

**ZnO VE CdO NANOTÜPLERİN YAPISAL, MEKANİK,
ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Simge YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2011
ANKARA**

Simge YILMAZ tarafından hazırlanan ZnO ve CdO NANOTÜPLERİN YAPISAL, MEKANİKSEL, ELEKTRONİK ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ab-initio YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bora ALKAN
Fizik Mühendisliği, Ankara Üniversitesi:

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK
Fizik Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 17/01/2011

Bu tez ile G. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Simge YILMAZ

**ZnO ve CdO NANOTÜPLERİN YAPISAL, MEKANİKSEL,
ELEKTRONİK ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN AB İNİTİO
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Simge YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ocak 2011

ÖZET

Bu çalışmada koltuk (n,n ; $n=3-9$) ve zikzak ($n,0$; $n=3-12$) ZnO ve CdO nanotüplerin yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri GGA yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı ab-initio metotlarla hesaplandı. Optimizasyon sürecini takiben tüplerin bağ uzunlukları, bağ açıları, band aralığı, gerinme (strain) enerjisi ve Young Modülü gibi bazı fiziksel parametreler hesaplanarak tüp yarıçapına göre değişimleri incelendi. Ayrıca optik özelliklerinden dielektik fonksiyonları, kayıp enerji fonksiyonu, soğurma ve kırılma katsayıları; elektrik alan polarizasyonlarının tüp eksenine dik ve paralel olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırıldı.

Bilim kodu : 202.1.147

Anahtar kelimeler: Ab initio, CdO ve ZnO nanotüpler, optik

Sayfa adedi : 110

Tez yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, MECHANICAL,
ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO AND CdO
NANOTUBES USING AB INITIO METHOD**

(M. Sc. Thesis)

Simge YILMAZ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2011

ABSTRACT

In this study, the structural, mechanical, electronic, and optical properties of arm-chair (n,n; n=3-9) and zigzag (n,0; n=3-12) ZnO and CdO nanotubes were calculated from ab-initio methods based on Density functional theory (DFT) by using GGA approach. Following optimization process, some physical parameters of tubes such as their bond length, bond angle, band gap, strain energy and Young module were calculated. The changes of these parameters with respect to the tube radius were also investigated. Moreover, the dielectric functions, energy-loss function, absorption coefficient and refractive indexes were calculated and interpreted. In the optical calculations, the electric field polarizations perpendicular and parallel to the tube axis were taken into account. The obtained results were compared with the available experimental and theoretical studies in the literature.

Science Code : 202.1.147

Key words : Ab initio, CdO and ZnO nanotubes, optical

Page Number : 110

Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Tezin oluşumunda ve gerçekleşmesinde emeği geçen, yönlendirici eleştirileri, bilgileri ve iş disiplininin yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Kemal Çolakoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini ve bilgilerini esirgemeyen Prof. Dr. Mehmet Çakmak ve yardımlarını esirgemeyen Gökhan Sürücü'ye teşekkür ederim.

Çalışmamın tüm aşamasında yardımlarını esirgemeyen, zor anlarımda yanımda olan sevgili arkadaşlarım Seda Bengi, İlke Taşcıoğlu, Umut Aydemir, Kürşad Kızılkaya, Nihan Akın, Alaaddin Coşkun, Merve Biçen, Serkan Kılınç, Ayla Karaduman, Mihriban Deniz Nar, A. Gürkan Erdoğan, Burcu Çetin, İlker Ozan ve kuzenim Ayşegül Gözkaya'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez çalışmam süresince desteklerini ve sevgilerini esirgemeyen sevgili aileme bana verdikleri maddi ve manevi destek için yürekten teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. NANOTÜPLER	4
2.1. Nanotüplerin Tarihçesi.....	4
2.2. Grafit	7
2.3. Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı ve Simetrik Özellikleri.....	8
2.3.1. Karbon nanotüplerinin sınıflanması.....	8
2.3.2. Kiral vektör: \vec{C}_h	10
2.4. Öteleme Vektörü (\vec{T})	14
2.5. Simetri Vektörü (\vec{R})	16
2.6. Birim Hücre ve Brillouin Bölgesi	17
3. NANOTÜPLERİN SENTEZLENMESİ.....	20
3.1. Nanotüplerin Sentezlenme Teknikleri.....	20
3.1.1. Ark boşalım (arc discharge) tekniği.....	20
3.1.2. Lazer aşındırma (laser ablation) tekniği.....	21
3.1.3. Karbon buharı birikimi (carbon vapor deposition, CVD) tekniği.....	21
3.2. Nanotüplerin Deneysel Karakterizasyonları	22
3.2.1. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM).....	22
3.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	24
3.2.3. Diğer Teknikler	25
4. NANOTÜPLER ÜZERİNDE YAPILAN TEORİK HESAPLAMALAR	26

Sayfa

4.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Özet bilgi).....	26
4.1.1. Çok cisim problemi.....	26
4.1.2. Born- oppenheimer yaklaşımı.....	27
4.1.3. Dalga fonksiyonu yaklaşımları.....	29
4.1.4. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı.....	31
4.1.5. Pseudopotansiyel metot.....	37
4.2. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri.....	38
4.2.1. Bant yapısı.....	38
4.2.2. Düzlem dalga (plane wave) metodu ve baz seti.....	40
4.3. Moleküler Dinamik Hesaplamalar.....	42
4.4. Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	43
5. KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPISI.....	45
5.1. Karbon Nanotüplerin Enerji Dağılımları.....	48
5.2. Karbon Nanotüpün Enerji Durum Yoğunlukları.....	49
6. OPTİK ÖZELLİKLERİ.....	50
6.1. Lorents ve Drude Model.....	51
6.2. Kramers- Kronig Bağlıntıları.....	53
7. MEKANİK ÖZELLİKLERİ.....	57
7.1. Young Modülü.....	57
7.2. Poisson Oranı.....	58
7.3. Elastik Özellikler.....	59
8. ZnO VE CdO NANOTÜPLER ÜZERİNDE AB-INITIO HESAPLAMALARIMIZ.....	61
8.1. Metal Oksit Nanotüplere Genel Bir Bakış.....	61
8.2. Yapısal Özellikler.....	63
8.2.1. ZnO nanotüpün yapısal özellikleri.....	63
8.2.2. CdO nanotüpün yapısal özellikleri.....	69
8.3.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin elektronik özellikleri.....	74
8.3.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin elektronik özellikleri.....	79
8.4.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin optik özellikleri.....	84

Sayfa

8.4.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin optik özellikleri.....	87
8.5.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin mekanik özellikleri.....	91
8.5.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin mekanik özellikleri	93
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	109

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1.KNT'lerin sınıflandırılması	12
Çizelge 7.1. Elastik modülü ve poisson arasındaki ilişkiler ve hekzagonal yapıdaki elastik sabitler	60
Çizelge 8.1. Çap (D), Zn-O bağ uzunluğu (r_1, r_2), Zn-O-Zn bağ açısı ($\alpha_{Zn-O-Zn}, \alpha_{O-Zn-O}$) ve serbest örgü sabiti (c).....	64
Çizelge 8.2. Çap (D), Cd-O bağ uzunluğu (r_1, r_2), Cd-O-Cd bağ açısı ($\alpha_{Cd-O-Cd}, \alpha_{O-Cd-O}$) ve serbest örgü sabiti (c)	70
Çizelge 8.3. Çap (D) ve band aralığı (E_{gap}).....	74
Çizelge 8.4. Çap (D) ve band aralığı (E_{gap}).....	79
Çizelge 8.5. Çap (D) ve Young Modülü (Y).....	91
Çizelge 8.6. Çap (D) ve Young Modülü (Y).....	94

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Karbon allotroplarının kristal yapısı. (Soldan sağa) Üç boyutlu elmas ve grafit (3D); iki boyutlu grafin (2D); bir boyutlu nanotüp (1D); ve sıfır boyutlu fuleren (0D).....	7
Şekil 2.2. Grafin yüzeyin sarılması	9
Şekil 2.3. Farklı TDKNT yapıları a) Armchair b) Chiral c) Zig-zag	10
Şekil 2.4. Chiral vektörünün TDKNT üzerinde gösterimi	10
Şekil 2.5. \vec{C}_h (OA) vektörü, T(OB) öteleme vektörü, R simetri vektörüdür \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ise birim vektörlerdir.	11
Şekil 2.6. $\vec{R} = (\Psi, \tau)$ simetri operasyonu, Ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısı, τ ise T vektörü doğrultusundaki geçiş	16
Şekil 2.7. Kiral KNT için Simetri Vektörü	17
Şekil 2.8. KNT'ün Birinci Brillouin Bölgesi	18
Şekil 3.1. Taramalı tünelleme mikroskopunun çalışma şeması	23
Şekil 3.2. TDKNT'ün STM görüntüleri.....	24
Şekil3.3. AFM'de elde edilmiş karbon nanotüplerin yüksek yoğunluklu yüzey resmi	25
Şekil 4.1. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu	38
Şekil 4.2. Kesilim enerjisi kavramının şematik gösterimi	41
Şekil 5.1. Metalik enerji bandı şartı: $Y \vec{K}$ vektörünün boyunun, \vec{K}_1 boyuna oranı tam sayı ise, metalik enerji bandı elde edilmiş olur.	45
Şekil 5.2. Fermi enerjisi civarında elektronik durumların k dalga vektörüne göre değişimi.....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 5.3. Akiral karbon nanotüplerin bant yapıları. (5,5) koltuk, (9,0) ve (10, 0) zikzak nanotüpler için bir boyutlu enerji dağıtım bağıntıları	48
Şekil 5.4. (5,5) koltuk nanotüpün durum yoğunluğu	49
Şekil 5.5. (9,0) ve (10,0) zikzak nanotüplerin durum yoğunlukları	49
Şekil 6.1. 4 Å çapında SWNT nanotüp eksenine yatay gelen polarize ışık için hesaplanmış dielektrik fonksiyonu. Üst kısım dielektrik fonksiyonunun reel kısmını alt kısım ise imajiner kısmını göstermektedir. Düz çizgi (3,3) koltuk, noktalı çizgi zigzag (5,0) ve kesikli çizgi kiral(chiral) (4,2) tüpleri gösterir	55
Şekil 6.2. 4 Å çapında SWNT nanotüp eksenine dik gelen polarize ışık için hesaplanmış dielektrik fonksiyonu. Üst kısım dielektrik fonksiyonunun reel kısmını alt kısım ise imajiner kısmını göstermektedir. Düz çizgi (3,3) koltuk, noktalı çizgi zigzag (5,0) ve kesikli çizgi kiral (chiral) (4,2) tüpleri gösterir.	56
Şekil 8.1. ZnO nanotüp yapısına örnek (a) (5,5) koltuk nanotüp (b) (5,0) zikzak nanotüp	64
Şekil 8.2. Tek duvarlı ZnO koltuk nanotüpün yarıçap ve bağ uzunlukları arasındaki ilişki	65
Şekil 8.3. Tek duvarlı ZnO zikzak nanotüpün yarıçap ve bağ uzunlukları arasındaki ilişki	66
Şekil 8.4. Tek duvarlı ZnO nanotüpün yarıçap ve bağ uzunlukları arasındaki ilişki	67
Şekil 8.5. Tek duvarlı ZnO koltuk nanotüpün yarıçap ve bağ açıları arasındaki ilişki	68
Şekil 8.6. Tek duvarlı ZnO zikzak nanotüpün yarıçap ve bağ açıları arasındaki ilişki	68
Şekil 8.7. CdO nanotüp yapısına örnek (a) (5,5) koltuk nanotüp (b) (5,0) zikzak nanotüp	69
Şekil 8.8. Tek duvarlı CdO koltuk nanotüpün bağ uzunluklarının yarıçap ile değişimi	71

Şekil	Sayfa
Şekil 8.9. Tek duvarlı CdO zikzak nanotüpün bağ uzunluklarının yarıçap ile değişimi	72
Şekil 8.10. Tek duvarlı CdO koltuk nanotüpün bağ uzunluklarının yarıçap ile değişimi	73
Şekil 8.11. Tek duvarlı CdO zikzak nanotüpün bağ açılarının yarıçap ile değişimi	73
Şekil 8.12. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için yarıçap ve band aralığı arasındaki ilişki.....	75
Şekil 8.13. (n,n) , (n,0) ZnO nanotüp için yarıçap ve band aralığı arasındaki ilişki.....	75
Şekil 8.14. Tek duvarlı ZnO nanotüpün bant yapıları (a) (3,3) , (b) (4,0)	76
Şekil 8.15. (5,5) koltuk tipi tek duvarlı ZnO nanotüpün durum yoğunluğu	77
Şekil 8.16. (6,0) zikzak tip tek duvarlı ZnO nanotüpün durum yoğunlukları.....	78
Şekil 8.17. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için yarıçap ve band aralığı arasındaki ilişki.....	80
Şekil 8.18. Tek duvarlı CdO nanotüpün bant yapıları (a) (5,5) , (b) (6,0).....	81
Şekil 8.19. (5,5) koltuk tipi tek duvarlı CdO nanotüpün durum yoğunluğu	82
Şekil 8.20. (6,0) zikzak tipi tek duvarlı CdO nanotüpün durum yoğunluğu	83
Şekil 8.21. (5,5) ZnO nanotüp için dielektrik fonksiyon (a) imajiner (b) reel.....	85
Şekil 8.22. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kayıp enerji fonksiyonu.....	86
Şekil 8.23. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kırılma indisi	86
Şekil 8.24. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için soğurma indisi	87
Şekil 8.25. (5,5) CdO nanotüp için dielektrik fonksiyon (a) imajiner (b) reel.....	88
Şekil 8.26. (5,5) CdO nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kayıp enerji fonksiyonu	89

Şekil	Sayfa
Şekil 8.27. (5,5) CdO nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kırılma katsayısı	90
Şekil 8.28. (5,5) CdO nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için soğurma katsayısı	90
Şekil 8.29. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için yarıçap ve gerilim enerjisi arasındaki ilişki	92
Şekil 8.30. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için tüp yarıçapının karesi ve gerilim enerjisi arasındaki ilişki	92
Şekil 8.31. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için tüp için tüp yarıçapı ve young modülü arasındaki ilişki	93
Şekil 8.32. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için yarıçap ve gerilim enerjisi arasındaki ilişki	94
Şekil 8.33. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için yarıçapın karesinin tersi ile gerilim enerjisi arasındaki ilişki	95
Şekil 8.34. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için tüp yarıçapının young modülüne göre değişimi.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
\vec{C}_h	Kiral vektör
d_t	Tüpün çapı
θ	Kiral açısı
\vec{T}	Öteleme vektörü
\vec{R}	Simetri vektörü
\vec{K}_1	Ters örgü vektörü
r	Atomlar arası bağ uzunluğu
α	Atomlar arası bağ açısı
c	Örgü sabiti
ε	Dielektrik sabiti
n	Kırılma indisi
k	Soğurma katsayısı
Y	Young modülü

Kısaltmalar**Açıklama****VASP**

Vienna Ab initio Simulation Package

BZ

Brillouin bölgesi

YFT

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

LDA

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

GGA

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

PW

Düzlem dalga

STM

Taramalı tünelleme mikroskobu

AFM

Atomik kuvvet mikroskobu

DOS

Durum yoğunluğu

1. GİRİŞ

Milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara yeni özellikler kazandıran nanoteknoloji yakın gelecekte endüstri alanında ve insan yaşamında yeni kolaylıklar getireceği umulmaktadır. Kullandıklarımızdan binlerce kat hızlı bilgisayarlar, damarların içinde ilerleyerek hastalıkları tedavi edecek nanoaygıtlar, organların içinde ameliyat yapabilecek robotlar, betondan daha dayanıklı plastik binalar, hareketleri şarj edilmiş elektrik ile sağlanan yapay kaslar, çok daha hafif ve gelişmiş silah sistemleri gelecekte karşımıza çıkması beklenmektedir. Hatta enerji sarfiyatı sıfıra inecek ve zararlı her tür atıktan kurtulmak mümkün olacaktır [1]. Modern mikro üretim tekniklerinin gelişmesi sonucu, herhangi uzay boyutu doğrultusunda kuantum mekaniksel olarak hapsedilmiş elektron sistemleri elde etmek mümkündür: kuantum kuyuları, kuantum telleri, kuantum noktaları ve karbon nanotüpler bunun tipik örnekleridir. Bu amaçla son yıllarda, yoğun bir şekilde çalışılan en önemli malzemelerden biri 1991 yılında Lijima [2] tarafından keşfedilen Karbon Nanotüp (KNT)'lerdir. KNT'lerin iyi tanımlanmış atomik yapıları, yapısal kararlılıkları ve nanoboyutlu olmalarından dolayı kendilerine özgü mekaniksel ve elektriksel özellikleri vardır. Bu "bir-boyutlu" malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerinden dolayı bilim ve teknolojinin pekçok alanında büyük bir ilgi çekmiştir [3–5]. Grafın tabakadan elde edilen silindirik yüzeyin yönüne, çapına ve tüp geometrisine bağlı olarak, ya metal ya da yarıiletken gibi elektronik özellikler göstermektedirler [6]. Bu durum karbon nanotüplerin yarıiletken teknolojisinde kullanılmaya başlaması elektronik aygıt yapımında çok ciddi gelişmelere yol açabilecektir [7].

Nanoyapılardaki tüplerin sentezlenmesinde başarılı olan tek elementin karbon olmadığı bulunmuştur. Bugüne kadar sentezlenen nanotüpler arasında bor nitrit [8,9] ve silikon karpit [10] nanotüpleri de bulunmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda oksit tüplere daha yoğun ilgi gösterilmiştir. Bunlar arasında ZnO [11-16], CdO [17], MgO [18–20], NiO [21], BeO [22], TiO₂ [23,24] gibi metal oksit nanotüpler sayılabilir. ZnO ve CdO gibi nanotüplerin sentezlenmesindeki zorluk, karbon nanotüpler gibi katmanlı malzemelerin sınırlı olmasıdır. ZnO nanoyapılar yarıiletken, optik, katalik ve piezoelektrik özelliklere sahiptir. Ayrıca yapısal ve elektronik özelliklerinden

dolayı varistör (elektronik devre elemanı) ve gaz sensörleri olarak kullanılabilirler [16].

Hu ve arkadaşları [12], koltuk ve zikzak ZnO nanotüplerin bağ uzunluklarını, band aralını ve gerinim (strain) enerjilerini hesaplamışlar ve ZnO nanotüplerin strain enerjilerinin klasik $1/D^2$ strain yasası ile uyum gösterdiğini ve bütün ZnO nanotüplerin direkt bandının yarıiletken olduğunu, band kenarlarının şekillerinin değişmeden kalırken tüp yarıçapının artması ile birlikte band aralığının 2.005 ile 1.631 eV arasında değiştiğini bulmuşlardır.

Yang ve arkadaşları [13], ZnO nanotüpler için, dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı ve kayıp enerji fonksiyonu nanotüplerin kalitesinden ve yarıçapından bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Bu tür optik özelliklerin optoelektronik sanayiinde önemli olması beklenmektedir.

Yuan ve arkadaşları [14], ZnO nanotüplerde, tüp yarıçapı arttıkça Young modülünün azaldığını, belli bir değerden sonra sabit kaldığını bulmuşlardır.

Erkoç [15] Restricted Hartree–Fock (RHF) formülasyonunda Austin Model 1 (AM1) seviyesinde yarıdeneysel moleküler orbital self-consistent alan hesaplamaları yaparak (4,4) koltuk ve (4,0) zikzak tek duvarlı ZnO nanotüplerin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmışlar ve farklı enerji aralıklarının olduğunu buna bağlı olarak da optoelektrik cihazlarında uygulanabilirliğini bulmuşlardır.

Literatürde CdO nanotüplerle ilgili çok az sayıda deneysel [16] çalışma yer alır. Lu ve arkadaşları [16], CdO nanotüpü buharlaştırma yöntemi kullanarak üretmişlerdir.

Bildiğimiz kadarıyla CdO nanotüplerin yapısal, elektronik, mekaniksel ve optik özellikleri hakkında yapılan sistematik bir çalışma henüz bulunmamaktadır. Biz bu çalışmada, CdO nanotüplerle ilgili var olan deneysel çalışmaya ilaveten, hesaplamalarımızı *ab-initio* VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) program paketi [24–26] yöntemler kullanarak yaptık. Burada özellikle, CdO nanotüplerin

yapısal, elektronik, mekanik ve optiksel özellikleri üzerinde yoğunlaştık ve sonuçlarımızı önceki çalışmalarla karşılaştırarak yorumladık.

Bu tezin 2. ve 3. Bölümlerinde nanotüplerin tarihçesi, kristal yapısı, sentezlenme teknikleri, deneysel karakterizasyonları özetle anlatılmıştır. 4.ve 5. Bölümlerinde sırası ile nanotüpler üzerinde teorik hesaplama yöntemleri ve karbon nanotüplerin elektronik yapısı, bant yapıları hakkında bilgi verilmiştir. 6. ve 7. Bölümlerde optik özellikleri ve mekanik özelliklerden kısaca bahsedilmiştir. 8. Bölümde ise metal oksit nanotüplerle ilgili genel bir bilgi verilip, ZnO ve CdO nanotüplerle ilgili elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

2. NANOTÜPLER

Bu bölümde nanotüplerin tarihçesi ve nanotüplerin yapısı ve simetrik özellikleri ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. Nanotüplerin Tarihçesi

Nanoteknoloji, atom ve moleküllerin bir araya getirilmesi ile nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde özetlenebilir. Neden nanometre sorusunu sorduğumuzda ise bunun cevabını verebilmek için, nanometrenin büyüklüğünü zihninizde canlandırmamız gerekiyor [7]. Nano sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2–3 atom dizilebilir; yaklaşık 100–1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur. Bildiğimiz birçok molekül de nanoyapı tanımına giriyor. 20. yüzyılın başlarında maddeyi oluşturan parçacıklardan, örneğin elektronların hem parçacık hem de dalga gibi davrandığı, yine bu ölçeklerde belirsizlik kuramının geçerli olduğu saptandı. 20. Yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden daha sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıktı [27].

Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, mekanik, elektronik ve manyetik özellikleri ancak kuantum mekanik sayesinde anlaşıldı. Bu bilgiler ışığında yeni malzemeler de geliştirildi. En önemlisi, yarıiletken malzemeler, özellikle silisyum teknolojisi önem kazanıp, mikroelektronik sanayi hızla gelişmeye başladı. Mikroelektronik, iletişim teknolojilerinden başlayıp her alanda uygulama buldu. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikroelektronik başta olmak üzere, optoelektronik, fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolünü üstlendi. Bilgisayar kullanımının her alanda getirdiği hız, daha hızlı ve daha küçük bilgisayarlara olan talebi canlı tuttu. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nanometrenin altına inerken, mevcut

teknolojilerin çözemeyeceği ısınma problemleri ortaya çıkmakta. Bunun yanında daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişindeki yarı klasik fizik kuramları geçerliliğini yitirip, kuantum olaylar önem kazanmaya başlamaktadır. Bilgisayarın, daha sonra internetin yaygın kullanımı, yaşam tarzımızı da çeşitli yönlerden etkiledi ve her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorladı [27].

Ünlü fizikçi Richard Feynman 1959'da katıldığı bir konferanstaki konuşmasında eğer atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabilirse birçok yeni keşiflerin olabileceğini söylemiş böyle bir şeyin gerçekleşmesi için ise ilk başta nano ölçekte özel ölçme üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini belirtmiştir [7]. Feynman nanoyapıların bu yönünü vurgulayarak bilim insanlarının dikkatlerini nanometre boyutlarına çekmek için çaba gösterdi. O sıralarda kimyacılar da mikroelettronik sanayisine seçenek oluşturmak üzere moleküllerden transistör yapmayı önerdiler. Moleküler transistör yapımının başarılması, Bell Laboratuvarları'nda 1940'lı yıllarda Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından yapılan ve bir yumruk büyüklüğünde olan katihal transistörün boyutunun, yaklaşık yüz milyonda bir küçülmesi anlamına gelmekteydi. Ancak, moleküler transistörlerin birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistörlerden bütünleşik devre yapılması, çözümü zor problemleri de beraberinde getirdi. Bu nedenle silisyum mikroelettronik teknolojisi hâlâ egemenliğini sürdürmektedir.

1980'li yıllarda peş peşe gelen Nobel Fizik Ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemize olanak verecek yeni gelişmelere yol açtı. Önce taramalı tünelleme mikroskopunun (STM) daha sonra atomik kuvvet mikroskopunun (AFM) keşfi, yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı. Dr. Eigler yüzeyde bulunan bir atomun STM ucuyla başka bir yere nasıl taşınabileceğini, yüzeyle uç arasında atomun isteğe bağlı olarak hareket ettirilerek nasıl akım şiddetini ayarlayan atom-anahtar yapılabileceğini gösterdi. Böylece 20. Yüzyılın son çeyreğinde,

doğada bulunmayan yeni nanoyapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başlamış oldu [27].

Karbon nanotüplerin bilimsel macerası 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbesen ve Pulickel Ajayan (Iijima'nın laboratuvarından) çeşitli ark boşalımı koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir. Ama standart ark boşalımı metoduyla ancak çok katmanlı tüpler üretilebilmiştir. 1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200°C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir.

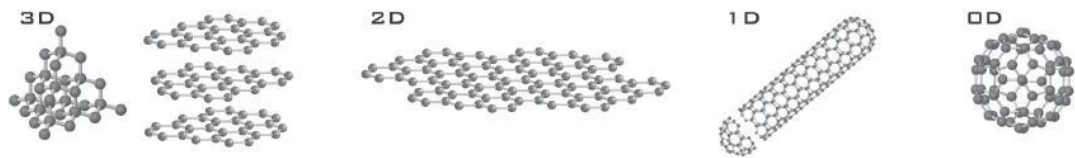
İnsanlık, 60 yıl içinde metre-milimetre büyüklüğünde malzemeyi kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojisinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nanoteknolojiyle tanıştı. Nanoteknoloji nanoölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt üretmeyi amaçlamaktadır.

Son on yılda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik–optik mekanik nanocihazlar ve nano yapıları biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görüldü. Örneğin çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp (KNT) adı verilen ürün endüstriyel bir devrim niteliği taşımaktadır.

Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte kullanılmaktadır. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacaktır. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır. Fiber optiklerde ışığı taşımakta ve hücre içindeki ilaçlarda kullanılması düşünülmektedir. Dokumada kullanılacak elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan, güneş enerjisinden elektrik üreterek yazın soğutan, kışın ısıtabilen giysilerin yakın bir zamanda vitrinlere çıkması beklenmektedir. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysiler geliştirilmektedir. Buna dayanarak nanoteknolojinin etkilerinin gelecek 20–30 yıl bilim ve teknolojinin bütün alanlarında özellikle haberleşme, malzeme bilimi, uzay araştırmaları, ulusal güvenlik, enerji ve çevre olmak üzere yer alacağını söyleyebiliriz [28].

2.2. Grafit

Karbon periyodik tabloda altıncı ve dördüncü sütundaki elementler arasında en düşük atom numarasına sahip elementtir. Karbonun iki ana allotrobu vardır; Grafit ve elmas. Grafit ve elmasın haricinde yakın zamanda keşfedilmiş allotropları fulleren ve nanotüplerdir. Elmas ve Grafit karbonun üç boyutlu, nanotüp bir boyutlu ve fulleren sıfır boyutlu allotrobudur. Yakın zamanda da iki boyutlu allotrobu olan grafin keşfedilmiştir [29].



Şekil 2.1 Karbon allotroplarının kristal yapısı. (Soldan sağa) Üç boyutlu elmas ve grafit (3D); iki boyutlu grafin (2D); bir boyutlu nanotüp (1D); ve sıfır boyutlu fuleren (0D).

Elmasta karbon atomları elmasa dayanıklılığını veren düzgün bir kristal yapı oluşturur. Fakat grafitte ise durum tam tersidir. Grafin tek atom kalınlığındaki karbon atomlarının petek şeklinde dizilmesi ile oluşmuştur. Grafit ise birçok grafin tabakasının bir biri üzerine kümelenmesi ile oluşmuştur. Tabakalar birbirlerine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu da tabakaların kolayca hareket etmesine neden olur [29].

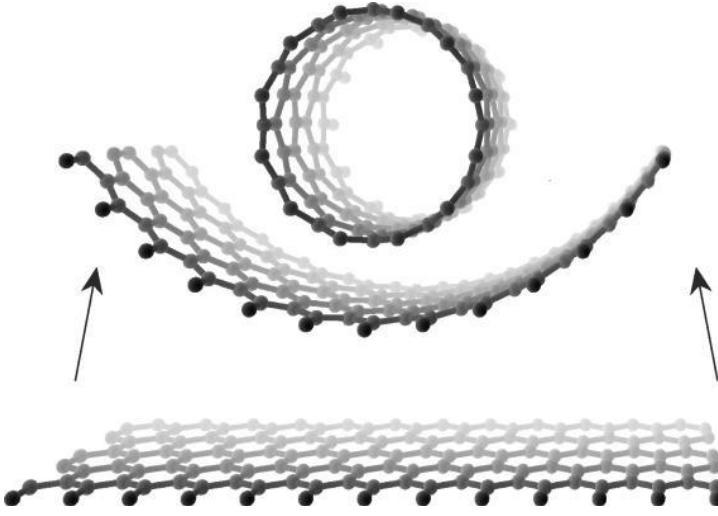
2.3. Karbon Nanotüplerin Kristal Yapısı ve Simetrik Özellikleri

Karbon nanotüplerin kristal yapısını tanımlamak için birim hücreyi tanımlayan birim vektörlerle ifade edilen kiral vektör ve dönüşüm vektörü gibi bazı ifadeler kullanılır. Karbon nanotüpün kristal yapısı incelendiğinde karbon nanotüpün özellikleri hakkında bilgiye sahip olunur.

Tek duvarlı karbon nanotüp silindir şeklinde sarılan bir grafen tabaka olarak tanımlanır. Bu yapı eksensel simetriye sahip olan bir boyutlu yapıdır ve bir sarmal yapı göstermesi kiralitesi olarak isimlendirilir [30].

2.3.1. Karbon nanotüplerinin sınıflanması

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (TDKNT), çapı yaklaşık 0.7–10.0 nm'ye sahip olmalarına rağmen gözlenebilen çoğunun 2 nm den küçük çaplara sahip olan içi boş silindir şeklindeki yapılardır.



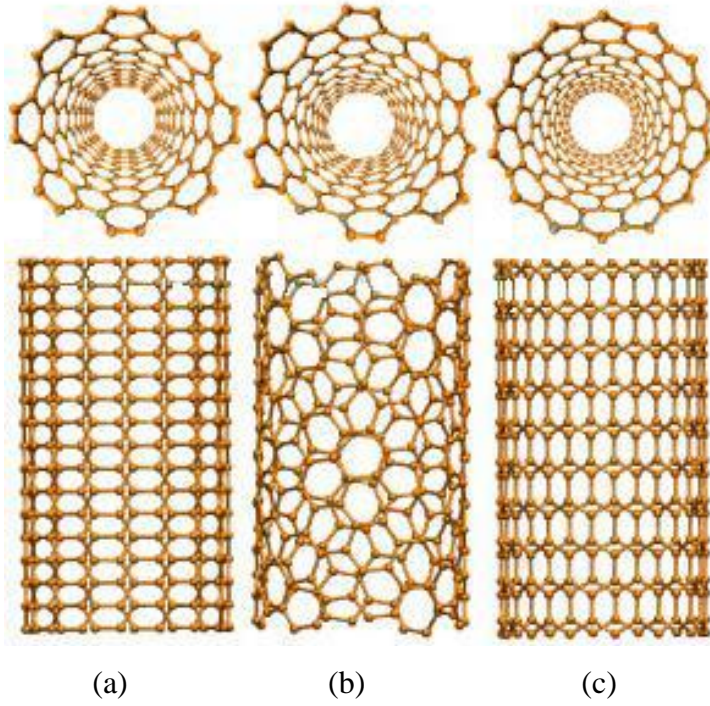
Şekil 2.2. Grafin yüzeyin sarılması

Grafin levhanın kıvrılma yönü TDKNT'lerin yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemektedir. Kıvrılma yönüne göre TDKNT'ler ikiye ayrılır:

1. *Akiral yapı*: Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapı ile aynı olan simetrik bir yapıdır. Achiral yapı da altıgen örgünün TDKNT eksenine doğrultusundaki görüntüsüne göre ikiye ayrılır:

- a) Koltuk
- b) Zik-zak

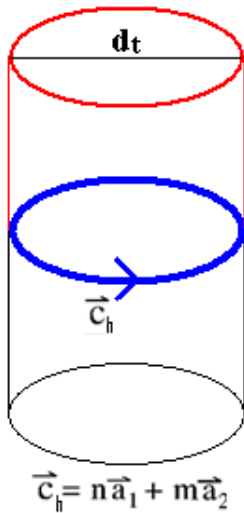
2-*Kiral Yapı*: Ayna görüntüsünün yapısı orijinal yapıyla anti-simetrik olan spiral simetriye sahiptir [31].



Şekil 2.3. Farklı TDKNT yapıları a)Koltuk b) Kiral c) Zik-zak

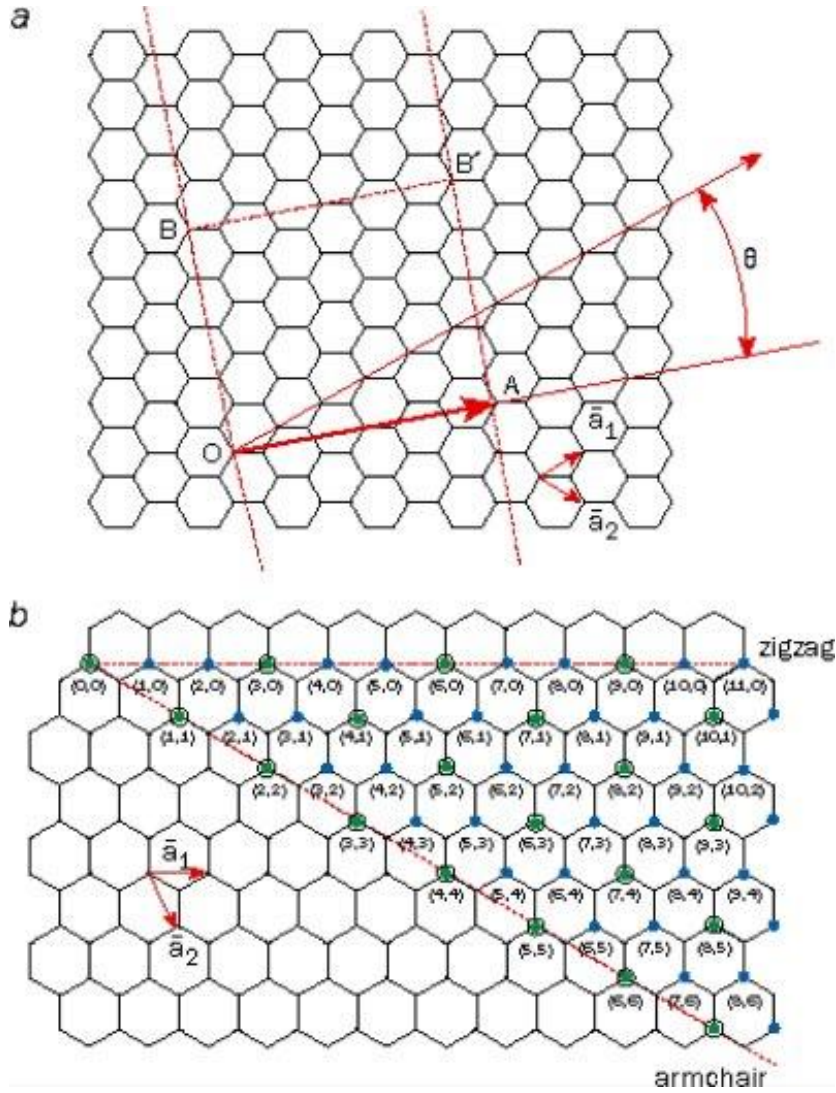
2.3.2. Kiral vektör: \vec{C}_h

TDKNT'nin yapısı, nanotüp eksenine dik doğrultudaki Chiral Vektörü (\vec{C}_h) tarafından belirlenir.



Şekil 2.4. Kiral vektörünün TDKNT üzerinde gösterimi

Nanotüpün açılmış petek örgüsü Şekil 2.4’de gösterilmektedir, bu şekilde; nanotüp ekseninin yönü \vec{OB} vektörüdür. TDKNT’ün kiral vektörünü ise \vec{OA} vektörü tanımlar. O , A , B ve B' noktalarından oluşan petek örgüyü katladığımızda O ve A noktaları ve B ve B' noktaları çakışır.



Şekil 2.5. \vec{C}_h (OA) vektörü, T(OB) öteleme vektörü, R simetri vektörüdür \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 ise birim vektörlerdir.

Chiral vektörün büyüklüğü karbon nanotübün çevre uzunluğunu verir ve

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörleri aralarında 60 derece açı bulunan ortogonal olmayan altıgen gerçek uzay baz vektörleridir.

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} + \frac{a}{2}\hat{j} \equiv \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right) \\ \vec{a}_2 &= \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{i} - \frac{a}{2}\hat{j} \equiv \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Buradan yola çıkarak aralarındaki bağıntı; $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = a^2$ ve $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = a^2/2$ tanımlanır. (2.1) eşitliğindeki n ve m katsayıları sırasıyla \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 baz vektörleri doğrultusundaki tam sayılardır. Hegzagonal simetriden dolayı $0 \leq |m| \leq n$ şeklinde bir ilişki vardır. Kiralite vektörüne göre üç tip tüp KNT vardır [30].

$n = m$ durumunda $C_h = (n, n)$ vektörü Koltuk KNT (örnek: $C_h = (4,4), (12,12), \dots$);

$m = 0$ durumunda $C_h = (m, 0)$ vektörü Zikzak KNT (örnek: $C_h = (5,0), (12,0), \dots$);

$0 < |m| < n$ durumunda $C_h = (n, m)$ vektörü Kiral KNT yapıyı ifade eder.

Çizelge 2.1. KNT'lerin sınıflandırılması [30]

Yapı	θ	\vec{C}_h
Koltuk	30°	(n,n)
Zikzak	0°	(n,0)
Kiral	$0 < \theta < 30^\circ$	(n,m)

Çap ve Kiral açısı θ , KNT' nin karakterize edilmesinde kullanılan başlıca parametrelerdir.

KNT'nin çapı (d_t), "L" tüpün çevre uzunluğu olmak üzere,

$$d_t = \frac{L}{\pi} \quad (2.3)$$

$$L = \left| \vec{C}_h \right| = (\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h)^{1/2} = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.4)$$

$$d_t = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.5)$$

olarak tanımlanır [32]. KNT yapıda karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu $1,44 \text{ \AA}$ olmak üzere örgü sabiti $a = a_0 \sqrt{3}$ olmak üzere,

$$a = \left| \vec{a}_1 \right| = \left| \vec{a}_2 \right| = \sqrt{3} \cdot 1,44 = 2,49 \text{ \AA} \text{ olarak bulunur.}$$

Kiral açısı (θ), \vec{C}_h ile \vec{a}_1 vektörleri arasındaki açıdır. θ , petek örgünün hegzagonal simetrisinden dolayı $0 < |\theta| < 30^\circ$ arasında değerler alır. Kiral açısı θ , nanotüp eksenin doğrultusuna göre altıgenlerin eğim açısını belirler. Kosinüs teoreminden θ açısı;

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{\left(\left| \vec{C}_h \right| \left| \vec{a}_1 \right| \right)} = \frac{(2n + m)}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.6)$$

şeklinde verilir [30].

$\theta = 0^\circ$ ise zikzak KNT, $\theta = 30^\circ$ koltuk KNT, $0 < |\theta| < 30^\circ$ ise Kiral KNT olur. \vec{C}_h ve θ , KNT'nin yapısal özelliklerini belirler. TDKNT üzerinde yapılmış teorik çalışmalar, KNT'nin elektronik özelliklerini Kiralite vektörüne bağlı olarak tanımlamaktadır. Hesaplamalar, $(2n+m)/3$ değerinin tamsayı olması halinde KNT'nin metalik aksi takdirde yarıiletken olduğunu göstermektedir [30]. Örneğin, elektrik iletkenliklerine göre koltuk KNT'ler iletken, zikzak KNT'ler yarıiletken özelliktedirler.

2.4. Öteleme Vektörü (\vec{T})

Öteleme vektörü \vec{T} bir boyutlu KNT'nin birim vektörü olarak tanımlanır. \vec{T} vektörü nanotüp eksenine paralel ve şekil 3.4'deki sarılmamış petek tabakasındaki Kiral vektörüne (\vec{C}_h) diktir. OB olarak gösterilen öteleme vektörü \vec{T} , \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 baz vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak,

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.7)$$

olarak tanımlanır (t_1 ve t_2) tamsayılarıdır [30]. Öteleme vektörü \vec{T} , \vec{OB} vektöründen yani \vec{C}_h vektörünün normalinden geçen 2-boyutlu grafin tabakanın birinci örgü noktasına karşılık gelir. Bundan dolayı t_1 ve t_2 'nin "1" den başka ortak böleni yoktur. $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$ diklik bağıntısını kullanarak t_1 ve t_2 'nin m ve n cinsinden ifadesi;

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r}, t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_r} \quad (2.8)$$

olarak bulunur. Burada d_r , $(2m+n)$ ve $(2n+m)$ 'nin en büyük ortak bölenidir.

Ayrıca d , n ve m tamsayılarının en büyük ortak böleni (EBOB) olarak tanımlanırsa d_r ile d arasındaki ilişki aşağıdaki gibi olur.

eğer $(n-m) 3d$ ' nin katı ise $d_r = 3d$;

eğer $(n-m) 3d$ ' nin katı değil ise $d_r = d$

Örnek; $\vec{C}_h = (16,0)$ olan bir KNT için $d = \text{EBOB}(16,0) = 16$ ve $n-m = 16$. Buna göre $d_r = d = 16$ alınır. Öteleme vektörünün büyüklüğü;

$$T = \left| \vec{T} \right| = \frac{\sqrt{3}L}{d_r} \quad (2.9)$$

bağıntısı ile verilir.

Bir boyutlu karbon nanotüpün birim hücresi \vec{C}_h ve \vec{T} vektörlerinin vektörel çarpımı $\left(\left| \vec{C}_h \times \vec{T} \right| \right)$ yani \vec{C}_h ve \vec{T} vektörlerine göre belirlenen $OAB'B$ dikdörtgenin alanıdır.

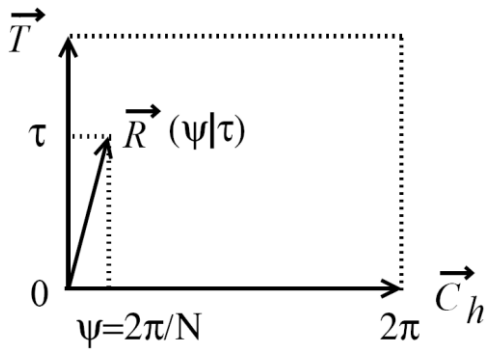
Tek bir hegzağın alanı ise \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 baz vektörlerinin vektörel çarpımı $\left(\left| \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \right| \right)$ ile belirlenir. Böylece KNT birim hücresi içerisinde bulunan hegzağın sayısı (N);

$$N = \frac{\left| \vec{C}_h \times \vec{T} \right|}{\left| \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \right|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} = \frac{2L^2}{a^2 d_r} \quad (2.10)$$

bağıntısı ile bulunur. Her bir hegzağda 2 tane karbon atomu olduğuna göre KNT birim hücresindeki toplam karbon atomu sayısı $2N$ dir [30].

2.5. Simetri Vektörü (\vec{R})

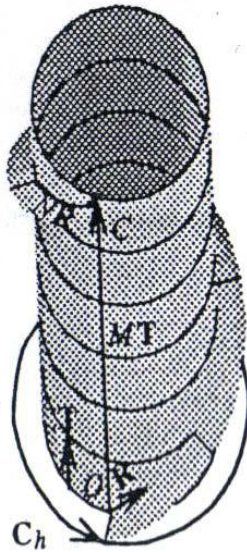
\vec{R} simetri vektörü, KNT içindeki karbon atolarının yerini belirlemek için kullanılır. Karbon atomlarının konum vektörleri KNT birim hücresi içerisinde $i = 1, 2, \dots, N$ olmak üzere, i defa \vec{R} vektörü ile belirleyebiliriz. $i \vec{R}$ birim hücre dışına çıktığında periyodik sınır koşulları kullanılarak birim hücre içerisine kaydırılır. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi \vec{R} simetri vektörünün \vec{C}_h ve \vec{T} vektörlerine izdüşümlerini ifade etmek uygundur.



Şekil 2.6. $\vec{R} = (\Psi, \tau)$ simetri operasyonu, Ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısı τ ise T vektörü doğrultusundaki geçiş [30]

\vec{R} , \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine bağlı olarak yazılabilir.

$$\vec{R} = p \vec{a}_1 + q \vec{a}_2 \quad (p \text{ ve } q \text{ tam sayılar}). \quad (2.11)$$



Şekil 2.7. Kiral KNT için Simetri Vektörü [30]

2.6. Birim Hücre ve Brillouin Bölgesi

Gerçek uzayda bir karbon nanotüp için birim hücre şekil 3.4' de görüldüğü gibi kirale vektör \vec{C}_h ve öteleme vektörü \vec{T} ile genişletirilen $OAB'B$ dikdörtgeniyle verilir. Birim hücrede $2N$ tane karbon atomu olduğundan N tane bonding π ve N tane anti-bonding π^* elektronik enerji bandı vardır. Benzer şekilde fonon dispersiyon bağıntısı birim hücrede her bir karbon atomu başına bir yer değiştirme vektörü olduğundan $6N$ tane dal içerir.

Nanotüp eksenini boyunca olan ters örgü vektörü \vec{K}_2 ve çembersel yöndeki ters örgü vektörü \vec{K}_1 in ifadeleri $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ bağıntısından elde edilir, burada \vec{R}_i gerçel uzayda örgü vektörü ve \vec{K}_2 ters uzayda örgü vektörüdür. \vec{K}_1 , \vec{C}_h doğrultusundaki farklı k dalga vektörü sayılarını verir.

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad (2.12)$$

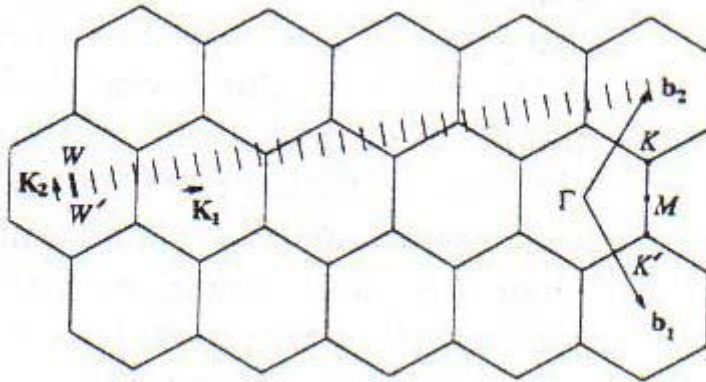
$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (2.13)$$

Bağıntılarını kullanarak \vec{K}_1 ve \vec{K}_2 ters örgü vektörleri

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right), \quad K_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 + n \vec{b}_2 \right) \quad (2.14)$$

olarak bulunur.

Buradaki \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 vektörleri altıgen örgünün ters örgü vektörleridir. Şekil 2.7' de $\vec{C}_h = (4,2)$ lük kiral nanotüp için ters örgü vektörleri gösterilmiştir. Birinci Brillouin bölgesi WW' doğru parçasından oluşur.



Şekil 2.8. KNT'ün Birinci Brillouin Bölgesi

Grafenin ters örgü vektörü $N \vec{K}_1 = \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right)$ 'dir ve $N \vec{K}_1$ kadar fark eden iki

dalgı vektörü özdeştir. t_1 ve t_2 ' nin birden başka ortak böleni olmadığından $(N-1)$

tane $\mu \vec{K}_1$ ($\mu = 1, \dots, N-1$) vektörlerinden hiçbirini grafenin ters örgü vektörü olamaz.

Bu nedenle ($\mu = 0, \dots, N-1$) tane vektör, \vec{C}_h üzerindeki periyodik sınır koşulları ile

ilişkili kuantize edilmiş dalga vektörlerinden kaynaklanan N tane \vec{k} vektöründen ortaya çıkar. Şekil 3.7’de, $\vec{C}_h = (4.2)$ için \vec{k} vektörleri $N=28$ paralel çizgi parçalarıyla gösterilmiştir. Paralel doğruların hepsinin uzunluğu bir boyutlu birinci Brillouin bölgesinin uzunluğu $\frac{2\pi}{T}$ kadardır. \vec{k} ’nin N kesikli değeri için N adet 1B’lu enerji bantı oluşur. Sonsuz uzunlukta bir KNT için nanotüp boyunca \vec{T} ’deki öteleme simetrisinden dolayı \vec{K}_2 yönündeki dalga vektörleri sürekli dir. Ancak numunenin sonlu bir L_t boyu olduğunda dalga vektörleri arasındaki uzaklık $\frac{2\pi}{L_t}$ olacaktır. Bu sonuç deneysel gözlemlerle uygundur [32].

3. NANOTÜPLERİN SENTEZLENMESİ

3.1. Nanotüplerin Sentezlenme Teknikleri

Karbon nanotüpler üç ayrı yöntemle üretilmektedir. Bunlar ark boşalım, lazer aşındırma ve karbon buhar birikimidir. Nanotüp yapısının oluşumuna ait yollar detaylı olarak bilinmemekte fakat nanotüp yapısının oluşumunda birden çok mekanizmanın rol aldığı düşünülmektedir. Üç basamaklı bir mekanizmaya göre nanotüplerin ve fullerenlerin oluşumunda metal katalizör parçacığı üzerinde öncelikle bir başlatıcı bir C₂ yapısı oluşur. Bu yarı kararlı karbür parçacığından hızla çubuğa benzer bir yapı oluşurken grafit özelliğinde duvarlar yavaşça meydana çıkar. Bu mekanizma elektron mikroskobu görüntüleri ile açığa çıkarılmıştır [33]. Farklı üretim tekniklerinde kullanılmakta olan farklı atmosferik şartlara göre küçük değişiklikler olmasına rağmen genel olarak her üç teknikte de karbon nanotüp yapısının oluşum şekli benzerdir [34].

3.1.1. Ark boşalım (arc discharge) tekniği

Ark buharlaşma tekniği, ilk keşfedilen ayrıca laboratuvar imkânlarında kolayca yapılabilecek ve en geniş kullanım alanı olan bir yöntemdir. Fakat diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında bu yöntemde daha az saflıkta yapılar oluşur ve ürün nanotüplerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin ayrılmasını gerektirir. Bu yöntemde C₆₀ üretim yönteminden farklı olarak inert gaz (helyum, argon vb) ortamında grafit elektrotları yüksek arklama (örneğin 20V, 50–100 A) sırasında temas halde değil birbirine değmeyecek kadar yakın (yaklaşık 1 mm) tutulur. Katalizör olarak metal parçacıkları (ağırlıkça % 1) eklenebilir. Uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışa yol açarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmının katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nanoparçacıklar oluşur. Yüksek verimde nanotüplerin oluşumu plazma akımının düzenliliğine ve karbon elektrotundaki birikimin sıcaklığına bağlıdır [35].

Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerinde çapların değiştiği gözlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve yayınlılık katsayıları, gazların bağıl derişimleriyle etkilenmekte; ısı transfer, kütle yayınlılığı, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir [35]. Bu metotta eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb) ile doplanırsa 1.2–2.4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpleri elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün MWCNT olması beklenir. Ancak bu metotta fullerenler, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir.

3.1.2. Lazer aşındırma (laser ablation) tekniği

Lazer Aşındırma tekniğinde farklı gaz atmosferlerinde, yüksek sıcaklık fırınında (1200°C) kuartz tüp içerisindeki grafit ve metal katalizör parçacıkları üzerine lazer sinyali gönderilir ve buharlaştırılır. Buharlaştırılan maddeler soğudukça küçük karbon molekülleri ve atomları daha büyük kümeler oluşturmak üzere yoğunlaşırken bu esnada katalizör daha yavaş yoğunlaşır [36].

Başka bir mekanizmada fulleren veya grafit tabakasına Ni veya Co katalizörleri ilişerek fullerenin kapanmasını engeller ve tüplerin oluşumuna yol açar [37,38]. Lazer aşındırma yöntemi ile % 90'a varan saflıkta nanotüpler üretilebilir. Bu metotta da eğer saf grafit elektrotlar kullanılırsa MWCNT'ler, eğer Co, Ni, Fe, gibi katalizörler içeren grafit çubuklar kullanılırsa SWCNT'ler üretilmektedir.

3.1.3. Karbon buharı birikimi (carbon vapor deposition, CVD) tekniği

Karbon buhar birikimi tekniğinde gaz fazında bir karbon ile gaz haldeki karbon molekülüne enerjinin geçmesi için bir enerji kaynağı (plazma veya dirençle ısıtılmış bir bobin) kullanılır. En çok kullanılan gaz kaynakları metan, etan, karbon monoksit ve asetilendir. Enerji kaynağı reaksiyona girecek atomik karbonu oluşturmak amacı ile kullanılır. İki aşamadan oluşan bu yöntemde öncelikle katalizör yüzeyi hazırlanır. Gaz fazındaki karbon Ni, Fe veya Co gibi bir katalizörle kaplanmış ve ısıtılmış olan

substrata doğru hareket eder. İkinci aşamada nanotüpler kimyasal olarak (genellikle amonyak ile) veya ısıl tavlama ile aşındırılmış yüzeyde kümeler oluşturarak elde edilir. Karbon nanotüplerinin mükemmel dizilişi CVD metodu ile nano boyutta kontrol edilebilir. Karbon nanotüpleri bu metotta 650–900°C sıcaklıkta sentezlenir [39–41].

Karbon buharı birikimi yönteminde nanotüplerin oluşumu daha yavaş olmasına rağmen tek duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüplerinin üretiminde seçici özellikler gösterir. Besleme gazı yüksek kararlılığından dolayı düşük sıcaklıklarda bozunmamasına rağmen katalizör yüzeyinde bozunur ve katalizörün nano parçacıkları üzerinde toplanarak farklı özellikte nanotüpleri oluşturur. CVD metodunun avantajları daha büyük miktarlarda ürün elde edilebilirken daha düşük sıcaklıklarda çalışılması, düzgün bağlı karbon nanotüpleri elde edilebilmesidir. Katalizör seçimi yapılarak karbon nanotüplerinin büyümesi ve tasarımı kontrol edilebilir. Fakat bu avantajlarının yanında katalizörler safsızlık olarak nanotüplerde kalabilmekte nanotüp kusurları gözlenmektedir.

3.2. Nanotüplerin Deneysel Karakterizasyonları

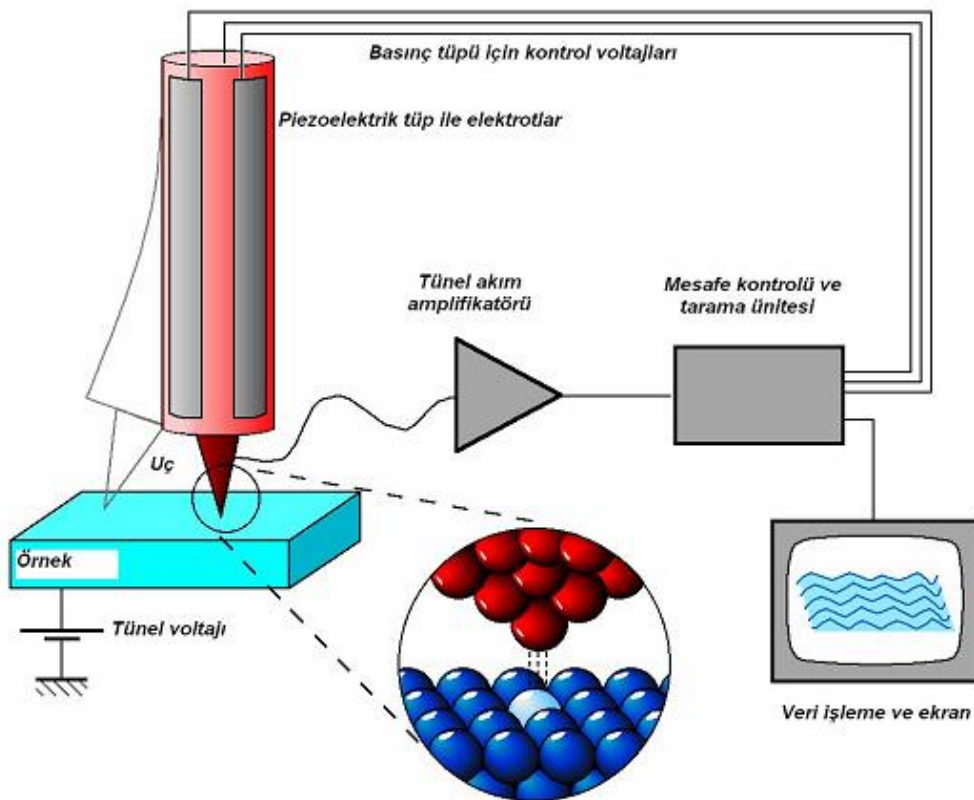
3.2.1. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)

Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından İsviçre’de IBM laboratuvarlarında 1981 yılında atomların fotoğrafını çekebilen taramalı tünelleme mikroskobu (STM) icat edildi. Tünelleme mikroskobunun çalışma ilkesi oldukça basittir. En uç kısmında tek atom kalacak kadar sivriltilmiş bir metal iğne yüzeye yaklaştırılır, iğne yüzeye 0.3–0.4 nm kadar yaklaştığında iğneden elektronlar (iğne yüzeye değmediği halde) atlamaya başlarlar.

Birim zamanda iğneden yüzeye akan elektron sayısı, yani tünelleme deneni bu olayda geçen akım iğneyle yüzey arası uzaklığın üstel bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon o kadar hızlı değişir ki, iğne yüzeye 0.1 nm daha yaklaştırılırsa, tünelleme akımı on kat artar. Bir geri besleme devresi akımı sabit tutmak için sürekli olarak iğneyle yüzey

arasındaki mesafeyi korumaya çalışır. İğneyi 0.001 nm duyarlılıkla kontrol etmek için piezoelektrik kristaller kullanılır.

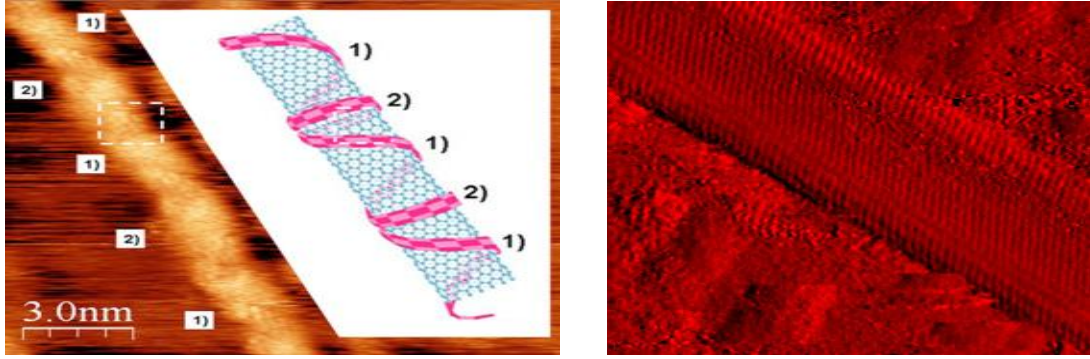
Bu malzemeler voltaj uyguladığımızda çok az miktarda uzayıp kısalma özelliğine sahiptir. Bu geribesleme devresi çalışırken biz iğneyi yüzeyde yine piezo malzemelerle tararsak, iğnenin aşağı yukarı hareketi yüzeydeki atomları izleyecektir. Çünkü atomların çevresinde elektron yoğunluğu genellikle daha fazladır. Bir bilgisayar denetiminde çalışan bu mikroskoplarda alınan atomların pozisyon bilgileri, bilgisayarda işlenip, 2 ve 3 boyutta gösterilerek atomlar görünür hale getirilir [42].



Şekil 3.1. Taramalı tünelleme mikroskobunun çalışma şeması

Bu güçlü mikroskoplarla ilk defa atomları yüzeyde tek tek görüntülemek, daha sonra atomları, molekülleri yüzeyde istediğimiz gibi tek tek dizmek, tek atom üzerinde deneyler yapmak ve onlarla futbol oynamak bile mümkün oldu. Bu önemli buluşun

mucitleri oldukça kısa bir süre içinde, 1986 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazandılar. Ölçülen sinyal tünel akımı gibi kullanıldı. STM'lerin tek kusuru, yalnızca iletken ve yarıiletken yüzeylerde atomları görüntüleyebilmesiydi ve yalıtkanlarda çalışmıyordu [43].



Şekil 3.2. TDKNT'nin STM görüntüleri

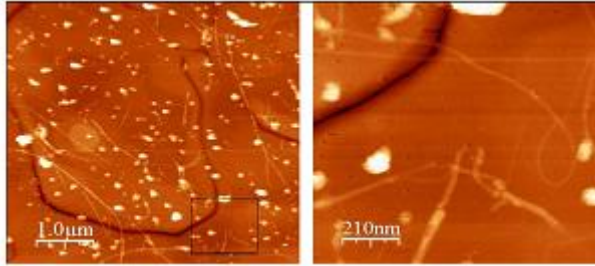
3.2.2. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

1986 yılında ucunda tek atom olan iğneyle yüzey atomları arasındaki kuvveti ölçebilecek kadar duyarlı bir cihaz olan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) geliştirildi. Böylece STM'de ki kısıtlamalar ortadan kaldırıldı (Şekil 3.2). Atomlar arası kuvvetler, kimyasal bağların oluşmasını sağlar. Eğer iki atomu birbirine yaklaştırsak (örneğin; iki oksijen atomu) birbirleri arasında bir çekim kuvveti oluşur ve bir süre sonra oksijen molekülü ortaya çıkar.

Atomlararası kuvvetler hep çekici değildir. Eğer aynı oksijen molekülünü alıp, oksijen atomlarını birbirine doğru yaklaştırmaya çalışırsak, bu sefer birbirlerini itmeye başlayacaklardır. AFM'de ölçülen kuvvetler piko-Newton ile nano-Newton düzeyindedir. Bu kadar küçük kuvvetleri ölçmek için, Hooke kanunu $F=-kx$ günümüze uyarlanarak kullanılmaktadır. Sivri iğneler çok küçük silisyum yaylar üzerine mikrofabrikasyon teknolojisiyle yerleştiriliyor ve iğneyle yüzey arasındaki kuvvet nedeniyle bükülen yayın sapması, yani kuvvet, genellikle yayın arkasına odaklanan lazer ışığının sapmasının, bir fotodetektör sayesinde çok duyarlı bir şekilde ölçülmesiyle belirleniyor. Bir geribesleme devresi yine STM'deki gibi

iğneyle yüzey arasındaki kuvveti sabit tutuyor; iğne yüzeyde taranırken ölçülen iğne hareketi, bize yüzeyin fotoğrafını atomik çözünürlüğe kadar verebiliyor.

AFM ile atomik çözünürlük şu anda yalnızca ultra yüksek vakumda elde edilebilmektedir. Atomik çözünürlük atmosferde ve sıvıda da elde edilebilir, fakat mikroskopların kuvvet çözünürlüğü henüz bu iş için tam olarak yeterli değil. AFM'leri sıvıda atomik çözünürlüğe ulaştığı zaman, biyolojide çok büyük bir yenilik getirebilir; protein, DNA vb. gibi hayatın temel yapıtaşlarını atom atom incelemek, sonra da değiştirmek belki bir gün mümkün olabilir [42].



Şekil 3.3. AFM'de elde edilmiş karbon nanotüplerin yüksek yoğunluklu yüzey resmi

3.2.3. Diğer Teknikler

Diğer teknikleri başlıklar altında vereceğiz. En önemli ve kullanılan teknikler yukarıda anlatıldığı gibidir. Kullanılan diğer teknikleri maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralayabiliriz [44].

- Ters Fotoemiyon Spektroskopisi Sistemi
- Düşük Enerjili Elektron Kırınımı Sistemi
- Ozon Destekli Temizleme Sistemi
- Spin Örtücü Sistemi
- Dondurarak Kurutma Sistemi

4. NANOTÜPLER ÜZERİNDE YAPILAN TEORİK HESAPLAMALAR

4.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Özet bilgi)

Bu bölümde, çok güçlü birer hesaplama tekniği olan ab-initio yöntemlerin fiziksel temeli aşağıda özetle verilmiş, bölüm 5 ,6 ve 7'de ise bu yöntemlerin nanotüplere uygulanmasından bahsedilmiştir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT), atomik ölçekteki sistemler için çok cisim probleminin çözümünde bir standart olarak ortaya çıkmış ve son yıllarda katıların bulk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra nano tüplerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [45–48]. YFT ilk olarak, Hohenberg ve Kohn [45] ve arkasından Kohn-Sham [46] tarafından, elektron gazında değiş-tokuş ve korelasyon etkisini tanımlamak için geliştirilmiştir. Bu teorem, N elektronlu etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Kohn-Sham denklem sistemi ise çok elektron problemi yerine tek elektronlu denklem setlerinin biçimsel olarak kullanmanın nasıl mümkün olduğunu göstermektedir. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born- Oppenheimer yaklaşımı daha sonra da dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları farklı kaynaklardan yararlanarak özetlenmiştir [49–53]

4.1.1. Çok cisim problemi

Kristaller elektronlar ve çekirdekten oluşan bir sistemdir. Sistemin enerjisini hesaplayabilmek için Schrödinger denklemi kullanılır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E sisteminin toplam enerjisi ve H ise Hamiltonyen operatörüdür ve

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.2)$$

ile ifade edilir. Burada M_I kütle, Z_I atom sayısı \vec{r}_i ve \vec{R}_I ise elektron ve çekirdeğin buldukları konumların koordinatlarıdır. Eş. 4.2'de verilen birinci terim elektronun ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanını temsil eder. Dördüncü terim ise elektronlar arasında, beşinci terim çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir.

Ψ dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamanlarına bağlıdır. Böyle bir sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir. Ayrıca bu dalga fonksiyonu Schrödinger denklemini sağlamalıdır. Bu denklem

$$\hat{H} \Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (4.3)$$

ile verilir. Burada $\Psi_i(\vec{R}, \vec{r})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Eş. 4.2'nin çözümü çok elektronlu bir sistem için oldukça zordur. Bu zorluğu basitleştirebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan bir tanesi Born- Oppenheimer ya da adiabatik yaklaşımdır. Bu yaklaşım kullanışlı olduğundan fiziğin çeşitli alanlarında sıklıkla tercih edilir.

4.1.2. Born- oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Ayrıca Born- Oppenheimer yaklaşımı elektronun ve çekirdeğin hareketi birbirinden bağımsız iken geçerlidir. Temelde çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok daha ağırdır

($M_{\text{çekirdek}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}$). Bu durumda kristal içerisindeki çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketlerinden daha yavaş olur. Born- Oppenheimer yaklaşımı [54] bu durumu göz önüne alır ve çekirdekleri hareketsiz olarak kabul eder. Eşitlik 4.2’de verilen 2. terim (çekirdeğin kinetik enerjisi) ihmal edilebilir. Ayrıca son terimdeki çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir. Bu durumda eşitlik 4.2,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.4)$$

haline dönüşür. Eş. 4.4 ile verilen hamiltopyen ifadesi N_e tane elektronun, N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlar. Elektronların hareketi ve enerjisi sırasıyla ;

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \quad (4.5)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (4.6)$$

eşitlikleriyle temsil edilir. Buradan nükleer itme etkisi de göz önüne alınırsa toplam enerji

$$\varepsilon_{tot}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (4.7)$$

şekilinde ifade edilir. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Çekirdek Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik problem çözülmesi ile bulunan bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder.

4.1.3. Dalga fonksiyonu yaklaşımları

Hartree yaklaşımı

Hartree, çok cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak öngörmüştür. N elektronlu bir sistem N tane denkleme sahiptir. Bu teoride çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, N tane tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır [53, 55]. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \right) = \Pi \quad (4.8)$$

$$\Psi \left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \right) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir.

Hartree' nin önerdiği tek parçacık eşitliği

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i^H \phi_i(\vec{r}) \quad (4.10)$$

şeklindedir. Burada, $V_H(\vec{r}_i)$ Hartree'nin önerdiği potansiyeldir ve Coulomb potansiyelini ifade eder. E_i^H , de Hartree yaklaşımına göre toplam enerjidir.

Eş. 4.10 kendi içeriğinden çözülebilen tek parçacıklı bir eşitliktir. Ancak, Hartree yaklaşımı Pauli dışarılanma ilkesini ihmal eder. Pauli dışarılanma ilkesine göre, uzayın aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunmaz. Ayrıca, bu ilkeye göre dalga fonksiyonu, elektron koordinatlarının değiş-tokuşu halinde antisimetrik olmalıdır.

Hartree dalga fonksiyonları ise simetrik bir özelliğe sahiptir. Hartree teorisindeki bu eksiklik, Hartree- Fock tarafından düzeltilmiştir.

Hartree- fock teorisi

Hartree- Fock teorisi [53, 56], elektronun exchange (değiş-tokuş) enerjisini ve dalga fonksiyonunun antisimetrisini (Pauli dışarlama İlkesi) hesaba katarak Hartree Teorisi' ni geliştirdi. Buna göre; E^{HF} Hartree_Fock enerjisi,

$$E^{HF} = E^H + E^{ex} \quad (4.11)$$

olmak üzere, E^H Hartree enerjisi ve E^{ex} elektron değiş-tokuş enerjisinden oluşur. Pauli dışarlama ilkesine göre, elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, sistemin iki elektronun yerdeğiştirmesi ile

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (4.12)$$

şeklinde antisimetrik hale gelir. Bu eşitliği sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinanı [57] ile tanımlanabilir.

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.13)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eş. 4.13de verilen tek elektron dalga fonksiyonlarının beklenen değerini minimum yapan denklem

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.14)$$

ile verilen Hartree- Fock denklemidir. Burada son terim değiş tokuş terimidir ve σ_i ile σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Hartree-Fock hesaplamaları atomların temel enerji durumu için sürdürülmüştür, ancak katılar için oldukça karmaşık bir hesap yapar.

4.1.4. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Thomas fermi teorisi

Thomas–Fermi (TF) teorisi temel değişken olarak dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğu kullanmayı önermektedir. Kararlı bir elektron gazı için yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile temsil edilir. Bu yaklaşım atomlar için doğru iken, moleküller için iyi bir bağlanma enerjisi vermez. TF teorisi elektronlar arasındaki değiş-tokuş teorisini ve korelasyonu ihmal etmiştir. Bu ihmal de doğruluğu sınırlar. Sistemdeki elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşmesi göz önüne alınarak yük yoğunluğu cinsinden sistemin enerjisi;

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-n}[\rho] + E_{e-e}[\rho] = T[\rho] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{e-n}(\vec{r}) + E_{e-e}[\rho] \quad (4.15)$$

$T[\rho]$ kinetik enerji fonksiyoneli, $v_{e-n}(\vec{r})$ çekirdeklerden kaynaklanan potansiyeldir. Sorun, bölgesel olmayan tam/kesin $E[\rho]$ fonksiyonelinin bilinmemesi ve son derece karmaşık olmasıdır.

Thomas-Fermi modeli, en-düşük mertebeli yaklaşıklık (approximation) tır. Bu modelde kinetik enerji fonksiyoneli, aşağıdaki homogen elektron gazı ifadesine ve elektron-elektron etkileşmeleri de Hartree ifadesine dayanır:

$$T^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho^{5/3} \quad (4.16)$$

Thomas–Fermi–Dirac modeli de ayrıca aşağıdaki yaklaşık değiş-tokuş (Exchange) enerjisini içerir:

$$E_x[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int d\vec{r} \rho^{4/3} \quad (4.17)$$

Buradaki $e_x(\rho(\vec{r}))$, elektron başına homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisidir.

Thomas–Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmadığından yetersiz kalmıştır.

Hohenberg-kohn teorisi

YFT, Hohenberg – Kohn (HK) teorisinden hareket ile elde edilir [46]. Temelde iki teorem vardır. Bunlar;

1. *Teorem:* Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen elektronların sisteminde, V_{ext} potansiyeli taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ tarafından tam olarak tanımlanabilir.
1. *Sonuç:* Böylece hamiltonyen, tam olarak belirlediği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonu belirlenir. Bu sayede sistemin tüm özellikleri, taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ verilmesiyle belirlenir.
2. *Teorem:* herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ altında, enerji için genel bir fonksiyonel olan $E[\rho]$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanabilir.

Herhangi özel bir $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinde, sistemin taban durum enerjisi bu fonksiyonelin evrensel minimum değeri olur ve fonksiyoneli minimum yapan $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu, tam taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ 'dir.

2. *Sonuç:* Yalnız $E[\rho]$ fonksiyoneli, taban durum enerjisi ve yoğunluğunu tanımlamak için yeterlidir.

Kohn-sham denklemleri

YFT uygulamalarının birçoğu temel olarak HK teoreminden elde edilen Kohn-Sham denklemlerini (KS) kullanır. KS yaklaşımında çok-cisim sistemlerinin özelliklerini tam olarak hesaplayabilmek için bağımsız parçacık modeli kullanılmaktadır [58]. Bu metot, etkileşen gerçek elektron sistemi ile aynı elektron yoğunluğuna sahip olan etkileşmeyen hayali bir sistemden yola çıkar. KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar ve etkileşmeyen sistem için bağımsız parçacık denklemlerine yol açar. KS denklemleri yoğunluğun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok cisim terimleri ile tam olarak çözülebilir. KS teoremine göre enerji çok elektronlu bir sistemin çözümü için tanımlanan etkin potansiyel;

$$V_{etkin} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (4.18)$$

şeklinde verilir. Buna göre; Shrödinger denklemine benzer bir denklem elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{e-n}(\vec{r}) + v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.19)$$

Buradaki değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ($v_{xc}(\vec{r})$) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (4.20)$$

Eş. 4.20'deki değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelinin formu genelde bilinemez. E_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmenin yollarından en önemlileri *yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)* ve *genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)*'dir.

Eş.4.18 dikkate alındığında orbitallerdeki her değişimin potansiyeli etkilediği görölmektedir. Bu durumda denklem öz-uyumlu şekilde çözölmelidir. Buna göre;

1- Verilen başlangıç yoğunluğundan V_{etkin} hesaplanır.

2- V_{etkin} Schrödinger benzeri $[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r})$ denkleminde yerine yazılır ve $\phi_i(\vec{r})$ 'ler elde edilir.

3- Elde edilen $\phi_i(\vec{r})$ 'ler, $\rho(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2$ 'de yerine yazılarak yeni yoğunluk elde edilir.

4- Belirlenen hassasiyet sağlanmıyorsa (1–3) arasında yapılan işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilir.

Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk, KS denklemlerinde yerine yazılır ve sistemin taban durum enerjisi elde edilir.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

DFT'de yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) değiş-tokuş korelasyon enerjisinin ($E_{xc}[\rho]$)'nin en basit yaklaşık ifadesidir. Bu yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı sağladığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verdiği görölmüştür.

Değiştokuş-korelasyon enerjisi aşığıdaki ifadeden hesaplanır:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (4.21)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki $e_{xc}(\rho(r))$, $\rho(r)$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji kuantum Monte-Carlo yöntemlerinden elde edilebilir. $e_{xc}(\rho(r))$ enerjisinin bir çok kare oluşturulması ile düşük ivmeyle değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, LDA'nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

E_{xc} 'yi hesaplamak için literatürde birçok yöntem mevcuttur. Bunlar arasında en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder [59] yaklaşımıdır. E_{xc} , değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olarak ikiye ayırdığımızda;

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_x ve E_c Hartree biriminde;

$$E_x = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (4.23)$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & \tau_s \geq 1 \\ -0,0116\tau_s + 0,0020\tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1 \end{cases} \quad (4.24)$$

ile verilir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$ şeklindedir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise;

$$V_{xc} = E_{xc} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{xc}}{d\tau_s} \quad (4.25)$$

şeklinde ifade edilir.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

GGA yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan bir yaklaşımdır. Yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olması durumunda yerel yaklaşımlar yetersiz kalır ve bu durumda GGA kullanılır. E_{XC} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, LDA'dan yalnızca yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ 'ye bağlı iken, GGA'da ise yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ 'ye ve onun eğimine $\nabla\rho(\vec{r})$ 'ye bağlıdır [62]. GGA'da E_{XC} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi:

$$E_{XC}^{YYY}[\rho] \cong \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (4.26)$$

şeklinde ifade edilir.

GGA'nın LDA'ya göre çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. Daha da geliştirilmiş fonksiyoneller araştırmalarında önemli bir ilerleme, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımını sayesinde olabilmektedir. Ayrıca, yine LDA hesaplamalarında olduğu gibi yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak enerji aralıklarını deneysel değerlerden oldukça küçük tahmin eder [63]. Pek çok popüler GGA fonksiyonelleri önerilmiştir; bunlardan en iyisinin PW91 [60] olduğu görünmektedir ve PBE [61]'ya çok benzeyen bir fonksiyoneldir.

Meta-GGA

GGA doğrultusundaki gelişmeler günümüzde de devam etmektedir; bunlardan birisi de "meta-GGA" fonksiyonelleridir. Meta GGA fonksiyonelleri;

$$\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{occ} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (4.27)$$

ile ifade edilir. GGA'nın bir sonraki adımı $\nabla^2\rho$ şeklindeki elektron yoğunluğunun Laplasyenini eklemektir. Bu adım çok şeyler vadediyor; çünkü yoğunluğun Laplasyeni, kimyasal bağlanmanın Bader analizinde çok önemli olduğu bilinmektedir. Bu $\tau(\mathbf{r})$ 'nin dâhil edilmesi ile delokalize değiştokuş hollü sistemleri daha doğru modellemek mümkün olabilmektedir. Perdew [64] $\nabla^2\rho$ ve $\tau(r)$ ' yi dahil ederek bir meta-GGA değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kurdular.

Bu fonksiyonel tam anlamı ile non-ampirik değildi ve iki tane fit edilmiş parametreye sahipti. Başka meta-GGA fonksiyonelleri de vardır ve bu alandaki çalışmalar hızla etmektedir. Ayrıca bunların çeşitli bileşiminden oluşan *hibrid* fonksiyoneller de vardır [65].

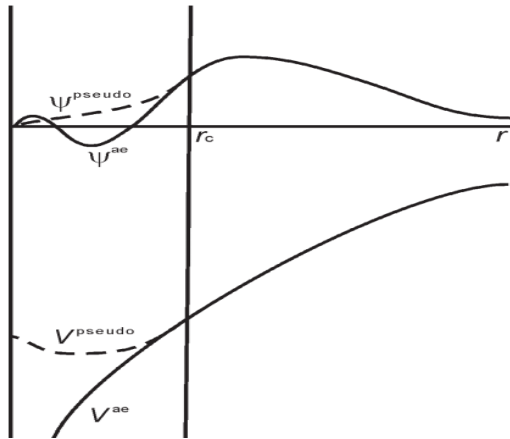
4.1.5. Pseudopotansiyel metot

Pseudopotansiyel kavramı dözlem-dalga toplam enerji metotları için oldukça önemli olduğunu Payne [66] makalesinde yayınlamıştır. Bu yaklaşıma göre; iyon korlarının hareketsiz olduğu göz önüne alınır. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin, “iyon korları kimyasal bağlanma içermez ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmezler” yaklaşımıyla hesaplandığını ifade eder.

Pseudopotansiyel yaklaşımı kor elektronlarını ve kuvvetli Coulomb etkileşmesini daha zayıf bir Pseudopotansiyel ile değiştirir. Bu potansiyel az sayıda Fourier bileşeniyle temsil edilebilir. Pseudo dalga fonksiyonları prensipte kor bölgesi içinde bir moda sahip olmamalıdır ve bu nedenle küçük bir baz seti gerektirirler. İyi bilindiği gibi, dözlem- dalga teknolojisinin gücü ve Pseudopotansiyel kavramının birleşmesi kimyasal bağlanmanın tanımı için mükemmel derecede yararlıdır [55, 67]

Kor yarıçapı r_c 'nin dışında potansiyel ve dalga fonksiyonu doğru kurulur. Kor bölgesinin içinde dalga fonksiyonu gerçeğinden farklıdır. Bu dalga fonksiyonunun radyal düğümü yoktur ve oldukça düzdür (şek.4.1), ayrıca elektron sayısını doğru olarak verir. Kor bölgesindeki gerçek valans fonksiyonlarının düğümleri ve

osilasyonları kor orbitalleri ile ortogonal olmayı gerektirir. Pseudopotansiyeller, tüm–elektron özdeğerleri mümkün olduğunda çok çeşitli atomik konfigürasyonlara uyacak şekilde kurulur; böylelikle kimyasal olarak farklı sistemlere de uygulanması sağlanmış olur.



Şekil 4.1. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu

4.2. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Bu bölümde katıların bant yapısı hakkında özet bilgi verilmiş daha sonra tüm hesaplamalarda kullandığımız VASP paket programın da kullandığı Düzlem dalga (plane wave) metodu birçok referanstan [68-73] den derlenerek açıklanmıştır.

4.2.1. Bant yapısı

İki atomun bir araya gelip bir molekül oluşturması sırasında atomlar birbirlerinden uzaktayken bir atoma ait elektron yörüngelerinden sadece birinde bulunabilir. Elektron her iki atomda da aynı yörüngede olduğunda aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur. Atomlar birbirlerine yaklaşip elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan kalkar ve enerjileri farklı iki seviye meydana gelir. Birbirinden uzakta üç atom varken, her atomik seviye üç kez katlı yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonu olur. Bu birbirinden uzakta N atomlu

sistem için genelleştirilirse her bir elektron düzeyi N kez katlı olur ve atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik seviye, enerjileri farklı N sayıda seviyeye ayrılır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji seviyesi takımına enerji bantı denir.

Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bantında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken olur.

Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler
- Katalitik aktivite (catalytic activity)

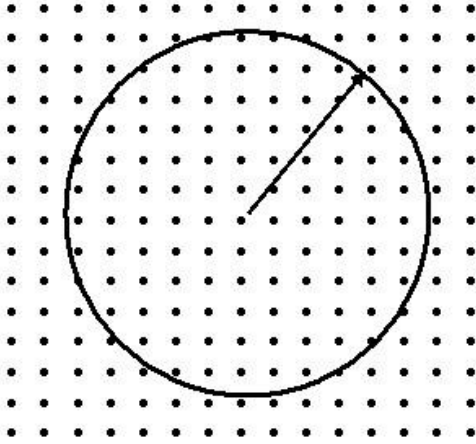
gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur.

4.2.2. Düzlem dalga (plane wave) metodu ve baz seti

Düzlem dalga baz setleri, bir düzlem dalga türünde yayılan sinüs tipi dalgayı bünyesinde barındırmakta ve bu çerçevede atomlarla sınırlı kalan fonksiyonlardan farklılaşmaktadır. Düzlem dalga baz setleri periyodik sistemlerde kullanılmaktadır ayrıca, moleküller ve atom grupları gibi sistemler için de kullanılabilir. Fakat sınırlı düzlem dalga yayılması, çekirdeğe yakın dalga fonksiyonlarının güçlü titreşimlerini tanımlamada yeterli değildir. Molekül ya da atom gruplarının elektron yoğunluğunun bir araya toplanması, yakınsaması ve kesinlik/doğruluk (accuracy) için fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyması artan hesap yükünü göstermektedir.

Düzlem dalga baz seti, Bloch teoreminden kaynaklanır ve kristaller için en doğal ve en genel baz setidir. Düzlem dalga baz setlerinin sistemlere uygulanışını Bloch teoremi ile ifade edilirse, her bir k -noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının düzlem dalga baz seti cinsinden seriye açılabilceğini ifade eder. Prensipite, böyle bir açılım için sonsuz sayıda düzlem dalga gereklidir. Ancak, küçük kinetik enerjili düzlem dalgalar için C_{k+G} , $|k+G|^2$ katsayıları, büyük kinetik enerjili dalgalarınkinden daha önemlidir. Bu hesaplamalarda temel setlerin sınırlanması kesilim (cutoff) enerjisi olarak tanımlanan çok önemli bir parametre ile belirlenir. Düzlem dalga hesaplamaları ters uzayda aşağıdaki şekilde E_{kes} olarak tanımlanan kesilim enerjisine bağlı olarak sınırlanmaktadır.

$$E_{kesim} = \frac{1}{2} G_{maksimum}^2 \quad (4.4)$$



Şekil 4.2. Kesilim enerjisi kavramının şematik gösterimi

Baz setinin sonlu bir kesilim enerjisinde kesilmesi (sonlandırılması) hesaplanan toplam enerji ve onun türevlerinde bir hataya neden olabilir. Kesilim enerjisinin değerini artırarak sistematik bir yolla hatanın büyüklüğünü azaltmak mümkündür. Prensipinde, kesilim enerjisi hesaplanan toplam enerji istenen toleransta yakınsayana kadar artırılmalıdır. Bu, bir faz kararlılığı hesaplamalarında önerilen bir süreçtir. Faz kararlılığı araştırmalarında farklı yapıların toplam enerjilerinin mutlak değerleri karşılaştırılır. Bununla birlikte, aynı yapı için enerji farklılıkları toplam enerjiden çok daha küçük kesilim enerjilerinde yakınsar. Bu, hataların ortadan kalkmasından kaynaklanır ve güvenilir geometri optimizasyonu veya moleküler dinamik araştırmaları için “daha küçük” baz setlerinin kullanımını mümkün kılar.

Sonlu baz seti düzeltmesi

Düzlem dalga baz setleri kullanımındaki zorluklardan birisi, baz setinin içerdiği durum sayısının kesilim enerjisiyle süresiz olarak değişmesidir. Genelde, bu süresizlikler bir k-nokta seti içindeki farklı k-noktalar için farklı kesilim enerjilerinde ortaya çıkacaklardır. Ayrıca, sabit bir kesilim enerjisinde, birim hücrenin şekli veya boyutundaki bir değişim düzlem dalga baz setinde süresizliklere neden olabilir. Bu problem daha yoğun bir k-nokta seti kullanılarak çözülebilir. Ancak, çok yoğun k-noktalarda bile hala problem olabilir. Çok büyük sayıda k-

noktasına sahip bir baz setindeki durum sayısı ve hesaplamada kullanılan durum sayısı arasındaki farkı temsil eden bir düzeltme çarpanının kullanılarak, problemin hemen hemen üstesinden gelinebilir [74].

Tam olarak yakınsamayan bir baz setiyle hücre optimizasyonu yapıldığında, sonlu baz seti düzeltilmesi oldukça önemli olur. Mesela, “norm-konserving” silikon pseudopotansiyeli yeterince yumuşaktır ve yaklaşık 200 eV’lik düzlem dalga kesilim enerjisiyle hassas sonuçlar üretir. Bununla birlikte, bu kesilim değeri kullanılarak durum denklemi (toplam enerji ve basıncın hacme bağılılığı) hesaplanırsa, toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen hacim, sıfır basınç değerini veren hacim ile uyuşmaz. Durum (hal) denklemi hesaplamaları daha yüksek kesilim enerjilerinde ve daha yoğun k-noktalarla tekrarlandığında, iki hacim değeri arasındaki fark daha küçük olur. Yine, düşük kesilim enerjisinde hesaplanan E-V eğrisi çok düzgün olmayabilir, ancak, kesilim enerjisi artırdıkça daha düzgün hale gelir. E-V eğrisinin düzgün görünmemesinin nedeni, farklı örgü sabitleri için aynı kesilim enerjisinde kullanılan düzlem dalga sayısındaki süreksiz değişimdir. Toplam enerjiye sonlu baz seti düzeltilmesi ilave edildiğinde, sabit sayıda baz setiyle hesaplama yapmak ve sonuçları interpolate etmek mümkündür [75].

Bu düzeltme teriminin belirlenebilmesi için bilinmesi gereken tek parametre,

$\frac{dE_{\text{toplaml}}}{d(\ln E_{\text{kesilim}})}$ dir, burada E_{toplaml} sistemin toplam enerjisi ve E_{kesilim} kesilim enerjisidir.

$\frac{dE_{\text{toplaml}}}{d(\ln E_{\text{kesilim}})}$ değeri, enerji kesilimine ve k-nokta örneklemesine göre hesaplamının

yakınsaklığının iyi bir göstergesidir. Bu parametrenin değeri atom başına 0.01 eV/atom’dan daha küçük olduğunda, hesaplamının çok iyi yakınsadığı söylenebilir. Çoğu hesaplamalarda 0.1 eV/atom’luk bir değer yeterlidir.

4.3. Moleküler Dinamik Hesaplamalar

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi, çok parçacıklı sistemlerin mikroskobik boyutta dinamik ve makroskobik boyutta statik özelliklerinin istenilen

simülasyon süreci boyunca değişimini inceler. Bu yöntem kullanılarak nanotüplerin birçok özelliği hesaplanmıştır. MD yönteminin çeşitli versiyonlarının nano yapılarda kullanımı Lau [76] tarafından ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bao ve arkadaşları [77] MD yöntemle, Reactive Empirical Bond Order (REBO) ve Lennard–Jones (LJ) potansiyelini kullanarak tek duvarlı karbon nanotüplerin Young modülünü $- 928 \pm 11.5$ GPa olarak hesaplamışlardır; sonuçları da deneysel değerlerle uyumludur. Bunlara göre, TDKNT’lerde Young modülü tüp yarıçapından ve tüp kiralitesinden çok az etkilenir.

Dereli ve Süngü [78] tek duvarlı karbon nanotüplerin gerinme özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimlerini “sıkı-bağ” MD yöntemi ile incelemiştir. 300K – 900K sıcaklık aralığında; Young modülü ve esneklik dayanımları sıcaklık arttıkça azalırken, Poisson oranının arttığı gözlenmiştir.

Dereli ve Özdoğan [79] 20 katlı 400 atomdan oluşan (10x10) tek duvarlı karbon nanotüplerin eksen gerinimi altında enerjisini sıkı-bağ MD yöntemi ile inceleyerek Young modülünü, dayanıklılığını ve poisson oranını değerlerini sırasıyla 0.311 TPa, 4.92 GPa ve 0.287 bulmuşlardır.

Berber ve arkadaşları [80] karbon nanotüplerin sıcaklığa bağlı ısı iletkenliğini MD simülasyonu yöntemi ile accurate karbon potansiyeli ile inceleyerek, buldukları sonuçları grafit tabakanın ısı iletkenliği ile karşılaştırmışlardır.

Bunların dışında moleküler mekanik [15, 81, 82] yöntem ve çeşitli versiyonlarda MD yöntemlerle [83-85] nano tüplerin mekanik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi aktif olarak devam etmektedir.

4.4. Nanotüplerin Uygulama Alanları

Son yıllarda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik-optik-mekanik nanocihazlar ve nano yapıları biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin her

alanında ilerlemeler görüldü. Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp (KNT) adı verilen ürün endüstriyel bir devrim olarak görülüyor. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte kullanılmaya başlandı. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacak. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır [86].

Nanoteknolojinin uygulama alanları geniş olmakla beraber malzeme ve imalat, nanoelektronik ve bilgisayar teknolojisi, havacılık ve uzay çalışmaları, tıp ve sağlık, çevre ve enerji, savunma gibi alanlarda daha fazla etki göstermektedir.

Karbon, aynı zamanda farklı atomların anlık birleşmesine neden olan Van der Waals kuvvetlerinin oluşmasında da kullanılır. Van der Waals kuvvetlerinin yeni bellek yongalarında (anlık hafıza çiplerinde) kullanılması düşünülmektedir. Böylece nanotüpler yeni bir alanda kullanılacaktır. Faydaları sınırsız görünmekle birlikte seri üretime geçilmenin zaman alacağı söylenmektedir.

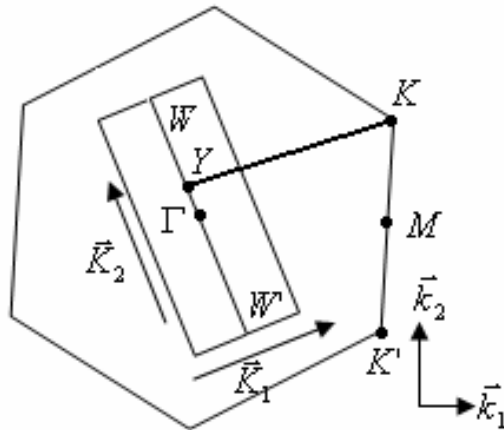
Araştırmalarda karbon nanotüpleri geniş uygulama alanları olabilir. Bunlar, nanoelektronik, sensörler, alan salınımı, ekranlar, hidrojen depolama, batarya, polimer matris kalıpları, gövde zırhı, kuvvetlendirici materyal, nanoölçekli reaktörler v.b. bazılarındandır [87].

5. KARBON NANOTÜPLERİN ELEKTRONİK YAPISI

TDKNT'lerin elektriksel özellikleri yapıldıkları 2-boyutlu yapılar olan grafinin elektronik yapısından kaynaklanır. Grafin, grafitin tek bir tabakası olarak düşünülebilir. TDKNT'lerin elektrik iletkenlikleri, fermi enerjisi civarındaki elektronik doğasından kaynaklanır. TDKNT'lerin elektronik yapıları, 2 boyutlu grafinden elde edilebilir. \vec{C}_h ile tanımlanan çevresel eksen üzerine uygulanan periyodik sınır koşulları uygulanması ile \vec{C}_h doğrultusundaki dalga vektörleri sonsuz tüp için sürekli. Gerçekte, bir KNT'nin boyu sonlu olduğundan (L), ayrık \vec{k} dalga vektörleri beklenebilir.

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (5.1)$$

Böylece enerji bantları, bir boyutlu enerji dispersiyon bağıntıları seti içerir [30].



Şekil 5.1. Metalik enerji bantı şartı: $Y\vec{K}$ vektörünün boyunun, \vec{K}_1 boyuna oranı tam sayı ise, metalik enerji bantı elde edilmiş olur.

WW' dan $\mu \vec{K}_1$ ile ayrılan çizgi segmentlerinde bulunan 2 boyutlu grafinin enerji dispersiyon bağıntıları $E_{g2D}(\vec{k})$ ile katlanır. Öyle ki \vec{K}_2 ' ye paralel dalga vektörleri, WW' çizgi segmentleri ile aynı yerde olurlar. Böylece N tane, Eş. 5.2 ile verilen TDKNT enerji dispersiyon bağıntılarına karşılık gelen 1 boyutlu enerji dispersiyon bağıntıları oluşur.

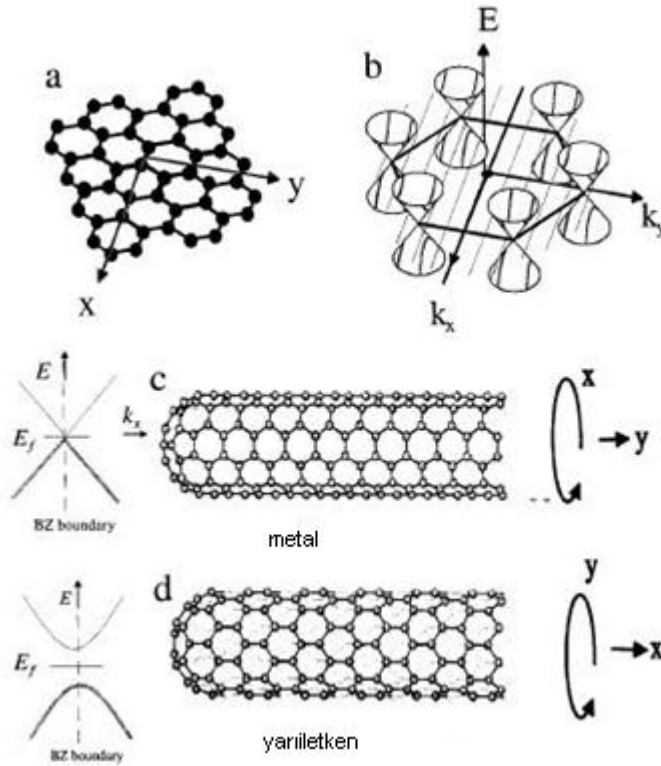
$$E_{\mu}(k) = E_{g2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right), \left((\mu = 0, 1, \dots, N-1 \text{ ve } -\frac{\pi}{T} < k \frac{\pi}{T}) \right) \quad (5.2)$$

Kesikler, $(k \vec{K}_2 / |\vec{K}_2|) + \mu \vec{K}_1$ çizgilerinde oluştuğunda, N parça enerji dispersiyon eğrileri, 2 boyutlu grafin için 2 boyutlu enerji dispersiyon alanı kesitine denk olur. Eğer belirli bir (n,m) nanotüp için, kesikli çizgiler, 2 boyutlu grafin π ve π^* enerji bantlarının simetri tarafından yozlaştırıldığı yerde, 2 boyutlu Brillouin bölgesinin K noktasına doğru ilerlerse 1 boyutlu enerji bantları, sıfır enerji yarıklarına sahip olurlar. Bu KNT' ler için Fermi düzeyi civarındaki durum yoğunluğu belirli bir değer alır ve böylece bu tüpler metaliktir. Eğer kesikli çizgiler K noktasına doğru ilerlemezlerse, KNT' ler valans ve iletkenlik bantları arasında belirli enerji yarıklarına sahip olurlar ve böylece yarıiletken davranış gösterirler.

Şekil 5.1' deki $Y \vec{K}$ vektörünün boyu \vec{K}_1 boyuna oranı tam sayı ise metalik enerji bandı elde edilmiş olur. Burada $Y \vec{K}$ vektörü

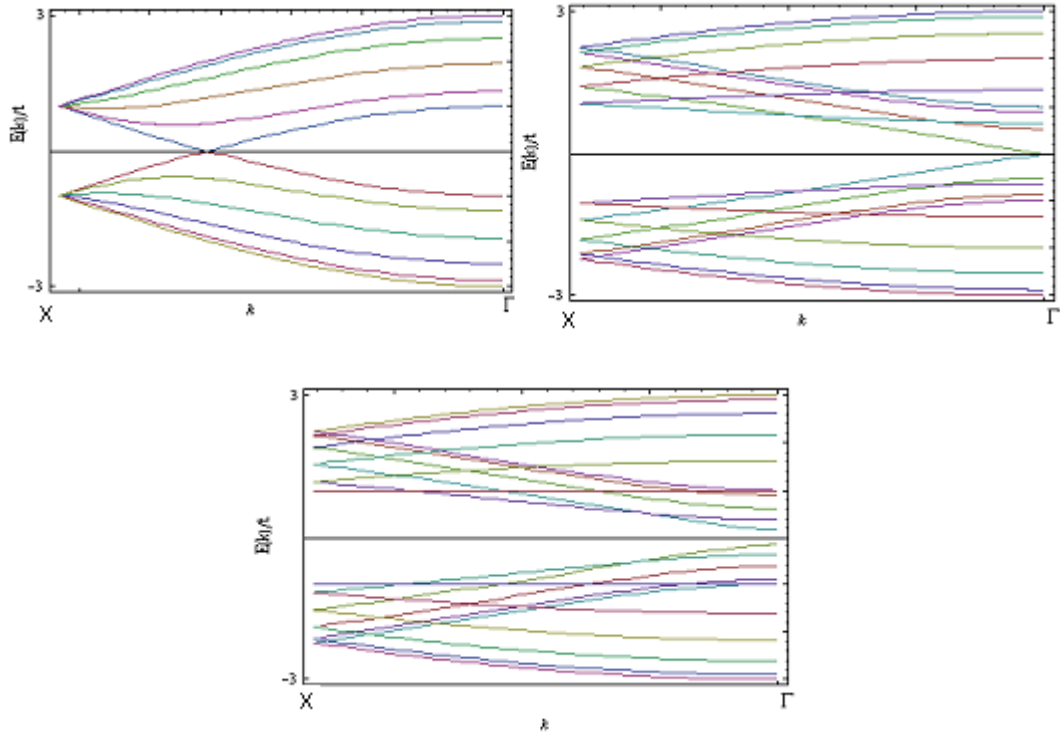
$$Y \vec{K} = \frac{2n+m}{3} \vec{K}_1 \quad (5.3)$$

bağıntısı ile verilir. Metalik nanotüp şartı, $(2n+m)$ veya $(n-m)$ değerinin 3 sayısının katları olmasıdır. Özellikle (n,n) ile veriler koltuk KNT'ler her zaman metaliktir. $(n,0)$ ile verilen zikzak KNT'ler yalnızca n değerinin 3 sayısının katı olduğu durumlarda metaliktir. Diğer durumlardaki zikzak KNT'ler yarıiletken davranış gösterirler [30].



Şekil 5.2. Fermi enerjisi civarında elektronik durumların k dalga vektörüne göre değişimi

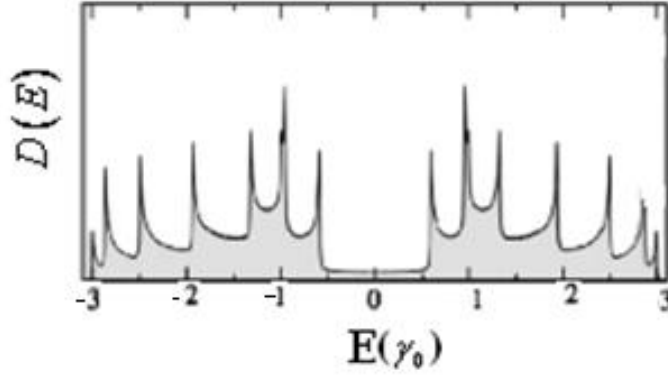
5.1. Karbon Nanotüplerin Enerji Dağılımları



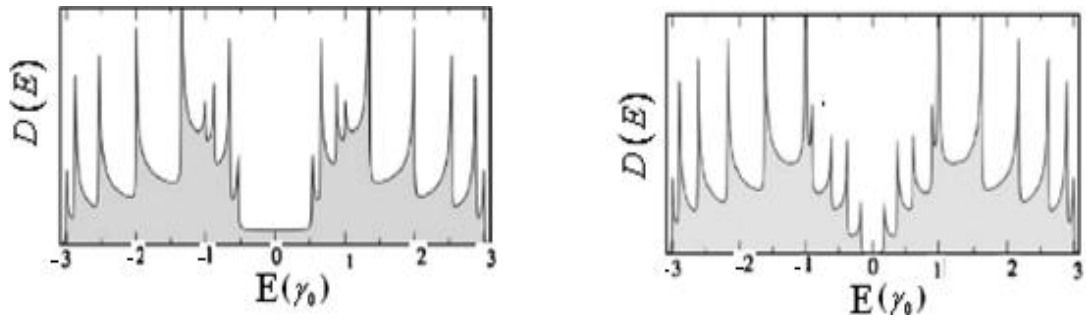
Şekil 5.3. Akiral karbon nanotüplerin bant yapıları. (5,5) koltuk, (9,0) ve (10, 0) zikzak nanotüpler için bir boyutlu enerji dağılım bağıntıları

Şekil 5.3'de gösterildiği gibi (5,5) koltuk nanotüp metalik özellik gösterirken, (9,0) zikzak nanotüp Γ noktasında bulunan Fermi yüzeyinde metalik, (10,0) zikzak nanotüp ise aynı noktada sınırlı yasak bant gözükür. Genel olarak bütün (n,n) koltuk nanotüpler metalik özellik gösterirken, $(n,0)$ zikzak nanotüpler ise $n, 3$ 'ün katı ise $k = 0$ (Γ noktası)'da yasak bant gözükmezken, $n, 3$ 'ün katı değilse Γ 'da yasak bant görünür [88].

5.2. Karbon Nanotüpün Enerji Durum Yoğunlukları



Şekil 5.4. (5,5) koltuk nanotüpün durum yoğunluğu



Şekil 5.5. (9,0) ve (10,0) zikzak nanotüplerin durum yoğunlukları

Şekil 5.5’de görüldüğü üzere (9,0) zikzak metalik nanotüp için durum yoğunluğu Fermi enerjisinde sıfırdan farklı küçük bir değer alırken, (10, 0) yarıiletken zikzak nanotüp için ise sıfır değeri alır. Metalik nanotüplerde, Fermi enerji seviyesine yakın bantlar için k değerleri, sırasıyla koltuk nanotüpler için $k = \pm 2\pi/|3T|$, zikzak nanotüpler için ise $k=0$ noktasıdır. Bu k değerleri aynı zamanda zikzak nanotüpler içinde yasak bandın yerini göstermektedir. (n,m) kiral nanotüplerde ise, $(n-m)$ 3’ün katı olduğunda $k = \pm 2\pi/|3T|$ noktasına yakın bantlarda metalik özellik gösterirken, $(n-m)$ 3’ün katı değilse $k=0$ noktasında yasak bant meydana gelir. Yarıiletken zikzak veya kiral nanotüplerde yasak bant genişliği kiraliteden bağımsız ve nanotüpün çapıyla ters orantılı olarak değişir [88].

6. OPTİK ÖZELLİKLERİ

Bir malzeme üzerine elektro manyetik ışınım gönderildiğinde; atomların elektronları ile gelen fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Malzeme üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye, yani yasak enerji aralığı (E_g) kadar enerjiye sahip değillerse, soğrulma yerine geçirilirler ve malzeme saydam olarak davranır. Bir fotonun soğrulması veya geçirilmesi, fotonun enerjisine, metal, yarıiletken ya da yalıtkan oluşuna ve atomların dizilişlerine bağlıdır [89]. Dielektrik fonksiyon bir malzemenin yalıtkanlığının ölçüsüdür ve yasak enerji aralığı malzemenin ne kadar yalıtkan ya da ne kadar iletken olduğunu belirler. Dolayısıyla dielektrik fonksiyon hesaplanarak malzemenin optik özellikleri elde edilebilir.

Ayrıca malzemenin karakterine göre gelen ışınım soğurulması belirli sınırlara sahiptir. Soğurma sınırının nedeni, malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasındaki elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlenir. Sonuç olarak bir malzemenin optik özellikleri, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla ilgilidir [67].

Dielektrik fonksiyon;

- Lorent Model
- Drude Model
- İndüklenmiş alan etkisi yöntemi
- Debye relaksasyonu
- Kramer-Kronig bağıntıları

yaklaşımlarıyla hesaplanabilir.

6.1. Lorents ve Drude Model

Lorentz modeli, dielektrik fonksiyonu Newton'un ikinci hareket yasasından yola çıkarak ifade eder. Bir elektromanyetik alanda Newton'un ikinci hareket yasası

$$m\ddot{x} = -\beta\dot{x} - k_s x - eE_x \quad (6.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada E_x , yerel elektrik alandır. Elektrik alan harmonik olduğunda, $E_x = E_0 \exp(-i\omega t)$ ile ifade edilir. Buradan yola çıkarak hareket denklemini tekrar yazılırsa;

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = eE_0 e^{-i\omega t}/m \quad (6.2)$$

olur. Burada $\beta = \gamma m$ ve $k_s = \omega_0^2 m$ ile temsil edilir. ω_0 , doğal frekans, γ sönüm katsayısıdır.

$$X(t) = Ae^{-i\omega t} \quad (6.3)$$

eşitliği elde edilir. Bu çözüm Eş. 6.2' de yerine yazılırsa

$$A = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.4)$$

ve

$$X(t) = \frac{eE_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.5)$$

eşitlikleri ile elde edilir. Buradan hareketle bir salıncının polarizasyonu tanımlanmalıdır. Birim hacim başına toplam polarizasyon

$$P = N_0 e x = \frac{N_0 e E_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 E \quad (6.6)$$

ile verilir ve burada

$$\omega_p^2 = \frac{N_0 e^2}{m \varepsilon_0} \quad (6.7)$$

şeklinde ifade edilir. Polarizasyon elektriksel geçirgenlikten dolayı elektrik alanla ilişkilidir. Bu ilişki;

$$P = \chi \varepsilon_0 E \quad (6.8)$$

ile ifade edilir. Burada χ geçirgenlik katsayısıdır ve

$$\chi = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.9)$$

eşitliği ile verilir. Bununla ilgili dielektrik sabiti

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.10)$$

ile verilir.

Klasik yaklaşımda ω_0 , basit harmonik osilatörün rezonans frekansıdır. Kuantum mekaniksel yaklaşımda ise sistemin ilk ve son enerjisi arasındaki farktır.

Drude modeli ise metaller için geçerlidir ve $\omega_0 = 0$ ' dır.

Lorents ve Drude modeli birleştirdiğimizde dielektrik fonksiyon

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_c - \frac{\omega_p^2}{\omega(i\gamma + \omega)} - \sum_j \frac{\Omega_{pj}^2}{(\omega^2 - \omega_j^2) + i\Gamma_j\omega} \quad (6.11)$$

ile ifade edilir. Burada ε_c dielektrik fonksiyon sabiti, ω_p plazma frekansı, ω_j , Γ_j ve Ω_{pj} sırasıyla merkez frekans, spektral genişliği ve osilatör gücüdür [90–92].

6.2. Kramers- Kronig Bağlıları

Kramer- Kronig bağlantıları, bir matematiksel ifadenin reel ve imajiner kısımları arasında bir ilişki kurar. Burada dielektrik fonksiyonunun reel ve imajiner kısımlarını, ayrıca diğer optik özellikler olan kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $\kappa(\omega)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, yansıtabilirlik $R(\omega)$ ve soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ dielektrik fonksiyonlar ilişkilendirir. Dielektrik fonksiyon için Kramers-Kronig bağlantısı

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.12)$$

ile verilir.

Fermi'nin altın kuralı ile verilen direk interband geçişlerinden dolayı dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ 'nin imajiner kısmı

$$\varepsilon_{aa}'' = \frac{4\pi^2}{\Omega\omega^2} \sum_{i \in VB, j \in CB} \sum_k \omega_k |p_{ij}^a|^2 \delta(\epsilon_{kj} - \epsilon_{ki} - \omega) \quad (6.13)$$

ile verilir. Burada Ω birim hücrenin hacmi ve ω foton enerjisidir. Ayrıca VB ve CB sırasıyla valns ve iletkenlik bandını belirtmektedir. Dipol geçiş matris elemanları

$p_{ij}^a = \langle k_j | \hat{p}_a | k_i \rangle$ PAW formailsm içindeki SCF band yapısından elde edilmiştir [94].

Burada $|kn\rangle$ n kristal momentum k ile n. Bloch state dalga fonksiyonudur. a ise

kartezyen bileşenleri gösterir. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı Kramer–Kroning modeli ile $\varepsilon''(\omega)$ ’ den elde edilmiştir.

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{4}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (6.14)$$

ile verilir. Burada P integralin temel değerini gösterir. Ayrıca uzun dalga boylu sınırdaki elektron enerji kayıp spektrumu $-Im[(\varepsilon' + i\varepsilon'')^{-1}]$ dir ve elektrik polarizasyonu α ,

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \frac{4\pi\alpha(\omega)}{\Omega} \quad (6.15)$$

ile verilir.

Enerji kayıp fonksiyonu L(ω):

$$L(\omega) = Im \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]} \quad (6.16)$$

eşitliği ile tanımlanır. Kırılma indisi n(ω) ve sönüm katsayısı $\kappa(\omega)$ de dielektrik fonksiyonunun bileşenleri ile belirlenir:

$$n(\omega) = [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.17)$$

$$k(\omega) = [\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.18)$$

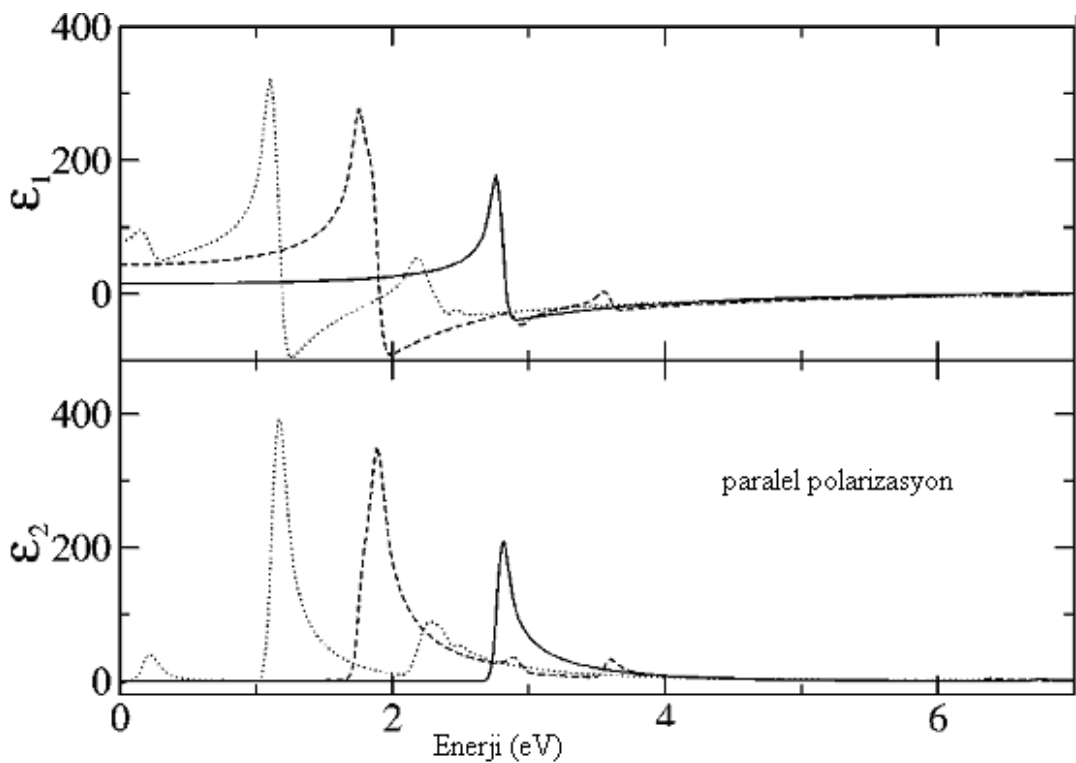
Yansıtıcılık $R(\omega)$ ve soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ise aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir:

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (6.19)$$

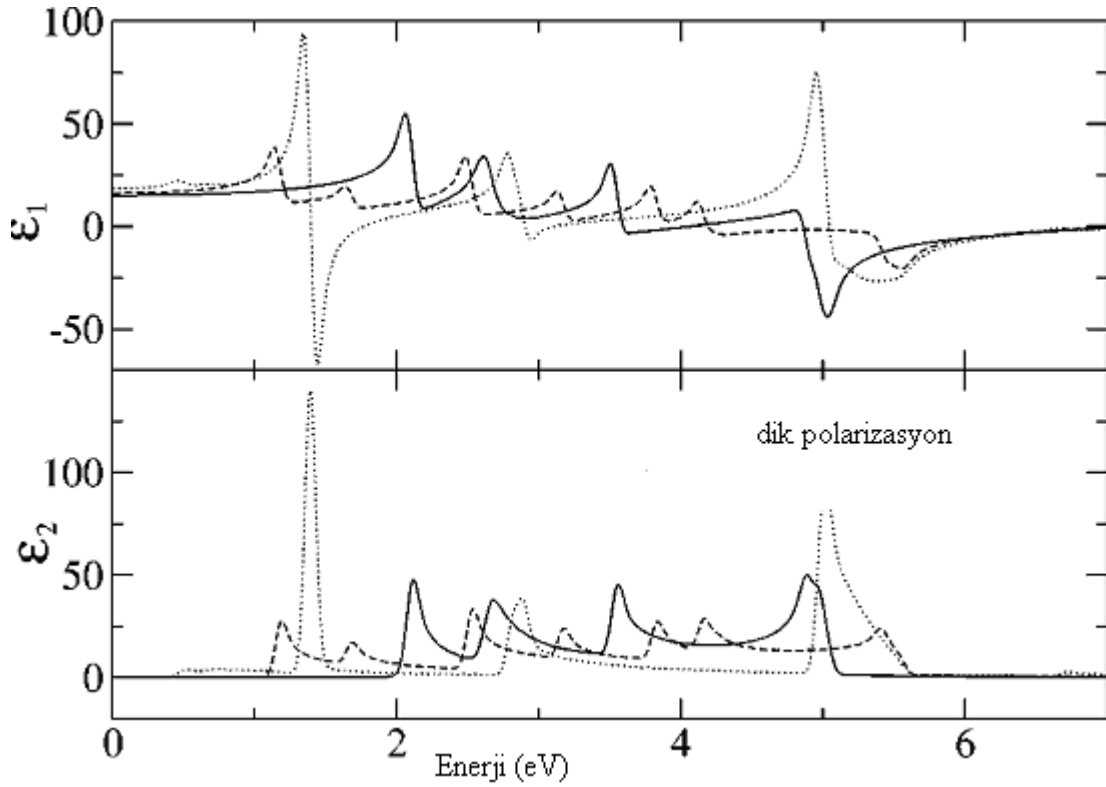
$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (6.20)$$

Bu çalışmamızda optik özelliklerin en önemlileri olan dielektrik fonksiyon, kırılma indisi, soğurma katsayısı ve enerji kayıp fonksiyonu verilmiştir.

Karbon Nanotüplerin Optik Özellikleri



Şekil 6.1 4 Å çapında SWNT nanotüp eksenine yatay gelen polarize ışık için hesaplanmış dielektrik fonksiyonu. Üst kısım dielektrik fonksiyonunun reel kısmını alt kısım ise imajiner kısmını göstermektedir. Düz çizgi (3,3) koltuk, noktali çizgi zikzak (5,0) ve kesikli çizgi kiral(chiral) (4,2) tüpleri gösterir.



Şekil 6.2. 4 Å çapında SWNT nonotüp eksenine dik gelen polarize ışık için hesaplanmış dielektrik fonksiyonu. Üst kısım dielektrik fonksiyonunun reel kısmını alt kısım ise imajiner kısmını göstermektedir. Düz çizgi (3,3) koltuk, noktalı çizgi zikzak (5,0) ve kesikli çizgi kiral (chiral) (4,2) tüpleri gösterir.

Şekil6.1 ve 6.2’de, üç farklı SWNT için dielektrik fonksiyonunu sırasıyla nanotüp eksenine yatay ve dikey gelen polarize ışık durumlarında gösterdik. Nanotüplerin anizotropisinden dolayı, yatay ve dikey polarize gelen ışık durumlarında etkilenmeleri tamamen farklıdır. Yatay polarize gelen ışık durumunda soğurma 1-3 eV bölgesinde yoğunlaşırken, dikey polarize gelen ışık durumunda soğurma 5.5 eV’a kadar uzanır ve etki en az üç kat zayıflar [93].

7. MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Karbon nanotüplerin en önemli mekanik özelliklerinden biri dayanıklılıklarının yanı sıra oldukça esnek olmalarıdır. Mikron ölçülerde bulunmayan bu özellik karbon nanotüplerin mekanik özelliklerini araştırmaya yöneltmiştir. Mekanik bozulmalar KNT'lerin elektrik özelliklerini de etkilemektedir.

Bir maddenin dayanıklılığı Young modülünün yanı sıra maddenin geçmişine, basınca ve sıcaklığa da bağlıdır. Örneğin düşük sıcaklıklarda bütün kovalent maddeler gibi KNT ler çapına ve burkulma derecesine bağlı olmaksızın kırılırlar. Yine KNT lerin oda sıcaklığındaki esneklikleri yüksek dayanıklılıklarına ve hegzagonal ağ yapısına dayanmaktadır.

7.1. Young Modülü

Knt'lerin Young modülü ve gerilim kuvveti yüksektir. Hesaplar 1 nm uzunluğundaki TDKNT' nin Young modülünün 0,6 – 0,7 TPa aralığında olduğunu göstermiştir [36]. Klasik mekanikten l_0 uzunluğunda ve enine kesit alanı A_0 olan ince bir çubuğun

Young modülü, $E = \frac{\text{gerilim}}{\text{gerinim}} = \frac{F/A_0}{\delta/l_0}$ olduğunu biliyoruz. Young modülü

atomlar arasındaki kimyasal bağlarla ilişkilidir. Dolayısıyla KNT'lerin Young modülü sp^2 bağ kuvvetine bağlıdır ve nanotüp C-C bağlarını önemli ölçüde bozacak kadar küçük değilse grafin tabakasının Young modülü ile aynı olmalıdır. Klasik yaklaşımda atomik yapı göz önüne alınmadığından grafin yaprağının katlanması ile Young modülünün değişimi beklenemez. Dolayısıyla klasik yaklaşım büyük çaplı nanotüpler için geçerlidir. Fakat küçük çaplara sahip tüpler için atomik yapı ve bağ dizilişleri dikkate alınmalıdır. Teori ve deneyler KNT'lerin Young modüllerinin grafitin ki kadar hatta TDKNT'lerinkinin daha da yüksek olabileceğini göstermiştir [95]. Young modülü;

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2} \quad (7.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada V_0 denge hacmi, E zorlanma enerjisi ve ε eksen zorlanmasıdır.

Zikzak tek duvarlı karbon nanotüplerin n ve Young modülü ile olan ilişkilerini Cai ve arkadaşları [98] DFT yöntemiyle incelemiştir. Cai, Lui ve Yakobson'un yaptığı çalışmalarda n değeri 5 den 16 ya kadar artırıldığında (tüp yarıçapı da artar) Young modülü'nün de arttığını görüyoruz. Yakobson [97] tarafından hesaplanan Young modülü sonuçları diğer yapılan üç çalışmadan 5 kat daha büyüktür. Cai [99]'nin ve Lu [99]'nun hesapladığı sonuçlar karşılaştırıldığında; Young modülünün her birinin diğerinden % 20 farklı olduğu görülmektedir. (16,0) TDKNT' ün farklı çalışmalarda Young modülü için hesaplanan sonuçlar; Cai [98]'nin modelinde 1.23 TPa, Lu [99]'nun modelinde 1.03 TPa ve Yokobson [97]'un modelinde ise 5.813 TPa 'dır. Son hesaplamalar ise da ise Young modülü 1.16 TPa olarak bulunmuştur. Lu' nun modeli Cai [98]' nin hesaplamalarına daha yakındır.

TDKNT' ün Young modülünü hesaplamak zor olduğundan, birkaç deneysel sonuç vardır. Krishan [100]'nin yapmış olduğu deneyde TDKNT'ün young modülü 1.25 TPa olarak bulundu. Tompler [101] AFM ile yaptığı hesaplamalarında 1.20 TPa bulundu. Louire ve Wagner [102] Mikro-Raman spektroskopisiyle yaptığı çalışmada 2.8 TPa' dan 3.6 TPa' a kadar değer almaktadır. Bu sonuç Tompler'in bulunduğu sonuçlardan daha eskidir. Bu yüzden TDKNT' ün en güvenilir sonucu 1.20 ile 1.25 TPa arasında olduğu sonucuna varılır. Bu sonuç Cai' nin modeli ile bulunan 1.13-1.24 TPa ve Cai ve arkadaşlarının [98] bulunduğu 1.06-1.16 TPa sonuçları ile uyum içindedir.

7.2. Poisson Oranı

Poisson oranı ν TDKNT 'ün tüp ekseninin uzunluğunun deformasyonu sonucu tüp yarıçapının değişimidir ve

$$\frac{\Delta R}{R} = -\nu \frac{\Delta l}{l} \quad (7.2)$$

ile hesaplanır.

Popov ve Doren [103] örgü-dinamiği modeli içindeki Born'un pertürbasyon teorisi yöntemi ile hesaplanan Poisson oranının değeri 0.21 olarak bulunmuştur. Bu sonuç grafin tabakanın deneysel değerine yakındır. TDKNT'ün poisson oranını Lu [104] Force constant model ile hesaplayarak 0.28 bulmuştur. Hernández ve arkadaşları [105] "sıkı-bağ" formalizasyonu kullanarak bulduğu sonuçlarda Poisson oranının 0.247-0.275 değerlerini aldığını bulmuştur. Sanchez ve arkadaşları [106] DFT yöntemi ile yaptıkları hesaplarda ise 0.12-0.19 olarak bulmuştur. Bu sonuç grafin tabakanın deneysel değerine yakındır.

7.3. Elastik Özellikler

Tek duvarlı nanotüplerin kristal örgüsünün hekzagonal simetrisi durumunda, Young modülü Poisson oranı anizotropiktir. Young modülünün tüp eksenini boyunca ve tüp eksenine dik olduğu yönelimler için bu modül $Y_{||}$ (boyuna modül) ve Y_{\perp} (enine modül) ile belirtilebilir ve buna karşılık gelen poisson oranları da, $\nu_{||}$ ve ν_{\perp} ile (Poisson oranı aynı zamanda lateral güçler altında kristalin kısmi uzamasına eşdeğerdir) Young modülleri, bulk modulu K, ve Poisson oranları Tablo 6.1'de gösterildiği gibi c_{ij} elastik sabitleri ile ilgilidir. Hesaplamalarda sadeleştirilmiş bağıntılar kullanılmaktadır (Tablo 6.1, son sütun) [96].

Çizelge 7.1. Elastik modülü ve poisson arasındaki ilişkiler ve hegzagonal yapıdaki elastik sabitler

	Genel Durum	Sadeleştirilmiş ($c_{11}, c_{12}, c_{13} \ll c_{33}$)
Y_{\parallel}	$c_{33} - 2c_{13}^2 / (c_{11} + c_{12})$	c_{33}
ν_{\parallel}	$c_{13} / (c_{11} + c_{12})$	$c_{13} / (c_{11} + c_{12})$
Y_{\perp}	$(c_{11} - c_{12})[(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2] / (c_{11}c_{33} - c_{13}^2)$	$(c_{11} - c_{12})(c_{11} + c_{12})c_{11}$
ν_{\perp}	$(c_{12}c_{33} - c_{13}^2) / (c_{11}c_{33} - c_{13}^2)$	c_{12} / c_{11}
K	$[(c_{11} - c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2] / (c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13})$	$(c_{11} + c_{12}) / 2$

8. ZnO VE CdO NANOTÜPLER ÜZERİNDE AB-INITIO HESAPLAMALARIMIZ

8.1. Metal Oksit Nanotüplere Genel Bir Bakış

Metal oksitler, metallerin oksijen ile oluşturdukları bileşikler olup, oldukça kararlı ve sert bir yapıya sahiptirler. Günümüz teknolojisinde, metal oksitlerin bilhassa nano boyutlardaki atomik ve elektronik özelliklerinin araştırılması merak uyandıran bir konudur. Bu sayede, sağlam ve deforme olmayan yeni nano teknolojik cihazlar geliştirilmesi hedeflenmektedir.

ZnO [11-15], MgO [17–19], CdO [16], NiO [20], BeO [21], TiO₂ [22,23] gibi metal oksit nanotüpler, nanoteknolojinin en önemli uygulama alanlarından birisi olarak kullanılan karbon nanotüplere alternatif düşünülmüş yeni nanotüp yapılarıdır. Son zamanlarda metal oksit nanotüpler üzerine teorik ve deneysel çalışmalar hızla artmaktadır.

NiO nanotüpleri bir şablon işlemi yöntemi ile ilk defa Needham ve arkadaşları [20] tarafından üretilmiştir. Yapmış oldukları çalışmada NiO nanotüplerini Lityum iyon pillerini negatif elektrod olarak kullanılması amacıyla sentezlemişlerdir. Lityum pilleri cep telefonları, dizüstü bilgisayarları gibi popüler elektronik donanımlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu ürünlere daha güçlü ve çok yönlü enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi için NiO nanotüpleri Li-iyon pillerinde kullanılmaktadırlar [107].

Gorbunova ve arkadaşları [21] BeO nanotüpün magnetizması ve elektronik yapıları ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu nanotüplerin geniş bant aralıklı dielektrikler olduğunu bulmuşlardır [108, 109]. Ayrıca young modüllerinin karbon nanotüplerle kıyaslanabilir özellikte olduğunu açıklamışlardır [108]. BeO nanotüpler gelecek vaat eden metarulujide ısıya dayanıklı yalıtkanlar olarak, aynı zamanda laser mühendisliğinde, iyonlaştırıcı radyasyon dozimetri; mikrodalga radyo-mühendisliği aletleri olarak kullanılmaktadır [110].

MgO nanoyapılar geçen on yılda başarılı bir şekilde elde edildi ve birçok uygulama alanında mükemmel potansiyel gösterdi [111]. Örneğin; süperiletken, manyetik ve nanokablo diziler, büyüme şablonu olarak single-kristal MgO nanotel kullanılarak kolayca üretilmektedirler [112].

TiO₂ nanotüpleri özel yüzey alanları ve yüksek yüzey-hacim oranından dolayı çok fazla dikkat çekmektedir [23, 113]. Gaz duyarlılığı mekanik olarak dirençli ve ucuz olan metaloksit materyallerin en önemli uygulama alanlarından biridir. TiO₂ nanotüpleri büyük yüzey alanı ve tek boyutlu karakteristiği gaz sensörleri için uygundur. Son zamanlarda hidrojen duyarlılığına dayalı TiO₂ nanotüp; hidrojenin hücre-yakıt uygulamalarındaki, kimyasal, yarıiletken ve petrol endüstrisindeki öneminin artmasından dolayı sistematik olarak araştırılmaktadır [113–118].

ZnO nanotüplerle ilgili birçok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Alan emisyonu ve akım kararlığı açısından önemli uygulamalar ZnO nanotüpleri hazırlamaya teşvik etmiştir [119]. Termal düşüş [120], buhar fazı artışı [121, 122] ve hidrotermal artışı [123] da içeren çeşitli yöntemler ZnO nanotüpleri üretmek için kullanılmıştır. Teorik olarak H_u ve T_u [124] tek duvarlı ZnO nanotüplerin elastik ve piezoelektrik özelliklerini araştırdılar ve ZnO nanotüplerin piezoelektrikliğinin tüpün kiralitesine bağlı olduğunu buldular. Yarı-deneysel moleküler orbital self-consistent alan hesaplamalara dayalı çalışmalarında Erkoç ve Kökten [15]; (4,4) koltuk ve (4,0) zikzak tek duvarlı ZnO nanotüplerin farklı enerji aralıklarının olduğunu buna bağlı olarak da optoelektrik cihazlarında uygulanabilirliğini buldular.

Lu ve arkadaşları [16] CdO nanotüpleri termal buharlaştırma altında katalizör kullanmadan sentezleme başarısını göstermişlerdir. CdO nanotüplerin büyüme mekanizmasını tartışmışlardır.

Yapılan teorik çalışmalarda da nano boyutlu cihazların elektriksel ve fotonik özelliklerinin geliştirilebileceği düşüncesinden ötürü, bu yeni nanotüplerin yapısal, elektronik, elastik vs. özellikleri araştırılmıştır.

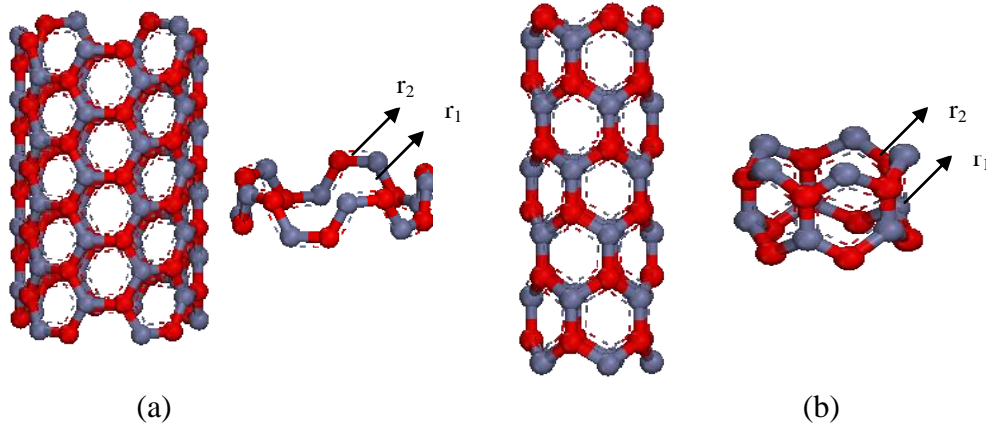
Bu tez çalışmasında ZnO ve CdO nano tüplerin yapısal, elektronik, mekanik ve optik özellikleri ab-initio yöntemler kullanarak incelenmiştir. Hesaplamalarda VASP paket programı kullanıldı. Elektron-elektron etkileşiminde değiştokuş ve korelasyon terimi için, GGA [125] yaklaşımı kullanılmıştır. Yapının optimizasyonu için elektron-iyon etkileşimi, artan (augmented) düzlem dalga (PAW) yöntemi ile kesilim enerjisi 600 eV ve k-pointler için 2x2x6 Monkhorst–Pack [126] k-point gridleri kullanıldı.

8.2. Yapısal Özellikler

Bu çalışmada incelenen tek-duvarlı nanotüpler, hekzagonal yapı ($a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$), yakın komşu tüpler arasındaki minimum mesafe 10 Å'dan büyük, tüp eksenini z ve dairesel kesit (x,y) düzleminde. Özel olarak ele aldığımız koltuk ve zigzag ZnO ve CdO tek-duvarlı nano-tüplerin bağ açıları ve bağ uzunluklarına ait hesaplama sonuçlarımız aşağıdaki kesimlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

8.2.1. ZnO nanotüpün yapısal özellikleri

ZnO nanotüpler de karbon nanotüplere benzer şekilde altıgen ZnO tabaka silindir halinde sarılarak elde edilir. Şekil 8.1'de, koltuk ZnO (5,5) ve zigzag ZnO (5,0) nanotüpleri gösterilmiştir. Şekil 8.1 de görüldüğü gibi, hem zigzag hem de koltuk tüplerde iki tür Zn-O bağı vardır (r_1 ve r_2). Zigzag tüp de r_1 tüp eksenini boyunca olan Zn-O bağı temsil ederken, koltuk tüp de tüp eksenini etrafındaki Zn-O bağı temsil eder. Her iki tüp de, Zn ve O atomları farklı çaplara (D_{Zn} ve D_o) sahip eşmerkezli silindir oluştururlar. Ayrıca hem koltuk hem de zigzag tüp de iki farklı bağ açısı ($\alpha_{Zn-O-Zn}, \alpha_{O-Zn-O}$) vardır. ZnO(n,0) (n=3-12) ve ZnO(m,m) (3-9) bu yapısal parametreler ve c parametresi Çizelge 8.1'de listelendi.



Şekil 8.1. ZnO nanotüp yapısına örnek (a) (5,5) koltuk nanotüp (b) (5,0) zikzak nanotüp.

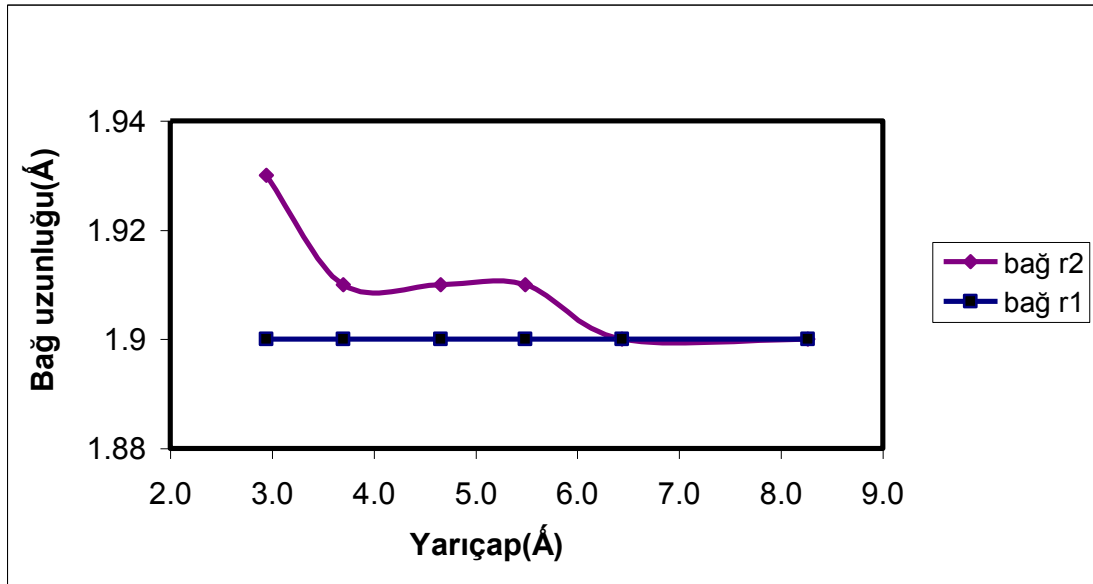
Çizelge 8.1. Çap (D), Zn-O bağ uzunluğu (r_1 , r_2), Zn-O-Zn bağ açısı ($\alpha_{\text{Zn-O-Zn}}$, $\alpha_{\text{O-Zn-O}}$) ve serbest örgü sabiti (c)

ZnO	D_{Zn} (Å)	D_{O} (Å)	$D_{\text{Zn}} - D_{\text{O}}$ (Å)	r_1 (Å)	r_2 (Å)	$\alpha_{\text{Zn-O-Zn}}$	$\alpha_{\text{O-Zn-O}}$	c
(3,3)	5.89	5.57	0.32	1.90	1.93	117.639	109.720	3.338
(4,4)	7.40	7.12	0.28	1.90	1.91	118.561	113.466	3.321
(5,5)	9.31	9.09	0.22	1.89	1.90	118.948	115.500	3.316
(6,6)	10.97	10.79	0.18	1.89	1.90	119.175	117.078	3.305
(7,7)	12.87	12.71	0.16	1.89	1.90	119.947	117.620	3.303
(9,9)	16.53	16.4	0.13	1.89	1.90	119.644	118.555	3.295
(3,0)	3.62	3.15	0.47	1.90	1.96	113.789	109.813	5.387
(4,0)	4.68	4.24	0.44	1.90	1.93	118.367	103.443	5.535
(5,0)	5.51	5.16	0.35	1.90	1.92	118.277	116.316	5.627
(6,0)	6.62	6.30	0.32	1.90	1.91	119.406	116.949	5.632
(8,0)	8.65	8.38	0.27	1.90	1.91	119.570	120.054	5.657
(12,0)	12.65	12.48	0.17	1.90	1.90	119.797	120.016	5.714

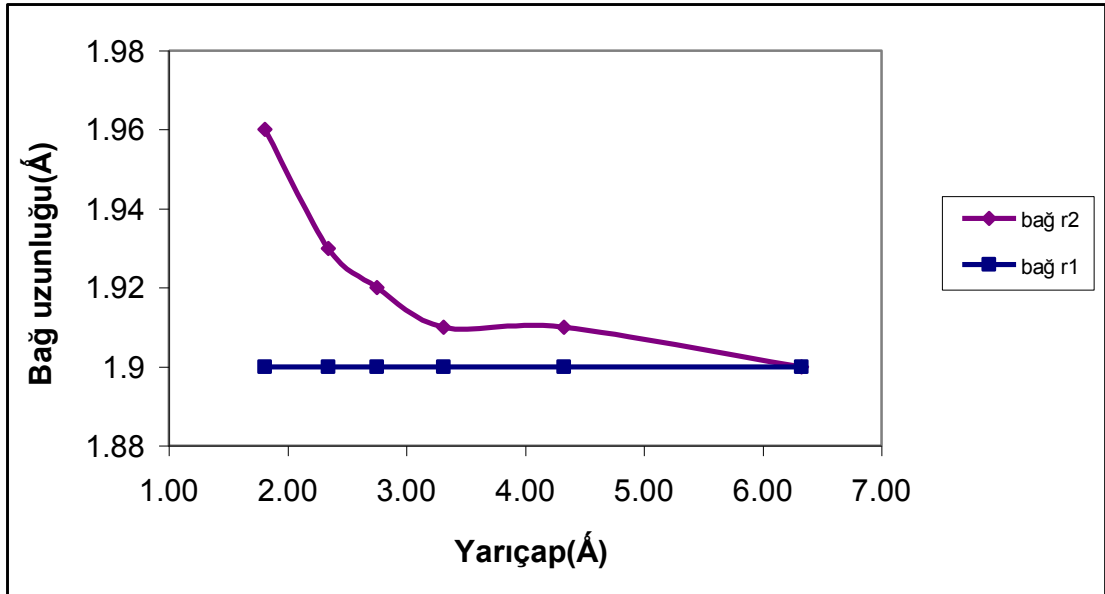
Çizelge 8.1' de verildiği gibi, koltuk ve zikzak ZnO nanotüplerde Zn-O atomlarının farklı yarıçapları D_{O} ve D_{Zn} hemen hemen birbirinden farklıdır ve artan çapla birlikte D_{O} ve D_{Zn} yarıçapları arasındaki fark azalmaktadır. Hem zikzak hem de koltuk ZnO nanotüplerde, çinko silindirinin çapı, oksijeninkinin çapından daha büyüktür. Bu durum, çinko ve oksijen merkezlerinin hibridizasyonlarına atfedilebilir [9]. Her iki tüp için, çinko atomları tüp ekseninden uzağa doğru hareket ederken, oksijen atomları tüp eksenine doğru hareket ederler.

Tek duvarlı ZnO nanotüplerin bağ uzunluklarının (r_1 ve r_2) değişimi başlıca eğri yüzey üzerindeki bağ gerilmesinden etkilenir. Küçük n ' ler için zikzak tüplerde, büyük tüp eğriliği kuvvetli bağ gerilmesine neden olur, bu nedenle tüp etrafındaki r_2 , tüp boyunca olan r_1 ' den daha uzundur, büyük n ' ler için daha kısa olurlar ve sonra eşitlenirler. Aynı eğilim Çizelge 8.1'de verildiği gibi, koltuk form için de bulundu.

Şekil 8.2' ye göre (n,n) tüpler için yarıçapın artması ile birlikte bağ uzunluğu r_2 azalmaktadır ve diğer bağ uzunluğu r_1 tüp yarıçapının artması ile birlikte değişmemektedir. Tek duvarlı ZnO koltuk nano tüplerde tüp yarıçapı 4 Å'dan büyük olduğunda bağ uzunluğu sabit kalmaktadır. (bu değer (n,0) tüplerden küçüktür). Şekil 9.3'de görüldüğü gibi (n,0) tüpler için tüp yarıçapını artması ile birlikte bağ r_2 azalmaktadır ve diğer bağ uzunluğu r_1 tüp yarıçapının artması ile birlikte değişmemektedir. Tek duvarlı ZnO zikzak nanotüplerde tüp yarıçapı 6.0 Å'dan büyük olduğunda bağ uzunluğu sabit kalmaktadır. Hem koltuk hem de zikzak tek duvarlı ZnO nanotüp için son bağ uzunlukları aynıdır ve yaklaşık 1.90 Å'dur.

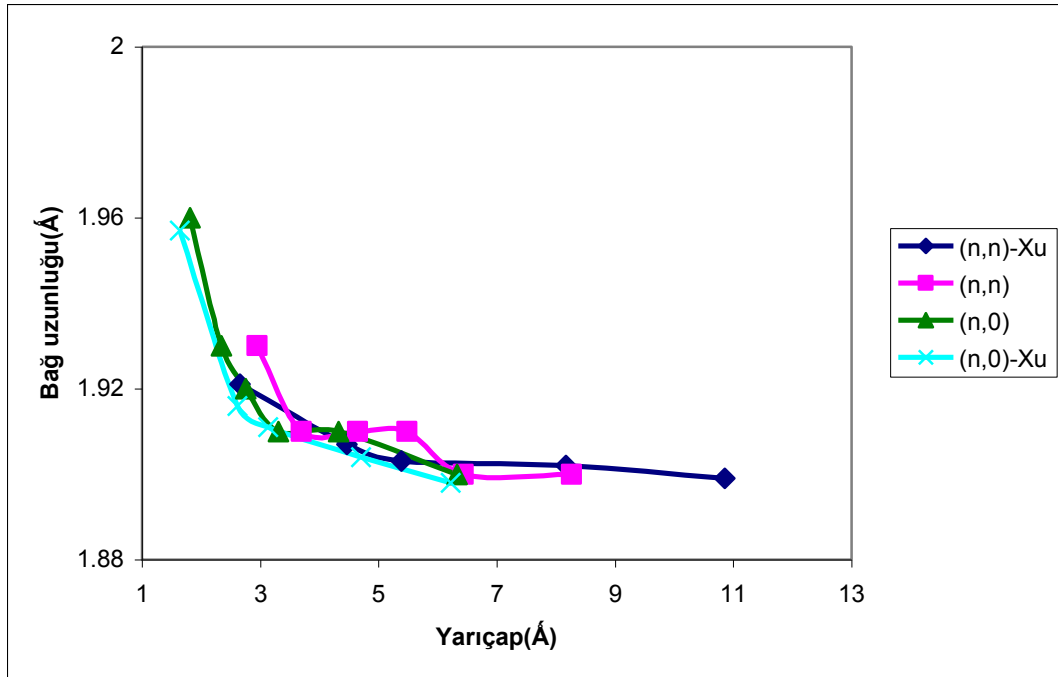


Şekil 8.2. Tek duvarlı ZnO koltuk nanotüpünün bağ uzunluklarının ve yarıçap arasındaki ilişki.



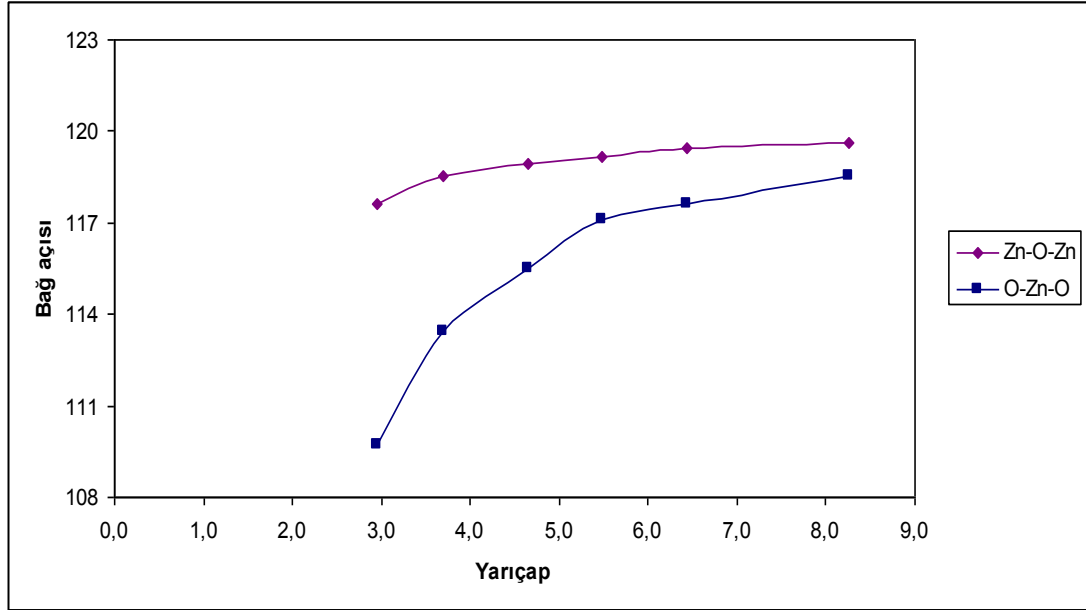
Şekil 8.3. Tek duvarlı ZnO zikzak nanotüpün bağ uzunlukları ve yarıçap arasındaki ilişki.

Şekil 8.4’de Xu ve arkadaşlarının [12] yapmış olduğu sonuçlar ile bu tez çalışmasında yapılmış olan sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bağ uzunluğunun Xu ve arkadaşlarının bulduğu sonuca hemen hemen yakın bir değer olduğu görülmektedir. Aralarında yaklaşık % 0.5 kadar bir fark vardır.

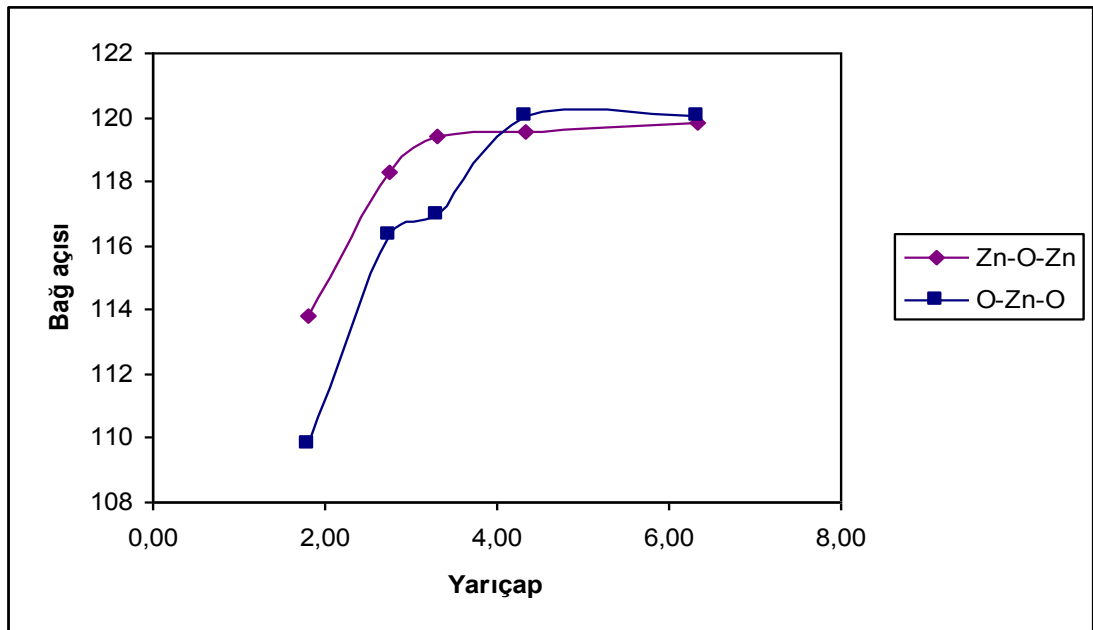


Şekil 8.4. Tek duvarlı ZnO nanotüpün bağ uzunlukları ve yarıçap arasındaki ilişki.

Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da tek duvarlı ZnO nano tüplerin yarıçapları ile birlikte bağ açılarının değişimi gösterilmektedir. Küçük tüp yarıçaplarında bağ açılarının bir tanesinde artış olurken diğer açı yaklaşık olarak 120° değerini koruyor. (n,n) koltuk ZnO tüp için; tüp yarıçapı büyük bir değere ulaştığında bile açılar hala 1° den küçük bir farklılık göstermektedir. (n,0) ZnO tüp için 4.5 \AA 'dan büyük tüp yarıçaplarında her iki açı da 120° ye sahiptir. Hesaplanan bu parametreler, daha önceden yapılmış olan ZnO nanotüp [12,14] ve BN nanotüp [9] sonuçlarına benzerdir.



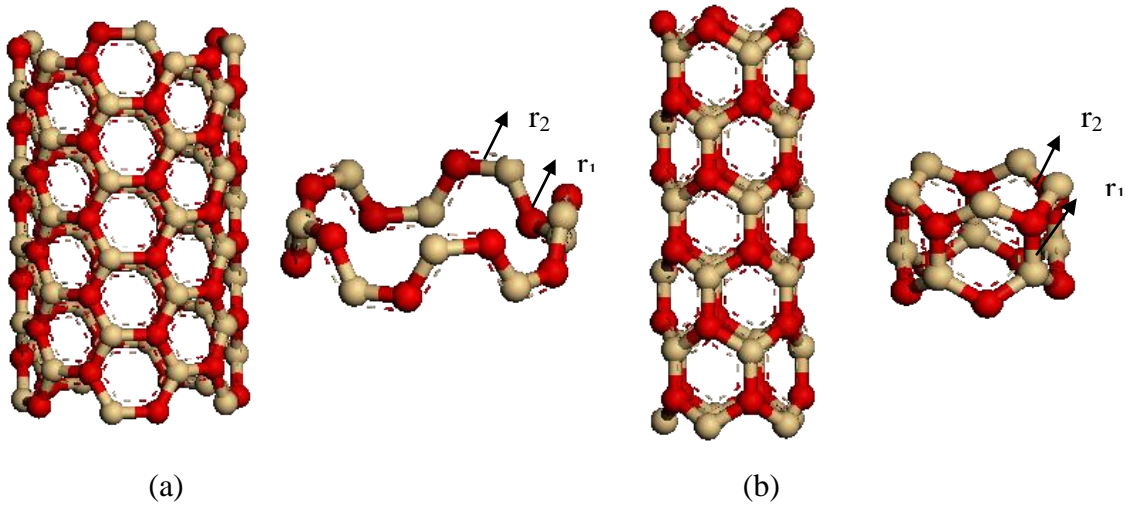
Şekil 8.5. Tek duvarlı ZnO koltuk nanotüpün bağ açıları ve yarıçap arasındaki ilişki.



Şekil 8.6. Tek duvarlı ZnO zikzak nanotüpün bağ açıları ve yarıçap arasındaki ilişki.

8.2.2. CdO nanotüpün yapısal özellikleri

CdO nanotüplerle ilgili çalışmalar ZnO 'ler göre çok daha azdır. CdO nanotüpler, ZnO ve karbon nanotüplere benzer şekilde altıgen CdO tabaka silindir halinde sarılarak elde edilir. Tüp oluşturulduktan sonra, ZnO için yaptığımız benzer hesaplamalar CdO için tekrarlanmıştır. Şekil 8.7'de, koltuk CdO(5,5) ve zikzak CdO(5,0) nanotüpleri için elde ettiğimiz birim hücreleri gösterilmiştir. Şekil 8.7 de görüldüğü gibi, hem zikzak hem de koltuk tüplerde iki tür Cd-O bağı vardır (r_1 ve r_2). Zikzak tüp de r_1 tüp eksenine boyunca olan Cd-O bağı temsil ederken, koltuk tüp de tüp eksenine etrafındaki Cd-O bağı temsil eder. Her iki tüp de, Cd ve O atomları farklı çaplara (D_{Cd} ve D_O) sahip eşmerkezli silindir oluştururlar. Ayrıca hem koltuk hem de zikzak tüp de iki farklı bağ açısı ($\alpha_{Cd-O-Cd}, \alpha_{O-Cd-O}$) vardır. CdO(n,0) (n=3-12) ve CdO(n,n) (n=3-9) bu yapısal parametreler ve c parametresi Çizelge 8.2'de listelendi.



Şekil 8.7. CdO nanotüp yapısına örnek (a) (5,5) koltuk nanotüp (b) (5,0) zikzak nanotüp.

Çizelge 8.2. Çap (D), Cd-O bağ uzunluğu (r_1 , r_2), Cd-O-Cd bağ açısı ($\alpha_{\text{Cd-O-Cd}}$, $\alpha_{\text{O-Cd-O}}$) ve serbest örgü sabiti (c)

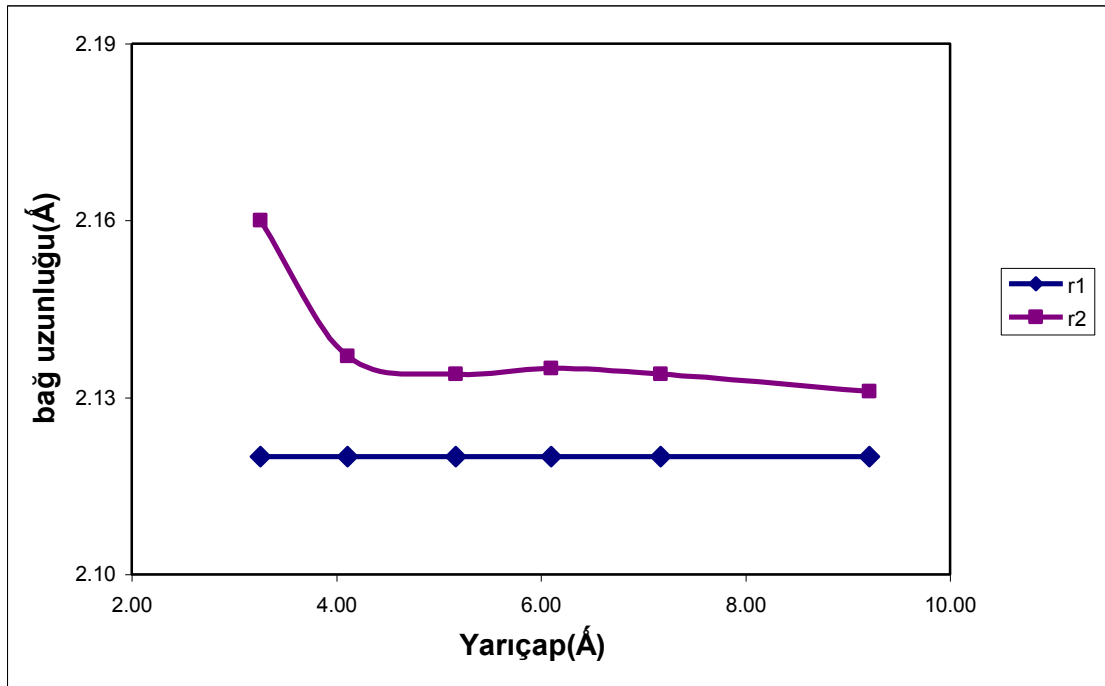
CdO	D_{Cd} (Å)	D_{O} (Å)	$D_{\text{Cd}} - D_{\text{O}}$ (Å)	r_1 (Å)	r_2 (Å)	$\alpha_{\text{Cd-O-Cd}}$	$\alpha_{\text{O-Cd-O}}$	c
(3,3)	6.16	6.53	0.37	2.12	2.16	109.459	116.710	3.75
(4,4)	7.91	8.23	0.32	2.12	2.14	111.935	118.175	3.72
(5,5)	10.01	10.34	0.33	2.12	2.13	114.433	118.479	3.72
(6,6)	12.00	12.20	0.20	2.12	2.13	115.928	118.840	3.71
(7,7)	14.16	14.35	0.19	2.12	2.13	117.150	119.088	3.70
(9,9)	18.18	18.27	0.09	2.12	2.13	117.440	119.253	3.69
(3,0)	3.56	4.05	0.49	2.12	2.18	94.876	111.800	6.04
(4,0)	4.77	5.23	0.46	2.13	2.15	102.794	117.971	6.16
(5,0)	5.60	6.00	0.40	2.12	2.14	117.499	116.781	6.28
(6,0)	6.97	7.34	0.37	2.12	2.14	117.410	119.946	6.33
(8,0)	9.34	9.69	0.35	2.12	2.13	119.112	119.264	6.34
(12,0)	14.07	14.26	0.19	2.12	2.12	119.763	119.262	6.37

Çizelge 8.2’de görüleceği üzere, koltuk ve zikzak CdO nanotüplerde Cd-O atomlarının yarıçapları (D_{O} ve D_{Cd}) birbirinden bir miktar farklıdır. Ayrıca n sayısı arttıkça (yarıçap da artar) D_{O} ve D_{Cd} çapları arasındaki fark azalmaktadır. Hem zikzak hem de koltuk CdO nanotüplerde, kadmiyum silindirinin çapı, oksijeninkinin çapından daha küçüktür. Bu durum, kadmiyum ve oksijen merkezlerinin hibridizasyonlarına atfedilebilir [9]. Her iki tüp için, oksijen atomları tüp ekseninden uzağa doğru hareket ederken, kadmiyum atomları tüp eksenine doğru hareket ederler.

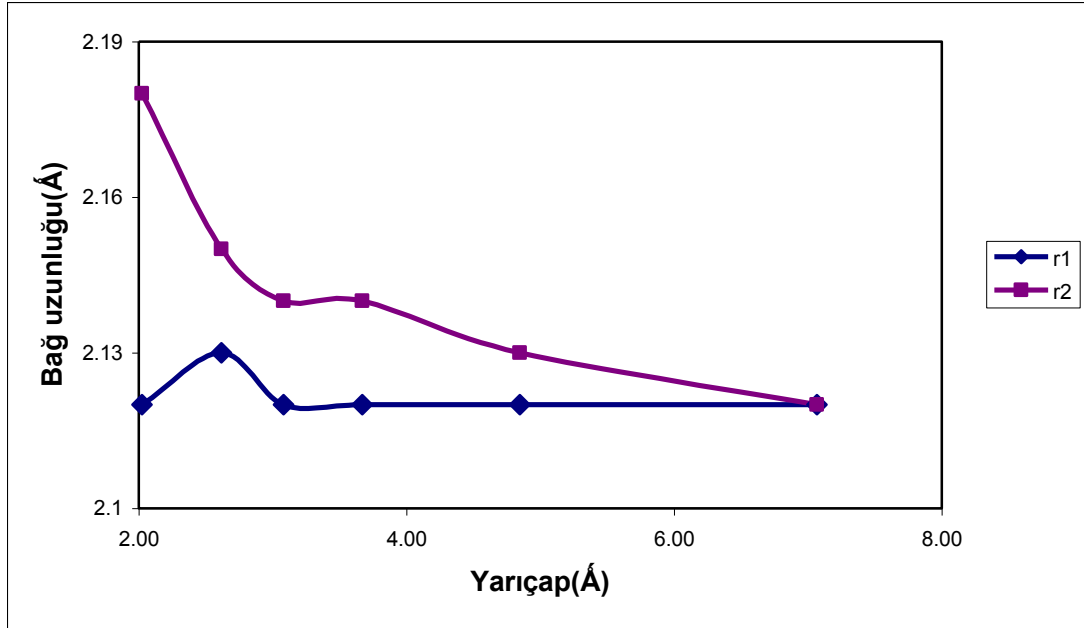
Tek duvarlı CdO nanotüplerin bağ uzunlukları (r_1 ve r_2) ndaki değişimler esasen yüzey eğriliğindeki bağ gerinmesinden (strain) etkilenir [9]. Küçük yarıçaplı zikzak tüplerde, büyük yüzey eğriliği kuvvetli bağ gerinmelerine sebep olmakta, bu nedenle r_2 , r_1 ’den daha büyük olmaktadır. n büyüdükçe bunların büyüklükleri BN nanotüplerde [9] olduğu gibi birbirine yaklaşmaktadır Aynı eğilim Çizelge 8.2’de verildiği gibi, koltuk nanotüpler için de gözlemlendi.

Şekil 8.8’e göre (n,n) tüpler için yarıçap arttıkça r_2 bağ uzunluğu azalmaktadır ve diğer bağ uzunluğu r_1 tüp yarıçapının artması ile birlikte değişmemektedir. Tek duvarlı CdO koltuk nano tüplerde tüp yarıçapı 4 Å’ dan büyük olduğunda bağ uzunluğu sabit kalmaktadır. (bu değer (n,0) tüplerden küçüktür). Şekil 8.9’da görüldüğü gibi (n,0)

tüpler için tüp yarıçapını artması ile birlikte r_2 bağ azalmaktadır ve diğer bağ uzunluğu r_1 tüp yarıçapının artması ile birlikte değişmemektedir. Tek duvarlı CdO zikzak nanotüplerde tüp yarıçapı 4.0 \AA dan büyük olduğunda bağ uzunluğu sabit kalmaktadır. Hem koltuk hem de zikzak tek duvarlı CdO nanotüp için bağ uzunluğu yaklaşık 2.13 \AA dur.

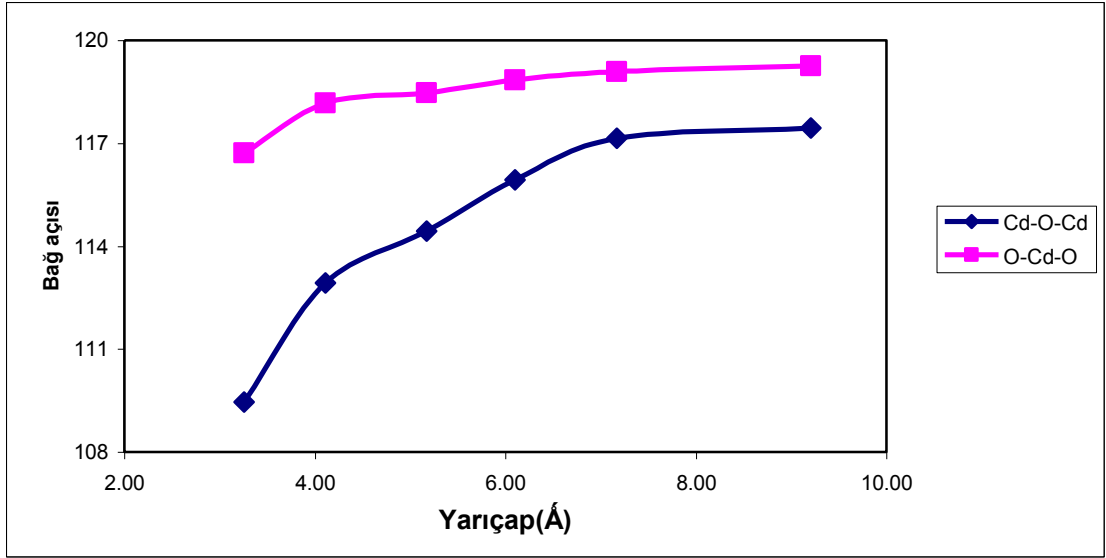


Şekil 8.8. Tek duvarlı CdO koltuk nanotüpün bağ uzunluklarının yarıçap ile değişimi.

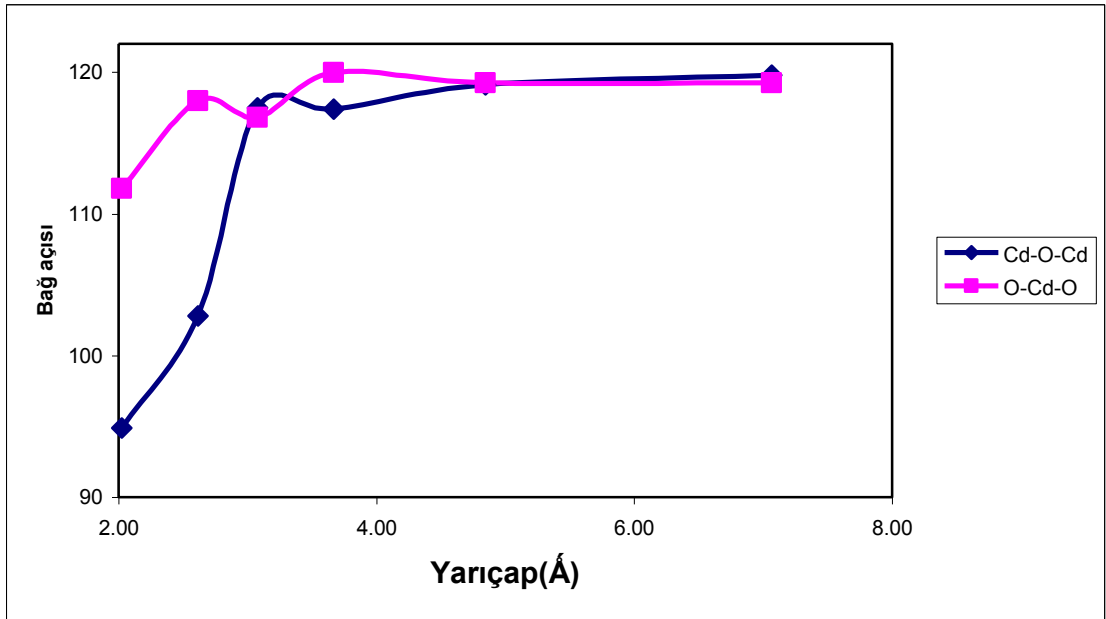


Şekil 8.9. Tek duvarlı CdO zikzak nanotüpün bağ uzunluklarının yarıçap ile değişimi.

Şekil 8.10 ve Şekil 8.11’de, tek duvarlı CdO nanotüplerin bağ açılarının tüp yarıçapına göre değişimi gösterilmiştir. Hem koltuk hem de zikzak CdO nanotüplerde; küçük tüp yarıçaplarında bağ açılarının bir tanesinde artış olurken diğer açı yaklaşık olarak 120° değerini koruyor. (n,n) koltuk ZnO tüp için; tüp yarıçapı büyük bir değere ulaştığında bile açılar hala yaklaşık 1° kadar bir farklılık göstermektedir. (n,0) CdO tüp için 5 Å dan büyük tüp yarıçaplarında her iki açı da yaklaşık 120° ye sahiptir.



Şekil 8.10. Tek duvarlı CdO koltuk nanotüpün bağ açılarının yarıçap ile değişimi.



Şekil 8.11. Tek duvarlı CdO zikzak nanotüpün bağ açılarının yarıçap ile değişimi.

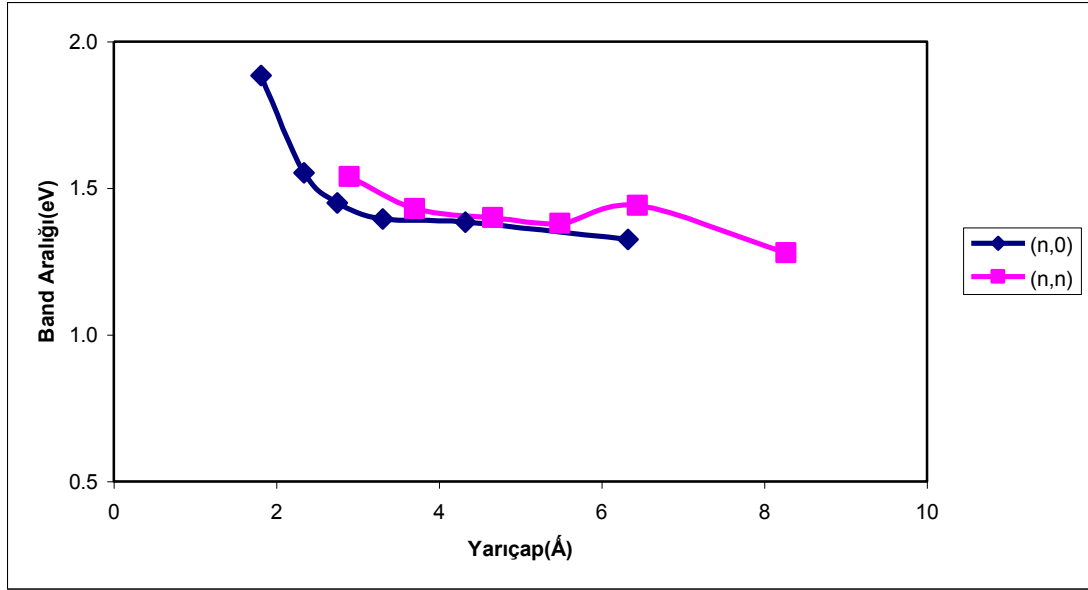
8.3.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin elektronik özellikleri

İncelediğimiz koltuk ve zikzak tek duvarlı ZnO nanotüpün enerji bantları hesaplandı ve bu veriler Çizelge 8.3’de listelendi.

Çizelge 8.3. Çap (D) ve band aralığı (E_{gap})

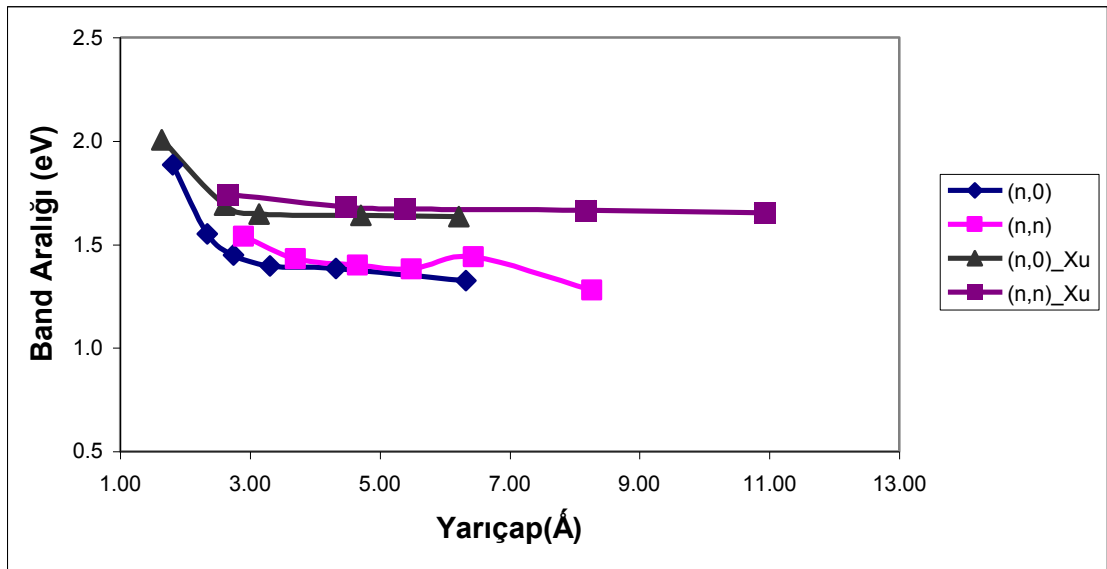
ZnO	D_{zn} (Å)	D_o (Å)	E_{gap} (eV)
(3,3)	5.89	5.57	1.54
(4,4)	7.40	7.12	1.43
(5,5)	9.31	9.09	1.40
(6,6)	10.97	10.79	1.38
(7,7)	12.87	12.71	1.44
(9,9)	16.53	16.4	1.28
(3,0)	3.62	3.15	1.88
(4,0)	4.68	4.24	1.55
(5,0)	5.51	5.16	1.45
(6,0)	6.62	6.30	1.39
(8,0)	8.65	8.38	1.38
(12,0)	12.65	12.48	1.39

Şekil 8.12’de, bant aralığının ve yarıçapla olan ilişkisi görülmektedir. Koltuk ve zikzak tek duvarlı ZnO nanotüplerde yarıçap arttıkça bant aralığının azaldığı, bant kenarlarının şekillerinin değişmeden kalırken bant aralığının 1.88 ile 1.28 eV arasında değişen bir yarıiletken olduğu görülmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar, Hu ve arkadaşlarının[12] ZnO nanotüp için elde ettiği sonuçlara oldukça yakındır; fakat literatürde verilen BN nanotüp [9] değerlerinden farklıdır.



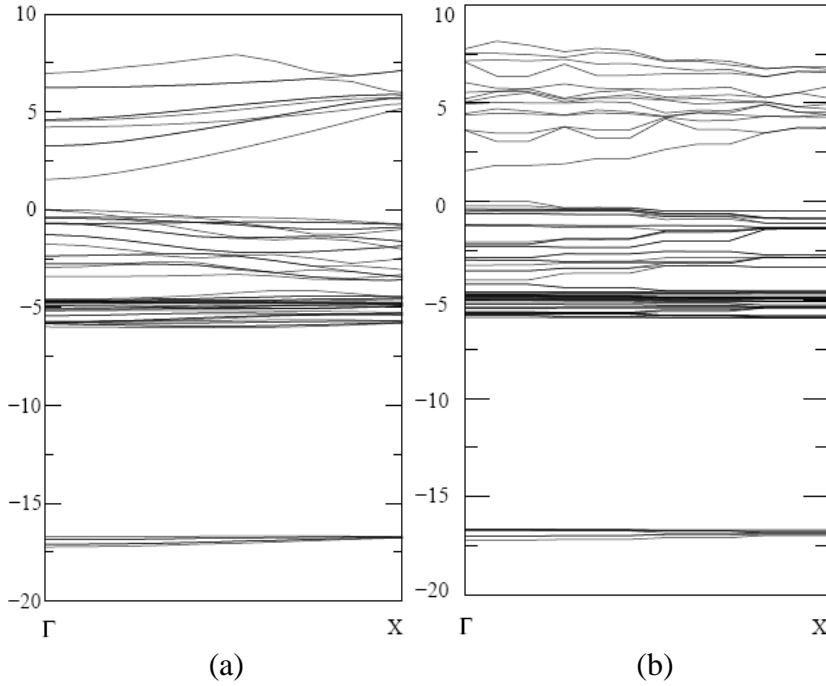
Şekil 8.12 (n,n) , (n,0) ZnO nanotüp için yarıçap ve band aralığı arasındaki ilişki.

Şekil 8.13' de, bant aralığının yarıçapla olan değişimi, Xu ve arkadaşlarının [12] sonuçları ile (mor ve gri çizgili) ayrıca karşılaştırılmıştır. Sonuçlarımızın hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmektedir. Aralarında yaklaşık % 10 kadar bir fark vardır.



Şekil 8.13. (n,n) , (n,0) ZnO nanotüp için bant aralığı ve yarıçap arasındaki ilişki.

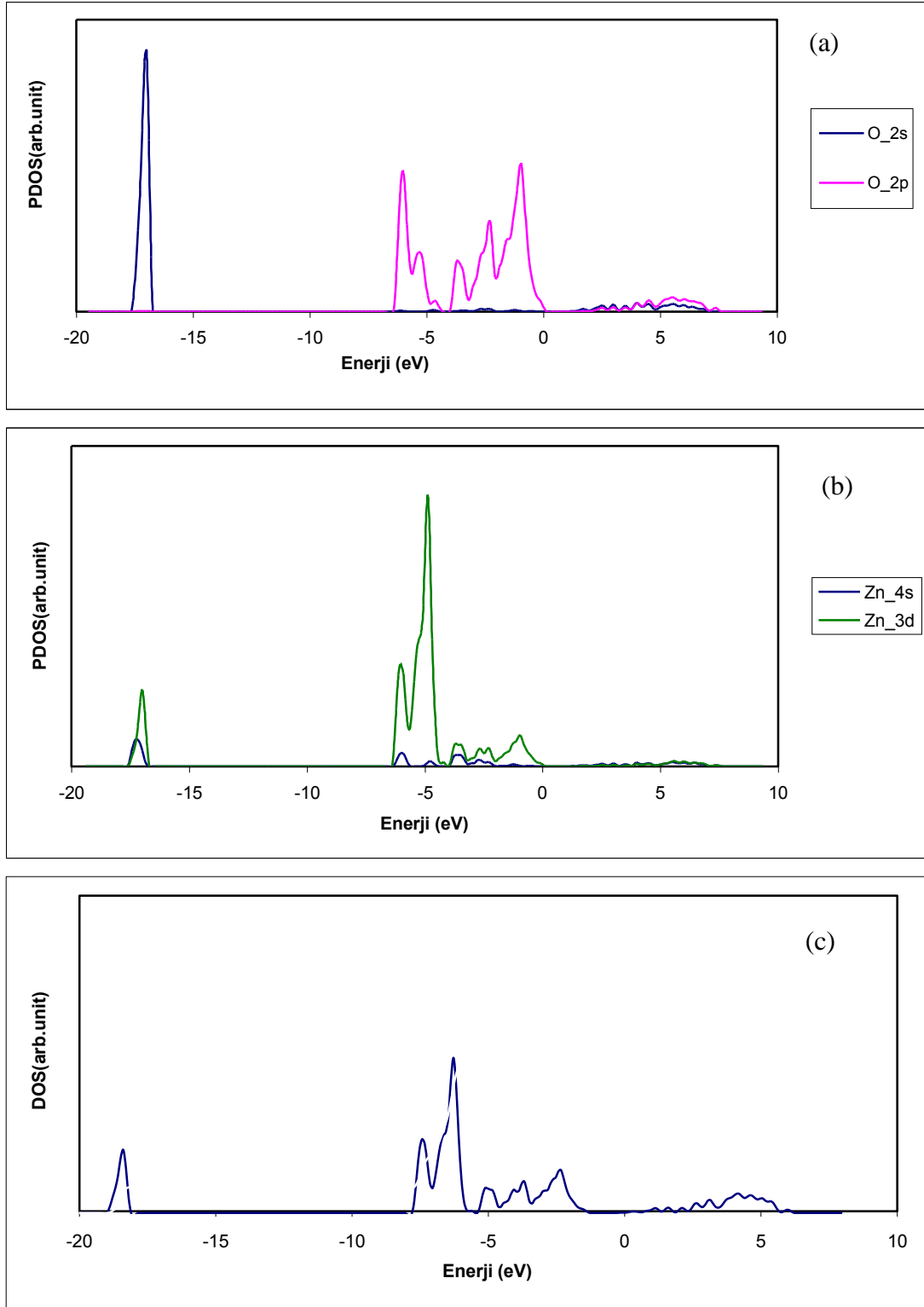
(3,3) koltuk ve (4,0) zikzak ZnO nanotüpün tüp eksenine boyunca bant yapıları Şekil 8.14’de; durum yoğunlukları ise; (3,3) koltuk tip ZnO nanotüp için Şekil 8.15 (a), (b) ve (c)’de; (4,0) zikzak tip ZnO nanotüp için Şekil 8.16 (a), (b) ve (c)’de gösterilmiştir.



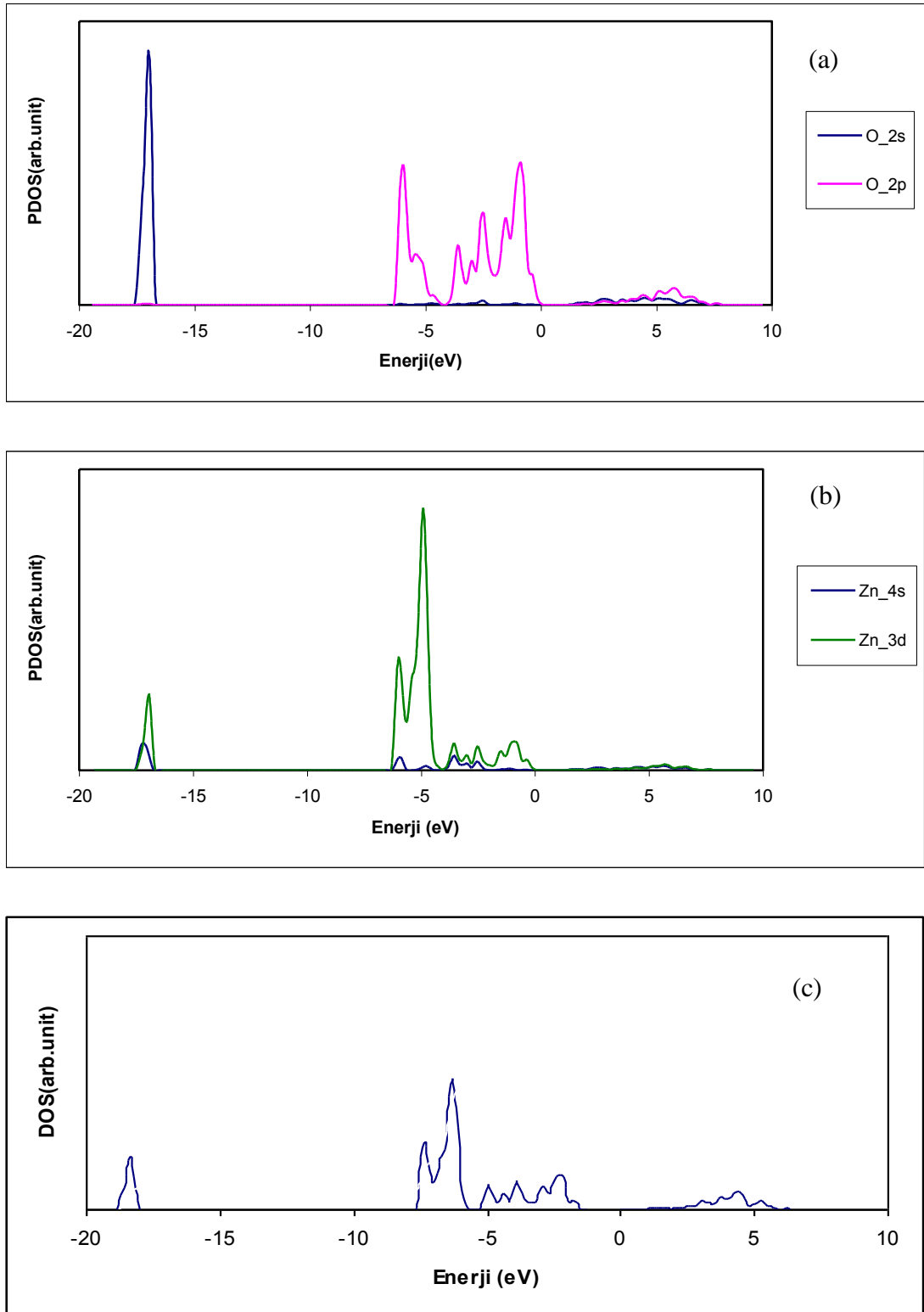
Şekil 8.14. Tek duvarlı ZnO nanotüpün bant yapıları (a) (3,3) , (b) (4,0)

Şekil 8.14 (a)’da (3,3) koltuk tip Şekil 8.14 (b)’de (4,0) zikzak tip ZnO nanotüplerin hesaplanan bant yapıları gösterilmiştir. TDZONT, iletkenlik bandı ile valans bandı arasında koltuk ve zikzak nanotüplerde sırasıyla 1.54 eV ve 1.55 eV enerji aralığının bulunmasından dolayı bir direct yarıiletkenidir. Bu sonuçlar, GaN [127] ve BN [9] nanotüplerden farklı, fakat daha önce yapılmış olan ZnO [12,13] nanotüp sonuçlarına oldukça yakındır.

O ve Zn’ nin farklı katkılarına daha iyi anlamak için; Şekil 8.15 (a),(b)’de ve Şekil 8.16 (a),(b)’de farklı atomların PDOS ‘ları gösterilmiştir. Karşılaştırma için toplam DOS Şekil 8.15 (c) ve Şekil 8.16 (c)’de çizilmiştir. DOS spektrumlarının şekil ve genliklerinde küçük farklılıklar olmasına rağmen bütün ZnO nanotüplerin DOS spektrumlarının birbirine benzer olduğunu görebiliriz. Valans bantlarına katkı O 2s Zn’ nin 3d ve O’ nin 2p orbitalinden geldiği Şekil 8.15 ve Şekil 8.16’da gösterilmiştir



Şekil 8.15. (5,5) koltuk tipi tek duvarlı ZnO nanotüpün durum yoğunluğu.



Şekil 8.16. (6,0) zikzak tip tek duvarlı ZnO nanotüpün durum yoğunlukları.

-18.01 eV civarında valans bandı için büyük katkı O 2s orbitalindedir. -7.71 eV'dan - 5.50 eV'a kadar valans bandına çoğu Zn 3d orbitalinden ve -5.51 eV'dan 0'a kadar katkı O 2p orbitalinden gelmektedir. İletim bandının temel durumu ise çoğunlukla 4s orbitalinden gelmektedir. Bu sonuçlar daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içindedir [11,13].

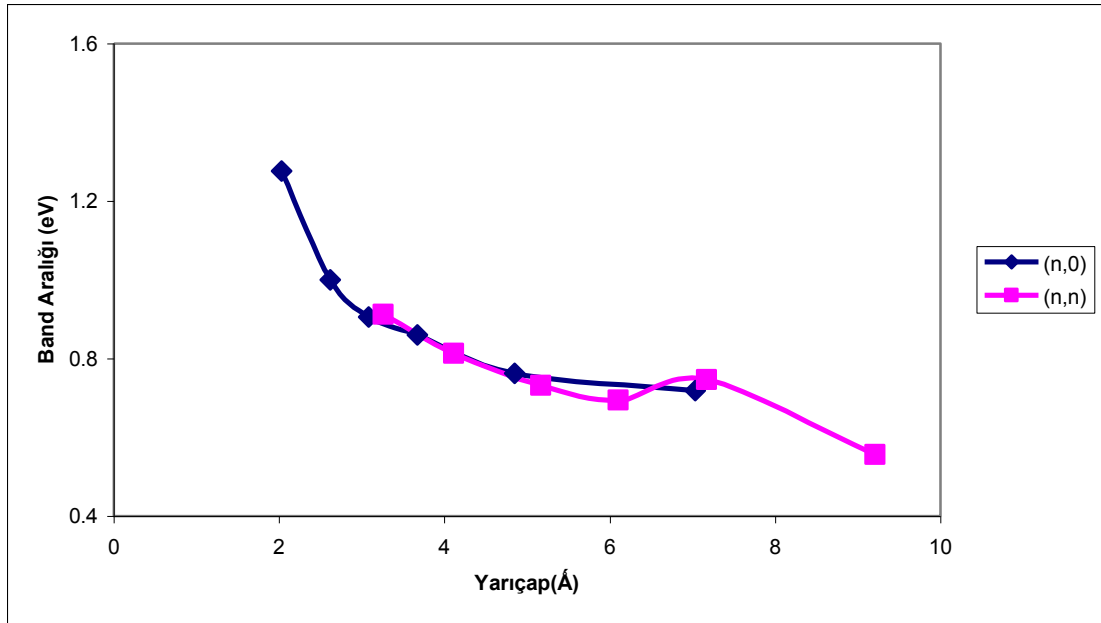
8.3.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin elektronik özellikleri

Bu kesimde, koltuk ve zikzak tek duvarlı CdO nanotüpün enerji bantları hesaplandı ve bant aralığının yarıçap arasındaki ilişkisi incelendi (Baknz Çizelge 8.4).

Çizelge 8.4. Çap (D) ve bant aralığı (E_{gap})

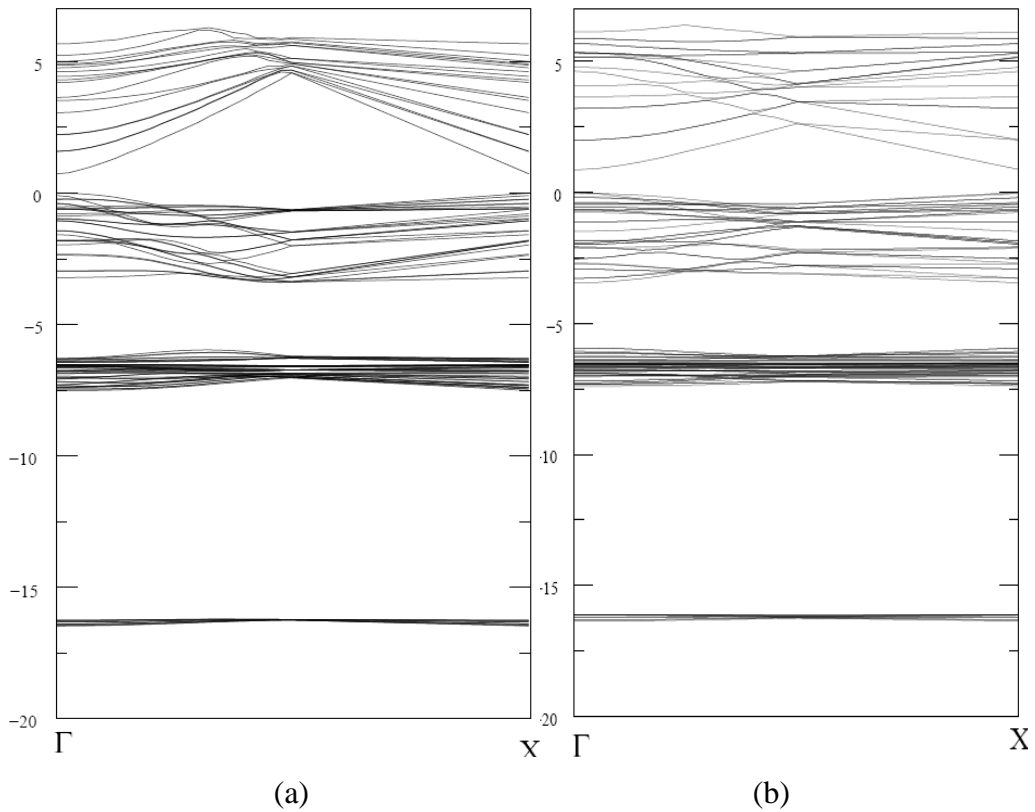
CdO	$D_{\text{Cd}}(\text{Å})$	$D_o()$	E(eV)
(3,3)	6.16	6.53	0.913
(4,4)	7.91	8.23	0.813
(5,5)	10.01	10.34	0.732
(6,6)	12.00	12.20	0.695
(7,7)	14.16	14.35	0.747
(9,9)	18.18	18.27	0.556
(3,0)	3.56	4.05	1.276
(4,0)	4.77	5.23	1.000
(5,0)	5.60	6.00	0.906
(6,0)	6.97	7.34	0.860
(8,0)	9.34	9.69	0.763
(12,0)	14.07	14.26	0.718

Şekil 8.17'de bant aralığının tüp yarıçapına göre değişimi verilmiştir. Koltuk ve zikzak tek duvarlı CdO nanotüplerin yarıçapları arttıkça bant aralığının azaldığı görülmektedir. Ayrıca, bant kenarlarının şekillerinin değişmeden kalırken bant aralığının 1.27 ile 0.556 eV arasında değişen bir yarıiletken olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 8.17. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için bant aralığı ve yarıçap arasındaki ilişki.

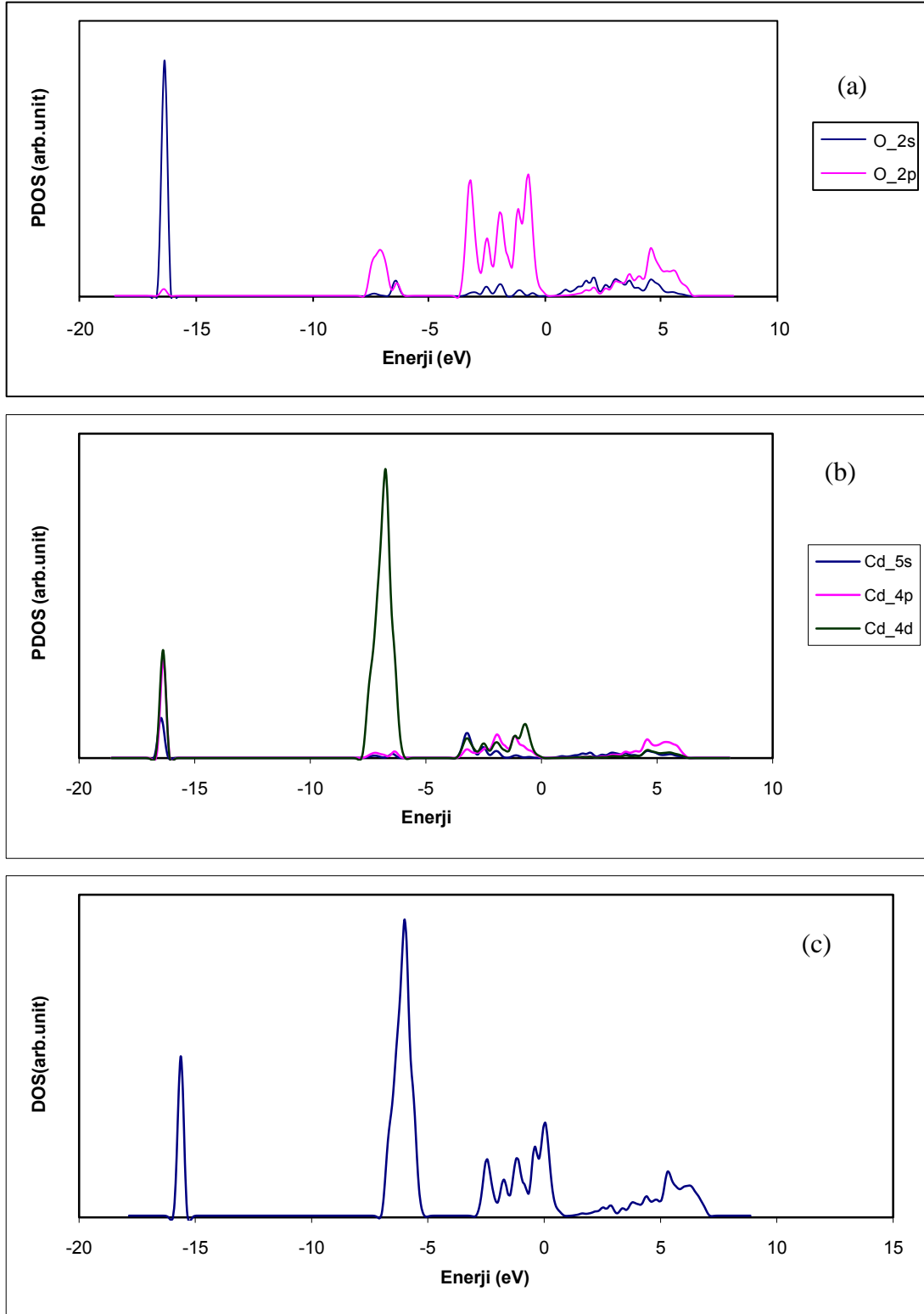
(5,5) koltuk ve (6,0) zikzak CdO nanotüpün tüp eksenine boyunca bant yapıları Şekil 8.18'de; durum yoğunlukları ise; (5,5) koltuk tip CdO nanotüp için Şekil 8.19 (a),(b) ve (c)'de; (6,0) zikzak tip CdO nanotüp için Şekil 8.20 (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir.



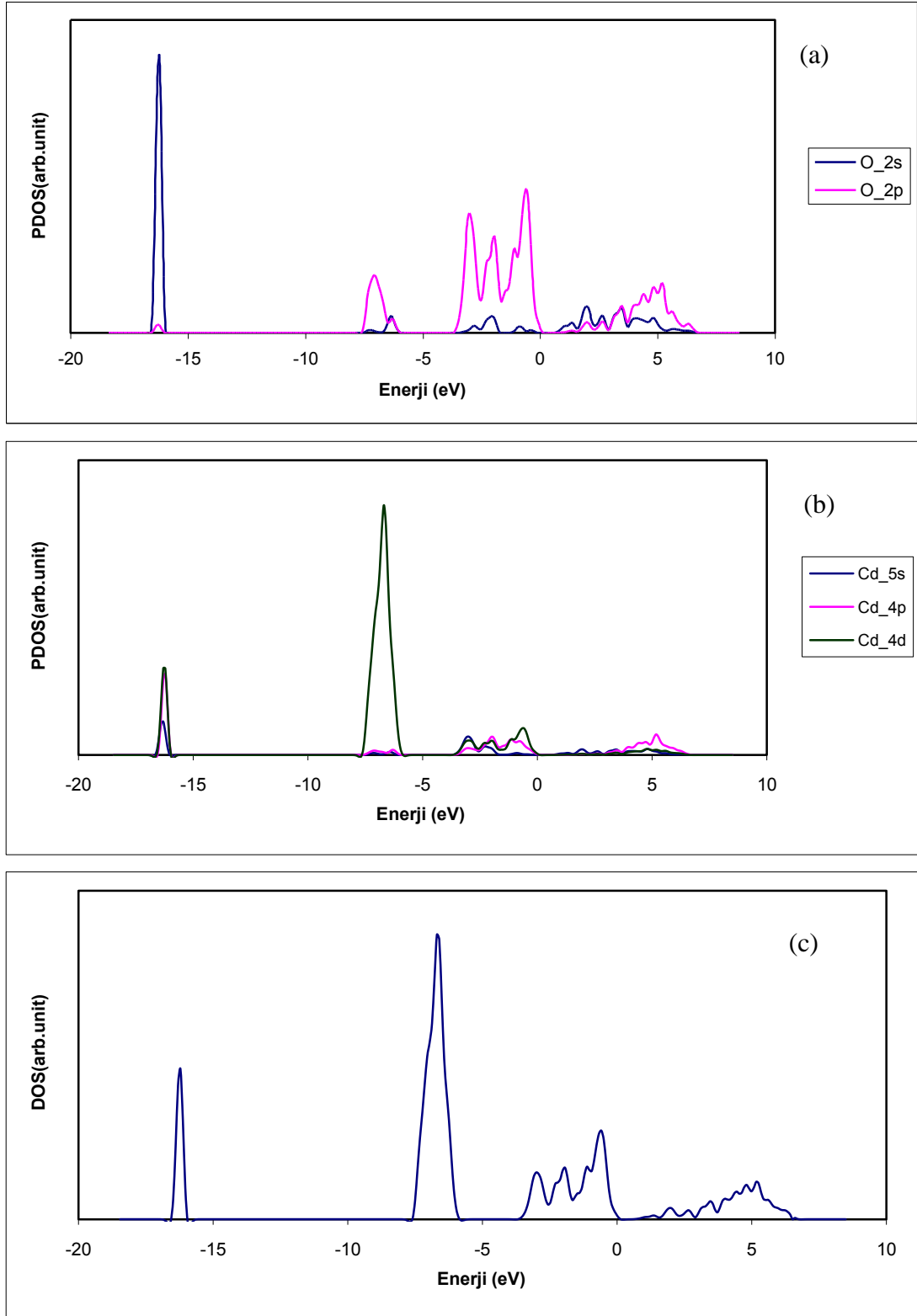
Şekil 8.18. Tek duvarlı CdO nanotüpün bant yapıları (a) (5,5) , (b) (6,0)

Şekil 8.18 (a)'da (5,5) koltuk tip Şekil 8.18 (b)'de (6,0) zikzak tip CdO nanotüplerin hesaplanan bant yapıları gösterilmiştir. TDCdONT, iletkenlik bandı ile valans bandı arasında koltuk ve zikzak nanotüplerde sırasıyla 0,732 eV ve 0,860 eV enerji aralığında bulunmasından dolayı bir direct yarıiletkendir. Bu durum karbon nanotüplerde her iki tüp de metalik özellik gösterdiği için tamamen farklıdır. Bu sonuçlar, GaN [127] ve BN [9] nanotüplerden farklı, fakat daha önce yapılmış olan ZnO [12,13] nanotüp sonuçlarına benzerdir.

O ve Cd' nin farklı katkılarını daha iyi anlamak için; Şekil 8.19 (a),(b)'de ve Şekil 8.20 (a), (b)'de farklı atomlar PDOS üzerinde gösterilmiştir. Karşılaştırma için toplam DOS Şekil 8.19 (c) ve Şekil 8.20 (c)'de çizilmiştir. DOS spektrumlarının şekil ve genliklerinde küçük farklılıklar olmasına rağmen bütün CdO nanotüplerin DOS spektrumlarının birbirine benzer olduğunu görebiliriz. valans bantlarına katkı O'nin 2s, Cd'nin 4d ve O'nin 2p orbitalinden geldiği Şekil 8.19 ve Şekil 8.20'de gösterilmiştir.



Şekil 8.19. (5,5) koltuk tipi tek duvarlı CdO nanotüpün durum yoğunluğu.



Şekil 8.20. (6,0) zikzak tipi tek duvarlı CdO nanotüpün durum yoğunluğu.

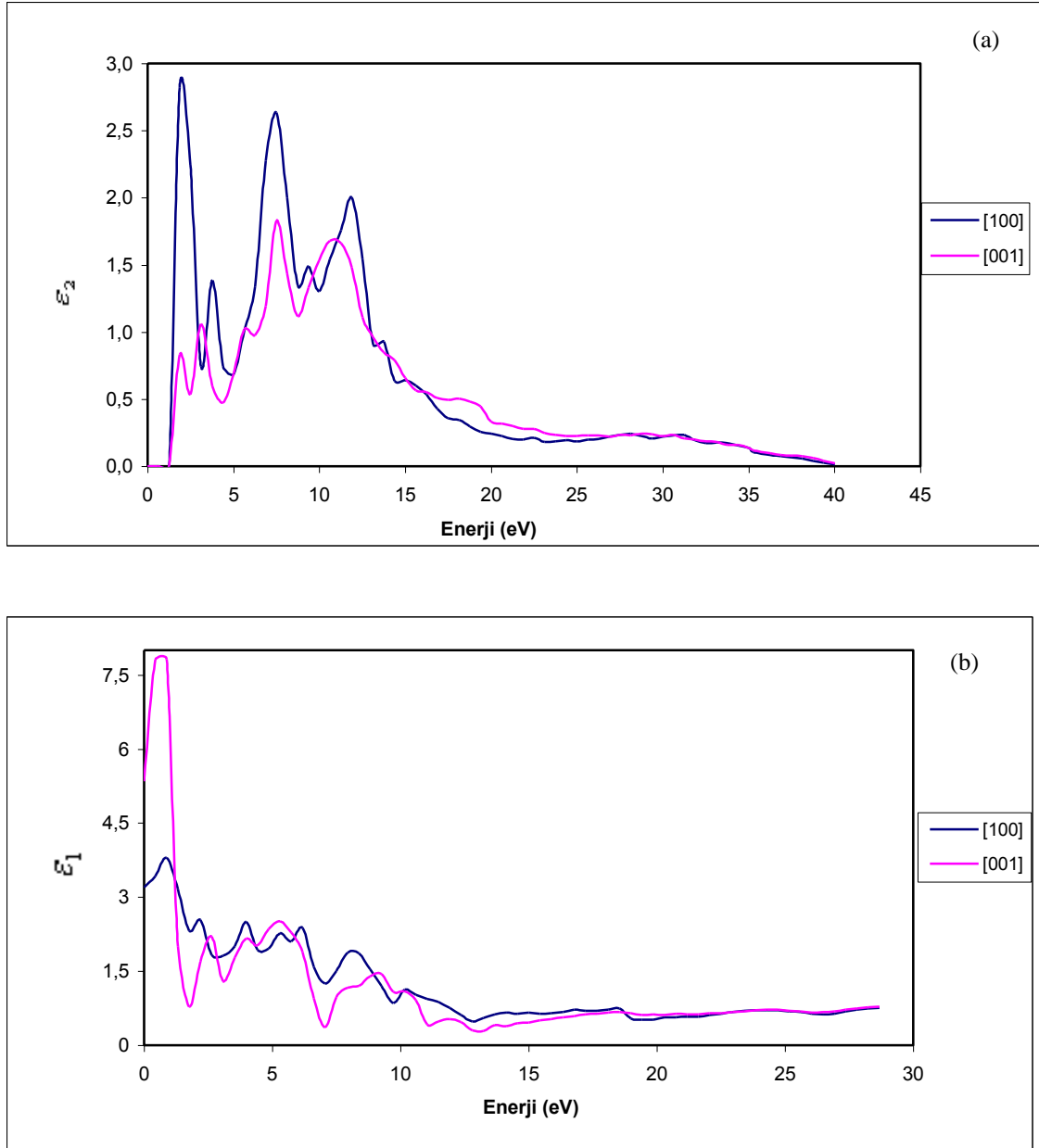
-16.57 eV civarında valans bandı için büyük katkı O 2s orbitalindedir. -7.58 eV'dan - 5.61 eV'a kadar valans bandına çoğu Cd 4d orbitalinden ve -5.61 eV'dan 0'a kadar katkı O 2p orbitalinden gelmektedir. İletim bandının temel durumu ise çoğunlukla Cd'nin 5s orbitalinden gelmektedir.

8.4.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin optik özellikleri

Çalışmanın bu kısmında tek duvarlı ZnO nanotüplerin optik özellikleri verilmiştir. Hesaplanan optik özelliklerin, tüp eksenine paralel ve dik olması durumunda nasıl davrandığı gösterilmiştir. Ayrıca burada statik dielektrik sabiti, kayıp enerji fonksiyonu, kırılma indisi ve sönüm katsayısı ile ilgili değerler verilmiştir.

Dielektrik Fonksiyonun Hesabı

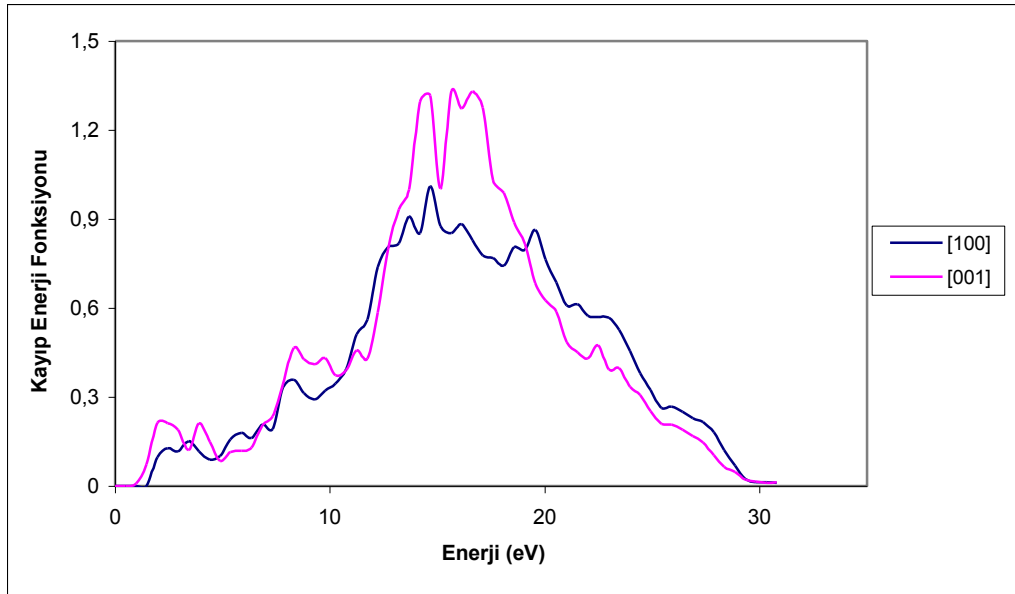
Şekil 8.21'de (5,5) koltuk tek duvarlı ZnO nanotüpün imajiner ve reel kısmın enerjile olan ilişkisini gösterir. Koltuk ve zikzak ZnO nanotüplerin benzer elektronik yapılarından dolayı aynı zamanda benzer optik özellikler de gösterirler. Şekil 8.21 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi ϵ_1 ve ϵ_2 spektrumlarının pikleri ve enerjileri birbirine benzerdir. Spektrum bölgesini kabaca iki bölgeye ayırabiliriz. Düşük enerji 1.25'eV'den 5 eV'a ve yüksek enerji 5'eV'den 40 eV'a kadardır. Yaklaşık 1.25 eV altında, bir fotonun enerjisi sıfıra yaklaşırken ϵ_2 sıfır ve ϵ_1 sürekli olma eğilimindedir. İmajiner kısmın paralel ışık kutuplaşması için yaklaşık 1,87, 7,5 ve 11.25 üç ana pik ve dik ışık kutuplaşması için yaklaşık 1.87, 7.5 ve 11.87 üç ana pike sahip olduğu görülmektedir. 1.87 eV civarında elektron geçişi Zn 4s ve O 2p orbitalleri arasından; 7.5 eV civarında elektron geçişi Zn 3d ve O 2p orbitalleri arasından ve 11.25 eV civarında elektron geçişi ise Zn 3d ve O 2s orbitallerinden gelmektedir. Elde edilen bu değerler teorik çalışmalarla uyum içindedir.



Şekil 8.21. (5,5) ZnO nanotüp için dielektrik fonksiyon (a) imajiner (b) reel.

Kayıp Fonksiyonun Hesabı

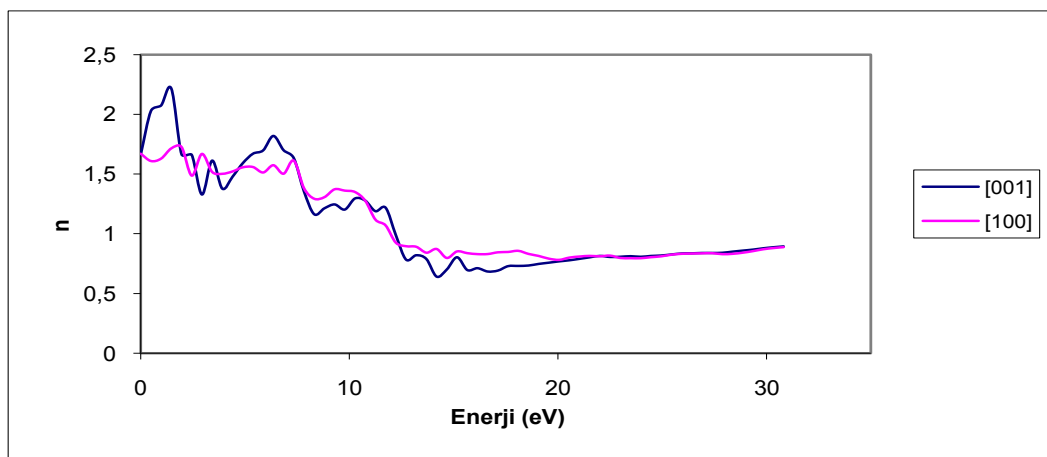
Kayıp fonksiyonun değişimi tüp eksenine dik ve paralel değişimleri (5,5) ZnO nanotüp için Şekil 8.22’ de verilmiştir. Kayıp fonksiyon iletkenlik bandının en üst yörüngesindeki bir elektronun valans bandının en alt yörüngesine geçerken kaybettiği enerjinin değişimidir.



Şekil 8.22. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kayıp enerji fonksiyonu.

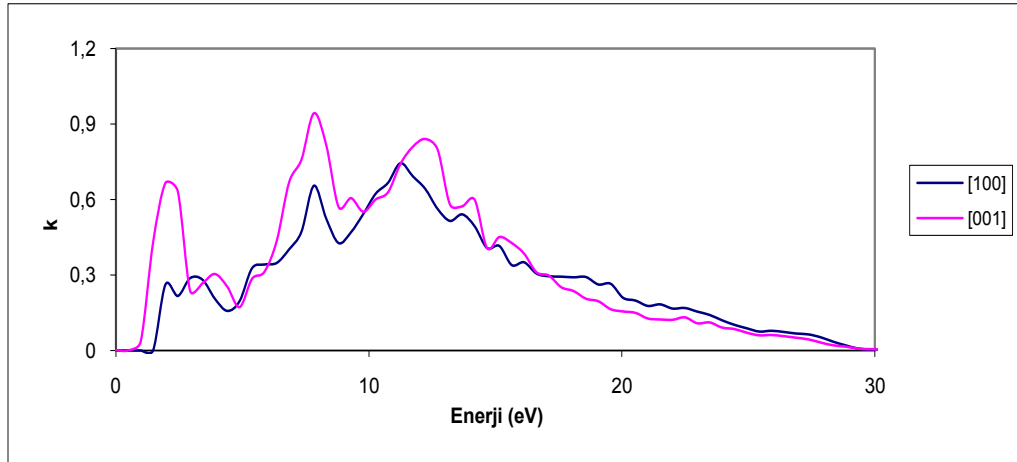
Kırılma ve soğurma Katsayısı

Kırılma indisi n ve soğurma katsayısı k 'nın nasıl hesaplandığı Bölüm 6'da verilmiştir. Kırılma indisi n ve soğurma katsayısı k 'nın tüp eksenine dik ve tüp eksenine paralel değişimleri (5,5) ZnO nanotüp için Şekil 8.23 ve 8.24'de verilmiştir.



Şekil 8.23. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kırılma indisi

TDZONT için kırılma indisi $n(0)$ değeri için tüp eksenine paralel ve dik olma durumlarına göre sırasıyla 1.66 ve 1.66 dır.



Şekil 8.24. ZnO (5,5) nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için soğurma indisi.

TDZONT için soğurma katsayısı değeri tüp eksenine paralel ve dik olma durumlarına göre sırasıyla 0.48 ve 1.46 dır.

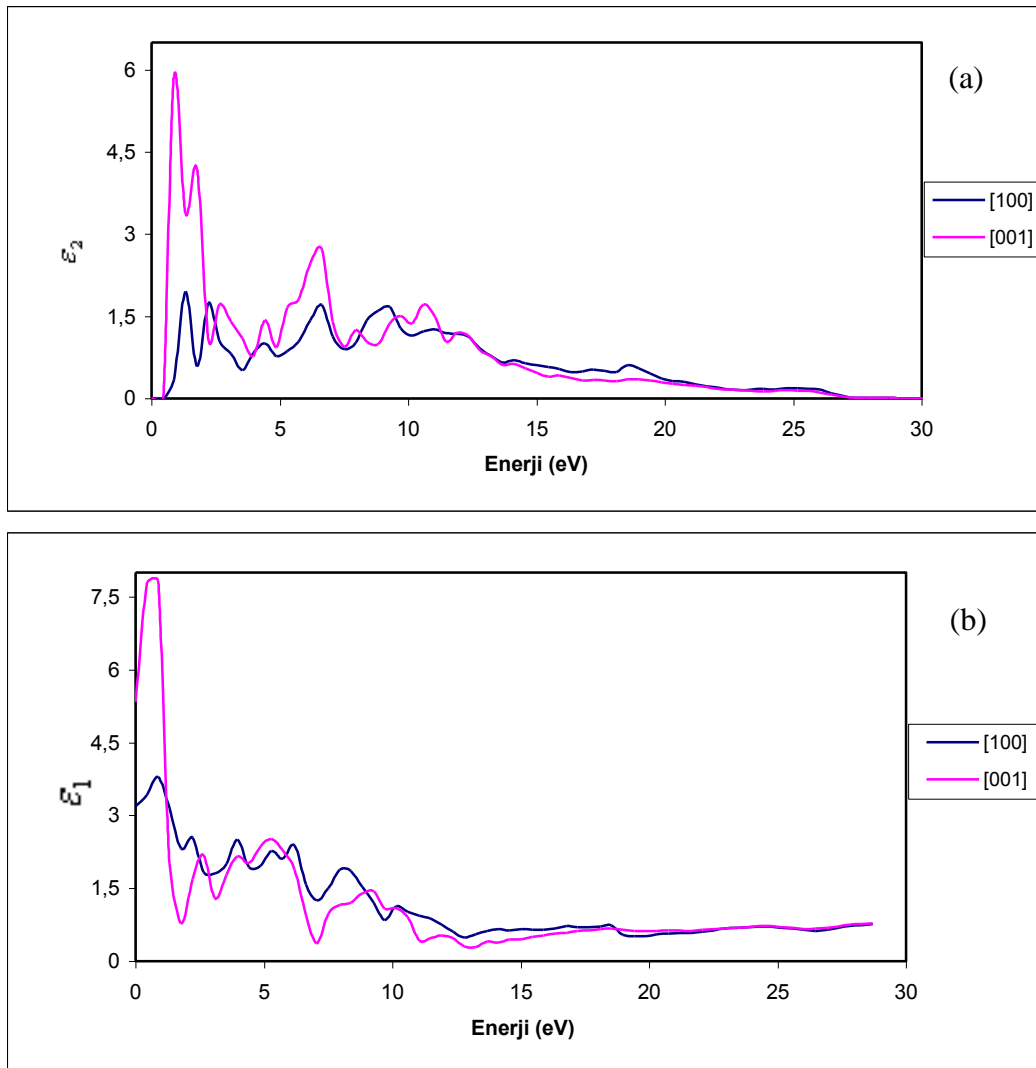
8.4.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin optik özellikleri

Çalışmanın bu kısmında tek duvarlı CdO nanotüplerin optik özellikleri verilmiştir. Hesaplanan optik özelliklerin tüp eksenine paralel ve dik olması durumunda nasıl davrandığı gösterilmiştir. Ayrıca burada statik dielektrik sabiti, kayıp enerji fonksiyonu, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri verilmiştir.

Dielektrik Fonksiyonun Hesabı

Şekil 8.25'de (5,5) koltuk tek duvarlı CdO nanotüpün imajiner ve reel kısmın enerjile olan ilişkisini gösterir. Koltuk ve zikzak CdO nanotüplerin benzer elektronik yapılarından dolayı aynı zamanda benzer optik özellikler de gösterirler. Spektrum bölgesini kabaca iki bölgeye ayırabiliriz. Düşük enerji 0.5 den 7.5 eV'a ve yüksek enerji 7.5'dan 30 eV' a kadardır. Yaklaşık 0.5 eV altında, bir fotonun enerjisi

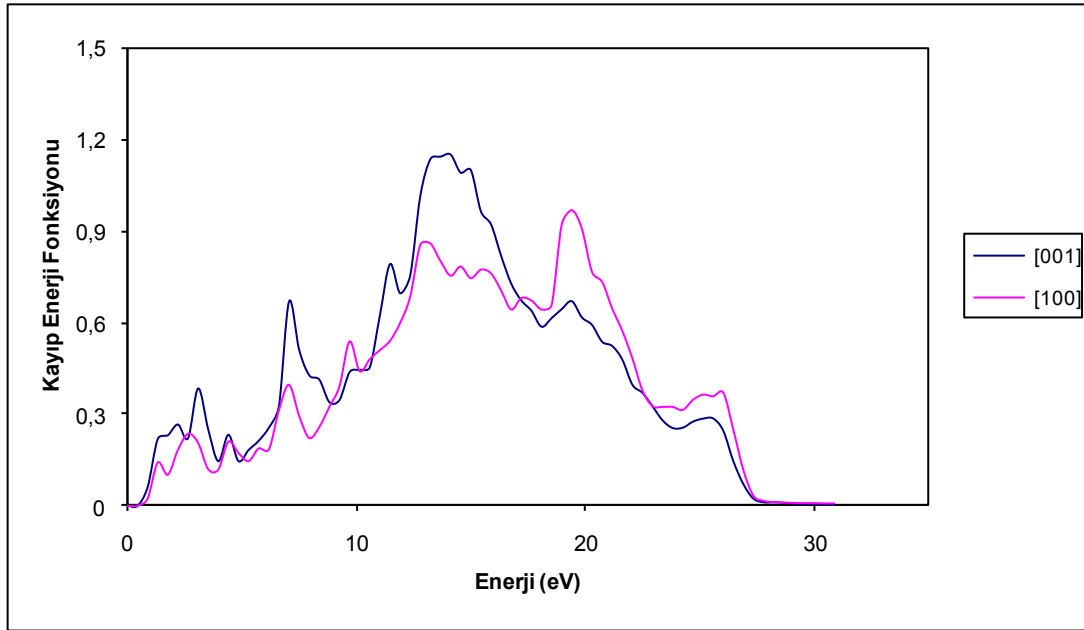
sıfıra yaklaşırken ε_2 sıfır ve ε_1 sürekli olma eğilimindedir. İmajiner kısmın paralel ışık kutuplaşması için yaklaşık 0.88, 6.62 ve 10.59 eV üç ana pik ve dik ışık kutuplaşması için yaklaşık 1.32, 6.62 ve 9.26 eV üç ana pike sahip olduğunu bulduk. 0.88 eV civarında elektron geçişi Cd 5s ve O 2p orbitalleri arasından; 6.62 eV civarında elektron geçişi Cd 4d ve O 2p orbitalleri arasından ve 10.59 eV civarında elektron geçişi ise Cd 4d ve O 2s orbitallerinden gelmektedir.



Şekil 8.25. (5,5) CdO nanotüp için dielektrik fonksiyon (a) imajiner (b) reel.

Kayıp Fonksiyonun Hesabı

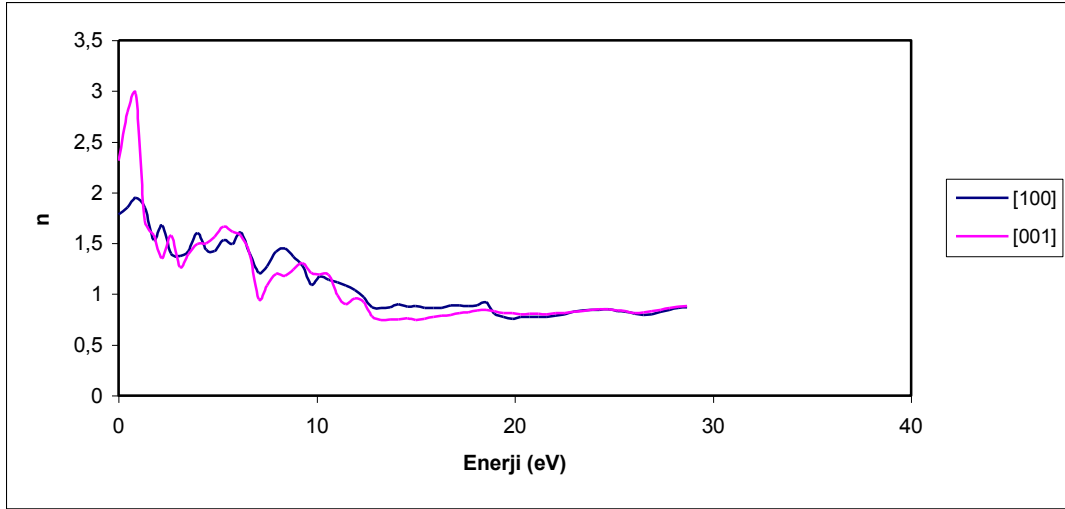
Kayıp fonksiyonun değişimi tp eksenine dik ve paralel değişimleri (5,5) CdO nanotüp için Şekil 8.26’da verilmiştir.



Şekil 8.26. (5,5) CdO nanotüp için tp eksenine dik ve paralel durumları için kayıp enerji fonksiyonu.

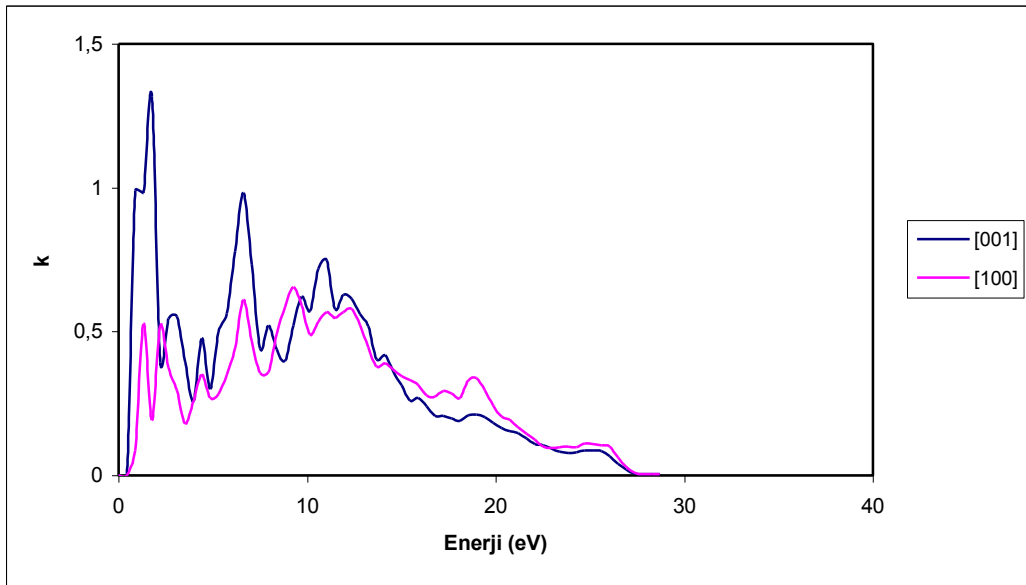
Kırılma ve soğurma Katsayısı

Kırılma indisi n ve soğurma katsayısı k ’nın tp eksenine dik ve tp eksenine paralel değişimleri (5,5) CdO nanotüp için Şekil 8.27 ve 8.28’de verilmiştir.



Şekil 8.27. (5,5) CdO nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için kırılma katsayısı.

TDCdONT için kırılma indisi $n(0)$ değeri için tüp eksenine paralel ve dik olma durumlarına göre sırasıyla 2.31 ve 1.78 dir.



Şekil 8.28. (5,5) CdO nanotüp için tüp eksenine dik ve paralel durumları için soğurma katsayısı.

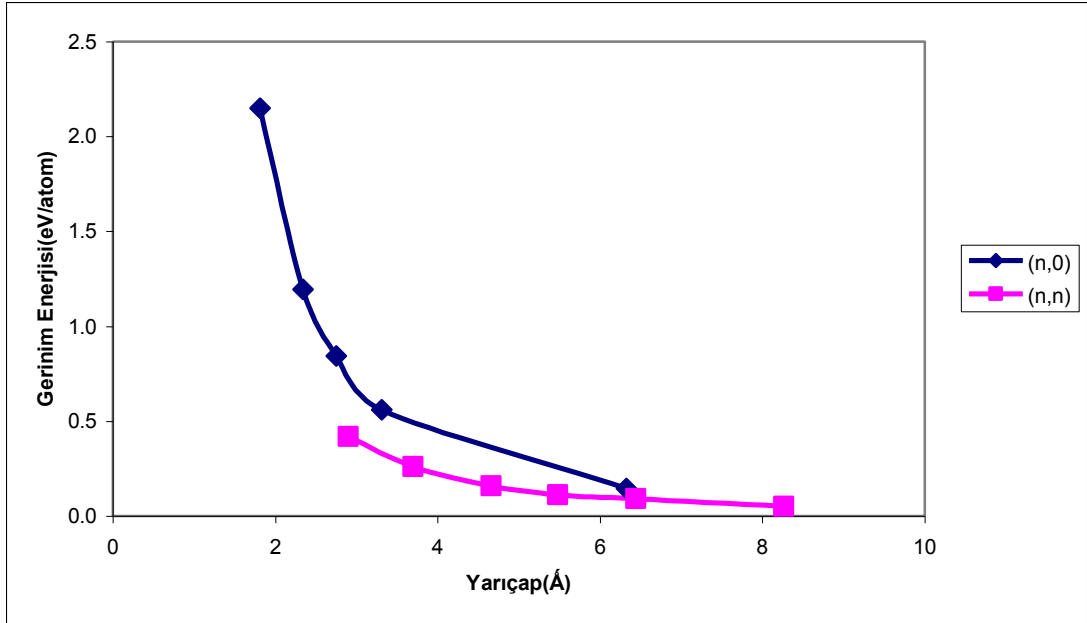
TDCdONT için soğurma katsayısı değeri tüp eksenine paralel ve dik olma durumlarına göre sırasıyla 0.44 ve 0.44 dür.

8.5.1. Tek duvarlı ZnO nanotüplerin mekanik özellikleri

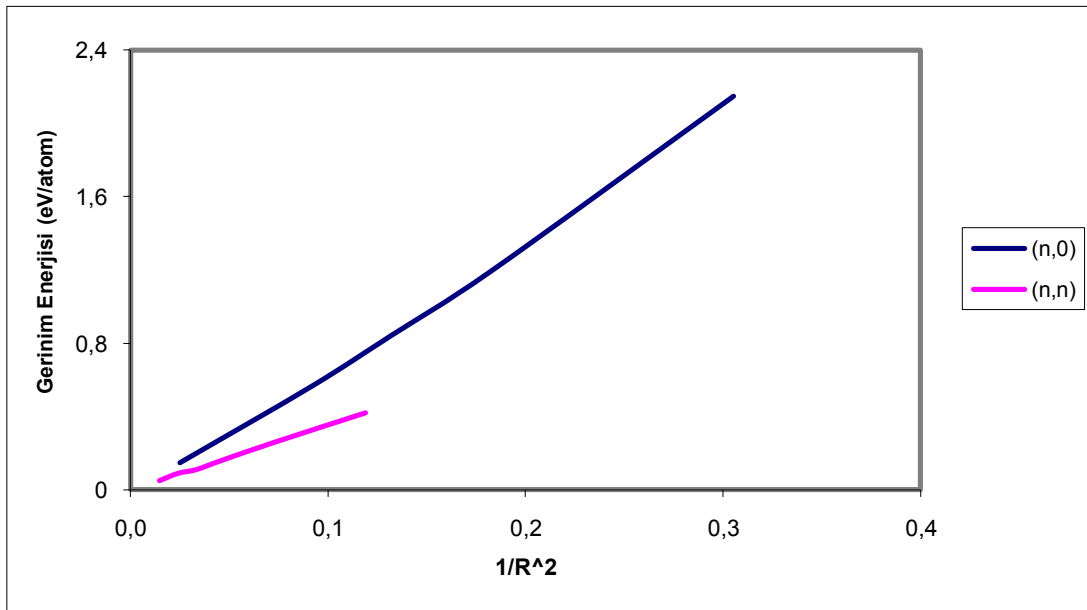
Koltuk ve zikzak ZnO nanotüpün gerinim (strain) enerjisi ve Young modülü hesaplandı ve bu veriler Çizelge 8.5’de listelendi. Her iki tüp için de gerinim enerjilerinin yarıçapla değişimi Şekil 8.29’ da çizildi. Hesaplanan ZnO nanotüplerin strain enerjilerinin klasik $1/D^2$ strain yasası ile uyum gösterdiğini Şekil 8.30’da açıkça görebiliyoruz.

Çizelge 8.5. Çap (D) ve Young Modülü (Y)

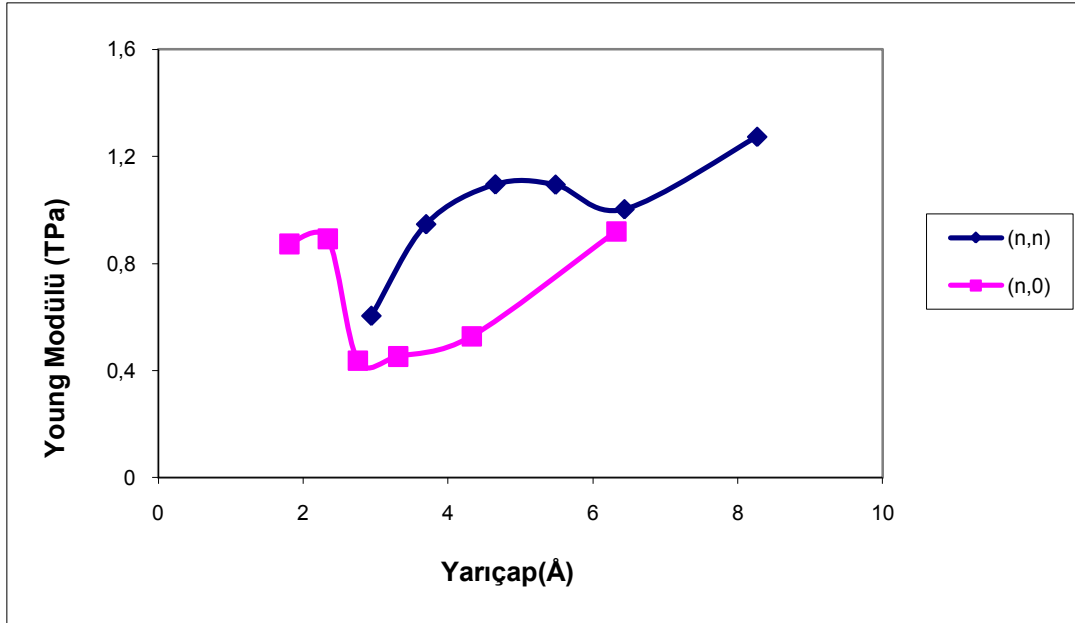
ZnO	$D_{zn}(\text{Å})$	$D_o(\text{Å})$	Y(TPa)
(3,3)	5.89	5.57	0.603
(4,4)	7.40	7.12	0.946
(5,5)	9.31	9.09	1.095
(6,6)	10.97	10.79	1.094
(7,7)	12.87	12.71	1.002
(9,9)	16.53	16.4	1.273
(3,0)	3.62	3.15	0.873
(4,0)	4.68	4.24	0.892
(5,0)	5.51	5.16	0.436
(6,0)	6.62	6.30	0.452
(8,0)	8.65	8.38	0.527
(12,0)	12.65	12.48	0.920



Şekil 8.29. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için yarıçap ve gerilim enerjisi arasındaki ilişki.



Şekil 8.30. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için tüp yarıçapının karesi ve gerilim enerji arasındaki ilişki.



Şekil 8.31. (n,n), (n,0) ZnO nanotüp için tüp için tüp yarıçapı ve young modülü arasındaki ilişki.

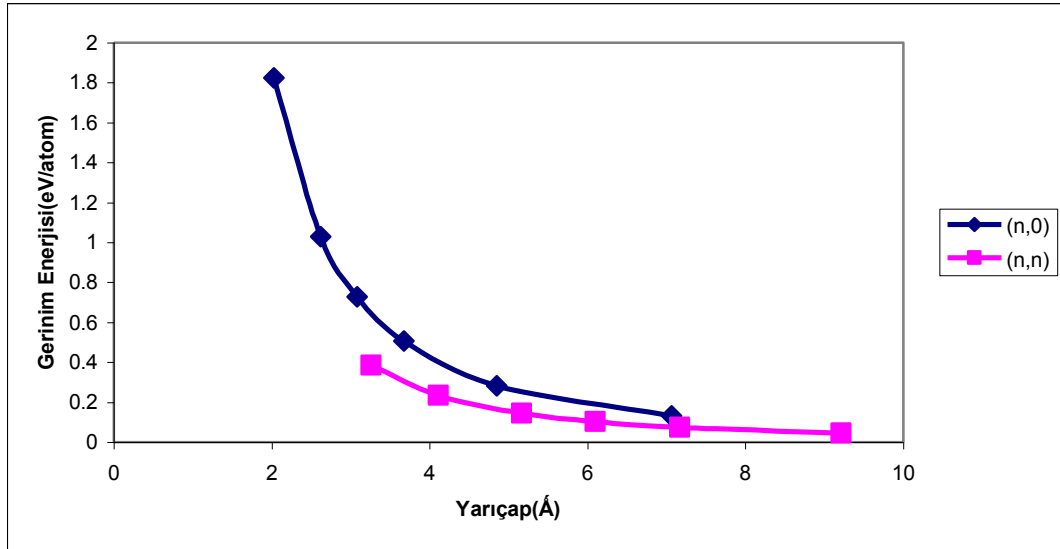
ZnO nanotüpün mekanik özellikleri hesaplamalarında; Yuan ve arkadaşları [14] (n,0) tüpler için tüp yarıçapı arttıkça Young modülünün azaldığını ve daha sonra (n,n) tüpler gibi sabitlendiğini görmüşlerdir. Fakat bu çalışmada yaklaşık bir trend gözlenirse de öyle kesin bir sonuca ulaşılammıştır.

8.5.2. Tek duvarlı CdO nanotüplerin mekanik özellikleri

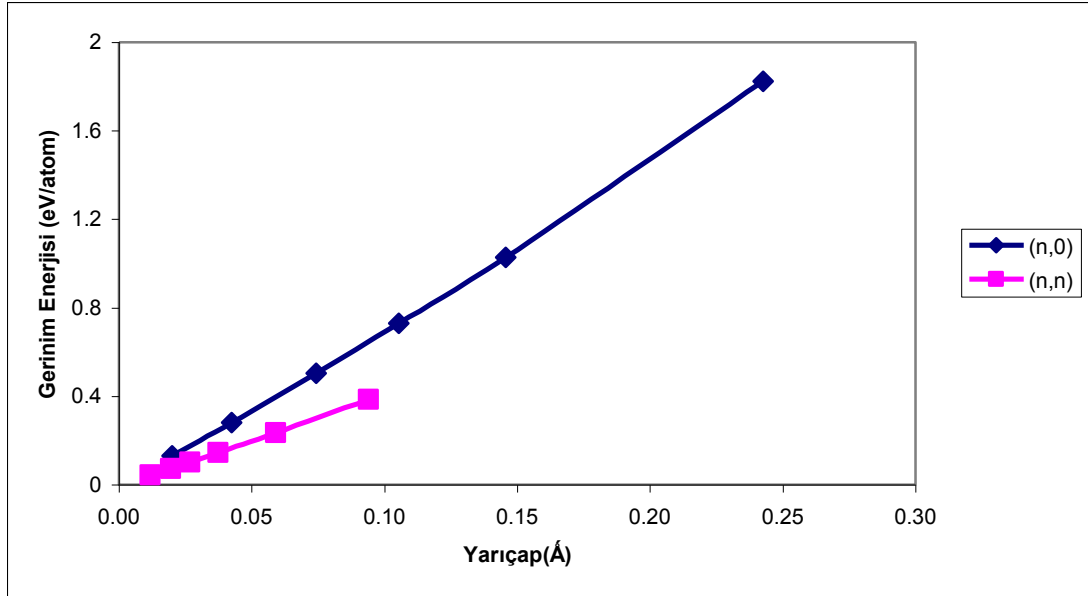
Benzer yolla, koltuk ve zikzak CdO nanotüp için de strain.(gerinim) enerjisi ve Young modülü hesaplandı ve bu veriler Çizelge 8.6'da listelendi. Her iki tüp için de strain enerjilerinin yarıçapla değişimi Şekil 8.32'de çizildi. Hesaplanan CdO nanotüplerin strain enerjilerinin de klasik $1/D^2$ strain yasası ile uyum gösterdiğini Şekil 8.33'de görebiliyoruz.

Çizelge 8.6. Çap (D) ve Young Modülü (Y)

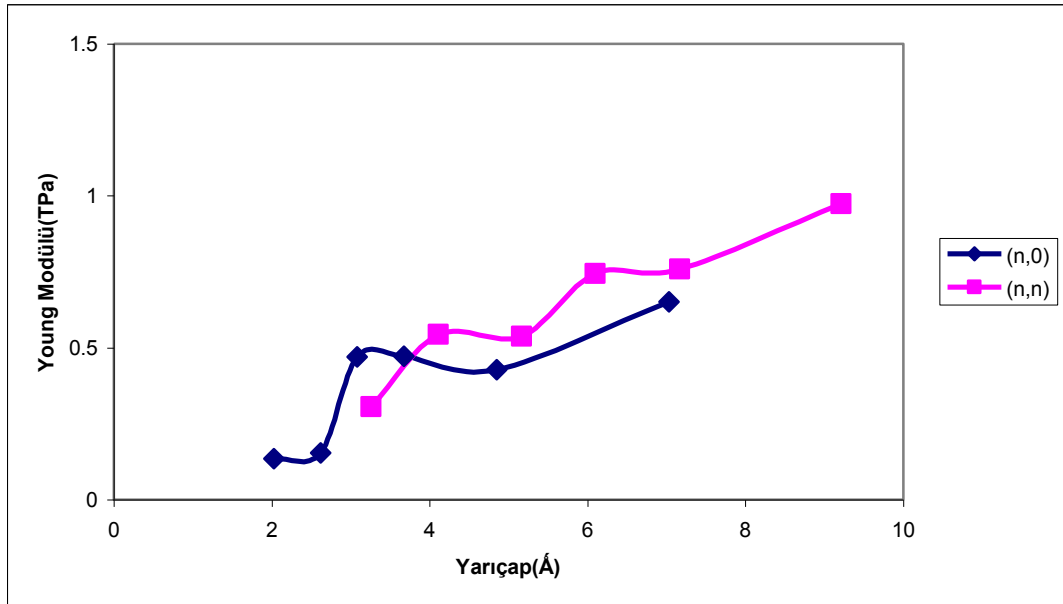
CdO	D_{Cd} (Å)	D_o (Å)	Y (TPa)
(3,3)	6.16	6.53	0,306
(4,4)	7.91	8.23	0,544
(5,5)	10.01	10.34	0,537
(6,6)	12.00	12.20	0,743
(7,7)	14.16	14.35	0,759
(9,9)	18.18	18.27	0,973
(3,0)	3.56	4.05	0,135
(4,0)	4.77	5.23	0,154
(5,0)	5.60	6.00	0,469
(6,0)	6.97	7.34	0,472
(8,0)	9.34	9.69	0,427
(12,0)	14,07	14,26	0,651



Şekil 8.32. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için yarıçap ve gerinin enerjisi arasındaki ilişki.



Şekil 8.33. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için yarıçapın karesinin tersi ile gerinim enerjisi arasındaki ilişki.



Şekil 8.34. (n,n), (n,0) CdO nanotüp için tüp yarıçapının young modülüne göre Değişimi.

Preng ve arkadaşları [128] C ve BN nanotüplerin elastik özellikleri ile ilgili çalışmalarında, Young modülünün tüp yarıçapına fazla bağlı olmadığını önerdiler. Ayrıca karbon nanotüplerin BN nanotüplerden daha sert olduğunu tahmin ettiler.

Yuan [14] ve arkadaşları ise, ZnO nanotüplerde tüp yarıçapı arttıkça (n,0) türü tüpler için Young modülünün yarıçapla azaldığını ve bir süre sonra koltuk ve zikzak nanotüplerde ise tüp yarıçapı ile belirgin bir değişme olmadığını gösterdiler. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, CdO nanotüplerin elastik özellikleri ile ilgili değerler, Preng ve arkadaşlarının çalışmalarıyla karşılaştırdığımızda C ve BN nanotüplerinden daha küçük, yani onlardan daha az sert olduğunu söyleyebiliyoruz. Yuan' ın sonuçları ile çelişircesine, CdO nanotüplerde yarıçap arttıkça Young modülünün sabitlendiğini söyleyemiyoruz.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada koltuk (n,n; n=3-9) ve zikzak (n,0; n=3-12) ZnO ve CdO nanotüplerin yapısal, elektronik, optik ve mekanik özellikleri GGA yaklaşımı kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı ab-initio metotlarla hesaplandı. Sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Koltuk ve zikzak ZnO ve CdO nanotüplerde örgü sabiti (c)'nin, bağ uzunluklarının ve bağ açılarının yarıçapla değişimleri literatürde yer alan teorik sonuçlarla uyum içinde olduğu görüldü
- Elektronik band yapılarının, koltuk ve zikzak nanotüplerde benzer özellikler gösterdiği görüldü. Bu sonuçlar teorik çalışmalarla karşılaştırıldı ve uyum içinde olduğu görüldü.
- Band aralıklarının yarıçapla değişimleri incelendi. Literatürdeki diğer çalışmalarda olduğu gibi yarıçapın artması ile band aralığının azaldığı görüldü.
- Atomlardan gelen katkıları daha iyi anlamak için parçalı DOS ve toplam DOS' lar çizilmiştir. Teorik çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür.
- Optik özellikleri hesaplanan tüplerin, tüp eksenine paralel ve dik olması durumunda nasıl davrandığı gösterilmiştir. Ayrıca burada statik dielektrik sabiti, kayıp enerji fonksiyonu, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri verilmiştir. Koltuk ve zikzak nanotüplerin benzer elektronik yapılarından dolayı aynı zamanda benzer optik özellikler de gösterdikleri gözlemlendi. Kayıp enerji fonksiyonunun grafiğine bakıldığında; paralel ve dik ışık kutuplaşmaları için kayıp enerji fonksiyonları farklı genliklerde olduğu için her iki nanotüpün de anizotropik bir yapı gösterdiği gözlemlendi. Bu çalışmalar diğer teorik çalışmalarla karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür.

- Mekanik özellikleri incelenen tüplerin gerilim enerjileri ve Young modülü hesaplandı. Hesaplanan nanotüplerin strain enerjilerinin klasik $1/D^2$ strain yasası ile uyum içinde olduğu görüldü. Yuan ve arkadaşlarının GULP programı ile yapmış oldukları çalışmada (n,0) tüpler için tüp yarıçapı artması ile birlikte young modülü azalmakta ve daha sonra (n,n) tüpler gibi sabitlendiğini görülmektedir. Fakat bizim çalışmamızda tüp yarıçapı arttıkça bir sabitlenme görülmemektedir.

İncelenen bu sonuçların nano boyutlu cihazların elektriksel ve fotonik özelliklerinin geliştirilebileceği düşüncesiyle gelecekte yapılan çalışmalar için güvenilir sonuçlar vereceğini umuyoruz.

KAYNAKLAR

1. Muş, G., “Eksenli gerinim altında tek duvarlı karbon nanotüplerin elektronik yapısı”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü* 1-63 (2009).
2. Lijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, London, 354:56-58 (1991).
3. Dressalhaus, M.S., Dressalhaus, G., Eklund, P.C., “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, *Academic Press*, San Diego, 1-53 (1996).
4. Saito, R., Dressalhaus G., Dressalhaus, M.S., “Physical Properties of Carbon Nanotubes 1st ed.”, *Imperial College Press*, London, 25-27, 35-89 (1998).
5. Jorio, A., Dressalhaus, M., Dressalhaus, G. “Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications”, *Springer*, Berlin, 111 (2001).
6. Basiuk, V.A., Basiuk, E.V., “Chemistry of Carbon Nanotubes”, *Finland*, 4 (2007).
7. Erkoç, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji 2nd ed.”, *ODTÜ Yayıncılık*, Ankara, 42 (2007).
8. Chopra, N.G., Luyken, R.J., Crespi V.H., Cohen, M.L., Louie, S.G., Zettl, A., “Boron Nitride Nanotubes”, *Science* 269 966 (1995).
9. Jia, J.F., Wu, H.S., Jiao, H., “The Structure and Electronic property of BN nanotube”, *Physica B* 381:90-95 (2006).
10. Sun, X.H., Li, C.P., Wong, W.K., Wong N.B., Lee, C.S., Lee, S.T., Teo, B.K., “Formation of Silicon Carbide Nanotubes and Nanowires via Reaction of Silicon (from Disproportionation of Silicon Monoxide) with Carbon Nanotubes”, *J.Am. Chem. Soc.* 124: 14464 (2002).
11. Mao, Y., Zhang, J., Chen, Y., “First Principles study of the band structure and dielectric function of (6,6) single-walled zinc oxide nanotube”, *Physica E*, 40: 499-502 (2008).
12. Xu, H., Zhang, R.Q., Zhang, X., Rosa, A.L., Frauenheim Th., “Structural and electronic properties of ZnO nanotubes from density functional calculations”, *Nanotechnology*, 18: 485713 (2007).
13. Yu-Rong, Y., Xiao-Hong, Y., Zhao-Hui, G., Yu-Xiang D., “Common electronic band gaps and similar optical properties of ZnO nanotubes”, *Chinese Physic B*, 17: 9 (2008).

14. Peng-Fei, Y., Ze-Jun, D., Xin, J., “Theoretical Study on Structural and Elastic Properties of ZnO Nanotubes”, *Chin.Phys.Lett*, 25: 3 (2007).
15. Erkoç,Ş., Kökten, H., “Structural and Electronic Properties of Single-Wall ZnO Nanotubes” *Physica E* 28: 162 (2005).
16. Lu, H.B., Li, H., Tian, Y., Wang, D.F., Li, J.C., Fu, Q., Zhu, B.P., Wu, Y., “Fabrication of CdO nanotubes via simple thermal evaporation”, *Materials Letters*,62 (2008).
17. Chen, L., Zhou, G.Q., Xu, C., Zhou, T., Huo, Y., “Structural and Electronic Properties of Hydrated MgO nanotube Clusters”, *Journal of Molecular Structure*, 900 33-36 (2009).
18. Andrey, N.E., Igor, R.S., Alexander, L.I., “Bending of MgO tubes: Mechanically Induced Hexagonal Phase of Magnesium Oxide”, *Physical Review B* 75, 193408 (2007).
19. Bilalbegoviæ, G., “Structural and electronic properties of MgO nanotube clusters”, *Physical Review B* 70, 045407 (2004).
20. Needham, S.A., Wang, G.X., Liu, H.K., “Synthesis of NiO nanotubes for use as negative electrodes in lithium ion batteries” *Journal of Power Sources* 159: 254–257 (2006).
21. Gorbunova, M.A., Shein, I.R., Makurin, Y.N., Ivanovskaya, V.V., Kijiko, V.S., Ivanovskii, A.L., “Electronic Structure and Magnetism in BeO Nanotubes Induced by Boron, Carbon and Nitrogen Doping, and Beryllium and Oxygen Vacancies Inside”, *Physica E* 41 164-168 (2008).
22. Lin, F., Zhou, G., Li, J., Wu, J., Duan, W., “Molecular and Atomic Adsorption of Hydrogen on TiO₂: an ab initio study”, *Chemical Physics Letters* 475 82-85 (2009).
23. Liu, Z., Zhang, Q., Q, L.C., “Reduction in the Electronic Band Gap of Titanium oxide nanotubes”, *Science Direct* 141, 168-171 (2007).
24. Kresse, G., Hafner, J., “Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium”, *Phys. Rev. B* 47: 558 (1994).
25. Kresse, G., Furthmüller J., “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set” *Comp. Mat. Sci.* 6: 15 (1996).
26. Kresse, G., Joubert, D., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B* 59: 1758 (1999).

27. Çıracı, S., “Metrenin Milyarda Birinde Bilim ve Teknoloji”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara Özel Eki, Ağustos, 6-10 (2005).
28. Akar, B., “Nematik sıvı kristallerin tek duvarlı karbon nanotüplerin yönlendirilmesinde kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü* (2006).
29. Katsnelson, I.M. “Graphene: carbon in two dimensions” doi:10.1016/S1369-7021(06)71788-6 cilt 10, (2007).
30. Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M.S., “Physical Properties of Carbon Nanotubes”, *Imperial College Press*, (2003).
31. Vural, D., “Karbon nanotüplerde elektron-fonon etkileşimleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü* (2006).
32. Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Geerlings, L.J., and Dekker, C., “Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires”, *Nature (London)*, 386,474 (1997).
33. Yasuda, A., Kawase, N., Banhart, F., Mizutani, Shimizu, T., And Tokumoto, H., “Formation Mechanism of Carbon-Nanocapsules and Nanoparticles Based on the In-Situ Observation”, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (6): 1247–1251. (2002).
34. Daenen, M., Fouw, de R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K. And Veld, M.A.J., “The Wondrous World of Carbon Nanotubes:A Review of Current Carbon Nanotube Technologies”, *Eindhoven University of Technology*, 93. (2003).
35. Ebbesen, T.W. and Ajayan, P. M., “Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes”, *Nature*, 358: 220–222. (1992).
36. Scott, C.D., Arepalli, S., Nikolaev, P. and Smalley, R.E. “Growth Mechanisms for Single-wall Carbon Nanotubes in a Laser-ablation Process”, *Applied Physics A*, 72: 573–580 (2001).
37. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., “Catalytic Growth of Single-wall Carbon Nanotubes by Laser Vaporization”, *Chemical Physics Letters*, 243: 49-54. (1995).
38. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G., Tomanke, D., Fischer, J.E. and Smalley, R.E. “Crystal-line Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, *Science*, 273: 483-487. (1996).

39. Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P. and Provencio, P. N. "Synthesis of Large Arrays of Well-aligned Carbon Nanotubes on Glass", *Science*, 282(5391): 1105-1107 (1998).
40. Yudasaka, M., Rie, K., Matsui, T., Ohki, Y., Yoshimura, S., Ota, E. "Specific Conditions for Ni Catalyzed Carbon Nanotube growth by Chemical Vapor Deposition", *Applied Physics Letters*, 67(17): 2477-2479 (1995).
41. Yudasaka, M., Rie, K., Ohki, Y., Ota, E., Yoshimura, S., "Behavior of Ni in Carbon Nanotube Nucleation", *Applied Physics Letters*, 70(14): 1817-1818 (1997).
42. Oral, A., "Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlarda Magnetik Girdaplara Görüntüleme", *Bilim Teknik*, (2005).
43. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., Weibel, E., "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Applied Physics Letters* 40: 178 (1982).
44. Grytzelius, J.H., "Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Studies of Single Walled Carbon Nanotubes", *Physics D-level* (2003).
45. Hohenberg, P., Kohn W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: 864–871 (1964).
46. Kohn, W., Sham, L.J., "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, 140:1133-1138 (1965).
47. Payne, M., Teter, C.M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D., "Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045–1097 (1992).
48. Jones, R.O., Gunnarsson, O., "The density functional formalism, its applications and prospects", *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3): 689–746 (1989).
49. Martin, R.M., "Electronic Structure", *Cambridge University Press*, Cambridge, 73-85 (2004).
50. Internet: University of Minesota "Yogunluk fonksiyoneli teorisi" <http://webusers.physics.umn.edu/> (2007).
51. Kurth, S., Marques, M.A.L., Gross, E.K.U., "Density Functional Theori", *Int. Cond. Mat. Phys.*, (2005).
52. Internet: Wikipedia Ansiklopedisi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory (2007).

53. Internet: Dokuz Eylül Üniversitesi “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi” <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
54. Born, M. and Oppenheimer, R., *Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann.Phys.* 84: 457–460 (1927).
55. Hartree, D.R., “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods”, *Proc. Cambridge Philos.Soc.*, 24: 89-110 (1928).
56. Fock, V., “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems” *Z. Phys.*, 61: 126-148 (1930).
57. Slater, J.C., “Note on Hartree’s Method”, *Phys. Rev.*, 35 : 210-211 (1930).
58. Martin, R.M., “Elektronik Structure”, *Cambridge University Pres.*, Cambridge, 1-625 (2004).
59. Ceperley, D.M., Alder, B.J., “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”. *Phys. Rev. Lett.*, 5: 566–569 (1980).
60. Wang, Y., Perdew J.P.,” Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-vector and high-density scaling”, *Phys. Rev., B, Condens. Matter* 44(13): 298-307 (1991).
61. Perdew, J.P., Burke, K., “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional”, *Int. J. Quant. Chem.*, 57: 309–319 (1996).
62. Öge, U., “ Tek duvarlı (8,0) zig-zag karbon nanotüpten bor-nitrür nano tüp sentezlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-54 (2006).
63. Usanmaz,D., “III-IV yarıiletken yüzeylerine atom tutunmasının yapısal ve elektronik özellikleri”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-143 (2009).
64. Perdew, J.P., Kurth S., Zupan, A., Blaha, P., “Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation”, *Phys. Rev. Lett.* 82: 2544-2547(1999).
65. Sürücü,G., “Bazı A_{3b} (L_{12}) Tipi Alaşımların Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik, Ve Titreşimsel Özelliklerinin *Ab Initio* Yöntemlerle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara (2009).
66. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T. A., Joannopoulos, J.D. “Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations:

- molecular dynamics and conjugate gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045-1097 (1992).
67. Körözlü, N., “Cd_xZn_{1-x}X(X=Te,Se,S) Alaşımlarının ve WP,CdX(X=Bi,Sb) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine Dayalı Yöntemlerle Hasaplanması”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-144 (2009).
 68. Oganov, A.R., Brodholt, J., Price G.D., “Ab initio Theory of Phase Transitions and Thermoelasticity of Minerals”, *EMU Notes in Mineralogy*, 4: 83–170 (2002).
 69. Marder, M.P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork, 229 (2000).
 70. Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., Payne, M.C., “First principle ximulation: ideas, illustrations and the CASTEP code”, *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2717–2744 (2002).
 71. Levine, I. N., “Quantum Chemistry”, Prentice Hall, Upper Saddle River NJ, 5-43 (2000).
 72. Blochl, P.E., “Projector Augmented Wave Method: ab initio Molecular Dynamics with Full Wave Functions”, *Bull. Mater. Sci.* 26: 33-41 (2003).
 73. Kresse, G., Furthmüller, J., “Efficient Iterative Schemes for ab initio Total-Energy Calculations Using a plane-wave Basis Set” *Phys. Rev. B* 54: 11169-11186 (1996).
 74. Francis, G. P., Payne, M. C., "Finite Basis Set Corrections to Total Energy Pseudopotential Calculations", *J. Phys.: Condens. Matter*, 2 (1990)4395-4404.
 75. Milman, V., Lee, M. H., Payne, M. C., "Ground-state properties of CoSi₂ determined by a total-energy pseudopotential method", *Phys. Rev. B*, 49, 16300 (1994).
 76. Lau, K.T., Chipara, M., Ling, H.Y., Hui, D., “On The Effective Elastic Moduli of Carbon Nanotubes for Nanocomposite Structures”, *Science Direct*, 35: 95-101 (2004).
 77. WenXinga, B., ChangChuna, Z., WanZhaoa, C., “Simulation of Young’s modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics”, *Science Direct Physica B*, 352: 156-163 (2004).
 78. Dereli, G., Süngü, B., “Temperature dependence of the Tensile Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review B* 75: 184104 (2007).

79. Dereli, G., Özdoğan, C., “The Structural Stability and Energetics of Single Walled Carbon Nanotubes Under Uniaxial Strain”, *Physical Review B* 67: 0354416 (2003).
80. Berber, S., Kwon, Y.K., Tománek, D., “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, 84:20 (2000).
81. Jiang, J.W., Tang, H., Wang, B.S., Su, Z.B., “A lattice Dynamical Treatment for the Total Potential Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes and its Applications”, *Journal of Physics Condensed Matter*, 20: 045228 (2008).
82. Chang, T., Gao, H., “Size-Dependent Elastic Properties of Single- Walled Carbon Nautube via a Molecular Mechanics Model”, *Journal of the Mechanic and Physizc of Solids*, 51: 1059-1074 (2003).
83. Zhang, L.C., “On The Mechanics of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of Metarials Processing Tech.* 209: 4223-4228 (2009).
84. Zhou, G., D, W., Gu, B., “First-Principles Study on Morphology and Mechanical Properties of Single Walled Carbon Nanotubes”, *Chem. Phys. Lett*, 333: 344-349 (2001).
85. Esfarjani, K., Chen, Z., Kawazoe, Y., “Electronic Properties of Magnetically Doped Nanotubes”, *Bull. Mater. Sci.*, 26:1 (2003).
86. Qian, D., Wagner, G.J., Liu, W.K., “Mechanics of carbon nanotubes,” *Appl Mech Rev* 55: 495-533 (2002).
87. İnternet: The electrical properties of carbon nanotube-liquid crystal mixtures http://www.ivw.uni-kl.de/Deutsch/Projekte_Partner/Proj_Abt2/ (2006)
88. Charlier, J. C., Blase, X., Roche, S., “Electronic and Transport Properties of Nanotubes”, *Reviews of modern phsysics*, 79, (2007).
89. Akkuş, H., Mamedov,A.M., “SbSl Kristalinin Elektronik Optik Özellikleri” Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*,Adana,76-113 (2007)
90. İnternet: Massachusetts Institute of technology, “Optical Properties” http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/6A67F72-D66A-474A-AAEF-10B4148BOC48/0/chap6_solid_prop.pdf/ (2009).
91. Ugawa, A., Rinzler, A.G., Taner, D.B. “Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes”, *Physical Review B*, 60-16 (1999).

92. Ugawa, A., Ojima, G., Yakushi, K., Kuroda, H., "Optical and electrical properties of an organic superconductor bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalenium dithiocyanocuprate I, (BEDT-TTF₂[Cu(SCN)₂]", *Physical Review B* 38 (1988).
93. Machon, M., Reich, S., Thomsen, C., "Ab initio calculations of the Optical Properties of 4-A diameter Single-Walled Nanotubes", *Physical Review B*, 66: 155410 (2002)
94. Adolph, B., Furthmüller, J., Bechsted, F., "Optical properties of semiconductors using projector-augmented waves" *Physical Review B*, 63: 125108 (2001).
95. Salvetat, J.P., Andrew, G., Briggs, D., Bonard, J.M., Bacsá, R.R., Kulik, A.J., Stöckli, T., Burnham, N.A., Forro, L., "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes" *Phys.Rev.Lett.*, 82: 944-947 (1999).
96. Popov, V.N., Van Dorena, V.E., Balkanskib, M., "Elastic Properties of Crystals of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Solid State Communications*, 114: 395-399 (2000).
97. Yakobson, B.I., Brabec, C. J., Bernholc, J., "Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response" *Phys. Rev. Lett.* 76: 2511 (1996).
98. Cai, J., Bie, R.F., Tan, X.M., Lu, C., "Application of the tight-binding method to the elastic modulus of C60 and carbon nanotube", *Physica B* 344: 99 (2004).
99. Lu, J.P., "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", *Phys. Rev. Lett.* 79: 1297 (1997).
100. Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T.W., Yianilos, P.N., Treacy, M.J., "Young's modulus of single-walled nanotubes", *Phys. Rev. B* 58: 14013 (1998).
101. Tomblé, T.W., Zhou, C., Kong, J., Dai, H., Liu, L., Jayanthi, C. S., Tang, M., Wu, S. Y., "Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation" *Nature* 405: 769 (2000).
102. Lourie, O., Wagner, H.D., "Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy", *J. Mater. Res.* 13: 2418 (1998).
103. Popov, V. N., Van Doren, V. E., "Elastic properties of single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B*, 61: 4 (2000).
104. J.P. Lu, "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", *Phys. Rev. Lett.* 79, 1297 (1997).
105. Hernández, E., Goze, C., Bernier, P., Rubio, A., "Elastic Properties of C and B_xC_yN_z Composite Nanotubes", *Phys. Rev.Lett.* 80, 4502 (1998).

106. Sa'nchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J.M., Rubio, A., Ordejo'n, P., "Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes", *Phys. Rev. B*, 59, 12 678 (1999).
107. G.R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, "Oxidic Nanotubes and Nanorods Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology", *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 2446 (2002).
108. Sorokin, P.B., Fedorov, A.S., Chernozatonskii, L.A., "Structure and properties of BeO nanotubes", *Phys. Solid State* 48 398 (2006).
109. Baumeier, B., Kruger, P., Pollmann, J., "Structural, elastic, and electronic properties of SiC, BN, and BeO nanotubes", *Phys. Rev. B*, 76: 085407 (2007).
110. Kijko, V.S., Makurin, Yu.N., Ivanovskii, A.L., "Beryllium Oxide Based Ceramics, Preparation, Physical, Chemical Properties and Applications", *Ural Division of the RAS*, 109: 111 (2006).
111. Yan, Y.G., Zhou, L.X., Zhang, J., Zeng, H.B., Zhang, Y., Zhang, L.D., "Synthesis and Growth Discussion of One-Dimensional MgO Nanostructures: Nanowires, Nanobelts, and Nanotubes in VLS Mechanism", *J.Phys.Chem.C* 112 10412 (2008).
112. Zhang, D.H., Liu, Z.Q., Han, S., Li, C., Lei, B., Stewart, M.P., Tour, J.M., Zhou, C.W., "Magnetite (Fe₃O₄) Core-Shell Nanowires: Synthesis and Magnetoresistance", *Nano.Lett* 4 2151 (2004).
113. Grimes, C.A., "Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes", *J. Mater Chem* 17 1451 (2007).
114. Varghese, O.K., Gong, D., Paulose, M., Dickey, E.C., Grimes, C.A., "Hydrogen sensing using titania nanotubes", *Sens. Actuator B* 93 338 (2003).
115. Varghese, O.K., Gong, D., Paulose, M., Dickey, E.C., Grimes, C.A., "Crystallization and High-Temperature Structural Stability of Titanium Oxide Nanotube Arrays", *Adv. Mater.* 15 624 (2003).
116. Varghese, O.K., Mor, G.K., Grimes, C.A., Paulose, M., Mukherjee, N., "Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte", *J.Nanosci. Nanotechnol.* 4 733 (2004).
117. Mor, G.K., Varghese, O.K., Paulose, M., Grimes, C.A., "A self-cleaning room temperature titania- nanotube gas sensor", *Sens. Lett.* 1 42 (2003).
118. Mor, G.K., Carvalho, M.A., Varghese, O.K., Pishko, M.V., Grimes, C.A., "A Room Temperature TiO₂ Nanotube Hydrogen Sensor Able To Self-Clean

- Photoactively From Environmental Contamination” *J. Matter. Res.* 19 628 (2004).
119. Wei, A., Sun, X.W., Xu, C.X., Dong, Z.L., Yu, M.B., Huang, W., “Stable field emission from hydrothermally grown ZnO nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.* 88 213102 (2006).
120. Hu, J.Q., Li, Q., Meng, X.M., Lee, S.T., “Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes” *Chem. Mater.* 15 305 (2003).
121. Xing, Y.J., Xi, Z.H., Xue, Zhang, X.D., Song, J.H., Wang, R.M., Xu, J., Xue, Z.Q., Yu, D. P., “Nanotubular structures of zinc oxide”, *Solid State Commun.* 129: 671 (2004).
122. Wang, R.M., Xing, Y.J., Xu, J., Yu, D.P., “Fabrication and microstructure analysis on zinc oxide nanotubes”, *New J. Phys.* 5: 115 (2003).
123. Sun, Y., Fuge, G.M., Fox, N.A., Riley, D.J., “Synthesis of Aligned Arrays of Ultrathin ZnO Nanotubes on a Si Wafer Coated with a Thin ZnO Film”, *M.N.R. Ashfold, Adv. Mater.* 17: 2477(2005).
124. Tu, Z. C., Hu, X., “Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers and possible single-walled nanotubes”, *National Institute for Materials Science*, 305:0047 (2006).
125. Perdew, J.P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B* 45: 13244 (1992).
126. Monkhorst, H., Pack, J., “Hartree-Fock density of states for extended systems”, *Phys. Rev. B* 13: 5188 (1976).
127. Lee, S.M., Lee, Y.H., Hwang, Y.G., Elsner, J., Porezag, D., Frauenheim, Th., “Electronic structures of GaN edge dislocations”, *Phys. Rev. B*, 60: 7788 (1999).
128. Peng, Y., Zhang, L., Jin, Q., Li, B., Ding, D., “Ab initio studies of elastic properties and electronic structures of C and BN nanotubes”, *Physica E* 33: 155-159 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILMAZ Simge
 Uyuğu : T.C
 Medeni hali : Bekar
 Doğum tarihi ve yeri : 31.03.1984 ANKARA
 Telefon : 0536 3864571
 e-mail :simgeyilmazz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	: Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2010
Tezsiz yüksek lisans	: Gazi Üniversitesi/Fizik Öğretmenliği	2008
Lisans	: Gazi Üniversitesi/Fizik Bölümü	2006
Lise	: Yahya Kemal Beyatlı Lisesi	2001

İş Deneyimleri

Tarih	Yer	Görev
2006 – 2007	Yeni Özgü Dershanesi	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Konferans Sunumları

1. S. Yılmaz, K. Çolakoğlu, “CdO nanotüplerin elektronik ve optik özelliklerinin ab-initio yöntemlerle incelenmesi”, *17.Yoğun Madde Fiziği Toplantısı*, Ankara Üniversitesi (2010)

2. S. Yılmaz, K. Çolakoğlu, “CdO nanotüplerin yapısal, elektronik ve mekanik özelliklerinin ab-initio yöntemlerle incelenmesi”, *Uluslararası Katılımlı Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi (NABİTEK-2010)*, İstanbul (2010)