlamada yetersiz kalır. Böyle bir sistemde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi kombine edilerek kullanılabilir. Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi (NEGF) [51] genel olarak nano ölçekte ve belirli bir gerilim altında akım ve yük yoğunluğu hesaplamak için başvurulan bir yöntemdir. Bu yöntem yoğun olarak balistik transportta (2 elektrot arasında elektronların saçılmadan hareket ettiği ideal durum) kullanılır. Ancak esnek olmayan transport içinde genişletilebilir.

Kesikli Schrödinger dalga denklemi;

$$H|n\rangle = E|n\rangle \quad (3.24)$$

olarak verilir. Hamiltonyen ve dalga fonksiyonlarını, 2 kontak noktası ve bir cihaz olacak şekilde böldüğümüz zaman;

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

eşitliği elde edilir. Burada $\tau_{1,2}$ cihaz ve kontaklar arasında etkileşimi tanımlamaktadır.

Kontaklar arasında cihaz bulunmaktadır ve kontaklar birbirinden bağımsız oldukları için bu konuda bir etkileşim terimi eklenmemiştir. Şimdi Green fonksiyonu eşitlik 3.26 ile tanımlanabilir [89].

$$(E - H)G(E) = I \quad (3.26)$$

Eşitlik 3.26'da G Green fonksiyonunu temsil etmektedir. Sabit bir pertürbasyon terimi altında sistemin verdiği tepkiyi Schrödinger denklemi için sağlamaktadır.

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle + |v\rangle \quad (3.27)$$

Bu pertürbasyon terimine ise yanıt;

$$(E - H)|\psi\rangle = -|v\rangle \quad (3.28)$$

$$|\psi\rangle = -G(E)|v\rangle \quad (3.29)$$

eşitlik 3.28 ve 3.29 ile verilir. Green fonksiyonu ile tek parçacıklı sistem için tüm öz değerler ve birçok özellik hesaplanabilir. Örneğin cihazın dalga fonksiyonu biliniyorsa kontağın dalga fonksiyonu da hesaplanabilir. Eşitlik 3.25, 2. kontak için açılırsa;

$$|\psi_2\rangle + \tau_2 |\psi_d\rangle = |E|\psi_2\rangle \quad (3.30)$$

$$(E - H)|\psi_2\rangle = \tau_2 |\psi_d\rangle \quad (3.31)$$

$$|\psi_2\rangle = g_2(E)\tau_2 |\psi_d\rangle \quad (3.32)$$

şeklinde olur. Burada g_2 izole kontağa ait Green fonksiyonudur $((E - H_2)g_2 = I)$. Diğer bir nokta olarak sonlu bir sistemle ilgilendiğimiz için bu son derece önemlidir. Kontakta gelen dalga ve yansıyan dalga için olmak üzere 2 tane çözümü vardır. Green fonksiyonunun kullanılmasının nedeni, Schrödinger denkleminin çözümünün kolay olmasıdır. Ayrıca, cihaza ait Green (G_d) fonksiyonu, tüm sistemin Green (G) fonksiyonunu hesaplamaya gerek duymadan ayrı bir şekilde hesaplanabilir.

$$\begin{pmatrix} E - H_1 & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^\dagger & E - H_d & -\tau_2^\dagger \\ 0 & -\tau_2 & E - H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 & G_{1d} & G_{12} \\ G_{d1} & G_d & G_{d2} \\ G_{21} & G_{2d} & G_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Eşitlik 3.33'te kontakta yansıyana ait olduğunu belirtmek için $(\dagger)$ simgesi kullanılmıştır. Eşitlik 3.33'te, 2. terim de 2. kolon için matris çarpımı açılırsa;

$$(E - H_1)G_{1d} - \tau_1 G_d = 0 \quad (3.34)$$

$$-\tau_1^\dagger G_d + (E - H_d)G_d - \tau_2^\dagger G_{2d} = I \quad (3.35)$$

$$(E - H_d)G_{2d} - \tau_2 G_d = 0 \quad (3.36)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik 3.34 ve 3.35'ten;

$$G_{1d} = g_1 \tau_1 G_d \quad (3.37)$$

$$G_{2d} = g_2 \tau_2 G_d \quad (3.38)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlikler, eşitlik 3.36'da yerlerine yazılırsa;

$$-\tau_1^\dagger g_1 \tau_1 G_d + (E - H_d)G_d - \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d = I \quad (3.39)$$

eşitlik 3.39 elde edilir. Buradan da cihaz için Green fonksiyonu;

$$G_d = \frac{1}{(E - H_d - \Sigma_1 - \Sigma_2)} \quad (3.40)$$

Eşitliği ile elde edilir. Eşitlik 3.40'ta $\Sigma_1 = \tau_1^\dagger g_1 \tau_1$ ve $\Sigma_2 = \tau_2^\dagger g_2 \tau_2$ olmak üzere kontaklara ait self-enerjilerdir. Kontakların katkısı self-enerji olarak cihaza ait hamiltonyene eklenir. Buradan efektif hamiltonyen elde edilerek, bu hamiltoneye ait Green fonksiyonu çözülür. Efektif hamiltonyen ($H_{efektif}$);

$$H_{efektif} = H_d + \Sigma_1 + \Sigma_2 \quad (3.41)$$

eşitliği ile verilir. Kontaklara ait yüzey fonksiyonları g_1 ve g_2 kontakların periyodikliğinden yararlanılarak hesaplanır.

spektral fonksiyon

Green Fonksiyonu kullanımı ile elde edilen önemli bir değer de spektral fonksiyondur. Spektral fonksiyon durum yoğunluğunun ve Schrödinger denkleminin tüm çözümlerini içerir.

$$A = i(G - G^\dagger) \quad (3.42)$$

Eşitlik 3.42, A spektral fonksiyonu belirtmektedir. Schrödinger denkleminde herhangi bir pertürbasyon terimi (v) eklediğimizde;

$$(E - H)|\psi\rangle = -|v\rangle \quad (3.43)$$

eşitliği elde edilir.

Çözümler yansıyan dalga için ($|\psi^R\rangle$) ve gelen dalga için ($|\psi^A\rangle$) olmak üzere;

$$|\psi^R\rangle = -G|v\rangle \quad (3.44)$$

$$|\psi^A\rangle = -G^\dagger|v\rangle \quad (3.45)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu 2 çözüm arasındaki fark;

$$(|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle) = (G - G^\dagger)|v\rangle = -iA|v\rangle \quad (3.46)$$

eşitliği ile verilir. Görüldüğü üzere bu Schrödinger denkleminin bir çözümüdür.

$$(E - H)(|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle) = (E - H)(G - G^\dagger)|v\rangle = (I - I)|v\rangle = 0 \quad (3.47)$$

Eşitlik 3.47'den anlaşılacağı üzere Schrödinger denkleminde, herhangi $|v\rangle$ vektörü için $|\psi\rangle = A|v\rangle$, Schrödinger denkleminde ait bir çözümü sağlamaktadır. Gerçekten spektral fonksiyonun Schrödinger denkleminin tüm çözümlerini içerdiğini ispatlamak için Green fonksiyonu özdeğer bazlarına açılır;

$$G = \frac{1}{E + i\delta - H} = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E + i\delta - \epsilon_k} \quad (3.48)$$

Eşitlik 3.48'de, δ sanal kısmı, $|k\rangle$ özvektörleri, ϵ_k ise özdeğerleri temsil etmektedir. Eşitlik 3.48'den yararlanılarak spektral fonksiyon özdeğer bazlarına açılırsa;

$$A = i \left(\frac{1}{E + i\delta - H} - \frac{1}{E - i\delta - H} \right) \quad (3.49)$$

$$= i \sum_k |k\rangle\langle k| \left(\frac{1}{E + i\delta - \epsilon_k} - \frac{1}{E - i\delta - \epsilon_k} \right) \quad (3.50)$$

$$= i \sum_k |k\rangle\langle k| \frac{2\delta}{(E - \epsilon_k)^2 + \delta^2} \quad (3.51)$$

eşitlikleri elde edilir. Burada δ , enerjinin sanal kısmını temsil etmektedir. δ sıfıra giderse spektral fonksiyon;

$$A = 2\pi \sum_k \delta(E - \epsilon_k) |k\rangle\langle k| \quad (3.52)$$

eşitliği ile elde edilir. Eşitlik 3.52'de, $\delta(E - \epsilon_k)$ delta fonksiyonudur ve $\frac{2\delta}{(E - \epsilon_k)^2 + \delta^2}$ olduğu için $E = \epsilon_k$ dışında her yerde sıfıra gider. Bu durum spektral fonksiyonun Schrödinger denkleminin tüm çözümlerini içerdiğini göstermektedir.

gelen dalga yanıtı

Gerilim uygulandığı zaman sistem dengede olmayacaktır. Oluşan farklı kimyasal potansiyeller kontaklara elektron akışına sebep olarak gelen dalga ile bağlantılı durumların kontak içerisinde işgal edilmesini sağlayacaktır. Bir an için kontakın cihazdan ve diğer kontakten izole olduğunu varsayalım. Bu durumda gelen dalga kontakın tamamen sonuna iletilecektir ve çözümü $|\psi_{1,n}\rangle$ olur. Burada 1 rakamı kontak numarasını (fazla sayıda kontak olabilir), n'de kuantum numarasını belirtmektedir. Kontak cihaz etkileşimi ile gelen dalgadan faydalanarak tüm sisteme ait dalga fonksiyonunu hesaplayabiliriz.

Dalga fonksiyonu hem gelen hem de yansıyan dalgayı içerdiği için $|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle$ formunda olmalıdır.

$$\begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} (|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle) = E|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle \quad (3.53)$$

$$\begin{pmatrix} E|\psi_{1,n}\rangle + \\ \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle + \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_1 + \tau_1 + \\ H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + \\ H_2 + \tau_2 \end{pmatrix} |\psi^R\rangle = E|\psi_{1,n}\rangle + |\psi^R\rangle \quad (3.54)$$

$$H|\psi^R\rangle = E|\psi^R\rangle - \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (3.55)$$

ve son olarak;

$$|\psi^R\rangle = G\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (3.56)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 3.56'da dikkat edilecek bir husus tüm olası saçılan durumların, her bir kontakta gelen dalga için elde edebilmesidir.

Bu durumda cihaza ve kontaklara ait dalga fonksiyonları da eşitlik 3.57, 3.58 ve 3.59 ile verilir.

$$|\psi_d\rangle = G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (3.57)$$

$$|\psi_1\rangle = (1 + g_1 \tau_1 G_d \tau_1^\dagger) |\psi_{1,n}\rangle \quad (3.58)$$

$$|\psi_2\rangle = g_2 \tau_2 G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (3.59)$$

1 numaralı kontağın dalga fonksiyonunun farklı olmasının nedeni gelen dalgayı da içermesinden kaynaklanmaktadır.

Gerilim altında, dengede olmayan bir sistemde genel olarak 2 tane nicelik ile ilgilenilir. Bunlar yük yoğunluğu matrisi ve akımdır. Yük yoğunluğu matrisi;

$$\rho = \sum_k f(k, \mu) |k\rangle \langle k| \quad (3.60)$$

eşitliği ile verilir.

Tüm olası durumlara ait toplam, Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu ($f(E_k, \mu)$) kullanılarak yapılır. Kontaklara gelen durumda Fermi-Dirac dağılımı;

$$f(E, \mu_1) = \frac{1}{1 + e^{(E - \mu_1)/k_B T}} \quad (3.61)$$

eşitliği ile verilir. Burada μ_1 kimyasal potansiyel, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. 1 numaralı kontağa gelen dalga için cihaza ait dalga fonksiyonu;

$$|\psi_{d,k}\rangle = G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,k}\rangle \quad (3.62)$$

eşitliği ile verilir. 1 numaralı kontağa gelen tüm olası durumlar dikkate alındığı zaman;

$$\rho_d[kontakt\ 1] = \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E, \mu_1) \delta(E - E_k) |\psi_{d,k}\rangle \langle \psi_{d,k}| \quad (3.63)$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E, \mu_1) \delta(E - E_k) G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}| \tau_1 G_d^\dagger \quad (3.64)$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_k f(E, \mu_1) G_d \tau_1^\dagger \left(\sum_k \delta(E - E_k) \tau_1^\dagger |\psi_{1,k}\rangle \langle \psi_{1,k}| \right) \tau_1 G_d^\dagger \quad (3.65)$$

$$= \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi} \tau_1 G_d^\dagger \quad (3.66)$$

eşitlik 3.66 elde edilir. Bu kısımda yeni tanımlama yapılırsa;

$$\Gamma_1 = \tau_1^\dagger a_1 \tau_1 = i(\Sigma_1 - \Sigma_1^\dagger) \quad (3.67)$$

eşitlik 3.68 elde edilir. Bu durumda yük yoğunluğu;

$$\rho([kontakt\ 1]) = \frac{1}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger \quad (3.68)$$

eşitliği ile verilir. Tüm kontaklar üzerinden yük yoğunluğu için toplam alınırsa toplam yük yoğunluğu eşitlik 3.69 ile verilir.

$$\rho = \frac{2 (spinden\ dolayl)}{2\pi} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE \sum_i f(E, \mu_1) G_d \Gamma_i G_d^\dagger \quad (3.69)$$

olasılık akımı

Kontaklar üzerinde farklı kimyasal potansiyeller uygulanması sistem üzerinde bir akım oluşmasına sebep olmaktadır. Bu akımın hesaplanabilmesi için öncelikli olarak dalga fonksiyonundan olasılık akımının elde edilmesi gerekmektedir. Olasılık akımı hızdan türetilerek elde edilir. Bunun için hamiltonyenden faydalanılabilir. Ancak hamiltonyen ayrık formda olduğu için hız operatörü net değildir.

Bu sebepten dolayı 1 ve 2 numaralı kontaklar için süreklilik denklemi kullanılarak olasılık akımı elde edilir.

$$0 = \frac{\partial \sum_i |\psi_i|^2}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \langle \psi | i \rangle \langle i | \psi \rangle}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial \langle \psi | i \rangle}{\partial t} \langle i | \psi \rangle + \langle \psi | i \rangle \frac{\partial \langle i | \psi \rangle}{\partial t} \right) \quad (3.70)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \sum_i (\langle \psi | H | i \rangle \langle i | \psi \rangle - \langle \psi | i \rangle \langle i | H | \psi \rangle) = \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | H | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | H | \psi \rangle) \quad (3.71)$$

$$= \frac{i}{\hbar} (\langle \psi | H_d + \tau_1 + \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger | \psi \rangle)$$

$$= \frac{i}{\hbar} ([\langle \psi_1 | \tau_1 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_1^\dagger | \psi_1 \rangle] + [\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle]) \quad (3.72)$$

Eşitlik 3.72’de köşeli parantez içerisinde ilk terim 1. kontak için olasılık akımını, 2. köşeli parantez içerisindeki terimde 2. kantağa ait olasılık akımını verir. Genel olarak herhangi j. kontak için elektrik akımı olasılığı elektron yükü (-e) ile çarpılınca;

$$i_j = -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_j | \tau_j | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_j^\dagger | \psi_j \rangle) \quad (3.73)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada i_j kontakta cihaza doğru olduğu için pozitif olarak alınmıştır.

elektrik akımı

Toplam elektrik akımını hesaplamak için kontaklara ve cihaza ait dalga fonksiyonları diğer tüm etkileşimler de değerlendirecek şekilde ilgili denklemlerde yerine yazılması gerekir. Buna göre ϵ enerjisine sahip ve 1. kontakta cihaz içerisinde geçerek cihaz içerisine gelen bir dalga durumunda çiftlenim akımı;

$$i_{2 \text{ den } 1} = -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle) \quad (3.74)$$

$$= -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2^\dagger \tau_2 G_d^\dagger \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle - \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger g_2 \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle) \quad (3.75)$$

$$= -\frac{ie}{\hbar} (\langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \tau_2^\dagger (g_2^\dagger - g_2) \tau_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle) \quad (3.76)$$

$$= -\frac{ie}{\hbar} \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \quad (3.77)$$

eşitliği ile verilir. Diğer modların (n) dikkate alınması, 1. kontak üzerinden seviyelerin doldurulması için akım sağlanması ve son olarak spin durumları için 2 ile çarpılması bile birlikte elektrik akımı;

$$I = 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_n \delta(E - E_n) \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \quad (3.78)$$

$$= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_{m,n} \delta(E - E_n) \langle \psi_{1,n} | \tau_1 | m \rangle \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \quad (3.79)$$

$$= 2 \frac{e}{\hbar} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \langle m | G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | (\sum_n \delta(E - E_n) | \psi_{1,n} \rangle \langle \psi_{1,n} |) \tau_1 | m \rangle \quad (3.80)$$

$$= 2 \frac{e}{h} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_m \left\langle m \left| G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi} \tau_1 \right| m \right\rangle \quad (3.81)$$

$$= 2 \frac{e}{h} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_1) \text{Tr}(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1) \quad (3.82)$$

eşitliği ile verilir. Toplam akım, 2 kontak arasındaki kimyasal potansiyel farkından dolayı;

$$I = \frac{e}{\pi h} \int_{E=-\infty}^{\infty} dE (f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)) \text{Tr}(G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1) \quad (3.83)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlik 3.83, Landauer formülü [90, 91] olarak bilinir. Landauer formülü nano ölçekli cihazlarda elektrik akımını ölçmek için son derece kullanışlıdır.

3.4.2 Boltzmann transport denklemleri

Herhangi bir t zamanında k dalga vektörüne sahip bir elektronun r konumunda bulunma olasılığına dair dağılım fonksiyonu $f_k(r, t)$ olsun. Etkileşmeyen termal olarak dengede olan bir sistemde bu dağılım fonksiyonu;

$$f_k(r, t) = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (3.84)$$

eşitliği ile verilir. Bu Fermi-Dirac dağılım fonksiyonudur. Burada μ kimyasal potansiyel, ϵ_k kinetik enerji, T sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir. Dengede bir sistemde net bir akım yoktur. Ancak sisteme bir elektromanyetik alana uygulandığında veya sıcaklık arttırıldığında sistem denge noktasından uzaklaşır. Böylece net bir akım oluşur.

Bu durumda dağılım fonksiyonunun değişimi zamana göre türev alınarak eşitlik 3.85 ile hesaplanabilir.

$$\frac{d}{dt} f_k(r, t) = \frac{\partial}{\partial t} f_k(r, t) + \frac{dr}{dt} \nabla_r f_k(r, t) + \frac{dk}{dt} \nabla_k f_k(r, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{saçılma}} \quad (3.85)$$

Eşitlik 3.85'te son terim momentumdaki değişimi; yapısal kusurlar (yabancı atom v.b.), fononlar veya diğer elektronlarla çarpışmasından kaynaklanan saçılmaları tanımlamaktadır. Konum vektörü $\vec{r}$ nin zaman göre türevi hızı $\vec{v}$ verir ayrıca momentum k 'nın zamana göre türevi yerine uygulanan bir dış kuvveti ($\vec{F} = \frac{\hbar dk}{dt}$)

yazılabilir. Bu dış $\vec{F}$ kuvveti $\vec{E}$ elektrik alanına ve $\vec{B}$ manyetik alanına sahip bir elektromanyetik alanda hareket eden q yüklü bir parçacığa etki eden $\vec{F} = q[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]$ kuvveti olarak düşünülebilir. Bu kuvvet Lorentz kuvveti olarak bilinir. Liouville's Teoremine göre [92, 93] toplam zaman içerisindeki değişim sıfır olacaktır. Bu durumda;

$$\frac{\partial}{\partial t} f_k(r, t) + v \nabla_r f_k(r, t) + \frac{q}{\hbar} [\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \nabla_k f_k(r, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{saçılma} = 0 \quad (3.86)$$

eşitliği elde edilir. Bu denkleme Boltzmann transport denklemi denilmektedir. Sabit bir durumda, yani dengede bir sistemde zamana bağlı olan terimler sıfıra eşit olacağı için yok olurlar.

Denge noktasından uzaklaşılan bir durum;

$$\delta f_k = f_k - f_k^0 \quad (3.87)$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Burada f_k^0 sistemin denge durumunu belirtmektedir. Eşitlik 3.86'da birinci pertürbasyon terimleri kullanılırsa;

$$\nabla_r f_k = \frac{\epsilon_k - \mu}{T} \nabla_r T \left(-\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \right) \quad (3.88)$$

$$\nabla_k f_k = \hbar v_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \quad (3.89)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu eşitlikler elde edilirken kimyasal potansiyelin yekpare olduğu varsayılmıştır.

Manyetik alan (B) terimini içeren denklemler $v_k \cdot (v_k \times B) = 0$ olduğu için yok olurlar. Böylece doğrusallaştırılmış Boltzmann transport denklemi;

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{saçılma} = -\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} v_k \left(qE - \frac{\epsilon_k - \mu}{T} \nabla_r T \right) \quad (3.90)$$

eşitlik 3.90 ile elde edilir. Saçılma Zamanı Yaklaşımında (RTA) saçılma terimi [52, 94];

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{saçılma} = \frac{f_k - f_k^0}{\tau_k} = \frac{\delta f_k}{\tau_k} \quad (3.91)$$

eşitliğine dönüşür. Eşitlik 3.91, eşitlik 3.90'da yerine yazılırsa;

$$\delta f_k = f_k - f_k^0 = -\frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \tau_k v_k \left(qE - \frac{\epsilon_k - \mu}{T} \nabla_r T \right) \quad (3.92)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 3.92'ye Saçılma Zamanı Yaklaşımı (RTA) altında doğrusallaştırılmış Boltzmann transport denklemi denir.

Transport katsayıları olan elektriksel iletkenlik σ , Seebeck katsayısı S ve elektronik termal iletkenlik κ_e aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

$$\sigma = -q \sum_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \tau_k v_k \otimes v_k \quad (3.93)$$

$$\sigma S = -q k_B \sum_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \tau_k v_k \otimes v_k \frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T} \quad (3.94)$$

$$\kappa_e = -k_B^2 T \sum_k \frac{\partial f_k^0}{\partial \epsilon_k} \tau_k v_k \otimes v_k \left(\frac{\epsilon_k - \mu}{k_B T} \right)^2 - \sigma S^2 T \quad (3.95)$$

Bu transport katsayıları v_k hızlarının dyadik çarpımından elde edilen birer tensördür. Toplam tüm k uzayındaki durumları içerecek şekilde yapılır.

3.5 Kullanılan Yazılımlar

Bu tez çalışmasında teorik hesaplamalar için yararlanılan yazılımlar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi tabanlı ve işlem-sonrası yazılımlar olmak üzere 2 ayrı kategoride değerlendirilebilir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin geliştirilmesinden itibaren kuantum kimyası ve katıhal fiziği alanında yapılacak teorik çalışmalar amacıyla bu teoriyi temel alan birçok yazılım geliştirilmiştir. Esas olarak bu yazılımlar birbirlerinden kullandıkları baz setleri açısından ayrılırlar.

Ancak kullandıkları pseudo-potansiyeller ve sahip oldukları ekstra özellikler açısından da kapasiteleri farklıdır. Bu programların birçoğu Genel Kamu Lisansı (GPU) altında ücretsiz, bir kısmı ücretli ve küçük bir kısmı da sadece akademik çalışmalar için ücretsiz olarak kullanılabilir.

3.5.1 VASP

Tez çalışmasında kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı olarak yararlanılan yazılımlardan bir tanesi Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)'tır [39-41]. VASP, ab initio tabanlı ve atomik ölçekte malzeme modelleme, elektronik yapı hesaplamaları, kuantum-moleküler dinamik hesaplamaları gerçekleştirmektedir.

Düzlem dalga baz setleri kullanır. Kohn-Sham denkleminin çözümlerinin yanı sıra Green's fonksiyonları yöntemi (GW yaklaşımı), çok-cisim pertürbasyon teorisi, Wannier fonksiyonları, spin yörünge etkileşimleri, hibrid fonksiyoneller ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TD-DFT) konusunda da hesaplamalar gerçekleştirebilmektedir. VASP programının bir ara yüze sahip modülü olan MedeA-VASP [39-41, 55] yazılımı ile de Boltzmann transport teorisi çerçevesinde elektronik transport hesaplamaları gerçekleştirilebilmektedir.

3.5.2 SIESTA

Tez çalışmasında yararlanılan bir diğer yazılım ise SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [42, 43] ve SIESTA'nın bir modülü olan TranSIESTA'dır [95, 96]. SIESTA, VASP programından farklı olarak baz setleri için nümerik atomik orbitaller kullanır. Bunun dışında temel bir farkı yoktur. En son yapılan geliştirme çalışmaları sonucunda [97] VASP programı ile hemen hemen benzer (Boltzmann transport denklemi dışında) özellikler hesaplanabilmektedir. Nümerik atomik orbitaller kullanmasından dolayı nispeten düzlem dalga baz seti kullanan yazılımlara göre daha hızlıdır. Daha az bilgisayar kapasitesine ihtiyaç duymaktadır. SIESTA'nın kuantum transport hesaplamalar için geliştirilen önemli bir modülü TranSIESTA'dır. TranSIESTA dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemine göre malzemenin kuantum transport özelliklerini belirli bir voltaj altında veya voltaj uygulanmadan hesaplanabilmektedir. Ayrıca fonon transport özelliklerde TranSIESTA programı ile hesaplanabilmektedir.

3.5.3 Diğer yazılımlar

Genellikle bir DFT hesaplaması sonucu elde edilen sonuçlar başka bir fiziksel özelliğin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Çünkü bir DFT hesaplaması sonucu incelenmek istenilen her fiziksel niceliğe ait sonuçlar doğrudan elde edilemez.

Bu noktada işlem-sonrası yazılımlar yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları ile elde edilen sonuçları kullanarak, hesaplanması istenen fiziksel özelliğe ait sonuçların elde edilmesini sağlar.

PHONOPY yazılımı [56, 64], bu tez çalışmasında kullanılan işlem sonrası yazılımlardan birisidir. Harmonik veya quasi-harmonik yaklaşım altında fonona bağlı özelliklerin hesaplanması için kullanılan açık kaynak kodlu bir yazılımdır. Fonon dispersiyon eğrileri, termal özellikler, Grüneisen parametresi, fonon grup hızları ve benzer özellikler PHONOPY ile hesaplanabilir. PHONOPY başta VASP olmak üzere birçok DFT yazılımı ile uyumlu çalışmaktadır. VASP programı ile fonon modları, sonlu yer değiştirme metodu [98, 99] ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi [100, 101] kullanılarak hesaplanabilir. Bu tez çalışmasında VASP programı kullanılarak yapılan yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi hesaplamaları sonucunda elde edilen fonon modları ve frekansları, PHONOPY yazılımı sayesinde fonon ile ilgili özellikleri hesaplamak için kullanılmıştır.

Hiphive (High-order force constants for the masses) [102] yazılımı ise bu çalışmada bazı 2D sistemlerde yüksek dereceli kuvvet sabitlerini hesaplamak için kullanılmıştır. PHONOPY yazılımı 2D yapılarda dönme simetrisini uygulama konusunda başarısız olmaktadır. Bazı durumlarda, Gamma noktası civarında negatif fonon frekanslarının oluşmasına yol açmaktadır. Bunun düzeltilebilmesi için gerekli dönme simetrisinin uygulanarak doğru sonucun elde edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Hiphive programından yararlanılmıştır.

Bu tez çalışmasında yararlanılan diğer işlem sonrası yazılımlardan bir tanesi de Ab-initio Conductivities (AICON) [62, 63] programıdır. AICON programı bir DFT hesaplaması sonucunda elde edilen sonuçları kullanarak modifiye Debye-Callaway modeline [61] göre örgü termal iletkenlik değerini ve Boltzmann transport teorisine göre de elektronik transport özellikleri hesaplamaktadır. Örgü termal iletkenlik değerini hesaplamak için girdi dosyası olarak fonon dispersiyon eğrisi sonuçlarına ve Grüneisen parametresine ihtiyaç duymaktadır. Elektronik transport hesaplamalarını gerçekleştirmek için ise elektronik bant yapısı, elastik sabitler, etkin kütle ve dielektrik sabiti sonuçlarına ihtiyaç duymaktadır.

Bunların dışında yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarına yardımcı olmak ve sonuçlarını analiz edebilmek için birçoğu python tabanlı açık kaynak kodlu kütüphane, hesaplama akış sürecini optimize eden yazılımlar veya sonuçları analiz eden başka işlem-sonrası yazılımlar bulunmakta ve halende geliştirilmesi devam etmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde, PbI_2 , Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{O}, \text{F}$), $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$, Mo_2C , MoS_2 , NbSe_2 ve Cu_2Te bileşiklerinin yapısal, mekaniksel, dinamiksel, elektronik, transport ve manyetik özellikleri incelenmiş ve elde edilen araştırma bulguları tartışılmıştır. Hesaplamalar VASP [39-41], Medea-VASP [39-41, 55], SIESTA [42, 43], TranSIESTA [95, 96], PHONOPY [56, 64], AICON [62, 63] ve Hiphive [102] yazılımları kullanılarak yapılmıştır. VASP programı ile bileşiklerin yapısal, elektronik, mekaniksel, dinamiksel özellikleri, ara yüz modülü olan MedeaA-VASP ile de Boltzmann transport teorisi çerçevesinde elektronik transport özellikleri araştırılmıştır. SIESTA yazılımı kullanılarak ise bazı bileşiklerin yapısal, elektronik ve manyetik hesaplamaları ve TranSIESTA modülü ile de kuantum transport hesaplamaları yapılmıştır. AICON programı ile Modifiye Debye-Callaway Modeline [61] göre termal iletkenlik hesaplamaları ve PHONOPY yazılımı ile de fonon özellikleri ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır. Hiphive yazılımı [102], 2D bileşiklerde dönme simetrisinin uygulanamadığı durumlar için kullanılmış ve atomlar arası kuvvet sabitleri elde edilmiştir. Bazı görselleştirmeler için VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [103] programından yararlanılmıştır.

4.1 PbI_2

Kurşun iyodür (PbI_2), başta buhar biriktirme metodu olmak üzere [104] farklı yöntemlerle başarılı bir şekilde sentezlenmiş 2D bir malzemedir [105, 106]. Yapısal olarak PbI_2 bileşiğinde kurşun atomları 2 iyod atomları arasında yer alır. Tipik bir dolaylı bant aralığına sahip yarı iletken malzemedir. Mekaniksel ve termal transport özellikleri Ran ve arkadaşları [107] tarafından incelenmiştir. Düşük termal iletkenliğe sahip olduğu ve diğer 2D malzemelere oranla mekaniksel olarak oldukça esnek olduğu anlaşılmıştır. Zhou ve arkadaşları [108] tarafından elektronik ve optik özellikleri araştırılmış ve dinamiksel kararlılığı ortaya konmuştur. Bulk, monolayer ve multilayer katmanlarına sahip PbI_2 'nin elektronik ve titreşimsel özellikleri de detaylı bir şekilde Yağmurdokardeş ve arkadaşları [109] tarafından çalışılmıştır. Termoelektrik özellikleri Peng ve arkadaşları [110] tarafından incelenmiş ve 2D termoelektrik malzemeler arasında en düşük termal iletkenliğe sahip malzemelerden biri olduğu görülmüştür. Hoat ve arkadaşları [112] dikey yönde uygulanan bir gerilimin PbI_2 'nin

elektronik ve optik özelliklerini nasıl etkilediğini ab-initio hesaplamaları yoluyla incelemişlerdir.

Yakın zamanda Naseri ve arkadaşları [113] tarafından yapılan bir çalışmada enerjik ve dinamiksel yönden kararlılığı ortaya konulmuş ve PbI_2 'nin yeni nesil elektronik cihazlarda kullanılabilecek bir malzeme olduğu belirtilmiştir.

2D PbI_2 'nin yapısal, elektronik, mekaniksel, dinamiksel ve termoelektrik özellikleri daha önce incelenmesine rağmen bazı temel özellikleri henüz yeterince ortaya konmamıştır. Özellikle sahip olduğu ultra düşük termal iletkenliğin altında yatan fiziksel sebepler detaylı bir şekilde incelenmemiştir. Ayrıca 2D malzemelerde termodinamiksel ve mekaniksel özellikler arasındaki ilişkinin detaylı bir şekilde açıklanması, yeni malzeme tasarımlarının yapılabilmesi açısından da son derece önemlidir. Bu bağlamda 2D PbI_2 'nin ultra düşük termal iletkenliğinin kökenleri kapsamlı bir şekilde anlaşılmalıdır.

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisinden yararlanarak, 2D PbI_2 'nin sahip olduğu ultra düşük termal iletkenliğin nedenleri Slack teorisi çerçevesinde araştırılmıştır. Bu bağlamda yapısal özellikler, atomik bağlar, yük yoğunluğu, dinamiksel özellikler, ses hızları, Grüneisen parametresi, Debye sıcaklığı ve termodinamik özellikler araştırılmıştır.

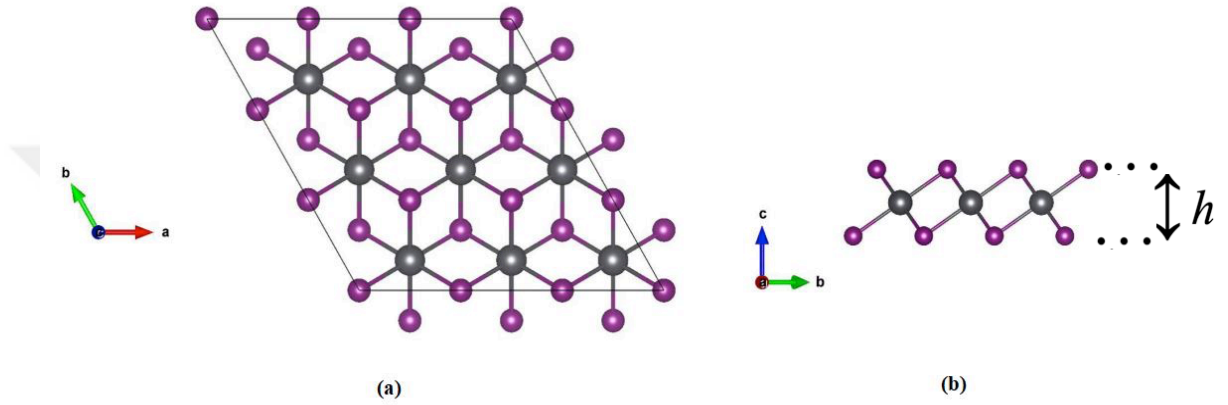
4.1.1 Hesaplama detayları

VASP programı kullanılarak yapılan tüm hesaplamalarda genel gradyent yaklaşımı (GGA) altında Perdew, Burke ve Ernzerhof tipi değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli kullanılmıştır. K noktası örnekleme için Monkhorst–Pack planı [111] kullanılmıştır. Kesme gerilim enerjisi 500 eV alınmış olup, k noktası örnekleme 21×21×1 olarak belirlenmiştir. İzole tabakalar arası etkileşimi önlemek için z yönünde 15 Å civarında vakum uygulanmıştır. Fonon spektrum hesaplamaları yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi çerçevesinde [100, 101] yapılmıştır. Bu hesaplamalar için 4×4×1 süper hücre (toplam 48 atom) oluşturulmuş ve k noktası örnekleme 6×6×1 uygulanmıştır. PHONOPY [56, 64] programı ile dinamiksel ve termodinamik özellikler hesaplanmıştır.

4.1.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler

Bulk PbI_2 , I-Pb-I atomlarından oluşan bir katman şeklinde birbirine kovalent bağları ile bağlıdır.

2D PbI_2 'nin kristal yapısı Şekil 4.1'de Pb atomları siyah, I atomları pembe renkli daire olarak sunulmuştur. PbI_2 bileşiğinde, Pb atomu 1b (0, 0, 1/2) ve I atomları da 2d (1/3, 2/3, z) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir.



Şekil 4.1. PbI_2 'nin kristal yapısı. a) üstten görünüm b) yandan görünüm.

Hesaplanan örgü parametresi, tabaka kalınlığı ve bağ uzunluğu diğer çalışmalarla birlikte Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. PbI_2 bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu ($d_{\text{Pb-I}}$, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	a	h	$d_{\text{Pb-I}}$	Kaynaklar
PbI_2	4,66	3,72	3,27	Bu çalışma
	4,66	3,72	-	Teori [107]
	4,71	3,66	3,28	Teori [112]
	4,71	3,66	3,28	Teori [113]
	4,56	-	-	Deney [105]
	4,36	-	-	Deney [106]

Çizelge 4.1’den görüldüğü üzere hesaplanan yapısal değerler teorik çalışmalarla son derece uyumludur. Teorik sonuçların, deneysel sonuçlar ile tam bir uyuma sağlanmadığı görülmektedir. Genel gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapılan örgü sabiti hesaplamaları ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar arasında %2-3 civarında bir hata payı bulunmaktadır. Dolayısıyla teorik hesaplamalar sonucunda elde edilen örgü parametreleri ile deneysel sonuçlardan elde edilen örgü parametreleri arasındaki fark bu hata payı ile açıklanabilir.

Hesaplanan elastik sabitler ve elastik sabitler kullanılarak elde edilen mekaniksel özellikler Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. PbI_2 bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m), Poisson oranı (ν^{2D}) ve diğer çalışma.

Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{66}	E^{2D}	B^{2D}	G^{2D}	ν^{2D}	Kaynaklar
PbI_2	15,99	3,53	6,23	15,60	10,0	6,23	0,22	Bu çalışma
	14,69	3,95	5,3	13,63	-	-	0,27	Teori [107]

2D PbI_2 için elastik sabitlere ait sonuçlar, Born mekaniksel kararlılık kriterlerini sağlamaktadır. Dolayısıyla bileşik mekaniksel olarak karardır. Ayrıca sonuçlar daha önce yapılan teorik çalışma ile oldukça uyumludur. Young modülü değerinin kısmen düşük olduğu görülmektedir. Bu durum 2D PbI_2 ’nin oldukça esnek bir malzeme olduğunu ortaya koymaktadır. Shear modülü değeri 6,23 N/m ile oldukça düşük değerdedir. Bu durum PbI_2 ’nin sert bir malzeme olmadığını, en ufak bir kuvvet uygulandığında bile dezenformasyona uğrayacağını göstermektedir. Poisson oranı 0,22 olarak hesaplanmıştır. Bu değer 2D PbI_2 ’de iyonik bağların etkin olduğunu göstermektedir. Çünkü Poisson oranı 0,25 civarı olan bileşikler de iyonik bağlar baskındır. Daha ileri mekaniksel analiz için enine ve boyuna ses hızları hesaplanmış ve Çizelge 4.3’te sunulmuştur.

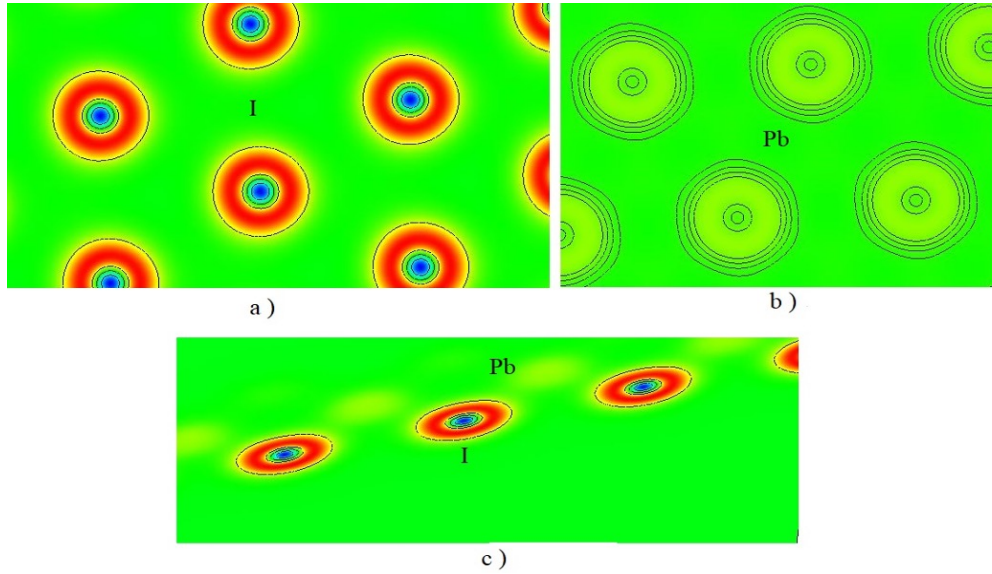
Çizelge 4.3. PbI_2 bileşiği için hesaplanan ortalama atomik kütle (m_c , amu), 2D kütle yoğunluğu (ρ_{2D} , kg m^{-2}), enine ses hızı (v_{TA} , km s^{-1}) ve boyuna ses hızı (v_{LA} , km s^{-1}).

Bileşik	m_c	ρ_{2D}	v_{TA}	v_{LA}
PbI_2	153,56 (ortalama)	$2,72 \cdot 10^{-6}$	1,5	2,42

Bileşiğin sahip olduğu atomik kütle yoğunluğu ile ses hızları arasında güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Çizelge 4.3'ten görüldüğü üzere ortalama atomik kütlesi oldukça yüksek olan 2D PbI_2 'nin atomik yoğunluğu da yüksektir.

Bu durumda elde edilen ses hızları oldukça düşük olması beklenir. Hesaplanan ses hızları bu durumu doğrulamaktadır. Grafen ile genel bir kıyaslama yapılırsa atomik kütlesi 12,01 amu olan grafenin enine ses hızı 13,85 km/s ve boyuna ses hızı da 21,59 km/s'dir [114]. Görüldüğü üzere atomik kütlesi oldukça düşük olan grafenin ses hızları oldukça yüksektir.

Bir malzemenin sahip olduğu mekaniksel özellikler, bileşiğin sahip olduğu kimyasal bağlar ile yakından ilgilidir. Atomlar arası güçlü bağlar olması malzemenin sertliğini ve esnekliği önemli ölçüde etkiler. Bu bağlamda son derece düşük Young modülü değerine sahip olan 2D PbI_2 'nin yük yoğunluğu grafiği elde edilmiş ve Şekil 4.2'de sunulmuştur.

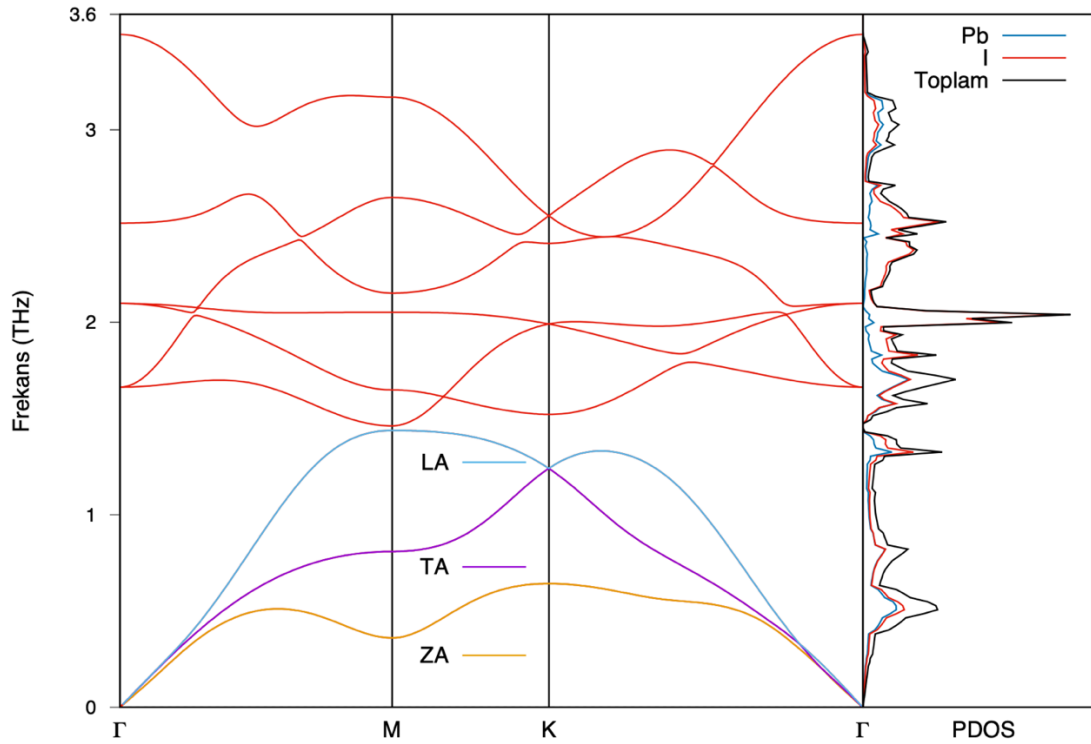


Şekil 4.2. PbI_2 için hesaplanan yük yoğunluğu a) $[001]$ yüzeyi 0,05 aralıklı b) $[00\bar{1}]$ yüzeyi 0,005 aralıklı c) $[0\bar{1}2]$ yüzeyi 0,05 aralıklı.

Şekil 4.2'den anlaşıldığı üzere PbI_2 'de iyonik bağlar oldukça baskındır ve bu durum 0,22 olan Poisson oranı ile desteklenmektedir. Pb atomunun 2 adet valans elektronu bulunmaktadır ve 2 elektronu I atomuna transfer etmektedir. Görüldüğü üzere I atomu civarında elektron yoğunluğu çok fazladır. Kuvvetli iyonik bağlar, kovalent bağlardan farklı olarak elektron paylaşımında bulunmadıkları için elastik sabitlerin düşük değerde olmalarına neden olmaktadır.

4.1.3 Dinamiksel ve termodinamik özellikler

2D PbI_2 bileşiğinin dinamiksel ve termodinamik özelliklerini incelemek için fonon dispersiyon eğrisi ve fonon kısmi durum yoğunluğu (PDOS) elde edilmiş ve Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3. PbI_2 bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

Negatif fonon modlarının bulunmaması bileşiğin dinamiksel olarak kararlı olduğunu göstermektedir. PbI_2 'nin birim hücresi 3 atom içerdiği için toplam 9 fonon dalı vardır. Bunlardan 3 adeti akustik (ZA, TA ve LA) ve geriye kalan 6 tanesi de optik modlardır. Şekil 4.3 detaylı olarak incelendiğinde 2D malzemelerin ortak bir özelliği olan ZA modunun gamma (Γ) noktası civarında kuadratik davranışı görülmemektedir. Temel

olarak kuadratik davranış D_{6h} nokta grubu simetrisinden kaynaklanmaktadır. Ancak PbI_2 , D_{3d} nokta grubu simetrisine sahiptir. Bu durum yansıma simetrisine yani $Z \rightarrow -Z$ simetrisinin kırılmasına yol açmaktadır [115]. Böylece ZA akustik modu gamma (Γ) noktası civarında kuadratik yerine lineer bir davranış sergilemektedir.

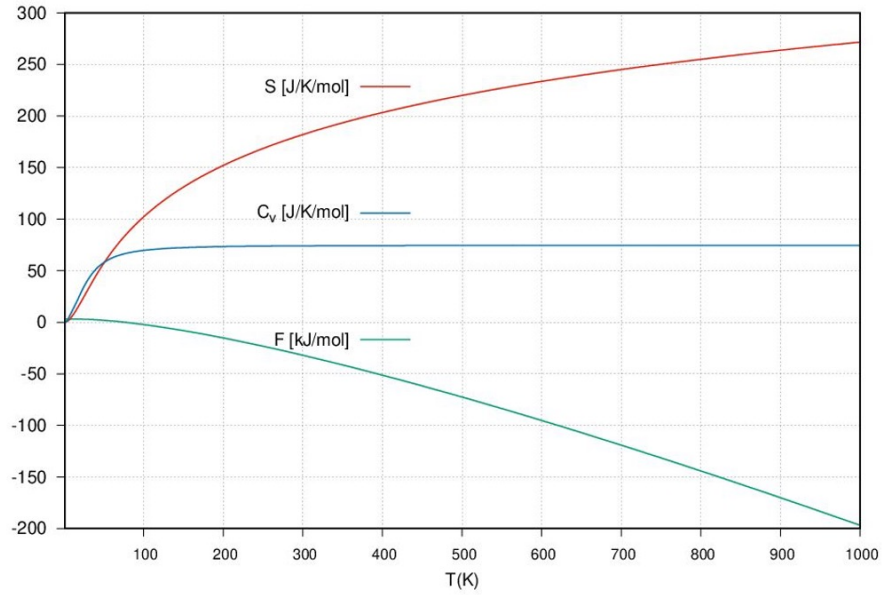
PbI_2 için hesaplanan en yüksek fonon frekansı 3,49 THz'dir. Birim çevrimi yapılırsa bu değer $116,2 \text{ cm}^{-1}$ olmaktadır. Peng ve arkadaşları [110] en yüksek fonon frekansını $114,6 \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır. Bu değer bizim elde ettiğimiz sonuçlarla gayet uyumludur. En yüksek akustik fonon frekansı ise 1,45 THz olarak hesaplanmıştır. Bilindiği üzere düşük fonon frekansları termal iletkenliğinde düşük olabileceği anlamını taşımaktadır. Optik modlar ile akustik modların birbirlerine karışmaması ve çok düşüğe olsa bir ufak bir bant aralığı ile ayrılmış olmaları Umklapp saçılmasının gerçekleşme ihtimalini arttırmaktadır. Ayrıca optik modların kendi aralarında çok fazla etkileşiminin olduğu görülmektedir. Bu durum düşük termal iletkenliğe neden olabilmektedir.

Şekil 4.3'te verilen PDOS incelendiğinde 2,1 THz civarında lokalize bir pik görülmektedir. Bu pik başlıca I atomlarından kaynaklanmaktadır. Atomik kütlesi 207,2 amu olan Pb atomu ile atomik kütlesi 126,9 amu olan I atomu karşılaştırıldığında Pb atomunun ağır olduğu görülmektedir. Düşük frekans bölgesinde Pb atomu I atomu ile hemen hemen aynı oranda durum yoğunluğuna katkıda bulunmasına rağmen, yüksek frekanslarda I atomu hafif olduğundan dolayı verdiği katkı artmaktadır.

Termal iletkenliğin doğasını anlamak için Debye sıcaklığı eşitlik 2.50, Grüneisen parametresi de eşitlik 2.52 kullanılarak elde edilmiştir. Debye sıcaklığı 69 K olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç oldukça düşük bir değerdir. 2D PbI_2 için Debye sıcaklığı daha önce 123 K olarak hesaplanmıştır [110]. Her iki değer arasındaki fark Debye sıcaklığı hesaplamaları için farklı yaklaşımlar kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Düşük Debye sıcaklığı değeri, Slack teorisine göre düşük termal iletkenlik anlamına gelmektedir. Debye sıcaklığının bu derece düşük olması Pb atomunun atomik kütlesinin yüksek olmasından ileri gelmektedir. Grüneisen parametresi ise 1,37 olarak hesaplanmıştır. Bu değer göreceli olarak yüksek bir değerdir.

Grüneisen parametresinin yüksek olması anharmonik etkileşmelerin etkin olduğu anlamını taşımaktadır. Anharmonik etkileşimler fonon transport özellikler üzerinde olumsuz etki yaparak termal iletkenliği baskılamaktadır.

Harmonik yaklaşım ile entropi, ısı sığası ve Helmholtz serbest enerjisinin sıcaklıkla değişimi ilk defa hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te sunulmuştur.



Şekil 4.4. PbI₂ bileşiği için entropi (S), ısı sığası (C_v) ve Helmholtz serbest enerjisinin (F) sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere PbI₂ bileşiğinin yüksek sıcaklıklarda ısı sığası 74,20 J/K.mol değerinde Dulong-Petit klasik limite ulaşmaktadır. Bu durum 70 K civarında gerçekleşmekte olup, Debye sıcaklığı ile uyumludur. Helmholtz serbest enerjisi elektronik ve fononik enerjilerin toplamıdır. Bu enerji değeri mutlak sıfır noktasında 3,135 kJ/mol değerine eşittir. Sıcaklıkla artan entropi değeri yüzünden Helmholtz serbest enerjisi de azalmaktadır. Entropi artışı ise Dulong-Petit klasik limitin üzerinde yavaşlamaktadır.

4.1.4 Termal iletkenlik

Slack teorisine [59] göre, ortalama atomik kütle, atomlar arası bağlar, kristal yapısı ve anharmonik etkileşimler olmak üzere 4 ana faktör termal iletkenlik üzerinde etkilidir. Buna göre ağır atomik kütle ve güçlü atomik bağlar, Debye sıcaklığının da düşük olabileceğinin bir göstergesidir. Bu durum termal iletkenliğin de düşük olabileceği anlamına gelmektedir. 2D PbI₂ için elde edilen yapısal, mekaniksel ve dinamiksel

sonuçlar Slack teorisi çerçevesinde değerlendirildiğinde 2D PbI₂'nin düşük termal iletkenliğe sahip olabileceği öngörülmüştür. Buna göre 2D PbI₂ için minimum termal iletkenlik ve termal iletkenlik değerleri analitik olarak hesaplanmış diğer sonuçlarla karşılaştırmıştır.

Cahil modeline göre minimum termal iletkenlik değeri 2D PbI₂ için 0,090 W/(m.K) olarak hesaplanmıştır. Bu alışmada Slack modeline göre de termal iletkenlik değeri 0,052 W/(m.K) olarak hesaplanmıştır. Bu oldukça düşük bir değerdir. Cahill modelinden elde edilen minimum termal iletkenlik değeri ile birlikte Slack teorisinin ngrleri ile uyuşmaktadır. Peng ve arkadaşları [110] aynı şekilde Slack modelini kullanarak 2D PbI₂ için termal iletkenlik değerini 0,070 W/(m.K) olarak hesaplamışlardır. Arada oluşan farkın sebebi hesaplanan Debye sıcaklığı ve mekaniksel zelliklerin Peng ve arkadaşlarının [110] elde ettiği değerlerden kısmen farklı olmasındandır. Bu alışma Slack teorisinin öngörülerini doğrulamıştır. 2D PbI₂'de fonon-fonon etkileşimlerinden kaynaklanan saçılmaların düşük termal iletkenlikte etkin olduğu grlmştır. Ayrıca atomik kütlenin de termal iletkenlik üzerinde dikkate alınması gereken bir parametre olduğu grlmştır.

4.2 Mo₂ScC₂, Mo₂ScC₂T₂(T=O, F) ve Mo₂ScC₂OH

MXene ailesinin bir yesi olarak yakın zamanda sentezlenen Mo₂ScC₂ [116] bileşiği Sc atomu içeren ilk çift katmanlı MXene bileşiği olma özelliğine sahiptir. Mo₂ScC₂ ncl MAX fazı olan Mo₂ScC₂AlC₂ bileşiğinden Al atomlarının kimyasal yöntemler ile çıkarılması ile elde edilmektedir.

MAX fazından MXene fazı elde edilirken gerçekleştiren kimyasal süreçte ortaya çıkan yüzey sonlandırması elektronik, transport, termoelektrik ve manyetik özellikleri önemli lde etkilemektedir [117-119]. Wang ve arkadaşları [120] tarafından Mo₂ScC₂'de dahil olmak üzere Mo-tabanlı 35 farklı MXene bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Caffrey [121] Mo₂ScAlC₂-Mo₂ScC₂ dahil çift katmanlı MXene bileşiklerinin optimal sentezlenme koşullarını incelemiş ve yüzey sonlandırması ile metal boşluk kusurlarının bileşiğin kararlılığını nasıl etkilediğini araştırmıştır.

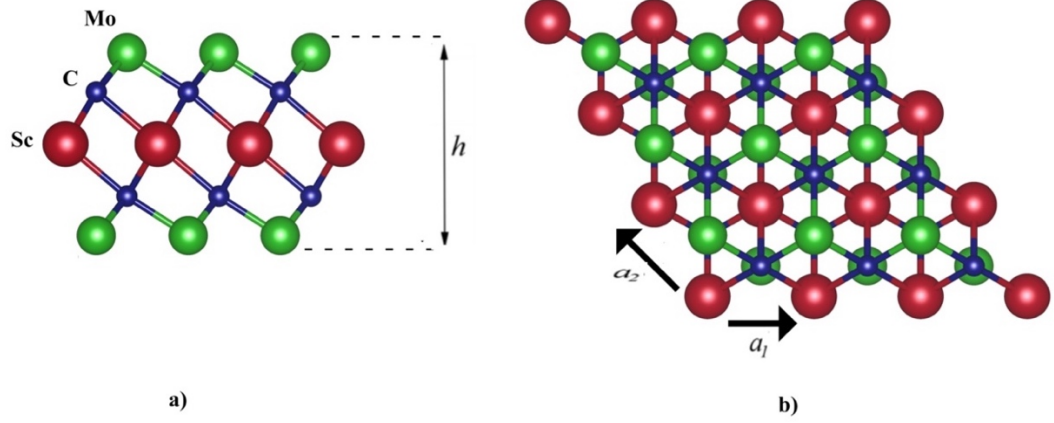
Yeni sentezlenen Mo tabanlı çift katmanlı MXene bileşiklerden birisi olan Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{O}, \text{F}$) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin sahip olduğu fiziksel özellikler henüz detaylı bir şekilde ortaya konmamıştır. Bu kapsamda saf Mo_2ScC_2 ve yüzey sonlandırılmış $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{O}, \text{F}$) ile $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ MXene bileşiklerinin yapısal, mekaniksel, elektronik ve dinamiksel özellikleri incelenmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ sıradışı mekaniksel özelliklere sahip olduğu için ayrıca termal transport özellikleri araştırılmıştır. Son olarak Mo_2ScC_2 bileşiğinin elektronik transport ve kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin kuantum transport özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

4.2.1 Hesaplama detayları

Tüm hesaplamalar VASP yazılımı [39-41] kullanılarak, genel gradyent yaklaşımı (GGA) altında Perdew, Burke ve Ernzerhof değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak yapılmıştır. K noktası örnekleme değeri Monkhorst–Pack planı [111] altında $27 \times 27 \times 1$ uygulanmış ve kesme gerilim enerjisi 600 eV alınmıştır. Optimizasyon için kuvvetlerin yakınsama oranı 0,01 eV/Å uygulanmıştır. İzole tabakalar arası etkileşimi önlemek için z yönünde yaklaşık 35 Å vakum uygulanmıştır. Elektronik bant yapısının daha iyi anlaşılması için HSE06 [Heyd-Scuseria Ernzerhof] [83-85] fonksiyoneli kullanılarak elektronik bant yapısı ayrıca hesaplanmıştır. Fonon spektrum hesaplamaları yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi [100, 101] çerçevesinde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için $4 \times 4 \times 1$ süper hücre (toplam 80 atom) oluşturulmuş ve K noktası örnekleme $7 \times 7 \times 1$ uygulanmıştır. Fononik ve termodinamik özellikler, PHONOPY yazılımı [56, 64] ile fonon frekansları kullanılarak hesaplanmıştır.

4.2.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler

2D Mo_2ScC_2 bileşiği elde edilirken bulk $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$ bileşiğinden Al atomları çıkartılmıştır. Belirli oranda bir vakum verilerek 2 boyutlu MXene Mo_2ScC_2 tek tabakası elde edilmiş ve optimize edilerek kararlı yapı oluşturulmuştur. Sonrasında elektronik, dinamik, mekaniksel ve transport özellikler hesaplanmıştır. Mo_2ScC_2 bileşiğinde Mo atomları 2d ($1/3, 2/3, -z$), Sc atomları 1a (0, 0, 0) ve C atomları ise 2d ($1/3, 2/3, z$) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir. Şekil 4.5'te Mo_2ScC_2 bileşiğinin kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Mo_2ScC_2 'ye ait kristal yapı a) üstten görünüş b) yandan görünüş.

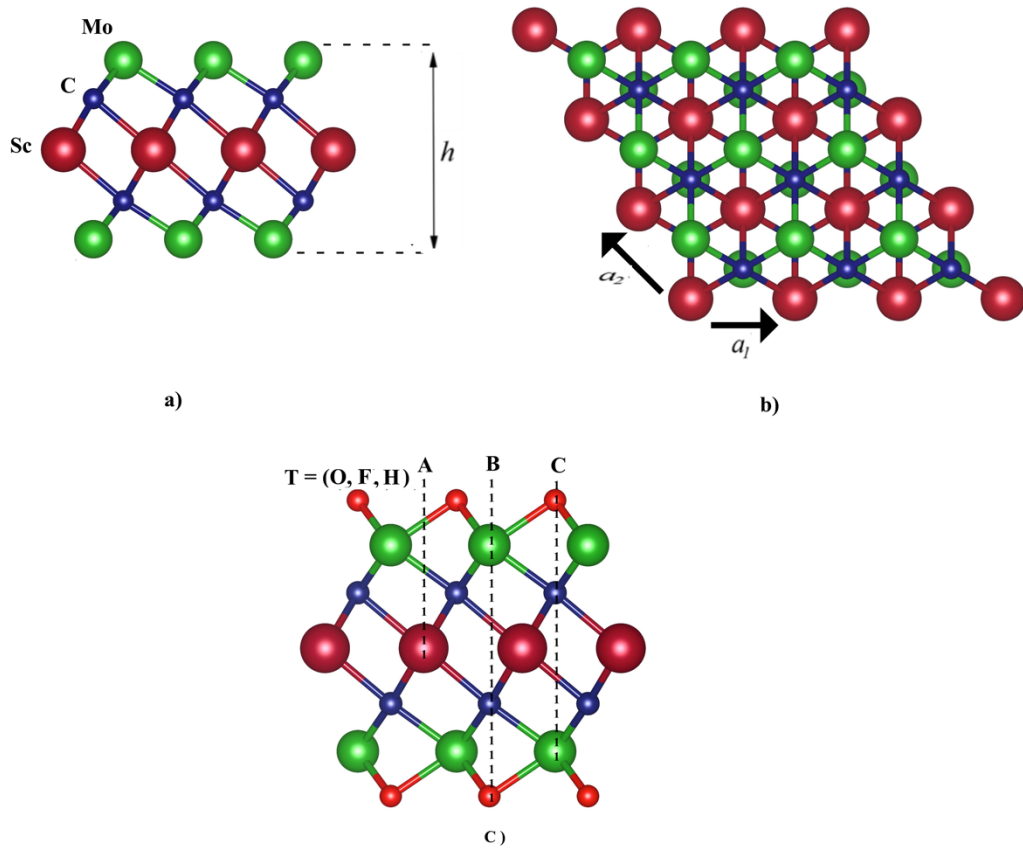
Hesaplanan örgü parametresi, tabaka kalınlığı ve bağ uzunluklarına ait sonuçlar Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Mo_2ScC_2 bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunlukları ($d_{\text{Mo-C}}$ ve $d_{\text{Sc-C}}$, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	a	h	$d_{\text{Mo-C}}$	$d_{\text{Sc-C}}$	Kaynaklar
Mo_2ScC_2	3,027	5,220	2,076	2,290	Bu çalışma
	3,030	-	-	-	Deney [116]
	3,062	-	-	-	Teori [116]
	3,008	5,220	2,072	2,281	Teori [120]

Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere Mo_2ScC_2 için elde edilen sonuçlar diğer çalışmalarla oldukça uyumludur. Tabaka kalınlığı aynı olmasına rağmen örgü parametreleri ve bağ uzunlukları %1 civarında değişim göstermektedir. Bu çalışmada hesaplanan bağ uzunluklarının diğer çalışmaya göre çok küçük oranda büyük olması, örgü parametresi değerine de yansımıştır. Bağ uzunlukları ve örgü parametresinin kısmen farklı olmasının nedeni kullanılan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin aynı olmamasından dolayıdır. Bu durum bileşiğe yeterince vakum verildiğinin de bir göstergesidir. Çünkü bağ uzunlukları kayda değer ölçüde değişmemiştir. Mo ve C atomları arasındaki bağ uzunluğunun Sc ve C atomları arasındaki bağ uzunluğundan daha kısa olduğu görülmektedir. Bu durum Mo ve C atomları arasındaki etkileşimin Sc ve C atomları arasındaki etkileşimden daha büyük olduğunu belirtmektedir. Bu

aşamada 2 boyutlu Mo_2ScC_2 bileşiğinin yüzeyi O, F ve H atomları ile sonlandırılarak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ (T=O, F) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri elde edilmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ (T=O, F) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinde O, F ve H atomları sadece belirli A, B ve C konumlarına yerleşebilir. Her bir konuma yerleştirilen O, F ve H atomları için yapılar optimize edilmiş ve toplam enerjileri elde edilmiştir. Şekil 4.6'da O, F ve H atomlarının yerleşebileceği konumlar gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın kristal yapısı a) Mo_2ScC_2 b) Mo_2ScC_2 'nin üstten görünümü c) $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın kristal yapısı A, B, C yerleşim pozisyonları ile birlikte.

Atomların yerleşim pozisyonlarına göre elde edilen toplam enerjiler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri için AA, AB, BB, AC ve CC yüzey sonlandırma durumlarında birim hücre başına toplam enerji (eV).

Bileşikler	AA	AB	BB	CB	AC	CC
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$	-62,219	-62,656	-43,190	-63,093	-62,656	-61,732
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$	-56,799	-56,795	-36,838	-56,985	-56,795	-56,569
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$	-58,064	-58,520	-57,557	-58,313	-57,836	-49,784

Çizelge 4.5'ten anlaşılacağı üzere $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ için en kararlı durum, yani en düşük enerjili durum atomların CB pozisyonuna yerleştiği durumdur. Bu durum daha önce yapılan benzer çalışmalarla uyumludur. Ancak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için en kararlı durum AB pozisyonunda elde edilmiştir. Başka bir teorik çalışmada [120] MXenes yapılarda OH ile sonlandırma durumunda, O ve F ile yapılan yüzey sonlandırmalardan farklı pozisyonda enerji olarak kararlı yapının elde edildiği belirtilmiştir. Benzer durum bu çalışmada elde edilen sonuçlarda da gözlenmiştir. Ayrıca, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için en kararlı durumun farklı olmasının nedenlerinden bir tanesi H atomundan kaynaklanan zayıf hidrojen bağları olduğu düşünülebilir. Atomların yerleşimleri için en kararlı pozisyonlar belirlendikten sonra her bir bileşik kararlı olduğu duruma göre optimize edilmiş ve bağ uzunlukları ile örgü parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da sunulmuştur.

Çizelge 4.6. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri için hesaplanan örgü parametreleri (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunlukları ($d_{\text{Mo-C}}$ ve $d_{\text{Sc-C}}$, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşikler	a	h	$d_{\text{Mo-C}}$	$d_{\text{Sc-C}}$	Kaynaklar
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$	2,998	7,960	2,140	2,260	Bu çalışma
	2,984	7,749	2,130	2,253	Teori [120]
	3,043	-	-	-	Teori [121]
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$	3,016	8,390	2,110	2,280	Bu çalışma
	2,988	8,187	2,106	2,255	Teori [120]
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$	3,016	8,410	2,110	2,280	Bu çalışma

Çizelge 4.6’da gösterilen $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşikleri için elde edilen sonuçların daha önce yapılan teorik çalışmalarla uyumlu olduğu görülmektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için ise yapısal özellikler ilk defa hesaplandığı için karşılaştırma imkânı bulunmamaktadır. Ancak daha önce $\text{Mo}_2\text{ScC}_2(\text{OH})_2$ için yapılan teorik bir çalışmada [120] örgü parametresi değeri 3,003 Å ve tabaka kalınlığı ise 10,054 Å olarak hesaplanmıştır. Örgü parametresi değerleri oldukça yakın değerlerde olmasına rağmen $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiği 7 tabaka ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2(\text{OH})_2$ bileşiği ise 9 tabakadan oluştuğu için tabaka kalınlıkları arasında önemli bir fark bulunmaktadır. Saf Mo_2ScC_2 ’ye oranla yüzey sonlandırma sonrasında örgü parametresi değerlerinin yüzey ve metal atomları arasındaki güçlü etkileşimden dolayı tüm bileşiklerde düştüğü görülmektedir. Bu durumun yansıması yüzey atomları ve metal atomları arasındaki bağlarda da ortaya çıkmaktadır. Mo ve O atomları arasındaki güçlü bağlardan dolayı $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’nin örgü parametresi en küçüktür.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ ’ta yüzey ve metal atomları arasında ki bağlar daha zayıf olduğu için göreceli olarak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’ye oranla daha yüksek örgü parametreleri elde edilmiştir. Ayrıca $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’nin tabaka kalınlığının $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ ’a göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum O ve Mo atomları arasındaki bağların diğer atomlara oranla daha kuvvetli olması ile açıklanabilir. Ayrıca $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ en yüksek tabaka kalınlığına sahip olmasına rağmen tabaka kalınlığı değerinin özellikle diğer teorik çalışmaya oranla düşük olduğu görülmektedir. Bu

durumun hesaplamalarda farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Saf Mo₂ScC₂, yüzey sonlandırılmalı Mo₂ScC₂T₂ (T= O, F) ile Mo₂ScC₂OH bileşiklerine ait elastik sabitler ve mekaniksel özellikler hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7. Mo₂ScC₂, Mo₂ScC₂O₂, Mo₂ScC₂F₂ ve Mo₂ScC₂OH bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij}, N/m), Young modülü (E^{2D}, N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D}, N/m), shear modülü (G^{2D}, N/m) ve Poisson oranı (ν^{2D}).

Bileşikler	C ₁₁	C ₁₂	C ₆₆	E ^{2D}	B ^{2D}	G ^{2D}	ν ^{2D}
Mo ₂ ScC ₂	269,1	38,3	115,4	263,6	152,9	115,4	0,14
Mo ₂ ScC ₂ O ₂	453,8	148,6	152,6	405,1	302,3	152,6	0,33
Mo ₂ ScC ₂ F ₂	323,2	132,2	95,5	269,1	228,1	95,5	0,41
Mo ₂ ScC ₂ OH	247,1	178,6	34,2	118,0	210,7	34,2	0,72

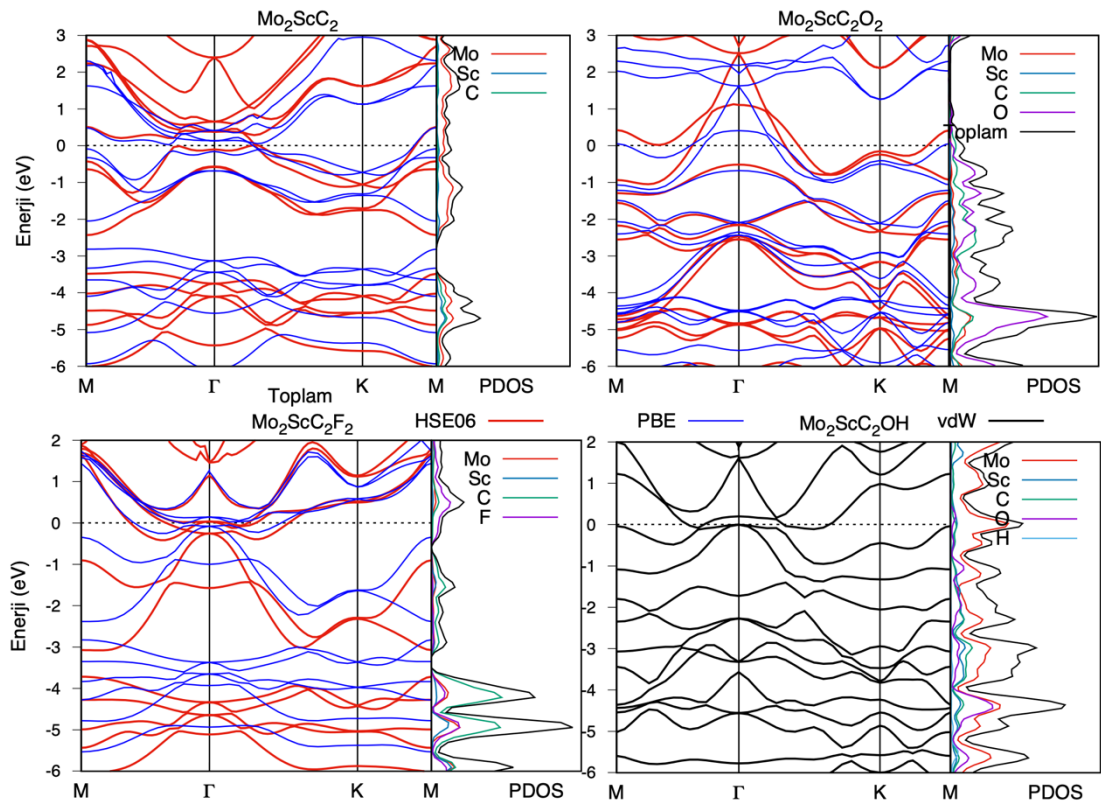
Tüm bileşikler Born mekaniksel kararlılık kriterlerini sağladıkları için mekaniksel olarak kararlıdır. Yüzey sonlandırmasının elastik sabitleri önemli ölçüde etkilediğı görölmektedir. Mo₂ScC₂O₂ bileşiginde yüzey sonlandırma sonrası tüm elastik sabitler ile birlikte düzlem içi sertlik, Young modülü, shear modülü ve Poisson oranı değerinin arttığı görölmüştür. Bu durum güçlü O-C bağlarından dolayı kaynaklanmaktadır. Mo₂ScC₂F₂’de ise benzer bir durum yaşanmasına rağmen saf Mo₂ScC₂’ye göre C₆₆ değerinde ve ona bağılı olan shear modülü değerinde bir düşüş gözlenmiştir. Mo₂ScC₂OH bileşiginde ise C₁₂ değeri, Poisson oranı ve düzlem içi sertlik hariç olmak üzere diğer tüm değerlerde bir düşüş meydana gelmiştir. Mo₂ScC₂OH için farklı bir durumun ortaya çıkmasının sebebi olarak zayıf hidrojen bağları gösterilebilir.

Mekaniksel değerler açısından dikkatle değerlendirildiğinde, yüzey sonlandırması yapıldıktan sonra saf Mo₂ScC₂’ye oranla Mo₂ScC₂O₂, Mo₂ScC₂F₂’nin Young modülü ve düzlem-içi sertlik değerlerinin arttığı gözlenmesine rağmen Mo₂ScC₂OH’de Young modülü değeri büyük ölçüde düşmüştür. Mo₂ScC₂O₂’nin oldukça yüksek Young modülü ve düzlem-içi sertlik değerlerine sahip olduğı görölmektedir. Özellikle yüksek Young modülü değeri Mo₂ScC₂O₂’yi ultra hassas sensör uygulamaları için

önemli bir aday yapmaktadır. Mo_2ScC_2 bileşiğinde baskın C bağlarından dolayı Poisson oranının oldukça düşük olduğu görülmektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın Poisson oranı ise 0,72 ile oldukça yüksektir. Poisson oranının 0,5'ten büyük olamayacağı bilinmesine rağmen 2D hekzagonal kristallerde Poisson oranının 1 ile -1/3 arasında değerler alabileceği daha önce belirtilmiştir [122]. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın bu denli yüksek bir Poisson oranına sahip olması, uygulanan en küçük gerilim de dahi elastik dezenformasyona uğrayacağı anlamına gelmektedir.

4.2.3 Elektronik özellikler

Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2\text{T}_2$ (T=O, F) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin elektronik özelliklerinin anlaşılabilmesi için elektronik bant yapıları ve kısmi durum yoğunlukları (PDOS) hesaplanmıştır. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ için hesaplamalar PBE, HSE06 tipi değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri ile $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için ise DFT-D3 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de sunulmuştur.



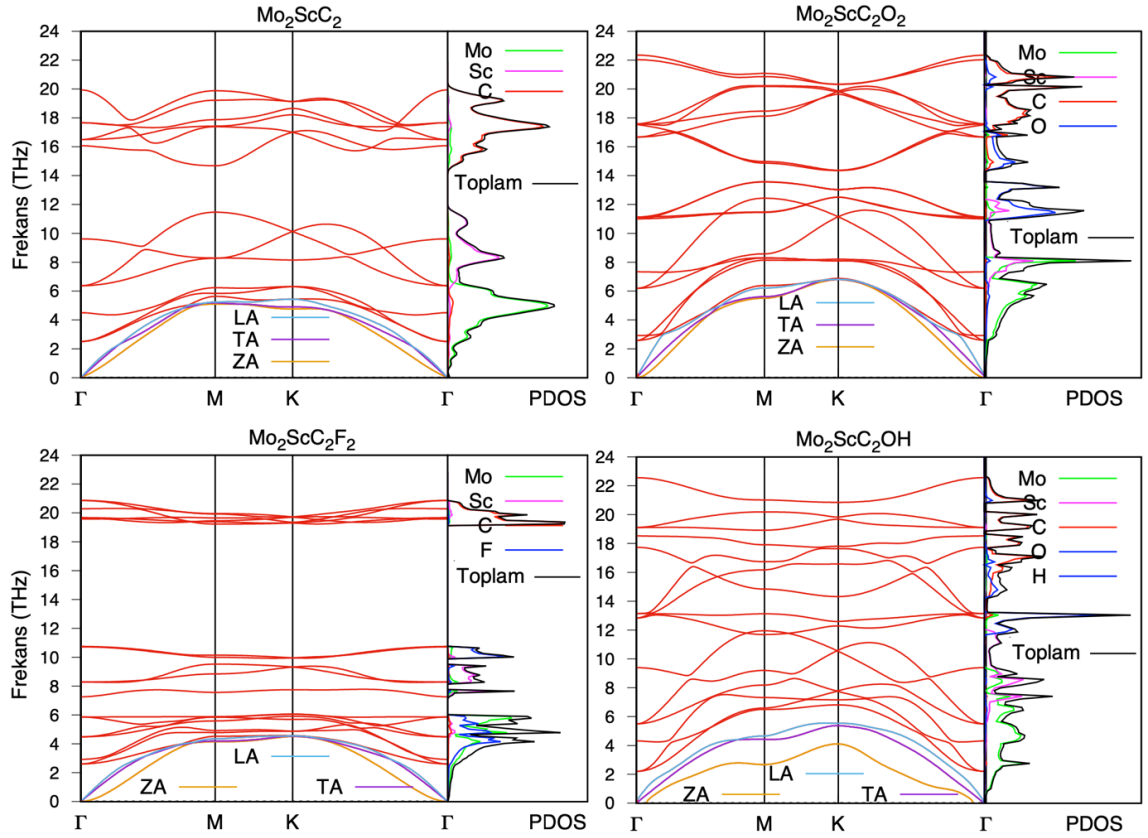
Şekil 4.7. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin elektronik bant yapıları ve PDOS.

HSE06 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli ile yapılan hesaplar kırmızı çizgiler ile belirtilmiştir. Mavi çizgiler PBE, siyah çizgiler ise DFT-D3 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli [123] kullanılarak yapılan hesaplamaları göstermektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşğinde elektronik bant yapısı hesaplamaları için Van der Waals etkilerini dikkate alan DFT-D3 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır. Bunun nedeni zayıf hidrojen bağlarından dolayı Van der Waals kuvvetlerinin etkili olmasıdır [124].

Yapılan hesaplamalar Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T} = \text{O}, \text{F}$) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin tamamının metalik karakterde olduğunu göstermiştir. Mo_2ScC_2 bileşğinde Fermi seviyesi $\Gamma \rightarrow \text{K}$ ve $\text{K} \rightarrow \text{M}$ arasındaki 2 ayrı bant tarafından işgal edildiği için metalik karakter ortaya çıkmıştır. Benzer durum yüzey sonlandırma yapılan diğer bileşiklerde de gözlenmiştir. Mo_2ScC_2 , Mo_2ScCO_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşikleri için PDOS sonuçları HSE06 fonksiyoneliinden elde edilen sonuçlar baz alınarak çizilmiştir. Mo_2ScC_2 bileşğinde C ve Sc atomlarının katkısı -6 eV ile -3 eV arasında yüksektir. Ancak en büyük katkı Mo atomlarından gelmektedir. Bunun nedeni olarak Mo atomunun 4d ve Sc atomunun 3d orbitallerinin, C atomunun valans elektronunu içeren 2p orbitalleri ile bağ yapmaları gösterilebilir. Mo_2ScC_2 'de Fermi seviyesi civarında 4d geçiş orbitallerinin yüksek olması elektriksel iletkenliği arttırmaktadır. Yüzey sonlandırma işleminin Mo_2ScC_2 'nin elektronik bant yapısını Fermi seviyesini değiştirerek önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'de Fermi seviyesinde esas katkı C atomları ve valans bandında ise O atomları tarafından gelmektedir. Benzer şekilde $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ 'de valans bandında F atomları baskındır. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ta ise Mo atomları baskınlığını korumaktadır. Ayrıca yüzey sonlandırma işleminden sonra Mo_2ScC_2 'ye göre Fermi seviyeleri değişmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'de bu değişim küçük bir oranda iken $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ 'de ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ta Fermi seviyesi daha yüksek oranda değişmiştir.

4.2.4 Dinamiksel ve termodinamik özellikler

Fonon dispersiyon eğrisi bileşiklerin dinamiksel ve termal özelliklerini anlamak için önemli bir parametredir. Şekil 4.8'de Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın fonon dispersiyon eğrileri ve kısmi fonon durum yoğunlukları verilmiştir.



Şekil 4.8. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri ve PDOS.

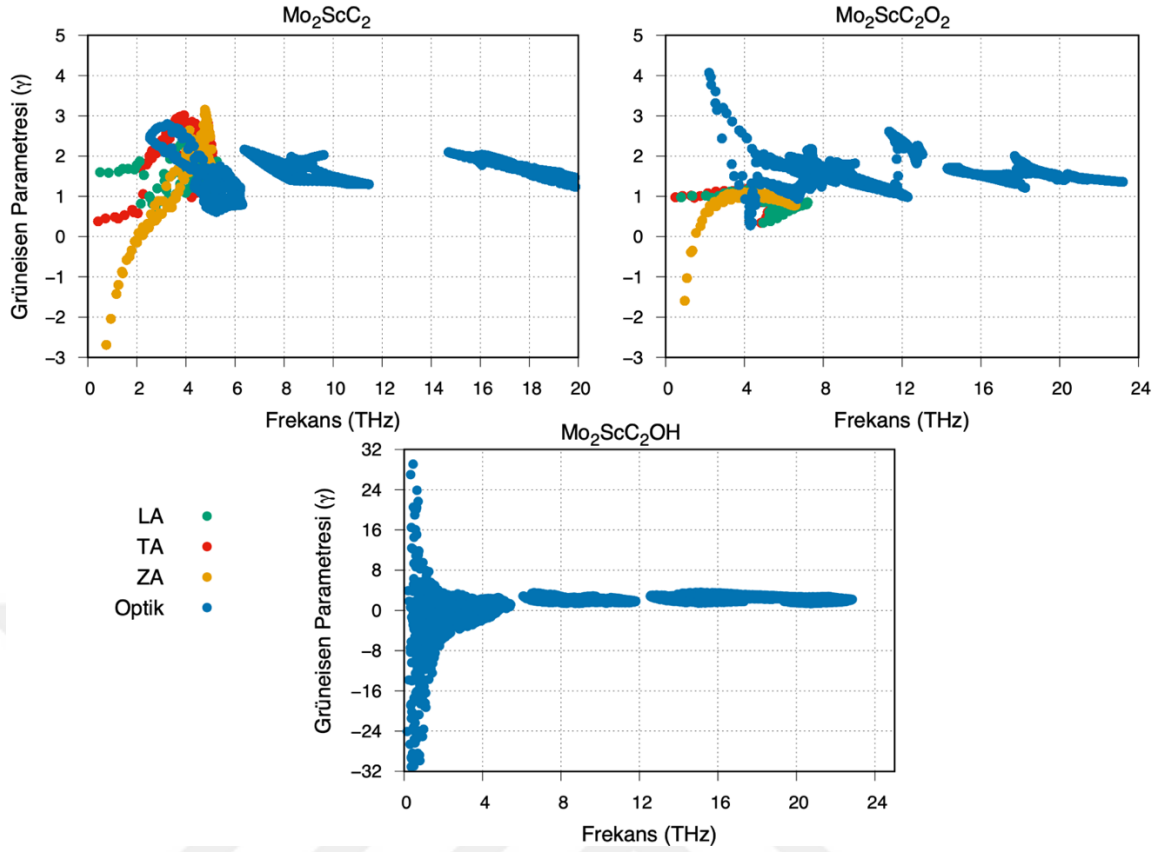
Şekil 4.8’de ZA, TA ve LA akustik dalları belirtmektedir. Şekil 4.8’den görüldüğü üzere saf Mo_2ScC_2 ve yüzey sonlandırması yapılan $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T}=\text{O}, \text{F}$) ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri negatif frekanslı fonon içermediği için dinamiksel olarak kararlılırlar. Mo_2ScC_2 ’nin birim hücresi 5 atomdan oluştuğu için 3 akustik (ZA, LA ve TA) ve 12 optik olmak üzere toplamda 15 fonon dalı oluşmuştur. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ’nin birim hücresinde ise 7 atom olduğu için 3 akustik ve 18 optik olmak üzere toplamda 21 fonon dalı meydana gelmiştir. LA ve TA akustik dalları lineer davranış sergilerken 2D malzemelerin önemli bir özelliği olarak ZA modu gamma (Γ) noktası yakınlarında göreceli olarak kuadratik davranış sergilemektedir. Anlaşıldığı üzere tüm bileşiklerde optik modların kendi aralarında nispeten büyük bir boşluk bulunmaktadır.

Ayrıca $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ diğer bileşiklere oranla en yüksek fonon frekansına sahiptir. Örgü termal iletkenliğine en büyük katkı düşük frekans bölgesinde oldukları için akustik modlardan gelmektedir. Akustik modlar ile optik modlar arasında boşluk olması akustik ve fonon dallarının çakışmasını engellemekte ve örgü termal iletkenliğe katkıda bulunmaktadır.

Kısmi fonon durum yoğunlukları (PDOS) incelendiğinde en ağır atom olduğundan dolayı tüm bileşiklerde düşük frekans bölgesinde Mo atomları baskındır. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşiklerinde C atomları hafif olduğundan dolayı yüksek frekans baskındır. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiğinde ise en yüksek fonon frekans bölgesinde H atomları baskın özellik sergilemektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşiğinde düşük frekans bölgesinde Mo ve F atomları arasında güçlü bir hibritleşme bulunmaktadır. Ancak daha önce yapılan bir çalışmada [121], $(\text{Mo}, \text{Sc})_2\text{T}_x$ bileşiğinin sulu asit çözeltilerinde Sc ve F atomları arasındaki etkileşimden dolayı kararlı olamayacağı belirtilmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'de ise orta frekans bölgesinde (6 THz ile 9 THz arasında) Sc ve O atomları arasında güçlü bir hibritleşme bulunmaktadır. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiğinde de düşük frekans bölgesinde Mo atomları tek başına baskın iken, frekans yükseldikçe Sc atomları da etkin duruma geçmektedir.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ için yapılan ilk hesaplamada gamma (Γ) noktası civarında yüksek oranda negatif modlar gözlenmiştir. Bu durum fonon dispersiyonunun doğru bir şekilde elde edilebilmesi için öteleme ve dönme simetrilerinin uygulanması gerekmektedir. PHONOPY programı 2D bileşiklerde sadece öteleme simetrisini uygulayabildiği için hesaplanan kuvvet sabitleri hatalı olabilmekte ve negatif fonon modları ortaya çıkabilmektedir. Benzer bir durum $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ için ortaya çıkmıştır. Hiphive yazılımı ile elde edilen kuvvet sabitlerine ilave bir dönme simetrisi uygulanması ile bu durum aşılmıştır. Hiphive yazılımı ile elde edilen sonuçlarda da halen negatif fonon modlarının olması durumunda ilgili yapının dinamiksel olarak kararsız olduğu anlaşılabilecekti. Ancak Hiphive programı temel olarak bir makine öğrenmesi algoritması kullanarak dönme simetrisini uygulamakta ve yeni kuvvet sabitlerini hesaplamaktadır. Elde edilen bu yeni kuvvet sabitleri ile PHONOPY'den elde edilen sonuçların farklı olmasından dolayı $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ için daha ileri termodinamik çalışmalar yapılamamış; Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'a odaklanılmıştır.

Grüneisen parametresi anharmonik fonon-fonon etkileşimlerinin bir ölçüsünü vermekle birlikte malzemenin sahip olabileceği termal transport özellikler için önemli bir bilgi sağlamaktadır. Şekil 4.9'da Mo_2ScC_2 , Mo_2ScCO_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için hesaplanan Grüneisen parametreleri sunulmuştur.



Şekil 4.9. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri için hesaplanan Grüneisen parametreleri.

Yeşil renk LA modunu, kırmızı renk TA modunu, sarı renk ZA modunu ve mavi renk optik modları göstermektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde Mo_2ScC_2 bileşiğinde modların dağılımının sahip olduğu grüneisen parametresi değerlerinin $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğine oranla daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Özellikle $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde modların sahip olduğu grüneisen parametresi değerlerinin yoğun olarak 1-2 arasında olduğu görülmekte iken Mo_2ScC_2 bileşiğinde 2-3 arasında da yoğun bir fonon modu görülmektedir. Bu durum da Mo_2ScC_2 bileşiğinin, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'den daha yüksek Grüneisen parametresine sahip olabileceği anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, Mo_2ScC_2 'nin daha düşük örgü termal iletkenliğe sahip olacağı söylenebilir. Mo_2ScC_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'de 0-2 THz aralığında Grüneisen parametresinin negatif olduğu görülmektedir. Grüneisen parametresinin negatif olmasının nedeni ZA moduna düzlem dışı gelen katkıların olmasındandır. Mo_2ScC_2 'de 4,5 THz civarında yüksek oranda bir anharmonik etkileşim görülmektedir. Bu durum Şekil 4.8'de sunulan fonon dispersiyon eğrisi ile uyumludur. Mo_2ScC_2 bileşiğinde, ZA modu için Grüneisen parametresi değerinin nispeten LA ve TA moduna göre yüksek olduğu ve LA modu

içinse bu değerin en düşük olduğu görülmüştür. Bu durum Mo_2ScC_2 bileşiği için termal iletkenliğe en çok katkının LA modundan geldiğini işaret etmektedir.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin akustik modlarının (ZA, TA ve LA) Grüneisen parametresi değerlerinin birbirlerine yakın olduğu ve genel olarak optik modlardan düşük olduğu görülmektedir.

Bu durum $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde akustik modların, optik modlara oranla termal iletkenliğe daha çok katkı yaptığını göstermektedir. Son olarak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ değerlendirildiğinde Grüneisen parametresi ve bileşiğin termal özellikleri hakkında ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Akustik modlar ile optik modlar birbirine tamamen karışmış ve optik modlar akustik modların şekil üzerinde görülmesini engellemişlerdir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ çok yüksek negatif Grüneisen parametresi değerlerine sahiptir. Bu durum anharmonik etkileşimlerin çok fazla olduğunu göstermektedir. Negatif termal genleşme katsayılı (NTE) [125] malzemeler negatif Grüneisen parametresine sahiptirler. Hesaplanan Grüneisen parametresinin negatif değerde olması $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın negatif termal genleşme katsayılı bir malzeme olduğunu göstermektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için elde edilen bu sonucun daha iyi anlaşılabilmesi için diğer bileşiklerle birlikte Grüneisen parametresi analitik olarak hesaplanmış ve Debye sıcaklığı ile birlikte Çizelge 4.8'de sunulmuştur.

Çizelge 4.8. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri için analitik olarak hesaplanan Grüneisen parametresi (γ) ve Debye sıcaklığı (Θ , K).

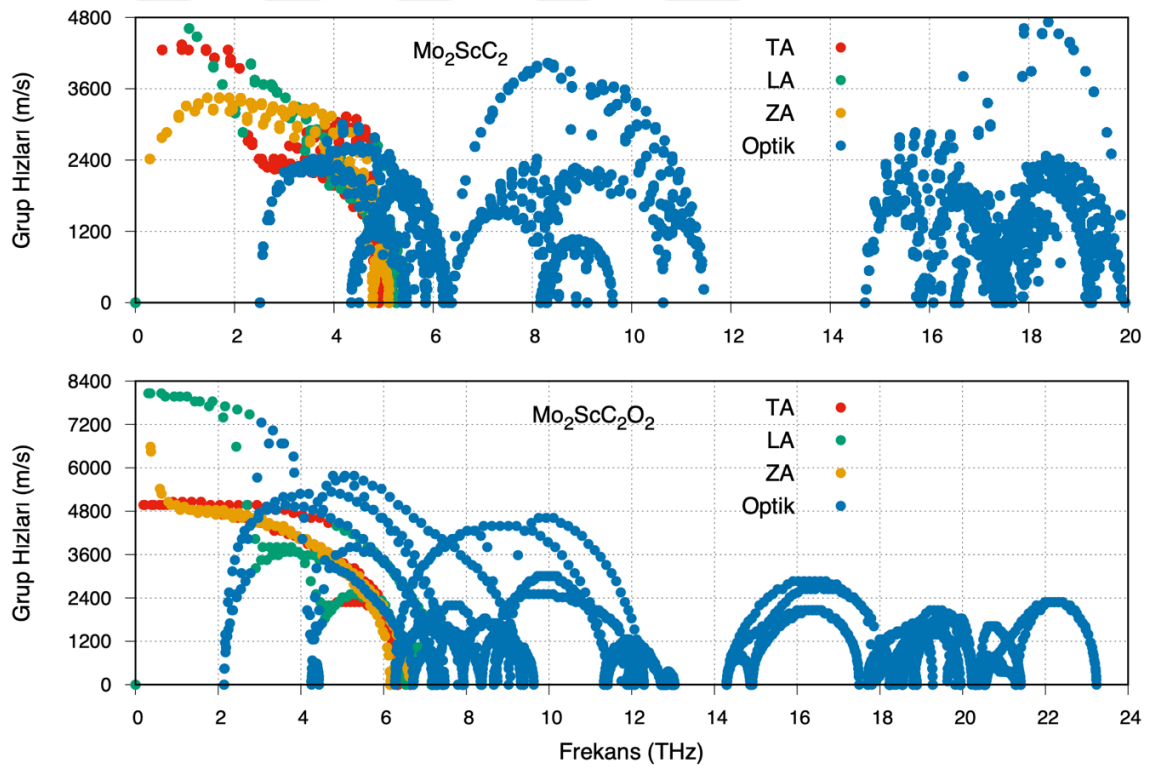
Bileşikler	γ	Θ
Mo_2ScC_2	1,08	262
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$	1,98	327
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$	-16,12	266

Çizelge 4.8 incelendiğinde Mo_2ScC_2 bileşiği için hesaplanan Grüneisen parametresinin yüksek olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ için elde edilen Grüneisen parametresi değeri nispeten yüksektir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için ise Grüneisen parametresi değeri -16,12 olarak hesaplanmıştır. Bu bileşiğin hem negatif termal genleşme katsayısına sahip bir malzeme olduğu, hemde yüksek oranda anharmonik fonon-fonon etkileşimlerine sahip olduğu açıkça anlaşılmıştır.

Anharmonik etkileşmelerin bu denli yüksek olması $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın ultra düşük termal iletkenliğe sahip olabileceğini göstermiştir. Bu açıdan $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın termal iletkenlik değeri ve bu süreçte etkili olan fonon-fonon saçılma süreçlerinin ayrıca incelenmesinin gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Fonon grup hızları örgü termal iletkenlik üzerinde önemli derecede etkili olan diğer önemli bir parametredir. Yüksek fonon grup hızları örgü termal iletkenliğin yüksek olabileceğinin önemli bir göstergesidir. Mo_2ScC_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ için fonon grup hızları hesaplanmıştır.

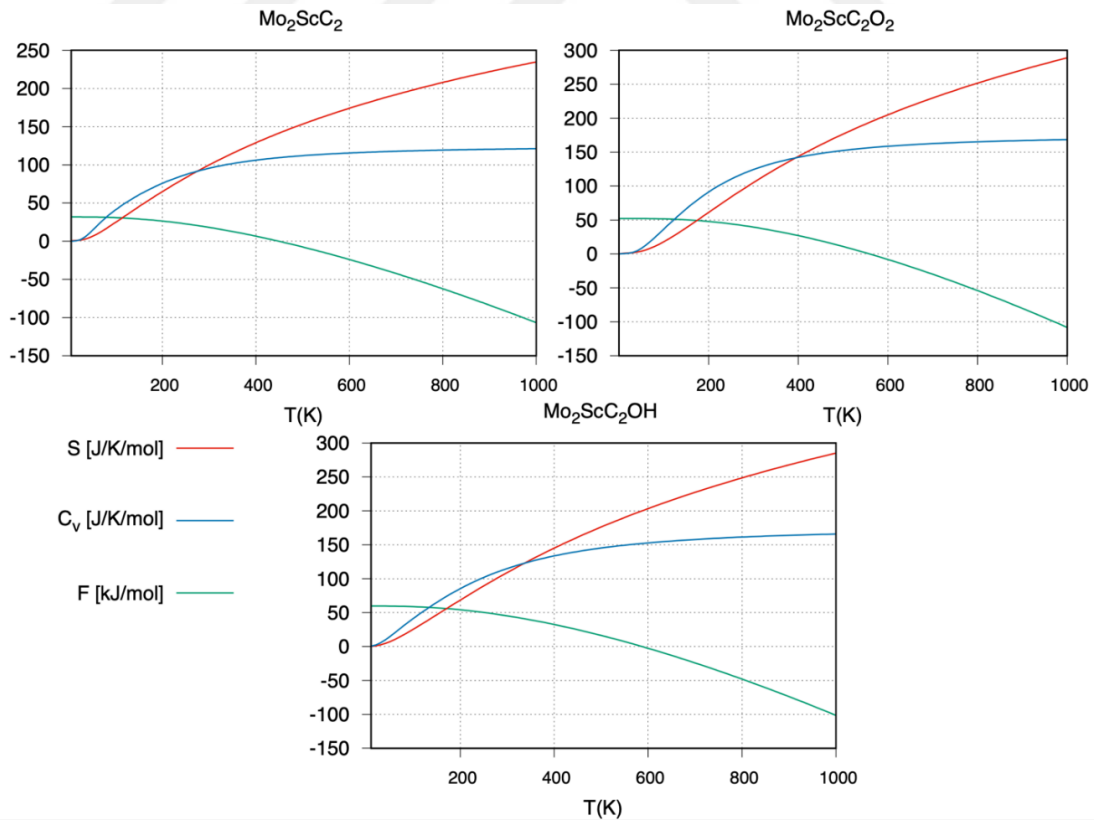
$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için ise çok yüksek derecede negatif Grüneisen parametresine sahip olmasından dolayı doğrudan örgü termal iletkenlik değeri ve fonon saçılma zamanları hesaplanmıştır. Şekil 4.10'da Mo_2ScC_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ için hesaplanan fonon grup hızları sunulmuştur.



Şekil 4.10. Mo_2ScC_2 ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşikleri için hesaplanan grup hızları.

Optik modlar mavi ile ve akustik modlar olan ZA, TA ve LA modları ise sırasıyla turuncu, yeşil ve kırmızı renkler ile gösterilmiştir. Akustik modlar fonon transport özelliklere optik modlara oranla daha çok katkıda bulunmaktadır. Şekil 4.10'dan

görüldüğü üzere, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin akustik modlara ait grup hızları Mo_2ScC_2 bileşiğinin akustik modlarının grup hızlarından daha yüksektir. Dolayısıyla daha büyük bir örgü termal iletkenliğe sahiptir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin de ZA ve TA dallarının grup hızlarının LA dalına göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'de örgü termal iletkenliğe asıl katkının LA dalından geldiğini göstermektedir. Benzer durum Mo_2ScC_2 bileşiğinde de bulunmaktadır. Ancak nispeten TA dalının fonon grup hızları Mo_2ScC_2 'de yüksektir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde akustik modlara ait fonon dallarına ait grup hızları birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu durum $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde güçlü bir anizotropi olduğunu göstergesidir. LA dalının grup hızı yaklaşık 8000 m/s civarında iken TA ve ZA dallarının hızları 5000 m/s'nin altındadır. Bu durum örgü termal iletkenliğe gelen katkının her dal için çok farklı oranlarda olduğunu göstermektedir. Mo_2ScC_2 'de ise $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'ye kıyasla yüksek bir anizotropi görülmemektedir. Termodinamik özellikler sıcaklık değişimi altında malzemenin spesifik davranışı hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu kapsamda harmonik yaklaşımda Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın termodinamik özellikleri hesaplanmış ve Şekil 4.11'de sunulmuştur.



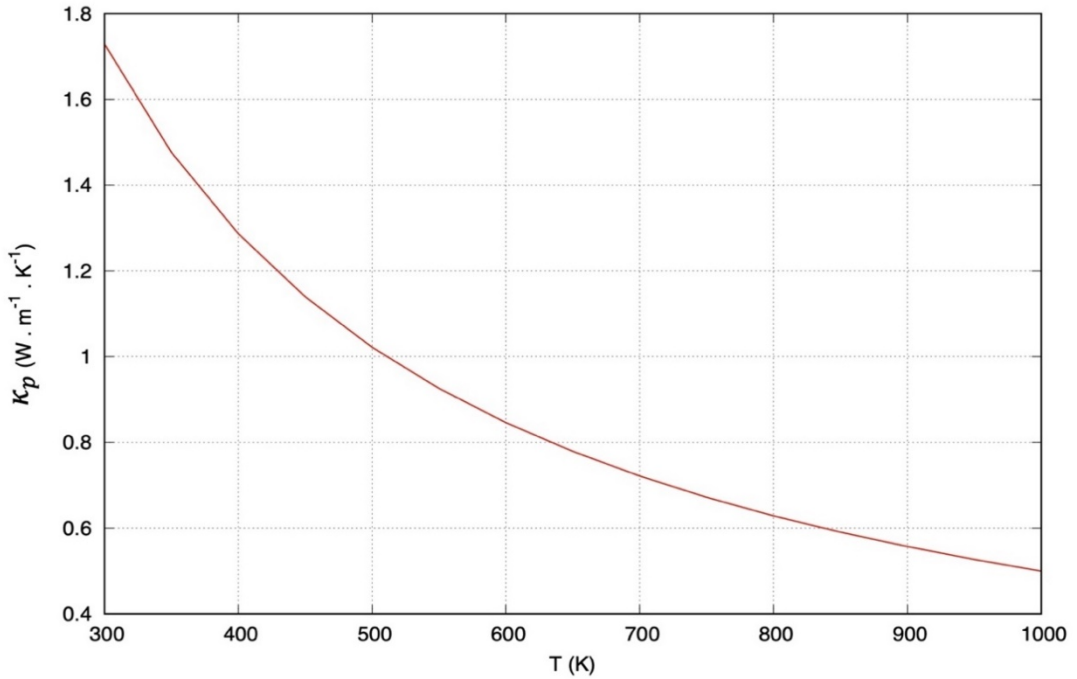
Şekil 4.11. Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşikleri için entropi (S), ısı sığası (C_v) ve Helmholtz serbest enerjisinin (F) sıcaklıkla değişimi.

Kırmızı renk entropi, mavi renk ısı sığası ve yeşil renk Helmholtz serbest enerjisini temsil etmektedir. Şekil 4.11'den görüldüğü üzere, sıcaklığın artması ile birlikte entropi ve ısı sığası her 3 bileşik içinde yükselmektedir. Helmholtz serbest enerjisi bileşiğin termodinamik denge durumunu ifade eder. Elektronik ve fononik enerjilerin toplamı ile ilişkilidir.

Sıcaklığın artması örgü düzensizliklerinin artmasına neden olur. Dolayısıyla entropi artar ve Helmholtz serbest enerjisi azalır. 0 K sıcaklıkta görüldüğü üzere en yüksek Helmholtz serbest enerjisine sahip bileşik $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ iken en düşük serbest enerjiye sahip olan ise Mo_2ScC_2 'dir. Bu durum yüzey sonlandırmasının Helmholtz serbest enerjisinde artışa neden olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda her 3 bileşik içinde ısı sığasının Dulong-Petit limitine yaklaştığı görülmektedir.

4.2.5 Termal özellikler

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın sahip olduğu yüksek anharmonik fonon-fonon etkileşmelerinden dolayı örgü termal iletkenliği (κ_p), Modifiye Debye-Callaway modeli kullanılarak AICON yazılımı ile hesaplanmıştır. Örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

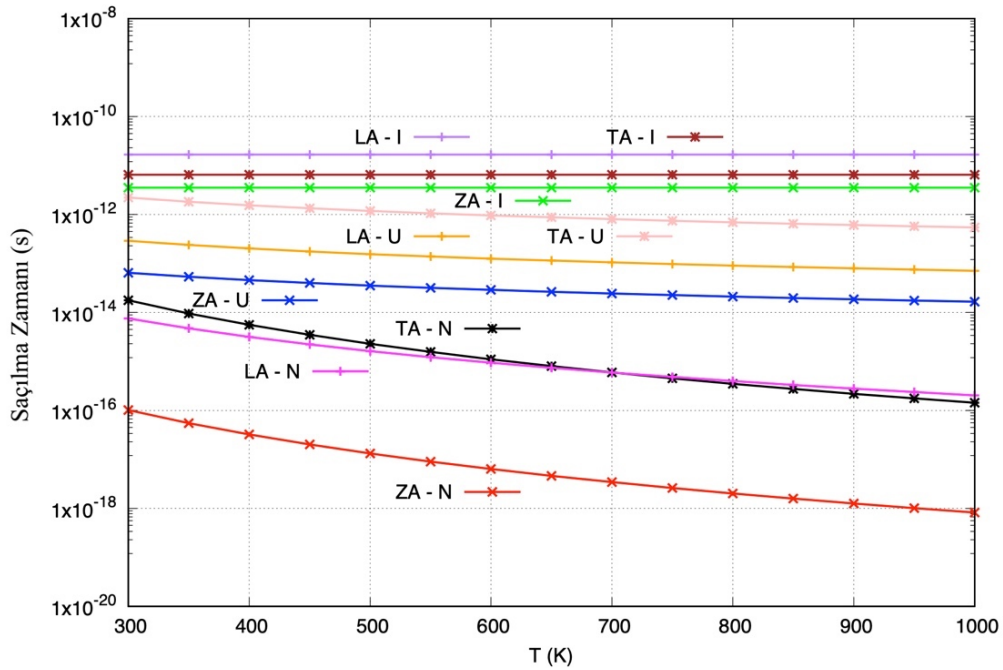


Şekil 4.12. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiği için örgü termal iletkenliğin sıcaklık ile değişimi.

300 K sıcaklık değerinde $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ için örgü termal iletkenlik değeri yaklaşık 1,7 W/m.K olarak hesaplanmıştır. Bu değer göreceli olarak düşük bir değerdir ve Grüneisen parametresinin değeri ile uyumludur.

Şekil 4.12'den görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça örgü termal iletkenliğin değeri düşmektedir. Bu durum fonon-fonon etkileşmelerinin, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte artmasının bir sonucudur. Beklendiği üzere yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça Umklapp etkileri baskın olmakta ve fononlar için ortalama serbest yol düşerek örgü termal iletkenliğini azaltmaktadır.

Sıcaklıkla artışı ile birlikte fononlar için ortalama serbest yolda oluşan değişimin daha iyi anlaşılabilmesi için akustik ve optik modlar için saçılma zamanları hesaplanmıştır. Bu sonuçlar sıcaklık artışı ile birlikte $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiğinde fonon-fonon çarpışmalarında hangi süreçlerin etkin olduğunu gösterecektir. Akustik modlar için hesaplanan sıcaklığa bağlı saçılma zamanının değişimi Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



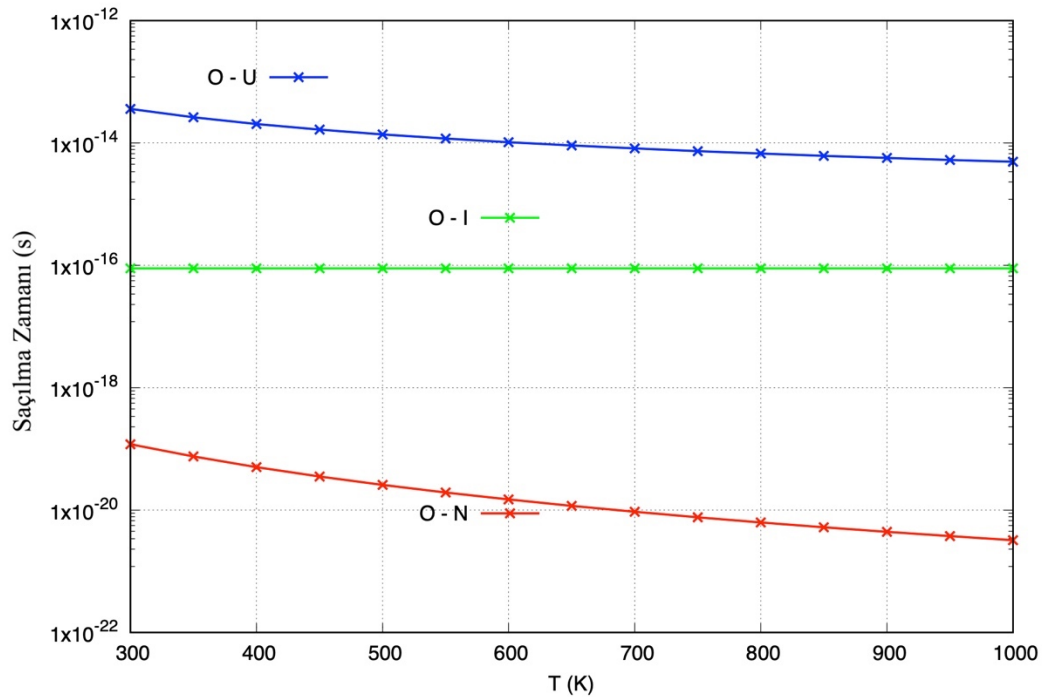
Şekil 4.13. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiği için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Saçılma zamanlarının kısa olması aynı zamanda fononlar için ortalama serbest yolun da kısa olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 4.13'te, N uzantısı ilgili akustik moda ait normal sürece ait saçılma zamanını, I izotop kusurundan kaynaklanan saçılma

zamanını ve Umklapp saçılmalarında kaynaklanan saçılma zamanı değerlerini belirtmektedir. En uzun saçılma zamanı LA-I yani LA dalının izotop kusurundan kaynaklanan saçılma zamanıdır. Ayrıca Umklapp ve normal süreçlerden kaynaklanan saçılma zamanlarına göre daha uzun olduğu görülmektedir.

TA ve ZA akustik dallarında da izotop kusurunun saçılma zamanının uzun ve normal sürecin saçılma zamanının en kısa olduğu görülmektedir. ZA dalının normal sürece ait saçılma zamanının belirgin şekilde diğer dallara ve süreçlere göre kısa olduğu görülmektedir. Ancak normal süreç örgü termal iletkenlik için bir direnç oluşturmaz. 2D bileşiklerde örgü termal iletkenliğe en çok katkı ZA dalından gelmektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'de ZA dalında Umklapp etkileri için saçılma zamanının kısa olduğu ve bunun $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'da düşük termal iletkenliğe sebep olan etmenlerden birisi olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Optik modlar için hesaplanan sıcaklığa bağlı saçılma zamanı değişimi Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



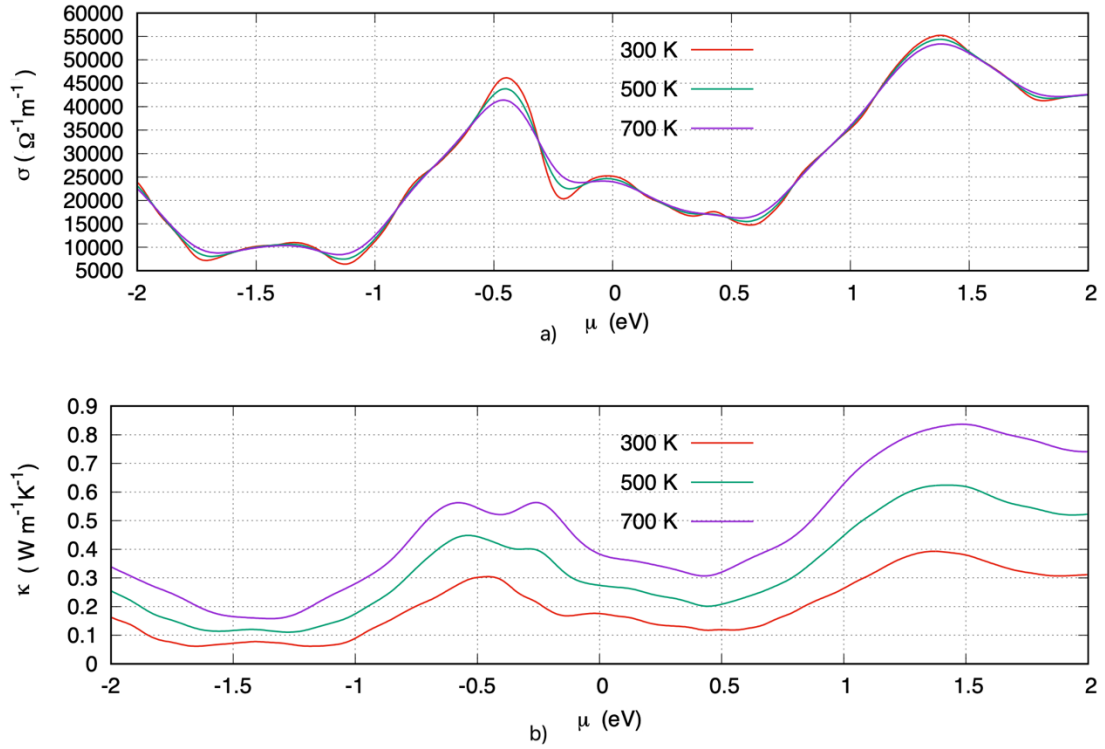
Şekil 4.14. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiği için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Genel olarak karşılaştırıldığında $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'da optik dalların saçılma zamanlarının akustik dallara oranla önemli ölçüde düşük olduğu görülmektedir. Termal iletkenliğe

en çok katkının akustik dallardan geldiği bilinmektedir. Ancak yine de optik dalların katkısı önemlidir. Şekil 4.14'ten görüldüğü üzere akustik dallarla benzer şekilde optik dallar içerisinde de normal sürece ait saçılma zamanı en kısadır. Farklı olarak izotop etkisi yerine Umklapp sürecine ait saçılma zamanı, izotop etkisinden oluşan saçılma zamanından daha kısadır.

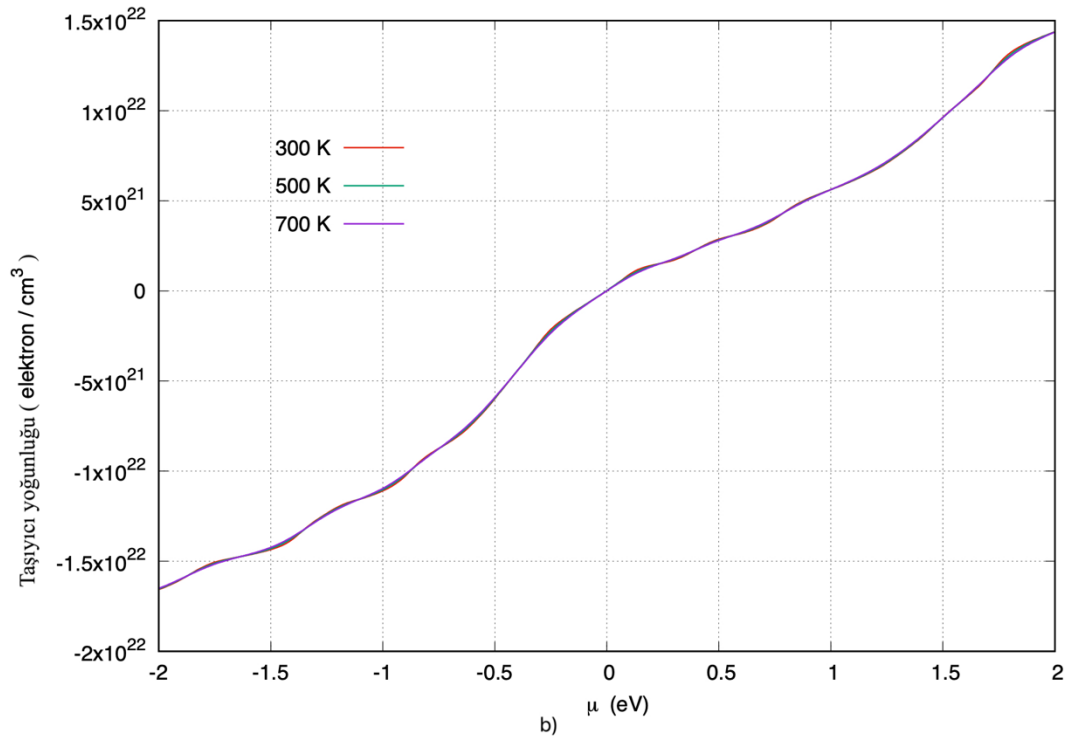
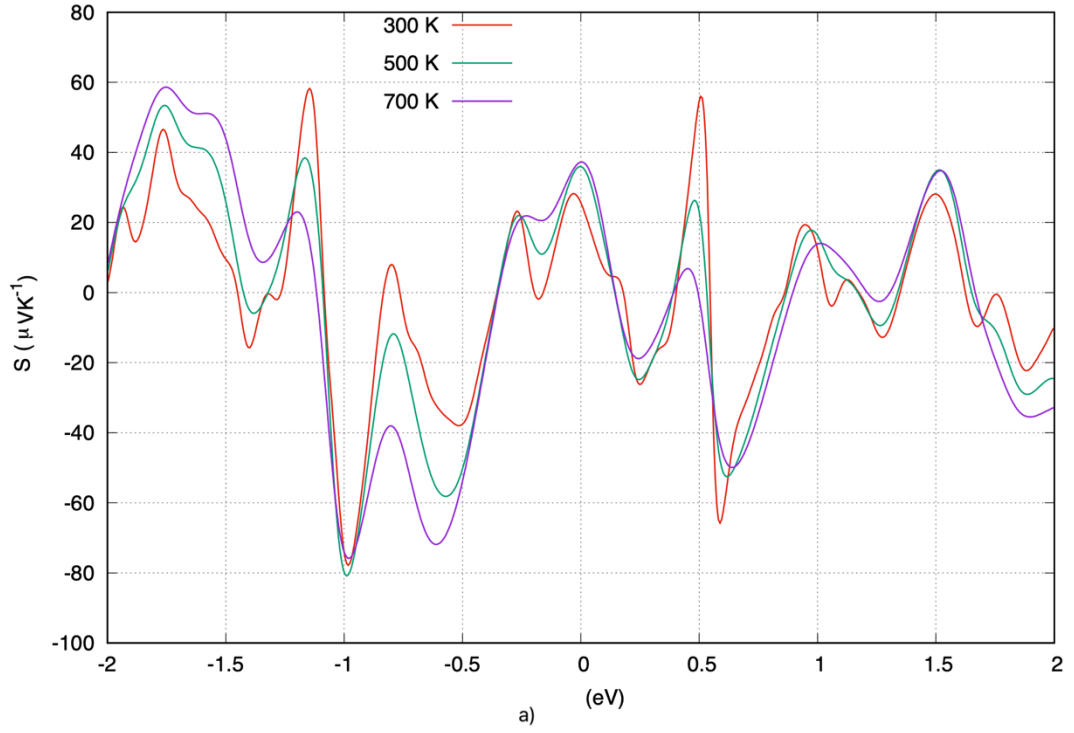
4.2.6 Mo₂ScC₂ bileşiğinin elektronik transport özellikleri

Mo₂ScC₂ bileşiğin yapısal, elektronik, mekaniksel ve dinamiksel özellikleri daha önceki kısımlarında tartışılmıştı. Elde edilen bulgular, Mo₂ScC₂ bileşiğinin örgü termal iletkenliğinin düşük olabileceği ve metalik karakterinden dolayı da yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabileceğini ortaya koymuştu. Molibden (Mo) tabanlı MXenes bileşiklerinin üstün termoelektrik özellik gösterdikleri, yüksek elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayılarına sahip oldukları önceki çalışmalarla gösterilmiştir [126, 127]. Böylece Mo tabanlı bir bileşik olan Mo₂ScC₂'nin elektronik transport özelliklerinin incelenmesi önem kazanmaktadır. Mo₂ScC₂ bileşiğinin elektronik transport özellikleri Boltzmann transport teorisi çerçevesinde ve saçılma zamanı yaklaşımı altında Medea-VASP [39-41, 55] yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda k noktası örnekleme 45×45×1 ve kesme gerilim enerjisi 550 eV olarak uygulanmıştır. Elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında saçılma zamanı değeri 1 femtosaniye (10⁻¹⁵ saniye) olarak alınmıştır. Hesaplanan elektriksel ve termal iletkenlik katsayılarına ait sonuçlar Şekil 4.15'te sunulmuştur.



Şekil 4.15. Mo₂ScC₂ bileşiği için farklı sıcaklıklar da elde edilen transport katsayıları.
a) Elektriksel iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.

Mo₂ScC₂ için hesaplanan en yüksek elektriksel iletkenlik değeri 300 K sıcaklığında $0,552 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kimyasal potansiyelin (μ) pozitif olduğu bölgede elektriksel iletkenliğin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak 1,4 eV civarından sonra beklendiği üzere artan elektron-elektron saçılmalarından dolayı elektriksel iletkenlik düşmektedir. Elektriksel iletkenliğin ve elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyelin (μ) değişimine karşı olan davranışları birlikte değerlendirildiğinde elde edilen sonuçların Wiedemann-Franz yasasına uyduğu görülmektedir. Sıcaklık değişiminin ise elektriksel iletkenlik üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek elektriksel iletkenlik 300 K sıcaklıkta ve en düşük 700 K sıcaklığında elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık değerinin artması elektron-fonon çarpışmalarını arttırdığı için elektriksel iletkenlikte düşüş meydana gelmektedir. Elektronik termal iletkenlik ise sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Şekil 4.16'da Seebeck katsayısı ve taşıyıcı yoğunluğuna ait hesaplama sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.16. Mo₂ScC₂ bileşiği için farklı sıcaklıklar da elde edilen transport katsayıları. a) Seebeck katsayısının kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Taşıyıcı yoğunluğunun kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.

Şekil 4.16 incelendiğinde özellikle Seebeck katsayısının hem kimyasal potansiyelin negatif olduğu bölgede, hemde pozitif olduğu bölgedeki davranışlarının oldukça değişken olduğu gözlemlenmektedir.

Seebeck katsayısı kimyasal potansiyelin negatif olduğu bölgede, -1 eV civarında maksimum değerine ulaşmıştır. Taşıyıcı yoğunluğunun ise sıcaklık değişimine rağmen hemen hemen değişmediği gözlenmiştir.

4.3 Kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$

MAX fazlarından MXene fazlarına ait bileşiklerin sentezlenme sürecinde yapısal kusurların meydana gelmesinin engellenmesi mümkün değildir. MXene bileşiklerde özellikle M geçiş metali boşluk kusurları, öncülleri olan MAX fazlarında doğal olarak bulunmakta ve sentezlenme süreci ile birlikte MXene bileşiklere taşınmaktadır. Özellikle boşluk kusurları MXene bileşiğinin öncüsü olan MAX fazlarında doğal olarak bulunmaktadır ve MXene bileşiklerinde de ortaya çıkmaktadır [128, 129]. Ayrıca MXene bileşiğinin elde edilme sürecinde yüzey sonlandırmaları mükemmel olmamakta ve yüzeye kaplanan O, F, OH atomları ile ilgili boşluk kusurları da oluşmaktadır. Sonuç olarak MXene bileşiklerde yapısal olarak boşluk kusurları bulunmaktadır. Literatürde ilgili yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini nasıl etkilediği üzerine farklı çalışmalar [130-135] mevcuttur. Bu bölümde $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin oksijen (O) atomu ve molibden (Mo) atomu boşluğu ile ilgili yapısal kusurları üzerine incelemeler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenme sürecinde yüzey sonlandırmasının boşluk kusurları oluşturduğu için O atomu boşluk kusuru ve MAX fazından doğal olarak MXene fazına kusur olarak taşınması beklenen Mo atomu boşluk kusuru bu çalışma için özellikle belirlenmiştir. Önceki bölümde yapılan çalışmalarda $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin düşük örgü termal iletkenliğe sahip olabileceği ve metalik karakterde olmasından dolayı elektronik transport özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi gerektiği ifade edilmişti. Bu kapsamda $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin kuantum transport özellikleri ve O ile Mo atom boşluk kusurlarının kuantum transport özelliklere olan etkisi bu bölümde detaylı bir şekilde incelenerek elde edilen bulgular sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.3.1 Hesaplama detayları

Yapısal hesaplamalar için 112 atomdan oluşan $4 \times 4 \times 1$ süper hücre oluşturulmuştur. Boşluk kusurlu yapılar oluşturularak bağlanma enerjileri ve manyetik momentleri hesaplanmıştır. Boşluklu yapı için en kararlı durum belirlenerek ve transport özellikleri ile bant yapısı incelenmiştir.

Yapısal optimizasyon ve elektronik bant yapısı hesaplamaları SIESTA [42, 43] programı kullanılarak spin-polarize olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda GGA yaklaşımı altında PBE tipi değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli [81] kullanılmıştır. Kesme-gerilim enerjisi 300 Ry, elektronik sıcaklık ise 300 K uygulanmıştır. Optimizasyon ve elektronik bant yapısı hesaplamaları için $25 \times 25 \times 1$ Monkhorst–Pack planında [111] k noktası örnekleme kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları split-type double (DZP) [136] baz setlerinden seçilmiştir. Tüm hesaplamalarda orbital-sınır kesme enerjisi 150 meV uygulanmıştır. Transport hesaplamaları TranSIESTA [95, 96] programı kullanılarak dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi (NEGF) ile hesaplanmıştır. Elektrot hesaplamaları için $101 \times 101 \times 1$ Monkhorst–Pack planında k noktası örnekleme kullanılırken, saçılma bölgesi için $101 \times 1 \times 1$ Monkhorst–Pack planında k noktası örnekleme kullanılmıştır. Yoğunluk matrisi için hassasiyet 0,0001 seçilmiştir.

Ele alınan boşluklu yapıların kararlılığının anlaşılması ve detaylı incelenmesinin yapılabilmesi için bağlanma enerjileri hesaplanmıştır.

$$E_{\text{bağlanma}} = E_{\text{mükemmel}} - (E_{\text{boşluk}} + E_{\text{atom}}) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de, $E_{\text{mükemmel}}$ kusursuz yapıya ait toplam enerjiyi, $E_{\text{boşluk}}$ boşluklu yapıya ait toplam enerjiyi ve E_{atom} ise Mo veya O atomuna ait toplam enerjiyi göstermektedir.

4.3.2 Yapısal özellikler

Bu çalışmada molibden (Mo) ve oksijen (O) boşlukları kusur olarak değerlendirilmiştir. Farklı konumlardaki boşlukların yapıyı farklı şekillerde etkileyip etkilemediğini ve farklı mesafelerdeki boşlukların birbirleriyle nasıl etkileşime girdiğini anlamak için $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ süper hücresinin üst ve alt yüzeylerinde farklı noktalarda boşluklar oluşturulmuştur. Bir boşluk yaratılırken, tek boşluk için O veya

Mo atomu ve iki boşluk için iki O veya iki Mo atomu yapıdan çıkarılmıştır. Olası tüm kusurlu yapılar, spin polarize hesaplamalarla tamamen optimize edilmiştir. Hesaplama sonuçları Çizelge 4.9 ve 4.10’da verilmiştir. Çizelge 4.9’da her bir boşluk oluşturan atom numarası (BOAN) yüzey üzerinde farklı noktalarda bulunan O atomlarını temsil etmektedir.

Çizelge 4.9. Oksijen boşluklu Mo₂ScC₂O₂ bileşiği için hesaplanan bağlanma enerjisi ($E_{\text{bağlanma}}$, eV), manyetik moment (μ_B) ve boşluk oluşturan atom numaraları (BOAN).

Boşluğa Ait Yüzey	BOAN	E _{bağlanma}	μ _B
Üst	81	-2,758	0,000
	82		
	85		
	86		
	87		
Alt	97	-2,762	
	103		
	107		
Üst+Alt	81-97	-5,560	
	81-112	-5,720	
	81-101	-5,620	
	86-106	-5,620	
	87-106	-5,730	
	87-109	-5,630	
	87-102	-5,620	
	87-107	-5,620	
Üst+Üst	87-91	-5,900	
	87-93	-5,770	
	81-91	-5,770	
	84-90	-5,770	
	85-87	-5,770	

Çizelge 4.10’da her bir boşluk oluşturan atom numarası (BOAN) yüzey üzerinde farklı noktalarda bulunan Mo atomlarını temsil etmektedir.

Çizelge 4.10. Molibden boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiği için hesaplanan bağlanma enerjisi ($E_{\text{bağlanma}}$, eV), manyetik moment (μ_B) ve boşluk oluşturan atom numaraları (BOAN).

Boşluğa Ait Yüzey	BOAN	$E_{\text{bağlanma}}$	μ_B
Üst	1	-7,5865	0,000
	7		
	11		
	14		
Alt	25	-7,5890	0,000
	27		
Üst+Alt	5-22	-15,200	1,42
	5-27	-15,200	1,059
	7-23	-15,200	1,42
	10-26	-15,200	1,42

Bir ve iki O atomu boşluğuna kıyasla bir atom boşluğunun enerji yönünden daha stabil olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca enerji yönünden O atomu boşluğuna, Mo atomu boşluğuna göre sistemin daha yatkın olduğu anlaşılmaktadır. Sistemden bir O atomu koparmak için ortalama 2,7 eV enerji vermek gerekirken Mo atomu için bu değer 7,5 eV’a çıkmaktadır. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de alt ve üst yüzeylerde farklı konumlarda boşluklar oluşturulmuştur. Üst yüzeye veya alt yüzeye yerleştirilen farklı noktalardaki kusurlar arasında bağlanma enerjisi açısından anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür.

Üst yüzey için tek bir O atomu için bağlanma enerjisi -2,758 eV olarak hesaplanırken alt yüzey için -2,762 eV olarak hesaplanmıştır. Böylece üst yüzeyin alt yüzeye göre enerji açısından daha uygun olduğu anlaşılmıştır.

O atomu boşluğu dikkate alındığın tek bir O atomu için bağlanma enerjisi yüzeyin farklı noktalarında -5,560 ile -5,900 eV arasında değişen değerlerde hesaplanmıştır. Tüm bu bağlanma enerjilerinin 2 katlarının değeri iki O atomu boşluğunun bağlanma enerjisi değerlerinden düşüktür. Bu durum tek bir O atomu boşluğunun iki O atomu

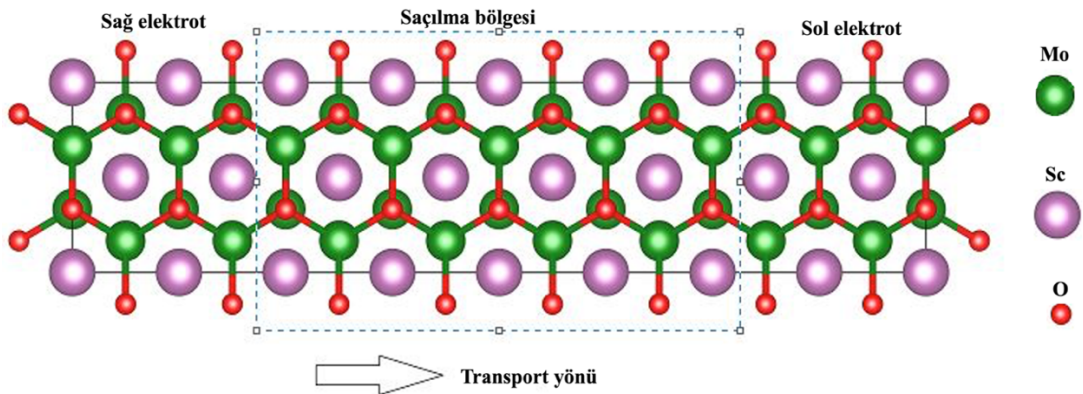
boşluğundan enerji açısından daha uygun olduğu göstermektedir. Mo atomu boşluğunda ise biraz daha farklıdır. Tek Mo atomu boşluğunun 2 kat değeri ile iki Mo atomu boşluğunun bağlanma enerjileri arasında dikkate değer bir fark yoktur.

Açıkça tek Mo atomu boşluğu iki Mo atomu boşluğundan enerji açısından daha olasıdır denilememektedir.

Kusursuz $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ' ye ait hesaplama sonuçları, yapının manyetik olmayan bir bileşik olduğunu göstermektedir. Çünkü geçiş metalleri ile C atomları arasında güçlü kovalent bağlar bunu engellemektedir. Ancak yaratılan boşluklar kovalent bağları kırmakta ve d orbitallerinde bulunan elektronların serbestleşmesine yol açmaktadır. Sonuç olarak bir net manyetik moment oluşmaktadır. Çizelge 4.10'da iki Mo atomu boşluğunun açıkça bir manyetik moment oluşturduğu görülmektedir. Ancak bu iki boşluk da aynı yüzey üzerinde oluşturulursa sistem kararsız olmaktadır. Net manyetik moment ancak Mo boşluklarından bir tanesi üst yüzey diğeri de simetrik olacak şekilde alt yüzeyde oluşturulursa oluşmaktadır.

4.3.3 Elektronik ve kuantum transport özellikler

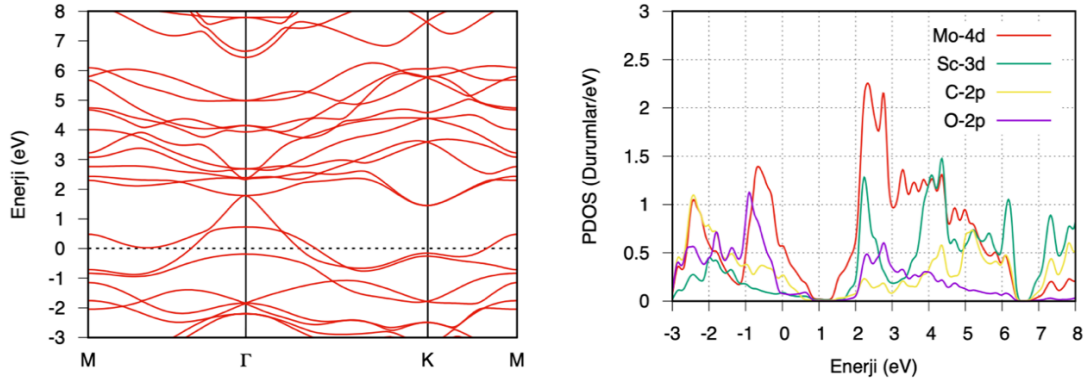
Kuantum transport hesaplamaların yapılabilmesi için hekzagonal yapı rektangular yapıya dönüştürülmüştür. Böylece sol elektrot, saçılma bölgesi ve sağ elektrot bölgeleri oluşturulmuştur. Şekil 4.17'de transport hesaplamaları ile ilgili model gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ için transport hesaplamalarında kullanılan model.

Mo atomları yeşil, O atomları kırmızı, Sc atomları pembe renktedir. C atomları ise O atomlarının arkasında yer aldığı için görülmemektedir. Hesaplamalar yapılırken boşluk kusurları saçılma bölgesinde oluşturulmuş ve elektrotlar kusursuz kabul edilmiştir. Saçılma bölgesinin büyüklüğü elektrotlar arasında herhangi bir etkileşimi engelleyecek kadar büyük oluşturulmuştur. Dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemine dayanan transport hesaplamaları sadece saçılma bölgesinde gerçekleştirilmiştir.

Kuantum transport hesaplamalardan önce ilk olarak elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplamaları hem kusursuz yapı hem de kusurlu yapılar için ayrı ayrı SIESTA yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Kusursuz $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğine ait hesaplama sonuçları Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

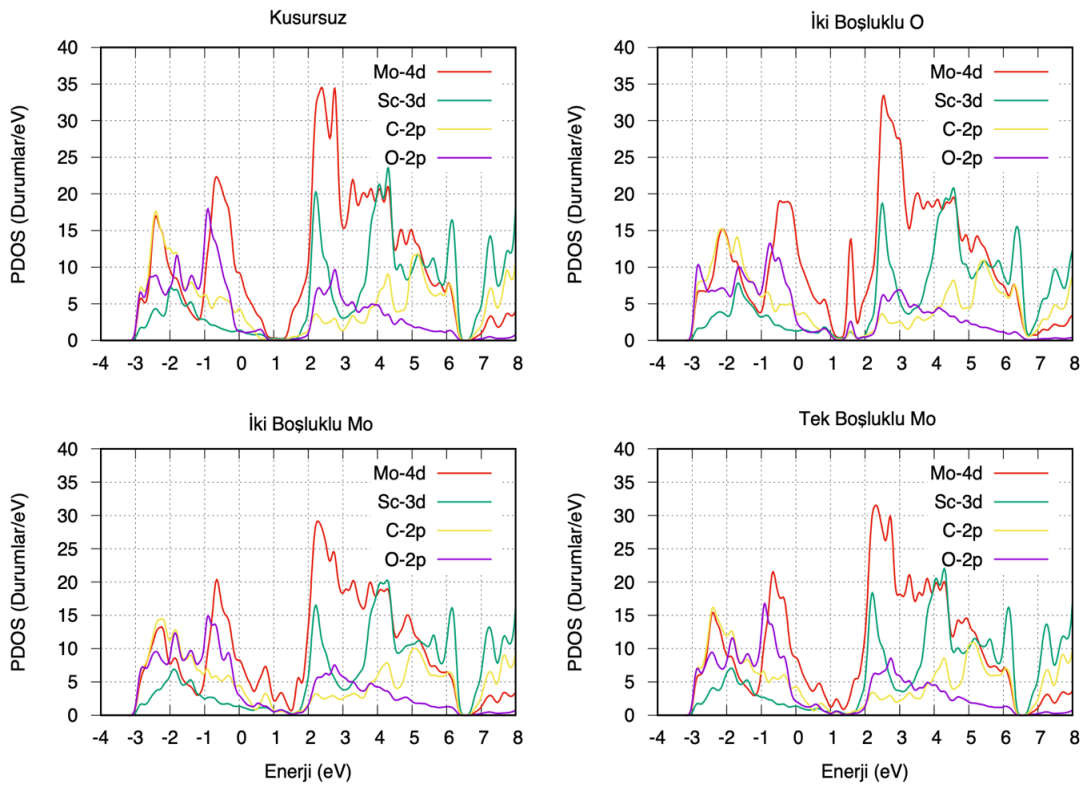


Şekil 4.18. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin elektronik bant yapısı ve PDOS.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}$ için Bölüm 4.2.3’te verilen elektronik bant yapısı hesaplamaları VASP yazılımı ile gerçekleştirilmişti. Her iki yazılım ile yapılan hesaplama sonuçları $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin metalik karakterde olduğunu göstermiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde gamma noktası üzerinde 1,9 eV civarında bir şekillenim olduğu görülmektedir. Bu şekillenim başta topolojik yalıtkan özelliklerle olmak üzere birçok başka önemli özelliğin göstergesi olabilirdi. Ancak bu şekillenim valans ve iletim bantlarının Fermi seviyesinde eşleştiği zaman önem kazanmaktadır. Şekil 4.18’den görüldüğü üzere bu durum Fermi seviyesinin yaklaşık 1,9 eV üzerinde meydana gelmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde Fermi seviyesine yakın bölgelerde Mo 4d elektronlarının baskın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Fermi seviyesi civarında baskın olan Mo 4d elektronlarının elektriksel iletkenliği önemli ölçüde artırması

beklenmektedir. Mo atomları esas olarak 4d orbitallerini içerirken, C ve O atomları 2p orbitallerinin bağ durumlarını içermektedir.

Mo ve O atomu kusurlarının $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin elektronik yapısını nasıl etkilediğini incelemek için kusurlu ve kusursuz yapılara ait PDOS hesaplamaları Şekil 4.19'da sunulmuştur. Tek boşluklu O atomu kusuru elektronik bant yapısında ve kısmi durum yoğunluğunda anlamlı bir değişikliğe neden olmamıştır.

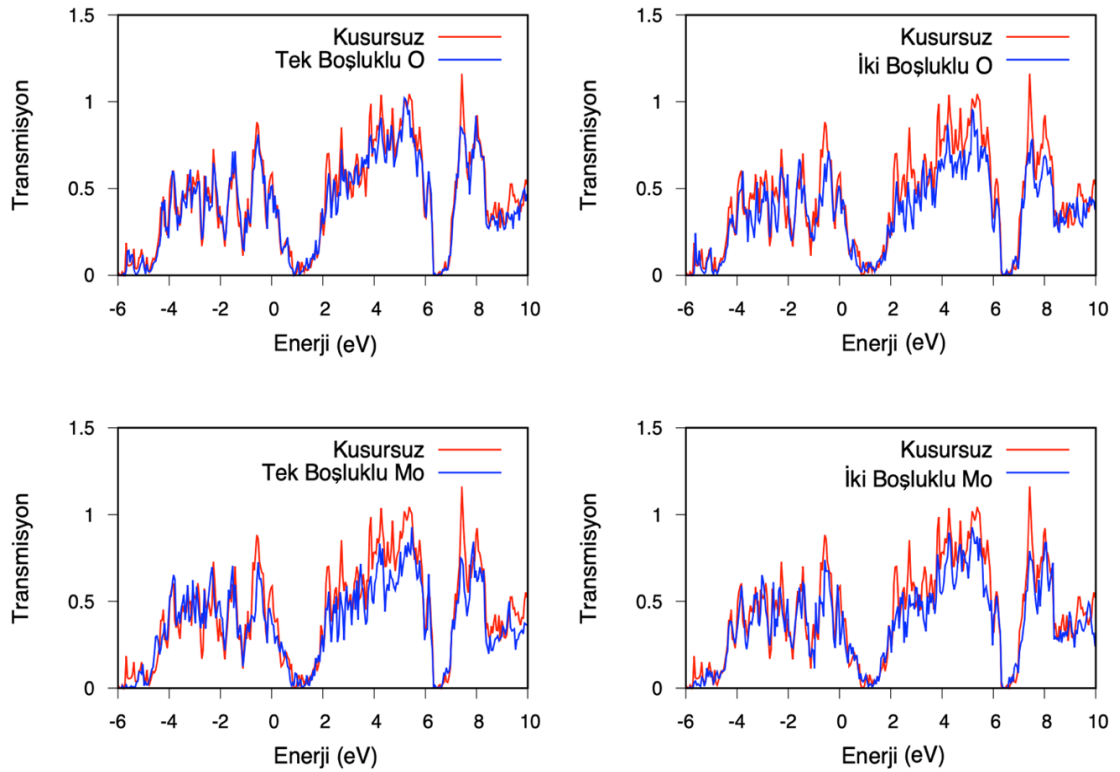


Şekil 4.19. Kusursuz ve Mo ile O boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiği için elde edilen PDOS.

Şekil 4.19'dan görüleceği üzere tüm kusursuz ve kusurlu yapılarda Mo 4d elektronları Fermi seviyesi civarında baskındır. Ancak Mo boşluk kusurundan sonra, kusursuz yapıdan farklı olarak 0 ile 2 eV arasında Mo 4d elektronlarının baskın olduğu, pikler oluştuğu ve bunların kesikli olarak azaldığı görülmektedir. Bu net manyetik momentin ortaya çıkışını kısmen açıklamaktadır. Çünkü elektronların düzensiz yerleşimi toplam manyetik momentin sıfırdan farklı olmasına yol açabilmektedir. Mo atomlarının birinci komşuları O atomlarıdır. İki O atomu boşluğunda 2 eV civarında Mo 4d elektronlarının önemli bir pik yaptığı görülmektedir. Ayrıca Mo ve O atomu

kusurlarının diğer atomların elektron durum yoğunlukları üzerinde anlamlı bir değişiklik yapmadığı, sadece birbirlerini etkiledikleri görülmüştür.

Kusurlu ve kusursuz yapılarda elektronik transport mekanizmasında yaşanan değişimin incelenebilmesi için transmisyon fonksiyonları hesaplanmalıdır. Bu kapsamda kusurlu ve kusursuz $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ için transmisyon fonksiyonları hesaplanmış ve Şekil 4.20’de sunulmuştur.

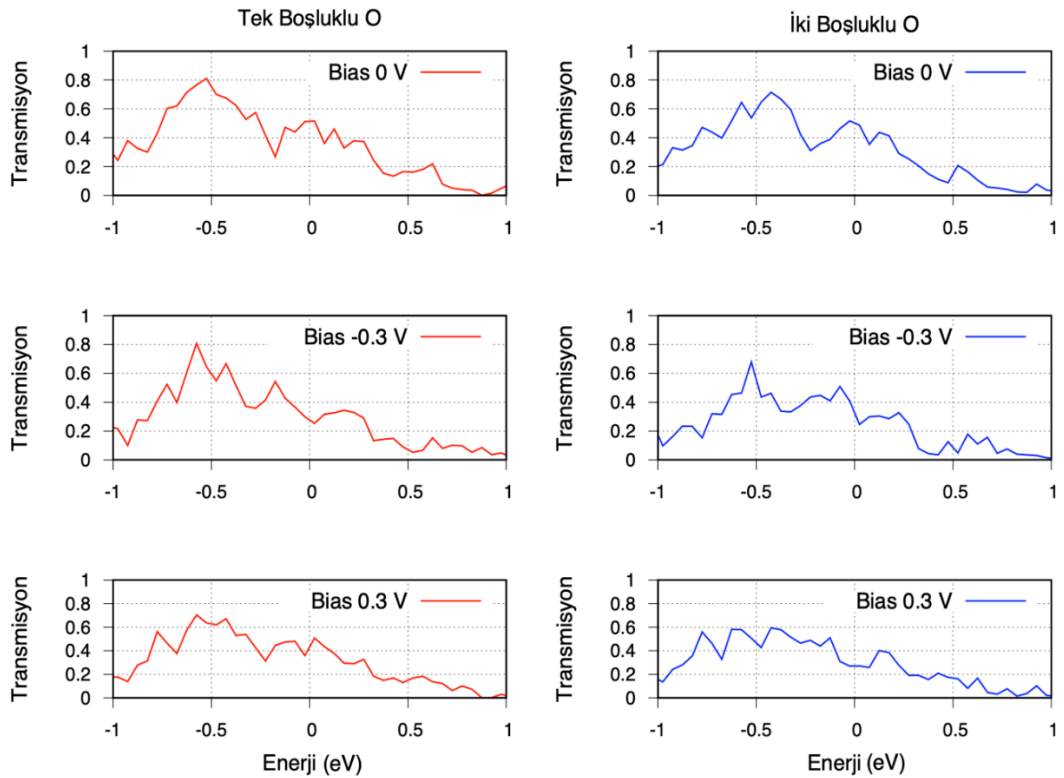


Şekil 4.20. Kusursuz ve Mo ile O boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğine ait transmisyon-enerji değişimi.

Kırmızı çizgiler kusursuz yapılar için, mavi çizgi ise kusurlu yapılar için yapılan hesaplama sonuçlarını belirtmektedir. Fermi seviyesi civarında transmisyon fonksiyonunun en yüksek değerine ulaşması $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de güçlü bir akım akışı olduğu anlamına gelmektedir. Ancak tüm grafikler değerlendirildiğinde tüm yapılarda transmisyon fonksiyonu en yüksek değerine Fermi seviyesi yerine, 7,5 eV civarında ulaşmaktadır. Transmisyon fonksiyonu sıfır voltaj altında elde edildiği için Şekil 4.19’da verilen PDOS ile kıyaslanabilir. Transmisyon fonksiyonunun pozitif kısmı doğrudan elektronik iletkenlikle ilgili bilgi verirken, negatif kısım boşluklar hakkında bilgi vermektedir.

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere pozitif kısımda transmisyon fonksiyonu daha yüksek değerdedir. Bu durum $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de transport mekanizmasının deşikler yerine elektronlardan kaynaklandığını göstermektedir.

Elektronik transport özelliklerinin daha iyi incelenebilmesi için -0,3 V ile 0,3 V arasında 0,05 V aralıkları ile her bir yapı için ayrı ayrı gerilim uygulanmış ve transmisyon fonksiyonları elde edilmiştir. O atomu boşluk kusuru için elde edilen transmisyon-enerji değişimi Şekil 4.21’de sunulmuştur.

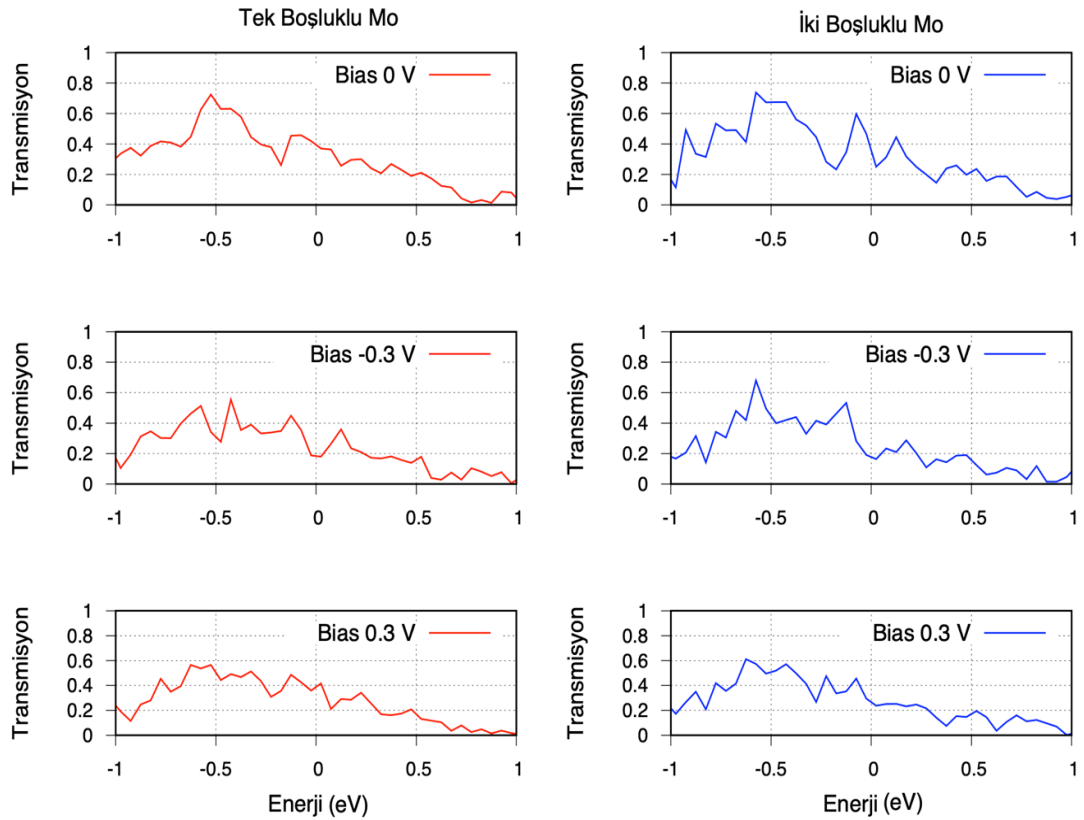


Şekil 4.21. O boşluk kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğine voltaj uygulandığında elde edilen transmisyon-enerji değişimi.

Şekil 4.21’de bias kelimesi uygulanan voltaj anlamına gelmektedir. Bir ve iki O boşluk kusurlu bileşikler için -0,3 V ve 0,3 V değerlerinde voltaj uygulanmıştır. Negatif veya pozitif voltaj değeri gerilimin elektrotlar arasında farklı yönlerde oluşturulduğu anlamına gelmektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de ters yönde -0,3 V uygulandığında transmisyon fonksiyonunun düşmesi beklenir. Şekil 4.21’de görüldüğü üzere Fermi seviyesi civarında iki O boşluk kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de bu durum gerçekleşmesine rağmen bir O boşluk kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ’de bu durum meydana gelmemiştir.

Bir boşluk kusurlu O da beklenen düşüş Fermi seviyesi civarında değil 0,5 eV ile 1 eV arasında gerçekleşmiştir.

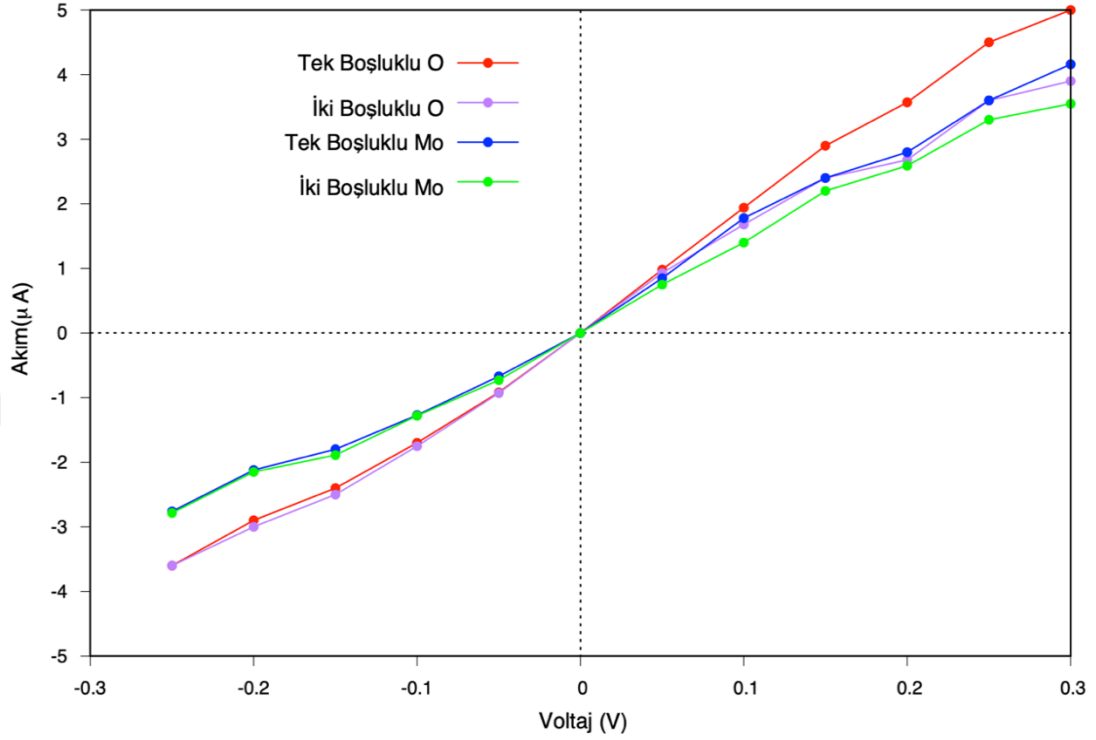
Elektrotlar arasında 0,3 V uygulandığı zaman ise tek O boşluk kusurunda transmisyon fonksiyonu neredeyse Fermi seviyesi civarında değerini korumayı başarmıştır. Ancak iki O boşluk kusurunda transmisyon fonksiyonu değeri düşmüştür. Mo atomu boşluk kusuru için elde edilen transmisyon-enerji değişimi Şekil 4.22’de sunulmuştur.



Şekil 4.22. Mo boşluklu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiklerine voltaj uygulandığında elde edilen transmisyon-enerji değişimi.

Şekil 4.22’den görüleceği üzere tek Mo boşluk kusurunda uygulanan -0,3 V altında transmisyon fonksiyonu neredeyse yarı yarıya bir düşüşe sebep olmuştur. İki boşluk kusurlu Mo’da ise benzer bir düşüş yaşanmasına rağmen bu oran daha düşüktür. İki Mo boşluk kusuru net bir manyetik momente sebep olduğu için özellikle Fermi seviyesi civarında iniş ve çıkışlar gözlenmesi beklenmektedir. Uygulanan gerilim ile Fermi seviyesi civarında transmisyon fonksiyonunda yaşanan iniş ve çıkışlarda azalma gözlenmiş ve daha düz bir transmisyon fonksiyonu elde edilmiştir.

Daha sonra her bir yapı için farklı değerlerde bias uygulanmış ve akım-voltaj değerleri elde edilmiştir. Şekil 4.23'te tüm kusurlu yapılar için -0,3 V ile 0,3 V arasında değişen değerlerde voltaj uygulandığı zaman elde edilen akım değişimleri sunulmuştur.



Şekil 4.23. O ve Mo boşluklu $Mo_2ScC_2O_2$ bileşiklerinin akım-voltaj değişimi.

Her bir kusurlu bileşik için voltaj -0,3 V değerinden 0,3 V değerine kadar 0,05 V değerinde arttırılarak hesaplamalar yapılmış ve akım değerleri elde edilmiştir. Tüm olası durumlar içerisinde tek O boşluğunun en yüksek akıma dolayısıyla en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Grafik çizgileri üzerindeki küçük sapmalar, oluşturulan boşlukların belli oranda saçılma merkezleri yarattığını göstermektedir. Tek bir O atomu boşluğunda 0,3 V için 5 μA akım elde edilirken, iki O atomu boşluğunda elde edilen akım değeri 3,9 μA 'dır. Dolayısıyla iki O atomu boşluğu için elde edilen akım değeri, tek O boşluk kusuruna göre yaklaşık olarak %21 oranında daha düşüktür. Bu değer, iki Mo atomu boşluk kusuru için tek Mo atomuna göre yaklaşık %13 civarındadır. Ayrıca, Mo atomu boşluk kusurlarından elde edilen akım değerlerinin aynı voltaj değerine göre O atomu boşluk kusurlarından düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda Mo boşluğunun $Mo_2ScC_2O_2$ 'nin transport özelliklerini, O atomu boşluğundan daha fazla etkilediği söylenebilir. Diğer önemli bir

sonuçta bu tür bir boşluk kusurunun hem Mo hem O için $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin metalik doğasını değiştirmemesi ve transport özelliklerini beklenenden daha az etkilemesidir. Örneğin germanen için boşluk kusuru transport özelliklerini %42 oranında etkilemektedir [137].

4.4 Mo_2C

Mo_2C bileşiği MXene ailesinin bir üyesidir ve 2015 yılında $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ bileşiğinden Galyum (Ga) atomlarının kimyasal yöntemlerle çıkarılması ile sentezlenmiştir [138]. Mo ve Ga atomları arasındaki bağlar metalik karakterdedir. Mo ve C atomları ise birbirlerine metalik bağlara kıyasla daha güçlü olan kovalent ve iyonik bağlar ile bağlıdır. Bu durumdan dolayı olan Ga atomları $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ bileşiğinden kolayca çıkarılabilmiş ve Mo_2C elde edilebilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [139], 2D saf Mo_2C ve yüzey sonlandırılmış Mo_2CT_2 (T= O, S, Se, Br) bileşiklerinin elektronik ve dinamiksel özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları DFT hesaplamaları sonucunda, saf Mo_2C bileşiğinin güçlü elektron-fonon etkileşimlerinden dolayı 5,9 K sıcaklığının altında süper iletken özellik sergilediğini belirtmişlerdir. Khazaei ve arkadaşları [140] Mo_2CT_2 (T= Br, Cl, F, OH) bileşiklerinin elektronik ve termoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada Mo_2C bileşiğinin Florür (F) ile yüzeyinin kaplanmasıyla yarı iletken özellik kazandığını belirtmişlerdir. Ayrıca Mo_2CF_2 bileşiğinin yüksek termoelektrik performansa sahip olduğu ve bundan dolayı nano ölçekli termoelektrik cihazlar için umut vaat edici olduğu belirtilmiştir. 2D Mo_2C bileşiğinin mekaniksel ve optiksel özellikleri de detaylı bir şekilde incelenmiş [141] ve negatif Poisson oranına sahip olduğu, dolayısıyla auxetic bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca saf Mo_2C bileşiğinin yapısal, elektriksel, termal ve mekaniksel özellikleri Zha ve arkadaşları [142] tarafından detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda, 2D Mo_2C bileşiğinin düşük molar hacime, ultra yüksek elektriksel iletkenliğe ve düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğunu göstermişlerdir. Sun ve arkadaşları [143] ise 2D Mo_2C bileşiğinin elektronik ve iyon depolama kapasitelerine ait özellikleri incelemişlerdir. Yakın zamanda 2D Mo_2C bileşiği, 3d geçiş metalleri olan Fe, Co, Ni ve Cu atomları ile katkılanarak sentezlenmiştir [144]. Bu çalışmada 3d geçiş metalleri ile katkı yapılarak, Mo_2C bileşiğinin Fermi seviyesi ayarlanmış ve yüksek fotokatalitik performans elde edilmiştir.

Mehta ve arkadaşları [145] tarafından DFT hesaplamaları kullanılarak yapılan teorik bir çalışmada, Co atomları ile katkılanan 2D Mo₂C bileşiğinin ferromanyetik özellik kazandığı ve teknolojik olarak manyetik enerji depolama cihazları için önemli bir aday olabileceği teorik olarak ortaya konulmuştur.

Bu bölümde 2D MXene Mo₂C bileşiğinin yapısal, mekaniksel, elektronik, dinamiksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan (DFT) ab-initio yöntemler ile incelenmiştir. Ayrıca 2D Mo₂C bileşiği 3d geçiş metalleri olan kobalt (Co) ve bakır (Cu) atomları ile katkılanmış ve kuantum transport özellikleri ile Co katkılı Mo₂C bileşiğinin manyetik özellikleri araştırılmıştır.

4.4.1 Hesaplama detayları

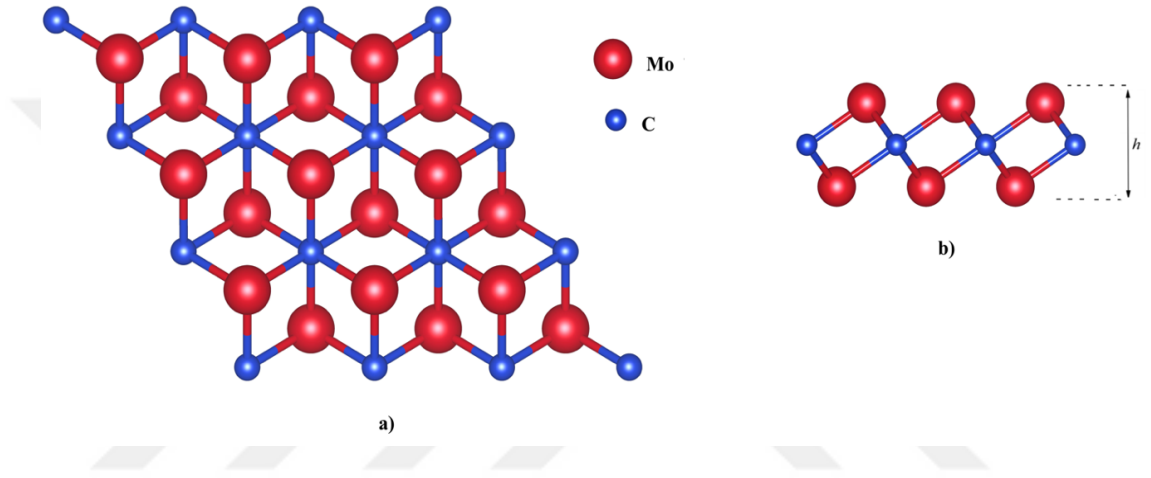
Yapısal, mekaniksel ve dinamiksel hesaplamalar VASP [39-41] yazılımı ile yapılmıştır. Fonon spektrum hesaplamaları yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir [100, 101]. 27×27×1 k noktası örnekleme yapısal ve mekaniksel, 7×7×1 K noktası örnekleme ise dinamiksel hesaplamalar için kullanılmıştır. Dinamiksel ve termodinamik özellikler PHONOPY [56, 64] yazılımı ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarda GGA yaklaşımı altında PBE tipi değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli [81] kullanılmıştır. K noktası örnekleme için de Monkhorst–Pack planında kullanılmıştır. Hesaplamalarda kesme gerilim enerjisi 550 eV olarak alınmıştır.

Katkılama hesaplamaları için 108 atomdan oluşan 6×6×1 süper hücre oluşturulmuş ve SIESTA [42, 43] yazılımı kullanılarak yapısal optimizasyon ve elektronik bant yapısı hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar spin-polarize olarak ve GGA yaklaşımı altında PBE değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kesme-gerilim enerjisi 300 Ry, elektronik sıcaklık ise 300 K uygulanmıştır. 15×15×1 k noktası örnekleme optimizasyon ve elektronik bant yapısı hesaplamaları için kullanılmıştır. Dalga fonksiyonları split-type double (DZP) [136] baz setlerinden seçilmiştir. Tüm hesaplamalarda orbital-sınır kesme enerjisi 100 meV uygulanmıştır. Kuantum transport hesaplamaları TranSIESTA [95, 96] yazılımı kullanılarak dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi (NEGF) [54] ile hesaplanmıştır.

Elektrot hesaplamaları için $101 \times 101 \times 1$ k noktası örnekleme kullanılırken, saçılma bölgesi için $101 \times 1 \times 1$ k noktası örnekleme kullanılmıştır. Yoğunluk matrisi için hassasiyet 0,0001 seçilmiştir.

4.4.2 Yapısal ve mekaniksel özellikler

Mo_2C bileşiğinin kristal yapısı Mo-C-Mo şeklinde tabakalardan oluşmakta olup kristal yapısı Şekil 4.24'te verilmiştir. Uzak grubu $P\bar{3}m1$ olan Mo_2C bileşiğinde Mo atomları 2d ($2/3, 1/3, -0.0213$), C atomu ise 1a ($0, 0, 0$) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir.



Şekil 4.24. Mo_2C bileşiğinin ait kristal yapısı. a) üstten görünüm b) yandan görünüm.

Kırmızı renk Mo atomlarını, mavi renk ise C atomlarını temsil etmektedir. Saf Mo_2C için yapısal hesaplamalar gerçekleştirilerek bağ uzunluğu ile örgü parametresi hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Mo_2C bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu ($d_{\text{Mo-C}}$, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	a	h	$d_{\text{Mo-C}}$	Kaynaklar
Mo_2C	3,006	2,527	2,087	Bu çalışma
	2,850	2,700	2,150	Teori [143]
	2,850	-	2,150	Teori [145]
	2,995	-	-	Teori [146]
	3,000	-	-	Teori [141]

Çizelge 4.11’den görüldüğü üzere elde edilen sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarla uyumludur. Bu çalışmada diğer çalışmalara oranla 2D Mo₂C için daha yüksek örgü parametresi değeri elde edilmiştir. Ancak bağ uzunluğu ve tabaka kalınlığı örgü parametresinin yüksek olmasına rağmen diğer çalışmalara kıyasla daha düşük elde edilmiştir. Çizelge 4.12’de saf Mo₂C bileşiği için hesaplanan elastik sabitler ve mekaniksel özelliklere ait sonuçlar verilmiştir.

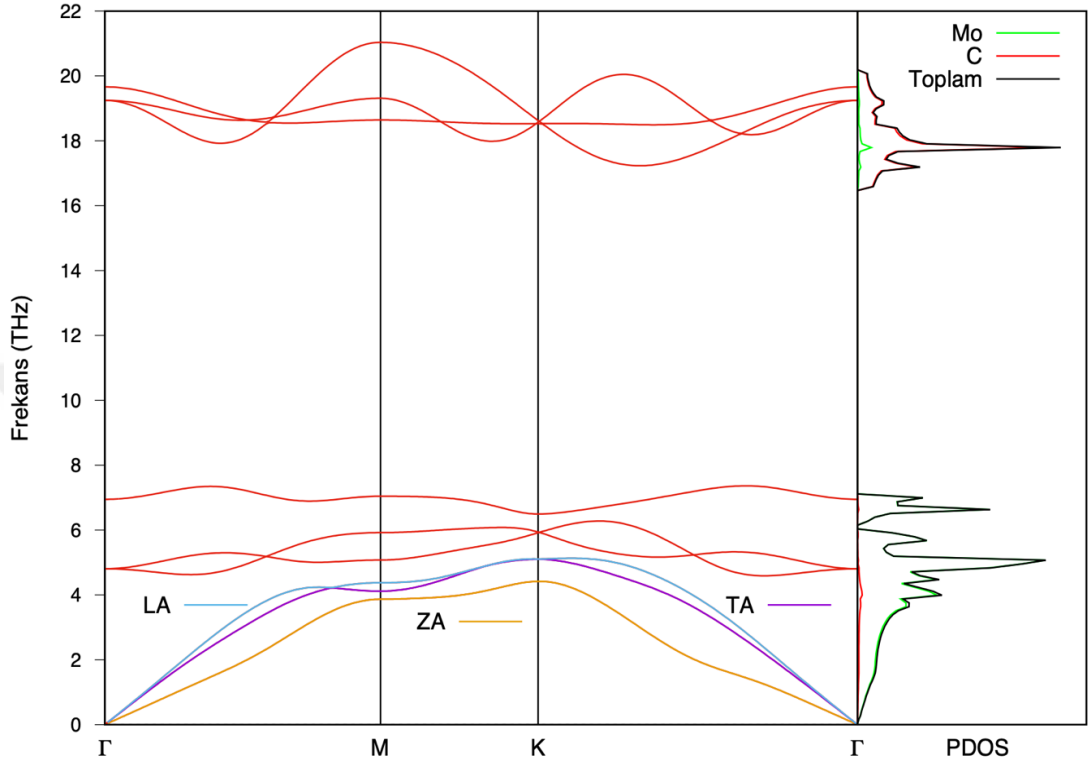
Çizelge 4.12. Mo₂C bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m), Poisson oranı (ν^{2D}) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{66}	E^{2D}	B^{2D}	G^{2D}	ν^{2D}	Kaynaklar
Mo ₂ C	120,8	-23,6	72,2	116,2	48,4	72,2	-0,20	Bu çalışma
	145	-9	-	145	-	-	-	Teori [146]
	-	-	-	-	-	-	-0,15	Teori [141]

Mo₂C Born mekaniksel kararlılık kriterlerini sağladığı için mekaniksel olarak kararlıdır. Ayrıca Çizelge 4.12’den görüldüğü üzere bu çalışmada elde edilen sonuçlar daha önceki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, elastik sabitlere ait değerler belirli oranda farklıdır. Bu durum hesaplamalarda kullanılan k noktası örnekleme ve kesme gerilim enerjisi değerlerinin farklı olması ile açıklanabilir. Poisson oranı bu çalışmada -0,2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Mo₂C’nin auxetic malzeme sınıfında olduğunu doğrulamaktadır. Daha önce yapılan diğer bir teorik çalışmada Poisson oranı -0,15 hesaplanmıştır. Bu çalışmada hesaplanan değer oldukça yakındır. Auxetic malzemeler negatif Poisson oranına sahip oldukları için gerilme uygulandığında genişleme eğilimindedir ve baskı uygulandığında ise daralırlar. Young modülü değerinin saf Mo₂C için göreceli olarak düşük olduğu görülmektedir. Bu durum Mo₂C’nin esnek bir malzeme olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde düzlem-içi sertlik ve shear modülü değerleri de saf Mo₂C için oldukça düşüktür. Bunlar Mo₂C bileşiğinin yumuşak bir malzeme olduğunun göstergesidir.

4.4.3 Dinamiksel özellikler

Mo₂C bileşiğinin dinamiksel özelliklerinin araştırılması amacıyla fonon dispersiyon eğrisi ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplanmış ve Şekil 4.25'te sunulmuştur.



Şekil 4.25. Mo₂C bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

Şekil 4.25'te görüldüğü üzere Mo₂C negatif fonon frekansına sahip olmadığı için dinamiksel olarak kararlıdır. Elde edilen fonon dispersiyon eğrisi daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur [139]. Birim hücreinde 3 adet atom içerdiği için Mo₂C bileşiğinin 3 adet akustik ve 6 adet optik olmak üzere toplam 9 adet fonon dalı bulunmaktadır. Akustik ve optik fonon dallarının birbirleri ile çakışmadığı görülmektedir. Ayrıca, yaklaşık 7 ile 19 THz frekansları aralığında, optik fonon dalları arasında büyük ölçüde bir boşluk bulunmaktadır. Bu tür bir durum aralarında kütle farkı çok olan elementlere sahip bileşiklerde beklenen bir durumdur. PDOS grafiği incelendiğinde kütle farkının yol açtığı durum daha da netlik kazanmaktadır. Özellikle düşük frekans bölgesinde Mo atomları baskın iken, yüksek frekans bölgesinde C atomlarının baskın olduğu görülmektedir.

Şekil 4.25'te ayrıca ZA, TA ve LA akustik dalları verilmiştir. Örgü termal iletkenliğe asıl katkı optik dallara oranla akustik dallardan gelmektedir. Mo₂C bileşiğinde LA ve TA dallarının çakıştığı ve bunun örgü termal iletkenliği baskılayabileceği düşünülebilir. Şekil 4.25 dikkatli olarak incelendiğinde 2D bileşiklerin ortak özelliği olan ZA modunun gamma (Γ) noktası civarında göreceli olarak kuadratik davranışı görülmektedir.

4.4.4 Manyetik özellikler

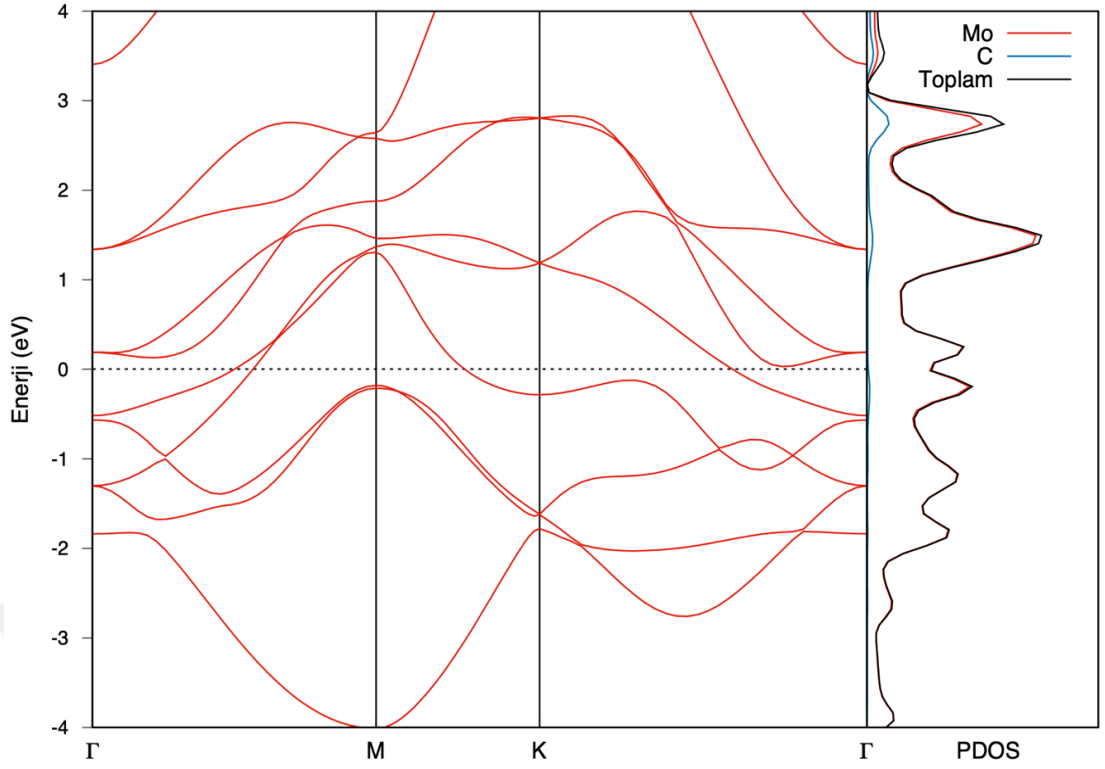
Manyetik özelliklerin incelenebilmesi için tüm hesaplamalar spin polarize olarak gerçekleştirilmiştir. Katkılı Mo₂C bileşiğinde 108 atomdan oluşturulan süper hücrede istenen katkı oranına göre Mo atomları katkı atomları olan Cu veya Co atomları ile yer değiştirilerek hesaplama yapılmıştır.

Katkılı Mo₂C bileşiği için yapılan hesaplamalarından elde edilen sonuçlardan Co ile katkılama sonucu Mo₂C'nin bir net manyetik momente sahip olduğu görülmüştür. Co katkı oranı %0,8 olduğunda, $2,15 \mu_B$ değerinde net manyetik moment elde edilmiştir. Katkılama oranı %1,6'ya çıkarıldığında elde edilen net manyetik moment $4,65 \mu_B$ 'dir. Bu değerler spin transport özelliklerinin incelenebilmesi açısından gayet yüksektir. Ayrıca Co ile katkılama oranı arttıkça herhangi bir kararsız hale geçiş söz konusu değildir. Bu sebepten dolayı Co katkı oranı daha da arttırılabilir.

Katkılı Mo₂C bileşiği için yapılan hesaplamalar sonucunda Cu ile katkılama da net bir manyetik moment elde edilememiştir. Ayrıca hesaplama sonuçları özellikle Cu ile katkılanma durumunda katkı oranı arttıkça Mo₂C bileşiğinin kararsız hale geldiğini göstermektedir. Bu sebepten dolayı Cu katkısı ancak %0,8 oranında gerçekleştirilebilmiştir. Daha fazla Cu katkısı yapıldığında sistem kararsız olmaktadır.

4.4.5 Elektronik ve transport özellikler

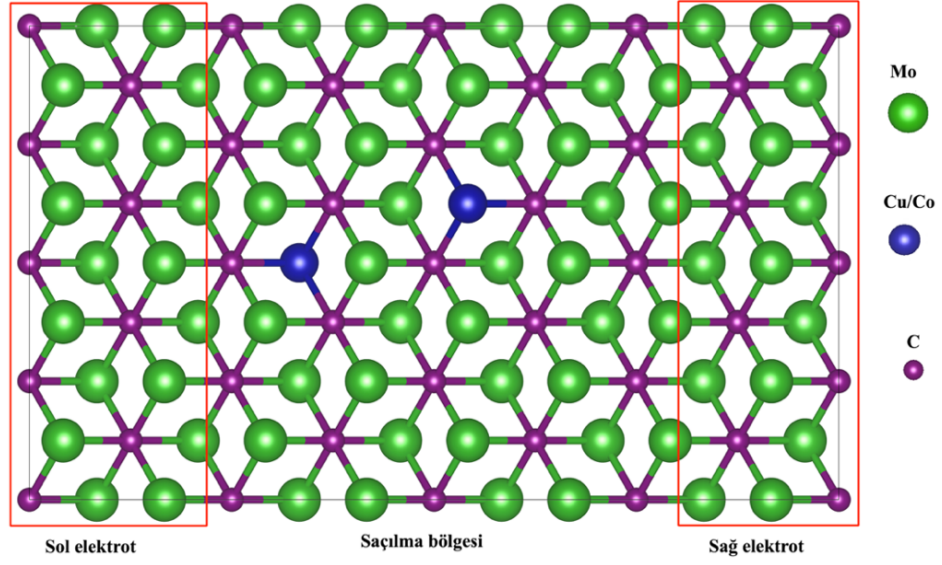
Mo₂C bileşiğinin elektronik bant yapısı hesaplamaları SIESTA programı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.26'da elde edilen elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) verilmiştir.



Şekil 4.26. Mo₂C bileşiğinin elektronik bant yapısı ve PDOS.

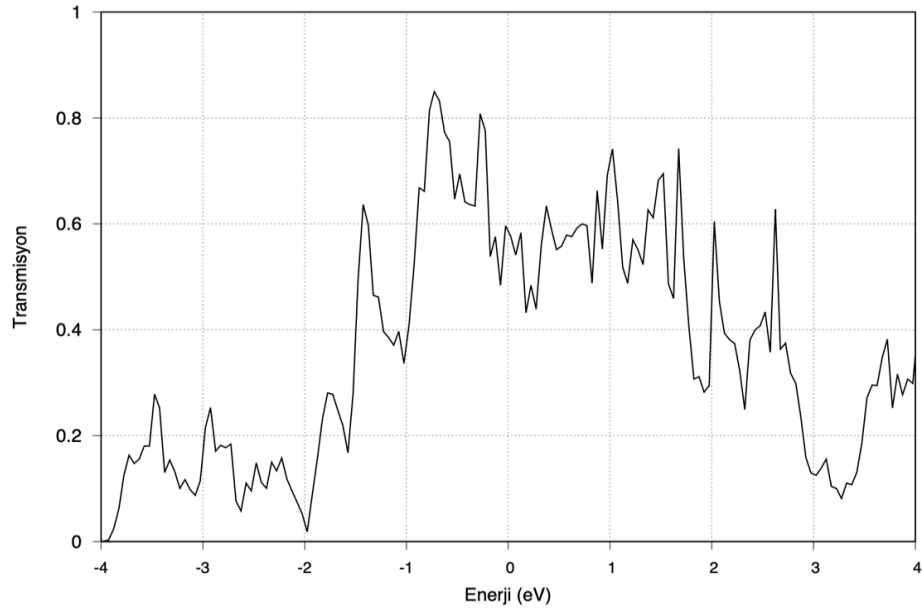
Elde edilen elektronik bant yapısı daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur [139]. MXene bileşikler yapılarında geçiş metali içerdiği için genellikle metalik karakterlerde olmaktadır ve Fermi seviyesinde Mo 3d geçiş elektronları baskındır. Aynı şekilde Şekil 4.26’da görüldüğü üzere Mo₂C bileşiği de metalik karakterde olup Mo atomları Fermi seviyesi de dahil olmak üzere tüm enerji seviyelerinde baskındır.

Kuantum transport hesaplamaların yapılabilmesi için elektrotlar ve saçılma bölgesinden oluşan yapı tasarlanmıştır. Şekil 4.27’de Mo₂C bileşiğinde transport hesaplamaların yapılabilmesi için tasarlanan yapı sunulmuştur.



Şekil 4.27. Katkılı Mo_2C bileşiğinin kuantum transport özelliklerini hesaplamak için tasarlanan yapı.

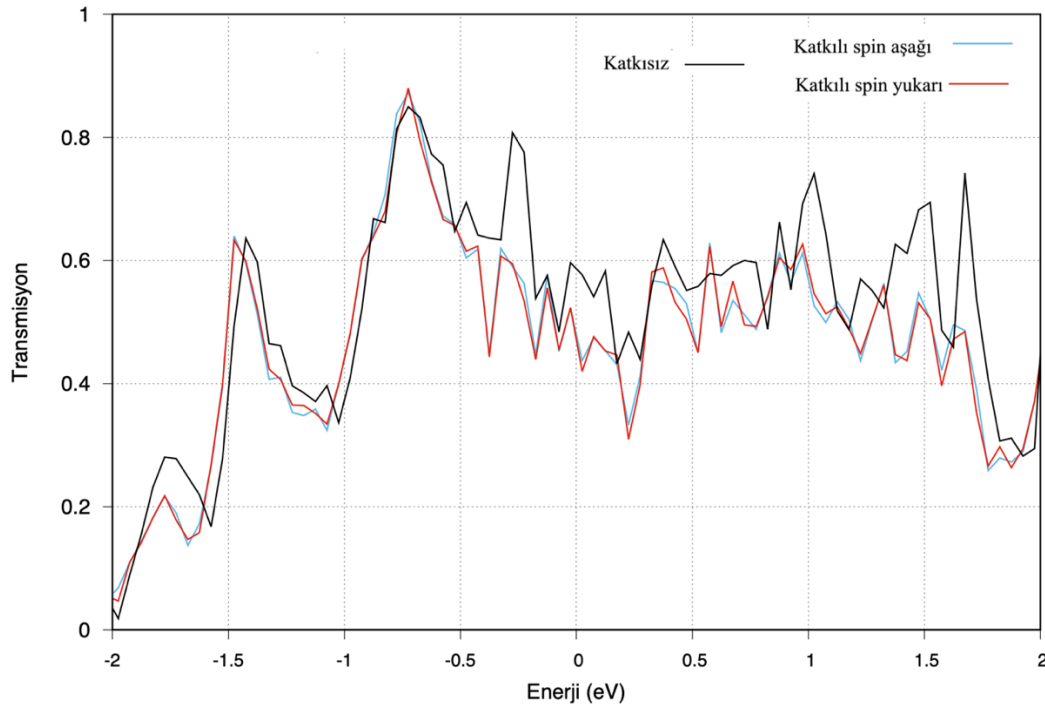
Mavi renk Cu veya Co, yeşil renk Mo, pembe renkler ise C atomlarını temsil etmektedir. Şekil 4.27’den görüldüğü üzere, katkı atomları saçılma bölgesine yerleştirilmiş ve elektrotlar saf tutulmuştur. Elektrotlar arası herhangi bir etkileşimi engellemek için saçılma bölgesi yeterince büyük tasarlanmıştır. Şekil 4.28’de saf Mo_2C için hesaplanan transmisyon fonksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.28. Katkısız Mo_2C için hesaplanan transmisyon fonksiyonu.

Mo₂C bileşiğinin transmisyon fonksiyonu incelendiğinde Fermi seviyesinin altında negatif bölge de transmisyon değerinin pozitif bölgeye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Mo₂C’de iletkenliğin elektronlardan çok deşiklerden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Co ve Cu katkılı Mo₂C bileşiği için transport hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

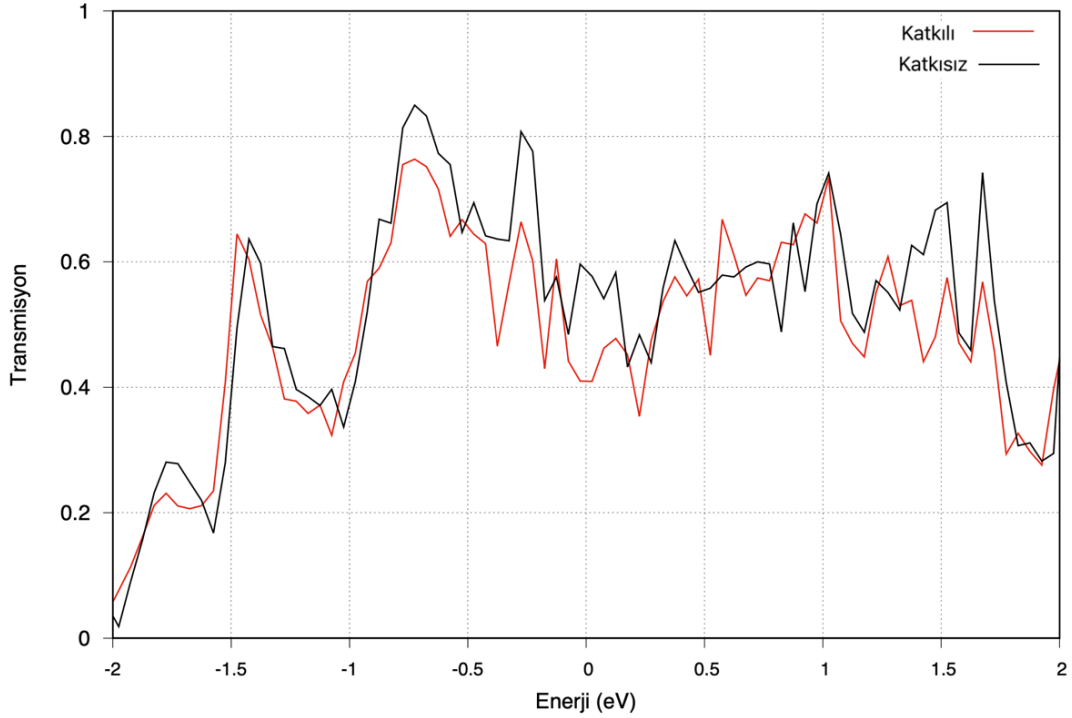
Şekil 4.29’da %1,6 oranında Co katkısı yapılan Mo₂C bileşiğinin transmisyon fonksiyonu spin yukarı ve spin aşağı durumlarına göre verilmiştir.



Şekil 4.29. Kobalt (Co) katkılı Mo₂C bileşiği için hesaplanan transmisyon fonksiyonu spin yukarı ve spin aşağı durumlarına göre değişimi.

Siyah çizgi saf Mo₂C’den elde edilen transmisyon fonksiyonunu, kırmızı çizgi katkılı ve spin yukarı transmisyon fonksiyonunu ve mavi çizgi ise katkılı ve spin aşağı transmisyon fonksiyonunu temsil etmektedir. Şekil 4.29’da görüldüğü üzere Co katkısı Mo₂C bileşiğinin transport özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir. Fermi seviyesi civarına yakın bölgede, özellikle -0,5 eV ile 0,5 eV arasında katkılı Mo₂C’den elde edilen transmisyon fonksiyonunun saf duruma göre önemli ölçüde düştüğü gözlemlenmektedir. Son olarak ise spin yukarı ve spin aşağı durumları arasındaki ayrışmanın ise düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 4.30’da Cu katkısı yapılan Mo_2C bileşiğinin transmisyon fonksiyonu verilmiştir. Cu ile katkılamada %0,8 den daha fazla katkılama yapıldığında bileşik kararsız hale geldiği için, %0,8 katkılama ile hesaplama sonuçları verilmiştir.



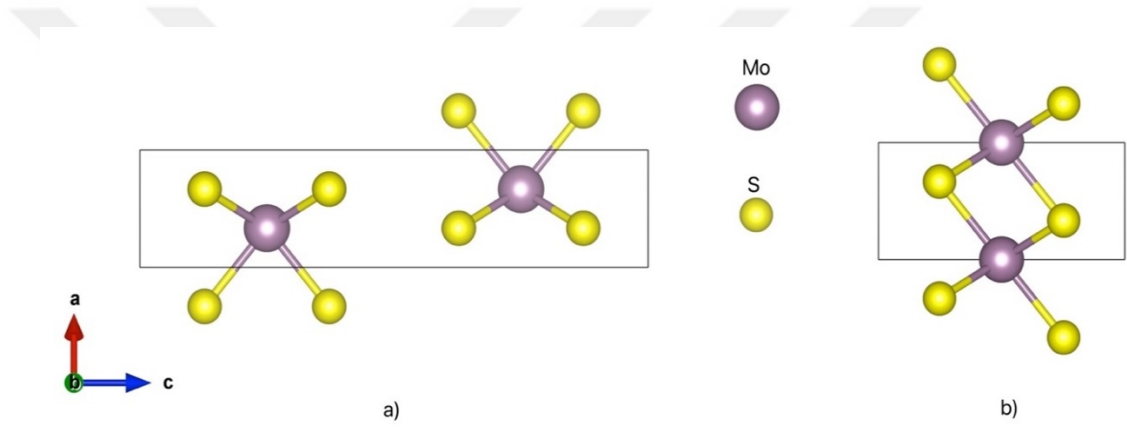
Şekil 4.30. Bakır (Cu) katkılı Mo_2C bileşiği için hesaplanan transmisyon fonksiyonu.

Şekil 4.30’da anlaşıldığı üzere Co ile katkılamaya benzer şekilde Cu ile katkılamada yapıldığında da transport özelliklerinin olumsuz etkilendiği ve transmisyon oranının özellikle Fermi seviyesi civarında önemli oranda düştüğü gözlemlenmektedir. Transmisyon değerindeki düşüş, Şekil 4.29 ile kıyaslandığında %0,8 Cu ile katkılama, %1,6 Co katkılamasına eşit oranda bir transmisyon değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum Cu atomlarının Co atomlarına göre Mo_2C ’nin transport özelliklerini daha fazla etkilediğini göstermektedir.

Sonuç olarak her 2 element ile yapılan katkılama Mo_2C ’nin transport özelliklerinin olumsuz olarak etkilenmiştir. Teorik olarak katkılama sayesinde bazı kimyasal bağlarda kırılma/kopma meydana gelmesi ve 3d orbitallerinde serbest elektron artışı ile birlikte daha yüksek bir transmisyon değeri beklenmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar bunu doğrular nitelikte olmamıştır.

4.5 MoS₂

Molibden disulfit (MoS₂) TMDs ailesinin bir üyesidir. Yapısal olarak sırası ile S-Mo-S tabakalarından oluşmaktadır. Her bir tabaka 3 atomik düzlem içermektedir. Merkez metal atomları S atomları tarafından sıkıştırılmıştır. Tabakalar arası bağlar da yerel olmayan Van der Waals kuvveleri etkilidir. Bu durum komşu tabakalar arasında zayıf bir etkileşimi tetikleyerek araya yabancı atomların yerleşimi için uygun bir haline getirmektedir. MoS₂'nin genel olarak 2 farklı fazı bulunmaktadır [147, 148]. 2H-MoS₂'nin uzay grup numarası 194, uzay grubu $P6_3/mmc$ ve nokta grubu D_{6h} 'dir. 1T-MoS₂'nin uzay grup numarası 164, uzay grubu $P\bar{3}m1$ ve nokta grubu D_{3d} 'dir. 2H ve 1T fazlarının birim hücrelerine ait kristal yapıları Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. MoS₂ bileşiğinin 2H ve 1T fazlarına ait kristal yapıları a) 2H fazı b) 1T fazı.

Genel olarak 2H fazı MoS₂'nin en kararlı fazıdır. Ancak Lityum (Li) atomları ara yerlere eklendiği zaman 1T fazına geçiş yapmaktadır. 2H-MoS₂ yarı iletken yapıda olmasına rağmen 1T fazı metalik karakterdedir. Bulk 2H-MoS₂ için bant gap aralığı yaklaşık olarak 1,2 eV civarında iken 2D 2H-MoS₂'de yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 1,9 eV civarındadır [149].

Lityum atomları ilave etmenin yanı sıra ekstra elektron ilavesi de 2H fazından 1T fazına geçişi Mo-4d atomlarında yaptığı yeni düzenlemenin getirdiği popülasyon dejenerasyonu sayesinde sağlayabilmektedir. Dolayısıyla 2H fazından 1T fazına geçiş hem elektron ilavesi hem de ara yerlere Li atomu eklenmesi olmak üzere 2 farklı şekilde yapılabilmektedir.

Anizotropik kristalografi ve elektronik özellikler açısından yük transfer mekanizması metalik karaktere katkıda bulunmakta ve 1T fazının iletkenliğini arttırmaktadır. Bu durum şu ana kadar yeterince araştırılmamış ve dolayısıyla açıklığa kavuşturulmamıştır. Bu çalışmanın amacı 2H-MoS₂ ve 1T-MoS₂'nin düşük enerjili elektron uyarımların da gerçekleşen yük transfer dinamiğini araştırmaktır.

4.5.1 Hesaplama detayları

Tüm hesaplamalar SIESTA [42, 43] programı ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli olarak van der Waals (vdW-DF) [87] ve GGA yaklaşımı altında PBE tipi değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli [81] kullanılmıştır. Atom merkezli pseudo baz setlerinde, dalga fonksiyonları split-type double (DZP) [136] kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar da orbital-sınır kesme enerjisi 100 meV uygulanmıştır. Bulk hesaplamaları 10x10x10 Monkhorst-Pack k noktası örnekleme ile yapılmış ve kesme gerilim enerjisi 300 Ry olarak uygulanmıştır. Pseudo-potansiyel olarak Troullier and Martins [150] tarafından önerilen norm-koruma pseudo-potansiyelleri tüm yerel olmayan Kleimann-Bylander formülasyonu [151] çerçevesinde seçilmiştir.

Yüzey hesaplamalarında 2H ve 1T fazları için ayrı ayrı 9 tabakalı yapı oluşturulmuş ve yüzeyin alt kısmından ve üst kısımlarından 12,5 Å olmak üzere toplam 25 Å vakum verilmiştir. Optimizasyon süreci boyunca alt ve üst yüzeylerden ilk 2'şer tabaka optimize edilmiş ve aradaki 5 tabaka sabit tutulmuştur. Yüzey hesaplamaları boyunca 10x10x1 Monkhorst-Pack planında k noktası örnekleme kullanılmıştır.

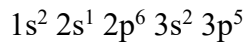
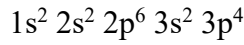
Çekirdek uyarımlı S atomunda hesaplamaları yapabilmek için S 2s konfigürasyonunda 1 elektron eksik pseudo-potansiyel oluşturulmuştur. Bu çekirdek uyarımlı S atomlarından yüzeyin alt ve üst kısımlarına birbirlerine simetrik olacak şekilde birer tane yerleştirilmiştir.

4.5.2 Çekirdek uyarımlı sülfür atomu

Bu çalışmada asıl amaç hangi yapının yük transfer mekanizmasının S 2s yüzeyinden S 3p durumuna daha hızlı ve hangi yönde (normal veya yüzeye paralel) gerçekleştiğini incelemektir. Bu tür bir hesaplamanın yapılabilmesi için çekirdek-uyarımlı sülfür

atomlarına yani S 2s elektronik konfigürasyonunda 1 elektron boşluğuna ihtiyaç duyulmaktadır.

Ayrıca bu hesaplamanın yeterince seyreltik elektron boşluklu S 2s içerdiğini anlayıp anlamamak için rektangular ve hekzagonal yapılarda hesaplama yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Sülfür atomlarının S 2s elektronik konfigürasyonunda 1 elektron boşluğu üretmek için yeni bir pseudo-potansiyel üretilmesi gerekmektedir. Üretilen bu sülfür atomuna da çekirdek uyarımlı S atomu denilecektir. Pseudo-potansiyel üretmek için ATOM [152] programı kullanılmıştır. Ancak bu tür çekirdek-uyarımlı bir pseudo-potansiyel üretmek ATOM programının standart sürümü ile mümkün değildir. Pseudo-potansiyel üretilirken kullanılan programlarda standart olarak iç kabuklar dolu olarak gelir. Bu tür bir hesaplamada S 2s durumundan bir elektronun P 3p durumuna uyarılması gerekmektedir. Dolayısıyla pseudo-potansiyelde 2s durumunda 1 elektron daha az ve 3p durumunda bir elektron daha fazla olmalıdır. Bu şekilde bir pseudo-potansiyel üretmek için ATOM programının yazılımında değişikliğe gidilmiş ve standart dışı olarak çekirdek-uyarımlı S atomuna ait pseudo-potansiyel üretebilmek için modifiye edilmiştir. Aşağıda S atomunun çekirdek uyarımlı ve standart elektronik konfigürasyonları verilmiştir.



Görüldüğü üzere çekirdek uyarımlı S atomunun elektronik konfigürasyonunda S 2s orbitalinden 1 elektron, P 3p orbitaline transfer edilmiştir.

4.5.3 Yapısal özellikler

İlk olarak 2H-MoS₂ ve 1T-MoS₂ yapıları farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak bileşikler optimize edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda ayrıca ve Li ilavesi ile elektron ilavesi de yapılarak örgü parametreleri hesaplanmıştır.

Bulk 2H-MoS₂ için hesaplama sonuçları Çizelge 4.13'te sunulmuştur.

Çizelge 4.13. Bulk 2H-MoS₂ bileşiği için farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri (*a* ve *c*, Å) ve diğer çalışma.

2H-MoS ₂			
Sistem	Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli	Örgü parametreleri	
		<i>a</i>	<i>c</i>
Saf	GGA-PBE	3,19	12,33
	vdW-DF	3,24	12,49
Lityum ilaveli	GGA-PBE	3,25	13,92
	vdW-DF	3,35	13,66
Elektron ilaveli	GGA-PBE	3,21	12,83
	vdW-DF	3,32	12,76
Deney [153]	-	3,16	12,29

Bulk 1T-MoS₂ için yapısal optimizasyon sonucu elde edilen hesaplama sonuçları Çizelge 4.14’te sunulmuştur.

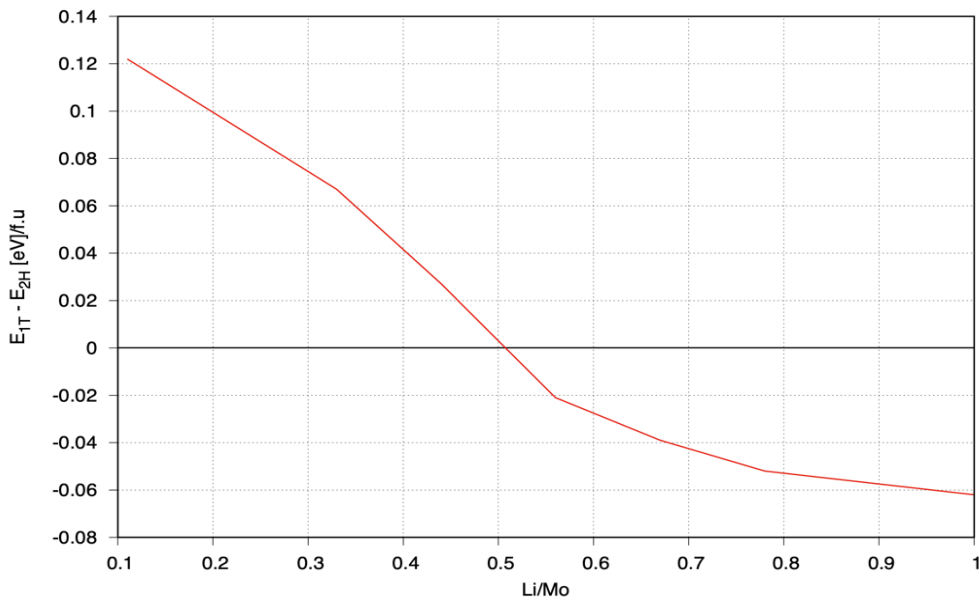
Çizelge 4.14. Bulk 1T-MoS₂ bileşiği için farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri (*a* ve *c*, Å) ve diğer çalışma.

1T-MoS ₂			
Sistem	Değiş-tokuş ve korelasyon Fonksiyoneli	Örgü Parametreleri	
		<i>a</i>	<i>c</i>
Saf	GGA-PBE	3,19	6,11
	vdW-DF	3,28	6,12
Lityum ilaveli	GGA-PBE	3,32	6,59
	vdW-DF	3,41	6,54
Elektron ilaveli	GGA-PBE	3,26	6,39
	vdW-DF	3,35	6,36
Deney [154]	-	3,30	6,50

Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14 incelendiğinde 2H-MoS₂ için GGA-PBE fonksiyoneli ve 1T-MoS₂ için ise vdW-DF fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen örgü parametrelerinin deneysel değerlere daha yakın sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.14 Ayrıca Li ilave ve elektron ilaveli olarak yapılan hesaplama sonuçlarından elde edilen örgü parametrelerinin birbirlerinden yaklaşık %1,8 oranında farklı olduğu görülmüştür.

4.5.4 Lityum ve elektron ilavesinin incelenmesi

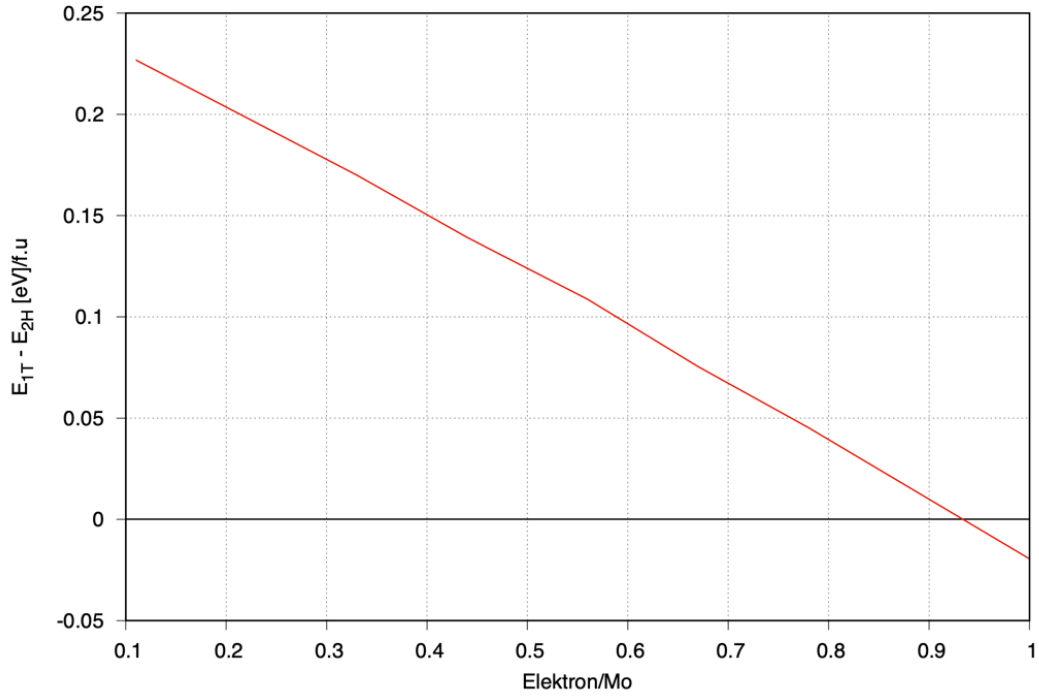
MoS₂ bileşiğinde 2H fazından 1T fazına geçişin sağlanması için yapıya Li atomlarının eklenmesi gerekmektedir. Li ve Mo atomlarının oranı 0-1 aralığında sürekli bir değişime uğrayacak ve bu oran belirli bir değere ulaştığı zaman faz değişimi gerçekleşecektir. Ancak Li atomlarını yapı içerisinde tam olarak nereye yerleştirileceği bilinmemektedir. Bundan dolayı benzer bir faz değişimi yapıya ekstra elektron ilavesi ile de ayrıca modellenmiştir. SIESTA programı ile sisteme ekstra elektron ilavesi yapmak mümkün olmaktadır. Buradaki amaç elektron ilavesi ile Li atomlarının ilavesinin aynı etkiyi yaratıp yaratmadığını görmektir. Bu hesaplamaların yapılabilmesi için 3×3×1 süper hücre 2H-MoS₂ için ve 3×3×2 süper hücre 1T-MoS₂ için oluşturulmuştur. Her iki süper hücrede aynı sayıda Mo ve S atomu içermektedir. Şekil 4.32’de MoS₂ bileşiğinde Li atomlarının ilavesi sonucu 2H fazından 1T fazına geçiş elde edilen faz değişim grafiği sunulmuştur.



Şekil 4.32. Li ilavesi ve Mo oranına bağlı olarak 1T ve 2H fazlarının göreceli enerji farkı değişimi.

Burada Li/Mo oranı süper hücre içerisinde ilave edilen Li atomlarının Mo atomlarına oranını göstermektedir.

Şekil 4.33'te MoS₂ bileşiğinde elektron ilavesi sonucu 2H fazından 1T fazına geçiş elde edilen faz değişim grafiği sunulmuştur.



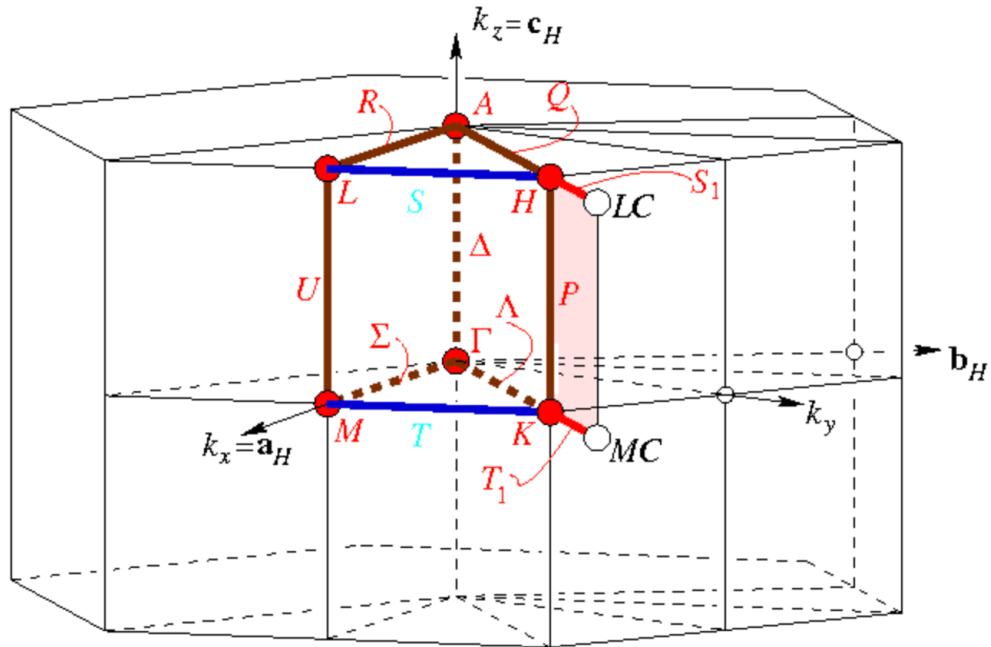
Şekil 4.33. Elektron sayısı ve Mo oranına bağlı olarak 1T ve 2H fazlarının göreceli enerji farkı değişimi.

Şekil 4.33'de, elektron/Mo oranı süper hücre içerisinde ilave edilen elektron sayısının Mo atomlarına oranını göstermektedir. Şekil 4.32'de görüldüğü üzere MoS₂ bileşiğinde 2H fazından 1T fazına geçiş yaklaşık olarak Li/Mo oranı 0,52 olduğunda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, 1T-Li_xMoS₂, Mo atomu başına Li atomu oranı %52'yi aştığında 2H-Li_xMoS₂'ye göre daha kararlı olmaktadır. Bu oran Chen ve arkadaşları [155] tarafından yapılan teorik hesaplamalarda %56 oranında bulunmuştur. Bu çalışmada Li atomları ilavesiyle elde edilen sonuç literatürle [155] uyumludur. Şekil 4.33'te görüldüğü üzere elektron ilavesi ile faz değişimi ancak ilave elektronların sayısının Mo atomlarının sayısına oranı 0,9'u (%90) geçtiği anda olmaktadır. Bu oran Chen ve arkadaşları [155] tarafından elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Bu durum faz değişimi açısından yapıya doğrudan elektron ilavesinin yol açtığı durumun Li atomları ilavesiyle aynı sonuçları vermediğini göstermektedir.

4.5.5 Elektronik ve yük transfer özellikleri

Elektron ve Li atomları ilavesinin 2H-MoS₂'nin elektronik yapısı üzerinde yaptığı etkiyi anlamak için elektronik bant yapısı hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Ancak elektronik bant yapısı incelenmeden önce 2H-MoS₂'nin yüksek simetri noktaları anlaşılmalıdır.

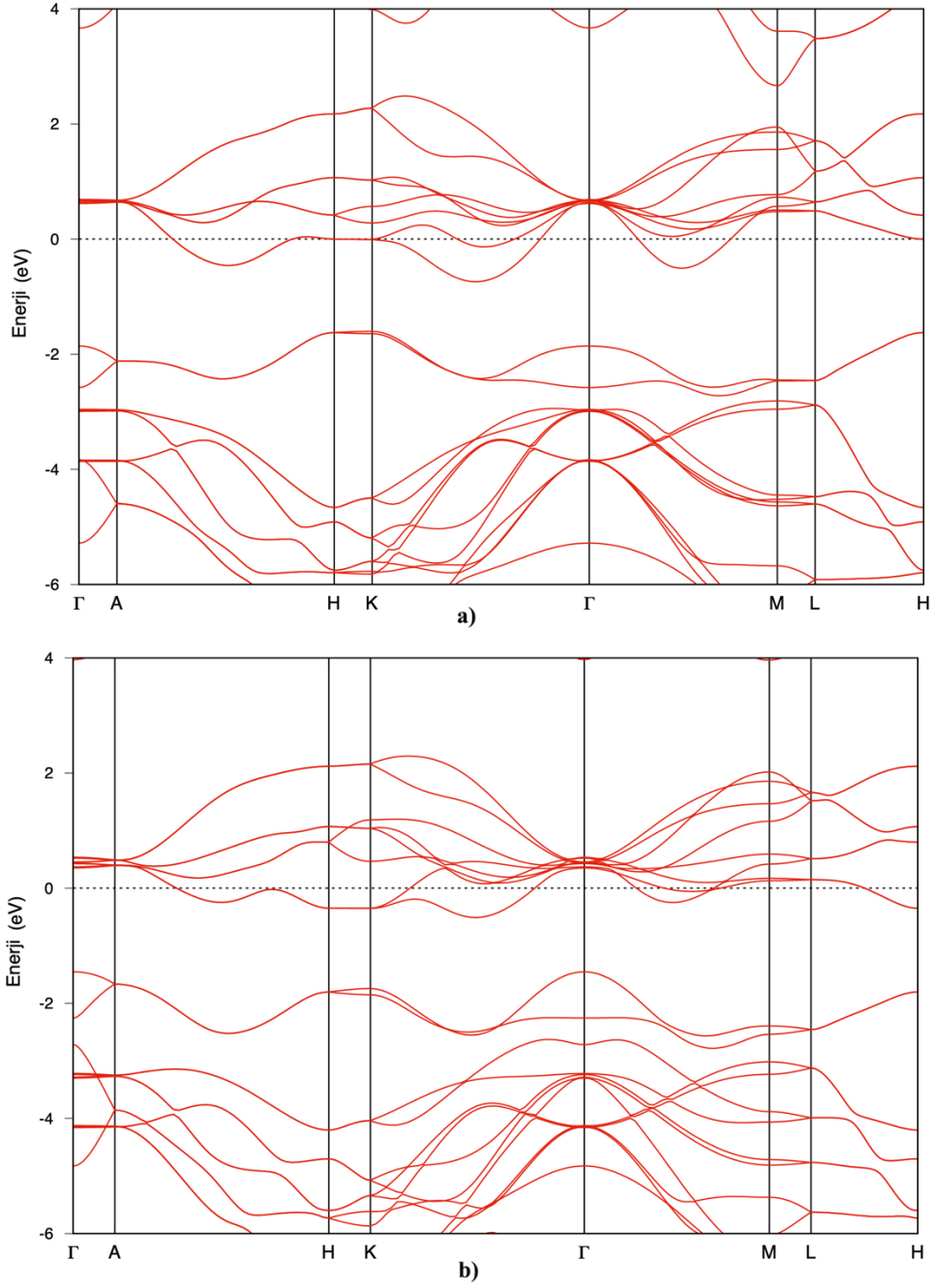
Çizelge 4.13 ve 4.14 tekrar incelendiğinde 2H-MoS₂'de Li ilavesi ile elektron ilavesinin özellikle c örgü parametresi üzerinde %1,8 oranında bir farka yol açtığı gözlemlenmektedir. Bu durumda elektronik bant yapıları incelenirken c örgü parametresine bağlı olan yüksek simetri noktalarının dikkate alınması gerekmektedir. Bu kapsamda 2H-MoS₂'nin sahip olduğu simetri noktaları Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34. 2H-MoS₂ için yüksek simetri noktaları.

Şekil 4.34 incelendiğinde H-K ve L-M yüksek simetri noktalarının c örgü parametresine bağlı olduğu görülmektedir. Buna göre elektronik bant yapısı ile ilgili sonuçlarda H-K ve L-M yüksek simetri noktaları arasındaki davranışına dikkat edilmelidir.

Elektronik bant yapısı hesaplamalarına ait sonuçlar Şekil 4.35'te verilmiştir.

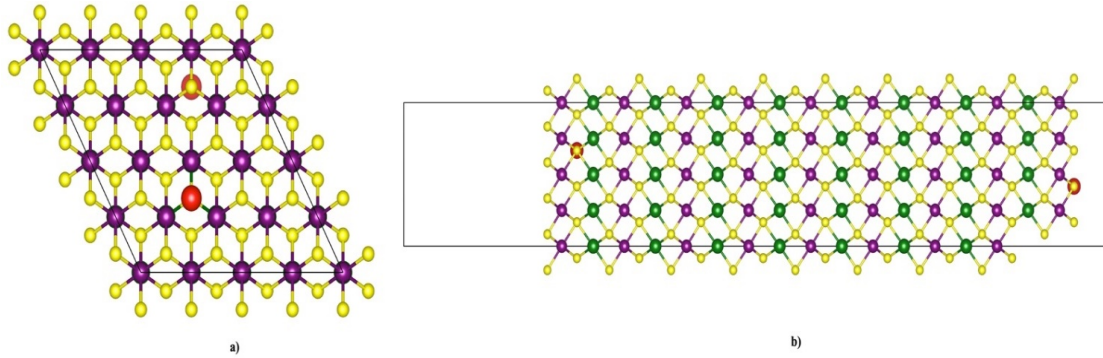


Şekil 4.35. 2H-MoS₂ için elektronik bant yapısı a) Li ilaveli 2H-MoS₂ b) Elektron ilaveli.

Şekil 4.35 incelendiğinde Li ve elektron ilavesi yapılan her 2 bileşiğinde sahip oldukları bant yapılarının desenlerinin oldukça benzer olduklarıdır. Ancak her iki elektronik bant yapısında H→K ve M→L yüksek simetri noktaları arasında bant yapısının davranışı incelendiğinde, Fermi seviyesi açısından önemli bir fark olduğu görülmektedir.

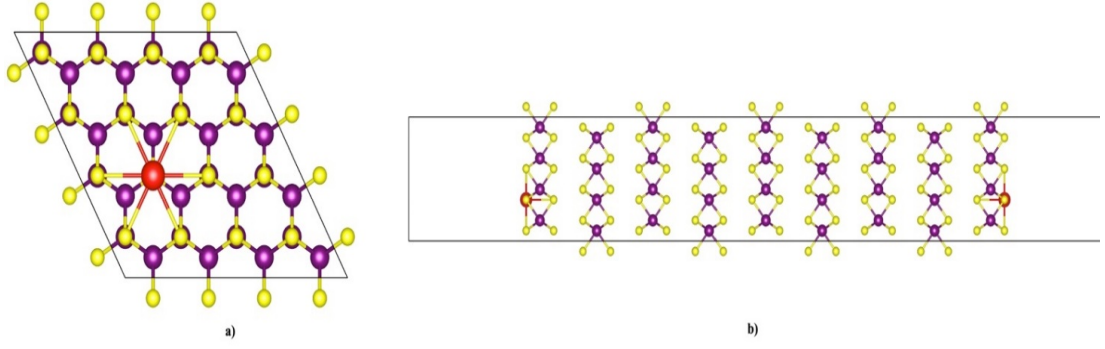
Fermi seviyeleri arasında oluşan değişim c örgü parametresi farkının önemli olduğunu ve elektronik bant yapısında önemli bir değişikliğe sebep olduğunu göstermektedir. Yapılan Li atomları ilavesi ve elektron ilavesinin faz değişimi üzerindeki etkileri ile elektronik bant yapısı üzerindeki etkileri birlikte değerlendirildiğinde, elektron ilavesi ile Li atomları ilavesinin MoS₂ üzerinde aynı etkiyi yapmadığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla Li atomları ilavesi yerine elektron ilavesinin ileri aşamalarda hesaplamalarda kullanılamayacağını görülmüştür. Bu kapsamda diğer hesaplamalara Li atomları ilavesiyle devam edilmeye karar verilmiştir.

Çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamalarının gerçekleştirilebilmesi için ilgili yapılar oluşturulmuştur. Çekirdek uyarımlı S atomu içeren ve içermeyen 1T-Li_xMoS₂, ile çekirdek uyarımlı S atomu içeren 2H-MoS₂ ve çekirdek uyarımlı S atomu içermeyen 2H-MoS₂ olmak üzere 4 farklı yapı üzerinden PDOS hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Daha önce Li ilave ve elektron ilavesi hesaplamaları için oluşturulan süper hücreler kullanılarak (27 atomdan oluşan saf ve 35 atomdan oluşan Li/elektron ilaveli) oluşturulan yapılar üzerinden tekrar 4×4×1 süper hücreler oluşturulmuştur. Bunun sonucunda Li ilave edilen yapılar 560 atoma, saf yapılar ise toplamda 432 atoma ulaşmıştır. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamaları için oluşturulan yapılar gösterilmiştir.



Şekil 4.36. Çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamaları için oluşturulan 1T fazına ait Li katkılı (1T-Li_{x=8/9}Mo₂S) ve çekirdek uyarımlı S içeren yapı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.

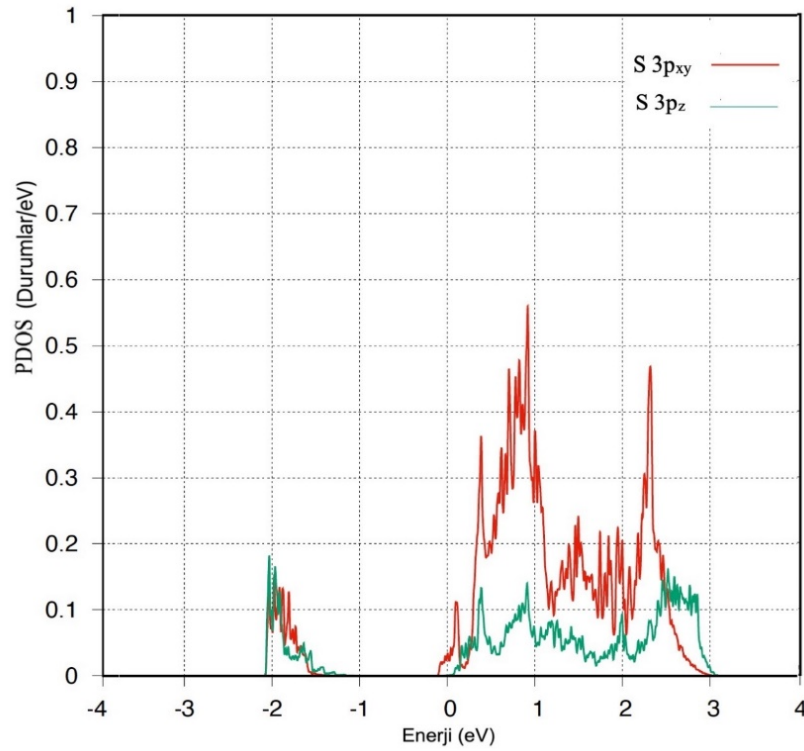
Yeşil şekiller Li atomlarını, sarı şekiller S atomlarını, pembe şekiller Mo atomlarını ve kırmızı şekiller çekirdek uyarımlı S atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.37. Çekirdek uyarımlı yüzey hesaplamaları için oluşturulan 2H fazına ait çekirdek uyarımlı S atomu içeren yapı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.

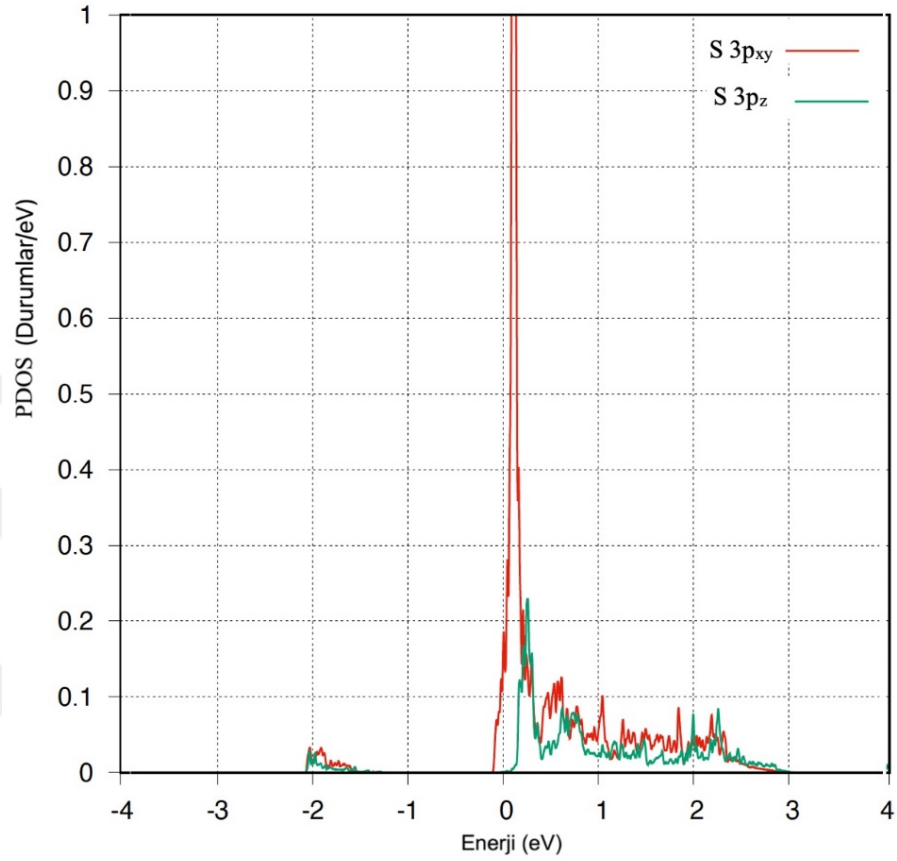
Sarı şekiller S atomlarını, pembe şekiller Mo atomlarını ve kırmızı şekiller çekirdek uyarımlı S atomlarını temsil etmektedir. Çekirdek uyarımlı S atomu yerleştirilen yapılar güçlü dipol etkileşimleri önlemek için diğer yüzeye de simetrik olarak çekirdek uyarımlı S atomları yerleştirilmiştir. Ancak tam olarak simetrik yerleştirmek ancak 2H fazı için mümkün olmuştur. 1T fazı içinse simetrisinin mümkün olabileceği en yakın noktaya yerleştirilmiştir.

Şekil 4.38’de 2H-MoS₂ bileşiğinin S 3p orbitali için hesaplanan PDOS grafiği sunulmuştur.



Şekil 4.38. 2H-MoS₂ bileşiğinin yüzeyinde S 3p orbitaline ait PDOS.

Kırmızı renk yüzeye paralel olan $3p_{xy}$, yeşil renk ise yüzeye dik $3p_z$ orbitalidir. Şekil 4.39’de 2H-MoS₂ bileşiğinin çekirdek uyarımlı S 3p orbitali için hesaplanan PDOS grafiği sunulmuştur.



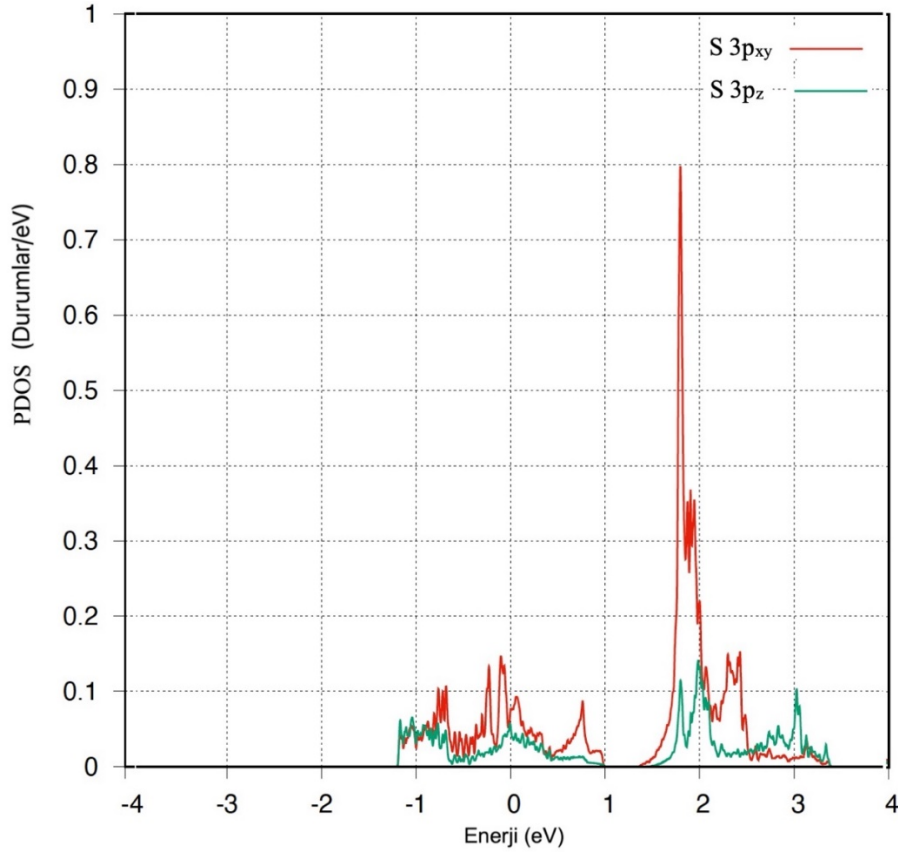
Şekil 4.39. 2H-MoS₂ bileşiğinin yüzeyinde çekirdek uyarımlı S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.

Kırmızı renk yüzeye paralel olan $3p_{xy}$ orbitali, yeşil renk ise yüzeye dik $3p_z$ orbitalidir.

Yük transfer mekanizmasının anlaşılabilmesi için Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 birlikte değerlendirilmelidir. Şekil 4.38’de maksimum PDOS değeri 0,56 durumlar/eV civarında iken Şekil 4.39’da PDOS değeri 1 durumlar/eV değerini aşmıştır. Ayrıca Şekil 4.38’de maksimum PDOS değerine yaklaşık 0,2 eV değeri ile 1,2 eV enerji değerleri arasında ulaşılmıştır. Ancak Şekil 4.39’da maksimum PDOS değeri -0,2 ile 0,2 eV enerjileri arasında sıkışmıştır. Bu durum çekirdek uyarımlı S atomunun yüzeye paralel $3p_{xy}$ orbitalinde güçlü bir delokalizasyona sebep olmuştur. Delokalize durumlar yük transferinin gerçekleşebildiği durumlardır.

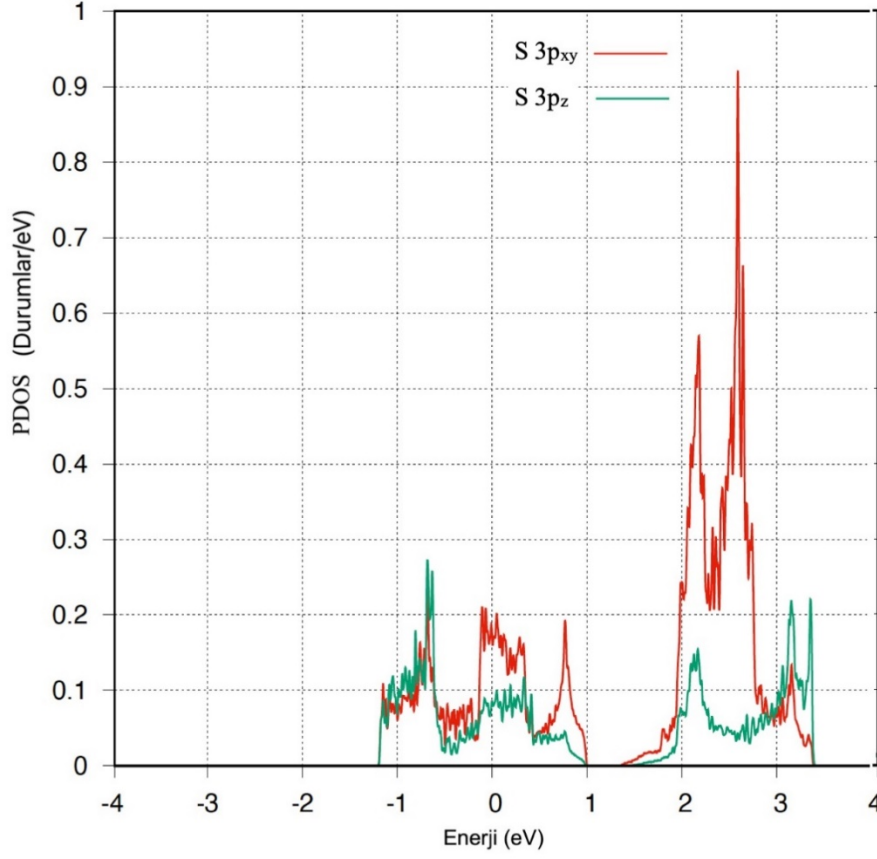
Benzer delokalize bir durum yüzeye dik $3p_z$ orbitalinde de meydana gelmiştir. Dolayısıyla $2H-MoS_2$ 'de bir yük transfer karakteristiği gözlemlenebilir. Ancak bu durumun net bir şekilde ortaya konulabilmesi için bu transferin gerçekleşme süresi hesaplanmalıdır.

Şekil 4.40'ta $1T-Li_xMoS_2$ bileşiğinin çekirdek uyarımlı S 3p orbitali için hesaplanan PDOS grafiği sunulmuştur.



Şekil 4.40. $1T-Li_xMoS_2$ bileşiğinin yüzeyinde çekirdek uyarımlı S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.

Kırmızı renk yüzeye paralel olan $3p_{xy}$ orbitali ve yeşil renk ise yüzeye dik $3p_z$ orbitalidir. Şekil 4.41'de $1T-Li_xMoS_2$ bileşiğinin S 3p orbitali için hesaplanan PDOS grafiği sunulmuştur.



Şekil 4.41. 1T-Li_xMoS₂ bileşiğinin yüzeyinde S atomu için 3p orbitaline ait PDOS.

Kırmızı renk yüzeye paralel olan 3p_{xy} orbitali, yeşil renk yüzeye dik 3p_z orbitalidir. Şekil 4.40 ve 4.41 birlikte değerlendirildiğinde çekirdek uyarımlı 1T-Li_xMoS₂'de 3p_{xy} orbitalinde elde edilen maksimum PDOS değerinin çekirdek uyarımsız 1T-Li_xMoS₂'nin 3p_{xy} göre düştüğü gözlenmiştir. Bu durum delokalize bir durum meydana geldiğinin işaretidir.

Ayrıca çekirdek uyarımlı 1T-Li_xMoS₂'de maksimum PDOS değerinin enerji aralığının, çekirdek uyarımsız 1T-Li_xMoS₂'de elde edilen maksimum PDOS değerine kıyasla daha geniş bir enerji aralığına sahip olması meydana gelen delokalizasyonu doğrulamaktadır. Yüzeye dik 3p_z orbitalinde ise güçlü bir delokalize durum gözlenmemiştir. Bu sonuçlar ile 1T-Li_xMoS₂'de yüzeye paralel bir yük transferinin olabileceğini göstermektedir.

Ancak bu yük transferinin süresini hesaplamak için dengede olmayan olmayan Green fonksiyonları yönteminin kullanılması gerekmektedir. Ultrafast zaman ölçeğinde bu süre yaklaşık olarak femto saniye biriminde olacaktır. Bu hesaplama için 3 terminalli transport hesaplamalarının yapılması gerekmektedir.

4.6 NbSe₂

Tek tabakalı NbSe₂ TMDCs ailesinin bir üyesidir ve Se-Nb-Se katmanlarından oluşmaktadır. NbSe₂ oda sıcaklığından metaliktir. 7 K sıcaklığı civarında süper iletken özellik kazanmaktadır [156, 157]. Ancak süper iletken özellik kazanmadan önce yaklaşık 30 K civarında yük yoğunluğu dalgası oluşmaktadır [158, 159]. NbSe₂ için yük yoğunluğu dalgası hem deneysel hem de teorik olarak birçok çalışmada incelenmiştir. Yük yoğunluğu dalgasının oluşmasına Fermi yüzeyinde yük yuvalanması/gömülmesinin [160, 161] veya güçlü elektron-fonon etkileşmesinin sebep olduğu öne sürülmüştür [162, 163]. Ancak yük yoğunluğu dalgasının tam olarak mekanizması NbSe₂ için ortaya konulamamıştır. Ayrıca uzun-erimli manyetik düzen özel olarak NbSe₂ ile alakalıdır. Çünkü aynı anda 2D süper iletkenlikle birlikte NbSe₂'de bulunabilmektedir. Bu durum önemli ölçüde NbSe₂'nin süper iletkenlik durumunun doğasını ve temel özelliklerini etkileyebilmektedir. Daha önce yapılan spin-yörünge hesaplamaları NbSe₂'nin CDW durumu yokken antiferromanyetik [164] olduğunu ya da non-manyetik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir [165]. Ancak bu hesaplamalar DFT seviyesinde spin-çözümleme analizinden yoksunlardır. Bu yüzden daha detaylı hesaplamalar yapılarak kapsamlı bir teorik analiz gerçekleştirilmesi bu etkilerin anlaşılması için çok önemlidir. Ayrıca daha önce yapılan 2 farklı spin-polarize DFT hesaplamalarından elde edilen sonuçlar birbirlerinden farklı olarak NbSe₂'nin manyetik olmadığı [166] veya antiferromanyetik [167] özellikle olduğunu göstermiştir.

4.6.1 Hesaplama detayları

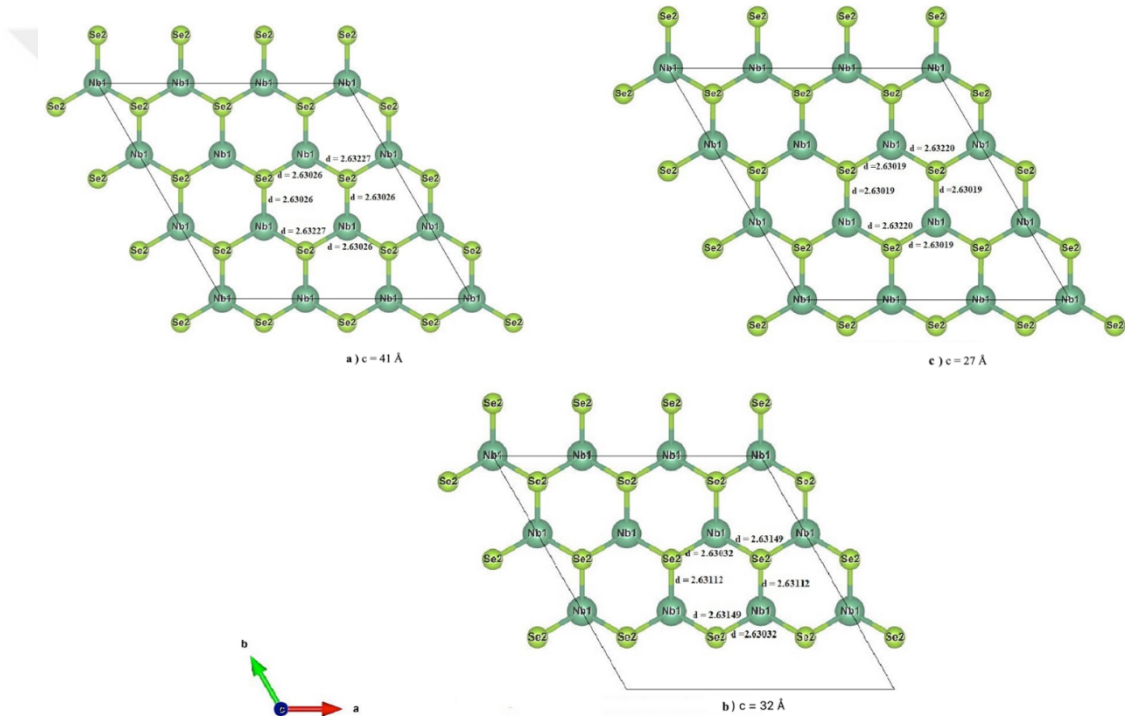
Spin-polarize DFT hesaplamaları nümerikal lokalize orbital baz setleri kullanılarak SIESTA [42, 43] programı ve düzlem dalga baz setleri kullanılarak VASP [39-41] yazılımı ile ayrı ayrı yapılmıştır. Hesaplamalar genel gradyent yaklaşımı altında (GGA), revPBE [82], vdW-DRSLL [87, 168] ve BH [169] değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca GGA-DRSLL+U hesaplamaları farklı Hubbard (U) değerleri için yapılmıştır.

SIESTA ile yapılan hesaplamalarda kesme-gerilim enerjisi 1000 Ry, VASP ile yapılan hesaplamalarda kesme gerilim enerjisi 500 eV olarak uygulanmıştır. Hesaplamalarda elektronik sıcaklık 0,01 eV olarak uygulanmıştır.

4.6.2 Yapısal özellikler

Tek tabaka NbSe₂ yapısı, yük yoğunluğu dalgası formuna sahip olmayan bulk 2H-NbSe₂ fazından elde edilmiştir. Tek tabaka NbSe₂'nin uzay grup numarası 187, hekzagonal olup $P\bar{6}m2$ uzay grubuna ve D_{3h-1} nokta simetrisine sahiptir. NbSe₂ farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak optimize edilmiş ve daha sonra uygulanan vakum değerinin yeterli olup olmadığı test edilmiştir. Bu hesaplamalar da 3x3x1 süper hücre kullanılmıştır.

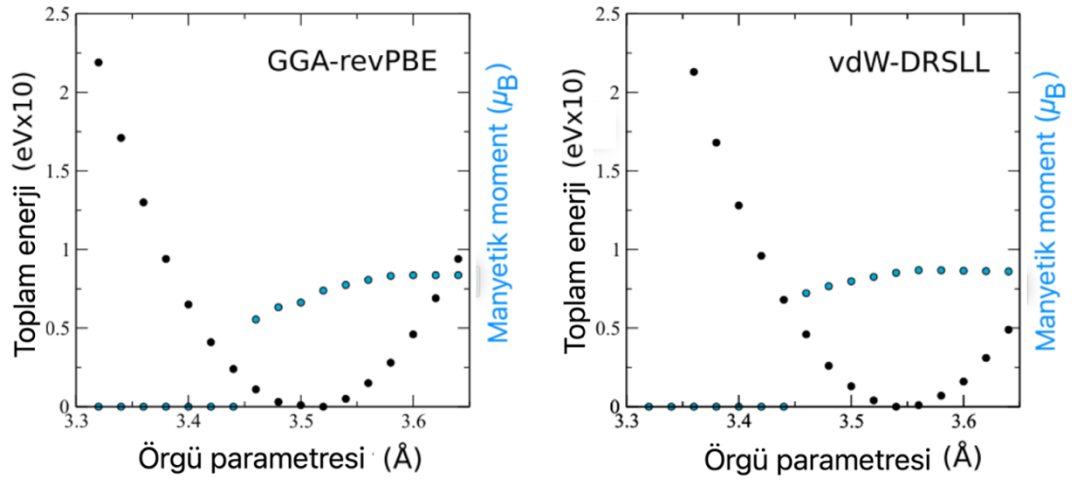
Şekil 4.42'de farklı vakum değerleri için hesaplanan bağ uzunlukları kristal yapısı üzerinde sunulmuştur.



Şekil 4.42. NbSe₂'nin farklı vakum seviyelerinde hesaplanan bağ uzunlukları a) c = 41 Å, b) c = 32 Å c) c = 27 Å.

Z yönünde 27 Å vakum verildiğinde Nb ve Se atomları arasındaki bağ uzunlukları 2,6302 ve 2,6332 Å olmaktadır. 32 Å vakum verildiğinde bu değerler sırasıyla 2,6311, 2,6335 Å ve 41 Å vakum verildiğinde ise 2,6393 Å ve 2,6333 Å olmaktadır. Görüldüğü üzere bağ uzunlukları arasındaki farklar ihmal edilebilecek seviyede düşüktür. Bu durumda başlangıçta verilen 27 Å vakumun yeterli olduğu görülmüştür. Hesaplamalara bu vakum değeri ile devam edilmiştir.

Daha sonra GGA-revPBE ve vdW-DRSLL değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak yapı optimize edilmiştir. GGA-PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli ise manyetik momente sebep olmadığı için dikkate alınmamıştır. VASP yazılımı kullanılarak elde edilen sonuçlar şekil 4.43’de sunulmuştur.



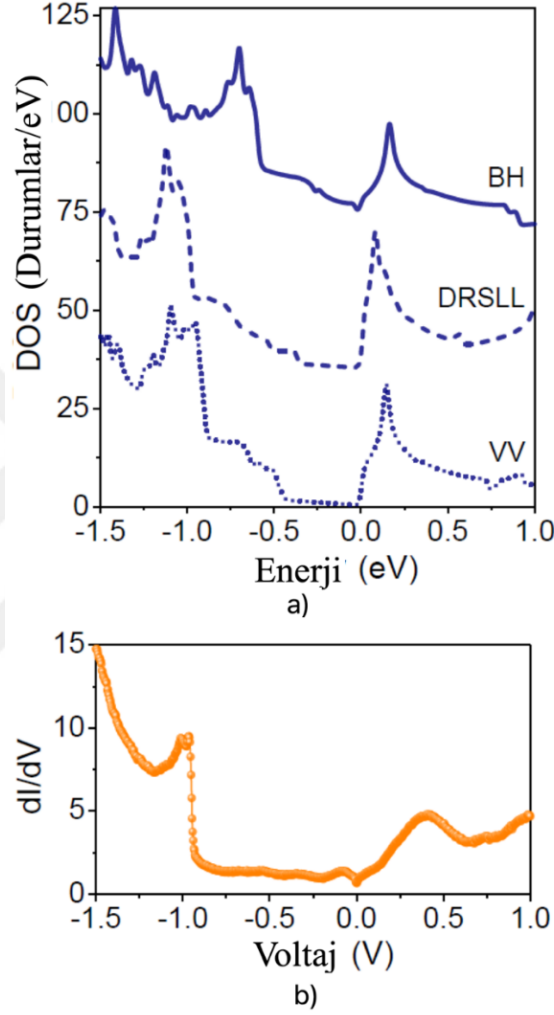
şekil 4.43. Toplam enerji ve birim hücre başına toplam manyetik momentin örgü parametresi ile kıyaslanması.

Siyah daireler toplam enerjiyi, mavi daireler de manyetik momenti temsil etmektedir. Toplam enerji eksenine dikkate alınırken en düşük enerjili sahip duruma ait enerji sıfır kabul edilmiştir. Diğer sonuçlar bu sıfır noktası ile oluşan fark referans alınarak elde edilmiştir. Sonuçlar GGA-revPBE ve vdW-DRSLL değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen manyetik moment değerleri açısından bir fark yaratmadığını göstermiştir. şekil 4.43 dikkatli incelendiğinde tek tabaka NbSe₂’de örgü parametreleri arasında kısmen fark vardır. GGA-revPBE için örgü parametresi 3,50 Å olarak bulunmuştur. Ancak vdW-DRSLL fonksiyoneli için bu değer 3,55 Å olarak hesaplanmıştır. SIESTA programı ile BH değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan örgü parametresi ise 3,44 Å ile 3,4425 Å olan deneysel değere [170] en yakın sonuçtur.

Manyetik momentler açısından ise elde edilen en yüksek manyetik moment 1,09 μ_B ile Nb atomu için hesaplanmıştır. Se atomu için elde edilen manyetik moment değeri 0,05 μ_B’dir.

4.6.3 Manyetik özellikler

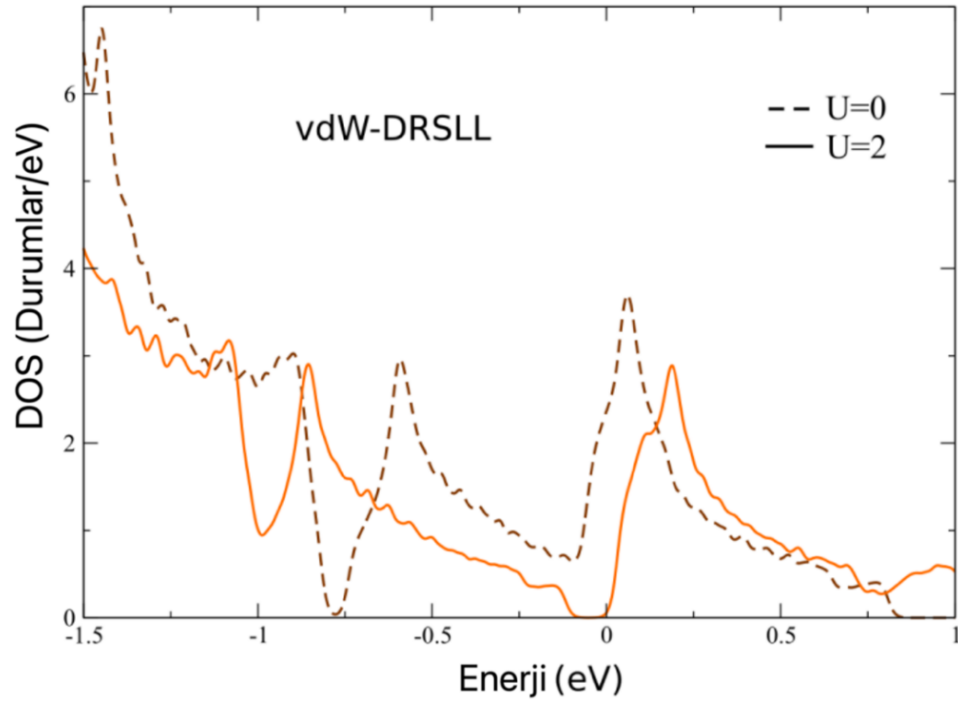
2D NbSe₂ bileşiğinin durum yoğunluğu (DOS) farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak SIESTA ve VASP yazılımları ile hesaplanmıştır. SIESTA yazılımı kullanılarak yapılan teorik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ve deneysel çalışmalara ait sonuçlar [171] Şekil 4.44'te sunulmuştur.



Şekil 4.44. NbSe₂ için durum yoğunluğu (DOS) ve akım-voltaj değişimi. a) SIESTA kod ile 3 farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonuna ait hesaplama sonuçları b) Deneysel çalışmalara [171] ait dI/dV eğrisi sonuçları ($f = 833$ Hz, $I_t = 830$ pA, $V_{r.m.s.} = 4$ mV, $T = 4,2$ K).

Şekil 4.44 incelendiğinde farklı değiş-tokuş fonksiyonelleri kullanılmasına rağmen elde edilen sonuçlar tarama tünelleme mikroskopu (STS) kullanılarak elde edilen spektrum ile uyumludur. SIESTA yazılımı ile yapılan hesaplamalar deneysel sonuçlar ile uyumlu olmasına rağmen VASP ile yapılan hesaplamalar da deneysel sonuçlarla doğrudan bir uyum gerçekleşmemiştir. Ancak Hubbard U parametresi kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 4.45'te ise VASP yazılımı ile Hubbard U parametresi kullanılarak yapılan hesaplama sonucu gösterilmiştir.



Şekil 4.45. Hubbard U parametresine bağlı olarak 2D NbSe₂ için DOS.

Şekil 4.45'te farklı U değerleri için tek tabaka NbSe₂'ye ait durum yoğunluğu elde edilmiştir. Farklı U değerleri arasında elde edilen DOS eğrileri arasında önemli bir derecede fark bulunmamaktadır. Bu DOS grafiği Şekil 4.44'te deneysel çalışmadan tarama tünelleme mikroskopu (STS) kullanılarak elde edilen spektrum ile uyumludur. Bu yapılan hesaplamaların doğruluğu açısından önemli bir sonuçtur.

4.7 Cu₂Te

Bakır tellür (Cu₂Te) geçiş metali dikalgojenit ailesinin bir üyesidir. Barındırdığı bakır kusurlarından dolayı p tipi bir yarı iletken bileşiktir [68, 173]. 2D Cu₂Te birçok kez başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve termoelektrik özellikleri araştırılmıştır [172-176]. 2D Cu₂Te yüksek elektriksel iletkenlik [176] ve foto iletkenlik gibi farklı özelliklere [177] sahiptir.

Cu₂Te bileşiği üzerine ilk çalışmalar bulk eşleniği üzerine yapılmış ve bu çalışmalarda termoelektrik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir [178, 179]. Termoelektrik özellikler incelenirken dikkate alınan en önemli parametre ZT değeridir. Termoelektrik özellikler açısından Cu₂Te bileşiği için birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen halen güncel bir araştırma alanı olmaya devam etmektedir. Yapılan bu çalışmalarda ZT değeri 0,4'ten 1,1'e kadar değişen değerlerde hesaplanmıştır [180-182]. Zhao ve arkadaşları [183] eğer Cu₂Te bileşiğindeki Cu kusurları yeterince baskılanabilirse Cu₂Te bileşiğinin mükemmel bir termoelektrik malzeme olabileceğini belirtmişlerdir. Ballıkaya ve arkadaşları [184] bulk Cu₂Te için deneysel olarak ZT değerini 900 K sıcaklıkta 0,29 olarak bulmuşlardır. Görüldüğü üzere Cu₂Te bileşiği üzerine yapılan çalışmalarda çok farklı değerlerde ZT değeri hesaplanmıştır. Bu durum esas olarak Cu₂Te bileşiğinin farklı fazları olmasından kaynaklanmaktadır.

Hasdeo ve arkadaşları [185] 2D bileşiklerin iyi bir termoelektrik performans sağlanması için bant aralıklarının 0,15 eV ile 0,45 eV arasında olması gerektiğini önermişlerdir. Cu₂Te bileşiği farklı bant aralığı değerlerine sahiptir. Bu bant aralığı değerleri şu ana kadar yapılan çalışmalarda 0,078 eV ile 0,91 eV arasında değişmektedir [172, 174, 186]. Termoelektrik performans üzerinde etkili bir diğer parametre ise düşük termal iletkenlik değeridir. Bulk eşleniklerine göre 2D bileşiklerde yaşanan boyut azalmasının fonon saçılmalarını arttırarak düşük örgü termal iletkenliğe ve dolayısıyla yüksek ZT değerine neden olacağı belirtilmiştir [187]. Hali hazırda bu durum Cu₂Te bileşiği için gözlemlenmiştir. Bulk Cu₂Te için yapılan çalışmalarda örgü termal iletkenlik değeri 3 – 5 W/m.K arasında hesaplanırken, 2D için yapılan çalışmalarda örgü termal iletkenlik değeri 1 W/m.K [172] olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç boyut azalmasının fonon saçılmalarını arttırarak örgü termal iletkenlik değerinin düşmesine sebep olduğunu doğrular niteliktedir. Ayrıca boyut azalması ile meydana gelen kuantum sınırlaması etkisi ZT değerinin belirlenmesinde rol oynar [188, 189].

Bu tez çalışmasında yakın zamanda 2D Cu₂Te'um sentezlenen yeni bir fazının [174] elektronik, mekaniksel, dinamiksel ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Bulk Cu₂Te üzerine daha önce yapılan termoelektrik çalışmalar ile karşılaştırılarak boyut azaltılmasının örgü termal iletkenliğe ve ZT değeri üzerine etkisi incelenmiştir.

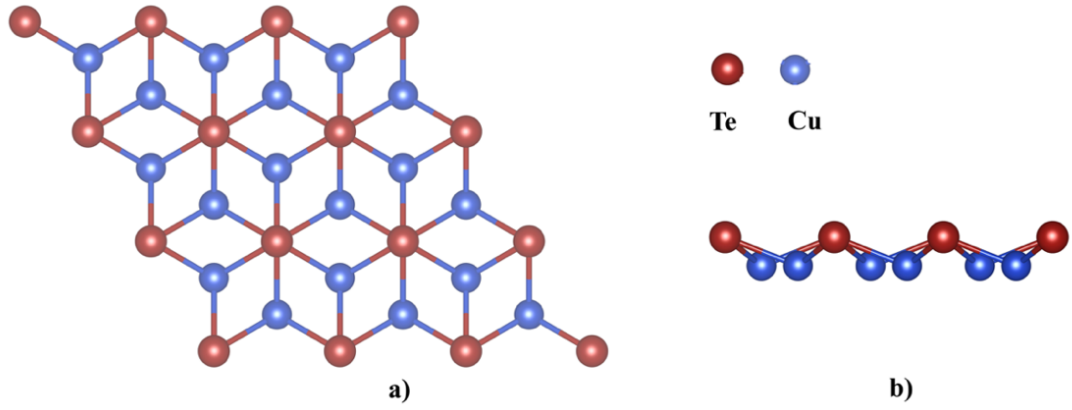
4.7.1 Hesaplama detayları

Hesaplamalar, VASP [39-41] yazılımı ile gerçekleştirilmiş ve yapılan tüm hesaplamalarda GGA yaklaşımı altında PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli [81] kullanılmıştır. Hesaplamalarda kesme gerilim enerjisi 450 eV alınmıştır. Monkhorst–Pack planında k noktası örnekleme $25 \times 25 \times 1$ olarak belirlenmiştir. İzole tabakalar arası etkileşimi önlemek için z yönünde 25 Å civarında vakum uygulanmıştır. Elektronik bant yapısının daha iyi anlaşılması için elektronik bant yapısı hibrid [Heyd-Scuseria Ernzerhof (HSE06)] [83-85] fonksiyoneli kullanılarak hesaplanmıştır. Fonon spektrum hesaplamaları yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi çerçevesinde VASP ile hesaplanmıştır. Dinamiksel ve termodinamiksel özellikler PHONOPY [56, 64] yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar için $6 \times 6 \times 1$ süper hücre (toplam 108 atom) oluşturulmuş ve k noktası örnekleme $5 \times 5 \times 1$ gamma uygulanmıştır. Kesme gerilim enerjisi 450 eV uygulanmakla birlikte optimizasyon için kuvvetlerin yakınsama oranı 1.10^{-8} eV/Å uygulanmıştır.

Elektronik transport özellikleri Boltzmann transport teorisi çerçevesinde ve saçılma zamanı yaklaşımı altında Medea-VASP [39-41, 55] yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda k noktası örnekleme Monkhorst–Pack planında $35 \times 35 \times 1$ ve kesme gerilim enerjisi 320 eV olarak uygulanmıştır.

4.7.2 Yapısal özellikler

Cu₂Te bileşiğin çok farklı fazları bulunmaktadır. Lin ve arkadaşları [172] farklı sıcaklıklar da hekzagonal $P\bar{3}m1$ kristal yapısından $P6mm$ kristal yapısına faz geçişi olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları [190] da 325 °C sıcaklıkta $P\bar{3}m1$ kristal yapısından $P6mm$ kristal yapısına faz geçişi olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada Cu₂Te bileşiğinin $P6mm$ kristal yapısı incelenmiştir. Şekil 4.46’da 2D Cu₂Te bileşiğinin kristal yapısı verilmiştir.



Şekil 4.46. Cu_2Te 'nin kristal yapısı a) üstten görünüm b) yandan görünüm.

Şekil 4.46'da Cu atomları mavi, Te atomları ise kırmızı olarak gösterilmiştir. Cu_2Te bileşiğinin birim hücresinde 2 Cu ve 1 Te atomu bulunmaktadır. Cu atomları 2b ($1/3, 2/3, 0.9567$) ve ($2/3, 1/3, 0.9567$) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir. Te atomları ise 1a ($0, 0, 0.9390$) Wyckoff pozisyonlarına yerleşmiştir.

Çizelge 4.15. Cu_2Te bileşiği için hesaplanan örgü parametresi (a , Å), kalınlık (h , Å), bağ uzunluğu ($d_{\text{Cu-Te}}$, Å) ve diğer çalışmalar.

Bileşik	a	h	$d_{\text{Cu-Te}}$	Kaynaklar
Cu_2Te	4,39	2,70	2,63	Bu çalışma
	4,397	-	-	Teori [186]
	4,30	-	-	Teori [176]

Bu çalışmada Cu_2Te için örgü parametresi 4,39 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer daha önce yapılan teorik çalışmalar ile uyumludur.

4.7.3 Mekaniksel özellikler

Hesaplanan elastik sabitler, Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m) ve Poisson oranı (ν^{2D}) Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Cu₂Te bileşiği için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m), Young modülü (E^{2D} , N/m), düzlem-içi sertlik (B^{2D} , N/m), shear modülü (G^{2D} , N/m) ve Poisson oranı (ν^{2D}).

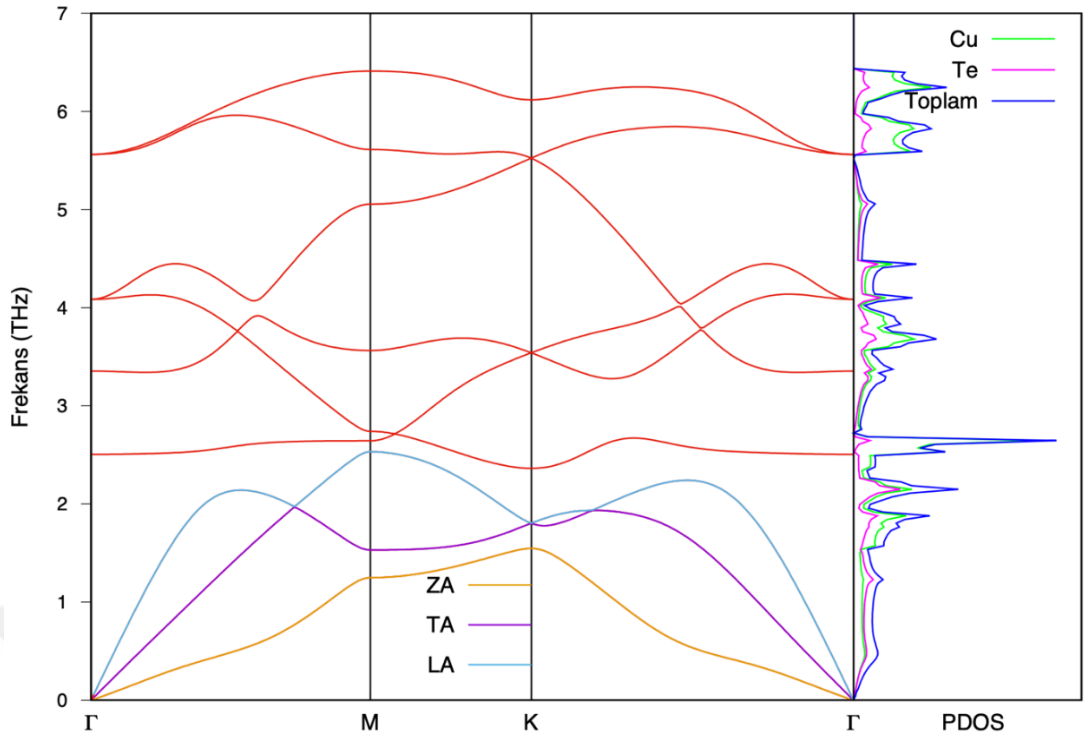
Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{66}	E^{2D}	B^{2D}	G^{2D}	ν^{2D}
Cu ₂ Te	57,40	23,20	17,10	48,02	40,02	17,10	0,40

2D Cu₂Te bileşiği Born kararlılık kriterlerini sağladığı için mekaniksel olarak karardır. Çizelge 4.16'dan görüldüğü üzere Young modülü değeri oldukça düşüktür. Rektangular 2D Cu₂Te için Young modülü değeri 75,14 (N/m) [177] ile bu çalışmada hesaplanan değerden oldukça farklıdır. Bu durum Cu₂Te için farklı fazlarda hesaplama yapılmasından ileri gelmektedir. Young modülü değerinin küçük olması Cu₂Te için bağ kuvvetlerinin zayıf olduğu anlamına gelmektedir.

Mekaniksel özellikler kullanılarak elde edilebilen ve örgü termal iletkenlik değeriyle ilgili olabilecek önemli bir parametre Grüneisen parametresidir (γ). 2D Cu₂Te için Grüneisen parametresi analitik olarak 2,62 olarak hesaplanmıştır. Bu oldukça bir yüksek değerdir. 2D Cu₂Te'de anharmonik etkileşimlerinin hayli etkin olduğunun bir göstergesidir. Bu durum örgü termal iletkenlik değerinin 2D Cu₂Te için düşük bir değer de olmasının da bir işareti olarak görülebilir.

4.7.4 Dinamiksel özellikler

Fonon dispersiyon eğrisi dinamiksel kararlılık ve termal transport özelliklerin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bu kapsamda yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisinden yararlanarak Cu₂Te bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS grafikleri elde edilerek Şekil 4.47'de sunulmuştur.



Şekil 4.47. Cu₂Te bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ve PDOS.

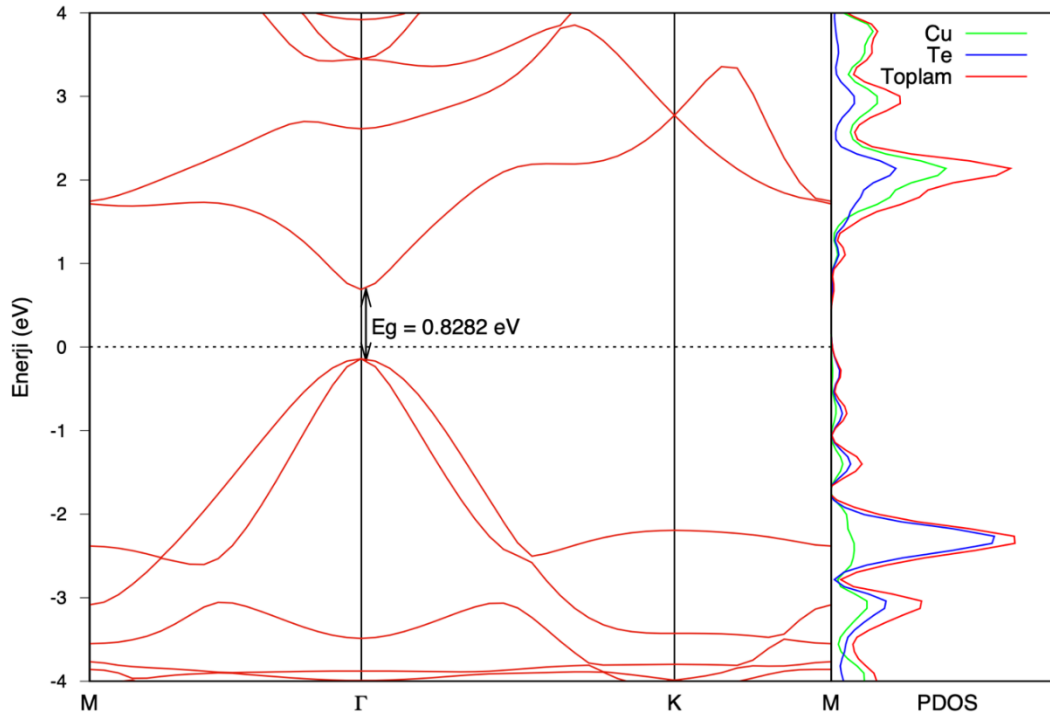
Şekil 4.47’de görüldüğü üzere negatif fonon frekansı bulunmamaktadır. Bu durum Cu₂Te bileşiğinin incelenen fazda dinamiksel olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Birim hücreinde 3 atom olduğu için Cu₂Te bileşiğinin 3 adet akustik ve 6 adet optik olmak üzere toplam 9 adet fonon dalı bulunmaktadır. Şekil 4.47’de ZA, TA ve LA akustik fonon dallarını temsil etmektedir. Fonon dispersiyon eğrisine göre akustik ve optik dallar arasında çok küçük bir aralık bulunmaktadır. Bu yüzden akustik ve optik fonon dalları çarpışmamakta ve dolayısıyla fononlar için ortalama serbest yolun yüksek olabileceği anlamına gelmektedir. Akustik fonon dalları düşük frekans bölgesinde oldukları için ilk olarak uyarılırlar. Örgü termal iletkenliğe optik dallardan daha çok katkıda bulunabilirler. Bu çalışmada hesaplanan maksimum akustik fonon frekansı 2,53 THz’dir. Cu₂Te için maksimum optik fonon frekansı M noktasında 6,41 THz olarak hesaplanmıştır. Diğer bir TDMCs olan MoS₂ için bu değer 7,5 THz’dir [191] ve Cu tabanlı kalgojenit olan Cu₂S [192] için maksimum optik frekans değeri 11 THz civarındadır. Görüldüğü üzere Cu₂Te’nin fonon frekans değerleri oldukça düşüktür. Bu durum aynı zamanda fonon grup hızlarının düşük olabileceği anlamına gelmektedir.

Akustik ve optik fonon dallarının χ akışmaması her ne kadar örgü termal iletkenlik değeriinin yüksek çıkması için bir gösterge olarak değerlendirilse de fonon frekanslarının, dolayısıyla fonon grup hızlarının oldukça düşük olması Cu_2Te 'nin örgü termal iletkenliğinin düşük olabileceğinin bir işaretidir. PDOS grafiğı incelendiğın Te atomları ağır olduğı için düşük frekans bölgesinde baskındır. Ancak yüksek frekans bölgesinde ise hafif olan Cu atomları baskındır.

Dinamiksel özellikler açısından diğeri önemli bir parametre Debye sıcaklığıdır (Θ). 2D Cu_2Te için Debye sıcaklığı eşitlik 2.50 kullanılarak 121 K hesaplanmıştır. Bu değeri oda sıcaklığı değerinden düşüktür. Cu_2Te bileşiğinin bulk eşleniğı için Debye sıcaklığı 204 K olarak ölçülmüştür [193]. 2D yapısı ile arasında olan bu fark uygulanan vakum nedeniyle tabakalar arası bağ etkileşimlerinin azalması ile açıklanabilir.

4.7.5 Elektronik ve transport özellikler

2D Cu_2Te bileşiğinin elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu, yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanmıştır. Şekil 4.48'de elektronik bant yapısı ve PDOS verilmiştir.



Şekil 4.48. Cu_2Te için elektronik bant yapısı ve PDOS.

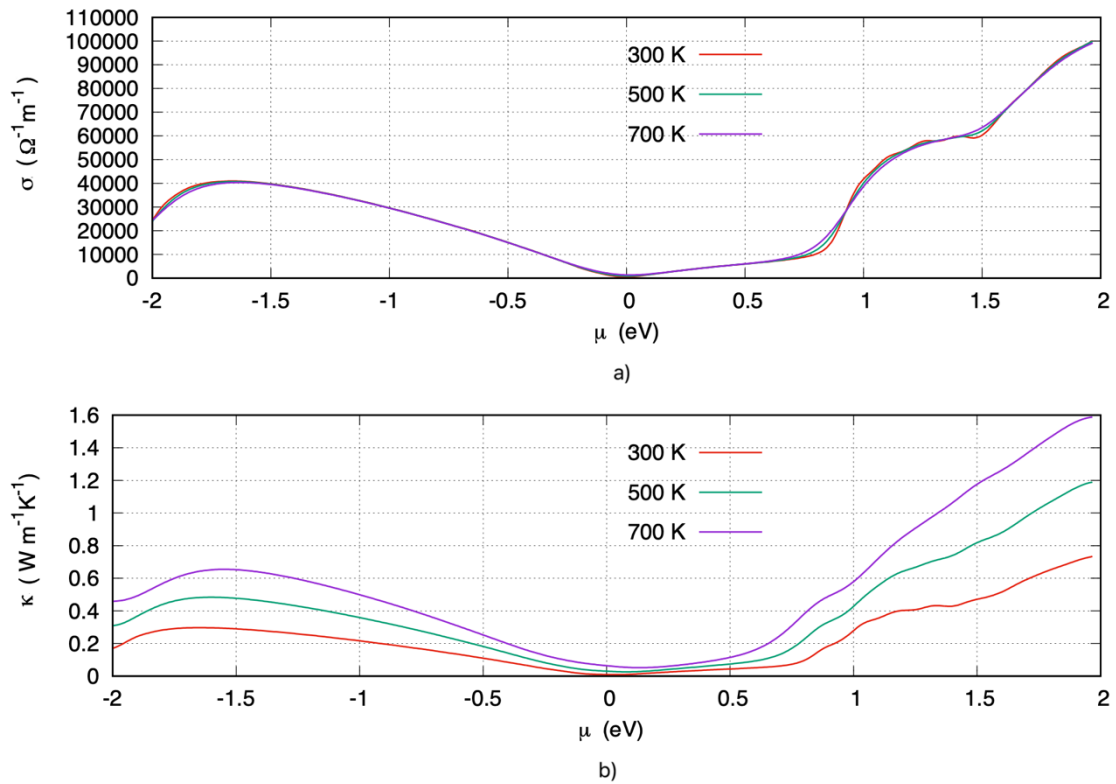
Elektronik bant yapısının daha iyi anlaşılabilmesi ve bant gap aralığının daha doğru hesaplanabilmesi için hesaplamalar HSE06 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonuçları Cu_2Te 'nin doğrudan bir bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Hesaplanan yasak enerji değeri ise 0,8282 eV'tur. Ma ve arkadaşları [186] aynı simetriye sahip 2D Cu_2Te için bant gap aralığını 0,078 eV hesaplamışlardır. Görüldüğü üzere bu çalışmadan elde edilen bant gap aralığından oldukça farklıdır. Ma ve arkadaşları [186] hesaplamalarında PBE değiş-tokuş ve korelasyon hesaplamaları kullanmışlardır. Ancak bu çalışmada hibrid HSE06 değiş-dokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılmıştır. Bu durum oluşan bu farkı açıklamaktadır. Te atomu ağır bir atom olduğu için spin-yörünge etkileşiminin Cu_2Te açısından dikkate alınması gerektiği düşünülebilir.

Gao ve arkadaşları [177] tarafından yapılan çalışmada spin-yörünge etkileşmesinin Cu_2Te bileşiğinin elektronik bant yapısını neredeyse hiç etkilemediği anlaşılmıştır. Bu sebepten dolayı bu çalışmada spin-yörünge etkileşmesi dikkate alınmamıştır.

Şekil 4.48'de iletim bandı minimum noktasının ve valans bandı maksimum noktasının gamma (Γ) noktasına yerleştiği görülmektedir. Bu durum 2D bileşiklerde ortaya çıkan birçok ilgi çekici (başta topolojik yalıtkan özellikler olmak üzere) birçok özelliğin önemli bir göstergesi olabilmektedir. PDOS incelendiğinde, iletim bandında Cu atomlarının baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca düşük valans bantlarında Te atomları baskındır. İletkenlik bandında Cu baskın olmasına rağmen Te atomları da önemli ölçüde katkı vermektedir. Ancak iletim bandında 1-2 eV enerjileri arasında Cu ve Te atomları arasında güçlü bir hibridizasyon bulunmaktadır. Bu durum eğer bileşik Fermi seviyesinde yapılacak aşağı veya yukarı yönde bir değişiklik ile katkılanırsa, yüksek transport katsayılarının ortaya çıkacağını önemli bir işarettir. Fermi seviyesine yakın bant ile $\Gamma \rightarrow \text{M}$ ve $\Gamma \rightarrow \text{K}$ yüksek simetri noktaları arasında düşük enerjilerde elektronik bant yapısının düz bir davranışı görülmemektedir. Bu durum elektronik etkin kütle (m^*) ve etkin taşıyıcı kütlesi değerlerinin düşük değerde olabileceği anlamına gelmektedir. Etkin kütle tensörü, 3. derece polinomal eğri uydurma yöntemi kullanılarak doğrudan elektronik bant yapısında ki elektron durumlarından elde edilmiştir. Bu çalışmada etkin kütle $\Gamma \rightarrow \text{K}$ simetri noktaları arasında deşikler için $-2,388m_e$ ve elektronlar için ise $0,631m_e$ olarak hesaplanmıştır.

Kimyasal potansiyel (μ) bileşiğe uygulanan katkı oranını ifade etmektedir. p-tipi katkılama için Fermi seviyesi (E_f) aşağıya çekilmeli yani kimyasal potansiyel negatif değerlere sahip olmalıdır. Diğer bir katkılama tipi olan n-tipi katkılama da ise E_f yukarı yönde hareket ettirilmeli ve kimyasal potansiyel pozitif değerler almalıdır. 2D Cu_2Te bileşiğinin termoelektrik performansının daha iyi anlaşılabilmesi için önemli elektronik transport katsayıları olan elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı, elektronik termal iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu farklı sıcaklıklarda kimyasal potansiyelin fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında saçılma zamanı değeri 1 femtosaniye (10^{-15} saniye) olarak alınmıştır. Elektronik transport hesaplamalar için 300 K, 500 K ve 700 K sıcaklıkları referans alınmıştır.

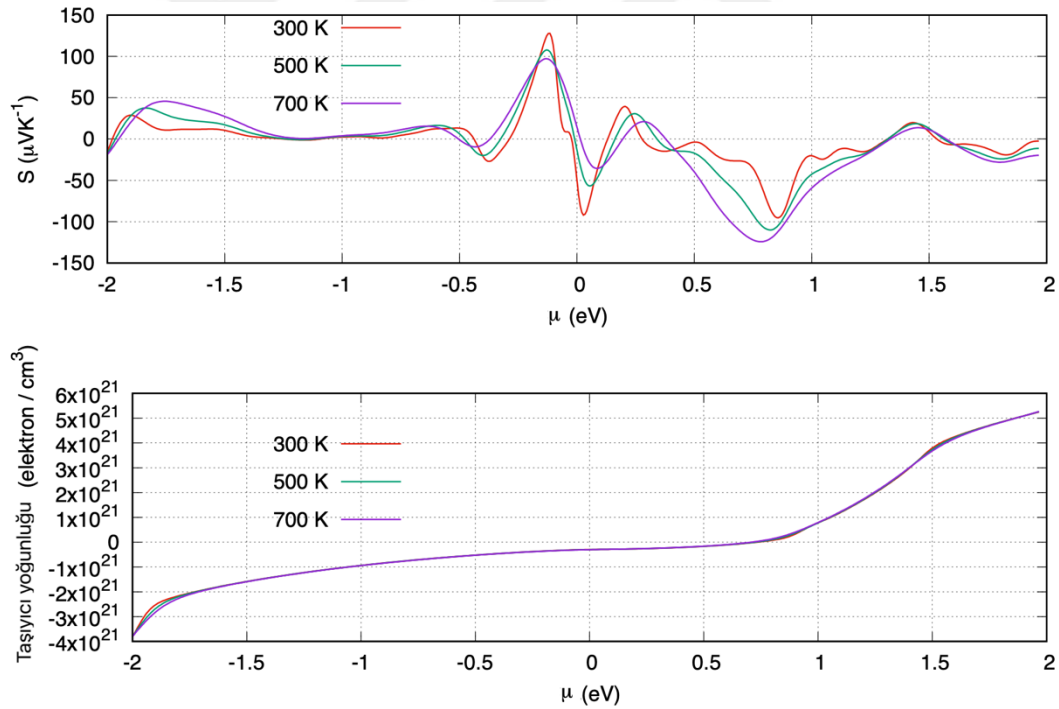
Şekil 4.49’da 2D Cu_2Te için hesaplanan elektriksel iletkenlik ve elektronik termal iletkenlik grafikleri sunulmuştur.



Şekil 4.49. Cu_2Te bileşiği için farklı sıcaklıklarda elde edilen transport katsayıları. a) Elektriksel iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Elektronik termal iletkenliğin kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.

Şekil 4.49’da görüldüğü üzere n-tipi katkılama bölgesinde elektriksel iletkenlik değeri p-tipi katkılama bölgesinden oldukça yüksektir. Ayrıca p-tipi bölgesinde elektriksel

iletkenlik beklendiği üzere sahip olduğu yasak bant aralığı nedeniyle sıcaklığa karşı duyarsızdır. Ancak n-tipi bölgesinde sıcaklığın çok az da olsa elektriksel iletkenliği etkilediği görülmektedir. Elektriksel iletkenlik değeri 700 K sıcaklığında maksimum $0,991 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elektronik termal iletkenlik incelendiğinde ise 300 K oda sıcaklığına Fermi seviyesindeki elektronik termal iletkenlik değeri gözlemlenemeyecek kadar düşük değerdedir. Bunun sebebi Debye sıcaklığının 121 K ile oda sıcaklığının çok altında olması ile açıklanabilir. Ancak sıcaklık 700 K'ne ulaştığında elektronik termal iletkenlik değerinin özellikle n-tipi katkı bölgesinde önemli ölçüde yükseldiği görülmektedir. Bu durum Wiedemann-Franz yasasının öngörülleri ile uyuşmaktadır. Elektriksel iletkenlik ile elektronik termal iletkenlik arasındaki oranın sabit kalması için her 2 parametrede hem n-tipi katkı bölgesinde hem p-tipi katkı bölgesinde benzer davranış sergilemiştir. 2D Cu_2Te için ayrıca Seebeck katsayısı ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.49'da sunulmuştur.



Şekil 4.50. a) Cu_2Te bileşiği için Seebeck katsayısının kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi b) Cu_2Te bileşiği için taşıyıcı yoğunluğunun kimyasal potansiyel (μ) ile değişimi.

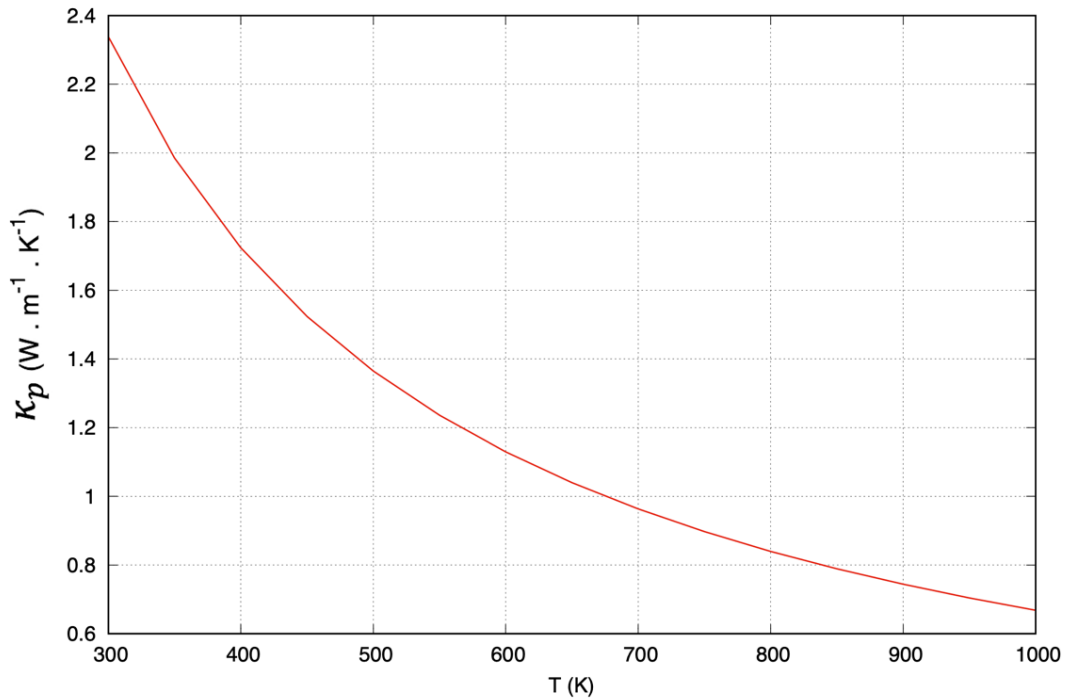
Şekil 4.50 incelendiği zaman 300 K sıcaklıkta p-tipi katkı bölgesinde Seebeck katsayısı yüksek olmasına rağmen 700 K sıcaklığında n-tipi katkı bölgesinde Seebeck katsayısının kısmen daha yüksek olduğu görülmektedir.

Seebeck katsayısının ($|S|$) maksimum değeri n-tipi bölgede 700 K sıcaklığında $124,2 \mu\text{VK}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ancak p-tipi bölgede 300 K sıcaklığında $127,7 \mu\text{VK}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Seebeck katsayısı PDOS ile yakından ilgilidir. Çünkü Fermi seviyesinin hemen altında ve üstünde bulunan elektron yoğunlukları Seebeck katsayısını önemli ölçüde etkilemektedir.

Taşıyıcı yoğunluğu Seebeck katsayısı ile ters orantılıdır. Şekil 4.50’de görüldüğü üzere n-tipi katkı bölgesinde taşıyıcı yoğunluğu daha yüksektir ve sıcaklık değişiminin taşıyıcı yoğunluğuna etkisi ihmal edilebilecek düzeydedir.

4.7.6 Termal transport özellikler

2D Cu_2Te için örgü termal iletkenliği (κ_p), Modifiye Debye-Callaway modeline dayanarak AICON yazılımı ile hesaplanmıştır. Örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişim grafiği Şekil 4.51’de sunulmuştur.



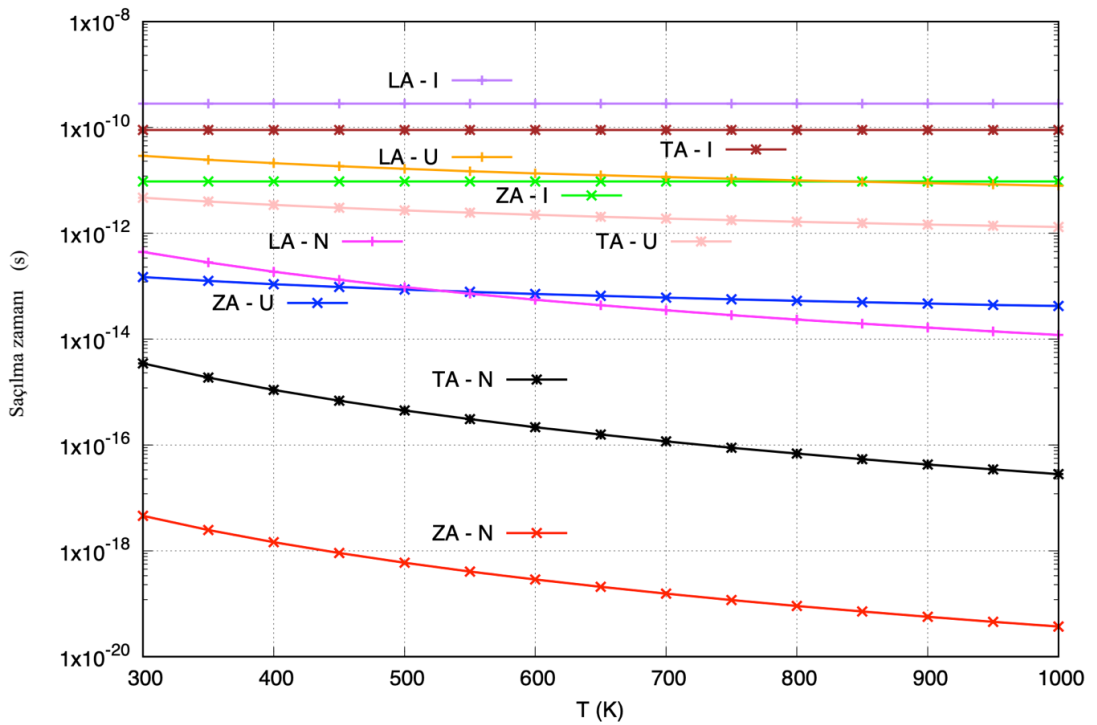
Şekil 4.51. Cu_2Te bileşiği için örgü termal iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Örgü termal iletkenlik değeri 300 K sıcaklık için $2,33 \text{ W/m.K}$ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte 1000 K sıcaklıkta ise $0,67 \text{ W/m.K}$ değerine düşmektedir.

Daha önce bulk eşlenikleri üzerlerine yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında örgü termal iletkenlik değeri 5 W/m.K [192] ile 6,1 W/m.K [194] değerlerinde ölçülmüştür.

Boyut azalması ile beklendiği üzere 2D Cu₂Te nin örgü termal iletkenlik değeri düşmüştür. Boyut azalmasının örgü termal iletkenliği nasıl etkilediği anlamak için fonon saçılma zamanları hesaplanmıştır. Saçılma zamanları fononlar için sıcaklık artışı ile birlikte ortalama serbest yolun nasıl değiştiğini anlamak için gerekli bir parametredir. Ayrıca bu sonuçlar Cu₂Te bileşiğinde fonon-fonon çarpışmalarında hangi süreçlerin etkin olduğunu göstermektedir.

Akustik modlar için hesaplanan sıcaklığa bağlı saçılma zamanı değişimi Şekil 4.52’de sunulmuştur.

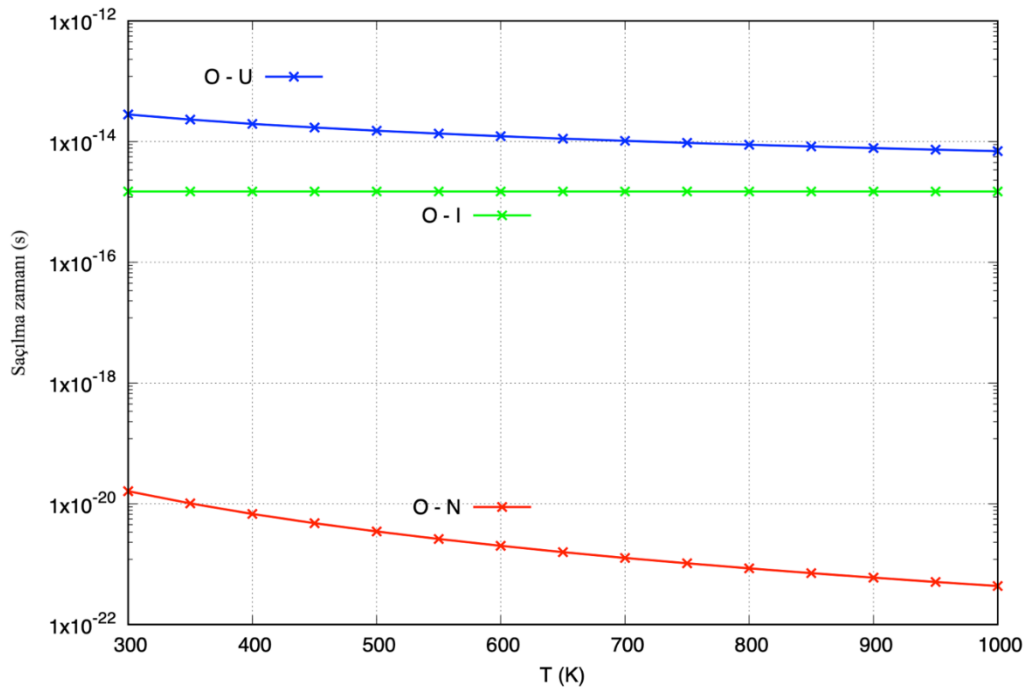


Şekil 4.52. Cu₂Te bileşiği için akustik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.52’de, N uzantısı ilgili akustik moda ait normal sürece ait saçılma zamanını, I izotop kusurundan kaynaklanan saçılma zamanını ve U Umklapp saçılmalarında kaynaklanan saçılma zamanı değerlerini belirtmektedir.

En uzun saçılma zamanı LA-I yani LA dalının izotop kusurundan kaynaklanan saçılma zamanıdır. Umklapp ve normal süreçlerden kaynaklanan saçılma zamanlarına göre daha uzun olduğu görülmektedir. Benzer şekilde TA ve ZA dallarında da izotop kusurunun saçılma zamanının uzun ve normal sürecin saçılma zamanının ise en kısa olduğu görülmektedir.

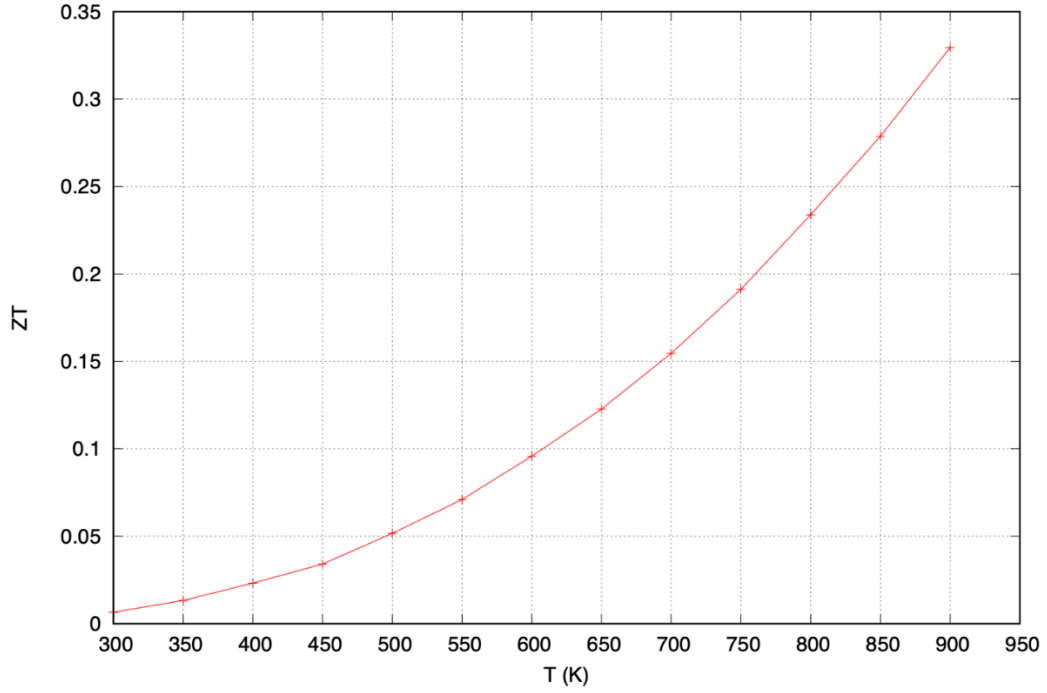
Optik modlar için hesaplanan sıcaklığa bağlı saçılma zamanı değişimleri ise Şekil 4.53'te sunulmuştur.



Şekil 4.53. Cu_2Te bileşiği için optik fonon dallarının saçılma zamanının sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.53 incelendiğinde optik modlar içerisinde Umklapp sürecine ait saçılma zamanının en yüksek olduğu görülmektedir. Bu akustik modlardan farklı bir sonuçtur. En kısa saçılma zamanına sahip süreç Normal sürece aittir. 2D Cu_2Te bileşiğinde optik modlar içerisinde nispeten İzotop kusuru saçılma zamanının daha kısa olmasından dolayı Umklapp sürecine göre örgü termal iletkenliği daha fazla baskıladığı söylenebilir.

2D Cu_2Te bileşiği için ZT değerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.54'te sunulmuştur.



Şekil 4.54. Cu_2Te bileşiği için ZT değerinin sıcaklıkla değişimi.

ZT değerinin hesaplanmasında saçılma zamanı değeri 1 femtosaniye olarak alınmıştır. Ayrıca elektronik termal iletkenlik değeri, örgü termal iletkenlik değerine oranla çok daha küçük bir değere sahip olduğu için dikkate alınmamıştır. 2D Cu_2Te için ZT değeri bu çalışmada 300 K sıcaklığında 0,007, 650 K’de 0,12 ve son olarak 900 K sıcaklıkta ise 0,33 olarak hesaplanmıştır. 2D $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ üzerine yapılan deneysel çalışmada ise ZT değeri 650 K sıcaklıkta 0,04 [173] olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar kristal yapıları aynı olsa da barındırdıkları Cu oranlarının farklı olmasının bu farka neden olduğu düşünülebilir. Bulk eşleniği olan Cu_2Te içinse ZT değeri 0,03 olarak hesaplanmıştır [192]. Başka bir faza ait bulk Cu_2Te için elde edilen ZT değeri ise 1,1’dir [181]. Görüldüğü üzere kristal yapısının 2D Cu_2Te bileşiğinin ZT değeri üzerinde önemli derecede etkisi bulunmaktadır. Hesaplanan ZT değeri düşük olduğu için 2D Cu_2Te bileşiğinin yüksek termoelektrik performans sergileyen bir malzeme olduğu düşünülmemektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında PbI_2 , Mo_2ScC_2 , $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ ($\text{T}=\text{O}, \text{F}$), $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$, Mo_2C , MoS_2 , NbSe_2 ve Cu_2Te bileşiklerinin fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi (NEGF) ve Boltzmann transport teorisi çerçevesinde incelenmiştir.

PbI_2 bileşiğinin, mekaniksel, dinamiksel ve termodinamiksel özellikleri GGA yaklaşımı altında PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda bileşiğin mekaniksel ve dinamiksel olarak kararlı olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan elastik sabitlerin ve mekaniksel özelliklerin diğer 2D malzemelere oranla çok daha küçük olduğu ve sonuç olarak PbI_2 bileşiğinin son derece esnek bir malzeme olduğu anlaşılmıştır. Ses hızları, Debye sıcaklığı, Grüneisen parametresi ve örgü termal iletkenliği hesaplanarak yorumlanmıştır. Sahip olduğu ultra düşük örgü termal iletkenliğin nedeni Slack teorisine uygun olarak başarılı bir şekilde açıklanmıştır. Sonuçlar PbI_2 bileşiğinde akustik fonon modlarının örgü termal iletkenliğe önemli katkısının olduğunu göstermiştir. Ayrıca fonon-fonon etkileşimlerinin yanı sıra yüksek atomik kütlenin de PbI_2 bileşiğinde örgü termal iletkenliğin düşük çıkmasında etkin rol oynadığı görülmüştür.

Mo_2ScC_2 bileşiğinin yapısal, mekaniksel elektronik, dinamiksel özellikleri GGA yaklaşımı altında PBE değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak incelenmiştir. Transport özellikleri ise Boltzmann transport teorisi çerçevesinde MedeA-VASP yazılımı ile araştırılmıştır. Bileşiğin mekaniksel ve dinamiksel olarak kararlı olduğu ve ayrıca yapılan elektronik bant yapısı hesaplamaları sonucunda metalik özellik sergilediği görülmüştür. Mo_2ScC_2 bileşiği için Poisson oranı oldukça düşük hesaplanmıştır. Bu durumun C atomlarının oluşturduğu karbon bağlarından dolayı olabileceği değerlendirilmiştir. Mo_2ScC_2 için yapılan daha ileri hesaplamalarda Grüneisen parametresi, Debye sıcaklıkları ve fonon grup hızları elde edilerek incelenmiştir. Mo_2ScC_2 bileşiğinde örgü termal iletkenliğe en çok katkının LA akustik fonon dalından geldiği belirlenmiştir. Diğer bir 2D malzeme olan grafende termal iletkenliğe en büyük katkının ZA dalından geldiği bilinmektedir. Bu durumda oluşan bu farklılığın nedenin anlaşılabilmesi için bileşiklerin sahip olduğu simetri gruplarının anharmonik etkileşimler üzerindeki etkilerinin incelenmesi önerilebilir. Grüneisen

parametresi 1,08 olarak hesaplanmıştır. Bu değer göreceli olarak düşük olduğu için örgü termal iletkenlik değerinin yüksek olabileceği sonucuna varılmıştır.

Boltzmann transport teorisine dayanan hesaplamalar sonucunda n-tipi katkılama bölgesinde maksimum elektriksel iletkenliğe ulaşmıştır. Ancak daha belirli bir katkı değerinden sonra elektron-elektron etkileşimin elektriksel iletkenliği baskıladığı ve düşmesine sebep olduğu anlaşılmıştır. Elektronik transport hesaplamalarında elde edilen sonuçların Wiedemann-Franz yasası ile uyumlu olduğu görülmüştür. Seebeck katsayısı ise kimyasal potansiyelin negatif olduğu bölgede maksimum değerine ulaşmıştır.

Mo_2ScC_2 'nin yüzeyi O, OH ve F atomları ile sırasıyla sonlandırılarak yapısal olarak en kararlı olduğu yerleşim pozisyonları test edilmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ile $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ nin literatürle uyumlu olarak CB pozisyonunda en kararlı olduğu ancak $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın ise AB pozisyonunda enerji açısından daha kararlı olduğu belirlenmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiğinde en kararlı durumun farklı bir yerleşim pozisyonunda meydana gelmesi hidrojen bağlarının bileşik üzerinde etkin rol oynadığını göstermektedir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$, $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin yapısal, mekaniksel elektronik ve dinamiksel özellikleri ilk defa incelenerek literatüre kazandırılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda bileşiklerinin tamamının mekaniksel ve dinamiksel olarak kararlı olduğu ve metalik karakterde olduğu anlaşılmıştır. Elektronik bant yapısı hesaplamaları $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşikleri için hem PBE hem de HSE06 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ içinse elektronik bant yapısı hesaplamaları sahip olduğu zayıf hidrojen bağlarından dolayı DFT-D3 değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli ile yapılmıştır. Yüzey sonlandırma işleminin bileşiklerin Fermi seviyesini önemli ölçüde değiştirdiği ve dolayısıyla elektronik yapı üzerinde etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan dinamiksel hesaplamalar sonucunda $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin grup hızlarında yüksek oranda anizotropi görülmüştür. Nispeten yüksek Grüneisen parametresine sahip olduğu ve dolayısıyla düşük termal iletkenliğe sahip olabileceği anlaşılmıştır. Yüzey sonlandırması ile saf Mo_2ScC_2 'ye göre $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ ve $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiklerinin Debye sıcaklıklarında ve Grüneisen parametreleri değerlerinde artış meydana gelmiştir. Mekaniksel hesaplama sonuçları $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin özellikle ultra yüksek

Young modülüne sahip olduğu görülmüştür. Bundan dolayı ultra hassas sensörler için önemli bir aday olabileceği değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu kapsamda daha ileri teorik ve deneysel çalışmaların ultra sensör uygulamaları için yapılması önerilmektedir.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{F}_2$ bileşiğinin ise yüksek Poisson oranından dolayı çok küçük stres altında bile elastik dezenformasyona uğrayabileceği belirlenmiştir.

$\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiğinin ise 0,72 ile aşırı yüksek bir Poisson oranına ve negatif Grüneisen parametresine sahip olduğunu ortaya konulmuştur. Negatif Grüneisen parametresinden dolayı $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ 'ın negatif termal genleşme katsayılı özel bir bileşik olduğu tespit edilmiştir. $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{OH}$ bileşiği için ayrıca örgü termal iletkenlik değeri hesaplanmış ve görece düşük bir örgü termal iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür.

Kusurlu $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ 'nin kuantum transport özellikleri dengede olmayan Green fonksiyonları yöntemi ile TranSIESTA yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Transport hesaplamaları yapılmadan önce bileşiğin yüzeyinde farklı noktalarda ve farklı oranlarda O ve Mo boşluğunun yapıyı nasıl etkilediği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar boşluk kusurunun bileşiğin hangi bölgesinde olduğunu anlamlı bir fark yaratmadığı göstermiştir. Hesaplanan bağlanma enerjisi sonuçlarından $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinde O boşluğu kusuruna Mo boşluğu kusuruna oranla daha fazla yatkın olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca O boşluğu kusurunun bir manyetik moment oluşturmadığı ancak Mo boşluğu kusurunun bileşiğin bir manyetik momente sahip olmasına neden olduğu görülmüştür. Kuantum transport hesaplamalarda hem O hem Mo boşluğu kusurunun bileşiğin sahip olduğu yüksek metalik karakteri önemli ölçüde etkilemeyerek iletkenlik üzerinde bir ciddi bir kayba sebep olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bileşiğe voltaj uygulanmış ve bu durumun yol açtığı etkiler incelenmiştir. Yapılan incelemede O boşluk kusuru elde edilen akım değeri, Mo boşluk kusurundan elde edilen akım değerinden daha yüksektir. Mo atomlarının $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{O}_2$ bileşiğinin transport özelliklerini daha fazla etkilediği görülmüştür.

Mo_2C bileşiğinin yapısal, mekaniksel, dinamiksel özellikleri GGA yaklaşımı altında PBE değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılarak VASP programı ile elektronik özellikleri de SIESTA programı ile incelenmiştir. Ayrıca Co ve Cu atomu ile katkılamanın Mo_2C bileşiğinin kuantum transport özelliklerini nasıl etkilediği TranSIESTA yazılımı ile

araştırılmıştır. Yapılan mekaniksel hesaplamalarda negatif Poisson oranına sahip olduğu görülmüştür. Doğada az rastlanılan auxetic özellik sergileyen bir malzemedir. Bu çalışmada Mo_2C için hesaplanan Poisson oranı şu ana kadar bu bileşik için hesaplanan en düşük Poisson oranı değeridir. Mo_2C bileşiğinin dinamiksel olarak kararlı olduğu da anlaşılmıştır.

Mo_2C bileşiğinin elektronik ve transport özellikleri incelenmiş ve beklendiği üzere yüksek metalik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Mo_2C bileşiği Co ve Cu atomları ile katkılanmış ve bu durumun elektronik transport özellikleri olumsuz olarak etkilediği belirlenmiştir. Her 2 atomla katkılama sonucunda da transmisyon fonksiyonunda önemli ölçüde düşüşler meydana gelmiştir. Mo_2C bileşiğinin, Co atomu ile katkılıandığı zaman manyetik özellik kazanmaktadır. Co ile katkıda transmisyon fonksiyonunda spin aşağı ve spin yukarı durumlarında önemli ayrışmalar olabileceğini göstermiştir. Mo_2C bileşiğinde Co katkı oranı daha da arttırılırsa spin-filter teknolojik uygulamaları için bir araştırma alanı olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

1T- MoS_2 ve 2H- MoS_2 için yapılan hesaplamalarda ilk olarak faz geçiş mekanizması ve elektronik bant yapıları incelenmiştir. Tüm hesaplamalar SIESTA programı kullanılarak farklı değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda Li atomları ve elektron ilavesinin faz geçişi ile elektronik bant yapısı üzerine etkileri hesaplanmıştır. Sonuçlar Li atomları ile elektron ilavesinin faz geçiş mekanizması ve elektronik bant yapısı üzerinde aynı etkileri oluşturmadığı görülmüştür. Hesaplamalara Li atomları ilavesiyle devam edilmiş ve yük transfer mekanizmasının incelenmesi amacıyla çekirdek uyarımlı sülfür atomu elde edilmiştir. Her bir faz için çekirdek uyarımlı sülfür atomu içeren ve içermeyen yapılan için kısmi durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, 2H- MoS_2 bileşiğinde hem yüzeye dik $3p_z$, hem de yüzeye paralel $3p_{xy}$ orbitalinde delokalizasyon görülmüş ve izotropik bir yük transferinin olabileceği anlaşılmıştır. 1T- Li_xMoS_2 bileşiğinde ise yüzeye paralel $3p_{xy}$ orbitalinde bir delokalizasyon görülmüş ancak yüzeye dik $3p_z$ orbitalinde güçlü bir delokalizasyon gözlenmemiştir. Bu durumda 1T- Li_xMoS_2 bileşiğinde anizotropik bir yük transferi olabileceği öngörülmüştür.

2D NbSe_2 bileşiği üzerine spin-polarize hesaplamalar farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri kullanarak VASP ve SIESTA yazılımları kullanılarak yapılmış ve

bileşiğın manyetik doğası incelenmiştir. Sonuçlar sahip olduğu örgü parametresinden bağımsız olarak 2D NbSe₂'nin manyetik karakterde olduğunu koymuştur. Hesaplamalarda elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uygun olduğu görülmüştür. Bu çalışma yük yoğunluğu dalgası sergilediği bilinen tek tabakalı NbSe₂'de manyetik özelliği de doğruladığı için yük yoğunluğu dalgası ve manyetizma üzerine daha önce yapılan teorik çalışmaların gözden geçirilmesine neden olacaktır.

Literatürde yeni sentezlendiği belirtilen 2D Cu₂Te bileşiğın elektronik, mekaniksel, dinamiksel özellikleri GGA yaklaşıımı altında VASP yazılımı ile araştırılmıştır. Transport özellikleri de Boltzmann transport teorisi çerçevesinde Medea-VASP yazılımı ile ilk defa hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda yapının mekaniksel ve dinamiksel olarak kararlı olduğu anlaşılmıştır.

Elektronik bant yapısı HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanmıştır. HSE06 fonksiyoneli ile yapılan hesaplamada yapının yarı iletken karakterde olduğu gözlenmiş ve yasak enerji aralığın 0,8282 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç deneysel veriden elde edilen sonuçla birebir uyumludur.

Dinamiksel hesaplamalar sonucunda akustik ve optik dallar arasında bir etkileşme olmadığı görülmüş ve bu durumun termal iletkenliği olumlu yönde etkileyecek bir etken olarak değerlendirilmiştir. Boltzmann transport teorisine dayanan hesaplamalarda elektriksel iletkenlik $0,991 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ değeri ile yüksek sayılabilecek bir değerde hesaplanmıştır. 2D Cu₂Te bileşiğında elektriksel iletkenlik ile elektronik termal iletkenlik arasındaki ilişkinin Wiedemann-Franz yasasına uyduğu belirlenmiştir. Seebeck katsayısı değerinin, oda sıcaklığında p-tipi katkı bölgesinde daha yüksek olduğu ancak sıcaklık artışı ile birlikte 700 K'de n-tipi katkı bölgesinde de Seebeck katsayısının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca sıcaklık artışının taşıyıcı yoğunluğu üzerinde anlamlı bir değışim yaratmadığı gözlenmiştir.

2D Cu₂Te bileşiğında boyut azalmasının örgü termal iletkenliğın değerini bulk eşleniklerine göre önemli ölçüde düşürdüğu belirlenmiştir. Ancak benzer durum ZT değeri üzerinde yaşanmamıştır. Bulk eşleniklerine göre 2D Cu₂Te bileşiğında ZT değeri daha düşük hesaplanmıştır. Bu durum boyut azalmasının örgü termal iletkenlik değerini düşürmesine rağmen ZT değeri üzerinde aynı etkiyi yapmadığını ortaya koymuştur. Bu sonuç malzemelerde termoelektrik performansın arttırılabilmesi için

tek başına örgü termal iletkenliğin baskı altına alınmasının yeterli olamayacağını göstermesi açısından önemlidir. Son olarak 2D Cu_2Te 'nin yüksek termoelektrik performans gösteren bir malzeme olmadığı görülmüştür.



KAYNAKLAR

1. Novoselov, K.S., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 306, 666-669.
2. Khan, K., Tareen, A. K., Aslam, M., Wang, R., Zhang, Y., Mahmood, A., Ouyang, Z., Zhang, H. ve Guo, Z. 2020. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications, *J. Mater. Chem. C*, 8, 387-440.
3. Mas-Balleste, R., Gomez-Navarro, C., Gomez-Herrero, J. ve Zamora, F., 2010. 2D materials: to graphene and beyond, *Nanoscale*, 3, 20-30.
4. Fiori, G., Bonaccorso, F., Iannaccone G., Palacios, T., Neumaier, D., Seabaugh, A., Banerjee, S.K. ve Colombo, L., 2014, *Nat. Nanotechnol.*, 9, 768-779.
5. Schulman, D.S., Arnold, A.J. ve Das, S., 2018. Contact engineering for 2D materials and devices, *Chem. Soc.Rev.*, 47, 3037-3058.
6. Huang, C., Zhou, J., Wu, H., Deng, k., Jena, P. ve Kan, E., 2017. Quantum anomalous Hall effect in ferromagnetic transition metal halides, *Phys. Rev. B* 95, 045113-7.
7. Huang, C., Du, Y., Xiang, H., Deng, K. ve Kan, E., 2018. Prediction of Intrinsic Ferromagnetic Ferroelectricity in a transition metal halide monolayer, *Phys. Rev. Lett.* 120, 147601-6.
8. Wu, M., Xiao, Y., Zeng, Y., Zhou, Y., Zeng, X., Zhang, L. ve Liao, W., 2020. Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics, *InfoMat*, 3, 4, 362-396.
9. Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V. ve Kis A., 2017. 2D transition metal dichalcogenides, *Nat. Rev. Mats.* 2, 17033-15.
10. Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y. ve Barsoum, M.W., 2011. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.*, 23, 4248-4253.
11. Anasori, B., Xie, Y., Beidaghi, M., Lu, J., Hosler, B. C., Hultman, L., Kent, P.R.C., Gogotsi, Y. ve Barsoum, M. W., 2015. Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes), *ACS Nano*, 9, 9507-9516.
12. Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L. Gogotsi, Y. ve Barsoum, M. W., 2012. Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano*, 6, 1322-1331.
13. Halim, J., Lukatskaya, M.R., Cook, K. M., Lu, J., Smith, C.R., Naslund, L.-K., May, S.J., Hultman, L., Gogotsi, Y., Eklund, P. ve Barsoum, M. W, 2014. Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films, *Chem. Mater.* 26, 2374-2381.

14. Ghidui, M., Halim, J., Kota, S., Bish, D., Gogotsi, Y. ve Barsoum, M. W., 2016. Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti_3C_2 MXene, *Chem. Mater.*, 28, 3507-3514.
15. Halim, J., 2018. Synthesis and transport properties of 2D transition metal carbides (MXenes), Linköping Studies in Science and Technology, PhD. Dissertation No. 1953, Linköping.
16. Liang, Y., Khazaei, M., Ranjbar, A., Arai, M., Yunoki, S., Kawazoe, Y., Weng, H. ve Fang, Z. 2017. Theoretical prediction of two-dimensional functionalized MXene nitrides as topological insulators, *Phys. Rev. B.*, 96, 195414-9.
17. Guo, Z., Zhou, J., Si, C. ve Sun, Z. 2015. Flexible two-dimensional $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ ($n=1,2$ and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories. *Phys, Chem. Chem. Phys.* 17, 15348-15354.
18. Kurtoglu, M., Naguib, M., Gogotsi, Y. ve Barsoum, M.W. 2012. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides, *MRS Communications*, 2, 133-137.
19. Hantanasirisakul, K. ve Gogotsi, Y., 2018. Electronic and optical properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes), *Adv. Mater.* 30, 1804779-30.
20. Lin, Z., Peng, W., Zhu, Y., Zhao, Y., Jiang, K., Peng, M. ve Tan, Y., 2020. Highly stable 3D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-Based foam architectures toward high-performance terahertz radiation shielding, *Acs Nano*, 14, 2109-2117.
21. Zhang, X. İ, Zhang, Z., ve Zhou, Z., 2018. MXene-based materials for electrochemical energy storage, *J. Energy. Chem.*, 27, 73-85.
22. Hu, J., Xu, B., Ouyang, C., Yang, S. A. ve Yao, Y., 2014. Investigations on V_2C and V_2CX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{OH}$) Monolayer as a promising Anode Material for Li Ion batteries from first principles calculations, *J. Phys. Chem. C.*, 118, 24274-24281.
23. Dall'Agnese, Y., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y. ve Simon, P., 2015. Two-Dimensional vanadium carbide (MXene) as positive Electrode for sodium-ion capacitors, *J. Phys.Chem. Lett.*, 6, 2305-2309.
24. Lin, Z., Carvalho, B.R., Kahn, E., Lv, R., H. Terrones, H., Pimenta, M.A. ve Terrones, M. 2016. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides, *2D Materials*, 3, 022002-21.
25. Lin, Z., McCreary, A., Briggs N., Subramanian, S., Zhan, K. ve diğerleri, 2016. 2D materials advances: from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications, *2D Materials*, 3, 042001-38.

26. Hong, L. X., Xiang-Ying, S. ve Rui-Zhou, Z., 2019. Effect of vacancies on the structural and electronic properties of Ti_2CO_2 , RSC. Adv., 9, 27646-27651.
27. Kittel, C., 2005. Introduction to the Solid-State Physics, John Wiley, New Jersey.
28. Aydoğan, Ş., 2014. Katı Hal Fiziği, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
29. Ashcroft, N. W. ve Mermin, N. D., 1976. Solid State Physics, Harcourt College Publisher, USA.
30. Köksal, F. ve Köseoğlu, R., 2015. Katı Hal Fiziği, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
31. Dikici, M., 2013. Katı Hal Fiziği, Seçkin Yayıncılık, Ankara.
32. Page, Y. L. ve Saxe, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations, Phys.Rev. B, 63, 17, 174103-14.
33. Thomas, S., Ajith, K. M., Lee, S. U., Valsakumar ve M. C., 2018. Assessment of the mechanical properties of monolayer graphene using the energy strain-fluctuation methods, RSC. Adv., 8, 27283-27292.
34. Wei, X., Fragneaud, B., Marianetti, C. A. ve Kysar, J.W., 2009. Nonlinear elastic behaviour of graphene: Ab initio calculations to continuum description, Phys. Rev.B 80, 205407-8.
35. Mohuat, F., Coudert, F.-X., 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, Phys. Rev. B, 90, 224104-4.
36. Zha, X.-H., Luo, K., Li, Q., Huang, Q., He, J., Wen, X. ve Du, S., 2015. Role of the surface effect on the structural, electronic, and mechanical properties of the carbide MXenes, EPL, 111, 26007-6.
37. Andrew, R.C., Mapasha, R.E., Ukpong, A.M. ve Chetty, N., 2012. Mechanical properties of graphene and boronitrene, Phys. Rev. B 85, 125428-9.
38. Politano, A. ve Chiarello, G., 2015. Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: A comparative study, Nano Res., 8, 6, 1847-1856.
39. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set, Comp. Mat.Sci., 6, 15-50.
40. Kresse, G. ve Furthmüller, J., 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B, 54, 11169-11186.

41. Kresse, G. ve Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775.
42. Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D, Garcia A., Junquera J. ve Sanchez-Portal Daniel., 2002. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 2745-2779.
43. Ordejon, P., Artacho, E. ve Soler, J. M., 1996. Self-consistent order-N density functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B*. 53, 10441-10444.
44. Sanchez-Portal, D., Ordejon, P., Artacho, E. ve Soler, J. M., 1997. Density-Functional Method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quant. Chem.*, 65, 453-461.
45. Drude, P., 1900. Zur Elektronentheorie der Metalle, *Ann. Phys.* 306, 3, 566-613.
46. Drude, P., 1900. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte, *Annalen der Physik*, 308.11, 369-402.
47. Maxwell, J.C., 1867. IV. On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157, 49-88.
48. Kogan, M.N., 1969. *The equations of the Kinetic Theory of Gases, Rarefied Gas Dynamics*. MA: Springer, Boston.
49. Singh, N., 2017. *Electronic Transport Theories: From Weakly to Strongly Correlated Materials*, CRC Press.
50. Wilson, A. H., 1932. The theory of metals, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 836, 594-606.
51. Sommerfeld, A. ve Bethe, H., 1933. *Elektronentheorie der Metalle, Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*, Springer Berlin, Heidelberg, 333-622.
52. Nag, B. R., 1980. *Electron Transport on Compound Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, 11, Springer-Verlag berlin Heidelberg, New York.
53. Mahan, G. D., 2011. *Condensed Matter in a Nutshell*, Princeton University Press, UK.
54. Datta S., 2000. Nanoscale device modeling: the Green's function method, *Superlattice.Microst*, 28, 253-278.
55. Madsen, G. H. K. ve Singh, D. J., 2006. BoltzTrap. A code for calcuting band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.*, 175, 67-71.
56. Togo, A. ve Tanaka, I., 2015. First principles phonon calculations in materials science, *Scr. Mater.* 108, 1-5.

57. Ramirez-Montes, L., Lopez-Perez, W., Gonzalez-Hernandez R. ve Pinilla C., 2019. Large thermoelectric figure of merit in hexagonal phase of 2D selenium and tellurium, *J. Quant. Chem.* 120, 26267-10.
58. Cahill, D. G., Watson, S. K. ve Pohl, R. O., 1992. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phs. Rev. B* 46, 6131-6140.
59. Slack, G.A., 1973. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J. Phys. Chem. Solid.*, 34, 321-335.
60. Callaway, J., 1959. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures, *Phys. Rev.* 113, 4, 1046-1051.
61. Morelli, D., Heremans, J. ve Slack, G., 2002. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III-V semiconductors, *Phys. Rev.B*, 66, 195304-9.
62. Fan, T., Oganov ve A. R., 2020. AICON: A program for calculating thermal conductivity quickly and accurately, *Comput. Phys. Commun.*, 251, 107074-7.
63. Fan, T., Oganov ve A. R., 2021. AICON2: A program for calculating transport properties quickly and accurately, *Comput. Phys. Commun.*, 266, 108027-13.
64. Togo A., Oba F. ve Tanaka I., 2008. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures, *Phys. Rev. B*, 78, 134106-9.
65. Seebeck, T. J., 1822. Magnetische Polarisation der metalle und erze durch temperature-differenz, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265–373.
66. Seebeck, T. J., 1826. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz, *Annalen der Physik*, 82, 3, 253– 286.
67. Snyder, G. J. ve Snyder, A. H., 2017. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties. *Energy Environ. Sci.*, 10, 2280-2283.
68. Chen, Z.-G., Han, G., Yang, L., Cheng L. ve Zou, J., 2012. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 22, 6, 535 –549.
69. Dresselhaus, M. S., Chen, G., Tang, M. Y., Yang, R., Lee, H., Wang, D., Ren, Z., Fleurial, J.-P. ve Gogna, P., 2007. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* 19, 8, 1043–1053.
70. Bux, S. K., Fleurial, J.-P. ve Kaner, R. B., 2010. Nanostructured materials for thermoelectric applications, *Chem. Comm.*, 46, 8311–8324.

71. Szczech, J. R., Higgins, J. M. ve Jin, S., 2011. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials, *J. Mater. Chem.*, 21, 4037–4055.
72. Hohenberg P. ve Kohn W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, 1965. *Physical Review*, 136, 3B, 864-871.
73. Kohn W. ve Sham L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, 4A, 1133-1138.
74. Born, M. ve Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 84, 457-460.
75. Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23, 542-550.
76. Fermi, E., 1928. A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, *Z. Phys.*, 48, 73-79.
77. Perdew, J. P. ve Schmidt, K., 2001. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conf. Proc.*, 577, 1, 1–20.
78. Perdew, J. P., Ruzsinsky, A., Tao, J., Staroverov, V. N. ve Scuseria, E., 2005. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits, *J. Chem. Phys.*, 123, 6, 062201-9.
79. Parr, R. G. ve Weitao, Y., 1994. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York.
80. Perdew, J.P. ve Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*. 45, 13244-13249.
81. Perdew, J. P. ve Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868.
82. Zhang, Y. ve Yang, W., 1998. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 80, 890-1.
83. Heyd, J. ve Scuseria, G. E., 2003. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, 118, 8207-8215.
84. Paier, J., Marsman, M., Hummer, K. ve Kresse, G., 2006. Screened hybrid density functionals applied to solids, *J. Chem. Phys.*, 124, 154709-13.
95. Krukao, V., Vydrov, A., Izmaylov A. F. ve Scuseria, G. E., 2006. Influence of the Exchange Screening Parameter on the Performance of Screened Hybrid Functionals, *J. Chem. Phys.*, 125, 224106-5.

86. Van der Waals, J. D., 1873. Over de continuïteit van den Gasen Vloeistoestand (On the continuity of the gas and liquid state) PhD Thesis University of Leiden, Leiden, The Netherlands.
87. Dion, M., Rydberg, H., Schröder, E., Langreth, D. C. ve Lundqvist, B. I., 2004. Van der Waals Density Functional for General Geometries, *Phys. Rev. Lett.*, 92, 246401-4.
88. Lesar, R., 2013. Introduction to Computational Material Science: Fundamentals to Applications, Cambridge University Press, UK.
89. Paulsson, M, Zahid, F. ve Datta, S., 2002. Resistance a Molecule, *Nanoscience, Engineering and Techonology Handbook*, CRC Press, USA.
90. Büttiker, M., 1986. Four-terminal phase-coherent conductance, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 1761-1764.
91. Büttiker, M., 1988. Absence of backscattering in the quantum hall effect in multiprobe conductors, *Phys. Rev. B.*, 38, 9375-9389.
92. Liouville, J., 1838. Note sur la Theorie de la variation des constantes arbitraes, *Journ. De Math*, 3, 342-349.
93. Gibbs, J. W., 1884. On the Fundamental Formula of Statistical mechanics with Applications to Astronomy and Thermodynamics, *The Scientific papers*, 33, 57-58.
94. Ziman, J.M., 1972. Electron Transport on Compund Semiconductors, Springer series in Solid-State Sciences, 11, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.
95. Brandbyge, M., Mozos, J.-L. Ordejon, P., Taylor, J. ve Stokbro, K., 2002. Density Functional method for non-equilibrium electron transport, *Phys. Rev. B* 65 165401-17.
96. Papior, N., Lorente, N., Frederiksen, T., García, A. ve Brandbyge, M., 2017. Improvementson non-equilibrium and transport green function techniques: The next generationtransiesta, *Comput. Phys. Comm.*, 212, 8–24.
97. Garcia, A. ve arkadaşları, 2020. SIESTA: Recent developments and applications, *J. Chem. Phys.*, 152, 204108-31.
98. Kresse, G., Furthmüller, J. ve Hafner, J., 1995. Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite. *EPL*, 32, 729-734.
99. Parlinski, K., Li, Z., Q. ve Kawazoe, Y., 1997. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4063-4066.

100. Baroni, S., Gironcoli, S., Dal Corso, A. ve Giannozzi, P., 2001. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562.
101. Xavier, G. ve Chengyol, L., 1997. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensor and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55, 10355-10368.
102. Eriksson F., Fransson, E. ve Erhart P., 2019. The Hiphive Package for the Extraction of High-Order Force Constants by Machine Learning. *Adv. Theory Simul.*, 2, 1800184-11.
103. Momma, K. ve Izumi, F. 2011. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272–1276.
104. Zhong, M., Zhang, S., Huang, L., You, J., Wei, Z., Liu, X. ve Li, J., 2017. Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their band-gap related properties, *Nanoscale*, 9, 3736-3741.
105. Wangyang, P., Sun, H., Zhu, X., Yang, D. ve Gao, X., 2016. Mechanical exfoliation and Raman spectra ultrathin PbI₂ single crystal, *Mater. Lett.*, 168, 68-71.
106. Zheng, W., Zhang, Z., Lin, R., Xu, K., He, J. ve Huang, F., 2016. High-crystalline 2D layered PbI₂ with ultrasmooth surface: liquid-phase synthesis and application of high-speed photon detection, *Adv. Electron. Mater.*, 2, 1600291-8.
107. Ran, R., Cheng, C., Zeng, Z.-Y., Chen, X.-R. ve Chen, Q., F., 2019. Mechanical and thermal transport properties of monolayer PbI₂ via first-principles investigations, *Phil. Mag.*, 99, 1277-1296.
108. Zhou, M., Duan, W., Chen, Y. ve Du, A., 2015. Single layer lead iodide: computational exploration of structural, electronic and optical properties, strain induced band modulation and the role of spin-orbital-coupling, *Nanoscale*, 7, 15168-15174.
109. Yağmurcukardeş, M., Peeters, F. M. ve Şahin, H., 2018. Electronic and vibrational properties of PbI₂: from bulk to monolayer, *Phys. Rev. B.*, 98, 085431-11.
110. Peng, B., Mei, H., Zhang, H., Shao, H., Xu, K., Jin, Q., Soukoulis, C. M. ve Zhu, H., 2019. High thermoelectric efficiency in monolayer PbI₂ from 300 K to 900 K, *Inorg. Chem. Front.*, 6, 920-928.
111. Monkhorst, H.J. ve Pack, J.D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 13, 5188-5192.

112. Hoat, D. M., Vu, T. V., Obeid, M. M. ve Jappor, H. R. 2019. Assessing optoelectronic properties of PbI₂ monolayer under uniaxial strain from first principles calculations, *Superlattice. Microst.*, 130, 354-360.
113. Naseri, M., Hoat, D. M., Salehi, K. ve Amirian, S., 2020. Theoretical prediction of 2D XI₂ (X = Si, Ge, Sn, Pb) monolayers by density functional theory, *J. Mol., Graph. Model.*, 95, 107501-5.
114. Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Ni, G., Zhang, R. ve Zhu, H., Phonon transport properties of two-dimensional group-IV materials from ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, 94, 254420-12.
115. Peng, B., Zhang, H., Shao, H., Xu, Y., Zhang, X. ve Zhu, H., 2016. Low lattice thermal conductivity of statene, *Sci. Rep.*, 6, 20225-10.
116. Meshkian R., Tao Q., Dahlqvist M., Lu J., Hultman L. ve Rosen J., 2017. Theroretical stability amd material synthesis of a chemically ordered Max phase, Mo₂ScAlC₂, and Two-Dimensinal derivate Mo₂ScC₂ MXene. *Acta Mater.*, 125, 476-480.
117. Berdiyrov, G.R., 2015. Effect of surface functionalization on the electronic transport properties of Ti₃C₂ MXene. *EPL*, 111, 67002-5.
118. Gao, G., Ding, G., Li, J., Yao, K., Wu, M. ve Qian, M., 2016. Monolayer MXenes: promising half-metals and spin gapless semiconductors. *Nanoscale*, 2016, 8, 8986-8994.
119. Sarıkurt, S., Çakır, D., Keçeli, M. ve Sevik, C., 2018. Influence of surface functionalization on thermal transport and thermoelectric properties of MXene monolayers, *Nanoscale*, 10, 8859-8868.
120. Wang, H., Jing, Z., Liu, H., Feng, X., Meng, G., Wu, K., Cheng, Y. ve Xiao, B., 2020. A high-throughput assessment of the adsoption capacity and Li-on diffusion Dynamics in Mo-based ordered double-transition-metal MXenes as anode materials for fast charging LIBs, *Nanoscale*, 12, 24510-24526.
121. Caffrey, N. M., 2020. Prediction of Optimal Synthesis Conditions for the Formation of Ordered Double-Transition-Metal MXenes (o-MXenes). *J. Phys. Chem. C*, 124, 34, 18797-18804.
122. Zhang, C., Wei, N., Gao, E. ve Sun, Q., 2020. Poisson's ratio of two-dimensional hexagonal crystals: A mechanics model study, *Extreme Mechanics Letters*, 38, 100748-5.
123. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. ve Krieg, H., 2010. Aconsistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion corrected (DFT-D) for the 94 elements H-pu, *J. Chem. Phys.*, 132, 154104-19.

124. Hujo, W. ve Grimme, S., 2011. Comparison of the performance dispersion-corrected density functional theory for weak hydrogen bonds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 13492-13950.
125. Y. ve Liang, E., 2020. Structure and Negative Thermal Expansion in $\text{Zr}_{0.3}\text{Sc}_{1.7}\text{Mo}_{2.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_{12}$ *Inorg. Chem.*, 59, 4090-4095.
126. Kim, H., Anasori, B., Gogotsi, Y., ve Alshareef, H.N. 2017. Thermoelectric properties of two-Dimensional molybdenum-based MXenes. *Chem. Mater.*, 29, 6472-6479.
127. Jing, Z., Wang, H., Feng, X., Xiao, B., Ding, Y., Wu, K. ve Cheng, Y., 2019. Superior thermoelectric performance of ordered double transition metal MXenes: $\text{Cr}_2\text{TiC}_2\text{T}_2$ (T=OH or F). *J. Phys. Chem. Lett.*, 10, 5721-5728.
128. Wang, H., Han, H., Yin, G., Wang, C. -Y., Hou, Y.-Y., Tang, J., Dai, J.-X., Ren, C. L., Zhang, W. ve Huai, P., 2017. First-Principles Study of Vacancies in Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 , *Materials*, 10, 103-11.
129. Han, H., Wickramatre, D., Huang, Q., Dai, J. X., Li, T. W., Wang, H., Zhang, W. ve Huai, P., 2016. A first-principles study on the defective properties of MAX phase Cr_2AlC : the magnetic ordering and strong correlation effect, *RSC Adv.*, 6, 84262-84268.
130. Bandyopadhyaya, A., Ghoshb, D. ve Patia, S. K., 2018. Effects of Point Defects on the Magnetoelectronic Structures of MXenes from First Principles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 4012-4019.
131. Sang, X., Xie, Y., Lin, M. V., Alhabeb, M. Van Aken, K. L., Gogotsi, Y., Kent, P.R.C., Xiao, K. ve 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.
132. Zhang, J., Zhao, Y., Guo, X., Chen, C., Dong, C. L., Liu, R. S., Han, C. P., Li, Y., Gogotsi, Y. ve Wang, G., 2018. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction, *Nat. Catal.* 1, 985–992.
133. Zhao D., Chen Z., Yang W., Liu S., Zhang X., Cheong W.-C., Zheng L., Ren F., Ying G., Cao X., Wang D., Peng Q., Wnag G. ve Chen C., 2019. MXene (Ti_3C_2) Vacancy Confined Single-Atom Catalyst for Efficient Functionalization of CO_2 , *J. Am. Chem. Soc.*, 9, 4086-4093.
134. Meshkian R., Dahlvqvist M., Lu J., Wickman B., Halim J., Thörnberg, J., Tao, Q., Li, S., Intikhab, S., Snyder, J., Barsoum, M. W., Yildizhan, M., Palisaitis, J., Hultman, L, Persson, P. O.A, ve Rosen, 2018. W-Based Atomic Laminates and Their 2D Derivative $\text{W}_{1.33}\text{C}$ MXene with Vacancy Ordering, *Adv. Mater.*, 30, 1706409-8.

135. Halim, J., Palisaitis, J., Lu, J., Thörnberg, J., Moon, E. J., Precner, M., Eklund, P., Persson, P. O. A., Barsoum, M. W. ve Rosen, J., 2018. Synthesis of Two-Dimensional Nb_{1.33}C (MXene) with Randomly Distributed Vacancies by Etching of Quaternary Solid Solution (Nb_{2/3}Sc_{1/3})₂ AlC Max Phase, ACS Appl. Nano Mater., 1, 2455–2460.
136. Junquera, J., Paz, O., Sanchez-Portal, D. ve Artacho, E., 2001. Numerical atomic orbitals for linear scaling calculations, Phys. Rev. B, 64, 235111-9.
137. Padilha, J. E. ve Pontes, R. B., 2016. Electronic and transport properties of structural defects in monolayer germanene: An ab initio investigation, Solid State Commun., 225, 38-43.
138. Meshkian, R., Naslund, L.-A., Halim, J., Lu, J., Barsoum, M. W. ve Rosen, J. 2015. Synthesis of two-dimensional molybdenum carbide, Mo₂C, from the gallium based atomic laminate Mo₂Ga₂C, Scr. Mater. 108, 147-150.
139. Zhang, J.-J. ve Dong, S., 2017. Superconductivity of monolayer Mo₂C: The key role of functional groups. J. Chem. Phys. 146, 034705-6.
140. Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Estili M. ve Sakka, Y. 2014. Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 7841-7849.
141. Mortazavi B., Shahrokhi B., Makaremi M. ve Rbczuk T., 2017. Anisotropic mechanical and optical response and negative Poisson's ratio in Mo₂C nanomembranes revealed by first principles simulations. Nanotechnology, 28, 115705-10.
142. Zha, X.-H., Yin, J., Zhou, Y., Huang, Q., Luo, K., Lang, J., Francisco, J. S., He, J. ve Du, S., 2016. Intrinsic Structural, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of the Promising Conductor Mo₂C MXene. J. Phys. Chem. C, 120, 28, 15082-15088.
143. Sun, Q., Dai, Y., Ma, Y., Jing, T., Wei, W. ve Huang, B., 2016. Ab initio prediction and characterization of Mo₂C monolayer as an anode for lithium-ion and sodium-ion batteries, J. Phys. Chem. Lett., 7, 937-943.
144. Liu, J., Hodes, G., Yan, J. ve Liu, S., 2021. Metal-doped Mo₂C (metal = Fe, Co, Ni, Cu) as catalysts on TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution in neutral solution, Chinese J. Catal., 42, 205-216.
145. Mehta, V., Tankeshwar, K. ve Saini, H. S., 2018. Ab-initio study of electronic and magnetic properties of Co-doped Mo₂C monolayer. AIP Conf. Proc., 1953, 030109-4.

146. Yorulmaz U., Özden A., Perkgöz N.K., Ay F. ve Sevik C., 2016. Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation Nanotechnology, 27, 335702-10.
147. Wypychand, F. ve Schollhorn, R., 1992. 1T-MoS₂, a New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 9, 1386-1388.
148. Marcel, Py. ve Haering, R.R., 1983. Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds, Can. J. Phys., 61, 1, 76-84.
149. Izyumskaya, N., Demchenko, D. O., Avrutin, V., Özgür, Ü. ve Morkoç, H., 2014. Two-dimensional MoS₂ as a new material for electronic devices, Turk. J. Phys., 38, 478-496.
150. Troullier, N. ve Martins, J.L. 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B, 43, 1993-2006.
151. Kleinman, L. ve Bylander, D. M., 1982. Efficacious Form for Model Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett., 48, 1425-1428.
152. Froyen, S, Troullier, N., Martins, J. L., Balbas, L. C., Soler J. M. ve Garcia, A., 2017. ATOM Program Version 4.2.0.
153. Kam, K. K. ve Parkinson, B. A., 1982. Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VIB transition metal dichalcogenides, J. Phys. Chem., 86, 463 467.
154. Wypych, F., Weber, Th., prins, R., 1998. Scanning Tunneling Microscopic Investigation of 1T-MoS₂. Chem. Mater., 10, 723-727.
155. Chen, X., Chen Z. ve Jun, L., 2013. Critical electronic structures controlling phase transitions induced by lithium-ion intercalation in molybdenum disulphide, Chin. Sci. Bull., 58, 1632-1641.
156. Revolinsky E., Lautenschlager E., P. ve Armitage C. H., 1963. Layer Structure Superconductor, Solid State Commun., 1, 59-61.
157. Revolinsky E., Spiering, G., A. ve Beerntsen, D. J., 1965. Superconductivity in the niobium-selenium system, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1029-1034.
158. Wilson, J. A., Di Salvo, F. ve Mahajan, S., 1974. Charge-Density Waves in Metallic, Layered, Transition-Metal Dichalcogenides, Phys. Rev. Lett., 32, 882-885.
159. Wilson J., Di Salvo, F. ve Mahajan, S., 1975. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides, Adv. Phys., 24, 117-201.

160. Weber, F., Hott, R., Heid, R., Bohnen, K.-P., Rosenkranz, S., Castellan, J.-P., Osborn, R., Said, A. H., Leu, B. M. ve Reznik, D., 2013. Optical phonons and the soft mode in 2H-NbSe₂, Phys. Rev. B, 97, 245111-8.
161. Weber, F., Rosenkranz, S., Castellan, J.-P., Osborn, R., Hott, R., Heid, R., Bohnen, K.-P., Egami, T., Said, A. H. ve Reznik, D., 2011. Extended Phonon Collapse and the Origin of the Charge-Density Wave in 2H-NbSe₂, Phys. Rev. Lett., 107, 107403-5.
162. Johannes, M. D. ve Mazin, I. I., 2008. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals, Phys. Rev. B, 77, 165135-8.
163. Johannes, M. D., Mazin, I. I., ve Howells, C. A., 2006. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe₂, Phys. Rev. B, 73, 205102-8.
164. Zheng, F., Zhou, Z., Liu, X. ve Feng, J., 2018. First-principles study of charge and magnetic ordering in monolayer NbSe₂, Phys. Rev. B, 97, 081101-5.
165. Lebegue, S. ve Eriksson, O., 2009. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory, Phys. Rev. B, 79, 115409-4.
166. Zhou, Y., Wang, Z., Yang, P., Zu, X., Sun, X. ve Gao, F., 2012. Tensile Strain Switched Ferromagnetism in Layered NbS₂ and NbSe₂, ACS Nano, 6, 9727-9736.
167. Xu Y., Liu X. ve Gu W., 2014. Tensile strain induced switched ferromagnetism in layered NbS₂ and NbSe₂ single layers, Nanoscale, 6, 12929-12933.
168. Roman-Perez, G., Soler, J. M., 2009. Efficient implementation of a Van der Waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes Phys. Rev. Lett., 103, 096102-4.
169. Berland, K. ve Hyldgaard, P., 2014. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional, Phys. Rev. B, 89, 035412-8.
170. Meerschaut, A. ve Deudon, C., 2001. Crystal structure studies of the 3R-Nb_{1,09}S₂ and the 2H-NbSe₂ compounds: correlation between nonstoichiometry and stacking type (=polytypism), Mater. Res. Bull., 36, 1721-1727.
171. Divilov, S., Wan, W., Dreeher, P., Bölen, E., Sanchez-Portal, D., Ugeda, M. M. ve Yndurain, F., 2021. Magnetic correlations in single-layer NbSe₂, J. Phys.: Condens. Matter, 33, 295804-7.
172. Lin, C.-C., Lee, W. F., Lu, M. Y., Chen, S.-Y., Hung, M.-H., Chan, T.-C., Tsai, H.- W., Chueh, Y.-L. ve Chen, L.-J., 2012. Low temperature synthesis of copper telluride nanostructures: phase formation, growth, and electrical transport properties, Chen, J. Mater. Chem., 22, 7098–7103.

173. Nethravathi, C., Rajamathi C. R., Rajamathi, M., Maki, R., Mori, T., Golberg, D. ve Bando, Y., 2014. Synthesis and thermoelectric behaviour of copper telluride nanosheets, *J. Mat. Chem. A.*, 2, 985-90.
174. Tong, Y., Bouaziz, M., Zhang, W., Obeid B., Loncle, A., Oughaddou, H., Enriquez, H., Chaouchi, K., Esaulov, V., Chen, Z., Xiong, H., Cheng, Y. ve Bendounan, A., 2020. Evidence of new 2D material: Cu₂Te, *2D Materials* 7, 035010-9.
175. Qian, K., Gao, L., Li, H., Zhang, S., Yan, J. H., Liu, C., Wang, J. O., Qian, T., Ding, H., Zhang, Y. Y., Lin, X, Du, S. X. ve Gao, H.J., 2020. Epitaxial growth and air stability of monolayer Cu₂Te. *Chin. Phys. B*, 29, 018104-4.
176. Zhou, Y., Zheng, B., Ma, X., Wang, S., Zhang, Y., Hu, G., Feng, Y. ve Xiang, B., 2022. Synthesis and Physical Properties of Two-Dimensional Cu₂Te Nanosheets, *Cryst. Growth Des.*, 22, 2974-2979.
177. Gao, L., Zhang, Y.-F. ve Du, S., 2021. Semiconducting M₂X (M=Cu, Ag, Au; X=S, Se, Te) monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities, *Nano Res.*, 8, 2826-2830.
178. Mansour B., El Akkad F. ve Hendeya, T., 1980. Electrical and thermoelectric properties of some copper chalcogenides, *Phys.Status Solidi A*, 62, 495-501.
179. Sridhar, K., ve Chattopadhyay, K., 1998. Synthesis by mechanical alloying and thermoelectric properties of Cu₂Te, *J. Alloys Compd.*, 264, 293-298.
180. Mallick M. ve Vitta S., 2017. Realizing high figure-of-merit in Cu₂Te using a combination of doping, hierarchical structure, and simple processing, *J. Appl. Phys.*, 122, 024903-7.
181. He, Y., Zhang, T., Shi, X., Wei S.-H. ve Chen, L., 2015. High thermoelectric performance in copper telluride, *NPG Asia Materials*, 7, e210-7.
182. Qiu, Y., Ye, J., Liu, Y. ve Yang, X., 2017. Facile rapid synthesis of a nanocrystalline Cu₂Te multi-phase transition material and its thermoelectric performance, *RSC Adv.*, 7, 22558-22566.
183. Zhao K., Liu, K., Yue Z., Wang, Y., Song, Q., Li, J., Guan M., Xu, Q., Qiu P., Zhu, H., Chen L. ve Shi X., 2019. Are Cu₂Te-Based Compounds Excellent Thermoelectric Materials? *Adv. Mater.*, 31, 1903480-8.
184. Ballikaya, S., Chi, H., Salvador, R. J. ve Uher, C., 2013. Thermoelectric properties of Ag-doped Cu₂Se and Cu₂Te, *J. Mater. Chem. A*, 1, 12478-12484.
185. Hasdeo, E. H., Krisna L.P.A., Hanna, M.Y., Gunara, B. E., Hung N. T. ve Nugraha A. R. T., 2019. Optimal band for improved thermoelectric performance of two dimensional dirac materials, *J. App. Phys.* 126, 035109-10.

186. Ma, Y., Kou, L., Dai, Y. ve Heine, T., 2016. Two-dimensional topological insulators in group-11 chalcogenide compounds: M_2Te ($M= Cu, Ag$), Phys. Rev. B., 93, 235451-6.
187. Boukai, A. I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu, J.-K., Goddard III, W.A., Heath J. R., 2008. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials, Nature, 451, 168-171.
188. Hicks, L.D. ve Dresselhaus M. S., 1993. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, Phys. Rev. B: Condens. Matter Phys., 47, 12727-12731.
189. Hicks, L.D, Harman, T.C., Sun, X. ve Dresselhaus, M. S., 1996. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Phys. Rev. B, 53, 10493-10496.
190. Zhang Y., Zhang Z., Liu W., Zheng Y., Wu Y., Su J., Liu N. ve Gao Y., J., 2021. In situ insight into thermally-induced reversible transitions of the crystal structure and photoluminescence properties in an Cu_2Te nanoplate, Mater. Chem. A., 9, 26095-26104.
191. Jin, Z., Liao Q., Fang, H., Liu, Z., Liu, W., Ding, Z., Luo, T. ve Yang, N., 2015. A Revisit to High Thermoelectric Performance of Single-layer MoS_2 , Sci. Rep., 5, 18342-7.
192. Yu, J., Li, T., Nie, G., Zhang, B.-P. ve Sun, Q., 2019. Ultralow lattice thermal conductivity induced high thermoelectric performance in the δ - Cu_2S monolayer, Nanoscale, 11, 10306-10313.
193. Kurosaki K., Goto K., Kosuga A., Muta H., Yamanaka S., 2006. Thermoelectric and thermophysical Characteristics of Cu_2Te - Tl_2Te pseudo binary systems, Mater. Trans., 47, 6, 1432-1435.
194. Qiu, Y., Liu, Y., Ye J., Li, J. ve Lian, L., 2018. Synergistic optimization of carrier transport and thermal conductivity in Sn-doped Cu_2Te , J. Mater. Chem. A, 6, 18928-18937.

EKLER

EK A. AICON (Ab initio Conductivities) Yazılımı ile Örgü Termal İletkenliğin Hesaplanması

AICON, elektronik ve termal transport özellikleri hızlı ve doğru bir şekilde hesaplamaya yardımcı olan ücretsiz bir yazılımdır. AICON yazılımı ile örgü termal iletkenlik değeri modifiye Debye-Callaway modeline göre hızlı bir şekilde hesaplanabilir.

AICON, Python programlama dilinde yazılmıştır ve kendi kişisel bilgisayarınıza indirebilmeniz için Python programının 3.5 veya daha üst versiyonuna sahip olmanız gerekmektedir.

Python Package Index (PyPI) yani pip kullanarak AICON yazılımının indirilmesi oldukça basittir. Programı indirmek ve kurmak için tek yapmanız gereken;

pip install AICON

komutunu kullanmanızdır. Eğer bilgisayarınızda pip kurulu değilse;

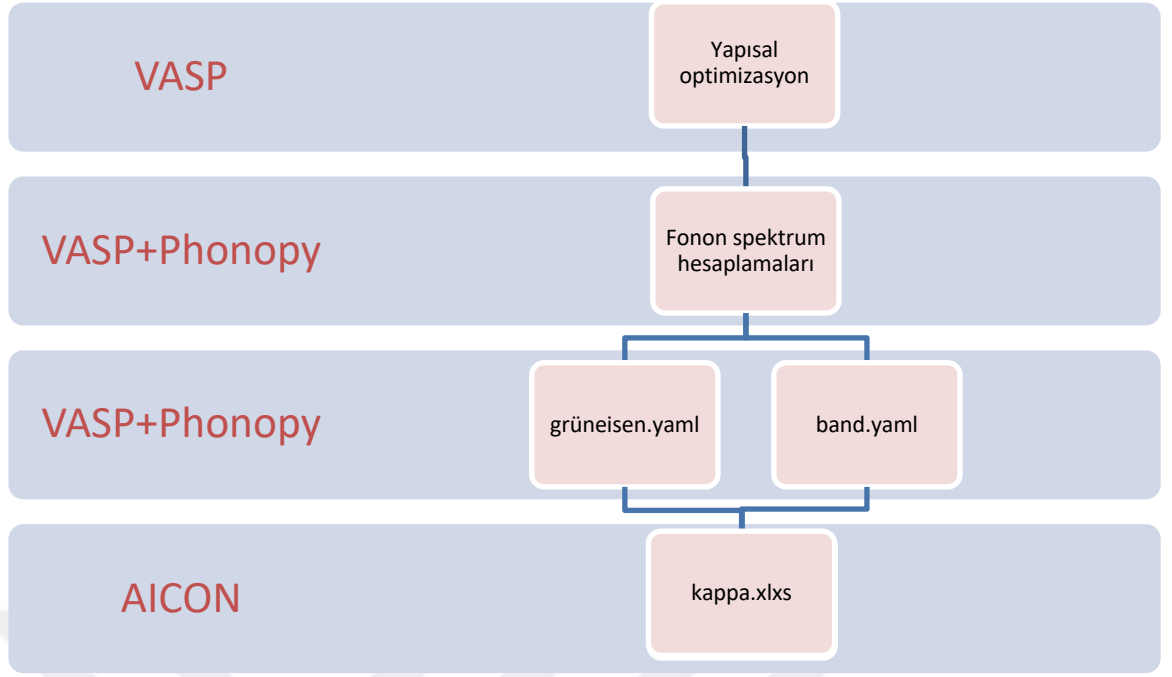
<https://pypi.org/project/pip/>

web adresindeki adımları kendinize uygun şekilde izleyerek pip kurabilirsiniz.

AICON yazılımının kurulumu tamamlandıktan sonra “AICON -h” komutu ile çalıştırabileceğiniz komutları açıklamaları ile görebilirsiniz. AICON yazılımında temel olarak örgü termal iletkenlik veya hesaplamak istediğiniz diğer başka özellikler için öncelikli olarak gerekli olan data dosyalarınızı elde etmek zorundasınız.

AICON ile örgü termal iletkenlik değeri hesaplamak için öncelikli olarak VASP ve PHONOPY yazılımları kullanarak fonon spektrum hesaplamalarını gerçekleştirmeniz ve band.yaml ile gruneisen.yaml dosyalarını elde etmeniz gerekmektedir.

Şekil A.1’de AICON yazılımı ile örgü termal iletkenliği hesaplamanız için gerekli şema sunulmuştur.



Şekil A.1. AICON ile örgü termal iletkenliğin hesaplanması.

Şekil A.1'den anlaşıldığı üzere örgü termal iletkenliği hesaplayabilmeniz için öncelikle VASP ile yapınızı optimize etmelisiniz. Daha sonra fonon spektrum hesaplamalarınızı gerçekleştirerek grüneisen.yaml ve band.yaml dosyalarınızı elde etmeniz gerekmektedir. band.yaml ve grüneisen.yaml dosyaları aynı konumda iken AICON programı ile örgü termal iletkenlik değerini hesaplayabilirsiniz. Öncelikli olarak band.yaml ve devamında grüneisen.yaml dosyalarına kısaca değinelim.

band.yaml

Kuvvet sabitleri (Force constants) dosyasını elde ettiğinizi varsayalım. Bu noktadan sonra band.yaml dosyasını elde etmeniz için öncelikli olarak band.conf dosyasını oluşturmanız gerekmektedir. Burada özel olarak dikkat etmeniz gereken nokta band.conf dosyasında ki yüksek simetri noktalarını mutlaka AICON programı ile elde etmeniz gerektiğidir. Bunun için POSCAR dosyanız (birim hücre için POSCAR) aynı konumda olmalı ve;

AICON --phon --highpath

komutunu çalıştırmalısınız.

Alacağınız çıktı;

“Please set "BAND" parameter of phonopy as this:

```
0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.3333 0.3333 0.5000 0.3333 0.3333
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.5000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000”
```

şeklinde olacaktır. Bu simetri noktalarını band.conf dosyasında yerine koymanız gerekmektedir. Örnek band.conf dosyası şu şekildedir;

```
ATOM_NAME =Cu Te
```

```
DIM = 6 6 1
```

```
FORCE_CONSTANTS = READ
```

```
BAND = 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.3333 0.3333 0.5000
0.3333 0.3333 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.5000 0.5000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
```

```
BAND_POINTS = 100
```

```
MESH = 31 31 31
```

```
GROUP_VELOCITY = .TRUE.
```

```
GV_DELTA_Q = 0.01
```

Daha sonra;

```
phonopy -d -dim="6 6 1" -c POSCAR-unitcell
```

komutu ile **band.yaml** dosyasını elde edebilirsiniz.

gruneisen.yaml

Gerekli olan diğer dosya gruneisen.yaml için hesaplamaların nasıl yapıldığını bildiğinizi varsayıyoruz. Şu aşamada denge hacmi için hesaplamaları yapıp orig dosyasını, küçük hacim yine hesaplamaları tamamlayıp minus dosyasını ve son olarakta büyük hacim içinde hesaplamaları tamamlayıp plus dosyasını elde ettiğinizi varsayıyoruz. Bu hesaplamalar ile ilgili;

<http://atztoigo.github.io/phonopy/gruneisen.html#phonopy-gruneisen>

web adresinden detaylı bilgi alabilirsiniz. Burada yine dikkat etmeniz gereken nokta gruneisen.yaml dosyasını oluştururken kullanacağınız yüksek simetri noktaları tam olarak band.conf dosyanıza koyduklarınızla aynı olmalıdır. Örnek olarak oluşturduğunuz, orig, plus ve minus dosyası aynı konumda bulunmaktayken;

```
phonopy-gruneisen orig plus minus --dim="6 6 1" --pa="auto" --band="0.0000 0.0000
0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.3333 0.3333 0.5000 0.3333 0.3333 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.5000 0.0000 0.5000 0.5000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 --
readfc -c POSCAR-unitcell
```

Komutunu çalıştırdığınız da gruneisen.yaml dosyasını elde edebilirsiniz. Başarılı bir şekilde gruneisen.yaml ve band.yaml dosyalarını elde ettikten sonra örgü termal iletkenliği hesaplamak için tek yapmanız gereken;

```
AICON --phon --tmin 300 --tmax 1000 --tstep 50 --scale
```

komutunu çalıştırmaktır. Bu komuttan sonra bir **Kappa.xlsx** dosyası oluşur. Bu **Kappa.xlsx** isimli excel dosyası içerisinde 300 K sıcaklığından 1000 K sıcaklığına kadar 50 K sıcaklık artışı ile hesaplanan örgü termal iletkenlik değerleri ve Normal, Umklapp ve İzotop kusuru etkisi süreçlerine ait saçılma zamanlarını barındırır. Çizelge A.1’de bu barındırdığı değerler birimleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge A.0.1. Kappa.xls dosyasında bulunan parametreler ve birimleri.

İndeks	Açıklama	Birim
Temp	Hesaplama sıcaklığı	K
Kappa	Örgü termal iletkenlik	W/m.K
*_N	Normal sürece ait saçılma zamanı	s
*_U	Umklapp sürecine ait saçılma zamanı	
*_ISO	İzotop kusuruna ait saçılma zamanı	

Saçılma zamanı sonuçları akustik dallar ve optik dallar için ayrı ayrı verilmiştir. Akustik modlar için ZA, TA ve LA ile başlarken optik modlar için O ile başlamaktadır. Örnek olarak LA modunun ZA modu için Umklapp sürecine ait saçılma zamanı ZA_U ile verilir.

Başlangıç sıcaklık veya bitiş sıcaklık değerlerini ya da sıcaklık artış basamağını t_{min} , t_{max} ve t_{step} ile isteğinize göre ayarlayabilirsiniz. Komut sonunda bulunan “—scale” ifadesini mutlaka kullanmanız tavsiye edilir. Komutu, “—scale” ifadesini kullanmadan da çalıştırabilirsiniz. Elde edeceğiniz örgü termal iletkenlik değerleri farklı olacaktır. Çünkü bu komut elde edilen örgü termal iletkenlik değerlerini belirli bir skala faktörü ile çarpmaktadır. Bu skala faktörü değeri 0,60371’e karşılık gelir ve deneysel verilerden yararlanarak elde edilmiştir.



ÖZ GEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Emre Bölen

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 2002-2009

Lisans : Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Raylı Sistemler Mühendisliği, 2013-2016

Yüksek Lisans : Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2012-2015

Doktora : Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2016-

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Türkiye Cumhuriyeti Devlet Demiryolları İşletmesi / Fizikçi, 2007-2021
2. TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Bursu, 2019-2020.
3. T.C. Aksaray Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu/Öğretim Görevlisi, 2021-

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. Bolen, E., Deligoz, E., 2021. Computational study of mechanical stability and phonon properties of MXenes $\text{Mo}_2\text{ScC}_2\text{T}_2$ (T=O, F): 2D Materials, J. Appl. Phys., 130, 065102-11.
2. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2021. Origin of Low Thermal Conductivity in Monolayer PbI_2 , Solid State Commun., 327, 114223-7.

3. Divilov, S., Wan, W., Dreher, P., Bolen, E., Sanchez-Portal, D., Ugeda, M., Yndurain, F., 2021. Magnetic correlations in single-layer NbSe₂, J. Condens. Matter Phys., 33, 295804-7.

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., Ozisik, H.B., 2018. Ab Initio study of Structural and Mechanical Properties of Two-Dimensional Mo₂ScC₂, International Congress on the World of Techonology and Advanced Materials, WITAM.
2. Bolen E., Brandimarte P., Sanchez-Portal D., and Deligoz E., 2020. Electronic Transport in Mo₂ScC₂O₂ MXene, Total Energy and Force Methods, Donostia-San Sebastian.
3. Bölen, E., Deligöz, E., Özışık, E., 2021. Kobalt Katkılı Mo₂C'nin Transport Özelliklerinin İncelenmesi, 26. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Gazi Üniversitesi, Ankara.

PROJELER

1. Yürütücü: Prof. Dr. Engin DELİGÖZ, Araştırmacı: Emre BÖLEN, 2018. “2 Boyutlu Bazı MXenes Kristallerinin Mekanik, Elektronik ve Dinamiksel Özelliklerinin İncelenmesi”, Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Proje No: 2018/053 (Tamamlandı).

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2020. First-principles investigation of the structural, dynamical, electronic, and elastic properties of WGe₂ and W₅Ge₃. Philos. Mag., 9, 1129-1149.
2. Deligoz, E., Ozisik, H., Bolen, E., 2022. Physical insights on the ultralow thermal conductivity of Ag₈XSe₆ (X=Si, Ge, and Sn), Inorg. Chem. Commun., 142, 109689-6.

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2018. WGe₂ Bileşiminin Yapısal ve Mekanik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi. Adım Fizik Günleri VII, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
2. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2018. Fe₂SnSe₄ Bileşiminin Yapısal ve Elastik Özelliklerinin İlk Prensipler Yöntemi ile İncelenmesi. Adım Fizik Günleri VII, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın.
3. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2018. Ab initio investigation into Structural, Mechanical and Electronic Properties of W₅Ge₃. Seventh Bozok Science Workshop: Boron and Boron Containing Nanomaterials with Applications Bozok Science Workshop, Yozgat.
4. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., ve Ozisik, H. B., 2018. First Principles Study of Structural, Electronic and Thermoelectric Properties Of Mo₂ScAlC₂, International Congress On The World of Technology and Advanced Materials – WITAM.
5. Bolen, E., Deligoz, E., Ozisik, H., 2018. 2 Boyutlu Mo₂C ve Sc₂C MXene Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Termoelektrik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi, Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, Ankara.