

**TİTANYA YÜZEYİNE GALYUM NİTRÜR NANOTÜP TUTUNMASI:
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER**

Nihan AKIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2010

ANKARA

Nihan AKIN tarafından hazırlanan “TİTANYA YÜZEYİNE GALYUM NİTRÜR NANOTÜP TUTUNMASI: YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Tez Danışmanı, Fizik Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU

Fizik Anabilim Dalı, ODTÜ

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Fizik Anabilim Dalı, G.Ü.

Tarih: 30/12/2010

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 yaptığımı bildiririm.

Nihan AKIN

**TİTANYA YÜZEYİNE GALYUM NİTRÜR NANOTÜP TUTUNMASI:
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER
(Yüksek Lisans Tezi)**

Nihan AKIN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2010**

ÖZET

Titanyanın (TiO_2) rutil (110) yüzeyinin ve bu yüzeyin (1×2) yeniden yapılanmasına (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı galyum nitrür nanotüp tutunmasının atomik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan *ab initio* yöntemlerle incelendi. Elde edilen kararlı yüzeylerin ve kimyasal olarak tutunan galyum nitrür nanotüplerin atomik yapıları ve diğer önemli parametreleri tartışıldı. Ayrıca, temel bant aralığındaki yüzey durumları belirlenip, orbital yapıları elektronik yük yoğunlukları hesapları ışığında yorumlandı.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : *Ab initio* yöntemi, galyum nitrür nanotüpler, rutil titanya yüzeyleri, yoğunluk fonksiyoneli teorisi
Sayfa Adedi : 74
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

**GALLIUM NITRIDE NANOTUBE ADSORPTION ON TITANIA SURFACE:
STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES**

(M. Sc. Thesis)

Nihan AKIN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

December 2010

ABSTRACT

Density functional theory based *ab initio* calculations were performed of the rutile (110) titania (TiO₂) surface and the armchair (3,3) single-walled gallium nitride nanotube adsorbed on the (1×2) reconstruction of this surface. The atomic structures and electronic properties of the obtained stable surfaces and the chemically adsorbed gallium nitride nanotubes were discussed. In addition, the surface states within the fundamental band gap region were determined and also discussed were the orbital nature of the surface states with charge density calculations.

Science Code : 202.1.147
Key Words : *Ab initio* method, gallium nitride nanotubes, rutile titania surfaces, density functional theory
Page Number : 74
Adviser : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm; çalışmalarımın yönlendirilmesi ve sonuçlandırılmasında büyük emeğe sahip olan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK ve Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisansa başladığım günden bugüne kadar geçen süre içerisinde her zaman benim yanımda olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarım sırasında karşılaştığım problemlerin çözümlenmesinde ve çalışmalarımın daha verimli bir şekilde tamamlanmasında benden yardımlarını esirgemeyen, değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sibel ÖZKAYA'ya, canım arkadaşım Arş. Gör. Ceren TAYRAN'a ve bu süreçte beni yalnız bırakmayan sevgili dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım ailemin desteği ve inancı olmaksızın gerçekleşemezdi. Ben bu tezimi, onların her geçen gün artarak devam eden maddi ve manevi desteklerinin küçük bir karşılığı bile olamayacağını belirterek annem Gönül AKIN, babam Şahin AKIN ve kardeşim H. Doğan AKIN'a ithaf ediyorum.

Bu çalışma, TBAG 107T560 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Kristal Yapılar	4
2.1.1. Bragg kırınımı	7
2.1.2. Ters örgü vektörleri	8
2.1.3. Brillouin bölgesi	9
2.2. Yarıiletken Yüzeyler	9
2.2.1. Durulma (relaxtion)	10
2.2.2. Yeniden yapılanma (reconstruction)	11
2.2.3. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme	12
2.2.4. Yüzey durumları	13
2.2.5. Katıların enerji bant kuramı	14
2.3. Nanotüpler	17
2.3.1. Karbon nanotüpler	18
2.3.2. Galyum nitrür nanotüpler	23
3. TEORİK METOT	25
3.1. Temel Problem	25
3.2. Elektron–Elektron Etkileşimi	28

	Sayfa
3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı	28
3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı	30
3.3. Elektron–İyon Etkileşimi	36
3.3.1. Tüm-elektron (all-elektron) metodları	36
3.3.2. Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metodu	36
3.4. Bloch Teoremi	37
3.5. Düzlem Dalga Gösterimi	37
3.6. Durum Yoğunluğu (DOS)	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1. TiO ₂ 'nin Genel Özellikleri	39
4.2. Rutil TiO ₂ 'nin Örgü Parametresi Hesabı ve Balk Yapısı	40
4.3. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) Yüzey Yeniden Yapılanması	46
4.3.1. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyinin atomik yapısı ve elektronik özellikleri.....	47
4.3.2. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyinin atomik yapısı ve elektronik özellikleri.....	50
4.4. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) Yüzey Yeniden Yapılanmasına (3,3) Koltuk Tipi Tek-Duvarlı GaNNT Tutunması	52
4.4.1. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması.....	54
4.4.2. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının indirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması.....	58
4.4.3. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması.....	61
4.4.4. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının indirgenmiş OSEM yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması.....	63
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	74

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü	6
Çizelge 2.2. Üç boyutta on dört örgü türü	6
Çizelge 2.3. KNT'lerin sınıflandırılması	19
Çizelge 4.1. PBE ve PW91 şemalarında rutil TiO_2 'nin bazı önemli parametreleri	41
Çizelge 4.2. PBE şemasında rutil TiO_2 'nin yapısal parametreleri	41
Çizelge 4.3. Stokiyometrik model yüzeyine tutanma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler	56
Çizelge 4.4. İndirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine tutanma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler	59
Çizelge 4.5. OSEM yüzeyine tutanma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler	62

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Wigner–Seitz (W–S) ilkel birim hücresi	5
Şekil 2.2. Bragg kırınımı	7
Şekil 2.3. Basit kübik bir yapı için BZ'deki yüksek simetri noktaları	9
Şekil 2.4. (a) Relax olmamış yüzey, (b) relax olmuş yüzey	11
Şekil 2.5. (a) Yeniden yapılanmamış yüzey, (b) yeniden yapılanmış yüzey	12
Şekil 2.6. Bir süper hücrenin şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. Katıların basitçe yasak bant aralıklarına göre sınıflandırılması	16
Şekil 2.8. İki boyutlu grafit tabakasından KNT oluşumu	18
Şekil 2.9. Koltuk tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü	20
Şekil 2.10. Zikzak tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü	20
Şekil 2.11. Kiral tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü	20
Şekil 2.12. \vec{G}_T ve \vec{G}_C ters örgü vektörlerinin gösterimi	22
Şekil 2.13. $\vec{R} = (\Psi, \tau)$ simetri vektörü, Ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısı, τ ise \vec{T} öteleme vektörü doğrultusundaki geçiş	22
Şekil 2.14. Koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü	24
Şekil 2.15. Zikzak tipi tek-duvarlı GaNNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü	24
Şekil 4.1. Titanyum ve oksijen atomlarından oluşan rutil TiO_2 'nin tetragonal birim hücresi	40
Şekil 4.2. Enerjinin örgü parametresine göre değişim grafiği	42
Şekil 4.3. Tetragonal kristal birim hücresine sahip olan rutil TiO_2 'nin balk BZ ve yüzey BZ bölgeleri	43
Şekil 4.4. BZ'de ki yüksek simetri noktaları boyunca rutil TiO_2 'nin (a) balk enerji bandı, (b) balk enerji bandı ile ilgili kısmi ve toplam durum yoğunlukları	43
Şekil 4.5. Rutil TiO_2 'nin (110) yüzeyinin (a) 1×1 , (b) 1×2 , (c) 2×2 izdüşümlenmiş balk bant yapıları	46

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. Rutil TiO ₂ 'nin (110) yüzeyi	46
Şekil 4.7. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin atomik yapısı	47
Şekil 4.8. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin en kararlı atomik yapısının, (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları	48
Şekil 4.9. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin (a) en kararlı atomik yapısı, (b) bu yapı için yüzey bandı	49
Şekil 4.10. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin atomik yapısı (yandan görünüm)	51
Şekil 4.11. Rutil TiO ₂ (110)-(1×2) yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları	52
Şekil 4.12. (3,3) TDGaNNT'nin (a) normal konumlu, (b) rotasyonel konumlu atomik yapılarının karşıdan görünüşleri	53
Şekil 4.13. (3,3) TDGaNNT'nin (a) normal konumlu, (b) rotasyonel konumlu atomik yapılarının yandan görünüşleri	53
Şekil 4.14. (a) Stokiyometrik model yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları	55
Şekil 4.15. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları	57
Şekil 4.16. (a) İndirgenmiş stokiyometrik model yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNNT/ İndirgenmiş stokiyometrik model tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları	58
Şekil 4.17. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları	60
Şekil 4.18. (a) OSEM yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNNT/OSEM tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/OSEM tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları	61

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. (a) İndirgenmiş OSEM yüzeyinin, (b) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş OSEM tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları	63
Şekil 4.20. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş OSEM tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları	64
Şekil 4.21. İndirgenmiş OSEM yüzeyinin ve bu yüzeye tutunmuş (3,3) TDGaNNT'li sistemin durum yoğunlukları karşılaştırmaları	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
\vec{a}	Birim hücre örgü vektörü
\vec{T}	Öteleme vektörü
V	Birim hücre hacmi
\vec{G}	Ters örgü vektörü
\vec{k}	Dalga vektörü
ψ	Dalga fonksiyonu
Å	Angstrom
eV	Elektron volt
\vec{C}_h	Kiral vektörü
\vec{R}	Simetri vektörü
θ	Kiral açısı
E_g	Yasak bant aralığı
σ	Sigma bağı molekül orbitali
π	Pi bağı molekül orbitali
π^*	Pi antibağı molekül orbitali
d_{\perp}	Seçilen atomlar arasındaki en kısa dik uzaklık
a_1	Ga – O atomları arasındaki bağ uzunluğu
a_2	N – Ti atomları arasındaki bağ uzunluğu
a_3	Ga – Ti atomları arasındaki bağ uzunluğu
E_b	Bağlanma enerjisi

Kısaltmalar**Açıklama****YFT**

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

VASPVienna *ab initio* simülasyon paketi**W-S**

Wigner-Seitz hücresi

BZ

Brillouin bölgesi

YBZ

Yüzey brillouin bölgesi

MBE

Moleküler demet epitaksi

FE

Fermi enerjisi

YYY

Yerel yoğunluk yaklaşımı

GGY

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

LMTO

Lineer Muffin-tin orbital teori

FLAPW

Full potential linearized augmented plane waves

USPP

Ultra-yumuşak potansiyelimsi

PAW

İzdüşümsel uzatılmış düzlemsel dalga

DOS

Durum yoğunluğu

STM

Taramalı tünelleme mikroskobu

1. GİRİŞ

Nano elektronik devrelerde tel görevi üstlenebilecek yeni yapılar araştırmak güncel ve oldukça popüler bir konudur. Yapılan teorik çalışmalar, uygun yapıların oluşturulması ve geliştirilmesi açısından hem zaman hem de kaynak tasarrufu sağlamakta olup, uygun olmayanların elenmesi bakımından deneysel çalışmalara öncülük edebilir niteliktedir. Bu sebeplerle, titanya (TiO_2) yüzeyine galyum nitrid nanotüp (GaNNT) tutunmasının yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek çalışmadaki esas amaç olmuş ve bu sayede nano elektronik devrelerde kullanılabilir yeni bir tel elde edilmesi hedeflenmiştir.

Literatürde, yüzey üzerine nanotüp tutunmasının yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde ilk olarak Silisyum (Si) yüzeyine karbon nanotüp (KNT) tutunması araştırılmıştır. Miwa ve arkadaşları [1] yapmış oldukları teorik bir çalışmada metalik özellik gösteren KNT'lerin temiz Si(001) yüzeyine kimyasal olarak tutunduğunu bulmuşlardır. Yine Miwa ve arkadaşları [2,3] yapmış oldukları başka iki teorik çalışmada ise hidrojenlenmiş Si(001) yüzeyine adsorplanan KNT'lerin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarda, KNT'lerin hidrojenlenmiş Si(001) yüzeyine fiziksel olarak tutunduğunu fakat aralarında kaydedeğer bir kimyasal bağ oluşmadığını gözlemlemişler ve KNT'lerin metalik özelliğini koruduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, yüzeyden hidrojenlerin yarısı atıldığında KNT'lerin metalik özelliğinin arttığını veya yüzeyden hidrojenlerin tamamı atıldığında ise KNT'lerin yarıiletken özelliğinin arttığını görmüşlerdir. Berber ve arkadaşları [4] da yapmış oldukları bir teorik çalışmada yine Si(001) yüzeyine adsorplanan KNT'lerin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmışlar ve KNT'lerin metalik olarak kalmasının veya yarıiletkene dönüşmesinin tutunduğu topolojiye bağlı olduğunu söylemişlerdir. Tüm bu çalışmalar ve daha birçok farklı araştırmalar sayesinde KNT'lerin Si yüzeyleri ile birleşimi sağlanarak yeni nano elektronik devre elemanları oluşturulabileceği önerilmiştir.

İlerleyen zamanlarda, Si yüzeyine KNT çalışmalarından yola çıkarak, daha iyi sonuçlar elde edebilmek için alternatif olabilecek yüzeyler düşünülmüştür. İlk akla

gelen yüzey benzersiz mekaniksel, ısısal, elektriksel ve optiksel özellikleri olan elmas olmuştur. Bu nedenle, Yan ve arkadaşları [5] yapmış oldukları teorik bir çalışmada hem temiz hem de hidrojenlenmiş elmas(100) yüzeylerine KNT'lerin tutunmasını incelemişler ve KNT'lerin hidrojenlenmiş elmas yüzeyine zayıf kimyasal bağlar ile tutunduğunu, temiz elmas yüzeyine ise kuvvetli kimyasal bağlar ile tutunduğunu bulmuşlardır.

Fakat elmasın yüksek maliyete sebebiyet verecek bir yüzey olmasından dolayı istenilen amaca daha uygun başka bir alternatif yüzey olarak, oldukça düzgün ve kararlı yüzeylere sahip olan yüksek dielektirik sabitli TiO_2 düşünülmüştür. Daha önce hazırlanan bir yüksek lisans tezinde [6] KNT'lerin TiO_2 yüzeyine tutunması ilk kez incelenmiştir. Çalışmada, rutil $TiO_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model ve oksijen ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeylerinin atomik ve elektronik özellikleri incelenmiş ve KNT'lerin deneysel olarak da önerilen OSEM yüzeyi üzerine yerleştirilmesi uygun bulunmuştur. Ancak, KNT'lerin OSEM yüzeyine güçlü kimyasal bağlar ile tutunmamasından dolayı, KNT'ler OSEM yüzeyinden " Ti_2O_3 " yapısını oluşturan son sırasından köprü oksijenleri söküldüğünde elde edilen titanyum ile biten sıra ekli model (TSEM) yüzeyinde incelenmiş ve bu durumda Ti-C bağları boyunca güçlü kimyasal bağlanma gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında ise, KNT'lere alternatif olarak düşünülen GaNNT'lerin, TiO_2 yüzeyine tutunması ilk kez incelendi. Literatürde; GaN, BN, AlN, InN nanotüp gibi III-V grubu nanotüpler KNT'lerden sonra en çok çalışılan nanotüpler olmuşlar ve bu yapıdaki nanotüpleri sentezleme düşüncesi, teorik hesaplamaların yanı sıra deneysel gözlemlere olan ilgiyi de artırmıştır [7,8]. Ayrıca, GaNNT'lerin mekanik özellikleri, kararlılık ve sertlik özelliklerine bağlı potansiyel uygulama alanları geliştirilmeye başladığından beri daha çok önem kazanmış ve GaNNT'ler, III-V grubu nanotüpler arasında bir adım öne çıkmıştır [8]. Teorik olarak yaklaşık 2 eV yasak bant aralığına [7,9] sahip olan GaNNT'lerin, yüksek sıcaklıklara dayanıklı elektronik devrelerde kullanılabilirliği vardır [10].

Çalışmada, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyinin yanı sıra yeniden-yapılanmış yüzey olarak kabul edilen OSEM yüzeyi ile bunlara ait indirgenmiş (köprü oksijenleri sökülmiş) model yüzeyleri de ele alınmış ve bu yüzeylerin her birinin üzerine hem hesaplama açısından kolaylık hem de zaman açısından tasarruf sağlayacağı düşüncelerinden ötürü birim hücrelerinde 12 atom bulunan en küçük ve en kararlı GaNNT yapısı olan (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT yerleştirilmesi uygun bulunmuştur. Tüm atomik ve elektronik hesaplamalar, Yoğunluk fonksiyoneli teorisine (YFT) dayanan Vienna *ab initio* simülasyon paket (VASP) kodu kullanılarak araştırılmış olup, (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT ile yerleştirildiği her bir yüzey arasında güçlü kimyasal bağlar ile tutunmanın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Kristal Yapılar

Kristal, atomların veya atom gruplarının üç boyutlu uzayda periyodik bir düzende birleşerek meydana getirdikleri düzgün yüzlerle çevrili homojen bir katıdır [11]. Kristal atomları, uzayda sabit hayali noktalar seti ve gerçek kristali oluşturan bir kafes olarak düşünülebilir. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Böylece her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi sonucunda *örgü* oluşur ve bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atom grubuna *baz* denir. *Birim hücre* ise kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimidir ve birim hücre, kristal örgünün bütün geometrik özelliklerini taşıdığı için kristalin yapı düzenini kolayca tarif edebilir.

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri ile tanımlanabilir. Buna göre \vec{r} konumlu bir yerdeki atomdan bakılan kristalin görünümü, \vec{r}' konumlu bir yerdeki atomdan bakıldığında:

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

şeklinde olur. Buradaki n_1, n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde n_1, n_2 ve n_3 tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa buradaki $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir [12]. Bu vektörler ile tanımlanan bir kristali temsil edebilecek en küçük hacimli birim yapıya ise *ilkel birim hücresi* denir ve ilkel birim hücresi:

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

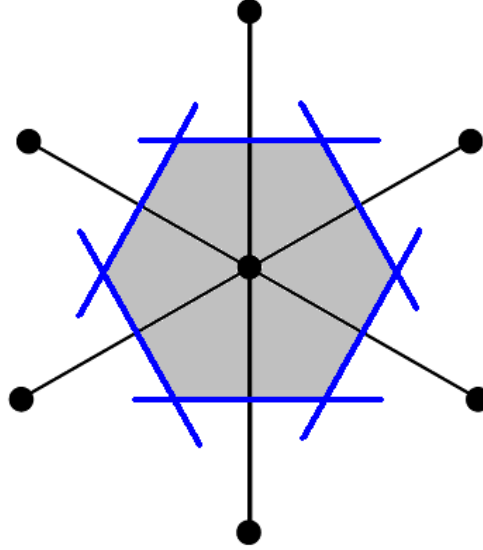
eşitliği ile gösterilen bir öteleme vektörü ile tanımlanır.

Örgü üzerinde herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. İlkel öteleme vektörleri ile tanımlanan birim hücrenin hacmi:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

İlkel birim hücrenin oluşturulabilmesi için bir diğer yöntem ise bir örgü noktasını en yakın komşularına birleştiren doğruların orta dikmelerinin tanımladığı kapalı bölgeyi belirlemektir. Bu yöntemle belirlenen birim hücre *Wigner–Seitz (W–S)* birim hücresidir ve (merkezinde) bir örgü noktası içerir. Şekil 2.1’de W–S hücresi (gri renkli altıgen) görülmektedir.



Şekil 2.1. Wigner–Seitz (W–S) ilkel birim hücresi.

Birim hücrenin büyüklük ve biçimi üç vektör ile tanımlanır. Orijin olarak alınan bir köşeden, hücrenin kristalografik eksenleri olarak adlandırılan \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} vektörleri çizilir. Bu eksenlerin uzunluklarına (a_1 , a_2 , a_3) ve aralarındaki açılara (α , β , γ) *örgü sabitleri* veya *birim hücre parametreleri* denir.

Birim hücre parametrelerinin boyları ve aralarındaki açının değerlerinde kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Kristal sistemleri ve bunlar içindeki atomların tüm olası konumları dikkate alınarak getirilen kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine *Bravais örgüleri* adı verilir. İki boyutta beş adet Bravais örgüsü vardır.

Çizelge 2.1. İki boyutta beş örgü türü [12].

	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Kare Örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$
Altıgen Örgü	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 ; \alpha = 120^\circ$
Dikdörtgen Örgü	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$
Merkezli Dikdörtgen Örgü	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 ; \alpha = 90^\circ$

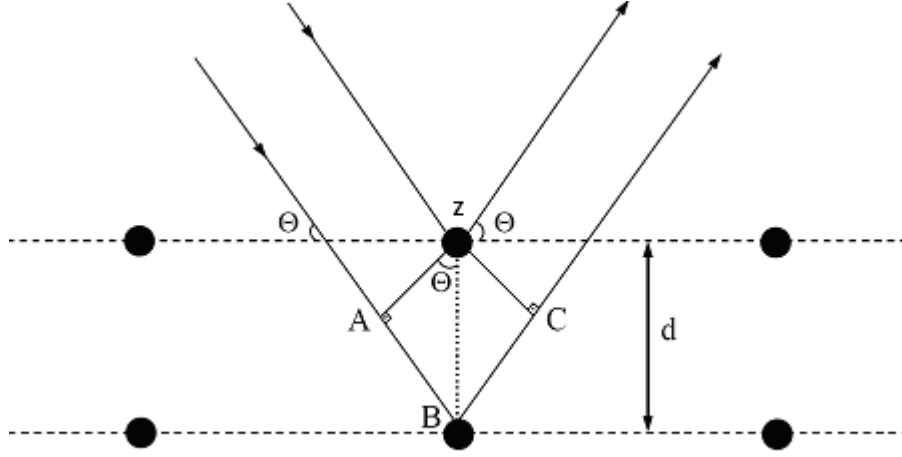
Üç boyutta, yedi kristal sisteminde on dört adet Bravais örgü tanımlanmaktadır.

Çizelge 2.2. Üç boyutta on dört örgü türü [12].

	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Altıgen	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3 ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.1.1. Bragg kırınımı

Kristalin yapısındaki atomlar kırınım yoluyla gözlemlenebilir. *Kırınım* ilerleyen dalganın farklı dalga boylu bir engelden geçerken, geliş doğrultusundan sapması şeklinde tanımlanabilir. Şekil 2.2’de Bragg kırınımı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bragg kırınımı.

Paralel atom düzlemleri arasındaki uzaklık d ise, komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olur. Yapıcı girişim olayının gerçekleşmesi için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının, dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir. Bragg yasası:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Bragg kırınımı, $\lambda \leq 2d$ olduğu durumlarda gerçekleşir ve Bragg yasası örgünün periyodik olmasının bir sonucudur [12]. Ayrıca bir kristalde dalga ilerlemesinin karakteristik özelliği Bragg yansımasıdır.

2.1.2. Ters örgü vektörleri

Kristallerin analitik incelenmesi ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için Fourier kuramından yararlanılarak, yapıda EM alanın normal kipleri, $e^{ik \cdot r}$ biçimindeki düzlem dalgaların doğrusal bileşimi olarak yazılabilir. Bunun için Fourier uzayında Bravais örgüsüne karşılık gelen örgünün ve bu örgü üzerinde ilkel birim vektörler ile hücrelerin tanımlanması gerekir [12]. Fourier uzayında her Bravais örgüsüne karşılık gelen bir *ters örgü* tanımlanabilir ve bu ters örgünün kendisi de bir Bravais örgüsüdür.

Ters örgü vektörü \vec{G} :

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (2.5)$$

ile ifade edilir. Burada n_j değerleri tamsayı değerlerdir, \vec{b}_j değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörlerinin belirlemiş olduğu bir kristalin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri sırasıyla:

$$V_C = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad V'_C = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.6)$$

şeklinde verilir.

Ters örgünün ilkel öteleme vektörleri, kristal örgünün ilkel öteleme vektörleriyle tanımlanırsa:

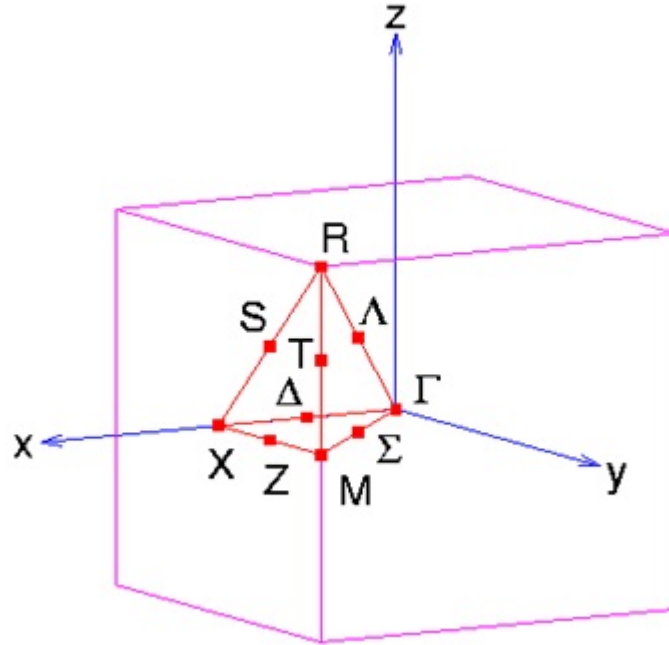
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.7)$$

eşitlikleri elde edilir.

2.1.3. Brillouin bölgesi

Ters örgüde W–S hücreğine *Brillouin bölgesi (BZ)* adı verilir ve kristal örgüsünde olduğu gibi Fourier uzayında en küçük hacimli birim hücredir. BZ dışındaki tüm noktalar, BZ içindeki bir nokta ile eşdeğerdir ve bu yüzden bir kristalin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yalnızca BZ içerisindeki noktalarda işlem yapılması yeterlidir. *Yüzey BZ (YBZ)* ise yüzeye dik şekilde periyodikliğin tanımlanmasıdır. Basit kübik bir yapı için BZ ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde:

$\Gamma(0,0,0)$; $X(0, \frac{1}{2}, 0)$; $M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $R(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ şeklindedir.



Şekil 2.3. Basit kübik bir yapı için BZ’deki yüksek simetri noktaları ve çizgileri.

2.2. Yarıiletken Yüzeyler

Yarıiletkenler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Bunun nedeni ise dört tane değerlik elektronu taşımalarıdır. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki veya elektriksel gerilim

gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma geçerler. Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik, elektronik alanında fazlaca kullanılmalarının temel sebebidir. Yarıiletken yüzey kavramının ne olduğu ve nasıl elde edildiğinin anlaşılabilmesi için, yüzey fiziğinde isimlerine çok sık rastlanan iki temel kavram olan balk ve yüzey tanımlarını yapmakta fayda vardır:

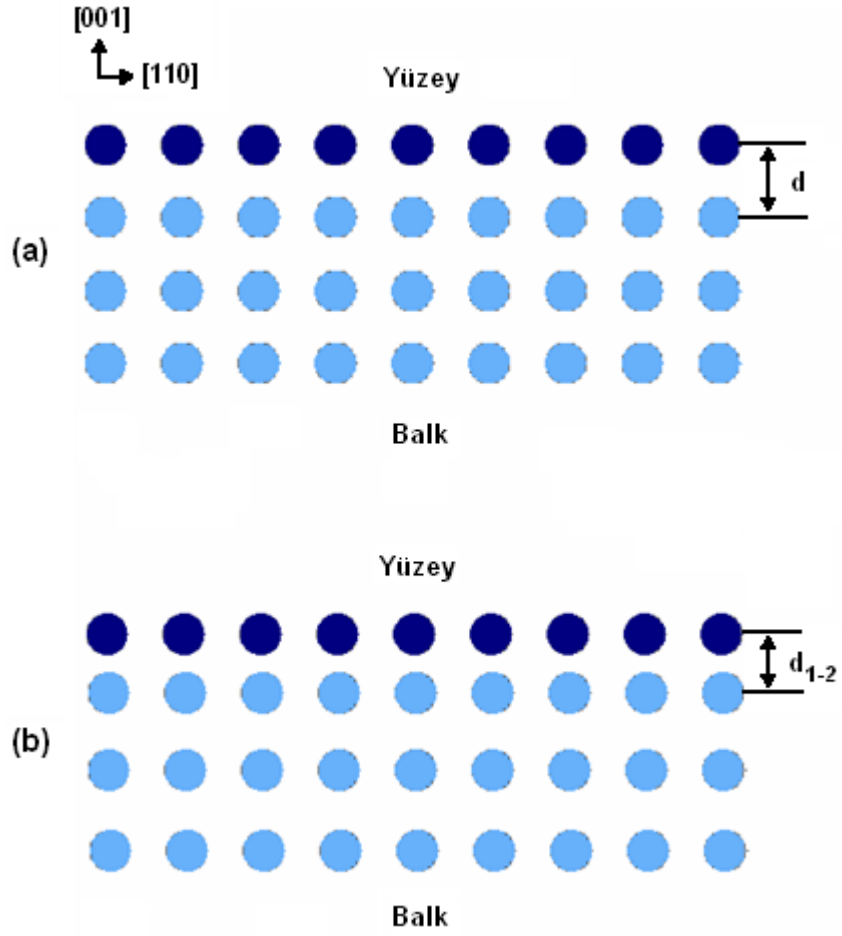
Balk: Çok sayıda atomik tabakadan oluşan üç boyutlu periyodik bir yapıdır. Balk yapısında atomlar belirli bir düzen içerisindedir. Balk, Moleküler demet epitaksi (MBE) gibi büyütme teknikleriyle elde edilir.

Yüzey: Birbiriyle sıkı temasta olan iki katıyı birbirinden ayıran ve böylece bütün katıdan farklılaşan az sayıdaki atomik tabakadan oluşmuş iki boyutlu bir yapıdır. Balk'ın (h, k, l) indisleri ile belirlenmiş düzleminden kesilerek elde edilir. Balk'da gözlenen periyodik yapı yüzeyde elektronik düzenin değişmesinden dolayı yok olmaktadır. Yüzeyi oluşturmak için atomlar arasındaki bağların kırılması gerekir ve bu durumun gerçekleşmesi için gerekli olan enerjiye *yüzey serbest enerjisi* denir. Bu işlem yüzeyde *kırık (dangling) bağ* adı verilen boş bağların oluşmasına neden olacaktır [13]. Kırık bağlar kararsızdır ve bu kararsızlık yüzeyin durulma (relaxtion) ve yeniden yapılanma (reconstruction) olmak üzere iki farklı hareket sergilemesine neden olur. $(m \times n)$ bir yüzeyin periyodikliği olmak üzere, yüzey periyodikliği durulma olayında değişmezken, yeniden yapılanmada değişir. Bir yüzeyde bu iki mekanizma ayrı ayrı gerçekleşebileceği gibi, yüzey enerjisini minimize etmek için beraber de işleyebilir [14].

2.2.1. Durulma (relaxtion)

Balk'ın bir yüzey tarafından sonlandırılmasından doğan bozulma, (yüzeydeki atomların yüzey tarafındaki bağ kuvvetlerinin yokluğu nedeniyle olan bozulma) yüzeydeki ve yüzey yakınındaki atomların, toplam serbest enerjiyi azaltacak şekilde yeni denge konumlarının oluşmasına sebep olur. Bu olaya *durulma (relaxtion)*

denilmektedir [13]. Durulma, tabakadaki yüzeye dik mesafeyi ayarlar ve yüzeyin simetrisinde ya da yüzeye paralel periyodiklikte bir değişim olmaz. Şekil 2.4'de durulmaya maruz kalmış bir yüzey görülmektedir. Burada ilk tabakanın atomları yavaşça ikinci tabakaya doğru çekilmektedir ($d_{1-2} < d$).



Şekil 2.4. (a) Relax olmamış yüzey, (b) relax olmuş yüzey.

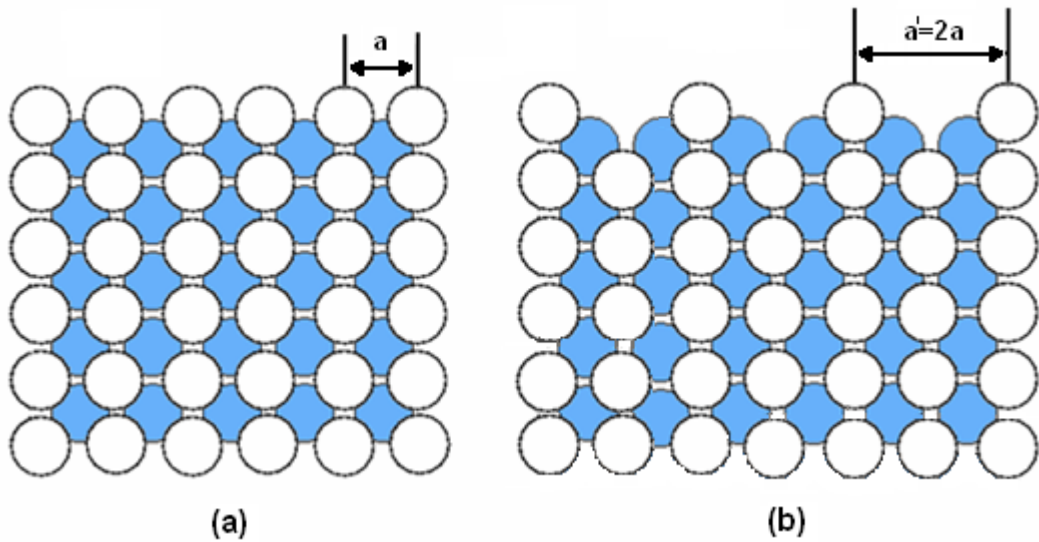
2.2.2. Yeniden yapılanma (reconstruction)

Atomik yapıların üst katmanlarının yatayda düzenlendiği duruma ya da yüzeyde balk yapıdan daha farklı bir yapılanma olması durumuna *yeniden yapılanma (reconstruction)* denir [14]. Yeniden yapılanmada hareket yatay doğrultudadır. $(m \times n)$ yüzey periyodikliği, enerjii minimize edecek şekilde değişebilir. m ve n tamsayı olmak zorunda değildir.

a_1^* ve a_2^* yeni birim hücreyi tanımlayan örgü vektörleri ise, m ve n şu şekilde değişir:

$$m = a_1^*/a_1 \quad n = a_2^*/a_2 \quad (2.8)$$

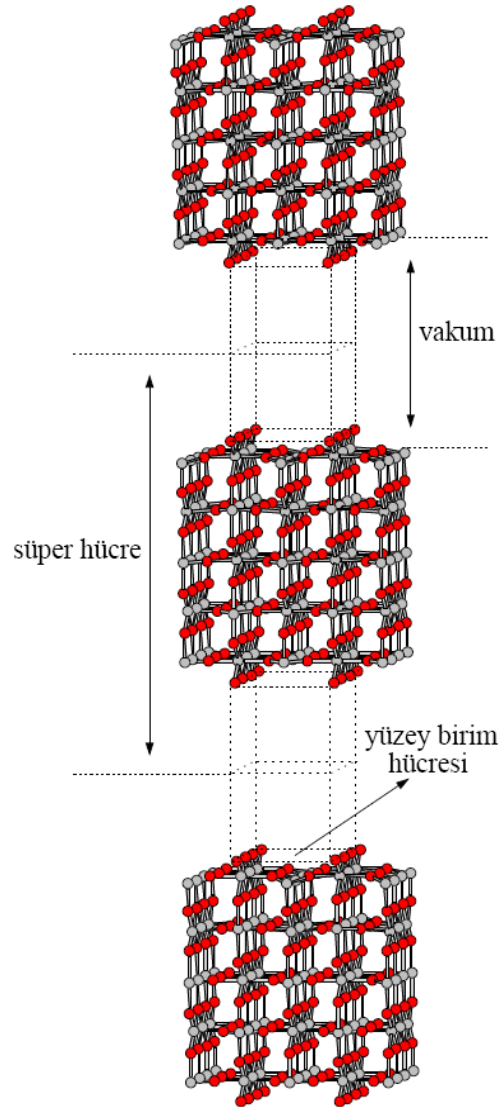
Yeni birim hücre farklı örgülere karşı gelebilir. Şekil 2.5’de balk yapının (a) yeniden yapılandırılmamış bir yüzeyi ve (b) yeniden yapılanmaya uğramış bir yüzeyi görülmektedir. Beyaz ile gösterilen atomlar, yüzey atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.5. (a) Yeniden yapılandırılmamış yüzey, (b) yeniden yapılandırılmış yüzey.

2.2.3. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme

Yüzeylerin incelenebilmesi için yüzey normali boyunca periyodikliğin sağlanması gerekmektedir. Bir yüzey, seçilen bir birim hücre için, vakum-atomik tabaka-vakum şeklinde devam eden tekrarlı sıralanmayla oluşturulan bir sandviçi andıran süper hücre modeli çerçevesinde incelenebilir [15]. Süper hücre modeli yüzeye dik yapay periyodikliğe izin verir. Böylece, düzlem dalgalar ve üç boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılabilir. Ayrıca vakum tabakaları yeterince geniş alınırsa komşu katmanların yüzeylerinin birbiriyle etkileşimi engellenir. Şekil 2.6’da bir süper hücrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir süper hücrenin şematik gösterimi [6].

2.2.4. Yüzey durumları

Pek çok katı hal fiziği teorisinin ana çatısı rölativistik olmayan kuantum mekaniğinin Schrödinger dalga denklemi çözümüdür. Periyodik bir potansiyeldeki elektronların dalga fonksiyonunu karakterize eden Bloch teoremi, pek çok analiz için önemli bir başlangıç noktası olmuştur. Fakat Bloch teoremi sadece periyodik potansiyellere uygulanabildiğinden tam elde edilemeyen sonuçlar verir. Dolayısıyla, Bloch teoremi yalnızca sonsuz kristallere uygulanabilir, halbuki gerçekte sonsuz kristal yoktur ve

bu yüzden bu yaklaşım özellikle yüzey yakınında sorun yaratmaktadır. Yüzeyle ilgili bu ekstra elektronik durumlar Bloch teoremine uymaz ve bant aralığının içinde yer alabilir. Bu yüzey durumları genellikle yüzeyin yeniden yapılanmasından, bazen de kusurlardan (defect) gelebilir. Bazı durumların ise nereden geldikleri anlaşılmaz [16]. Eğer bu durumlar, dolu veya boş balt durumlarından biriyle üst üste binerse etkileşir ve *yüzey rezonans durumları* olarak adlandırılırlar. Bu bantlar yasak bant aralığının en az bir bölümüne uzanabilirler. Bu durumda ise *yüzey durumları* olurlar [17].

2.2.5. Katıların enerji bant kuramı

Bir atomdaki elektronlar n, l, m_l, m_s olmak üzere dört adet kuantum sayısı ile temsil edilir. Bu kuantum sayıları tanımlanırsa:

n : 1, 2, 3, ..., değerlerini alır ve *baş kuantum sayısı* olarak adlandırılır. Baş kuantum sayısı, elektronun bulunduğu ana enerji düzeyini gösterir. Elektronun çekirdeğe olan uzaklığı ile ilgilidir. Baş kuantum sayısı ne kadar küçükse elektron çekirdeğe o kadar yakındır. Elektronlar bir elektron kabuğu içerisinde en düşük enerji seviyesine sahip yörüngeleri doldurma eğilimi taşırlar.

l : 0, 1, 2, ..., $(n-1)$ değerlerini alır ve *orbital kuantum sayısı* olarak adlandırılır. Elektronun hangi orbitalde bulunduğunu belirler.

m_l : $-l$ 'den $+l$ 'e kadar $(2l+1)$ tane değer alır ve *manyetik kuantum sayısı* olarak adlandırılır. Orbitalin yönelmesini belirler. Manyetik kuantum sayısı magnetik alan etkisinde kalan orbitallerin uzaydaki yönelim biçimlerini ve alt enerji düzeylerinde kaç orbital bulunduğunu gösterir.

m_s : $+1/2$ veya $-1/2$ değerini alır ve *spin (dönme) kuantum sayısı* olarak adlandırılır. Elektron çekirdek çevresinde dönerken aynı zamanda kendi etrafında da döner. Elektronun kendi çevresindeki dönme hareketine *spin hareketi* denir. Spin hareketi sırasında elektron bir magnetik alan meydana getirir. Manyetik alan etkileşim enerji

düzeylerinde yeniden ayarlanmaya neden olur. Spin açısal momentum dış manyetik alan doğrultusu üzerinde iz düşümü ancak iki yönelme konumu gösterebilir. Bu iz düşüm alanla ya aynı yönde ya da zıt yönde olur. Elektronun bu konumu spin kuantum sayısını belirler.

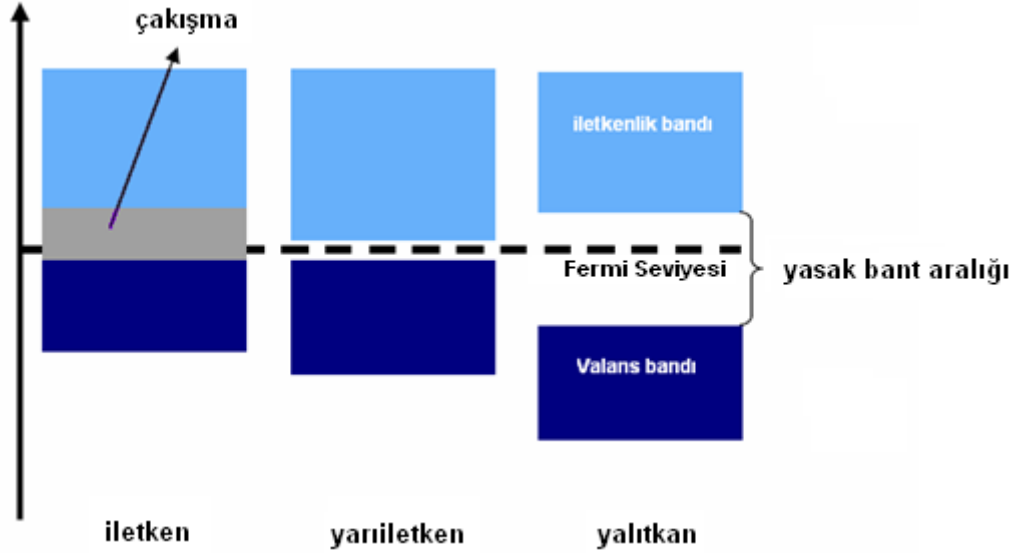
Pauli dışarlama prensibine göre bir elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Yani bu dört kuantum sayısından mutlaka birinin farklı olması gerekmektedir. Enerji seviyelerinin işgalinde de Pauli Prensibi geçerlidir.

Kapalı bir hacim içerisinde çok sayıda atom bulunmaktadır. Bu atomlar birbirlerine yaklaştıkça en dış yörüngedeki elektronları birbirleriyle etkileşmeye başlar. Bu durum elektronların enerjilerini etkiler. Makroskobik bir kristalde atomların sayısı N , yaklaşık 10^{23} mertebesindedir ve enerji seviyelerinin kapladığı aralık birkaç eV mertebesindedir. Bunun sonucu olarak komşu seviyeler arasındaki mesafe o kadar küçüktür ki sürekli enerji bandı oluşur. Benzer durumlar iç yörüngedeki elektronlar için de meydana gelir, ama etkileşme çok zayıftır çünkü elektronlar kendi çekirdeklerine daha yakındır ve bunun sonucu olarak buna karşılık gelen bant daha küçük enerji aralığındadır [18].

Birbiriyle etkileşecek şekilde N tane atom birbirine yaklaştırılırsa, atomik enerji seviyelerinin her biri, birbirine yakın N alt seviyeye ayrılır. N , yaklaşık 10^{23} gibi çok büyük bir sayı olduğundan, alt seviyeler birbirine o kadar yakındır ki artık kesikli enerji seviyeleri yerine sürekli bir enerji bandından söz etmek gerekir. Böylece atomdaki $1s$, $2s$ ve $2p$ gibi kesikli enerji seviyeleri, katıda ise $1s$, $2s$ ve $2p$ gibi sürekli enerji bantları oluşur. $1s$, $2s$, $2p$... enerji bantlarının tamamı katının spektrumunu oluşturur.

Enerji bantlarını ayıran enerji bölgelerine *yasak bölge* veya *yasak bant aralığı* adı verilir. Yasak bölgeler elektronlar tarafından işgal edilemez.

Şekil 2.7’de yasak bant aralıklarına göre katıların sınıflandırılmasının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.7. Katıların basitçe yasak bant aralıklarına göre sınıflandırılması.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (FE) izinli bir bant içinde bulunur ve iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki boşluk yani yasak bant aralığı hemen hemen yok denecek kadar azdır. Bu yüzden elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksektir.

Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup bunun üzerindeki iletkenlik bandı tamamen boştur ve bu iki bant birbirinden mertebesi 8–9 eV veya daha fazla olan bir yasak bant aralığı ile ayrılmıştır. FE bu yasak bant aralığında yer alır.

Bir yarıiletkenin yasak bant aralığı 0,15–4,7 eV aralığındadır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğu yarıiletken elektrikçe iletken davranış gösterir [18].

2.3. Nanotüpler

Teknik bir ölçü birimi olan *nano*, bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri anlamındadır. Bu sebeple *nanometre*, bir metrenin milyarda biri ölçüsünde bir uzunluğu temsil etmekte ve bu uzunluk, ard arda dizilmiş yaklaşık 10 atomun çaplarının toplamına karşılık gelmektedir.

Nanoteknoloji ise, 21. yüzyılın endüstriyel devrimi olarak biçimlendirilmektedir. Bu yeni teknoloji, atomlar ve moleküller seviyesinde çalışarak geliştirilmiş, fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip olan farklı yapıların elde edilmesine imkan sağlamaktadır [19]. Bu durum, nanometre ölçeklerde işlevli yapıların oluşturulması şeklinde özetlenebilir.

Nanoteknolojinin en önemli uygulama alanlarından birisi *nanotüpler* olmuştur. Enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletebilen nanotüplerin, hafif ve sağlam olmaları, yüksek elastikiyet göstermeleri ve katılanma ile iletken olabilmeleri en önemli özelliklerinden bazılarıdır. Bir nanotüpe yabancı bir atomun yapışması, nanotüpün elektronik özelliklerini, örneğin elektrik iletkenliğini, fark edilebilir şekilde değiştirmektedir. Bu yabancı atom, geçiş elementi olduğunda, yapıştığı nanotüpe manyetik özellikler kazandırabilmektedir. Nanotüpün fiziksel özellikleri, bağ yapısı ve dolayısı ile dayanıklılığı, onun büyüklüğüne ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler gösterebilmektedir [20].

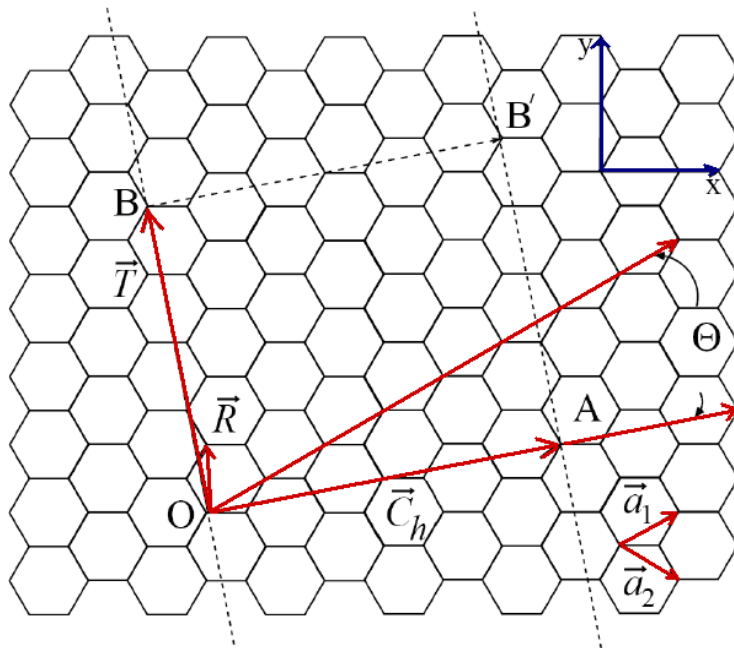
Birçok malzemenin sahip olduğu farklı özellikleri tek başına bünyesinde toplayabilen nanotüplerin gelecekte kuantum telleri, diyod ve transistör olarak pek çok alanda kullanılması beklenmektedir. Özellikle olağanüstü elektriksel özellikleri sebebiyle, daha çok televizyon ve bilgisayar gibi elektronik alanında kullanılması muhtemeldir.

Bu nedenlerden ötürü nanotüpler, endüstride devrim yaratacak malzemeler olarak görülmektedir.

2.3.1. Karbon nanotüpler

1991 yılında Tsukuba'daki NEC laboratuvarı çalışanı Sumio Iijima ve arkadaşları [21] ark buharlaştırma tekniği ile fullerenlerin sentezinde katot üzerinde biriken maddeler konusunda çalışırken, iç içe geçmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT) keşfetmişlerdir. Bu sayede ilk kez, karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği fark edilmiştir. Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) ise 1993 yılında Iijima ve Ichihashi [22] tarafından sentezlenerek elde edilmiştir.

Karbon nanotüp (KNT), grafitin bal peteğini andıran atom düzleminin bir silindir üzerine hiç bir kusur oluşturmadan kesiksiz olarak sarılmış bir şekli olarak düşünülebilir. Şekil 2.8'de bir KNT'nin iki boyutlu grafit tabakasından ne şekilde oluşturulabileceği gösterilmiştir.



Şekil 2.8. İki boyutlu grafit tabakasından KNT oluşumu [23].

Şekil 2.8'de \vec{C}_h kiral vektörü, \vec{T} öteleme vektörü, \vec{R} simetri vektörü, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 birim vektörleri ve θ ise kiral açısıdır.

Kiral vektörü (\vec{C}_h) :

KNT'nin yapısı, nanotüp eksenine dik doğrultudaki \vec{C}_h kiral vektörü tarafından belirlenir. Hekzagonal örgüdeki \vec{C}_h :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (2.9)$$

olarak tanımlanır. Burada n ve m tam sayılardır. Ayrıca, θ kiral açısı, \vec{a}_1 olarak tanımlanan yöne bağlı alınmıştır.

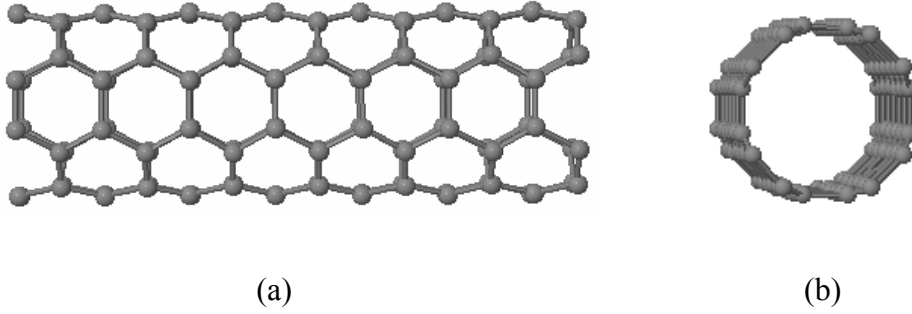
Şekil 2.8'de gösterilen bu diyagram $(n, m) = (4, 2)$ olan bir KNT için yapılmış ve bu nanotüpün birim hücresi $OAB'B$ ile sınırlandırılmıştır. Nanotüpü oluşturmak için bu hücrenin yuvarlandığı ve O noktasının A noktası ile, B noktasının da B' noktası ile bittiği ve her iki sonunda yarım fulleren molekülü ile kapatıldığı düşünülebilir. Farklı tipteki KNT'ler farklı n ve m değerlerine sahiptir [24]. n ve m arasında hegzagonal simetriden dolayı $0 \leq |m| \leq n$ ilişkisi vardır.

\vec{C}_h kiral vektörü ve θ kiral açısı, KNT'nin yapısal özelliklerini belirleyen iki faktördür. Bu iki faktöre bağlı olarak *koltuk*, *zikzak* ve *kiral* olmak üzere üç tip KNT yapısı tanımlanır [23]. Koltuk, zikzak ve kiral KNT'ler için gerekli olan kiral açılar ve kiral vektörler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. KNT'lerin sınıflandırılması [23].

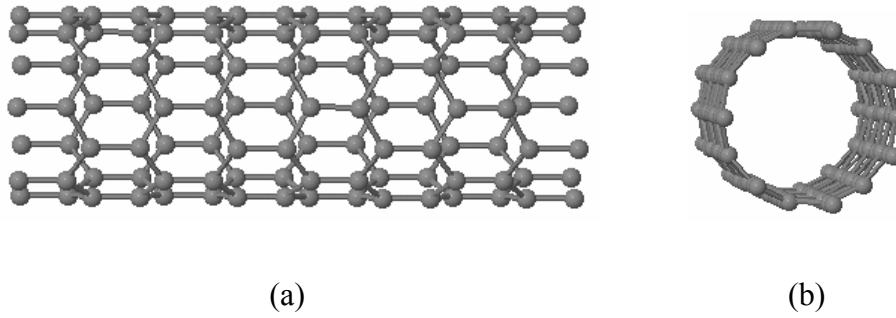
Yapı	Kiral açısı (θ)	Kiral vektörü (\vec{C}_h)
Koltuk	30°	(n, n)
Zikzak	0°	$(n, 0)$
Kiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)

$\bar{C}_h = (n, n)$ ve $\theta = 30^\circ$, Koltuk KNT yapısıdır (örnek: $\bar{C}_h = (3, 3), (4, 4) \dots$).



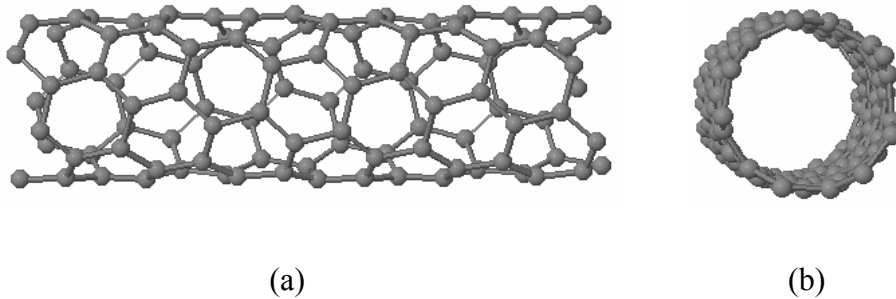
Şekil 2.9. Koltuk tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü.

$\bar{C}_h = (n, 0)$ ve $\theta = 0^\circ$, Zikzak KNT yapısıdır (örnek: $\bar{C}_h = (4, 0), (7, 0) \dots$).



Şekil 2.10. Zikzak tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü.

$\bar{C}_h = (n, m)$ ve, $0^\circ < |\theta| < 30^\circ$, Kiral KNT yapısıdır (örnek: $\bar{C}_h = (5, 2), (10, 5) \dots$).



Şekil 2.11. Kiral tipi TDKNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü.

Alışılmamış fiziksel özelliklerinden dolayı ilgi çekici olan KNT'ler, boyuta ve kiral özelliğe bağlı olarak yarıiletken veya metalik olabilmektedir.

Nanotüpün metalik olmasını belirleyen kiral vektördeki ilişki:

$$(2n + m)/3 = p \quad (2.10)$$

eşitliği ile verilir. p bir tam sayı ise KNT metalik, p bir tam sayı değil ise KNT yarıiletken özellik göstermektedir [23]. Bu sonuç, n değerinin m değerine eşit olduğu her durumda KNT'nin metalik olduğunu göstermekte olup bu her koltuk yapıdaki tüp için geçerlidir.

Öteleme vektörü (\vec{T}):

\vec{T} öteleme vektörü bir boyutlu KNT'nin birim vektörü olarak tanımlanır. \vec{T} öteleme vektörü nanotüp eksenine paralel ve Şekil 2.8'de gösterilen sarılmamış bal peteği tabakasındaki \vec{C}_h kiral vektörüne diktir [6].

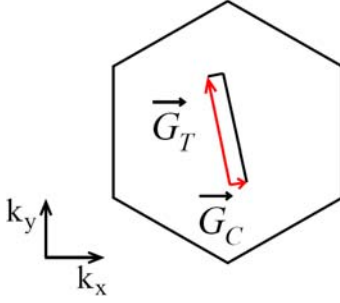
Şekil 2.8'de gösterilen \vec{T} öteleme vektörü, \hat{a}_1 ve \hat{a}_2 birim vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanır [25]. Burada t_1 ve t_2 tamsayılardır.

\vec{T} öteleme vektörü doğrultusunda KNT'ye sonsuz gözüyle bakılabilir. Bu yüzden k uzayındaki izinli durumlar \vec{G}_T ters örü vektörü doğrultusunda süreklidir. \vec{C}_h kiral vektörü doğrultusunda olan KNT, kuantlanmış durumları işaret eden izinli " k "

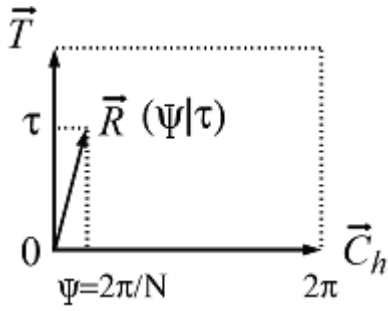
durumlarında \vec{G}_C ters örgü vektörü doğrultusunda sonludur [26]. Şekil 2.12’de KNT’nin ters örgü vektörleri gösterilmiştir.



Şekil 2.12. \vec{G}_T ve \vec{G}_C ters örgü vektörlerinin gösterimi [6].

Simetri vektörü (\vec{R}) :

\vec{R} simetri vektörü, KNT içindeki karbon atomlarının yerini belirlemek için kullanılır [23].



Şekil 2.13. $\vec{R} = (\Psi, \tau)$ simetri vektörü, Ψ nanotüp eksenini etrafındaki dönme açısı, τ ise \vec{T} öteleme vektörü doğrultusundaki geçiş [23].

\vec{R} simetri vektörü \hat{a}_1 ve \hat{a}_2 birim vektörlerine bağlı olarak yazılabilir:

$$\vec{R} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 \quad (2.12)$$

Burada p ve q tamsayılardır.

2.3.2. Galyum nitrür nanotüpler

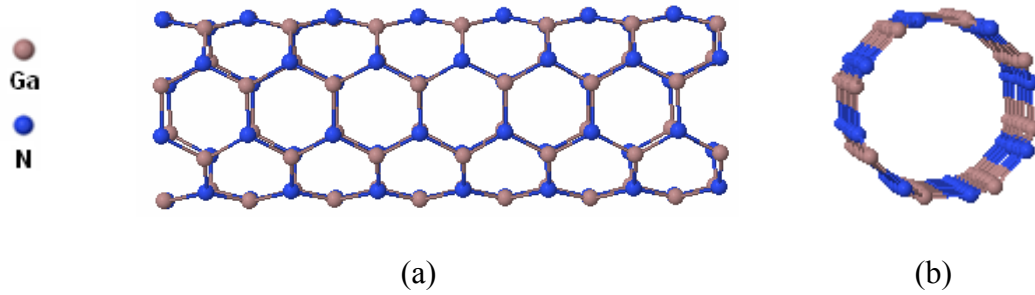
Galyum (Ga) ve azot (N) atomları ile oluşturulan galyum nitrür nanotüp (GaNNT) son zamanlarda değişik alanlarda sıkça kullanılan KNT'lerin yeni bir alternatifi olmuştur. 1999 yılında, Seung Mi Lee ve arkadaşları [7] tarafından yapılmış olan teorik bir çalışmada, atomik ve elektronik özellikleri ilk kez incelenen GaNNT'lerin, en az KNT'ler kadar kararlı oldukları ve sentezlenebilecekleri söylenmiştir. Yine bu çalışmada yapılmış olan elektronik bant yapısı hesaplamaları sonucunda, zikzak tipi GaNNT'lerin indirekt bant gap yarıiletken ve koltuk tipi GaNNT'lerin ise direkt bant gap yarıiletken oldukları belirtilmiştir [7].

Yarıiletken bir nanotüpün, temel elektronik özelliklerinin manyetik alan içinde değişmesi ve bant aralığının çok güçlü manyetik alanda neredeyse yok olabilmesi, bilgisayar endüstrisinde devrim niteliğindedir [27]. Bu sebeple, teorik olarak yaklaşık 2 eV yasak bant aralığına [7,9] sahip olan GaNNT'lerin, özellikle bilgisayar endüstrisindeki kullanım potansiyelinin Si ve galyum arsenik (GaAs) gibi yarıiletken malzemelere göre oldukça yüksek olması muhtemeldir.

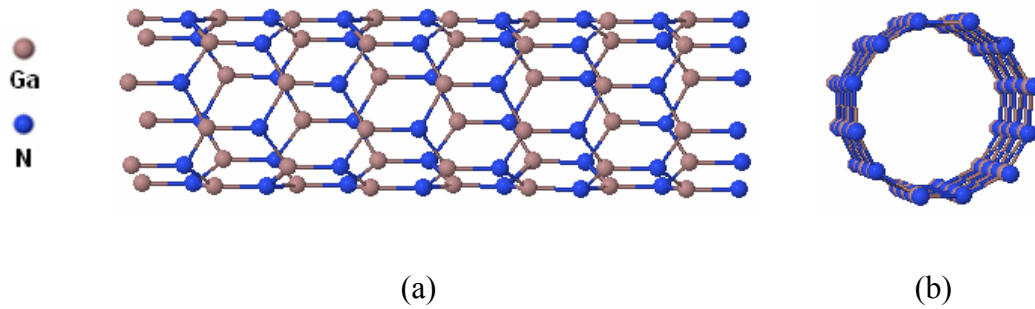
Atomik ve elektronik özellikleri modern teknolojiye merak uyandıran GaNNT'leri sentezleme çalışmaları ise günümüzde hala devam etmekte ve oldukça popüler bir konu olarak görülmektedir. İlk kez 2003 yılında, Joshua Goldberger ve arkadaşları [28] epitaksiyel büyütme tekniklerini kullanarak, 30–200 nm çaplarında ve 5–50 nm duvar kalınlıklarında tek-kristal GaNNT'leri başarılı bir şekilde sentezlemişler ve sentezlenen GaNNT'lerin mekanik ve elektriksel açıdan güçlü, optik olarak aktif olduklarını rapor etmişlerdir. Joshua Goldberger ve arkadaşlarının elde ettikleri bu başarı, GaNNT'ler üzerine yapılan deneysel çalışmaların artmasına katkıda bulunmuştur. Ancak, tek-duvarlı GaNNT'lerin ise henüz sentezlenememiş olması bu konudaki teorik çalışmaların sonuçlarına olan merakı da daha çok artırmaktadır.

İki boyutlu grafit tabakanın bir silindir üzerine kesiksiz olarak sarılması ile elde edilen KNT'lerin yapısı göz önüne alındığında, bu mantıkla tek-duvarlı GaNNT'ler için de bir modelleme düşünülebilir. Tek-duvarlı GaNNT'lerin, Wurtzite GaN

yapısından kesilen ince bir levhanın bir silindir üzerine kesiksiz olarak sarılması ile elde edilmesi beklenebilir. Fakat Ga ve N atomlarının atomik kütlelerinden ötürü sarılma sırasında oluşan ağır ve gergin atomik tabakaların tüm sistemi kararsızlığa iteceği muhtemeldir. Bu sebeple, sarma yöntemi, birim hücrede az atom bulunan ve küçük çaplı olan GaNNT'lerin oluşturulmasında kullanılabilir bir yöntemdir. Örneğin, birim hücrede 12 atom bulunan (3,3) ve (3,0), 16 atom bulunan (4,4) ve (4,0), 20 atom bulunan (5,5) ve (5,0), 24 atom bulunan (6,6) ve (6,0) gibi koltuk tipi ve zikzak tipi tek-duvarlı GaNNT'ler için sarma yöntemi kullanılabilir. Ancak, kiral tipi tek-duvarlı GaNNT, sarma yöntemi kullanılarak elde edilememektedir. Nitekim, en küçük (2,1) kiral tipi tek-duvarlı GaNNT yapısında bile birim hücrede 28 atom bulunmaktadır. Bu şekilde birim hücrede çok atom bulunan GaNNT'ler için, bir başka yöntem olarak, daha önce GaN nanotellerin [29] oluşturulmasında etkili bir yaklaşım olarak kullanılmış olan balk GaN yapısından doğrudan kesme yöntemi kullanılabilir.



Şekil 2.14. Koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü.



Şekil 2.15. Zikzak tipi tek-duvarlı GaNNT'nin (a) yandan, (b) karşıdan görünümü.

3. TEORİK METOT

3.1. Temel Problem

Kuantum mekaniğine göre, elektronlar ve iyonlar sadece tanecik özellik göstermezler, dalgaya benzer bir karaktere de sahiptirler. Dolayısıyla bir kristal sisteminde etkileşen elektronların ve iyonların davranışları ψ dalga fonksiyonu ile ifade edilebilir. ψ dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamana bağlıdır. Böyle bir sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir.

Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad . \quad (3.1)$$

Burada \hat{H} Hamiltonyeni, $\psi_i(\vec{R}, \vec{r})$ dalga fonksiyonunu, E_i sistemin enerji özdeğerini, \vec{R} tüm iyonların konumlarını ve \vec{r} tüm elektronların konumlarını temsil etmektedir [30].

Kristal sisteminde Hamiltonyenin içereceği terimler önem sırasına göre yazılırsa:

- 1- Noktasal çekirdeğin Coulomb potansiyeli alanındaki elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri,
- 2- Elektronlar arasındaki elektrostatik itmeler,
- 3- Elektronların, spin hareketlerinin yörüngesel hareketlerle olan magnetik etkileşmeleri, (spin-yörünge etkileşmeleri),
- 4- Elektronların spin-spin etkileşmeleri,
- 5- Rölativistik etkiler,

şeklinde olacaktır.

1. ve 2. maddedeki etkileşmeler göz önüne alınırsa sistemin Hamiltonyeni sembolik olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$H = T_{iyon} + V_{iyon-iyon} + T_{el} + V_{el-el} + V_{el-iyon} \quad . \quad (3.2)$$

Burada T_{iyon} iyonların kinetik enerji operatörü, $V_{iyon-iyon}$ iyonlararası potansiyel enerji operatörü, T_{el} elektronların kinetik enerji operatörü, V_{el-el} elektron–elektron etkileşmesini ve $V_{el-iyon}$ elektron–iyon etkileşmesini temsil eder [30].

Gerçekte atomik çekirdeğin kütlesi elektronların kütlesine göre çok daha ağırdır ($M_{çekirdek} \approx 2000m_{elektron}$). Bunun anlamı, elektronlar hemen çekirdeğin hareketine cevap verecekler demektir. Dolayısıyla, Eş. 3.1’de verilen zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümü çok elektronlu bir sistem için oldukça zordur. Bu zorluğu basitleştirebilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan bir tanesi *Born–Oppenheimer* ya da *adiyabatik* yaklaşımıdır [31]. Born–Oppenheimer yaklaşımında çekirdek sabit bir parçacık gibi düşünülür. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir ve toplam dalga fonksiyonu iyonik ve elektronik dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yazılabilir:

$$\psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = \chi(\vec{R})\eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad . \quad (3.3)$$

Burada \vec{R} iyonların konumlarını ($\vec{R}_i : i = 1, \dots, N$), \vec{r} elektronların koordinatlarını ($\vec{r}_i : i = 1, \dots, M$), $\chi(\vec{R})$ iyonik dalga fonksiyonunu, $\eta(\vec{R}, \vec{r})$ ise elektronik dalga fonksiyonunu temsil eder. Eş. 3.1 ve Eş. 3.3 birleştirilerek iki ayrı denklem elde edilir:

Bunlardan birisi iyonlar içindir [30]:

$$\left[\hat{H}_{iyon} + E_{el}(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad . \quad (3.4)$$

Diğeri ise elektronlar içindir [30]:

$$\left[\hat{H}_{el} \right] \eta(\vec{R}, \vec{r}) = E_{el} \eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad . \quad (3.5)$$

Eş. 3.5'teki elektronlar için olan Hamiltonyen \hat{H}_{el} , aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H}_{el} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_{el-el}(\vec{r}_i) \quad . \quad (3.6)$$

V_{el-el} elektron–elektron etkileşme potansiyelidir. V_{ext} ise çekirdeksel konfigürasyon tarafından elektronların üzerine etkileyen dış potansiyeldir. Başka bir ifade ile iyon merkezleriyle valans elektronları arasındaki potansiyeldir.

Yarıiletken yapıda gerçekleşen elektron–elektron ve elektron–iyon etkileşimlerini hesaba katıp en uygun sonuca ulaşmak için çeşitli yaklaşımlar kullanılır [14].

Elektron–elektron etkileşimi için:

- 1- Dalga fonksiyonu yaklaşımı: Temel değişken olarak dalga fonksiyonunun kullanıldığı bir yaklaşımdır.
- 2- Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı: Elektronik yük yoğunluğunu temel alan bir yaklaşımdır.

Elektron–iyon etkileşimi için:

- 1- Tüm-elektron (all-electron) metodları: Elektron–iyon etkileşmesindeki Coulomb potansiyeli dikkate alınır.
- 2- Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metodu: İyon–kor yaklaşımı yaparak valans elektronlarını dikkate alan yaklaşımdır.

3.2. Elektron–Elektron Etkileşimi

Çok parçacık probleminin karmaşıklığından dolayı Eş 3.5'in çözümü zorluğunu hala korumaktadır. Çözüm için yukarıda bahsedildiği gibi *Dalga fonksiyonu yaklaşımı* ve *Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı* olmak üzere yaygın olarak kullanılan iki farklı yaklaşım vardır. Bu yaklaşımların her ikisinde de, çok parçacık Schrödinger denklemi tek parçacık denkleminde indirgenerek çözüme gidilir [13].

3.2.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Hartree ve Hartree–Fock teorileri olmak üzere iki farklı teoriye dayanan bu yaklaşımda temel değişkenler olarak dalga fonksiyonları kullanılmaktadır.

Hartree ve Hartree–Fock teorileri

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, N tane tek elektron dalga fonksiyonunun çarpımı olarak yazılabilir:

$$\eta(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i) \quad . \quad (3.7)$$

Hartree teorisinde, elektronların spinin değişmesi durumunda sistemin enerjisinde oluşturduğu etkinin (değiş–tokuş) ve sistemdeki diğer elektronların hareketlerinin her bir elektronun enerjisinde oluşturduğu dinamik etkilerin (korelasyon), sistemin toplam enerjisine olan katkıları hesaba katılmamaktadır. Oysa ki, çok parçacık dalga fonksiyonu ψ 'nin antisimetrik olması gerektiğinden sistemin dalga fonksiyonu, antisimetrik özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmelidir [32]. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu η , Pauli dışarlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

$$\eta(\dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots) = -\eta(\dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots) \quad . \quad (3.8)$$

Dalga fonksiyonun antisimetrik özelliği ve değiş-tokuş etkilerinin oluşturduğu enerji hesaba katılarak geliştirilen Hartree–Fock teorisi ile deneysel verilere daha yakın sonuçlar elde edilir. Eş 3.8’i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir:

$$\eta(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}. \quad (3.9)$$

Hartree–Fock teorisinde her bir elektron, sistemde bulunan diğer tüm $N-1$ tane elektronun itilmesinden kaynaklanan bir etkin potansiyel içerisinde hareket etmektedir. Ancak bu durum diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesini gerektirmektedir. $N-1$ tane elektronun dalga fonksiyonları, tek elektron dalga fonksiyonları gibi alınabilir. Bu işlem tüm elektronlar için gerçekleştirilir ve yeni dalga fonksiyonları kullanılarak öz uyumlu çözüm elde edilinceye kadar işleme devam edilir. Etkileşen sistemin tam taban durum dalga fonksiyonu tek Slater determinantı olarak temsil edilemez, fakat yine de Slater determinantı varyasyonel deneme fonksiyonu olarak kullanılabilir [32]. Bu varyasyonel deneme fonksiyonu Hamiltoniyenin beklenen değerinin i . elektronun dalga fonksiyonu en iyi şekilde $\eta_i(\vec{r})$ ’ye göre minimize edilerek *varyasyon ilkesi* ile ifade edilir ve öz uyumlu Hartree–Fock denklemleri elde edilir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}_i) = E_i^{HF} \phi_i(\vec{r}_i). \quad (3.10)$$

Parantez içindeki ilk terim kinetik enerji operatörü, ikinci terim elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim potansiyeli operatörü ve son terim Hartree–Fock potansiyeli operatörüdür [32].

3.2.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı; atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarının hesaplanmasında çok başarılı bir yaklaşımdır. Sistemin enerjisi, herhangi bir referans dalga fonksiyonu olmaksızın yoğunluğun bir fonksiyoneli cinsinden bulunur.

Thomas–Fermi (TF) teorisi

1927 yılında tanımlanmış olan elektronların toplam enerjisini, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade eden Thomas–Fermi (TF) teorisi [33,34] yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımını kullanan ilk teorilerden birisidir. Bu yaklaşım atomlar için doğru iken, moleküller için bağlanma enerjisini iyi bir şekilde ifade edememektedir. Ayrıca, TF teorisi elektronlar arasındaki değiş-tokuş etkisini ve korelasyonu ihmal etmiştir. Bu ihmal sonucunda da doğruluğu sınırlanmaktadır. Bu problemin farkına varan Hohenberg [35], Kohn ve Sham [36] farklı teoriler geliştirmişlerdir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT); atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Hesaplamalar yapılırken temel kuantum mekanik yasalarından yararlanılan bu teoride malzeme özellikleri nicel olarak incelenir. YFT çok büyük sistemler için bile hesaplama kolaylığı getiren bir teoridir. Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşimleri ve elektron sistemindeki bütün etkileşimler bu teoride göz önüne alınır. Born–Oppenheimer yaklaşımı yardımı ile çekirdeğin hareketini elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg–Kohn (HK) teoreminden [35] hareket ile elde edilen YFT, N tane elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Kohn–Sham (KS) denklemlerinde [36], lineer olmayan öz-uyumlu tek parçacık Schrödinger

denkleminin çözümleri, $\{\psi_i\}$ moleküler yörüngesilerin bir kümesi cinsinden yazılır ve N tane elektron olmak üzere taban durum parçacık yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j^{occ} |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlanır [36].

Hohenberg–Kohn (HK) teoremi

Hohenberg–Kohn 1964 yılında iki önemli teorem öne sürdü [35]. Bu teoremler:

1. Teorem: Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli etkisinde olan elektronlar sisteminde, bu potansiyel taban durum yoğunluğu $\rho_0(\vec{r})$ tarafından tam olarak tanımlanabilir.

1. Sonuç: Böylece Hamiltonyen, enerjideki değişim sabiti hariç tutularak, tam olarak tanımlanabilmesinden dolayı, taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonu ve sistemin diğer tüm özellikleri, $\rho_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğunun verilmesiyle belirlenebilir.

2. Teorem: Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli etkisinde, enerji için genel bir fonksiyonel olan $E[\rho]$, $\rho(\vec{r})$ taban durum parçacık yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanabilir. Belirlenmiş her bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyelinde, sistemin taban durum enerjisi bu fonksiyonelin evrensel minimum değeri olur ve fonksiyoneli minimum yapan $\rho(\vec{r})$ taban durum parçacık yoğunluğu, tam olarak $\rho_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğudur.

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

Kohn–Sham (KS) denklemleri

Kohn–Sham tarafından 1965’de öne sürülen bir yaklaşım, YFT uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda, çok-cisim sistemlerinin özelliklerini tam olarak hesaplamak için, pratikte yaklaşık formülasyonları başarılı bir şekilde ispatlayabilen *bağımsız parçacık modeli* kullanılmaktadır [37]. KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar ve bu durum KS denklemlerinin çözümünü kolaylaştırır. Elektronların etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri KS denklemine tanımlanır. Dolayısıyla KS denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına olanak sağlar.

KS teoremine göre enerji çok elektronlu bir sistemin çözümü için tanımlanan etkin potansiyel:

$$V_{etkin} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.12)$$

şeklinde verilir. Burada V_{ext} , çekirdeksel konfigürasyon tarafından elektronların üzerine etkiyen dış potansiyel, V_H Hartree–Fock potansiyeli ve V_{XC} ise değiş–tokuş ve korelasyon potansiyelidir.

Böylece Schrödinger dalga denklemine benzer bir denklem yazılabilir:

$$\left[\hat{T} + V_{etkin} \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

Eş. 3.12, Eş. 3.13’de yerine yazılır ise:

$$\left[\hat{T} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.14)$$

elde edilir.

Eş. 3.12 göz önüne alındığında, orbitallerdeki her değişimin potansiyeli etkilediği gibi tuhaf bir durum fark edilmektedir. Dolayısıyla, denklem öz-uyumlu çözümlenmelidir.

- 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.
- 5- Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk, KS denklemlerinde yerine yazılır ve sistemin taban durum enerjisi elde edilir [6,17].

Burada, elektron–iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir. Elektron–elektron etkileşme potansiyeli ise V_H Hartree–Fock potansiyeli ve V_{XC} değiş–tokuş ve korelasyon potansiyeli olmak üzere başlıca iki potansiyel ile ifade edilir. V_{XC} değiş–tokuş ve korelasyon potansiyeli:

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilir [38]. Eş. 3.15'deki değiş–tokuş ve korelasyon potansiyelinin formu genelde bilinemez. E_{XC} değiş–tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için yollarından en önemlileri *yemel yoğunluk yaklaşımı (YYY)* ve *genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)*'dir.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), E_{XC} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için, sabit yoğunluklu homojen elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı sağladığı hem de şaşırtıcı derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

YYY'de bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok-cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır [39]. Bu durumda, tüm moleküllerin veya bir katı maddenin E_{XC} değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak olan katkıların integrali olarak yazılabilir:

$$E_{XC}^{YYY}[\rho] \cong \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r . \quad (3.16)$$

Burada $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının birim hacminin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. Bu enerji, Monte Carlo hesaplamalarından elde edilebilir ve basit parametrizasyonları literatürde mevcuttur. Bu enerjinin pek çok defa kuruluşu ile, uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için YYY'nin iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, YYY'nin pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür [39].

Temel durum özellikleri bu yaklaşım ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'ye göre, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Ayrıca, bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük, örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden daha küçük sonuçlar vermektedir [6].

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

YYY, tüm sistemleri homojen kabul eder. Ancak gerçek sistemler çekirdek ve çekirdeğin perdelenmesi sebebiyle oluşan değişken elektrik alanlar sebebiyle, tamamen homojen değildir. Bunu dikkate alarak GGY’de, YYY değiş–tokuş ve korelasyon enerjisine ek bir terim eklenir [38].

E_{XC} değiş–tokuş ve korelasyon enerjisi, YYY’de yalnızca yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ ’ye bağlı iken, GGY’de ise yoğunluk değişkeni $\rho(\vec{r})$ ’ye ve onun eğimine $\nabla\rho(\vec{r})$ ’ye bağlıdır [40]. GGY’de E_{XC} değiş–tokuş ve korelasyon enerjisi:

$$E_{XC}^{GGY}[\rho] \cong \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3r \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir.

GGY, her sistemde YYY’den daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunluklarını ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. GGY hesaplamalarında da YYY’deki gibi, örgü sabitleri ve bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır. Ayrıca, yine YYY hesaplamalarında olduğu gibi yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak enerji aralıklarını deneysel değerlerden oldukça küçük tahmin eder [6]. GGY fonksiyonellerinden en çok kullanılanları; Perdew ve Wang (PW91) [41] ile Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) [42] fonksiyonelleridir. Genel olarak PBE, PW91 ile yakın sonuçlar verir. Fakat PBE’nin basit yapısı onu daha uygulanabilir yapar [6].

Özet olarak YFT, elektronik yoğunluğa bağlı olarak, temel durum enerjisini elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Verilen bir konfigürasyon için temel durum enerjisi de, elektronik yoğunluğunu değiştirerek ve elektronik enerjiyi minimum enerji elde edene kadar çözerek elde edilir [38].

3.3. Elektron–İyon Etkileşimi

Eş 3.6'daki iyon merkezleriyle valans elektronları arasındaki potansiyeli tanımladığı ifade edilen V_{ext} potansiyelinin çözümü için, *Tüm-elektron (all-electron) metodları* ve *Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metodu* olmak üzere iki metot kullanılabilir.

3.3.1. Tüm-elektron (all-electron) metodları

Tüm-elektron metodları, *Linear Muffin-tin orbital teori (LMTO)* ve *full potential linearized augmented plane waves (FLAPW)* olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Her iki metotta da elektron–iyon etkileşmesi Coulomb potansiyeli olarak düşünülebilir. Buna rağmen, dalga fonksiyonları farklı alınır [13]. LMTO metodunda, atomik küre yaklaşımı yapılır. Boş küreler, alanlarında tanımlanır ve dalga hem alandaki hem de boş küre bölgelerindeki atom yörüngelerinin bir toplamı olarak yazılır [30]. FLAPW metodunda ise, atomik küre içinde şeklin potansiyeliyle yaklaşımıyla genelleştirilir. Küresel atomik orbitaller için küresel harmonikler kullanılırken, küreler dışında ise sayısız düzlem dalgaları kullanılır. Sonuç olarak, kürelerin sınırındaki eşleşme çok dikkatli bir şekilde yapılmalıdır [30].

3.3.2. Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metodu

Bir atom çekirdek, kor elektronları ve valans elektronları olmak üzere üç kısımda incelenebilir. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşerek tüm tabakaları doldururlar ve çekirdek ile kaynaşarak iyon merkezi oluştururlar. Valans elektronları ise çekirdeğe uzak olup tabakaları tam olarak doldurmamışlardır [6].

Potansiyelimsi yaklaşımına göre, valans elektronları bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde tamamen etkili olurken, kor elektronlarının bir etkisi yoktur. Potansiyelimsi hesaplamalarında kor elektronları çekirdeğin potansiyeli içerisine dahil edilir ve bu elektronların bir dış potansiyel ürettiği düşünülebilir.

Potansiyelimsi ile *ultra-yumuşak potansiyelimsi (USPP)* [43] ve *izdüşümsel uzatılmış düzlemsel dalga (PAW)* [44] metotları oluşturulmuştur. USPP’de sözde dalga fonksiyonlarının, kor bölgesinde mümkün olduğu kadar yumuşak (soft) olması sağlanırsa kesilim enerjisi önemli ölçüde indirgenebilir. Bu yaklaşıma göre çok küçük düzlem dalga kesilimi ve böylece çok az sayıda düzlem dalga hesaba katılır. PAW metodunda ise verilen bir karmaşık dalga fonksiyonunun hesaplanmasında kolay dalga fonksiyonları kullanılarak çözüme gidilir.

3.4. Bloch Teoremi

Periyodik bir yapıda olan katı içerisindeki her bir elektronik dalga fonksiyonunun, hücre periyodik ve düzlem dalga kısmı olmak üzere iki ayrı fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılarak alacağı özel şekil F. Bloch tarafından verilmiştir [12]:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.18)$$

Burada $u_k(\vec{r})$ dalga fonksiyonunun periyodik kısmıdır ve $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ ’dir. $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ise düzlem dalga biçiminde olan fazdır.

Bu yapıdaki tek elektron dalga fonksiyonuna *Bloch fonksiyonu* denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilir [12].

3.5. Düzlem Dalga Gösterimi

Düzlem dalga gösterimi, periyodik katıların incelenmesinde idealdir ve *ab initio* hesaplamalarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Düzlem dalgaların, gerçek uzay tekniklerine göre uygulanması daha basit ve daha doğrudur.

Düzlem dalga hesaplamaları için başlangıç noktası, dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalarının toplamı cinsinden genişletilmelidir [6]:

$$\psi^i = \sum_k c_k^i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \quad (3.19)$$

Temel fonksiyonlar cinsinden genişlemede $\{G\}$ ters örgü vektörlerinin dahil olması gerekir [45]. Böylece, bu şekilde genişletmeler periyodik katıların hesabında ideal bir durum oluşturur.

3.6. Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, BZ'de seçilen \vec{k} dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir [46].

Durum yoğunluğu,

$$D(\omega) = \frac{1}{nd\Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.20)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{pmatrix} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x < \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

şeklindedir. $\omega(k, j)$ \vec{k} dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm \vec{k} dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur ve oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin BZ'deki durum yoğunluklarını gösterir [46].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde, balk rutil TiO_2 'nin, en kararlı rutil TiO_2 yüzeyi olan (110) yüzeyinin stokiyometrik model ve oksijen ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeylerinin atomik yapıları ve elektronik özellikleri incelendi. Bu yüzeylere ait indirgenmiş model (köprü oksijenleri sökülmüş) yüzeyleri de oluşturuldu. Kararlı yüzeylere (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT yerleştirildi. Güçlü kimyasal bağlar ile tutunmanın olduğu durumların özellikleri, elektronik bant yapıları ve yüzey durumlarının orbital doğası araştırıldı.

4.1. TiO_2 'nin Genel Özellikleri

Yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon_a = 86$, $\epsilon_c = 170$) [47] ve yüksek kırılma indisine ($n_a = 2.616$, $n_c = 2.903$) [47] sahip olan TiO_2 'nin; çok düzgün, kararlı yüzeyleri bulunmakta ve bu özelliği ile teknolojide büyük ilgi görmektedir. TiO_2 , tek kristal olarak elde edilebilir ve işlenebilir bir yapıdır. TiO_2 'nin yarıiletken aygıtlar, katalitik aygıtlar ve elektronik cihazlar gibi birçok geniş uygulama alanı vardır [48–52].

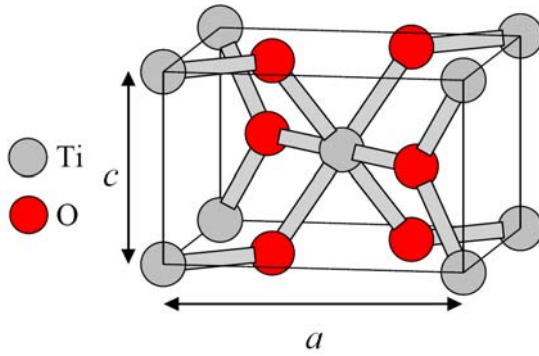
TiO_2 , *rutil*, *anataz* ve *brukit* olmak üzere üç kristal yapıya sahiptir. Aynı kimyasal formülü içeren bu yapıların fiziksel özellikleri birbirinden farklı olup, her birinin kendine özgü kullanım alanı vardır. Yapılan deneysel [48] ve teorik [49–52] çalışmaların sonucunda TiO_2 'nin en kararlı kristal yapısının rutil olduğu bilinmektedir. Rutil, normal koşullarda kendiliğinden kristalleşebilen bir yapıya sahip olması ve yüksek simetri özelliği taşımasından dolayı en çok araştırılan TiO_2 kristalidir [52]. Rutil yüzeyleri arasında ise (110) yüzeyi, hem teorik [49–52] hem de deneysel olarak [48] en kararlı, en düşük enerjili olan yüzeydir. Yasak bant aralığı 3,03 eV [49,53–55] olan rutil TiO_2 , çoğunlukla elektronik cihazlarda kullanılır [49]. TiO_2 'nin anataz yapısı ise yüksek fotoaktivitesinden dolayı, fotokataliz ve fotoelektrokimyasal uygulamalarında daha çok tercih edilir [49]. Anatazın yasak bant aralığı 3,18 eV [49] olup, katalitik olarak oldukça aktif bir yapıdır [52].

4.2. Rutil TiO₂'nin Örgü Parametresi Hesabı ve Balk Yapısı

Rutil TiO₂ kristali, iki tane oksijen (O) ve dört tane titanyum (Ti) atomunun tetragonal yapıda yerleşmesinden oluşur. Şekil 4.1'de rutil TiO₂'nin tetragonal birim hücresi görülmektedir.

Rutil TiO₂'nin deneysel örgü parametresi değerleri:

$$a = b = 4,593 \text{ \AA}, c = 2,958 \text{ \AA}, c / a = 0,644 [56-58]$$



Şekil 4.1. Titanyum ve oksijen atomlarından oluşan rutil TiO₂'nin tetragonal birim hücresi

Çalışma kapsamında ilk olarak, a ve c örgü parametreleri ve bunlara bağlı olarak enerji değerleri hesaplandı. İlk ilke (*ab initio*) hesaplamaları, düzlem-dalga temel setini kullanan ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile çalışan Vienna *ab initio* simülasyon paketi (VASP) kullanılarak yapıldı [59,60]. Elektron-iyon etkileşmesi izdüşümsel uzatılmış düzlemsel dalga (PAW) [44,61] potansiyelimsi formunu içerir. Elektron-elektron etkileşmesi için değiş-tokuş fonksiyonu olarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)'nin PW91 [41] ve PBE [42] şemaları denendi. Birim hücresinde örgü hesabı için BZ üzerinde ($8 \times 8 \times 8$) Monkhorst-Pack [62] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi.

Rutil TiO_2 'nin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, deneysel ve teorik a ve c/a değerlerinin kendi aralarında kombinasyonları alındı. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. PBE ve PW91 şemalarında rutil TiO_2 'nin bazı önemli parametreleri.

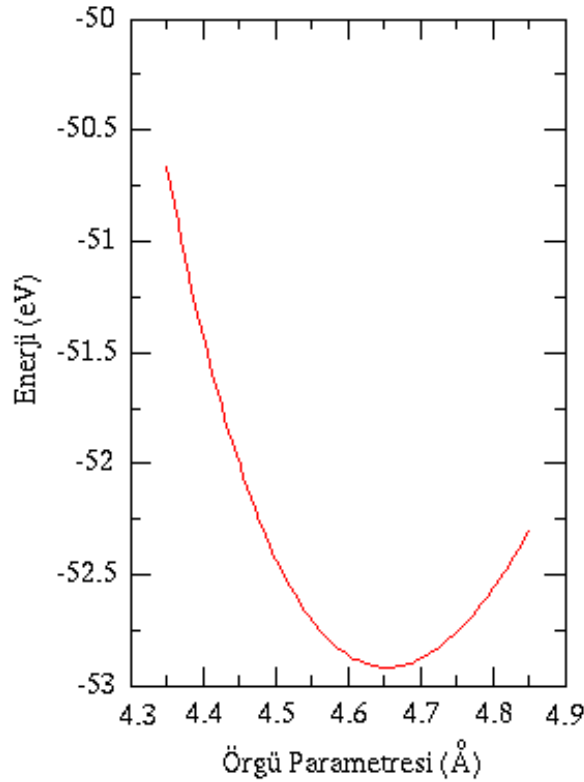
GGY	a (Å)	c/a	E_0 (eV)	E_g (eV)
PW91	4,593	0,653	-53,201	1,67
PW91	4,649	0,640	-53,233	1,67
PW91	4,593	0,640	-53,178	1,76
PW91	4,649	0,633	-53,240	1,72
PBE	4,593	0,660	-52,874	1,64
PBE	4,653	0,640	-52,915	1,68
PBE	4,593	0,640	-52,854	1,77
PBE	4,653	0,639	-52,917	1,69

Çizelge 4.1 yardımı ile, PW91 ile PBE şemalarının E_0 enerji değerleri sonuçlarında kıyaslama yapıldığında, PW91 şemasının daha kararlı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, PBE şemasının PW91 şemasının sonuçlarına göre örgü parametresi değerlerinde literatür ile daha uyumlu olduğu Çizelge 4.2'de karşılaştırılmalı olarak görülmektedir.

Çizelge 4.2. PBE şemasında rutil TiO_2 'nin yapısal parametreleri.

	a (Å)	c (Å)	c/a
Bu çalışma	4,653	2,975	0,639
Teorik 1 [63]	4,634	2,963	0,639
Teorik 2 [64]	4,635	2,959	0,638
Teorik 3 [49]	4,653	2,975	0,639

Literatür ile uyumlu olan PBE şeması kullanılarak, bir kaç değer için elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de gösterilen bir değişim grafiğinde bir çok değer için detaylı olarak incelenebilir. Grafiğin eğiminin minimumdan maksimuma döndüğü noktadaki $E_0 = -52,917$ eV enerjisine karşılık gelen örgü parametresi değeri $a=4,653$ Å olup, bu sonuç Çizelge 4.1 ile uyumludur.



Şekil 4.2. Enerjinin örgü parametresine göre değişim grafiği.

Ayrıca, Şekil 4.2’de kırmızı renkle gösterilen eğri kesikli olmasına rağmen, program bu hesabı yaparken işlemleri *Murnaghan denklemi* ile fit ederek eğrinin daha düzgün bir hale getirilmesini sağlamaktadır [65].

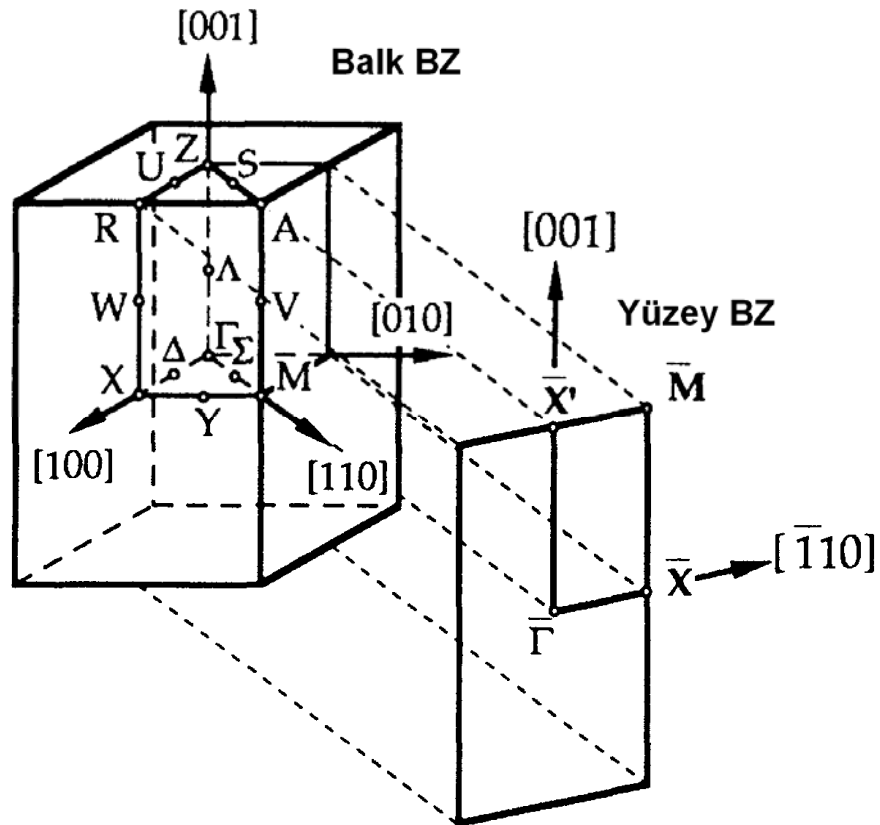
Böylece, rutil TiO_2 'nin minimum enerjideki örgü parametresi değeri Çizelge 4.1’de hesaplanmış olup, Şekil 4.2 yardımı ile de görülmüştür.

Sonraki aşamada, elde edilen GGY–PBE sonuçlarına göre rutil TiO_2 'nin elektronik balk bant yapısı ile durumlarının yoğunluğu çizildi (Şekil 4.4). Balk bant yapısı çizilirken rutil TiO_2 'nin tetragonal yapısına göre balk BZ indirgenemez hücresinin (irreducible zone) yüksek simetri noktalarında dolanılmıştır.

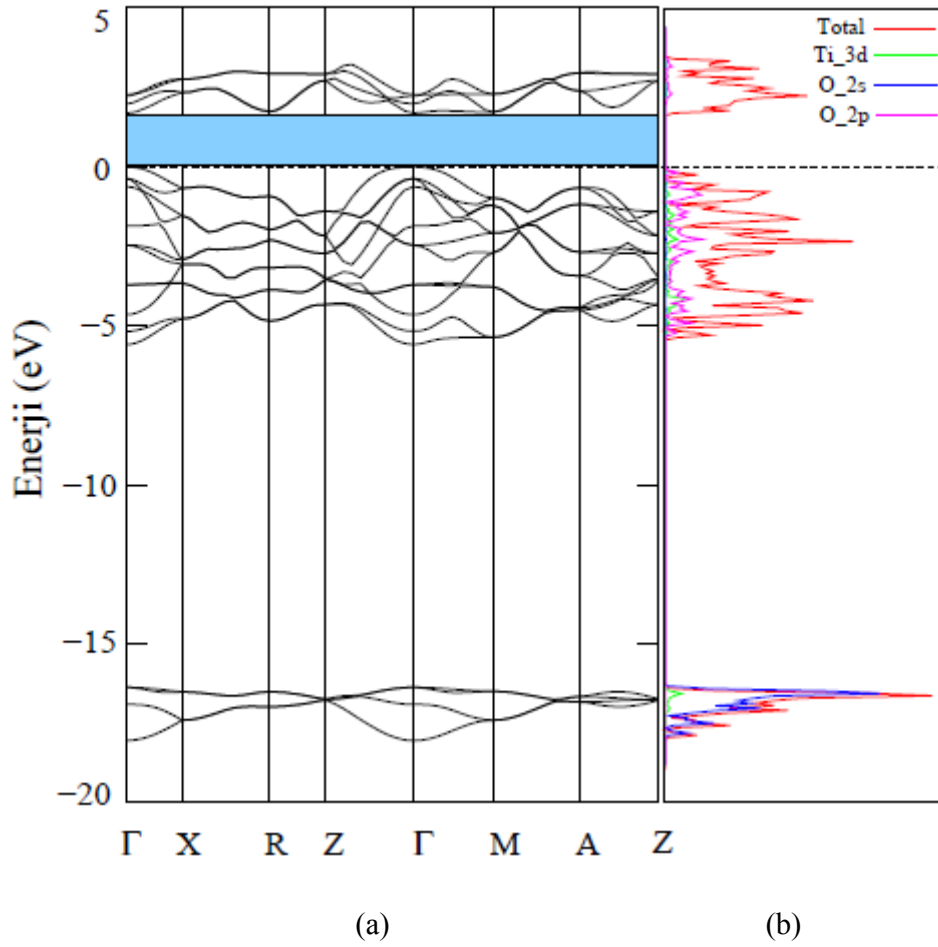
Bu noktaların koordinatları ters örgüde:

$\Gamma(0,0,0)$; $X(\frac{1}{2},0,0)$; $R(\frac{1}{2},0, \frac{1}{2})$; $Z(0,0, \frac{1}{2})$; $A(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; $M(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ şeklindedir.

Tarımlan BZ Şekil 4.3'de görülmekte olup, balk BZ ve yüzey BZ (YBZ) bölgeleri de belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Tetragonal kristal birim hücreesine sahip olan rutil TiO_2 'nin balk BZ ve yüzey BZ bölgeleri [66].



Şekil 4.4. BZ’de ki yüksek simetri noktaları boyunca rutil TiO_2 ’nin (a) bask enerji bandı, (b) bask enerji bandı ile ilgili kısmi ve toplam durum yoğunlukları.

Rutil TiO_2 ’nin Şekil 4.4’de gösterilen bask enerji bandı incelendiğinde, mavi ile belirtilmiş olan bölge yasak bant aralığı bölgesi olup, bu aralık Çizelge 4.1’de hesaplanmış olan 1,69 eV enerji değerine karşılık gelmektedir. Literatürde, deneysel çalışmalarda 3,03 eV [49,53–55] olarak hesaplanan rutil TiO_2 ’nin yasak bant aralığı, teorik çalışmalarda ise 1,69 eV [49], 2,00 eV [50], 1,85 eV [64], 1,78 eV [67] olarak bulunmuştur. Bu sebeple, bu teorik çalışmada bulunan 1,69 eV yasak bant aralığı değeri literatür ile uyumlu bir sonuçtur.

Şekil 4.4’de 1,69 eV enerji değerindeki yasak bant aralığı bölgesinden başka bir de valans bantlarının arasında 10,90 eV enerji değerindeki bir bölge görülmektedir. Bu bölge, hem Ti^{+4} ve O^{-2} atomlarının arasındaki zıt elektrik yüklerinden kaynaklanan

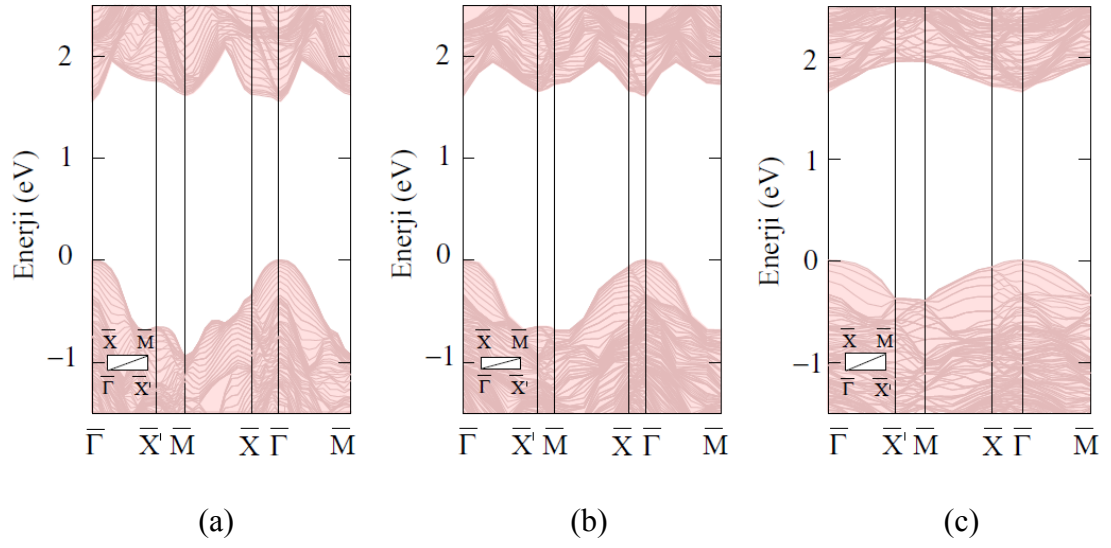
bir iyonik bağlanmanın oluşmasından hem de aralarındaki bağı güçlendirmek isteyen Ti ve O atomlarının son yörüngelerini kararlı hale getirebilmek için elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağlanma yapmalarından kaynaklı oluşan bir aralıktır. Bu sebeple TiO₂, kısmen iyonik kısmen kovalent bağlı karakterize özellik gösterir.

Şekil 4.4’de balk enerji bandı ile ilgili kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde ise, düşük valans bantlarında çoğunluğu O_{2s} orbitallerinden olmak üzere O_{2s} ve Ti_{3d} orbitallerinden gelen katkıların baskın olduğu, yüksek valans bantlarında da O_{2p} ve Ti_{3d} orbitallerinin her ikisinin karışımından gelen katkıların baskın olduğu görülmektedir. Düşük iletkenlik bandındaki katkıların ise, hemen hemen hepsinin O_{2p} orbitallerinden kaynaklanmakta olduğu ve az da olsa Ti_{3d} orbitallerinden de katkı geldiği görülmektedir. Ayrıca, en üstteki valans bantların genişliği 5,6 eV enerji değerinde olup, bu değer 5,7 eV olarak hesaplanan teorik [50] ve 5–6 eV aralığında ölçülen deneysel değerler [68,69] ile uyumludur.

İzdüşümlenmiş (projected) balk bant yapısı

İzdüşümlenmiş balk bant hesabı, yüzey bantlarının balk bantlarından ayırt edilebilmesine yardımcı olur. Bu çalışmada elektron–iyon etkileşmesi, örgü parametresi hesabında olduğu gibi PAW [44,61] potansiyelimsi formunu içerir. Elektron–elektron etkileşmesi için ise örgü parametresi hesabında karar verilen GGY–PBE [42] şeması kullanıldı. Hesaplamalarda düzlem dalga için enerji kesilimi 30 Ry alındı. Birim hücreinde örgü hesabı için BZ üzerinde 1×1 yüzey yeniden yapılanması için (8×8×8), 1×2 yüzey yeniden yapılanması için (8×4×8) ve 2×2 yüzey yeniden yapılanması için (4×2×8) Monkhorst–Pack [62] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi.

Rutil TiO₂(110) yüzeyinin 1×1, 1×2 ve 2×2 yüzey yeniden yapılanmalarının balk enerji bantları Şekil 4.5’de sırasıyla verilmiştir.

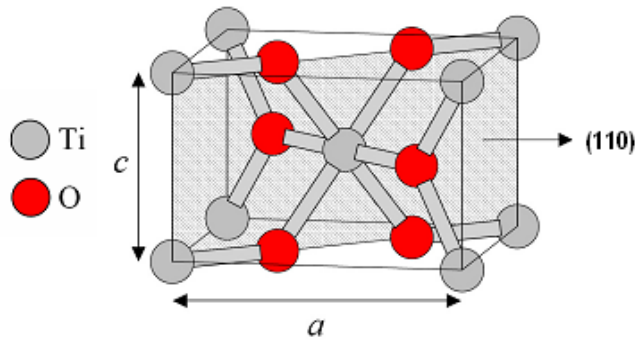


Şekil 4.5. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin (a) 1×1 , (b) 1×2 , (c) 2×2 izdüşümlenmiş balk bant yapıları.

İzdüşümlenmiş balk bant hesabı yaparken dolanılan yüzey BZ indirgenemez hücresi ve yüksek simetri noktaları yüzey bant hesabı yapılırken kullanılanlarla aynı olmalıdır. Bu durumda, bantlar üst üste çakıştırıldığında doğru sonuçlar elde edilir.

4.3. Rutil $\text{TiO}_2(110)$ - (1×2) Yüzey Yeniden Yapılanması

Şekil 4.6'da rutil TiO_2 'nin (110) yüzeyi basitçe gösterilmiştir. Bu bölümde, rutil $\text{TiO}_2(110)$ - (1×2) yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model ve oksijen ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeyleri sırasıyla incelendi.



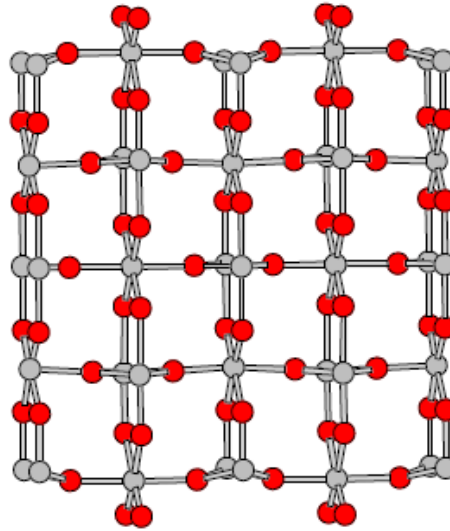
Şekil 4.6. Rutil TiO_2 'nin (110) yüzeyi.

4.3.1. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyinin atomik yapısı ve elektronik özellikleri

İzdüşümlenmiş balk bant hesaplamaları yaparken birim hücresi örgü hesabı için BZ üzerinde (1×2) yüzey yeniden yapılanması için $(4 \times 2 \times 8)$ Monkhorst–Pack [62] k-nokta kafesleri kullanılarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edilirken, stokiyometrik model yüzey çalışmalarında ise $(8 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack [62] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Hesaplamalardaki diğer parametreler aynı alındı. Yüzey tekrarlı katman geometrisi ile farklı tabakalarda çalışıldı.

Birim hücre, $\sim 12 \text{ \AA}$ kalınlığında atomik tabakalar içermektedir. Süper hücre modellemesinde kullanılan vakum $\sim 16 \text{ \AA}$ 'dur.

Beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin atomik ve elektronik özellikleri

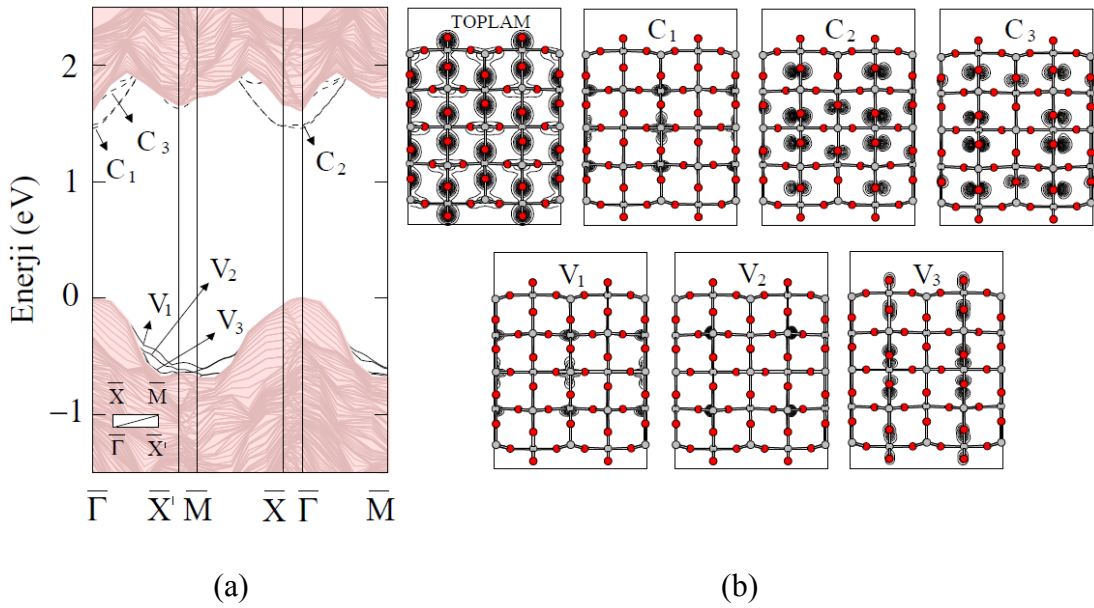


Şekil 4.7. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin atomik yapısı.

Daha önce hazırlanan bir yüksek lisans tezinde [6] rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin atomik ve

elektronik özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda, yüzeyin ilk olarak en alt tabakasındaki atomları sabitlenmiş, daha sonra orta tabakasındaki atomları sabitlenmiş ve son olarak ise tüm atomları serbest bırakılmıştır. En minimum enerjili durumun tüm atomlar serbest bırakıldığında elde edilmesinden dolayı bu çalışmadaki hesaplamalar tüm atomlar serbest bırakılarak yapıldı.

Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin atomlar serbest durumunun yüzey bantları çizildi. Yüzeyden gelen katkıları bulmak için $(110)-(1 \times 2)$ izdüşümlenmiş balk bant ile karşılaştırıldı. Yüzey bandından gelen durumların elektronik yük yoğunlukları Γ noktasında çizildi.



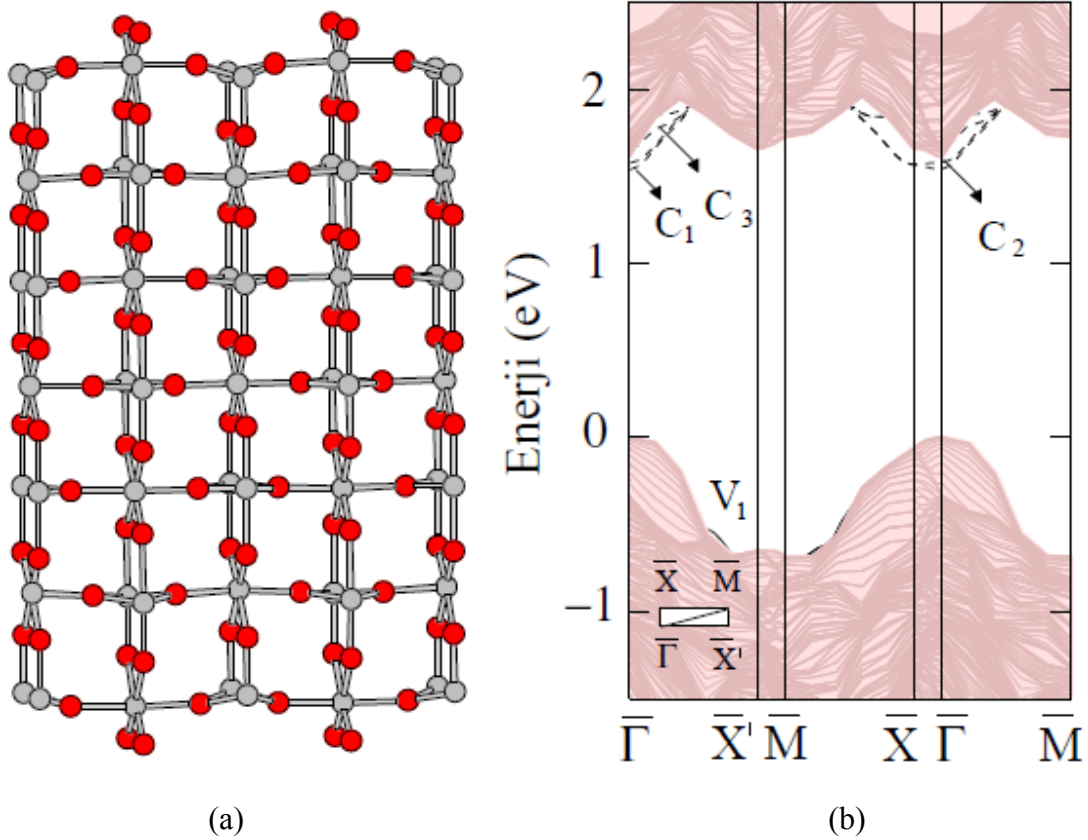
Şekil 4.8. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin en kararlı atomik yapısının, (a) yüzey bantları, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları.

Şekil 4.8 (a)'da çizilen yüzey bandında üçü boş (C_1 , C_2 , C_3) ve üçü dolu (V_1 , V_2 , V_3) olmak üzere altı durum görülmektedir. Durumların hangi atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığı Şekil 4.8 (b)'de gösterilen elektronik yük yoğunluğu incelemesi ile anlaşılabilir. Bu inceleme yapıldığında, C_1 durumunun yüzeydeki Ti atomlarının d ve s orbitallerinden, C_2 ve C_3 durumlarının ise yüzeydeki O

atomlarının p_x orbitallerinden kaynaklandığı görülmektedir. V_1 durumunun yüzeydeki Ti atomlarının d ve s orbitallerinden, V_2 durumunun yüzeydeki Ti atomlarının s orbitallerinden, son olarak V_3 durumunun ise yüzeydeki O atomlarının p_z orbitallerinden kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır.

Yedi tabakalı stokiometrik model yüzeyinin atomik ve elektronik özellikleri

Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının beş tabakalı stokiometrik model yüzeyinin incelenmesinden sonra, yapıda simetriklik sağlanması açısından tabaka sayısı artırılarak yedi tabaka içinde aynı işlemler tekrarlandı. Önceki çalışmaya benzer bir şekilde yedi tabakalı stokiometrik model yüzey çalışmasında da hesaplamalar tüm atomlar serbest bırakılarak yapıldı.



Şekil 4.9. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı stokiometrik model yüzeyinin (a) en kararlı atomik yapısı, (b) bu yapı için yüzey bandı.

Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı stokiyometrik model yüzeyinin Şekil 4.9 (a)'da gösterilen atomik yapısı oluşturulup, Şekil 4.9 (b)'de gösterilen yüzey bant yapısı incelendi. Yüzey bantları biraz farklı olsa da beş tabakadaki durumlarla örtüşmektedir.

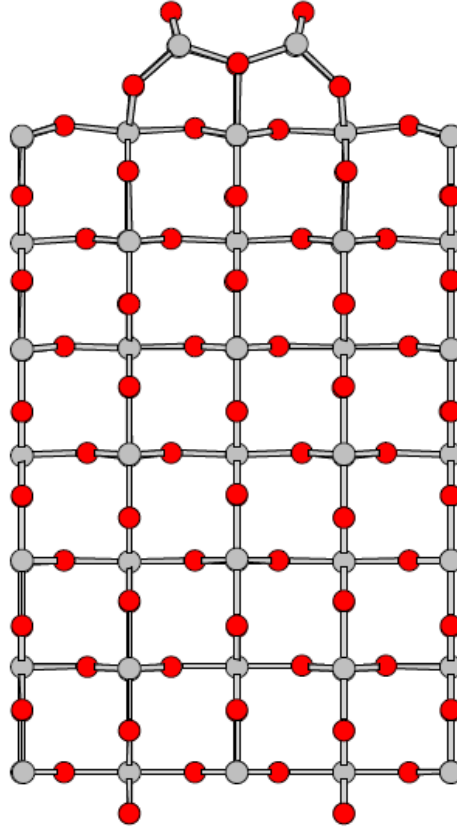
4.3.2. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyinin atomik yapısı ve elektronik özellikleri

Stokiyometrik model yüzey çalışmalarında olduğu gibi oksijen ile biten sıra ekli model (Ti_2O_3 : OSEM) yüzey çalışmalarında da $(8 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack [62] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Hesaplamalardaki diğer parametreler de aynı alındı. OSEM yüzeyini çalışırken stokiyometrik model yüzey çalışmalarında yer alan metotlar izlenildi.

Literatürde yapılan çalışmalarda rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyinin, stokiyometrik model yüzeyine göre daha kararlı ve yeniden yapılanabilen bir yüzey olduğu gösterilmiştir [70–72]. Ayrıca, Onishi ve Iwasawa taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kullanarak yaptıkları deneysel çalışmalarında [70] OSEM yüzeyini görüntüleyebilmişlerdir. Bu sebeple, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyinin yanı sıra OSEM yüzeyi üzerinde de durulmasının önemli olacağı düşünülmüştür.

Daha önce hazırlanan bir yüksek lisans tezinde [6] rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyi de incelenmiştir. Dört, beş, altı ve yedi tabakalı OSEM yüzeyleri oluşturulmuş ve en kararlı atomik yapı araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda, “ Ti_2O_3 ” yapısını oluşturan son sıra köprü oksijenlerin bağlı olduğu uçlar açık alınarak ve tüm atomlar serbest bırakılarak oluşturulan rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin en minimum enerjili durum olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebeple, bu çalışmada en minimum enerjili olarak hesaplanan yedi tabakalı OSEM yüzeyi üzerinde duruldu.

Yedi tabakalı OSEM yüzeyinin atomik ve elektronik özellikleri

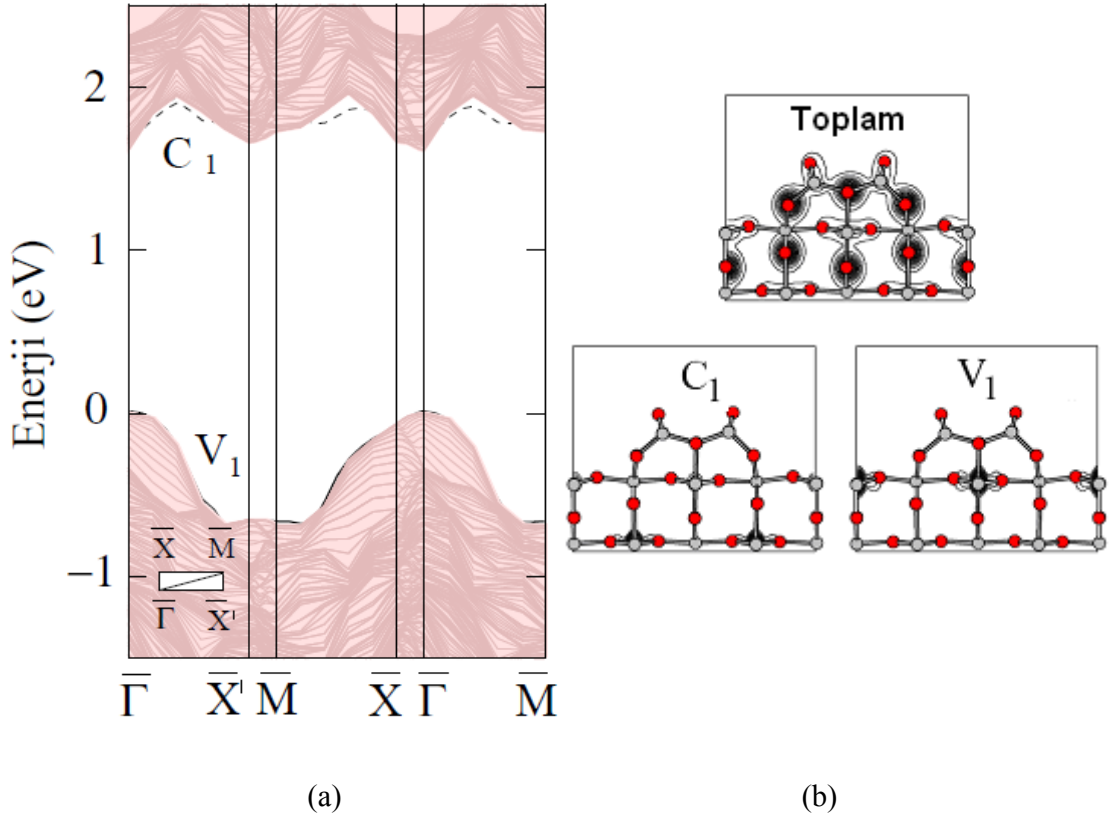


Şekil 4.10. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin atomik yapısı (yandan görünüm).

Şekil 4.10’da rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin “ Ti_2O_3 ” yapısını oluşturan son sıra köprü oksijenlerin bağlı olduğu uçlar açık alınarak ve tüm atomlar serbest bırakılarak elde edilen atomik yapısı görülmektedir. Oluşturulan bu kararlı yapının yüzey bantları çizildi. Yüzeyden gelen katkıları bulmak için $(110)-(1 \times 2)$ izdüşümlenmiş balk bant ile karşılaştırıldı. Yüzey bandından gelen durumların elektronik yük yoğunlukları Γ noktasında çizildi.

Şekil 4.11 (a)’da çizilen yüzey bandında biri boş (C_1) ve diğeri dolu (V_1) olmak üzere yüzeyden gelen iki durum görülmektedir. Durumların hangi atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığı Şekil 4.11 (b)’de gösterilen elektronik yük yoğunluğu

incelemesi ile anlaşılabilir. Dolu olmayan C_1 durumu balka yakın Ti atomlarının d orbitallerinden gelmekteyken, dolu olan V_1 durumu ise, yüzeye yakın Ti atomlarının d orbitallerinden gelmektedir.

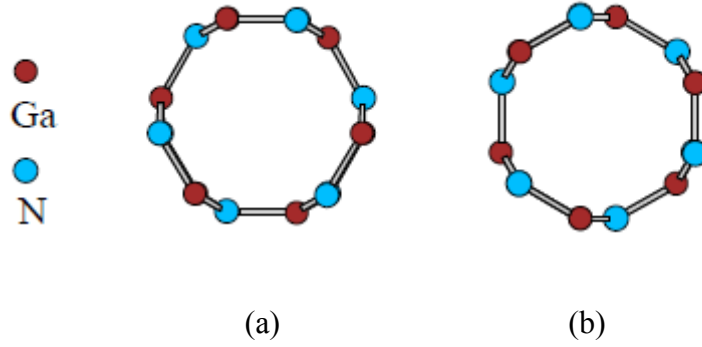


Şekil 4.11. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının yedi tabakalı OSEM yüzeyinin (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları.

4.4. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ Yüzey Yeniden Yapılanmasına (3,3) Koltuk Tipi Tek-Duvarlı GaNNT Tutunması

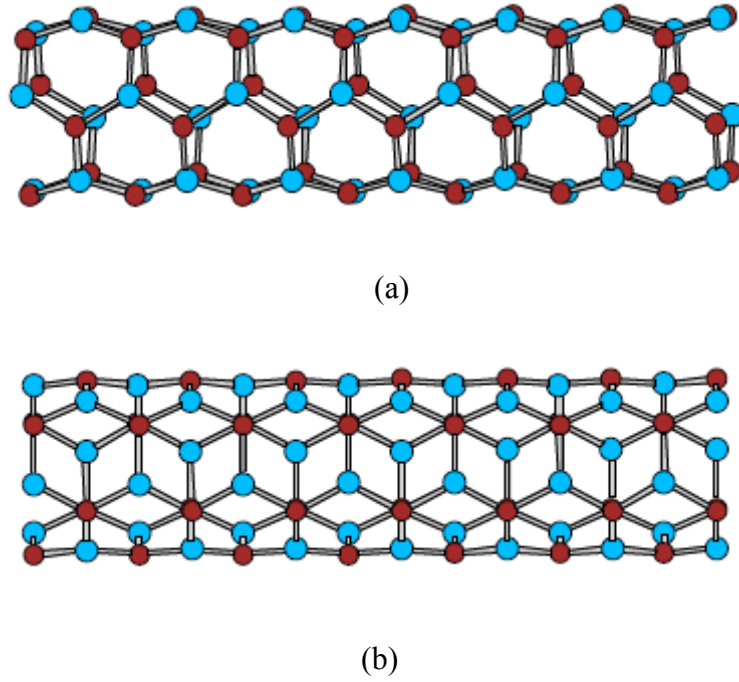
Bu bölümde, (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT'nin karar verilen beş tabakalı stokiometrik model, yedi tabakalı OSEM ve bu yüzeylere ait indirgenmiş (köprü oksijenleri sökülmiş) model yüzeylerine tutunmasının atomik ve elektronik özellikleri incelendi. (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT yüzeyler üzerine yerleştirilirken bir normal konumlu olarak bir de kendini rotasyonel edemeyeceği

düşünülerek rotasyonel konumlu olarak yerleştirildi (Şekil 4.12). Bu aşamadan itibaren (3,3) koltuk tipi tek-duvarlı GaNNT için kısaca (3,3) TDGaNTT ifadesi kullanıldı.



Şekil 4.12. (3,3) TDGaNTT'nin (a) normal konumlu, (b) rotasyonel konumlu atomik yapılarının karşıdan görünüşleri.

Şekil 4.12'de karşıdan görünüşleri verilen (3,3) TDGaNTT'nin her iki konumlu atomik yapısının yandan görünüşleri de Şekil 4.13'de verildi.



Şekil 4.13. (3,3) TDGaNTT'nin (a) normal konumlu, (b) rotasyonel konumlu atomik yapılarının yandan görünüşleri.

Yüzey çalışmalarında olduğu gibi çalışmanın bu kısmında da ilk ilke (*ab initio*) hesaplamaları, düzlem-dalga temel setini kullanan ve YFT ile çalışan VASP kodu kullanılarak yapıldı [59,60]. Elektron–iyon etkileşmesi 30 Ry enerjideki düzlem dalgalar ile PAW [44,61] potansiyelimsi formunu içerir. Elektron–elektron etkileşmesi için GGY–PBE [42] şeması kullanıldı. Yüzey birim hücrelerine (3,3) TDGaNNT yerleştirilen rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanması için BZ üzerinde $(8 \times 3 \times 1)$ Monkhorst–Pack [62] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edildi. Bu çalışmadaki hesaplamalarda yüzeyler, periyodik olarak (110) yönünde tekrar eden katmanlar kullanılarak yapıldı. (3,3) TDGaNNT'nin yüzeye tam anlamıyla yerleşebilmesi için ekseni boyunca %1.2 kadar sıkıştırılmıştır. Literatürde, Si yüzeyine TDKNT tutunması çalışmalarında da komensürasyon toleransı içinde kalmak koşulu ile bu sıkıştırma yöntemi uygulanmıştır [73,74].

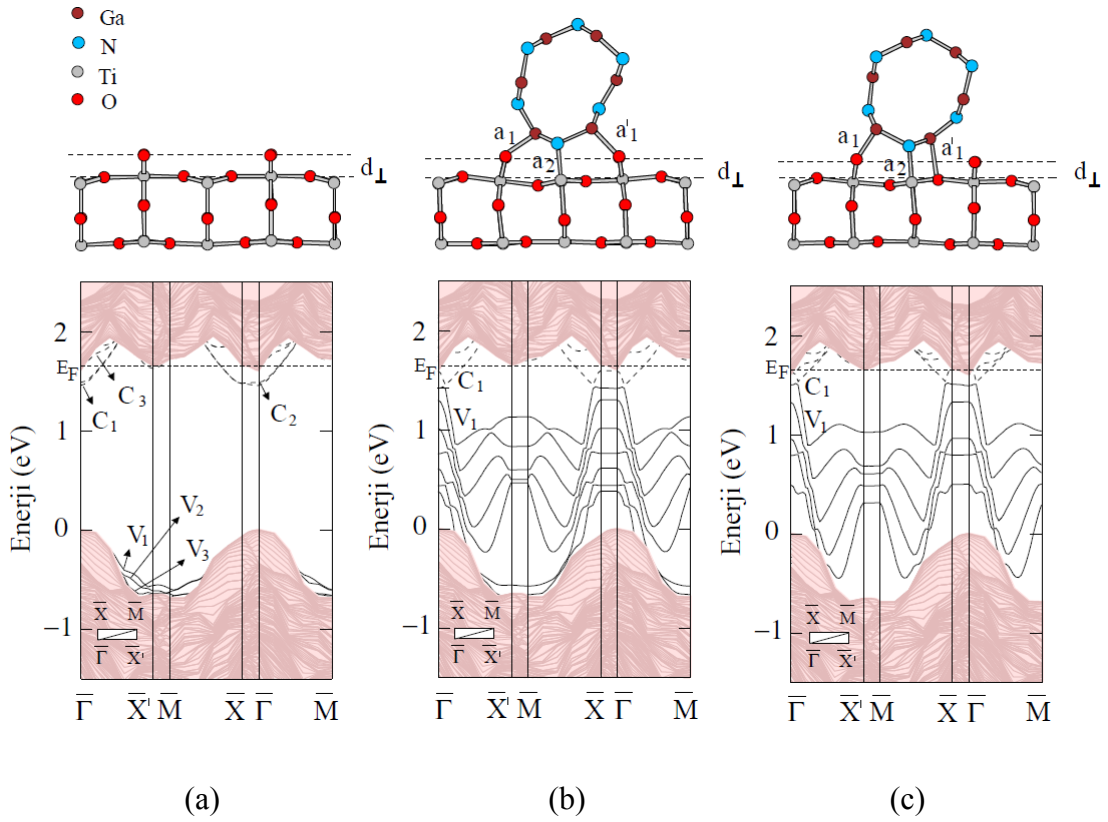
(3,3) TDGaNNT'nin yüzeylere bağlanma enerjisi:

$$E_b = E_{\text{TiO}_2} + E_{(3,3) \text{TDGaNNT}} - E_{(3,3) \text{TDGaNNT/TiO}_2} \quad (4.1)$$

[74] eşitliği ile hesaplanır. Burada, E_{TiO_2} yüzey enerjisi, $E_{(3,3) \text{TDGaNNT}}$ tek başına (3,3) TDGaNNT'nin enerjisi ve $E_{(3,3) \text{TDGaNNT/TiO}_2}$ ise yüzey üzerine yerleştirilen (3,3) TDGaNNT'li sistemin toplam enerjisidir.

4.4.1. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının stokiyometrik model yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması

(3,3) TDGaNNT, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının karar verilen beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyine normal ve rotasyonel konumlu olarak yerleştirildi. Stokiyometrik model yüzeyinin ve her bir tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları Şekil 4.14'de sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.14. (a) Stokiyometrik model yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları.

Teorik olarak [10] $5,37 \text{ \AA}$ çapa sahip olan (3,3) TDGaNNT'nin yüzeye yerleştirilmesi çalışmalarında çapında $4,84 \text{ \AA}$ 'a kadar daralma olmuştur. Literatürde yüzey üzerine nanotüp yerleştirilmesi çalışmalarında bu tür deformasyonlarla karşılaşmış ve bu durumun güçlü kimyasal bağlanmalardan kaynaklı olduğu ifade edilmiştir [1–7].

Stokiyometrik model yüzeyinin, yüzey üzerindeki köprü oksijenleri ile yüzey atomları arasındaki en kısa dik uzaklık $d_{\perp} = 1,11 \text{ \AA}$ iken, (3,3) TDGaNNT yüzeye normal konumlu olarak yerleştirildiğinde bu uzaklık biraz azalır $d_{\perp} = 1,03 \text{ \AA}$ olmuş ve (3,3) TDGaNNT rotasyonel konumlu olarak yerleştirildiğinde ise biraz daha azalır $d_{\perp} = 0,93 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Bu mesafenin azalması (3,3) TDGaNNT ile

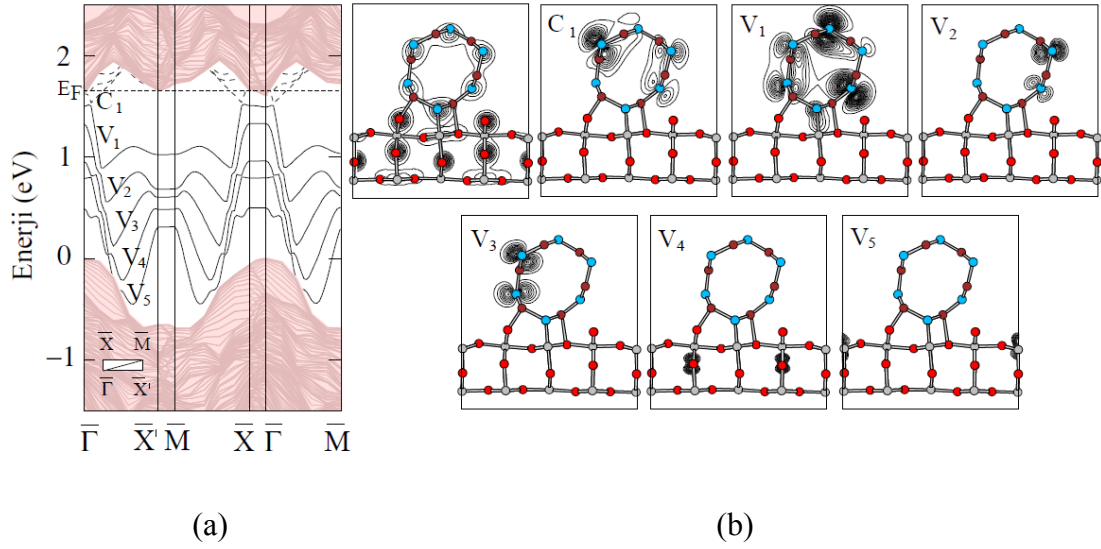
yüzey arasındaki tutunmalardan kaynaklı olduğu düşünülmekte ve her iki tutunmada da üç farklı bağ uzunluğu (a_1, a_2, a_1') görülmektedir. Bağ uzunlukları ve Eş 4.1 yardımı ile hesaplanan bağlanma enerjileri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Stokiyometrik model yüzeye tutanma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler.

Nanotüp/Yüzey Tutunmalar	a_1 (Å)	a_2 (Å)	a_1' (Å)	E_b (eV)
Normal konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model	2,09	2,02	2,35	1,48
Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model	1,99	2,00	2,24	1,66

Elde edilen 1,48 eV ve 1,66 eV bağlanma enerjileri dikkate alındığında (3,3) TDGaNNT'nin beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyine kimyasal bağ yaparak tutunduğu anlaşılmaktadır. $Ga-O$ (bu çalışmada a_1 ve a_1') atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğunun 1,87 Å ve $N-Ti$ (bu çalışmada a_2) atomları arasındaki deneysel bağ uzunluğunun ise 1,89 Å civarında olacağı literatürde belirtilmiştir [75,76]. Bu değerler Çizelge 4.3'deki bağ uzunlukları ile karşılaştırıldığında makul sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Bu çalışmanın son aşamasında, bağlanma enerjisinin 1,66 eV olarak hesaplandığı dolayısıyla normal konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunma çalışmasına göre daha kuvvetli bir tutunmanın gerçekleştiği rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/Stokiyometrik model tutunma çalışmasının elektronik bant yapısı daha detaylı incelenerek, bağ yapısındaki kimyasal özellikleri ve yüzey durumlarının doğasını anlamak için, bu durumların elektronik yük yoğunlukları toplam ve kısmi elektronik yük yoğunlukları olarak Γ noktasında Şekil 4.15 (b)'de gösterildiği gibi çizildi.



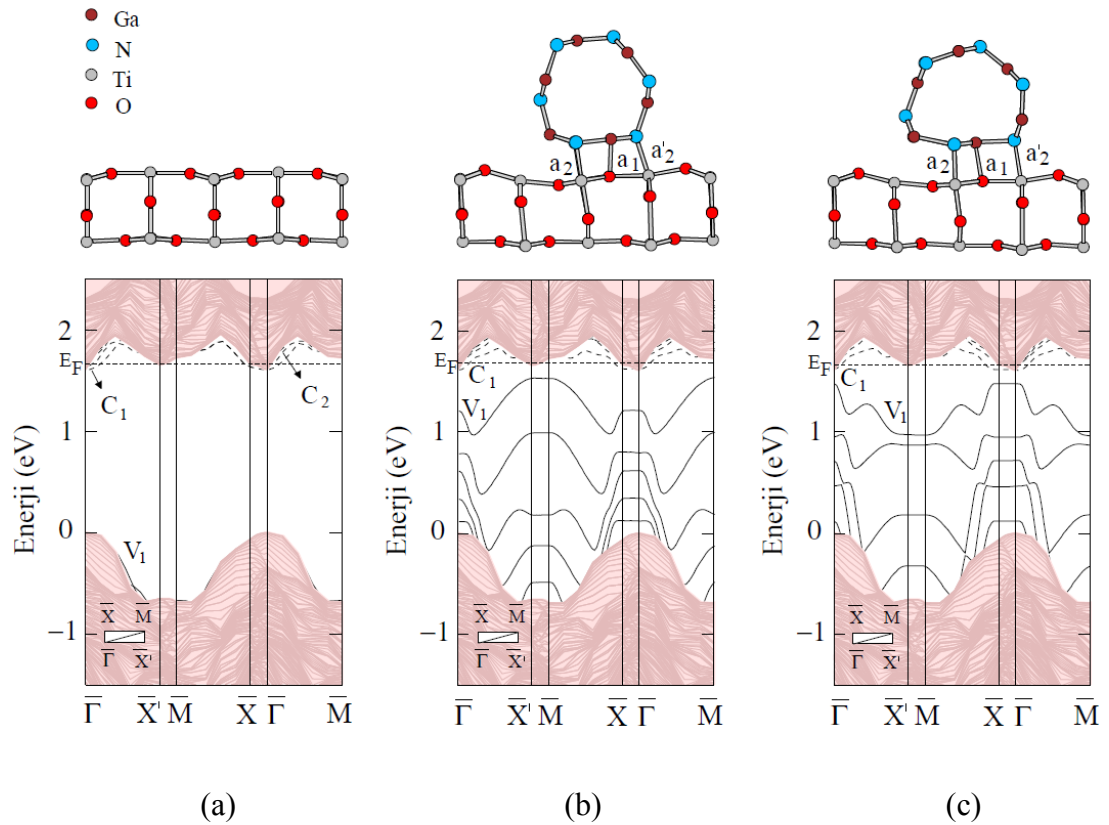
Şekil 4.15. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNT/Stokiyometrik model tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları.

Şekil 4.15 (a)'da çizilen yüzey bandında biri boş (C_1) ve beşi dolu (V_1, V_2, V_3, V_4, V_5) olmak altı durum görülmektedir. Durumların hangi atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığı Şekil 4.15 (b)'de gösterilen elektronik yük yoğunluğu incelemesi ile anlaşılabilir. Bu inceleme yapıldığında, C_1 durumunun (3,3) TDGaNT'nin N–N atomları arasındaki π^* antibağlarından kaynaklı olduğu görülmektedir. V_1 durumu (3,3) TDGaNT'nin N–N atomları arasındaki π^* antibağları, π bağları ve (3,3) TDGaNT'nin N atomları ile stokiyometrik model yüzeyin Ti atomları arasındaki σ bağları sonucunda oluşmaktadır. V_2 ve V_3 durumları ise, (3,3) TDGaNT'nin N atomlarının p orbitallerinden kaynaklıdır. V_4 durumu yüzeydeki O atomlarının p_z orbitallerinden ve son olarak V_5 durumu da yüzeydeki Ti atomlarının d orbitallerinden gelmektedir.

(3,3) TDGaNT'nin N–N atomları arasındaki π bağları ve π^* antibağları, Moradian ve arkadaşlarının [77] GaNNT'lerin yapısal ve elektronik özelliklerini inceledikleri çalışmada gözlemlenen N–N atomları arasındaki π bağları ve π^* antibağları ile uyumludur.

4.4.2. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının indirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine (3,3) TDGaNNT'nin tutunması

(3,3) TDGaNNT, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının karar verilen beş tabakalı stokiyometrik model yüzeyine tutunması incelendikten sonra, bu yüzeyin son sıra köprü oksijenleri söküldüğünde elde edilen indirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine de sırasıyla normal ve rotasyonel konumlu olarak yerleştirilerek araştırmalara devam edildi. İndirgenmiş stokiyometrik model yüzeyinin ve tutunmaların, atomik yapıları ve elektronik bantları Şekil 4.16'da sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.16. (a) İndirgenmiş stokiyometrik model yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları.

Teorik olarak [10] 5,37 Å çapa sahip olan (3,3) TDGaNNT'nin indirgenmiş stokiyometrik yüzeye yerleştirilmesinde ise çapında bu sefer 6,32 Å'a kadar genişleme olmuştur. Literatürdeki yüzey üzerine nanotüp tutunması çalışmalarında bu tarz deformasyonların da tutunmalardan kaynaklı olduğu ifade edilmiştir [1–7].

(3,3) TDGaNNT'nin normal ve rotasyonel konumlu olarak indirgenmiş stokiyometrik yüzeye tutunma çalışmalarının her ikisinde de üç farklı bağ uzunluğu (a_2, a_1, a'_2) görülmüş olup, bu bağ uzunlukları ve Eş 4.1 yardımı ile hesaplanan bağlanma enerjileri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

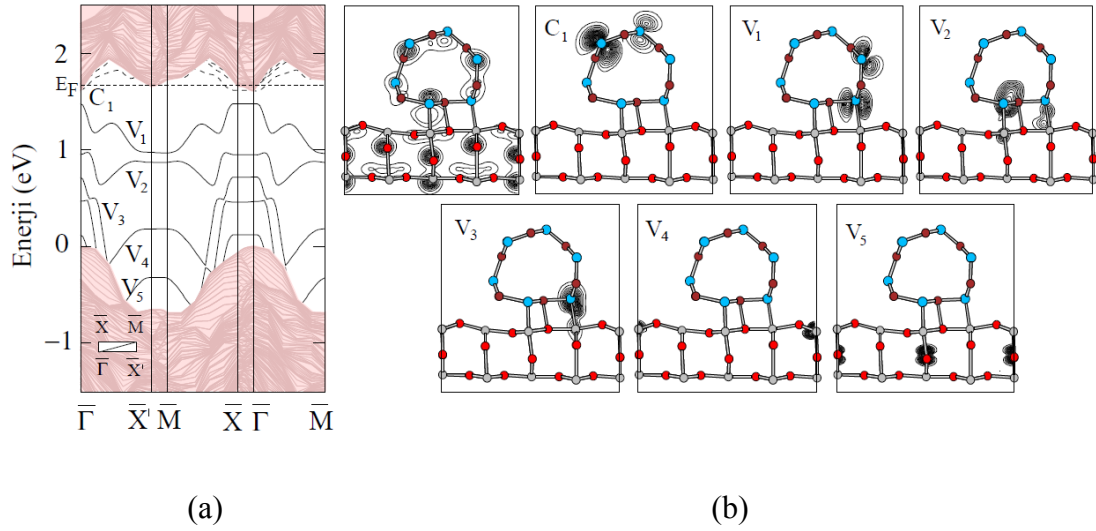
Çizelge 4.4. İndirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine tutunma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler.

Nanotüp/Yüzey Tutunmalar	a_2 (Å)	a_1 (Å)	a'_2 (Å)	E_b (eV)
Normal konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model	2,03	2,07	2,19	1,22
Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model	2,11	2,08	2,20	1,62

Elde edilen 1,22 eV ve 1,62 eV bağlanma enerjileri dikkate alındığında (3,3) TDGaNNT'nin beş tabakalı indirgenmiş stokiyometrik model yüzeyine de kimyasal bağ yaparak tutunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.3'de verilmiş olan bu bağ uzunluklarının, $Ga - O$ (bu çalışmada a_1) atomları arasındaki deneysel olarak bilinen 1,87 Å [75] ve $N - Ti$ (bu çalışmada a_2 ve a'_2) atomları arasındaki deneysel olarak bilinen 1,89 Å [76] bağ uzunlukları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Bu çalışmanın da son aşamasında, bağlanma enerjisinin 1,62 eV olarak hesaplandığı dolayısıyla normal konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunma çalışmasına göre daha kuvvetli bir tutunmanın gerçekleştiği rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiyometrik model tutunma çalışmasının elektronik bant yapısı daha detaylı incelenerek, bağ yapısındaki kimyasal özellikleri

ve yüzey durumlarının doğasını anlamak için, bu durumların elektronik yük yoğunlukları toplam ve kısmi elektronik yük yoğunlukları olarak Γ noktasında Şekil 4.17 (b)'de gösterildiği gibi çizildi.

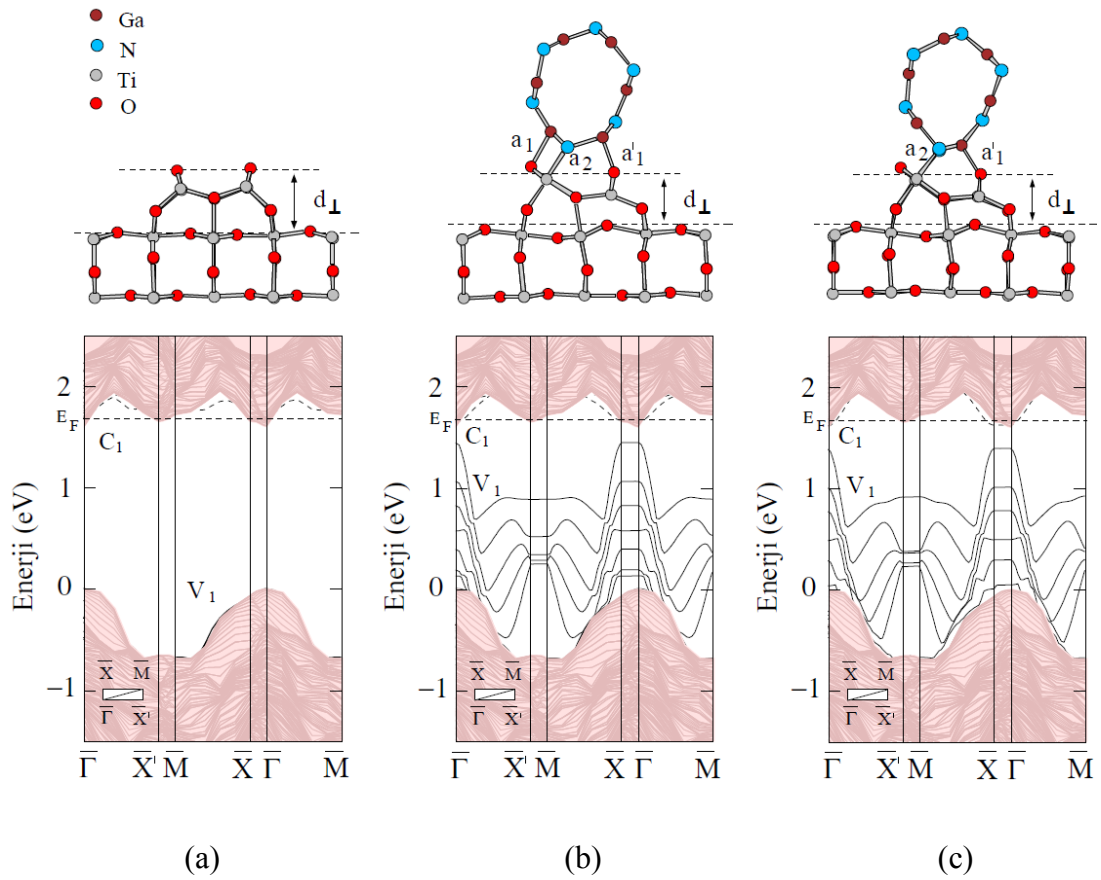


Şekil 4.17. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNT/İndirgenmiş stokiometrik model tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları.

Şekil 4.17 (a)'da çizilen yüzey bandında biri boş (C_1) ve beşi dolu (V_1, V_2, V_3, V_4, V_5) olmak üzere yüzeyden gelen altı durum görülmektedir. Durumların hangi atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığı Şekil 4.17 (b)'de gösterilen elektronik yük yoğunluğu incelemesi ile anlaşılabilir. Bu inceleme yapıldığında, C_1 ve V_1 durumlarının (3,3) TDGaNNT'nin N atomlarının p orbitallerinden kaynaklı olduğu görülmektedir. V_2 durumu ise (3,3) TDGaNNT'nin N atomları ile indirgenmiş stokiometrik model yüzeyinin Ti atomları ve (3,3) TDGaNNT'nin N atomları ile Ga atomları arasındaki σ bağlarından ve yüzeydeki Ti atomlarının s orbitallerinden kaynaklıdır. V_3 durumunda da V_2 durumunda olduğu gibi yine (3,3) TDGaNNT'nin N atomları ile indirgenmiş stokiometrik yüzeyinin Ti atomları arasındaki σ bağları görülmektedir. V_4 durumu yüzeydeki Ti atomlarının s orbitallerinden geliyorken, son olarak V_5 durumu ise yüzeydeki O atomlarının p_z orbitallerinden gelmektedir.

4.4.3. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının OSEM yüzeyine (3,3) TDGaNT'nin tutunması

(3,3) TDGaNT, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının karar verilen yedi tabakalı OSEM yüzeyine normal ve rotasyonel konumlu olarak yerleştirildi. OSEM yüzeyinin ve her bir tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları Şekil 4.18'de sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.18. (a) OSEM yüzeyinin, (b) normal konumlu (3,3) TDGaNT/OSEM tutunmanın, (c) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNT/OSEM tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları.

Teorik olarak [10] $5,37 \text{ \AA}$ çapa sahip olan (3,3) TDGaNT'nin OSEM yüzeye yerleştirilmesinde aynı stokiometrik yüzeye yerleştirilmesinde olduğu gibi çapında daralma gözlemlenmiş olup, çap değeri bu sefer $4,34 \text{ \AA}$ 'a kadar azalmıştır.

OSEM yüzeyinin “Ti₂O₃” yapısını oluşturan son sıra köprü oksijenleri ile yüzey atomları arasındaki en kısa dik uzaklık $d_{\perp} = 3,17 \text{ \AA}$ iken, (3,3) TDGaNTT yüzeye normal konumlu olarak yerleştirildiğinde bu uzaklık biraz azalır $d_{\perp} = 2,23 \text{ \AA}$ olmuş ve (3,3) TDGaNTT rotasyonel konumlu olarak yerleştirildiğinde ise biraz daha azalır $d_{\perp} = 2,10 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Bu mesafenin azalması (3,3) TDGaNTT ile yüzey arasındaki tutunmalardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

(3,3) TDGaNTT'nin normal konumlu olarak yerleştiği tutunmada üç farklı bağ uzunluğu (a_1, a_2, a'_1), rotasyonel konumlu yerleştirildiği tutunmada ise iki farklı bağ uzunluğu (a_2, a'_1) görülmekte olup, bağ uzunlukları ve Eş 4.1 yardımı ile hesaplanan bağlanma enerjileri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

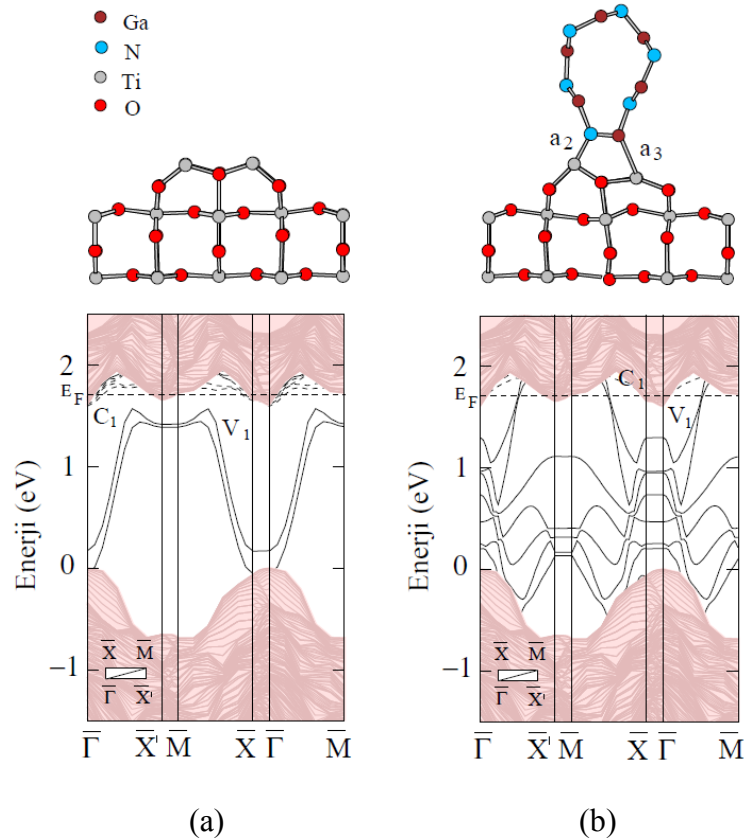
Çizelge 4.5. OSEM yüzeyine tutanma çalışmasında hesaplanan bazı önemli parametreler.

Nanotüp/Yüzey Tutunmalar	a_1 (Å)	a_2 (Å)	a'_1 (Å)	E_b (eV)
Normal konumlu (3,3) TDGaNTT/OSEM	2,21	2,12	2,07	0,90
Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNTT/OSEM		2,11	1,98	1,13

Elde edilen 0,90 eV ve 1,13 eV bağlanma enerjileri dikkate alındığında (3,3) TDGaNTT'nin yedi tabakalı OSEM yüzeyine normal ve rotasyonel konumlu olarak yerleştirildiği her iki durumda da çok güçlü olmayan kimyasal bağlar ile tutunduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.3'de verilmiş olan bu bağ uzunluklarının deneysel olarak bilinen $1,87 \text{ \AA}$ [75] değerindeki $Ga - O$ (bu çalışmada a_1 ve a'_1) ve $1,89 \text{ \AA}$ [76] değerindeki $N - Ti$ (bu çalışmada a_2) atomları arasındaki bağ uzunlukları ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.4.4. Rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının indirgenmiş OSEM yüzeyine (3,3) TDGaNT'nin tutunması

(3,3) TDGaNT, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının karar verilen yedi tabakalı OSEM yüzeyine tutunması incelendikten sonra, “ Ti_2O_3 ” yapısını oluşturan son sıra köprü oksijenleri söküldüğünde elde edilen indirgenmiş OSEM yüzeyine de sırasıyla normal ve rotasyonel konumlu olarak yerleştirilerek son tutunma çalışması da gerçekleştirildi. İndirgenmiş OSEM yüzeyinin ve rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNT/İndirgenmiş OSEM tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları Şekil 4.19’da sırasıyla görülmektedir.



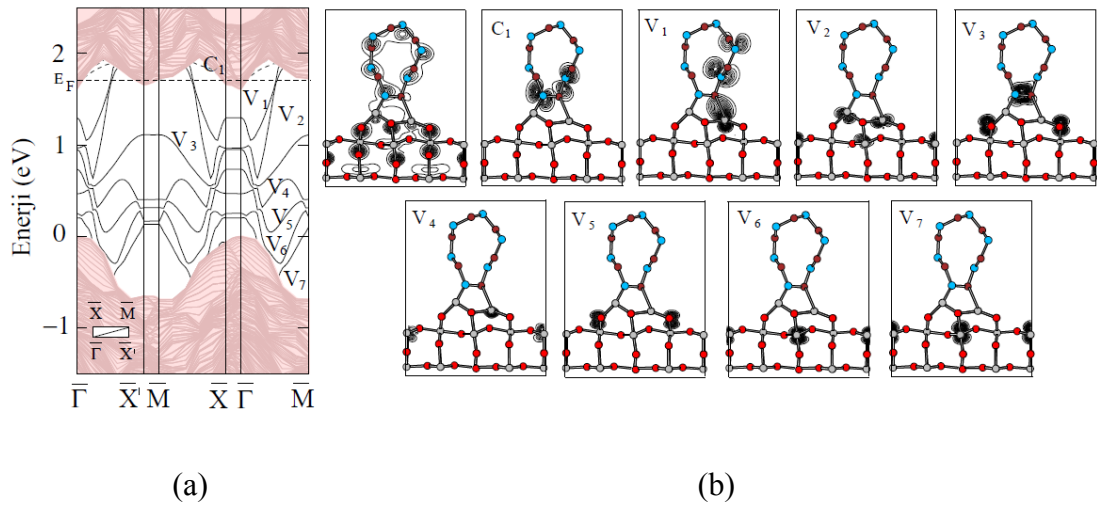
Şekil 4.19. (a) İndirgenmiş OSEM yüzeyinin, (b) rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNT/İndirgenmiş OSEM tutunmanın, atomik yapıları ve elektronik bantları.

(3,3) TDGaNT'nin indirgenmiş OSEM yüzeyine normal konumlu yerleştirildiği tutunmada nanotüpün kendi atomları arası bağları kopmuş ve yapısı dağılmıştır. Bu

durum için bağlanma enerjisi 4,87 eV olarak hesaplanmış olup, nanotüp yapısındaki bozulmanın atom başına düşen yüksek enerjiden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. (3,3) TDGaNNNT'nin rotasyonel konumlu yerleştirildiği tutunmada ise hem 3,00 eV kadar güçlü bir kimyasal bağlanma elde edilmiş hem de (3,3) TDGaNNNT yalnızca deformasyona uğramış fakat yapısında dağılma olmamıştır.

Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNNT/İndirgenmiş OSEM tutunmada $N-Ti$ (bu çalışmada a_2) bağı 1,93 Å ve $Ga-Ti$ (bu çalışmada a_3) bağı ise 2,87 Å olarak ölçülmüş olup, bu bağ uzunluklarının, N-Ti bağı için deneysel olarak bilinen 1,89 Å [76] ve Ga-Ti bağı için deneysel olarak bilinen 2,49 Å [78] ile uyumludur.

Tutunmanın elektronik bant yapısı daha detaylı incelenerek, bağ yapısındaki kimyasal özellikleri ve yüzey durumlarının doğasını anlamak için, bu durumların elektronik yük yoğunlukları toplam ve kısmi elektronik yük yoğunlukları olarak Γ noktasında Şekil 4.20 (b)'de gösterildiği gibi çizildi.



Şekil 4.20. Rotasyonel konumlu (3,3) TDGaNNNT/İndirgenmiş OSEM tutunmanın (a) yüzey bandı, (b) toplam ve her bir yüzey durumu için elektronik yük yoğunlukları.

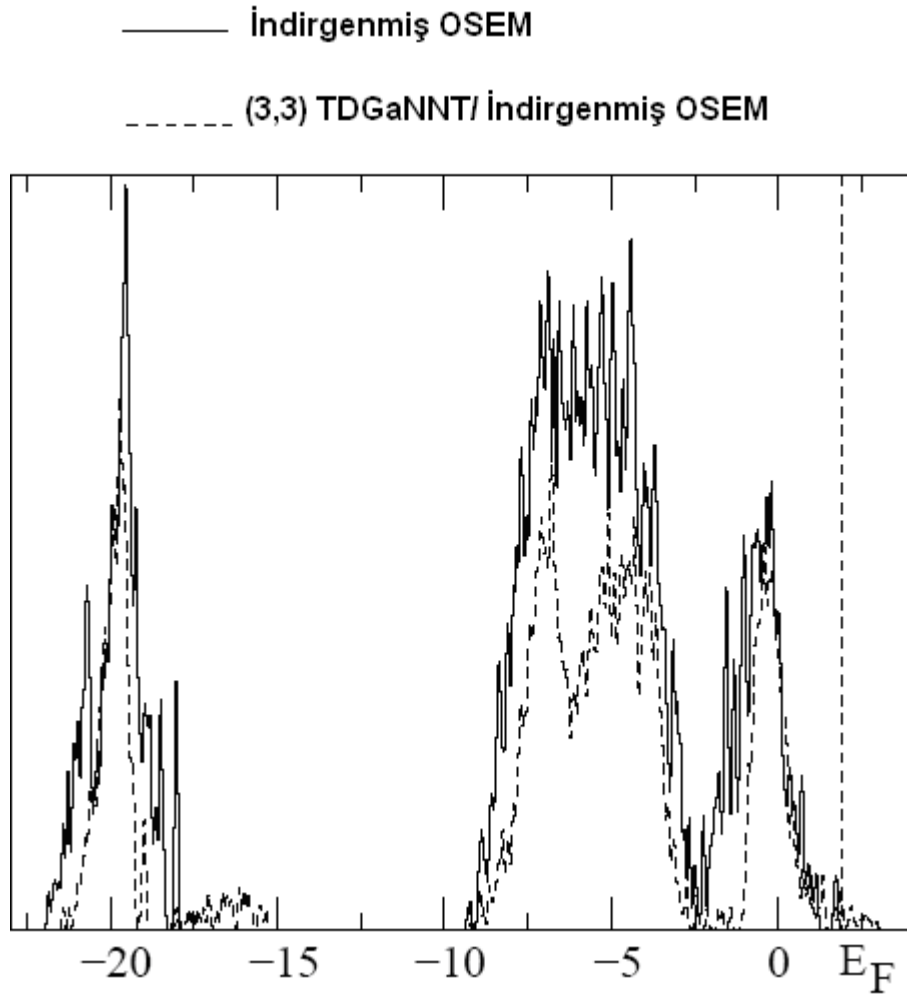
Şekil 4.20 (a)'da çizilen yüzey bandında biri boş (C_1) ve yedisi dolu ($V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_7$) olmak üzere sekiz durum görülmektedir. Durumların hangi

atomların hangi orbitallerinden kaynaklandığı Şekil 4.20 (b)'de gösterilen elektronik yük yoğunluğu incelemesi ile anlaşılabilir.

Bu inceleme yapıldığında, C_1 durumunun (3,3) TDGaNNT'nin N atomlarının p orbitallerinden kaynaklı olduğu görülmektedir. V_1 durumu, (3,3) TDGaNNT'nin N atomlarının p orbitallerinden ve (3,3) TDGaNNT'nin Ga atomları ile indirgenmiş OSEM yüzeyinin Ti atomları arasındaki σ bağlarından oluşmaktadır. V_2 durumu yüzeydeki Ti atomlarının s ve p orbitallerinden kaynaklıdır. V_3 durumunda (3,3) TDGaNNT'nin Ga atomları ile N atomları arasındaki σ bağları görülmekte ve ek olarak yüzeydeki O atomlarının p_z orbitallerinden gelen katkılarda bulunmaktadır. V_4 , V_5 , V_6 ve V_7 durumları yalnızca yüzeydeki atomlardan gelmektedirler. V_4 durumu, Ti atomlarının s orbitallerinden, V_5 durumu O atomlarının p_z orbitallerinden, V_6 ve V_7 durumlarının her ikisinde Ti atomlarının p_z orbitallerinden kaynaklıdır.

Teorik çap değeri 5,37 Å [10] olan (3,3) TDGaNNT'nin indirgenmiş OSEM yüzeye yerleştirilmesinde de aynı stokiyometrik ve OSEM yüzeylerine yerleştirilmesinde olduğu gibi çapında daralma gözlemlenmiş olup, çap değeri 4,26 Å'a kadar azalmıştır.

Son olarak, tek başına indirgenmiş OSEM yüzeyinin ve bu yüzeye (3,3) TDGaNNT'nin rotasyonel konumlu yerleştirildiği tutunmanın durum yoğunlukları Şekil 4.21'de çizildi. İndirgenmiş OSEM yüzeyinin durum yoğunluğu piki düz çizgilerle, bu yüzeye tutunmuş (3,3) TDGaNNT'li sisteminki ise kesik çizgiler ile gösterilmiştir.



Şekil 4.21. İndirgenmiş OSEM yüzeyinin ve bu yüzeye tutunmuş (3,3) TDGaNNT'li sistemin durum yoğunlukları karşılaştırmaları.

Yüzey bandında çizilen Fermi enerjisi de valans bandının üzerine çakıştırıldı. Durum yoğunluğu sonucuna göre, yarıiletken özellikli (3,3) TDGaNNT, metalik özellikli indirgenmiş OSEM yüzeyine tutununca yüzeyin metalikliğini azalttığı anlaşılmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, rutil $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ yüzey yeniden yapılanmasının, stokiyometrik model ve oksijen ile biten sıra ekli model (OSEM) yüzeylerinin atomik yapıları ve elektronik özellikleri incelendi. (3,3) TDGaNNT, karar verilen beş tabakalı stokiyometrik model ile indirgenmiş (köprü oksijenleri sökülmiş) stokiyometrik model ve yedi tabakalı OSEM ile indirgenmiş OSEM yüzeyleri üzerine yerleştirildi.

Hesaplamalar sonucunda (3,3) TDGaNNT; stokiyometrik model, indirgenmiş stokiyometrik model, OSEM ve indirgenmiş OSEM yüzeylerinin her birine kimyasal olarak tutunmuş ve yapısında dağılma olmaksızın en güçlü kimyasal bağlanma ise, 3,00 eV olarak hesaplanan indirgenmiş OSEM yüzeyine tutunma çalışmasında görülmüştür.

Bu yüzeylerin her birine kimyasal olarak tutunan yarıiletken özellikli (3,3) TDGaNNT'nin tutunma sonrasında yüzeyler ile birlikte metalik özellik kazandığı incelenen bant yapılarında belirlenen Fermi enerji seviyelerinden anlaşılmaktadır.

Çalışmada nano elektronik devrelerde tel görevi üstlenmesi hedeflenen (3,3) TDGaNNT'nin yapılan hesaplamalar sonucunda, stokiyometrik model, indirgenmiş stokiyometrik model, OSEM ve indirgenmiş OSEM yüzeyleri ile birlikte geleceğin teknolojisinde bu hedefe uygun kullanım alanları bulabilecekleri önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Orellana, W., Miwa, R. H., Fazzio, A., “First-principles calculations of carbon nanotubes adsorbed on Si (001)”, *Phys. Rev. Lett.*, 91: 166802–166805 (2003).
2. Miwa, H., Orellana, W., Fazzio, A., “Substrate-dependent electronic properties of an armchair carbon nanotube adsorbed on H/Si (001)”, *Appl. Phys. Lett.*, 86: 213111–213113 (2005).
3. Miwa, H., Orellana, W., Fazzio, A., “Carbon nanotube adsorbed on hydrogenated Si (001) surfaces”, *Appl. Surf. Sci.*, 244: 124–128 (2005).
4. Berber, S., Oshiyama, A., ”Atomic and electronic structure of carbon nanotubes on Si (001) stepped surfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, 96: 105505–105508 (2006).
5. Yan, L., Sun, Q., Jia, Y., “First-principles calculations of carbon nanotubes adsorbed on diamond (100) surfaces”, *J. Phys. Condens. Matter*, 20: 225016–225021 (2008).
6. Tayran, C., “Titanya yüzeyine karbon nanotüp tutunması: Yapısal ve elektronik özellikler”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–75 (2009).
7. Lee, S. M., Lee, Y. H., Hwang, Y. G., Elsner, J., Porezag, D., Frauenheim, T., “Stability and electronic structure of GaN nanotubes from density-functional calculations”, *Phys. Rev. B*, 60: 7788–7791 (1999).
8. Wang, Z. , Cheng, D., Li, Z., Zu, X., “Atomistic simulation of the torsional buckling of single-crystalline GaN nanotubes”, *Physica E* 41, 88–91 (2008).
9. Hung, S. C., Su, Y. K., Fang, T. H., Chang, S. J., Ji, L.W., “Buckling instabilities in GaN nanotubes under uniaxial compression”, *Nanotechnology*, 16: 2203–2208 (2005).
10. Guo. Y., Yan, X., Yang, Y., “First-principles study of narrow single-walled GaN nanotubes”, *Physics Letters A*, 373: 367–370 (2009).
11. Cullity, B. D., “Elements of x-ray diffraction”, *Adison Wasley*, U.S.A, (1978)
12. Kittel, C., “Introduction to solid state physics”, *John Wiley and Sons*, New York, 1–32, 121–125 (1996)
13. Gürünlü, H., “Kübik GaN (001) yüzeyinin elektronik yapısı”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–73 (2005).
14. Kaderoğlu, Ç., “Si (001) yüzeyinin atomik ve elektronik yapısı”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–103 (2007).

15. Schlüter, M., Chelikowsky, M. J. R., Louie, S. G., Cohen, M. L., “Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×1) model structures” *Phys. Rev. B*, 12: 4200–4214 (1975).
16. Davies, J. H., “The physics of low dimensional semiconductors”, *Cambridge University Pres*, Cambridge, 1–60 (1998).
17. Usanmaz, D., “III–V yarıiletken yüzeylerine atom tutunmasının yapısal ve elektronik özellikleri”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–135 (2009).
18. Erkişi, A., “Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–90 (2007).
19. Vardar, N., “Farklı simetrik yapılardaki karbon naotüplerin durum yoğunluklarının simulasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü*, İstanbul, 1–78 (2006).
20. Gümüşderelioğlu M., Karakeçili A. G., “Yeni Ufuklara ve Biyomalzemeler” *Bilim ve Teknik*, 3: 25–29 (2002).
21. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature (London)*, 354: 56–58 (1991).
22. Iijima, S., Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature (London)*, 363: 603–605 (1993).
23. Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., “Physical Properties of Carbon Nanotubes 1st ed.”, *Imperial College Press*, London, 35–89 (1998).
24. Bhushan, B., “Springer Handbook of Nanotechnology”, *Springer*, New York, (2004).
25. Bundy, F. P., “Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus”, *Journal of Chemical Physics*, 38: 631–643 (1963).
26. Eliot, S. R., “The physics and chemistry of solids” 2nd ed., *Wiley*, 132–136 (1998).
27. Özgür, I., “Nanotüp ve nanotel yapılarının XRD ile karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü*, Ankara, 1–73 (2008).
28. Goldberger, J., He, R., Zhang, Y., Lee, S., Yan, H., Choi, H. J., Yang, P., “Single-crystal gallium nitride nanotubes”, *Letters to Nature*, 422: 599–602 (2003).

29. Wang, Q., Sun, Q., Jena, P., “Ferromagnetism in Mn-doped GaN nanowires” *Phys. Rev. Lett.* 95: 167202 (2005).
30. Çakmak, M., “Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayer on semiconductor surfaces”, Doktora Tezi, *Exeter Üniversitesi Fizik Bölümü*, Exeter, 1–176 (1999).
31. Born, M., Oppenheimer, R., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann Phys.*, 84: 457–460 (1927).
32. Sarıkurt, S., “Üçlü alaşım wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ malzemenin band yapısı hesabı”, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fizik Bölümü*, İzmir, 1–135 (2007).
33. Fermi E., “A statistical method for determining some properties of the atom”, *Rend. Accad.*, 6: 602–7 (1927).
34. Thomas L. H., “The calculation of atomic fields” *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542–550 (1927).
35. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev B*, 136: 864–871 (1964).
36. Kohn, W., Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140: 1133–1138 (1965).
37. Martin, R. M., “Electronic structure”, *Cambridge University Press*, Cambridge, (2004).
38. Özkaya, S., “Si ve Ge (111) yüzeylerine atom tutunmasının atomik ve elektronik özellikleri”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–101 (2009).
39. Deligöz, E., “Bazı ikili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerin yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–155 (2007).
40. Öge, U., “Tek duvarlı (8,0) zig-zag karbon nano tüp’ten bor-nitrür nanotüp sentezlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1–54 (2006).
41. Perdew, J. P., Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev B*, 45: 13244–13249 (1992).
42. Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., “Generalized Gradient Approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18): 3865–3868 (1996).

43. Vanderbilt, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41: 7892 (1990).
44. Blöchl, P. E., “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50: 17953–17979 (1994).
45. Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., “Solid State Physics”, *Holt, Rinehart and Winston*, New York, 123–132 (1976).
46. Çelik, G., “SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin elektronik band yapısı ve optik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümü*, Adana, 1–76 (2010).
47. Parker, R. A., “Static dielectric constant of rutile (TiO₂), 1.6–1060 K”, *Phys. Rev.*, 124: 1719–1722 (1961).
48. Chung, Y. W., Lo, W. J., Somorjai, G. A., “Low energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (rutile) crystal surfaces”, *Surf. Sci.*, 64: 588–602 (1977).
49. Labat, F., Baranek, P., Domain, C., Minot, C., Adamo, C., “Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performance of different exchange–correlation functionals”, *J. Chem. Phys.*, 126: 154703–154714 (2007).
50. Glassford, K. M., Chelikowsky, J. R., “Structural and electronic properties of titanium dioxide”, *Phys. Rev. B*, 46: 1284–1298 (1992).
51. Na-Phattalung, S., Smith, M. F., Kim, K., Du, M. H., Wei, S. H., Zhang, S. B., Limpijumnong, S., “First-Principles study of native defects in anatase”, *Phys. Rev. B*, 73: 125205–125210 (2006).
52. Reinhardt, P., Heß, B. A., “Electronic and geometrical structure of rutile surfaces”, *Inter. J. Quantum Chem.*, 58: 297–306 (1996).
53. Maschhoff, B. L., Pan, J. M., Madey, T. E., “Medium-energy backscattered electron diffraction studies of TiO₂ (110): Relation to surface structure”, *Surf. Sci.*, 259: 190–206 (1991).
54. Amtout, A., Leonelli, R. “Optical properties of rutile near its fundamental band gap”, *Phys. Rev. B*, 51: 6842–6851 (1995).
55. Pascual, J., Camassel, J., Mathiue, H., “Fine structure in the intrinsic adsorption edge of TiO₂”, *Phys. Rev. B*, 18: 5606–5614 (1978).
56. Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson, J. W., Smith, J. V. “Structural–electronic relationships in inorganic solids: Powder neutron

- diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 K and 295 K”, *J. Am. Chem. Soc.*, 109: 3639–3646(1987).
57. Cromer, D. T., Harrington, K., “The structure of anatase and rutile”, *J. Am. Chem. Soc.* 77: 4708–4709 (1955).
 58. Abrahams, S. C., Bernstein, J. L. “Rutile: Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure”, *J. Chem. Phys.*, 55: 3206–3211 (1971).
 59. 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: 15–50 (1996).
 60. 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).
 61. Kresse, G., Joubert, D., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 54: 1758–1775 (1999).
 62. Monkhorst, H. J., Pack, J. D., “Special points for brilloune-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13: 5188–5192 (1976).
 63. Lazzeri, M., Vittadini, A., Selloni, A. “Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces”, *Phys. Rev. B*, 63: 155409 (2001).
 64. Von Oertzen, G. U., Gerson, A. R., “O deficiency in the rutile TiO₂(110) surface: Ab initio quantum chemical investigation of the electronic properties”, *Int. J. Quantum Chem*, 106: 2054–2064 (2006).
 65. Murnaghan, F. D., “The compressibility of media under extreme pressures” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30: 244 (1944).
 66. See, A. K., Thayer, M., Bartynski, R. A., “Angle-resolved inverse-photoemission study of the nearly perfect TiO₂(110) surface”, *Phys. Rev B*, 47: 13722–12729 (1993)
 67. Mo, S., Ching, W. Y., “Electronic and optical properties of three phases of titaniumdioxide: Rutile, anatase, and brookite”, *Phys. Rev B*, 51: 13023–13032 (1995).
 68. Fischer, D. W., “X-ray band spectra and molecular-orbital structure of rutile TiO₂”, *Phys. Rev B*, 5: 4219 (1972).
 69. Hüfner, S., Wertheim, G. K., “X-ray photoelectron band structure of some transition-metal compounds”, *Phys. Rev. B*, 8: 4857–4867 (1973).

70. Onishi, H., Iwasawa, Y., “Reconstruction of TiO₂(110) surface: STM study with atomic-scale resolution”, *Surf. Sci.*, 313: 783–789 (1994).
71. Onishi, H., Iwasawa, Y., “Time-resolved dynamic visualization of a metal-oxide-surface/gas-phase reaction: Observation by scanning tunneling microscopy at 800 K”, *Phys. Rev. Lett.*, 76: 791–794 (1996).
72. Blanco-Rey, M., Abad, J., Rogero, C., Mendez, J., Lopez, M.F., Martin-Gago, J.A., de Andres, P.L., “Structure of rutile TiO₂ (110)-(2×1): Formation of Ti₂O₃ quasi-1D metallic chains”, *Phys. Rev. Lett.*, 96: 055502–055505 (2006).
73. Lee, J. Y., Cho, J. H., “Band-gap opening in metallic carbon nanotubes adsorbed on H/Si(001)”, *Appl. Phys. Lett.*, 89: 023124–023126 (2006).
74. Peng, G. W., Huan, A. C. H., Liu, L., Feng, Y. P., “Structural and electronics properties of 4 Å carbon nanotubes on Si(001) surfaces”, *Phys. Rev. B*, 74: 235416–235420 (2006).
75. Heo, J., Choi, Y. G., Chernov, V. A., “Cryogenic EXAFS investigations of the short-range structural environment of gallium in PbO-Ga₂O₃ glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 256&257: 119–123 (1999).
76. Shukla, P., Johnson, J. A., Vidovic, D., Cowley, A. H., Abernethy, C. D., “Amine elimination synthesis of a titanium(IV) N-heterocyclic carbene complex with short intramolecular Cl...C_{carbene} contacts”, *Chem. Commun.*, 360–361 (2004).
77. Moradian, R., Azadi, S., Farahani, S. V., “Structure and electronic properties of native and defected gallium nitride nanotubes”, *Phys. Lett. A*, 372: 6935–6939 (2008).
78. Xiao-Juan, Y., Wang, Y., Brandon, Q., Wei, P., Chen Z., Schleyer, P. V. R., Robinson, G. H., “Syntheses, structures, and bonding of Cp₂M(ER)₂ compounds (Cp = C₅H₅; M = Ti, Zr; E = Ga, In; R = C₆H₃-2,6-(2,4,6-i-Pr₃C₆H₂)₂)”, *American Chemical Society*, 25: 925–929 (2006).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : AKIN, Nihan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve Yeri : 31.05.1986 Gaziantep
 e-mail : nihanakin@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2010
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Fizik Bölümü	2008
Lise	Ankara Anadolu Lisesi	2004

Yabancı Dil

Fransızca, İngilizce

Konferans Sunumları

4. N.Akın, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu, “Rutil TiO₂ (110)-(1×2) yüzeyine GaN nanotüp tutunmasının atomik ve elektronik özellikleri”, *XVII. Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Ankara Üniversitesi, P52 (2010).
3. N.Akın, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu, “Rutil TiO₂ (110)-(1×2) yüzeyine koltuk tipi tek-duvarlı GaN nanotüplerin tutunması”, *Uluslararası Katılımlı Nanobilim ve Nanoteknoloji Öğrenci Kongresi (NABİTEK-2010)*, İstanbul, Sözlü sunum (2010).
2. N.Akın, M. Çakmak, Ş. Ellialtıoğlu, “TiO₂ destekli nanoyapıların ve yüzeylerin yapısal ve elektronik özellikleri”, *XVI. Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Gazi Üniversitesi, P48 (2009).
1. N.Akın, A.Aydoğan, “Optical characterization of MBE grown n-type gallium arsenide”, *Balkan Physical Union 1st International Physics Symposium and Festival & Inter-University Physics Projects Competition*, Bodrum, Project12 (2007).

Hobiler

Sinema ve tiyatroya gitmek, keman çalmak, müzik dinlemek, seyahat etmek