



**METAL-METAL OKSİT-METAL YAPILARIN
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON
KULLANARAK MEMRİSTİF DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Niloufar RAJABIYOUN

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanoelektronik Bilim Dalı

Prof. Dr. Tevhit KARACALI

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**METAL-METAL OKSİT-METAL YAPILARIN
MOLEKÜLER DİNAMİKSİMÜLASYON KULLANARAK
MEMRİSTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Niloufar RAJABIYOUN

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanoelektronik Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

METAL-METAL OKSİT-METAL YAPILARIN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON
KULLANARAK MEMRİSTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Prof. Dr. Tevhit KARACALI danışmanlığında, Niloufar RAJABIYOUN tarafından hazırlanan bu çalışma, 07/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı NANOelektronik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Tevhit KARACALI

İmza :

Üye : Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Sadri ŞEN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Güven TURGUT

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun **05.09/2019** tarih ve ...**35**../**42**..... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

METAL-METAL OKSİT-METAL YAPILARIN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON KULLANARAK MEMRİSTİF DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Niloufar RAJABIYOUN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanoelektronik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tevhit KARACALI

Nano boyuttaki malzemelerin makro ölçekteki davranışlarından farklılık göstermesi mühendislik uygulamalarında yeni yaklaşımlar doğmuştur. Deneysel çalışmalara destek olması nedeniyle nano ölçekte gerçekleşen olayları anlamak için klasik fizik yasalarına dayanan moleküler dinamik teknikleri kullanılmaktadır.

Metal-Oksit-Metal yalıtkanların hafızalı direnç anahtarlama davranışını moleküler dinamik tekniklerle incelemek bu çalışmanın özünü oluşturmaktadır.

Bu kapsamda TiO_2 ve ZnO yapıları LAMMPS kullanılarak analiz edilmiştir. Ağ sabitleri ayarlandıktan sonra $8 \times 8 \times 6$ nm boyutunda TiO_2 ve ZnO yapıları oksijen boşlukları dahil edilerek oluşturulmuştur.

Dışarıdan uygulanan alternatif elektrik alanı ile oksijen boşluklarının yapı içindeki hareketleri nedeniyle oluşan akım hesaplanmıştır. 5 tekrar ile histerezis davranış elde edilmiştir.

Uygulanan elektrik alan döngülerinin artmasıyla, döngü altındaki alanın ve kaydedilen ortalama akım değerinin azaldığı ve direncin yükseldiği gösterilmiştir.

2019, 134 sayfa

Anahtar Kelimeler: Titanyum dioksit TiO_2 , Çinko oksit ZnO , Moleküler Dinamik, LAMMPS, Oksijen boşlukları

ABSTRACT

Ph D. Thesis

INVESTIGATION OF THE MEMRISTIVE BEHAVIOR OF METAL-METAL OXIDES-METAL USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Niloufar RAJABIYOUN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nanoelektronik Science

Supervisor: Prof. Dr. Tevhit KARACALI

Differences from the behavior of nanoscale materials on the macro scale have resulted new approaches in engineering applications. Molecular Dynamics techniques based on classical physics laws are used to understand the events taking place at the nano scale due to the support of experimental studies.

The purpose of this study is to investigate the memory resistance switching behavior of metal oxide insulators by molecular dynamics techniques.

In this research, TiO₂ and ZnO structures were analyzed using LAMMPS. After adjusting the network constants, TiO₂ and ZnO structures of 8x8x6 nm were formed by including oxygen vacancies.

The alternative electric field applied from the outside and the current caused by the movements of the oxygen vacancies within the structure were calculated. Hysteresis behavior was obtained with 5 cycles.

It has been shown that with the increase of applied electric field loops, the area under the loop and the recorded average current value decreases and the resistance increases.

2019, 134 pages

Keywords: Titanium dioxide TiO₂, Zinc oxide ZnO, Molecular Dynamics, LAMMPS, Oxygen cavities

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Tevhit KARACALI'ya, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan tez izleme komitesi juriyeleri Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL, Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU ve Prof. Dr. Sadri ŞEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. ÇalıŐmalarım boyunca maddi manevi destekleriyle beni hiğbir zaman yalnız bırakmayan aileme de sonsuz teŐekkürler ederim.

Niloufar RAJABIYOUN

Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Metaller ve Oksitler.....	2
1.1.1. Titanyum	2
1.1.2. Çinko	2
1.1.3. Oksijen.....	3
1.1.4. Titanyum dioksit.....	4
1.1.4.a. Anataz titanyum dioksit.....	4
1.1.4.b. Rutil titanyum dioksit	5
1.1.4.c. Brokit titanyum dioksit	6
1.1.4.d. Çinko oksit	6
1.1.4.e. ZnO Kristal yapısı	7
1.2. Memristöre Giriş	8
1.2.2. TiO ₂ tabanlı memristör	10
1.2.3. ZnO tabanlı memristör	11
2. KURAMSAL TEMELLER.....	18
2.1. Metal Oksit Yapılar	18
2.1.1. Titanyum dioksit	18
2.1.1.a. TiO ₂ 'nin fazları ve kristal yapıları.....	18
2.1.1.b. TiO ₂ 'nin fiziksel özellikleri.....	20
2.1.1.c. TiO ₂ 'nin elektriksel iletkenliği	20
2.1.1.d. TiO ₂ 'in elektriksel iletkenliğine oksijen boşluklarının etkisi.....	21
2.1.2. Çinko oksit	22
2.1.2.a. Çinko oksitin kristal yapısı	22

2.1.2.b. Çinko oksit kristalinin fazları	23
2.1.2.c. Çinko oksitin uygulama alanları	25
2.2. Memristörün modellenmesi	26
2.2.1. Hafızalı direnç	26
2.2.2. Memristörün yapısı	29
2.2.3. Memristör’de anahtarlama mekanizması	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1. Moleküler Dinamik	34
3.1.1. İntegrasyon algoritmaları	36
3.1.2. Verlet algoritması	37
3.1.3. Atomik etkileşmeler	38
3.1.3. İki cisim etkileşmeleri	39
3.1.4. Atomlar arası etkileşme potansiyelleri	40
3.1.4.a. TiO ₂ için atomlar arası etkileşme potansiyelleri	42
3.1.5. Periyodik sınır koşulları	44
3.1.6. Moleküler dinamik simülasyonu uygulama alanları	46
3.2. Paralel ve Yüksek Başarımli Hesaplama	47
3.3. LAMMPS Dinamik Moleküler Yazılımı Tanıtımı	50
3.3.1. LAMMPS yazılımında kullanılan genel komutlar	52
3.3.1.a. LAMMPS giriş komut dosyası	52
3.3.1.b. Ayrıştırma kuralları	52
3.3.1.c. Giriş komut dosyası yapısı	53
3.4. Ovito Yazılımının Tanıtımı	70
3.5. Metal Oksit Kristalinde Oksijen İyonunun Dağılımı	74
3.5.1. İyonik kristallerde elektriksel iletkenliği	75
3.5.2. TiO ₂ kristalindeki oksijen iyonik boşluklarının dağılım ve dağılım katsayılarının hesaplamaları, Dağılım teorisi	76
3.6.3. Moleküler dinamiği kullanarak yayılma ve yayılma katsayısının hesaplaması	77
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	78
4.1.1. İyonik iletkenliği ve iyon yayılım enerjisinin hesaplanması ve simülasyonu ..	78
4.1.2. İyonik iletkenliği ve yayılma aktivasyon enerjisinin ölçülmesi için simülasyondaki ayarları	79

4.1.3. Sıcaklığın MSD üzerindeki etkileri ve dağılım katsayısının hesaplanması	82
4.1.4. Oksijen iyonları dağıtımının aktivasyon enerjisi ile ilgili olan hesaplamaları .	85
4.1.5. İyonik iletkenlik aktivasyon enerjisinin hesaplaması.....	87
4.1.6. Elektrik alan döngüleri etkisi altında TiO_{2-x} memristor davranışının benzetimi.....	90
4.1.6.a. Elektrik alan döngülerinin etkisi altında TiO_{2-x} için akım-gerilim histerezis halkasının benzetimi ve çizimi	90
4.1.6.b. Sisteme elektrik alan döngülerinin uygulanması ve bir akım-gerilim histerezis halkası çizmek için benzetimde yapılan ayarlar	91
4.1.7. Elektrik alanı varlığında ve yokluğunda 300 Kelvin'de oksijen iyonlarının yer değiştirmesinin kare ortalamasının (MSD) karşılaştırılması	94
4.1.8. Benzetim sonuçları ve elektrik alanın uygulandığı durumda akım-gerilim histerezis diyagramının 5 periyotta çizimi	95
4.2. ZnO Tabanlı Memristör Üzerinde Yapılan İncelemeler	98
4.2.1. ZnO numunesinin wurtzit fazında üretilmesi ve 300 K'de termodinamik dengenin kurulması	100
4.2.2. MSD üzerindeki sıcaklık etkileri ve dağılım katsayısının hesaplanması	101
4.2.3. ZnO_{1-x} memristörünün I-V karakteristiği	102
4.2.4. I-V histerezis eğrisinin elde edilmesi için yapılması gereken ayarlamalar	102
4.2.5. Benzetim sonuçları ve elektrik alanının uygulandığı durumda akım-gerilim histerezis diyagramının 5 periyotta çizimi:.....	104
4.2.6. TiO_{2-x} ve ZnO_{1-x} memristörlerinin I-V histerezis eğrilerinin karşılaştırması	107
4.3. Memristör Üzerinde Yapılan Modellemeler	108
5. SONUÇ	110
KAYNAKLAR	111
EKLER	115
EK 1.....	115
ÖZGEÇMİŞ	134

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
3D	3 Boyutlu
A°	Angstrom
C	Kapasitans
ϵ	Dielektrik Sabiti
I	Akım
L	İndüktans
nm	Nanometre
q	Yük
R	Direnç
μV	İyonların Ortalama Mobilitesi

Kısaltmalar

PBC	Periodic Boundary Condition
ROFF	Memristör için en yüksek direnç
RON	Memristör için en düşük direnç
s	Saniye
t	Zaman
V	Gerilim
w	Katkılı Bölgenin kalınlığı
Φ	Manyetik akı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Anataz TiO ₂ birim hücresi ve fotoğrafı	5
Şekil 1.2. Rutil TiO ₂ birim hücresi ve fotoğrafı	5
Şekil 1.3. Brokit TiO ₂ birim hücresi ve fotoğrafı	6
Şekil 1.4. ZnO kristal yapıların gösterimi.....	8
Şekil 2.1. Rutil ve Anataz kristal yapısının birim hücresinin gösterimi	20
Şekil 2.2. Boşlukların hareketi	21
Şekil 2.3. ZnO kristal yapısı	23
Şekil 2.4. Çinko sülfid yapısı.....	24
Şekil 2.5. Wurtzite yapısı.....	24
Şekil 2.6. Rocksalt yapısı.....	25
Şekil 2.7. ZnO'nun kullanım alanları	26
Şekil 2.8. Direnç, indüktans ve kapasitans arasındaki olası ilişkiler	28
Şekil 2.9. Memristörün tipik akım-gerilim karakteristiği	29
Şekil 2.10. Memristör için değişken direnç çifti modeli.....	30
Şekil 2.11. Memristörün çalışması.....	31
Şekil 3.1. Atomlar arası etkileşme potansiyellerinin gösterimi	41
Şekil 3.2. Periyodik sınır şartlarının gösterimi.	45
Şekil 3.3. Seri Programlama çalışma mantığı	47
Şekil 3.4. Paralel programlama çalışma mantığı	48
Şekil 3.5. ovito yazılımının açılış sayfası	71
Şekil 3.6. Boşlukları içeren TiO _{2-x} yapısındaki atomların çıkış dosyası.....	71
Şekil 3.7. Oksijen boşluklarının çağırılmasının etkinleştirilmesi	72
Şekil 3.8. Yapıda gösterilmek için, oksijen boşluklarının seçilmesi	72
Şekil 3.9. Numunedeki oksijen boşluklarının görüntülenmesi	73
Şekil 3.10. Hareketlerin animasyonunu izleme tuşu.....	73
Şekil 3.11. Dağılımın farklı yöntemleri	74
Şekil 3.12. Negatif iyonik boşluklarından kaynaklanan iyonik iletkenlik.....	76
Şekil 4.1. Rutil birim hücresi	80

Şekil 4.2. A) Simülasyon için oluşturulan rutillerin yapısı B) Örnekteki oksijen iyonlarının boşlukları ve konumu C) Örnekteki titanyum iyonlarının boşlukları ve konumu	81
Şekil 4.3. Zaman içinde 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 ve 1900 Kelvin'de oksijen iyonlarının Ortalama Geçiş Kareleri.....	83
Şekil 4.4. MSD grafiğinin zaman içindeki eğimine göre difüzyon katsayısının hesaplanması	84
Şekil 4.5. Arrhenius eğrisini kullanarak aktivasyonu enerjisinin E_a hesaplanması.....	86
Şekil 4.6. Aktif oksijen iyonu dispersiyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius diyagramı.....	87
Şekil 4.7. İyonik iletkenlik aktivasyon enerjisinin (E_c) Arrhenius diyagramından elde edilmesi.....	89
Şekil 4.8. Oksijen iyonlarının iletimini aktive eden enerjiyi hesaplamak için Arrhenius diyagramı.....	90
Şekil 4.9. Tek çevrimde benzetilen sisteme uygulanan sinüsoidal elektrik alan.....	92
Şekil 4.10. Bir elektrik alanın z ekseninin negatif yönünde uygulanması ve ardından alanın yönünün z ekseninin pozitif yönüne doğru çevirilmesi.....	93
Şekil 4.11. Bir elektrik alan döngüsünde alanın anahtarlaması ve yön gösterimi.....	93
Şekil 4.12. Oksijen iyonununun MSD'sinin bir elektrik alanı yokluğunda ve -0.74 V / A (-13.286 volt)'luk değerinde olduğunda bir alan varlığında 300 Kelvin'de döngü-1'deki karşılaştırılması.....	95
Şekil 4.13. 5 döngüde Akım-Gerilim histerezis diyagramı	97
Şekil 4.14. 5 döngüdeki histerezis döngü davranışının daha net bir şekilde karşılaştırılması	98
Şekil 4.15. (a) ve (b) ZnO bileşiğinin Wurtzit fazındaki birim hücresi. (c) ve (d) $10 \times 10 \times 16$ boyutunda benzetilmiş numune	99
Şekil 4.16. Zaman içinde 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 ve 1900 Kelvin'de oksijen iyonlarının Ortalama Geçiş Kareleri.....	102

Şekil 4.17. A, Benzetim için hazırlanan ZnO(1-x) numunesi, B, Oksijen ve Zn için boşlukların konumu.....	103
Şekil 4.18. ZnO _{1-x} numunesi için, I-V karakteristik eğrisi	106
Şekil 4.19. ZnO _{1-x} numunesi için 5 döngüde histerezis eğrisi.....	107
Şekil 4.20. Tio(2-x) ve ZnO(1-x) için 5 döngüde I-V histerezis diyagramı	108



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Titanyum atomunun yapısı ve temel özellikleri	2
Çizelge 1.2. Oksijen atomunun yapısı ve temel özellikleri	4
Çizelge 1.3. ZnO'nun fiziksel özellikleri.....	7
Çizgele 2.1. Titanyum dioksit fazlarına ait bazı özellikler	19
Çizgele 2.2. Direnç, indüktans ve kapasitansa ait denklem ifadeleri.....	27
Çizgele 3.1. MA potansiyel parametreleri.	44
Çizgele 3.2. <i>pair style</i> ve <i>k-space style</i> bağlantısı.....	64
Çizelge 4.1. Buckingham potansiyel katsayıları.....	81
Çizgele 4.2. Buckingham potansiyel katsayıları.....	101

1. GİRİŞ

1959 yılında Feynmanın “Aşağıda daha çok yer var” olarak çevrilen konuşmasından sonra nanoteknoloji veya nanobilim alanında yoğun bir şekilde çalışmalar başlamıştır. Herhangi bir disipline özgü olmayan nanobilim, disiplinler arası işbirliğini zorunlu kılmaktadır. Nano boyuta inildiğinde atomlar ve atomlardan oluşan moleküller, makro dünyadaki davranışlarından farklı özellikler göstermektedir. Bu nedenle herhangi bir mühendislik alanında kullanılan malzemelerin nano boyuttaki özelliklerini anlamak için yeni yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun en bariz örneği kayıp devre elemanı “Memristör” aygıtının elektronik dünyasındaki yeridir. 1971 yılında yayınlanan bir makalede Chua, memristör ismini verdiği kayıp devre elemanından bahsetmektedir. Makalenin konusu, elektrik ve manyetik büyüklükler olan akım, elektrik yükü, gerilim ve manyetik akı ile mevcut direnç, kondansatör ve bobin gibi pasif devre elemanlarının fiziksel ilişkilerinin matematiksel olarak iyi tanımlanmasına rağmen manyetik akı ile elektriksel yük arasındaki matematiksel ilişkiyi sağlayacak pasif bir devre elemanın “kayıp” olması üzerinedir. Chua diyotu olarak adlandırılan bu -iki bacaklı, tek terminalli- aygıt üzerine bu makaleden sonra aktif devre elemanlarını da içeren birçok devre modeli önerilmiş ancak fiziksel olarak varlığı gösterilememiştir. Silisyumun yarıiletken teknolojisinde fiziksel sınırları zorlamaya başlaması yüzünden 2008 yılında HP araştırmacıları yeni arayışlara girmişlerdir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda TiO_2 ince filmlerin birkaç atomik boyutta akım-gerilim ilişkilerinin Chua diyotuna benzer davranış sergilediğini rapor etmişlerdir. Her ne kadar manyetik akı ve elektrik yükü arasında doğrudan bir ilişki kurmasa da birkaç atom boyunca oksijen boşluklarından dolayı iyonik hareketten kaynaklanan elektrik akımı ve uygulanan elektrik alanı arasında Chua diyotuna benzer histerezis davranış gözlemlenmiştir. Bununla birlikte hem Chua'nın tanımladığı ideal memristör hem de fiziksel olarak geliştirilen metal oksit tabanlı memristörlerin temel pasif devre olamayacağı üzerine iddialar da mevcuttur.

1.1. Metaller ve Oksitler

1.1.1. Titanyum

Periyodik cetvelin 4. grubunda yer alan çok sert, gümüşü beyaz, parlak bir geçiş metal elementidir.

Çizelge 1.1. Titanyum atomunun yapısı ve temel özellikleri

Sembol	Ti	Erime ısısı	14,15 kJ/mol
Atom numarası	12	Buharlaştırma ısısı	425 kJ/mol
Atom ağırlığı	47,867 g/mol	Kristal yapısı	Hegzagonal
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ² 4s ²	Kovalent yarıçapı	136 pm
Yoğunluk	4,506 g/cm ³	Atomik yarıçapı	140 pm
Erime noktası	1941 K	Isıl iletkenlik	(300K) 21,9 W/m.K
Kaynama noktası	3560 K	Elektronegatiflik	1,54

Yerkabuğunda kütle bakımından bollukta onuncu element olan titan (%0.58), klor, karbon, kükürt gibi çok bilinen elementlerin başında gelmektedir. Yerkabuğunda çok dağılmış olarak bulunduğundan işletilecek cevheri çok azdır. Demirden sağlamdır. Yüzeyinde beyaz oksit ve nitrür tabakaları mevcut olduğundan korozyona karşı dayanıklıdır. Titanın en önemli yükseltgenme basamağı +4, en önemli bileşiği de titania denen dioksittir (Sienko *et al.* 1976; Anonim 2013a; Anonim 2013b).

1.1.2. Çinko

Kimyasal sembolü Latince Zinkum kelimesinden gelen “Zn” şeklindedir. İngilizce karşılığı “zinc” kelimesidir. Periyodik element tablosunun II-B grubunda yer alır. Atom numarası 30, atom ağırlığı 65,38’dir. Mavimsi açık gri renğinde geçiş elementi olan çinko, 419 derecede erir, 907 derecede kaynar. Erime noktası diğer metallere oranla oldukça düşüktür. Sert ve kırılğan bir metaldir. 100-150 derecede ısıtılırsa sünekleşir ve

yumuşar. 150-200 derecede ısıtılınca dövülerek şekil verilebilir, işlenebilir. Saf çinkonun dayanıklılığı düşüktür bu sebeple bazı bileşikler ve alaşımlarla kullanımı yaygındır. İndirgeme ve elektroliz yoluyla elde edilir. Doğada serbest halde bulunmaz. Çinko blendi adı verilen sfaleret, çinkonun en önemli mineralidir. Çinkonun yüzde 90'ı bu metalden elde edilir. Diğer çinko mineralleri ise şunlardır; çinko sülfat (gaslarit), çinko spatı (kalamın-simitsonit), willemit, franlinit, zinkit.

1.1.3. Oksijen

Oksijen, periyodik tabloda halojen grubunun bir üyesidir. Hemen hemen tüm elementlerle kolayca bileşik oluşturabilen bir ametaldir.

Çizelge 1.2. Oksijen atomunun yapısı ve temel özellikleri

Sembol	O	Erime ısısı	(O ₂) 0,444 kJ/mol
Atom numarası	8	Buharlaştırma ısısı	(O ₂) 6,82 kJ/mol
Atom ağırlığı	15,9994 g/mol	Kristal yapısı	Kübik
Elektron dizilimi	1s ² 2s ² 2p ⁴	İyonlaşma enerjisi	1313,9 kJ/mol
Yoğunluk	1,429 g/lt	Görünüş	Renksiz
Erime noktası	54,36 K	Isıl iletkenlik	0,02674 W/m.K
Kaynama noktası	90,20 K	Elektronegatiflik	3,44

Standart şartlar altında, elementin iki atomu bağlanarak çok soluk mavi renkte, kokusuz, tatsız, diatomik yapıdaki, O₂ formülüne sahip dioksijen gazını oluşturur. Kütleli olarak hidrojen ve helyumdan sonra evrende ve yer kabuğunda en bol bulunan elementtir, bu kısmın kütleli neredeyse yarısını oksijen oluşturur (Anonim 2013b).

1.1.4. Titanyum dioksit

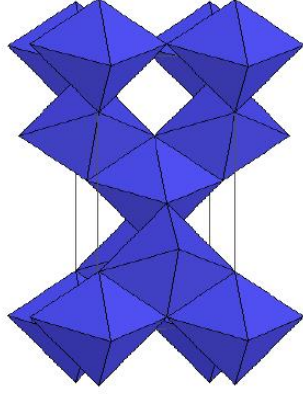
IV-VI grubu ikili bileşik yarıiletkenlerden birisidir. Titanyum atomu ile Oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. Titanyum dioksit geniş bir bölgeyi içine optik geçirgenliği, yüksek kırılma indisi, düşük soğurganlığı, yüksek dielektrik sabiti, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılığı ile iyi bir yalıtkan olma gibi üstün fiziksel özelliklere sahip bir malzemedir.

Titanyum dioksit doğada kristal yapı olarak üç şekilde bulunur. Bunlar; anataz, rutil ve brokit yapısıdır.

1.1.4.a. Anataz titanyum dioksit

TiO₂ fotoiletkenliği, elektron-boşluk çifti üretiminin kolaylığı ve homojen yük dağılımını sağlayabilmesi gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. TiO₂'nin bu özelliklerini en iyi şekilde gösteren fazı anatazdır (Hu *et al.* 2005). Birim hücresinde 12 atom ve 4 molekül

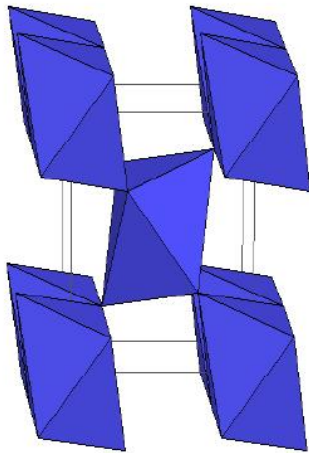
bulunmaktadır. Tetragonal yapıdadır. Anataz TiO_2 kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Anataz TiO_2 birim hücresi ve fotoğrafı (Anonim 2013c; Anonim 2013d)

1.1.4.b. Rutil titanyum dioksit

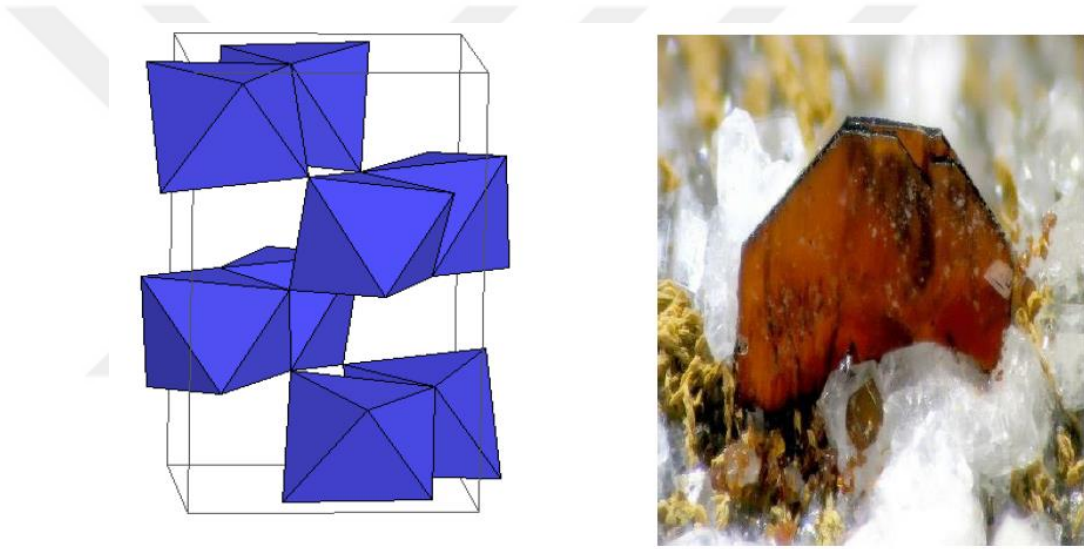
Kimyasal ve termal dengesi en yüksek olan fazdır. Birim hücresinde 6 atom ve 2 molekül bulunmaktadır. Rutil TiO_2 de anataz TiO_2 gibi tetragonal bir yapı göstermektedir. Rutil TiO_2 kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Rutil TiO_2 birim hücresi ve fotoğrafı (Anonim 2013c, Anonim 2013d)

1.1.4.c. Brokit titanyum dioksit

Brokit fazı TiO_2 'nin en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan fazıdır. Çoğunlukla güneş hücrelerinde kullanılan brokit yapının üretimi diğer fazlara göre daha zordur. Brokit fazı düşük sıcaklıklarda üretilir çünkü yüksek sıcaklıklarda rutil faza dönüşmektedir. Genellikle doğada minerallerin yapısında yer almaktadır. Birim hücreinde 24 atom ve 8 molekül bulundurmaktadır. Ortorombik yapıdadır. Brokit TiO_2 kristaline ilişkin örnekler Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Brokit TiO_2 birim hücresi ve fotoğrafı (Anonim 2013c, Anonim 2013d)

1.1.4.d. Çinko oksit

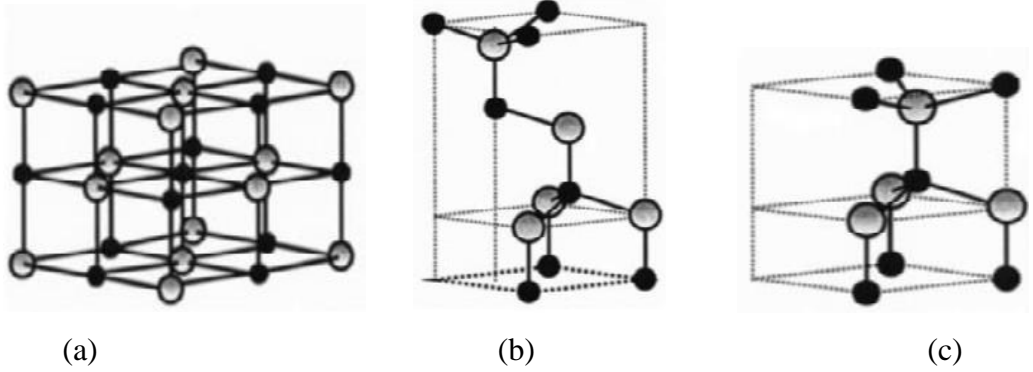
Katkısız ZnO oda sıcaklığında beyaz renktedir. Çinko oksit 300°C 'ye kadar ısıtıldığında rengi beyazdan sarıya döner. ZnO , farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı olmak üzere farklı renkler de alabilir. Bu renk farklılıkları kristal yapıdaki %0,02-0,03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır (Toplan 1998a).

Çizelge 1.3. ZnO'nun fiziksel özellikleri (Steiner *et al.* 2004)

Örgü sabitleri (T = 300 K)	a= 0.32469 nm c= 0.52069 nm
Yoğunluk	5.606 g/cm ³
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8.66
Enerji boşluğu	3.4 eV
Taşıyıcı konsantrasyonu	< cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0.24
Elektron hareketliliği (T = 300 K)	200 cm ² /V.s
Etkin boşluk kütlesi	0.59
Boşluk hareketliliği (T = 300 K)	5 - 50 cm ² /V.s

1.1.4.e. ZnO Kristal yapısı

II-IV gurubu ikili bileşik yarıiletkenlerin bir çoğu, her anyonu bir dört yüzlü yapının (tetrahedron) köşelerinde bulunan dört katyon tarafından çevrelenen (ve tam tersi), kübik zinc-blend (cubic zinc-blende) ya da hekzagonal würtzit (hexagonal wurtzite) yapıdadırlar. Bu tetrahedral koordinasyon sp^3 kovalent bağlanmanın bir sonucudur, bununla birlikte bu tür malzemeler aynı zamanda önemli iyonik karaktere sahiptirler. ZnO, iyonikliği (ionicity) kovalent ve iyonik yarıiletkenlerin ortasında sınırdaki bulunan II-VI gurubu yarıiletkenidir. ZnO'nun kristal hali genellikle, würtzit (B4), zinc-blend (B3) ve roksalt (B1) yapıdadır. Ortam şartlarında termodinamiksel dengeli fazı würtzit yapısıdır. ZnO zinc-blend yapısı dengeli olarak ancak kübik altlık kullanılarak büyütülebilir ve yine roksalt (NaCl yapısı) yapısı ancak düzenli basınç ortamında büyütülerek elde edilebilir.



Şekil 1.4. ZnO kristal yapıların gösterimi

a) kübik kayatuzu (B1), (b) kübik çinko sülfid (B3), (c) hekzagonal vurtzit (B4) (Burada gri küreler Zn, siyah küreler ise O atomlarını ifade etmektedir) (Özgür *et al.* 2005)

1.2. Memristöre Giriş

Geleneksel elektronik devre işlemleri, akım, gerilim, manyetik akı ve yük olmak üzere dört temel devre değişkenleri arasında ilişki kurularak gerçekleştirilir. Bu ilişkiler; akım ile gerilim ilişkisi rezistör, yük ile gerilim arasındaki ilişki kapasitör (kondansatör) ve akım ile manyetik arasındaki ilişki indüktör (bobin) olarak tanımlanır. Ancak, devre değişkenleri arasında, manyetik akı ve yük arasındaki ilişki tanımlanmamıştır. 1976 yılında Leon O. Chua manyetik akı ve yük arasındaki ilişkiyi “Memristance” olarak tanımlamıştır. Memristans özelliği sergileyen ve matematiksel olarak varlığını tahmin ettiği ağıta “Memory Resistor” ifadelerinin kısaltılmışı olarak “Memristor” adını vermiştir. Memristör kendisine uygulanan voltajın polaritesine bağlı olarak iç direncini değiştiren ve voltaj kaldırıldıktan sonra iç direnç durumunu uzun süre muhafaza edebilen bir ağıttır.

Memristif sistemler, temel pasif devre elemanlarının doğrusal olmayan dinamik davranışlarını içeren sistemlerdir. Genel olarak, iç durum değişkeni rezistansa bağlı olan iki terminalli ağıtlar Memristif sistemler olarak tanımlanabilir. Memristif sistemlerde ağıtın iç direnç durumu, akım ile zamanla değişir. Ağıtın iç rezistans durumu, geçmişteki akımın durumun bağlı olduğu için memristif sistemlerde ağıtlar histerezis davranış sergiler. Memristif sistemlerin en önemli özelliği, ağıtların pasif oluşudur. Doğrusal davranış özelliğine sahip bobin ve kondansatör gibi enerji depolamazlar.

Pozitif ve negatif iyonlardan oluşan iyonik bileşikler, elektronik sektörü de dâhil olmak üzere endüstrinin çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin ilgi çeken en önemli elektriksel özelliği iyonik iletkenliktir. İyonik bileşiklerde elektriksel iletim olayı, iyonların doğrudan hareket etmesi ile gerçekleşir. Çünkü elektron kabuklarının dolması ve bu bileşiklerde serbest elektronların bulunmaması durumunda iletkenliği sağlamak, iyon hareketini zorunlu kılmaktadır. Bundan dolayı iletim olayına iyon iletimi adı verilmiştir. İyonların hareketi, sıcaklığa, iyon boşluklarının varlığına ve büyük ölçüde elektrik alanına bağlıdır. Bu etkenlerin her birinin miktarlarında artma olunca iyonların hareket oranı, dolayısıyla iyon iletkenliğinin arttığı gözlemlenmektedir. İyonik iletkenlik özelliğine sahip olan en önemli bileşikler çinkoksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO₂) ve genel olarak metal oksitlerdir. İyonik iletkenlik, memristor, katı hal aküler, kapasitörler vb. elektriksel bileşenlerin tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır. Memristorlarda, elektrik alanının etkisi altında oksijen iyonlarının hareketi, memristorun ana özelliğini ortaya çıkarır. *Savel'Ev* çalışmasında olduğu gibi memristorların davranışlarının modellenmesi için yaygın olarak kullanılan aşağıdaki difüzyon denklemi sayısal olarak çözülür:

$$\frac{\partial n_o(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_o(\nabla^2 n_o(\vec{r}, t) - \frac{\vec{F}_E}{k_B T} \cdot \vec{\nabla} n_o(\vec{r}, t)) \quad (1-1)$$

Yukarıdaki denklemde D_o , cm^2s^{-1} veya m^2s^{-1} cinsinden oksijen iyonu dağılım katsayısını, n_o oksijen iyonu boşlukları konsantrasyonunu, k_B Boltzmann sabitini, T Kelvin cinsinden sıcaklığı ve \vec{F}_E , oksijen boşluklarına (veya oksijen iyonlarına) etkiyen elektrik kuvvetini ifade etmektedir. Yayılım denkleminin çözümünde kullanılan yayılma faktörü, başlangıçtan itibaren problem verilerinde belirlenmelidir. Üzerinde çalışılan yapı, belirli bir amaç doğrultusunda örnekte yaratılan kirlilikler nedeniyle, raporlanan değerlerden farklı bir difüzyon katsayısına sahip olabilir. Buna karşılık, *Savel'Ev* moleküler dinamikleri benzetmek amacıyla Langevin denklemini kullanır. Langevin denklemi şöyle ifade edilir (Savel'Ev 2011; Savel'Ev 2004).

$$\eta \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \vec{F}_i(\vec{r}_i, t) - \sum_i \vec{\nabla}_i U(\vec{r}_i) - \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_i W(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \sqrt{2k_B T \eta} \xi_i^{x,y,z}(t) \quad (1-2)$$

Yukarıdaki denklemde η , yapışma katsayısını, $\vec{r}_i(t)$, i noktasındaki boşluğun konumunu, $\vec{F}_i(\vec{r}_i, t)$ bu boşluğa uygulanan dış kuvvet değerini, $U(\vec{r}_i)$ boşlukların alan potansiyelini, $W(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ boşluklar arasındaki potansiyel etkileşimi, k_B Boltzmann sabitini, T Kelvin biriminde sıcaklığı ve $\xi_i^{x,y,z}(t)$ boşlukların rastgele hareketini benzetmek için onlara uygulanan rasgele kuvvet ifade etmektedir (*Savel'ev vd 2004*). Langevin denkleminin moleküler dinamik modelini benzetmek için, benzetimde sadece boşluklar verilir ve alanın potansiyeli seçilir. Burada sadece oksijen boşlukları arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Görüldüğü üzere, bu iki yolda da, titanyum-oksijen, titanyum-titanyum ve oksijen-oksijen iyonları arasında herhangi bir etkileşim gözlenmemektedir. Yukarıdaki etkileşimlere uyulmaması, sistem bilgilerinin bir kısmının kaybolmasına ve maddenin laboratuvar ortamı davranışından uzaklaşmasına neden olacaktır. Ayrıca ilgili metal oksit, diğer elementlerden dolayı kirlenmişse veya diğer oksitlerle kombinasyon halinde kullanılmışsa, yeni yapı için, dağıtım denkleminin ve langevin denkleminin çözülmesi amacıyla D_O ve η deneysel olarak ölçüldükten sonra benzetim yapılmalıdır.

1.2.2. TiO₂ tabanlı memristör

Titanyum oksit, memristorun temel yapısı olarak titanyum ve oksijen iyonlarından oluşmakta olup, uygun iyonik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bu özellik TiO₂'yi memristorda yaygın olarak kullanılması için onu uygun bir hale getirmiştir. Bu nedenle, araştırmacılar bu maddenin üzerinde teorik ve deneysel uygulamaları sürdürmekte olup farklı şartlar altında simülasyonlarda bu yapının iyonik iletkenliğini incelemektedirler. Bu çalışmada titanium dioksitten oluşan memristorlar, moleküler dinamiğe dayanan metodlarla incelenmiştir.

Bu çalışmada iyonik iletkenliği, moleküler dinamik yönteminde incelenmiştir ve ardından elektrik alanının etkisi altında olan TiO_{2-x} matrisinin davranışı araştırılmıştır.

Bu yöntemde bir TiO_2 numunesi üretilir ve daha sonra numunedeki oksijen iyonu boşluğu, oksijen iyonlarının uzaklaştırılmasıyla oluşturulur. Oksijen iyonunun kaldırılmasından kaynaklanan elektrostatik yükü telafi etmek için numunede titanyum iyonu boşlukları da üretilir ve sonuçta TiO_{2-x} memristörü oluşur. Bu yöntemdeki atomlar arası potansiyeli sadece iyonlar arasında dikkate alınır ve Langevin denklemleri kullanılmamaktadır. Doğru potansiyeli belirledikten sonra, ilk önce iyon iletkenliği incelenmiştir ve daha sonra örnek, 300 K'de elektrik alan döngülerinin altında bırakılarak, memristör davranışı incelenmiştir.

1.2.3. ZnO tabanlı memristör

Bu çalışmada, ZnO tabanlı memristörlerin wurtzit fazındaki davranışları ve yapıdaki bütün iyonlar arasında gerçekleşen etkileşimleri, Dong ve arkadaşları tarafından sunulan potansiyel ile incelenmektedir.

Tüm etkileşimlerin varlığı, sistemteki bütün bilgilerin korunmasını sağlamakta ve sonuçların doğruluğunu göstermekte olup, malzemenin ampirik ve deneysel davranışının birbirine yakın çıkma oranını artırır.

Buna ek olarak, ZnO'un diğer elementlerle kirlenmesi veya diğer oksitlerle birleştirilmesi durumunda, deneysel bir numunenin hazırlanmasına ve benzetim için D_0 ve η 'in ölçülmesine gerek duyulmayacak, bu elementler ve bileşikler arasındaki etkileşimler için gereken potansiyel modelinin benzetim ortamında uygulanıp sonuçların izlenmesi yeterli olacaktır.

Bu bağlamda, öncelikle yapı benzetim ortamında oluşturularak bir sonraki adımda termodinamik dengenin kurulması için çalışılmıştır. Maksimum gerilim değerleri elde edilip ZnO memristörü için kesintisiz gerilim uygulanarak I-V karakteristiği 5 döngüde çizilmiştir.

1.4. Literatür

Geçmişte fiziksel bilimler sadece deney ve teori olarak karakterize ediliyordu. Deneyde sistem ölçümlere maruz bırakılıp sayısal biçiminde ifade edilen sonuçlar elde edilirdi. Teoride ise, matematik denklem takımları ile sistemin bir modeli kurulur, daha sonra model sistemin davranışını tasvir eden denklemlerin çözümünü kolaylaştıracak şekilde geçerli hale getirilirdi. Ancak hem teorinin hemde deneyin olumsuz yanları vardı. Bu nedenle hızlı bilgisayarların gelişimi ile birlikte teori ile deney arasına bilgisayar deneyi olarak adlandırılan yeni bir çalışma alanı girdi (Aydın 2009). Bilgisayar dünyasındaki bu gelişmeler, deneysel olarak ortaya konması çok zor ve açıkça anlaşılamayan birçok teorik araştırmaların bilgisayar ortamında benzetimlerle çalışılmasının yolu açılmış ve bilgisayar benzetimlerine dayalı hesap yöntemleri geliştirilmiştir (Uğurluoğlu 2006; Karagöz 2010).

Bilgisayar benzetim yöntemleri, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneyler ile karşılaştırılması gibi bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır (Heermann 1986). Ayrıca deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda, bilgisayar benzetimlerden faydalanmak çok yararlı çözümler ortaya koymuştur (Karagöz 2010).

Bir sisteme en yakın benzetimi elde edebilmek için sistemin gereksinimlerini karşılayacak en doğru yöntemi oluşturmak gereklidir (Aydın 2009, Uğurluoğlu 2006). Bilim dünyasında atomların davranışlarını modellemek için kuantum mekaniksel hesaplama yöntemlerinden, yarı deneysel yöntemlere kadar birçok benzetim yöntemleri geliştirilmiştir (Karagöz 2010, Kart *et al.* 2005). Moleküler Dinamik (MD), Moleküler Mekanik (MM), Monte Carlo (MC), Örgü Optimizasyonu, Enerji Minimizasyonu (EM) gibi yöntemler bunlara örnek gösterilebilir (Grujicic 1995; Cong *et al.* 2002). Bu metodların ortak özelliği, klasik etkileşmeleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgi sağlamaktır (Catlow 1990). Özellikle Moleküler Dinamik (MD) benzetim yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden biri olup maddenin mekaniksel, termodinamiksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesinde deneysel çalışmalara öncülük yapmaktadır (Heermann 1986, Haile 1992, Özgen 1997). Moleküler Dinamik yöntemi, sistemdeki parçacıkların

zamana bağlı değişimlerini inceleyerek, sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmeyi amaçlar (Haile 1992; Rapaport 2002). Ayrıca bu yöntem, sistemdeki parçacıkların Newton hareket denklemlerinin sayısal integrasyonu yapılarak uygulanır (Karagöz 2010).

Endüstrideki birçok maddenin gelişimi ile bu maddelerin deneysel ortamlarda kullanılabilirliğinin zorluğu da göz önünde bulundurularak atomik düzeyde benzetim gittikçe önem kazanan bir araç haline gelmiştir (Aydın 2009).

Leon Chua (1971), temel devre değişkenlerinden yük ve manyetik akı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır. Chua, yük ve akı arasındaki ilişkiyi kullanarak dördüncü temel devre elemanının varlığını matematiksel olarak tahmin etmiştir. Chua, çalışmasında elektrolitik hücre (E-cells) gibi farklı memristör modelleride önermiştir. Chua, Memristör'ün varlığını açıklarken matematiksel olarak Maxwell formüllerinin yanı sıra farklı devre teorilerini de kullanmıştır.

Chua and Kang (1976), "Memristive Device and Systems" başlıklı çalışmada, memristif Sistemleri ve Memristör teorisini genelleştirmiştir. Memristif sistemler resistör memristance, kapasitör memcapasitance, indüktans memductance olarak ifade edilmiş ve bu yeni aygıtların elektriksel ve karakteristik özellikleri teorik olarak açıklanmıştır.

2000 yılında IBM'in Zürih laboratuvarlarında yapılan çalışmalarda ince oksit filmlerde rezistans anahtarlama ve etkilerinin tekrar üretilebileceği gösterilmiştir. Bu anahtarlama ların histerisiz özellikleri, Chua'nın önerdiği memristöre benzerdir.

Williams *et al.* (2008), HP Bilgi ve Kuantum Sistem laboratuvarlarında Williams ve grubu tarafından Chua'nın matematiksel olarak açıkladığı memristör yapısı fiziksel olarak ilk defa gerçekleştirilmiştir.

Yang *et al.* (2008), çalışmasında metal oksit sistemlerde memristif elektriksel anahtarlamanın genel bir modelinin varlığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Çalışmada

farklı yapılarda platinyum ve TiO₂ kontak yapıları gerçekleştirilmiş ve her farklı kontak yapısının elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Picket *et al.* (2009), “Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices” başlıklı çalışmada, TiO₂ kullanılmıştır. Memristör’de anahtarlama mekanizmaları; Simmons tunnel barrier model” kullanılarak açıklanmıştır. Memristör anahtarlama sırasında durum değişkeni olarak tünel bant genişliği (tunnel band gap) W (durum değişkeni) seçilmiş ve uygulanan akım ya da gerilimin polaritesi değiştirilerek W genişliği kontrol edilmiştir. Tünel bant aralığı W ’nin değişmesiyle aygıtın rezistansının değişimi gösterilmiştir

Eshraghian vd 2009, the fourth element: characteristics, modeling and electromagnetic theory of the memristor” başlıklı çalışmasında memristörün diferansiyel denklemleri kullanılarak memristör modelleme çalışmaları yapılmıştır. Memristör modellemede kullanılan yöntemler ve Chua’nın memristörü matematiksel olarak tanımlamada kullandığı Maxwell denklemleri (Maxwell’s Equations) kullanılarak Memristör teorisi incelemiştir.

Strachan *et al.* (2010), “direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device” başlıklı çalışmada, TiO₂’in kristal yapısında, elektroforming sürecinde Joule ısınmadan dolayı farklı fazlara geçişler gerçekleşmiştir. TiO₂’in farklı fazlarında gözlemler yapılmış ve Ti₄O₇ eklenerek aygıtın elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Strachan *et al.* (2011), Memristör’de iletkenliği sağlayan ve elektroforming sırasında TiO₂ içerisinde ortaya çıkan iletim kanalının yapısını “the switching location of a bipolar memristor: chemical, thermal and structural mapping” başlıklı çalışmada çeşitli mikroskopik yöntemler kullanarak incelenmiştir. Çalışmada elektroforming sırasında ortaya çıkan joule ısınma nedeniyle iletim kanalının oluşumu ve ısınmadan dolayı kristal içerisinde gerçekleşen faz değişimleri gözlenmiştir.

Xiao-Bo *et al.* (2013), “the design and simulation of a titanium oxide memristor-based programmable analog filter in a simulation program with integrated circuit emphasis” başlıklı çalışmada memristörün kalıcı hafıza (non-volatile memory) özelliği kullanılarak programlanabilir bir analog filtre tasarlanmıştır.

Biolek *et al.* (2014), Memristör farklı modelleme yöntemleri kullanılarak modellenmiştir. “Modeling of TiO₂ memristor: from analytic to numerical analysis” başlıklı çalışmada, modellemede yapılan hataların analizi ve hataların sebepleri araştırılmıştır. Özellikle modellemede kullanılan pencere fonksiyonlarında seçilen durum değişkenleri için hata analizleri yapılmıştır.

Hai-Jun vd 2014, Memristör modellemede kullanılan doğrusal ve doğrusal olmayan modellerinin farklı yönlerinin ele alındığı “memristance controlling approach based on modification of linear curve” başlıklı çalışmada Memristör’ün doğrusal olmayan (nonlinear) modelinde memristans ile memristörden geçen yük arasındaki ilişkiyi, memristans ve yük (M-q) eğrisinin orta noktasını doğrusallaştırarak (linearization) açıklanmıştır.

Dinamik moleküler yöntemini kullanarak memristörlerin modellemesi ilk olarak bu tezde yapılmıştır.

Memristorlarda, elektrik alanın etkisi altında oksijen iyonlarının hareketi, memristorun ana özelliğini ortaya çıkarır. Son zamanlarda, memristorlar üzerine teorik (Radwan vd 2010, Savel’Ev vd 2011, He vd 2010) ve deneysel (Plimpton 1995; Matsui 1991; Savel’Ev *et al.* 2011) yöntemlerle kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. TiO₂ yapısına sahip memristorlar üzerine yapılan teorik çalışmaların ve benzetim çalışmalarının örnekleri referanslarda bulunabilir (Radwan *et al.* 2010; Savel’Ev *et al.* 2011, He *et al.* 2010). ZnO yapısına sahip bir memristorun proto tipi Matsui (1995) deneysel olarak incelenmiştir. Memristorları teorik olarak ve benzetimlerle inceleyen araştırmalar arasında (Radwan *et al.* 2010; Savel’Ev *et al.* 2011, He *et al.* 2010) çalışmaları bulunmaktadır ve bunlarda yaklaşım olarak Langevin ve difüzyon denkleminin çözümü kullanılmıştır.

Paralel programlama ile alakalı ilk fikirler John Cocke ve Daniel Slotnick tarafından

1958 yılında bir IBM araştırmasında ortaya atılmıştır. Daniel Slotnick bu fikirle SOLOMON adında bir bilgisayar tasarlamış, fakat hayata geçirilememiştir (Schneck, 1987). Bu fikirler ve tasarımlar 1960 ve 1970'li yıllarda üretilen süper bilgisayarların temelini oluşturmuştur.

1960 yılında ise Novosibirsk Matematik Enstitüsün'den E. V. Yevreinov paralel mimarilerin bağlantılı bir şekilde programlanmasını geliştirmiştir.

1964 yılında Livermore National Laboratuvarında kullanılmak üzere paralel makineler Daniel Slotnick tarafından geliştirilmiştir (Slotnick 1982).

1967 yılında AFIPS Konferansında paralel işlemlerle ilgili bir makale Gene Amdahl ve Daniel Slotnick tarafından yayınlanmıştır. Bu makale ile ilgili tartışmalar "Amdahl Kanunu" olarak adlandırılmıştır.

1983 yılında Goodyear Aerospace firması Goddard Uzay Uçuş Merkezi için MPP'yi (Massively Parallel Processor) geliştirilmiştir (Batcher 1980).

1980'li yılların sonlarına doğru ise MPP'lerin yerlerini clusterlar almıştır.

1985 yılında Linda paralel programlama protokolünün temelleri David Gelernter tarafından atılmıştır (Gelernter 1985).

1986 yılında PVM (Parallel Virtual Machine) dağıtık bilgisayarlar için geliştirilmiştir (Erdem 2010).

1990 yılında Massachusetts Institute of Technology üniversitesinde paralel programlamaya yönelik Cilk dili geliştirilmiştir (Anonim 1990).

1993 yılında IBM ilk SP1 Powerparallel platformunu piyasaya sürmüştür. Platformun SP2 modeli 1995, SP3 1999 yıllarında piyasaya sürülmüştür (Franke 1995).

Günümüzde ise çok çekirdekli işlemcilerin geliştirilmesi ile birlikte paralel programlamanın kullanıldığı alanlar artmıştır. Seri programlama işlemci hızına bağlı iken paralel programlama hem işlemci hem de işlemci çekirdek sayısına bağlıdır. İşlemci hızını arttırmak işlemciye çekirdek eklemekten daha maliyetli olduğundan paralel programlamanın daha avantajlı hale geldiği görülmüştür. Bunlar bu artışın sebebi olarak gösterilebilir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Metal Oksit Yapılar

Metal oksitler kimya, fizik ve malzeme biliminin pek çok alanında önemli rol oynamaktadır. Metal elementler oksit bileşenlerin çok farklı çeşitlerini oluşturabilir. Bunlar; metalik, yarıiletken veya yalıtkan karakter sergileyebilen elektronik yapıya sahiptirler (Fernandez vd 2007). Metal oksit yapıların boyut, şekil ve bağlanma yapıları çok çeşitlilik gösterir. Metal oksitlerin, yapılarında ve bağlanmalarındaki çeşitlilik, fiziksel, manyetik ve optik özelliklerinin farklılığı bu malzemeleri oldukça ilginç kılmaktadır. Metal oksit yapılar, düşük elektrik direncine, metalik iletkenliğe yakın iletkenliğe ve 400 nm ile 700 nm arasında görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip özellikler sergilemektedir (Çetinkaya vd 2011). Üzerinde en yaygın araştırma yapılan metal oksitler; SnO₂, ZnO, Ga₂O₃, In₂O₃, CdO, PbO₂, CuO, MgO, WO₃, GeO₂ ve TiO₂'dir (Çakmak 2011). Teknolojik uygulamalarda metal oksitler, mikro elektronik devreler, sensörler, piezoelektrik aygıtlar, yakıt hücreleri ve katalizör olarak fabrikasyonlarda kullanılır (Fernandez *et al.* 2007). Metal oksit yapılar biyoloji ve tıp alanında ilaç dağıtımı, kanser tedavisi, biyolojik etiketleme ve floresan görüntüleme gibi alanlarda kullanılmaktadır (Singh *et al.* 2014).

Bu tezde TiO₂ ve ZnO metal oksitlerin üzerinde çalışmalarımız yapılmıştır. Bir sonraki bölümde kısaca bu oksitler ve fazları açıklanmıştır.

2.1.1. Titanyum dioksit

2.1.1.a. TiO₂'nin fazları ve kristal yapıları

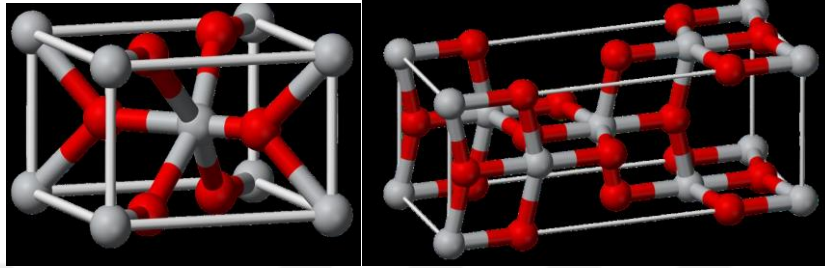
Titanyum dioksit veya titanya (TiO₂), bilim ve teknoloji alanında yaygın olarak kullanılan geçiş metal-oksit yarıiletken ailesine ait olarak ortaya çıkmaktadır. Literatürde titanyum dioksitin farklı yapılara sahip onbir farklı polimorfтан oluştuğu rapor edilmiştir (Swamy

2001). Anataz, rutil ve brokit doğa da bol miktarda bulunan üç polimorf halidir (Banfield *et al.* 1992, Gribb *et al.* 1997; Penn *et al.* 1998). TiO_2 (B) çok düşük basınçlarda doğal yollarla oluşan dördüncü polimorf olarak literatüre eklenmiştir (Banfield *et al.* 1991). TiO_2 'nin bütün polimorflarında, titanyum oktahedral (düzgün sekizyüzlü) koordinasyon içindedir ve koordinasyon sayısı altıya eşittir. Başka bir ifadeyle her Ti^{+4} iyonu düzgün sekizyüzlü oluşturan altı O^{-2} iyonu tarafından çevrelenmiştir. Yapıları birbirinden ayıran ise oktahedral yapıların biçimleridir. Rutil fazda her bir oktahedral köşelerini sekiz komşu ile kenarlarını da iki komşu ile paylaşarak doğrusal bir zincir oluşturur. Anataz fazında ise her oktahedral köşelerini dört komşu ve kenarlarını da dört komşu ile paylaşarak zigzag şeklinde bir zincir yapı oluşturur. Bununla birlikte paylaşılan kenarlar rutil de iki, brokitte üç ve anatazda dört olmak üzere artmaktadır. Bu polimorfların paylaşılan kenarlarının sayısı ile hacimsel fazdaki kararlılığı arasındaki ters bir orantı (Evans 1966) ileri sürülmüştür. Bu durumda hacimsel fazları arasındaki kararlılık sırası rutil, brokit, anataz şeklinde olmaktadır. Rutil ve anataz fazları tetragonal yapıda, brokit ortorombik (Banfield *et al.* 1991), yapıdadır. Bu fazların ait oldukları uzay grupları ise rutil $P4_2/mnm$, anataz $I4_1/amd$, ve brokit $Pbca$ şeklindedir. Bu üç faza ait örgü parametreleri a, b, c ve birim hücredeki molekül sayıları (Z) çizelge 2.1'de listelenmiştir (Bokhimi *et al.* 2001).

Çizelge 2.1. Titanyum dioksit fazlarına ait bazı özellikler (Fujishima *et al.* 1999; Karvinen *et al.* 2003; Akkaya ve Tepehan 2011)

	Anataz	Rutil	Brokit
Kristal yapısı	Tetragonal	Tetragonal	Ortotombik
Örgü sabitleri (Å)	a=3,784	a=4,5636	a=9,166
	b=3,784	b=4,5636	b=5,436
	c=9,515	c=2,9587	c=5,145
Özgül ağırlık	4-4,5	4,2-4,4	4,14
İletkenlik (mohs)	5-6	6-6,5	5,5-6
Yoğunluk (g/cm^3)	3,79	4,13	3,99
Yasak enerji aralığı (ev)	3,2	3,0	3,4-3,55
	Direk bant aralığı	Direk bant aralığı	Direk bant aralığı
Kırılma indisi	2-2,4	2,7	2-2,4

Normal şartlar altında, hacimsel formunda rutil fazı en kararlı yapıya sahipken anataz, brokit ve TiO_2 (B) fazları ısıtıldıklarında rutil faza dönüşüp yarı kararlı olarak kabul edilirler. Şekil 2.1’de rutil ve anataz kristal yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Rutil ve Anataz kristal yapısının birim hücresinin gösterimi (gri renkli küreler titanyum ve kırmızı renkli küreler oksijen atomlarını göstermektedir)

2.1.1.b. TiO_2 'nin fiziksel özellikleri

IV-VI grubu ikili bileşik yarı iletkenlerden birisi olan TiO_2 , periyodik tablonun IV. sütununda yer alan titanyum atomu ile VI. sütunda yer alan oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşur. Anataz, rutil ve brokit olmak üzere pek çok kristal ve amorf yapıda olabilen TiO_2 'nin molekül ağırlığı 79.866 g/mol ve yoğunluğu 4.23 g/cm³ tür. Erime noktası 1843 C, kaynama noktası 2972 C dir. Suyun içinde çözünmez durumdadır. Başlıca fazları olan anataz, brokit ve rutil için kırılma indisleri sırasıyla 2.488, 2.583 ve 2.609 dur. Oluşum entalpisi -945kJ/mol ve molar entropisi 50 j/molK dir.

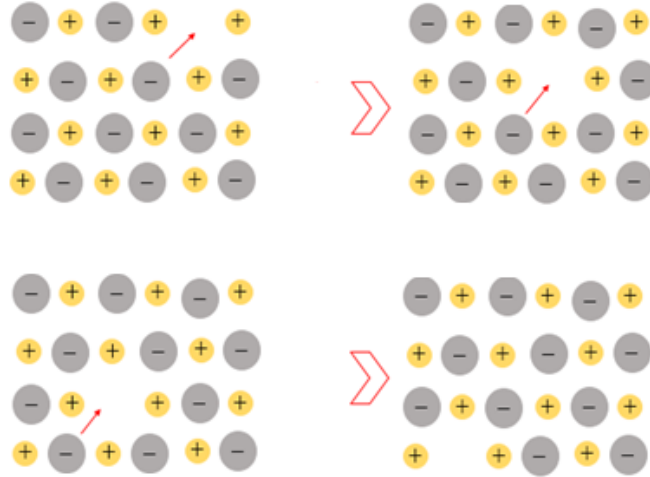
2.1.1.c. TiO_2 'nin elektriksel iletkenliği

TiO_2 'in elektriksel iletkenliğini etkileyen faktörler; kristal yapısının yoğunluğu, katkılanan materyalin kimyasal doğası ve ince filmin morfolojik yapısıdır. TiO_2 'in elektriksel iletkenliği, tane yüzeylerinde bulunan doymamış Ti atomları tarafında kristal örgü içerisine verilen serbest elektronlar hareketiyle sağlanır. TiO_2 'e Seryum katkılama ile TiO_2 daha yalıtkan (TiO_2 : Ce) ve Niobyum katkılama ile n-tipi elektriksel iletkenlik (TiO_2 : Nb) ya da demir katkılama ile p-tipi elektriksel iletkenlik (TiO_2 : Fe) yapılarak daha iletken yapılabilir (Bally 1999). TiO_2 'e katkılanan malzemeler kristal yapı içerisinde

nokta, kenar ve çizgisel gibi elektriksel iletkenliği etkileyen kusurlara sebep olur. TiO_2 'in yapısında bulunan oksijen atomlarının azlığı, malzeme içerisinde serbest halde elektron sağladığından dolayı TiO_2 'in elektriksel iletkenliğini artırır. TiO_2 'in en dikkat çeken nokta kusurları oksijen boşlukları ve arayer titanyum atomlarıdır (Bally 1999). Ortaya çıkan bu nokta kusurları TiO_2 'in elektriksel iletkenliğine iki şekilde katkı sağlayabilir nokta kusurları, mobil yük taşıyıcıları (iyonlaşma) ya da bir elektrik alana yanıt vererek hareket edebilir ve böylece TiO_2 içerisinde iyonik bir akım oluşturulur.

2.1.1.d. TiO_2 'in elektriksel iletkenliğine oksijen boşluklarının etkisi

TiO_2 içinde oksijen boşlukları (TiO_{2-x}) elektron donörleri gibi hareket eder ve TiO_2 'e oksijen boşluklarının katkılanması TiO_2 'in n-tipi katkılı yarıiletken özellik göstermesine sebep olur. TiO_2 'den bir oksijen atomu örgü noktalarını terk ettiğinde materyal içerisinde serbest halde hareket edebilen iki elektron bırakılır. Bu elektronlar TiO_2 'in elektriksel özelliğini etkili bir şekilde değiştirir.



Şekil 2.2. Boşlukların hareketi

Kristal yapı içerisinde alınan oksijen atomunun bıraktığı boşluk Ti atomları tarafından kuşatılır. TiO_2 'den bir oksijen atomunun örgü noktalarını terk etmesi ile oksijen boşlukları kristal yapı içerisinde örgü kusurları ortaya çıkararak yasak enerji aralığında enerji

seviyesine sebep olur. Bu örgü kusurları, yerini terkeden oksijen atomuna en yakın Ti atomları civarında oluşur. Oksijen atomunun sürüklenmesi ile oluşan elektronlar, Ti atomunun 3D yörüngelerine yerleşir (Park 2011). TiO_2 'in düşük direnç durumuna geçtiği durumda, yük iletim yolu oksijen boşluklarının katkılanmasıyla oluşur ve elektriksel iletkenliğin azalması ve artması bu iletim yolunun değişimiyle gerçekleşir. İletim yolunun genişliği, kristal örgü içerisindeki doğrultuya bağlı olarak farklılıklar gösterir. Şekil 2.2'de bir boşluğun hareketi görünüyor.

2.1.2. Çinko oksit

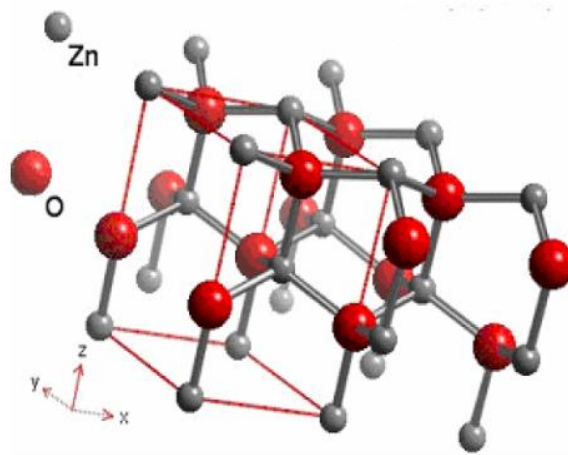
2.1.2.a. Çinko oksitin kristal yapısı

Saf ZnO, oda sıcaklığında beyaz renktedir. Ancak, $300^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtıldığında rengi beyazdan sarıya döner. Farklı sıcaklıklarda ısıtılan ZnO bileşiği sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı gibi farklı renklere dönüşebildiği için bu bileşiğe "termokromik" de denir. Çinko oksit soğutulmaya bırakıldığında tekrar kendi rengi olan beyaz toza döner. Kristal yapıdaki %0.02 ve 0.03 oranındaki boşluklardan dolayı bu renk farklılıkları oluşmaktadır. Tek veya üç değerlikli bir atom, çinko oksit bileşiği içine girdiğinde bileşik yarıiletken özelliğini devam ettirir. Çinko oksit suda ve alkolde neredeyse çözülmez ancak hidroklorik asit gibi çoğu asitlerde çözünmektedir. ZnO bileşiğinin ne kadar kararlı bir yapıda olduğunu sadece, $1975^{\circ}C$ 'de çinko buharı ve oksijene çözünerek görülebilir. ZnO'in bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak $1975 \pm 25^{\circ}C$ 'dir. ZnO bileşiğinin yoğunluğu (ρ) 5.65-5.68 g/cm³, erime sıcaklığı $1975^{\circ}C$, ısı iletkenliği 25.2 W/mK ve oda sıcaklığında yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 3,5 eV olan bir bileşiktir. ZnO'in kısmı buharlaşması $1300^{\circ}C$ 'nin üzerinde meydana gelir. $1458^{\circ}C$ 'nin üzerinde buhar basıncı artar ve $1500^{\circ}C$ 'de buhar basıncı 12 mmHg ve $1700^{\circ}C$ 'de 760 mmHg'ya ulaşır. ZnO yüksek elektriksel iletkenliğe, görünür bölgede yaklaşık olarak %80-%90 optik geçirgenliğe ve $10^{-2} - 10^{-3} \Omega m$ değerleri arasında bir elektriksel özdirence sahiptir.

Örgüdeki O boşluklarından ve araya girmiş Zn atomlarından kaynaklanan stokiometrik sapma sonucu ZnO yarıiletken malzemeler n-tipi elektriksel iletkenlik göstermektedir (Bilgin 2003).

2.1.2.b. Çinko oksit kristalının fazları

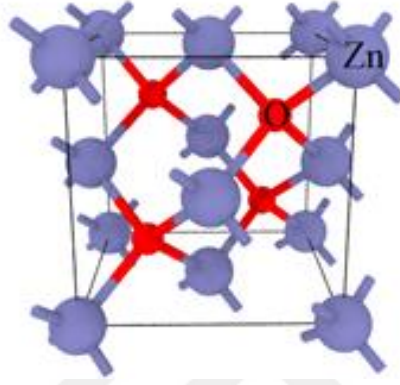
IIB grubu elementlerinden çinko (Zn) atomu ile VIA grubu elementlerinden oksijen (O) atomunun kimyasal tepkimesi sonucu oluşan ZnO yarıiletken bileşiği kübik çinko sülfür (cubic zinc blende), hegzagonal wurtzite ve nadiren kübik kaya tuzu yapısı olmak üzere üç farklı kristal formunda ortaya çıkmaktadır. Yarıiletken ZnO kristalleri her bir Zn atomunun etrafını dört adet O atomunun sarması ile oluşan tetrahedral bir yapıya sahiptir. Bu tetrahedral yapıyı oluşturan bağlar tipik sp^3 kovalent bağlarıdır. Normal şartlar altında termodinamik olarak ortam koşullarında en kararlı yapı hegzagonal yapı olduğundan, yaygın olarak en çok kullanılan yapıdır. ZnO'nun kübik örgü yapısına sahip alt taban üzerine büyütülmesi ile zinc-blende fazı kararlı hale getirilebilir. Kaya tuzu faz yapısı ise 10 GPa civarındaki yüksek basınç altında gözlemlenebilmektedir. Şekil 2.3'te ZnO'nun kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3. ZnO kristal yapısı (Bulun 2010)

1. Zinc-blende Yapısı (Sfalerit Yapısı)

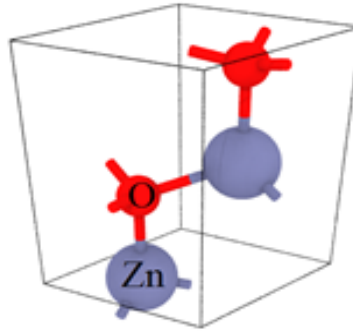
Sfalerit veya Zn-blend (ZnS) yapısı genişlemiş bir yüzey merkezli kübik yapı anyon örgüsüne dayanır (Şekil 2.5). Katyonlar tetrahedral boşluklardan bir türü işgal ettiğinden koordinasyon sayısı (CN) 4:4'tür.



Şekil 2.4. Çinko sülfür yapısı

2. Wurtzite yapı

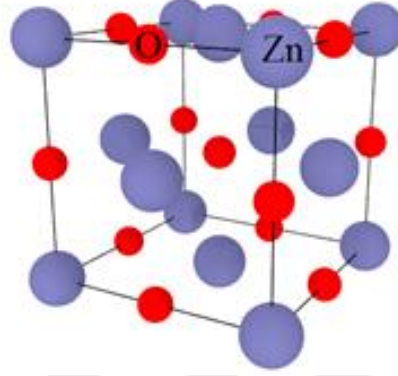
Hegzagonal yapı uzay grubu $P63mc$ 'dir. Hegzagonal wurtzite kristal yapıya sahip ZnO yarıiletken bileşiği için örgü sabitleri $a=b=3.249 \text{ \AA}$ ve $c=5.205 \text{ \AA}$ 'dur. ZnO 'teki bağlanma çoğunlukla iyoniktir ve bu da ZnO 'in neden iyi piezoelektrik özelliğini gösterdiğini açıklamaya yetmektedir. Şekil 2.5'de wurtzite yapı görülmektedir.



Şekil 2.5. Wurtzite yapısı

3. Rocksalt yapı

Rocksalt fazı NaCl yapısındadır ve Şekil 2.6'da göstermektedir.



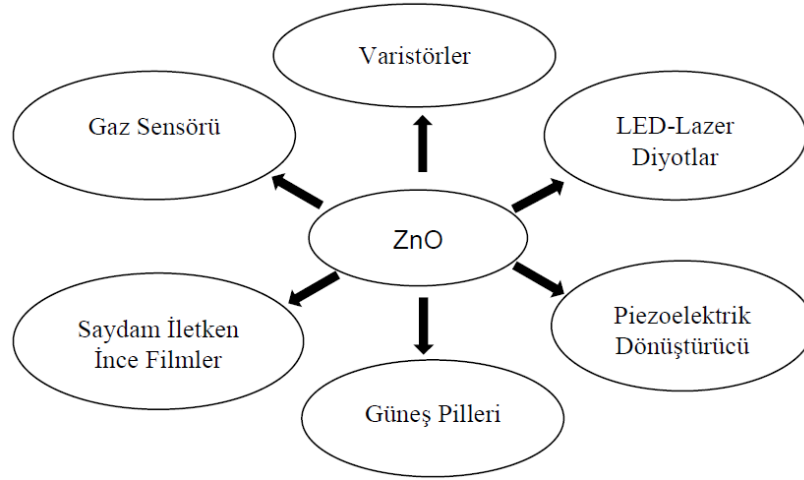
Şekil 2.6. Rocksalt yapısı

2.1.2.c. Çinko oksitin uygulama alanları

ZnO endüstriyel açıdan en çok kauçuk ve yapıştırıcı sanayinde tercih edilmektedir. ZnO plastik boya, fayans, sır ve porselen emaye sanayinde de kullanılmaktadır. Ayrıca varistör üretiminde kullanılan en yaygın malzemedir (Carter 2007).

1900'lerin başında, ZnO sağlık alanında kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle günümüzde de kullanılan yüz ve vücut pudraları, güneş kremleri, antibiyotik losyonlar ve kremler kozmetik ve ilaç endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. 1930'lu yılların ortalarında ZnO'nin fotoluminesans ve elektroluminesans özellikleri hakkında çalışılmış olmasına rağmen, ZnO'nin modern olarak yeniden keşfi 1950'li yıllarda başlamıştır. O yıllarda ZnO'nin yarıiletken, piezoelektrik, luminesans, morötesi (UV) absorpsiyon, katalizör, ferrit, fotoiletkenlik ve fotokimyasal özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. 1960'lı yıllarda ZnO'nin çok yüksek piezoelektrik sabite sahip olmasının keşfiyle günümüzde kullanımı devam eden ZnO esaslı piezoelektrik transdüserler (dönüştürücü) geliştirilmiştir (Litton 2011).

Günümüzde elektronik devreleri ve cihazları aşırı voltajdan korumak için yaygın olarak kullanılan ZnO esaslı varistörler için ilk patent 1972 yılında alınmıştır. Düşük maliyetli ve yüksek güvenilirliğe sahiptir. Çeşitli metal oksitlerin ZnO'ye ilave edilmesiyle üretilen varistörlerde her ilave kırılma voltajı, düzensizlik katsayısı gibi birkaç parametreyi değiştirmektedir (Toplan 1998). Elektriksel karakteristiklerinin doğrudan malzemenin mikroyapısına bağlı olması, varistörlerin farklı metal oksit katkıları ile gelişmeye açık olduğunu göstermektedir. Bu konu üzerine özellikle 1990'lı yıllarda önemli çalışmalar yapılmıştır (Levinson 1986; Gupta 1990). Lineer olmayan akım-voltaj karakteristiğine sahip ZnO varistörler için günümüzde de araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 2.7. ZnO'in kullanım alanları

2.2. Memristörün modellemesi

2.2.1. Hafızalı direnç

Memristor son yıllarda artan bir popülerlikle bilim insanlarının dikkatini çekmektedir. Peki, nedir bu Memristor? Memristor kelime anlamı olarak İngilizce Memory Resistor kelimelerinin kısaltılmasıyla oluşmuş *Hafızalı Direnç* anlamına gelmektedir. Memristor ilk olarak 1971 yılında California Üniversitesinden Profesör Leon Chua tarafından

önerilmiştir ve önerinin matematiksel olarak ispatı ve elektronik eşdeğeri de gerçekleştirilmiştir.

Aslında Chua bu teoriyi ortaya atarken elektronikte kullanılan temel devre elemanları arasındaki simetrik ilişkiden yararlanmışır. Bilindiği gibi elektronikte üç temel pasif devre elemanı mevcuttur. Bunlar direnç (R), indüktans (L) ve kapasitans (C) tır.

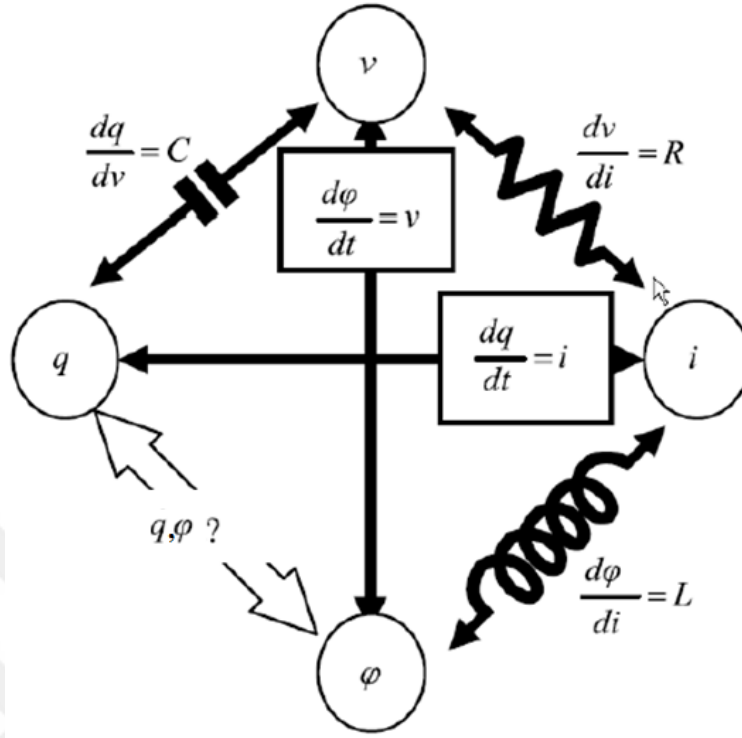
Çizgele 2.2. Direnç, indüktans ve kapasitansa ait denklem ifadeleri

DİRENÇ	$R = \frac{V}{I}$
İNDÜKTANS	$V = L \frac{dI}{dt}$
KAPASİTANS	$I = C \frac{dV}{dt}$

Elektrik-Manyetizma'da temel büyüklükler;

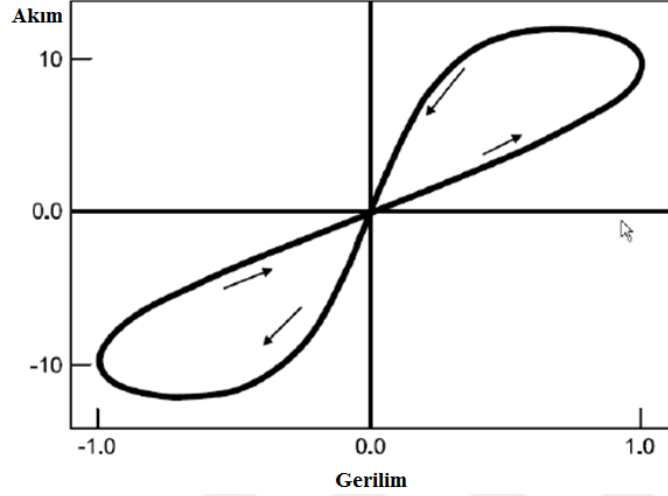
- * Yük (q)
- * Akım (i)
- * Voltaj (V)
- * Manyetik akı (Φ)

Şeklinde ifade edilmektedir ve bu dört büyüklük arasında da olası altı ilişki mevcuttur. Bu ilişkiler Şekil 2.8'de verilmiştir. q-v arasındaki ilişki sığayı, v-i arasındaki ilişki direnci ve Φ -i arasındaki ilişki indüktansı tanımlarken, Φ -q arasındaki ilişkiyi sağlayan bir devre elemanı literatürde tanımlı değildir.



Şekil 2.8. Direnç, indüktans ve kapasitans arasındaki olası ilişkiler (Kumar 2010)

Bu simetrik ilişkinin tamamlanması 1971 yılında teorik olarak Chua tarafından önerilmişti ve aktif devre elemanlarıyla gerçekleştirdiği memristörün tek aygıt olarak da var olacağı öngörüsünde bulunmuştur. 2008 yılına kadar bu teorik öngörünün deneysel olarak ispatı yapılamamıştır. 2008 yılına gelindiğinde HP Laboratuvarlarından Williams ve ekibi Nature dergisinde yayınladıkları bir makale ile kayıp Memristörü bulduklarını duyurdular (Strukov *et al.* 2008). Memristöre ait akım-gerilim grafiği Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Memristörün tipik akım-gerilim karakteristiği (Kumar 2010)

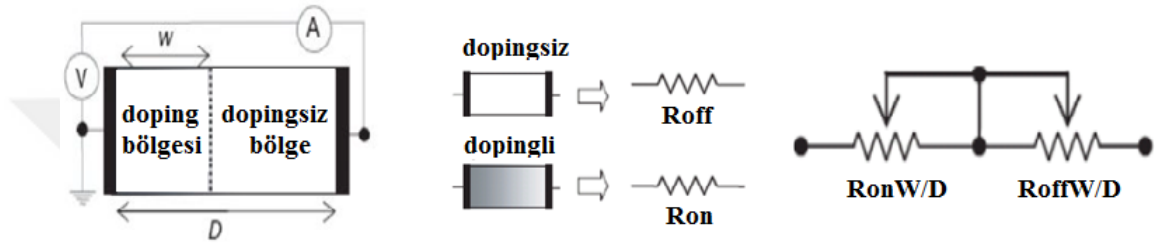
Aslında tabiatta bazı malzemeler memristiv özellik sergileyebilirler ancak makro dünyada bu özellik çok zayıf olduğundan ve gözleendiği durumlarda da açıklanamadığından anormal davranış olarak nitelenmiş ve göz ardı edilmiştir. Memristiv özellik aslında nano boyutta gözlenebilen bir davranıştır.

2.2.2. Memristörün yapısı

Williams ve grubu 2008’de belirlenmiş sınırlar içinde ideal bir memristör gibi davranan iki uçlu elektriksel bir cihazın fiziksel modelini sundular (Strukov *et al.* 2008). Bu model literatürde yaklaşık 50 yıldır; iki uçlu nanometre ölçekli, özellikle ince film aygıtlarda; anahtarlama, histeretik iletkenlik, çok durumlu iletkenlik ve negatif diferansiyel direnç olarak ortaya çıkan akım-gerilim anomalileri için basitleştirilmiş bir açıklama sağladı (Strukov *et al.* 2008).

İnce film aygıtlardaki elektriksel anahtarlama yakın zamanlarda yeniden daha fazla dikkat çekmeye başladı, çünkü böyle bir teknoloji mantık ve hafıza devrelerinde CMOS teknolojisinin mevcut limitlerinin ötesinde bir ölçeklemeye imkân tanıyabilir. Williams ve grubu elektriksel anahtarlama için bir model önerdiler. Bu modele göre çalışmalarında kullandıklarında Pt/TiO₂/Pt yapısında iki Pt ince film arasına katkılanmış

TiO₂ ve katkılanmamış TiO_{2-x} bölgeleri oluşturulmuştur. Katkılı ve katkısız bölgelerin toplam kalınlığı birkaç nm mertebesinde. Aygıt dışarıdan $V(t)$ geriliminin uygulanması ve oksijen iyonlarının sürüklenmesiyle iki bölgenin sınırları kayar, Şekil 2.9. (Strukov *et al.* 2008) ve yapının eşdeğer direncinin değişmesi ile anahtarlama oluşur. Şekil 2.10'de HP araştırmacılarının gözlemlerini esas alan Memristör için model daha sonraları *Linear Model* olarak adlandırılmıştır.



Şekil 2.10. Memristör için değişken direnç çifti modeli (Strukov *et al.* 2008)

Bu modelde hareketli yükü temsil eden oksijen iyonlarının ortalama mobilitesi μ_V olan üniform bir alanda, doğrusal iyonik sürüklenme ve omik elektronik iletkenlik için

$$v(t) = \left(R_{on} \frac{w(t)}{D} + R_{off} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial w(t)}{\partial t} = \mu_V \frac{R_{on}}{D} i(t) \quad (2.2)$$

denklemleri verilmiştir. 2.2 eşitliğinden

$$W(t) = \mu_V \frac{R_{on}}{D} q(t) \quad (2.3)$$

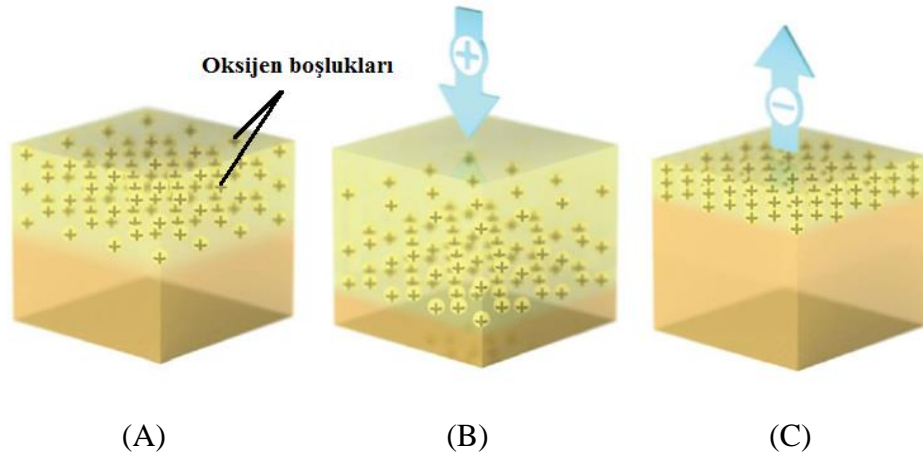
olarak bulunur. Denklem (2.3)'ü denklem (2.1)'de yerine koyarsak

$$M(q) = R_{off} \left(1 - \frac{\mu_V R_{on}}{D^2} q(t) \right) \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir (Strukov *et al.* 2008).

D katsayısı katkılı ve katkısız bölgelerin toplam kalınlığına karşılık gelmektedir. Mikron boyuttan nm boyutuna inildiği zaman $M(q)$ sabitinin $\frac{1}{D^2}$ ye bağlılığından dolayı $M(q)$ 1.000.000 kez artmaktadır. Bu da aslında bize makro boyutta gözden kaçan bir detayın günümüzde nanoteknolojideki çalışmalar ile bilim insanlarının dikkatini çekmiştir. Böylece herhangi bir aygıt, nanometre ölçekli kritik boyutlara doğru küçüldükçe elektronik karakteristiğini anlamak için memristans oldukça önemli hale gelmeye başlamaktadır (Strukov *et al.* 2008).

TiO_{2-x} deki oksijen boşlukları üst katman boyunca yayılmış durumdadır (Şekil 2.11 (a)). Uygulanan bir pozitif voltaj, TiO_{2-x} katmanındaki (+) yüklü oksijen boşlukları alt katmandaki yalıtkan TiO_2 tabakasının içine doğru sürükler. Bu, iki bölge arasındaki sınırı alt kontağa doğru kaydırarak TiO_{2-x} tabakasının, dolayısıyla bütün anahtarın iletkenlik yüzdesini artırır (Şekil 2.11 (b)). Uygulanan pozitif voltaj ne kadar artarsa (doğal olarak geçen toplam yük miktarı artar), aygıtın iletkenliği de o oranda değişir. Yapıya uygulanan negatif voltaj pozitif yüklü oksijen boşluklarını TiO_2 katmanının içinden çeker. Böylece yalıtkan ve dirençli TiO_2 katmanı tüm anahtarı yalıtkan yapacak şekilde büyür (Şekil 2.11 (c)). Uygulanan negatif voltaj ne kadar artarsa (geçen akım toplamda artar ise), eklem iletkenliği de o oranda azalır (Strukov *et al.* 2008).



Şekil 2.11. Memristörün çalışması (Strukov *et al.* 2008)

Bu anahtarı memristiv yapan şey; uygulama gerilimi kesildiğinde oksijen boşluklarının hareketsiz kalması ve dağılımının sabitlenmesidir. Bunun anlamı iki TiO₂ katmanının arasındaki sınırın donmuş olmasıdır. İşte bu memristörün son durumunu hatırlamasıdır (Williams 2008).

2.2.3. Memristör'de anahtarlama mekanizması

Katyon ve anyon olarak adlandırılan iyon göçü, termomekanik reaksiyon, metal yalıtkan geçişi ve şarj tuzaklama-tuzaktan bırakma anahtarlama mekanizması için bilinen yöntemlerdir.

Katyon göçü elektrot olarak kullanılan aktif metal atomlarının elektrokimyasal çözülme ve daha sonra aktif yeniden konumlandırılması yoluyla oluşturulur.

Anyonların göçü metal oksitler içindeki oksijen boşluklarının (V_o) göçü ile tarif edilir. Anahtarlama döngüsü sırasında, özellikle harici elektrik alanı tarafından tahrik edilen bu pozitif yüklü boşluğun göçü, depolama ortamındaki katyonların değerlik değişmesine neden olabilir.

Newton'un yasalarına göre, bir parçacık üzerine uygulanan sabit bir kuvvet, onu hızlandıracak ve rakip bir güç tarafından kısıtlanmadığı sürece daha hızlı ve daha hızlı hareket etmesine neden olacaktır. Elektrolitik iletkenlik durumunda, karşıt kuvvet, iyon ortamdaki geçerken sürtünmeli bir çekmedir. Bu kuvvetin büyüklüğü, iyonun yarıçapına ve birincil hidrasyon kabuğuna ve çözeltinin viskozitesine bağlıdır. Sonunda bu iki kuvvet dengeye gelir ve iyonda yansıtılan sabit bir ortalama hız alır.

Termomekanik reaksiyonda iletim yolunun oluşumu depolama ortamının termal ayrışmasıyla gerçekleşir ve sıfırlama işlemi, mevcut iletim yolunun termal eritilmesiyle sağlanır. İletim yolunun oluşumu genellikle Pt / NiO / Pt ve Pt / ZnO / Pt yapılarında metalik iletkenlik davranışı gösterir. TiO₂ gibi n-tipi bir yarı-iletken metal oksitte, elektronlar katodik arayüze yerel olarak enjekte edilir. Joule ısıtma etkisi, anodik arayüzde yerel V_o

oluşumunu ve bunların katoda doğru sürüklenmelerini ve yayılmalarını önemli ölçüde destekleyebilir. Elektrostatik kuvvet nedeniyle V_0 burada birikir, katodik arayüzde Ti_nO_{2n-1} filamentlerinin tercihli çekirdeklenmesini sağlar. Filaman katottan anot içerisine büyüyecek, sırasıyla katodik ve anodik arayüzlerde daha geniş ve daha dar çaplı konik bir şekil göstermektedir.

Metal yalıtkan geçiş (MIT) davranışına sahip malzemeler, geçişten sonra belirgin iletkenlik değişikliği olan doğal direnç anahtarlama malzemesidir. Eşik değişimi, negatif diferansiyel direnç (NDR) fenomeninin sıkça görüldüğü VO_x , NbO_2 ve Ti_2O_3 gibi MIT materyallerinde daha yaygın olarak gözlenmiştir. Joule ısıtmasından lokalize bir yüksek sıcaklık, bir MIT malzemesinin ısıtılmış bölgesini hala tartışma altındaki mekanizmalar aracılığıyla yalıtkanlıktan metalik hale dönüştürür, akımı düşürmek yerel sıcaklığı MIT sıcaklığının altına düşürür ve yalıtım durumunu iyileştirir.

Yük taşıyıcısı, yalıtkan tabakası içindeki boşluklar veya bir iç elektrik alanı oluşturacak ve sonunda direnç anahtarlama davranışına yol açan taşıyıcının enjeksiyonunu veya taşınmasını etkileyecek olan elektrot / yalıtkan arayüzü tarafından yakalanabilir. Genel olarak, yük tuzaklama işlemi ters bias altında gerçekleşir ve yüksek direnç anahtarlama yolu açar, yük tuzaktan bırakma işlemi ise düz beslem altında gerçekleşir ve düşük dirençli anahtarlama yolu açar.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada TiO_2 ve ZnO tabanlı yapıların memristif davranışları moleküler dinamik yöntemiyle çok çekirdekli iş istasyonlarında açık kaynak kodlu Lammmps yazılımı ile incelenmiştir. Bu kısımda moleküler dinamik ve Lammmps yazılımı hakkında bilgi verilmektedir.

3.1. Moleküler Dinamik

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemi genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan çok parçacıklı sistemlerin mikroskobik ve makroskobik boyutta sayısal çözümlerini elde etmeyi, dinamik ve statik özelliklerinin istenilen simülasyon süreci boyunca değişimini ve kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar.

Moleküler dinamik simülasyon yöntemi, klasik etkileşimleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskopik veya makroskopik yapısı hakkında bilgi sağlar.

MD simülasyon metodunun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskopik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasıdır. Sistemin tanımlanması Hamiltoniyen, Lagrangien veya Newton hareket denklemleriyle yapılır ve sistemin dinamik veya statik özellikleri her adımda veya belirli zaman aralıklarında gözlenebilir. Dolayısıyla fiziksel süreçte incelemeye alınan fiziksel büyüklükleri oluşan yörünge boyunca takip edebiliriz.

MD simülasyon yönteminde sistemin iyi tanımlanması, simülasyon sonuçlarını deneysel sonuçlarıyla uyumlu hale getirir. Bunun için,

1. Sistemin hangi atomlardan oluştuğu,
2. Bu atomların başlangıç konumları ve momentumları,

3. Bu atomlar arasındaki etkileşim potansiyeli iyi tanımlanmış olmalıdır (Çelik 2010).

Bir MD simülasyonu genel olarak; hazırlık, integrasyon ve dengeleme, sonuçların alınması ve analizi olmak üzere üç adımda planlanır. İlk adımda, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş kuvvet denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sistemin başlangıç şartları (sistemin içinde bulunduğu hacim, periyodiklik vb. koşullar) oluşturulur. İkinci adımda, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözümlenerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili noktaya hareket etmesi ve orada durulması sağlanır. Son adımda ise dengeye yerleşmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler yapılarak veriler elde edilir (Çelik 2010).

Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi, Newton'un ikinci yasasını veya hareket denklemlerini esas alır (Koçoğlu 2006). Her bir atom üzerindeki kuvvet bilgisinden, sistemdeki atomların ivmeleri belirlenir. Hareket denkleminin integrasyonu parçacığın zaman içinde değişen ivmesi, hızını ve yerini belirten yörüngesini verir. Bu yörüngeden istenilen özelliklerin ortalama değerleri belirlenebilir. Bu metod belirleyicidir; herhangi bir anda her atomun yeri ve hızı biliniyorsa, sistemin durumu geçmişte veya gelecekte herhangi bir an için belirlenebilir.

Newton'un hareket denklemi;

$$F_i = m_i a_i \quad (3.1)$$

Burada, m_i atomun kütlesi, a_i atomun ivmesi ve F_i atomlar arası etkileşmesi nedeniyle etkiyen kuvvettir. Kuvvet, potansiyel enerjinin gradyanı olarak ifade edilebilir.

$$F_i = -\vec{\nabla}_i U \quad (3.2)$$

Bu iki denklem birleştirilirse;

$$-\frac{dU}{dr_i} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (3.3)$$

elde edilir. Hareket denkleminin en basit çözümünden;

$$a = \frac{F}{m} \quad (3.4)$$

$$v = at + v_0 \quad (3.5)$$

$$x = \frac{1}{2} a^2 t + vt + x_0 \quad (3.6)$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerden görüleceği gibi yörüngenin hesaplanması için atomların başlangıç yerlerinin, başlangıç hız dağılımlarının ve potansiyel enerjinin gradyantından belirlenebilen ivmelerin bilinmesine ihtiyaç vardır (Koçoğlu 2006).

3.1.1. İntegrasyon algoritmaları

MD benzetim yönteminde hareket denklemlerinin integre edilmesinde kullanılan ve sonlu farklar metodunu temel alan birçok integrasyon algoritması bulunmaktadır. Sonlu farklar metodunda integrasyon işlemi Δt gibi küçük zaman adımları üzerinden gerçekleştirilir. Belirli bir t zamanında sistemdeki her parçacık üzerine etki eden kuvvet, diğer parçacıklar tarafından uygulanan kuvvetlerin toplamı olarak hesaplanır. Bu kuvvet değerlerinden parçacıkların ivmeleri belirlenir. İvme değerleri t zamanındaki konum ve hız değerleri ile birlikte kullanılarak $t+\Delta t$ zamanındaki konumlar ve hızlar elde edilir.

Ardından parçacıkların yeni konumlarındaki kuvvet değerleri hesaplanır ve aynı ivmeler $t+2\Delta t$ zamanı için gerçekleştirilir. Bu prosedür zaman adımına göre tekrarlanarak integrasyon işlemi tamamlanır.

Tüm integrasyon algoritmalarında konumlar, hızlar ve ivmeler Taylor Serisi açılımı ile

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta^2 t a(t) + \frac{1}{6} \Delta^3 t b(t) + \frac{1}{24} \Delta^4 t c(t) + \dots \quad (3.7)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t a(t) + \frac{1}{2} \Delta^2 t b(t) + \frac{1}{6} \Delta^3 t c(t) + \dots \quad (3.8)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + \Delta t b(t) + \frac{1}{2} \Delta^2 t c(t) + \dots \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir (Leach 2001).

3.1.2. Verlet algoritması

Moleküler Dinamik (MD) benzetim yönteminde hareket denklemlerinin integrasyonunda en yaygın olarak kullanılan algoritmadır.

Bu algoritmada t anındaki konumlar ve ivmeler ile birlikte $t - \Delta t$ anındaki konumlar kullanılarak $t + \Delta t$ zamanındaki yeni konum değerleri hesaplanır. Sistemdeki herhangi bir parçacık için Δt zaman adımı öncesindeki ve sonrasındaki konum denklemleri

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta^2 t a(t) + \dots \quad (3.10)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + \frac{1}{2} \Delta^2 t a(t) - \dots \quad (3.11)$$

biçiminde yazılabilir. Bu iki denklem toplanarak,

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) + r(t - \Delta t) + \Delta^2 t a(t) \quad (3.12)$$

denklemini elde edilir.

Sistemdeki herhangi bir parçacığın hızı ise çeşitli yollarla hesaplanabilir. Bu yollardan birinde parçacığın $t+\Delta t$ ve $t-\Delta t$ zamanlarındaki konum denklemleri birbirinden çıkarılarak $2\Delta t$ 'ye bölünür.

Ayrıca hız değerleri $\frac{\Delta T}{2}$ zaman adımı sonrası için

$$v(t) = [r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t)]/2\Delta t \quad (3.13)$$

denklemleri kullanılarak elde edilebilir.

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = [r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t)]/\Delta t \quad (3.14)$$

Bir MD simülasyonu genellikle üç adımda planlanır: i) hazırlık ii) dengeleme iii) sonuçların analizi. Birinci adımda başlangıç değer problemi haline getirilmiş N-parçacıklı bir sistemde parçacıkların ilk hızları, ilk konumları, çalışma süresi vb. gibi sistemin başlangıç şartları oluşturulur. İkinci adımda tüm parçacıklar üzerinden kuvvetler Newton hareket denklemleri ve çeşitli sayısal algoritmalar yardımı ile sistemin özellikleri zamanla sabit bir değere ulaşmaya kadar yani sistemi denge durumuna gelmesi sağlanır. Üçüncü ve son adımda dengeye ulaştırılan sistem üzerinden hedeflenen büyüklüklerin ortalamaları alınarak analizleri yapılır (Leach 2001).

3.1.3. Atomik etkileşimler

Bilgisayar simülasyonları, çoğu araştırma projelerinin ayrılmaz bir parçası haline gelmektedir ve atomik seviyede çeşitli problemleri anlamamıza yardımcı olmaktadır. Bilgisayar benzetim tekniklerinin en önemli noktalarından biri atomik seviyede her bir parçacığın birbirleriyle olan etkileşimlerinin tanımlanmasıdır. Sistemin davranışının etkileşim potansiyeli cinsinden iyi temsil edilmesi, MD simülasyonlarından elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyumlu olmasını sağlamaktadır.

Potansiyel fonksiyonları N atomdan oluşan bir sistemin potansiyel enerjisinin atom koordinatlarına göre nasıl değiştiğini tanımlamaktadır. Bir sisteme dış kuvvetlerin etki etmediği varsayılırsa bu potansiyel model anlayışı Born-Oppenheimer yaklaşımını temel almaktadır (Kart 2004).

$$U_{\text{top}}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(r_{i,j}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.15)$$

burada U_1 dış alandan dolayı tek cisim terimidir, U_2 iki cisim veya çift potansiyelidir, U_3 ise üçüncü bir atomun varlığında atom çiftlerinin etkileşimleri yeniden düzenlendiğinde ortaya çıkan çoklu cisim terimidir. Bu açılım atomlararası potansiyellerin iki sınıfta toplanmasına olanak sağlar;

İki cisim potansiyeli (sadece U_1 ve U_2) ve çok cisim potansiyelleri (U_3 ve daha yüksek terimleri) içerir (Kart 2004).

Malzeme fiziğinde kullanılmak üzere son yıllarda ileri sürülen çok cisim etkileşme modellerinin bilgisayar simülasyonlarındaki hesaplama sürelerinin uzun olması araştırmacıları iki cisim etkileşme potansiyellerini iyileştirme yoluna sevk etmiştir.

3.1.3. İki cisim etkileşmeleri

MD simülasyonlarında birden fazla atomla hesaplamalar yapıldığı için her bir atomun etkileşimi diğer atomla olan uzaklığına bağlıdır. Böylece sistemin potansiyel enerjisi iki parçacık etkileşmelerinin toplamının fonksiyonu şeklinde tanımlanır;

$$U = U(r_{12}) + U(r_{13}) + \dots + U(r_{23}) + \dots = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(r_{ij}) \quad (3.16)$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafedir. İkili cisim etkileşmelerinin en önemli özelliği, küçük r mesafeleri için güçlü itici kuvvet ve büyük r mesafesi için zayıf çekici

kuvvetin olmasıdır. Bu tanımlamanın en yaygın kullanımı Lennard-Jones etkileşim potansiyelidir.

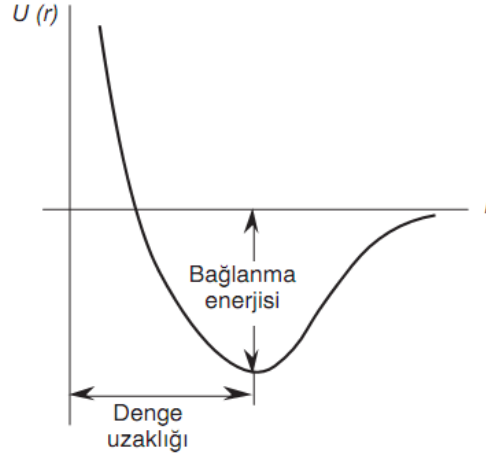
3.1.4. Atomlar arası etkileşme potansiyelleri

Katı, sıvı, ve gaz gibi çeşitli fazlardaki maddenin bazı fiziksel özellikleri teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu teorik hesaplamalar, maddenin fiziksel özelliklerinin çoğunun bilinmesiyle mümkün olur. Atomlar-arası potansiyeller sadece model alınan sistemin doğasını, simülasyon ve modelleme sonuçlarının tutarlılığını belirlemekle kalmaz çeşitli şartlar altında nanomalzemenin gerçek davranışlarını da betimler. Karmaşık potansiyeller matematiksel bir fonksiyonun seçilerek sistemin örgü sabiti gibi deneysel olarak belirlenebilen özelliklerine uydurulması şeklindeki karmaşık yaklaşımlar kullanılarak elde edilir. Bir moleküldeki bağlanma öncelikle atomlar (veya iyonlar) arasındaki elektrostatik etkileşme kuvvetlerine dayanır. İki atom arasındaki uzaklık sonsuzsa aralarındaki kuvvet ve sistemin elektrostatik potansiyel enerjisi sıfırdır. Atomlar birbirine yaklaştığında çekici ve itici kuvvetlerin her ikisi de etkili olur. Atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak sistemin potansiyel enerjisi pozitif veya negatif olabilir.

Atomlar arası sistemin toplam enerjisi;

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (3.17)$$

eşitliği ile verilir. Burada r çekirdekler arası uzaklık, A ve B çekici ve itici kuvvetler ile ilgili sabitler, n ve m küçük tamsayılardır. Potansiyel enerjinin çekirdekler arası uzaklığa göre değişimini Şekil 3.1’de incelersek uzaklık büyükse potansiyel enerji negatif olur ve bu durum net bir çekici kuvvete karşı gelir. Denge uzaklığında çekici ve itici kuvvetler dengededir ve potansiyel enerji minimum değerdedir.



Şekil 3.1. Atomlar arası etkileşme potansiyellerinin gösterimi

İki çift arasındaki etkileşmeler arasında van der Waals, molekül polarizasyonu içeren etkileşmeler, hidrojen bağlanma etkileri, moleküller-arası kuvvetli etkileşmeler, kovalent ve Coulomb etkileşmeleri sayılabilir. Moleküler dinamik simülasyon çalışmalarında elde edilen sonuçların doğruluğu atomlar – arası etkileşme potansiyelleri ile doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı atomlar-arası potansiyellerin aşağıdaki özellikleri taşımaları gerekmektedir:

- i-* Esneklik: Potansiyel enerji fonksiyonu çok sayıda ve değişik veriyi tarif edebilmelidir. Katı sistemler için bu veriler örgü sabitleri, kohesif enerji, elastik özellikler, boşluk oluşum enerjisi ve yüzey enerjisi olabilir.
- ii-* Doğruluk: Potansiyel fonksiyonu uydurulmada kullanılan veriyi tam olarak üretebilmelidir.
- iii-* Taşınabilirlik: Potansiyel fonksiyonu sayısal olarak olmasa da en azından nitelik bakımından uydurmaya dahil edilmemiş verileri de tanımlayabilmelidir.
- iv-* Hesaplama verimliliği: Fonksiyonun hesaplanması, sistemin büyüklüğü, ilgilenilen zaman ölçeği ve hesap kaynakları gibi etkilere bağlı olarak yeterince hızlı hesaplanabilir olmalıdır.

3.1.4.a. TiO₂ için atomlar arası etkileşme potansiyelleri

Bu çalışmada, Ti ve O iyonlarının her birinin arasındaki etkileşmelerini tarif etmek gerekmektedir. Atomik etkileşmeleri tanımlamak için model seçerken kavramsal çekiciliğini ve hesaplama kolaylığını düşünmeliyiz. Aynı zamanda, bu potansiyel modelinin söz konusu malzemenin çeşitli polimorfik fazları arasındaki geçişlerde de güvenilir bir model olması gerekmektedir. Atomlar arası potansiyel polimorfların sadece kristolografik yapılarını değil aynı zamanda bir aralık boyunca çeşitli fiziksel özelliklerini tarif edebildiği sürece atomik simülasyonlarda tercih edilir. Son zamanlarda literatürde TiO₂ için çeşitli kuvvet alanları yayınlanmıştır (Matsui *et al.* 1991; Swamy *et al.* 2000; Swamy *et al.* 2000; Koparde *et al.* 2005) Collins ve arkadaşları (Collins *et al.* 1996) TiO₂ için dokuz kuvvet alanının detaylı değerlendirmesini yayınlamışlardır. Yayımlanan rapor hacimsel TiO₂ için klasik moleküler dinamik simülasyonların da kullanılmak üzere Matsui ve Akaogi (MA) tarafından geliştirilen (Matsui *et al.* 1991) kuvvet alanının kullanılabilir kuvvet alanları arasında en uygun olduğunu göstermektedir. MA kuvvet alanı daha karmaşık ve hesaplamalarında dikkat isteyen değişken yük kuvvet alanıyla birlikte (Swamy *et al.* 2000) karşılaştırılabilir sonuçlar göstermiştir. Değişken yük kuvvet potansiyeli (Rino *et al.* 1999) ile yoğunluğa bağlı yapısal özellikler ve MA kuvvet alanı ile hesaplanan rutil fazı için örgü enerjileri, elastik sabitlerinin ayrıca kısıtlı deneysel veriler (Collins 1996) ile karşılaştırıldıklarında TiO₂ polimorflarının ve bunlara bağlı hacimsel özelliklerinin kabul edilebilir limitler dahilinde olduğu göstermiştir. Sıcaklığa bağlı yapısal ve termodinamik özellikler (Naicker 2005) ile rutil ve anataz fazları için katılma (sintering) (Koparde *et al.* 2005) hesaplamalarında MA potansiyeli kullanılarak hesaplanmıştır. Basınç altındaki amorf fazdaki TiO₂ nin yapısal geçişleri (Hoang 2007), 350K sıcaklığında boyuta bağlı yapısal özellikleri (Hoang 2007), ayrıca sıvı ve amorf yapıdaki TiO₂ nin camsı geçiş özellikleri ile termodinamiği (Hoang 2007), Hoang ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada, TiO₂ NP'lerini modellemek için MA (Matsui *et al.* 1991) kuvvet alanı kullanılmıştır. Bu kuvvet alanında Ti ve O iyonları arasındaki etkileşmeler,

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanırlar. Burada, U , r_i ve r_j konumları arasındaki etkileşme enerjisini, r bu konumlar arasındaki mesafeyi van der Waals, ise kuvvet sabitini göstermektedir.

MA kuvvet alanı (Matsui *et al.* 1991) iyonları katı küreler olarak temsil etmektedir. Bu iyonlara ait kısmi iyonik yükler diğer parametreler ile birlikte Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

- Buckingham potansiyeli

Enerji, koordinasyon kabukları halinde bulunan iyonlar veya bağlı olan atomlar arasında ki etkileşmeyi temsil eder. İyonik durumlar için itici potansiyel genellikle yeterli olmakta ve en yaygın seçeneği exponensiyel formu ya da mesafe ile ters orantılı pozitif terimdir. Buna örnek, Lennard –Jones potansiyelinin C_2 çekici terimi ile birleştirilen Buckingham potansiyelidir.

$$U_{ij}^{Lennard-Jones}(r_{ij}) = \frac{C_m}{r_{ij}^m} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (3.19)$$

$$U_{ij}^{Buckingham}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.20)$$

Buckingham potansiyeli, Pauli dışlama prensibini ve interatomik mesafenin bir fonksiyonu olarak doğrudan bağlanmamış iki atomun etkileşimi için van der Waals enerjisini tanımlayan Richard Buckingham tarafından önerilen bir formüldür. Uygun uzaklıklarda üstel bir form alan üst üste elektron yoğunlukları arasında itme formudur.

- Coloumb etkileşmesi

İyonik metaller düşünüldüğünde, Coloumb etkileşmesi baskın bir terimdir toplam enerjinin %90’nı oluşturur. Basit bir formu aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$U_{ij}^{Coloumb}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.18)$$

Coloumb etkileşmesi periyodik sistemleri değerlendirmek için en karmaşık olanıdır.

Çizgele 3.1. MA potansiyel parametreleri.

TiO ₂	A _{ij} (eV)	P _{ij} (Å)	C _{ij} (eV Å ⁻⁶)	q _{ij} (C)
Ti-Ti	31120.53	0.145	5.25	+2.196
Ti-O	16957.71	0.194	12.59	
O-O	11782.88	0.234	30.22	-1.098

Verilen bir t anında sistemi oluşturan parçacıkların hız ve konumlarının seti sistemin kofigürasyonu olarak bilinir. İstatistik mekanik toplam enerji, hacim, sıcaklık gibi sabit termodinamik değişkenler ile uyumlu şartlar altında sistemin farklı konfigürasyonlarının seti olarak bilinen topluluk kavramını kullanır. Bilinen farklı topluluklar arasında bilgisayar simülasyonlarında sıklıkla kullanılanları sabit parçacık (N) sayısı, hacim (V) ve enerjiye (E) sahip mikro-kanonik (NVE) topluluğu, sabit parçacık sayısı, sabit hacim ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip kanonik (NVT) topluluğu ve sabit parçacık sayısı, sabit basınç (P) ve sabit sıcaklık (T) şartlarına sahip izotermal-izobarik (NPT) topluluğudur.

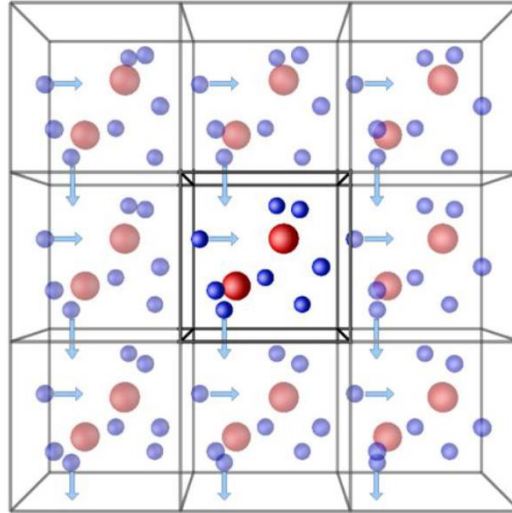
3.1.5. Periyodik sınır koşulları

Bir simülasyon kutusunda zaman sınırlamasına ve hafızaya bağlı olarak örneğin büyüklüğü olabildiğince küçük seçilir. Sonsuz bir sistemde simülasyon yaparken yüzey etkilerini en aza indirmek için periyodik sınır şartları kullanılmıştır. İlgilenilen parçacıklar merkezi hücrede bulunurlar ve bu temel birim her yanından kendisinin periyodik olarak tekrar eden kopyaları ile sarılmıştır. Her bir görüntü hücresi hücre merkezinde olduğu gibi, aynı göreceli konumlarda N tane parçacık içerir. Bir parçacık hücrenin duvarından içeriye girerse veya çıkarsa, karşı hücre duvarından da bir parçacık dışarıya çıkar veya girer. Böylece hücre içindeki parçacık sayısı sürekli olarak sabit kalır. Merkezi hücredeki parçacıklar uygun şekilde ayarlandığında (N tane parçacık sayısının

ve hücrenin şeklinin seçimi) periyodik sınır koşullarının uygulanarak, fiziksel sisteme uygun mükemmel bir örgü oluşturur.

MD simülasyonunun en kritik noktalarından biri bütün moleküllerin üzerine etki eden kuvvetlerin ve özel olarak türetilen konfigürasyonlar için potansiyel enerjilerin hesaplanmasıdır. Sistem ikili etkileşimlerinin bir toplamı olarak düşünülebilir. Şöyle ki; 1 atomu başlangıç olarak seçilirse bu atomu çevreleyen i tane atomun bu atomla ikili etkileşimleri hesaplanmalıdır. O zaman 2 atomu ve takibindeki $(N-1)$ atom içinde aynı işlem sürdürülür. Bu işlem çok sayıda hesaplama gerektirdiği için kısa mesafe potansiyel fonksiyonuna, uygun yaklaşımlar yapılarak toplam işlem sınırlandırılır. Problem kesme yarıçap yaklaşımı kullanılarak çözümlenir. Kesme yarıçapı R_c kullanıldığı zaman sadece i . parçacığın etrafında toplanmış R_c yarıçaplı kürenin içindeki komşular bu parçacık üzerine etki eden kuvvete katkı sağlar.

Şekil 3.2’te periyodik sınır koşulları gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Periyodik sınır şartlarının gösterimi.

3.1.6. Moleküler dinamik simülasyonu uygulama alanları

Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi bilimin her dalında çeşitli molekülleri modellemede ve modellenen moleküllerin özelliklerini analiz etme amacıyla birçok çalışma alanında kullanılmaktadır. Bu çalışma alanlarının bazıları aşağıda verilmiştir.

Temel araştırmalar: Dengelenme, moleküler kaosu denemesi, kinetik teori, difüzyon, transport özellikleri, boyuta bağlılık, modellerin ve potansiyel fonksiyonlarının test edilmesi.

Faz geçişleri: Birinci ve ikinci mertebeden faz geçişleri, aynı anda (bir arada) olan fazlar, düzen parametreleri, kritik olaylar.

Kollektif davranışlar: Uzay-zaman-korelasyon fonksiyonunun bozunması, dönme ve ötelenmenin eşleşmesi, titreşim, spektroskopik ölçümler, yönelme mertebesi, dielektrik özellikler.

Karmaşık sıvılar: Camların yapısı ve dinamiği, moleküler sıvılar, saf su ve sulu çözeltiler, sıvı kristaller, iyonik sıvılar, sıvı arayüzeyleri, filmler ve çok ince tabakalar.

Polimerler: Zincirler, halkalar ve dallanmış moleküller, zarlar, denge konfigürasyonları ve taşınma süreçleri.

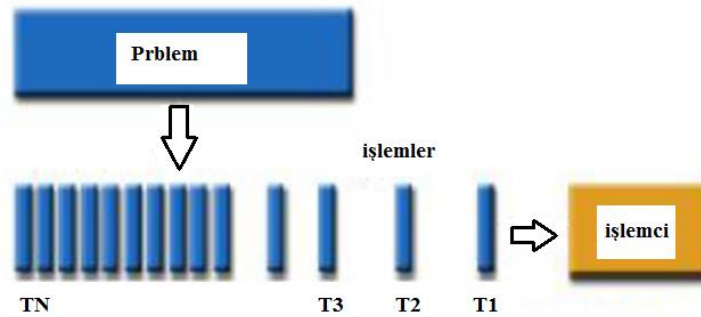
Katılar: Kristal kusur oluşumu ve hareketi, kırılma, tane sınırları, yapısal dönüşümler, radyasyon zararları, elastik ve plastik mekaniksel özellikler, sürtünme, şok dalgaları, moleküler kristaller, klastırlar, epitaksiyel büyüme.

Biyomoleküller: Protein yapısı ve dinamiği.

Akışkan dinamiği: Laminer akış, sınır tabakaları, Newtonian olmayan sıvıların reolojisi, kararsız akış (Rapaport 2002).

3.2. Paralel ve Yüksek Başarımli Hesaplama

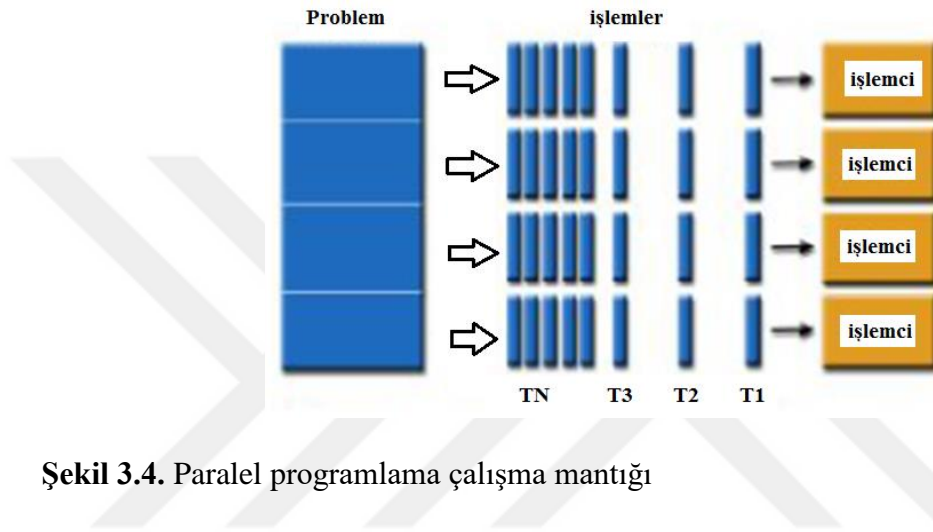
Günümüzün hızla gelişen teknolojisi bilgisayarlar, yazılımların ihtiyaçlarına cevap vermekte zorlanmaktadır. Yazılımlar her geçen gün daha fazla hafıza, daha hızlı grafik kartı ve daha hızlı işlemcilerle ihtiyaç duymaktadırlar. Daha fazla yarıiletken kullanarak hafıza arttırılabilmektedir. Fakat bilgisayarların hızı fiziksel limitlere dayandığı için saat hızını arttırmak işlemcinin yanlış işlem yapmasına ya da ısınarak yanmasına sebep olmaktadır. Bu sorunu çözmek için mühendisler daha fazla işlemciyi paralel olarak aynı iş üzerinde çalışacak şekilde üretmeyi başarmışlardır. Günümüzde akıllı cep telefonlarında bile çift çekirdekli işlemciler oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu paralel işlemci mimarisini etkin olarak kullanabilmek için yazılımların paralel olarak programlanması gerekmektedir. Peki, “paralel programlama” nedir? Yapılacak olan işlemin tek bir bilgisayarda ve tek işlemci üzerinde çalıştırılmasına “Seri Programlama” denir. Burada aynı anda sadece tek bir işlem yapılabilir. Bir işlem bitmeden diğer bir işlem çalıştırılmaz. Seri programlamanın çalışma mantığı, Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Seri Programlama çalışma mantığı

Seri programlamada her bir işlem sırayla işlendiği ve her bir işlem adımı için ayrı bir zaman ihtiyacı olduğu için, seri programlamada performans ve verimlilik gibi kısıtlamalar gözlenmektedir.

Paralel programlama ise, bir problemi çözmek için birden fazla bilgisayar kaynaklarının aynı anda kullanılmasıdır. Bir işlem çoklu işlemci kullanarak çalıştırılır ya da çoklu çekirdek teknolojisine sahip işlemci üzerinde gerçekleştirilir. Bir problem parçalara ayrılarak aynı zamanda çözülebilir. Her parça farklı işlemci üzerinde aynı anda çalıştırılır. Paralel programlamanın çalışma mantığı, Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Paralel programlama çalışma mantığı

Gelişen teknoloji ile bilgisayarlar, performans ve etkinliğin artırılması amacıyla paralel programlama geliştirilmiştir. Paralel programlama işleme sürecini parçalara bölmekte, her bir komut eş zamanlı olarak farklı işlemciler (microprocessors) üzerinde çalıştırılmaktadır. Bu işlemciler tek bir makine üzerinde olabileceği gibi bir ağ ile bağlı bilgisayarlar üzerinde de olabilmektedir. Böylece her bir işlemciye düşen işlem sayısı azaltılarak işlem süresini azaltmak mümkün olmaktadır.

Yüksek performanslı hesaplama (High Performance Computing, HPC), standart iş istasyonlarının kendi başına çözemediği, yoğun hesaplama ve veri içeren problemleri çözebilmek için farklı donanımların toplam hesaplama gücünün kullanımına verilen isimdir. İncelenen problemler genel olarak çok fazla işlem gerektirdiğinden bu hesaplamalar bir bilgisayar kullanılarak makul bir süre içinde çözülememekte veya mevcut bilgisayarın kaynakları sınırlı olduğundan çok fazla veri içeren problemlerin yürütülmesi imkansız olabilmektedir. HPC, bu kısıtlamaların üstesinden gelmek için geliştirilmiş, ileri teknoloji donanımlar veya çeşitli birimlerdeki hesaplama gücünü bir

arada kullanan bir yaklaşımdır. Verilerin ve operasyonların birkaç birime paylaştırılmasına paralelleştirme ismi verilmektedir.

HPC sistemlerinde yaygın olarak kullanılan modelleri olarak, ortak bellek kullanımı, mesaj aktarımı, veri paylaşımı sayılabilir.

Modellerin birbirlerine göre üstünlüklerini degerlendirmekten ziyade, uygulamalarının başarımlarını kıyaslamak daha dogru olur. İstege baglı olarak, Birden fazla modelin birlikte “karma model” olusturacak sekilde kullanılması da mümkündür

Ortak Bellek

Ortak bellek kullanımına dayanan yöntemde prosesler, üzerinde asenkron olarak okuma ve yazma işlemleri yapabilecekleri bir ortak adres uzayını kullanırlar. Bu modelin avantajı, prosesler arasında veri iletişiminin sağlanması için özel düzenekler geliştirilmesine ihtiyaç bırakmamasıdır. Bu nitelik, özellikle uygulama geliştirim aşamasında kolaylık sağlar. Ne var ki, ortak bellek kullanımı, yerel kaynak yönetiminin ve kararlı uygulamalar geliştiriminin zorlaşması gibi dezavantajlara da sahiptir.

Mesaj Aktarımı

Mesaj aktarımı modeli, birbirlerinden bağımsız çalışan ve her birinin kendisine ait yerel bilgi bankası bulunan işlemcilerin, kendi aralarında mesaj alışverişi yaparak iletişim sağlaması esasına dayanır.

Veri Paylaşımı

Veri paylaşımına dayanan yöntemde işlemciler, aynı veri yapısının farklı kısımları üzerinde eşzamanlı olarak çalışırlar. Bir başka deyişle, her bir işlem aynı işlemi eldeki

veri kümesinin farklı bir bölümüne uygular. Dolayısıyla bu yöntemde yapılması gereken öncelikli iş, verinin işlemler için bölümlenmesidir.

HPC teknolojileri ile Eğitim, Sanayi, Uçak-Uzay, Kimya, Fizik, Tıp, Üretim gibi pek çok alanda bilgisayar tabanlı yeni algoritmalar ve teknolojiler üzerindeki mühendislik ve bilimsel çalışmaların önü açılmıştır. Bu sayede artık aşağıdaki alanlarda günler hatta aylar süren hesaplamaların saat mertebesine inmesi mümkün olmaktadır.

Finansal hesaplamalar, hava akış modellemesi, hava tahmini ve iklim modellemesi, Deniz kirliliği simülasyonu, Hesaplamalı Kimya, Hesaplamalı Fizik, Hesaplamalı, Yapısal Analiz, Savunma ve güvenlik modellemeleri, Dağıtık hasta veri tabanı, Sağlık Grid'I, Kalp-damar modellemesi, Genetik ve DNA modellemesi, Protein folding ve İlaç modellemesi, Nükleer Serpinti simülasyonu, Devlet Arşivleri ve Sayısal kayıt veri tabanı, Çarpışma ve Devrilme simülasyonları.

3.3. LAMMPS Dinamik Moleküler Yazılımı Tanıtımı

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), paralel bilgisayarlarda verimli çalıştırmak için tasarlanmış bir moleküler dinamik simülasyon kodudur. LAMMPS sıvı, katı ya da gaz halindeki partiküllerin yapılmıştır.

LAMMPS, sıvı, katı ve gaz fazlı sistemleri simüle etmek için kullanılan bir moleküler dinamik yazılım paketidir.

Bu yazılım açık kaynak kodlu ve Sandia Ulusal Laboratuvar uzmanları tarafından geliştirilmiş ve dağıtılmıştır. Geçmişte, bu paket Fortran'da yazılmış, ancak yeni sürümleri C++ dilinde. Bu yazılımın özellikleri arasında aşağıdakiler yer almaktadır.

Bir veya daha fazla paralel işlemcide çalıştırılabilirliği.

GPU grafik işlemcileri ile uygulanabilirliği.

MPI kütüphanesini kullanımı.

Açık kaynak kodlu ve kod geliştirme özelliği.

E-postayla soruları yanıtlama.

Atomlar, moleküller, iri taneler, polimerler, proteinler, DNAlar, metallar, granüler parçacıklar, eliptik parçacıklar, sert parçacıklar, bipolar parçacıklar ve bunların bir kombinasyonu gibi çeşitli sistemlerin simülasyonu.

İki boyutlu ve üç boyutlu sistemlerin simülasyonunu gerçekleştirme NVE, NPT ve NVT toplulukları (ensemble) vardır.

Sıcaklığı kontrol etmek için Nose-Hoover, Branden, Langevin vb. gibi çeşitli termostatlara sahiptir.

Sistemin tamamına veya bir kısmına termostat uygulanması.

Dosyanın parçacık pozisyonunu okumak veya BCC, SC, HCP, FCC gibi Kristallerde atom oluşturma.

Nose-Hofer ve Brandon Baro İstatistikleri (Nose-Hofer ve Brandon Baro Stats) sahip oldukları için, sistemin baskısını kontrol altına alması.

Hareket denklemlerinden integral almak için hız algoritmasının kullanılması.

Brownian hareketi (Brownian motion) dinamiklerini simüle edebilmesi.

Sistemin enerji kullanımını en aza indirme.

Gerilim, enerji, kuvvet, ... dahil olmak üzere her atomla ilişkili miktarların hesaplanması.

Mekansal ve zamansal niceliklerin ortalamaları.

İstenen miktarları çeşitli formatlarda dosya halinde üretilebilmesi.

Animasyonu yapmak için parçacık pozisyonunun çıkarılması (üretilmesi).

Yeniden başlatma dosyası kullanarak simülasyonu devam ettirebilme.

Çeşitli sınır koşullarına sahip olması.

Parçacıklar arasında çeşitli etkileşim potansiyellerinin olması:

İki parçacık potansiyelleri: LJ, Morse, Buckingham, Yukav

İki yüklü parçacık potansiyelleri: Coulombic, point-dipole

Parçacıklar potansiyellerinin çalışabilmesi: EAM, Finnis/Sinclair EAM, MEAM, EIM, EDIP, Stillinger-Weber, Tersoff, REBO, AIREBO, ReaxFF, COMB.

Mezoskopik Potansiyellerin olması: granular, SPH.

İri taneli potansiyeller: GayBerne, REsquard, colloidal.

Polimer potansiyeli: all-atom, united-atom, bead-spring, breakable.

Su potansiyelleri: TIP3P, TIP4P, SPC.

3.3.1. LAMMPS yazılımında kullanılan genel komutlar

3.3.1.a. LAMMPS giriş komut dosyası

LAMMPS, her seferinde bir satır komut dosyasından okuyarak çalışır. Giriş komut dosyası sona erdiğinde, LAMMPS çalışmayı durdurur. Her komut, LAMMPS'nin biraz işlem yapmasına neden olur. Bu yazılım ortamında bir iç değişken ayarlayabilir, bir dosyayı okuyabilir veya bir simülasyonu çalıştırabilir. Çoğu komutun varsayılan ayarlardadır, bu demek oluyor ki varsayılanları değiştirmek istiyorsanız tek yapmanız gereken komutları kullanmak.

Çoğu durumda, bir komut dosyasındaki komutların sıralanması önemli değildir. Ancak, aşağıdaki kurallar geçerlidir.

- (1) LAMMPS, giriş komut dosyasının tamamını okumaz ve ardından tüm ayarlarla bir simülasyon gerçekleştirmez. Aksine, giriş komutundan bir satırı okuyup aynı anda programa etki sağlar.
- (2) Bazı komutlar sadece diğer komutları takip ettiklerinde geçerlidir. Örneğin, atomlar tanımlanmadan ve hangi atomların hangi gruba ait oldukları tanımlanmadan atom gruplarına sıcaklık atanamaz.
- (3) Bazen B komutu, A komutu ile ayarlanabilecek değerleri kullanır. Bu, istenen etkiye sahip olması için A komutunun B komutundan önce girilmesi gerektiği anlamına gelir.

3.3.1.b. Ayırıştırma kuralları

Giriş komut dosyasındaki boş olmayan her satır komut olarak kabul edilir. LAMMPS komutları büyük / küçük harflere duyarlıdır. Komut adları, belirtilen komut argümanları

gibi küçük harflerle yazılmalıdır. Büyük harfler, dosya adlarında veya kullanıcı tarafından seçilen ID dizilerinde kullanılabilir.

Burada giriş komut dosyasındaki her satırın LAMMPS tarafından nasıl ayrıştırılacağı gösterilmektedir:

- (1) Satırdaki son yazdırılabilir karakter “&” karakteri ise, komutun bir sonraki satırda devam edeceği varsayıdır. Bu, uzun komutların iki veya daha fazla satırda devam etmesini sağlar.
- (2) İlk “#” karakterinden sonraki tüm karakterler yorum olarak kabul edilir ve kullanım dışı olur.
- (3) Satır, bir metin dizisiyle değiştirilen değişkenleri gösteren \$ karakterleri için tekrar tekrar aranır.
- (4) Satır, boşluklar ile kelimelere bölünür. Böylece kelimelerin harf, rakam, alt çizgi veya noktalama işareti içerebileceğini unutmayın.
- (5) İlk kelime komut adıdır. Satırdaki tüm ardışık kelimeler argümandır.
- (6) Boşluk içeren metnin tek bir argüman olarak değerlendirilmesini istiyorsanız, tek veya çift veya üçlü tırnak işaretleri içine alınabilir. Tek veya çift tırnak içine alınmış uzun bir argüman, yukarıda açıklandığı gibi “&” karakteri kullanılıyorsa birden fazla satıra yayılabilir. Satırlar bir araya getirildiğinde (ve “&” karakterleri ve satır sonları kaldırıldığında), metin tek bir satır halinde gelecektir. Bir argümanın birden çok satırının satır sonlarını koruyabilmesini istiyorsanız, metin üçlü tırnak işaretleri içine alınabilir; bu durumda “&” karakterlerine gerek yoktur.

3.3.1.c. Giriş komut dosyası yapısı

Bu bölümde, tipik bir LAMMPS giriş komut dosyasının yapısı anlatılmaktadır

LAMMPS giriş komut dosyası genellikle 4 bölümden oluşur:

1. Başlatma

2. Atom tanımı
3. Ayarlar
4. Simülasyonun çalıştırılması

Son 2 bölüm istenildiği kadar tekrar edilebilir. Yani simülasyonu çalıştırın, bazı ayarları değiştirin, daha fazlasını yapın, vb. dört bölümden her biri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

1. Başlatma

Atomlar oluşturulmadan veya bir dosyadan okunmadan önce tanımlanması gereken parametreler ayarlanmalıdır.

İlgili komutlar *units*, *dimension*, *newton*, *processors*, *boundary*, *atom_style*, *atom_modify* vb.

Güç alanı parametreleri okunacak olan dosyalarda görünürse, bu komutlar LAMMPS'e ne tür güç alanlarının kullanıldığını söyler: *pair_style*, *bond_style*, *angle_style*, *dihedral_style*, *improper_style*.

units komutu:

units style

style = lj or real or metal or si or cgs or electron or micro or nano

Bu komut simülasyon için kullanılan birimlerin stilini belirler. Giriş komut dosyasında ve veri dosyasında belirtilen tüm miktarların birimlerinin yanı sıra çıkış dosyasına, *log* dosyasına ve *dump* dosyalarına gönderilen miktarların birimini belirler. Genellikle, bu komut giriş komut dosyasının en başında kullanılır.

Metal stil için birimler

- kütle = gram / mol
- mesafe = Angstrom
- zaman = pikosaniye
- enerji = eV
- hız = Angstrom / pikosaniye
- kuvvet = eV / Angstrom
- tork = eV
- sıcaklık = Kelvin
- basınç = çubuklar
- dinamik viskozite = Poise
- yük = elektron yükünün katı (1.0 bir protondur)
- dipol = yük * Angstroms
- elektrik alanı = volt / Angstrom
- yoğunluk = gram / cm [^] dim

Dimension Komutu

dimension N

- $N = 2 \text{ or } 3$

Simülasyonun boyutsallığını ayarlar. Varsayılan olarak, LAMMPS, 3d simülasyonları çalıştırır. 2d simülasyonu çalıştırmak için, bu komut *create_box* veya *read_data* komutları aracılığıyla bir simülasyon kutusu kurmadan önce kullanılmalıdır.

Boundary Komutu

boundary x y z

- $x,y,z = p \text{ or } s \text{ or } f \text{ or } m, \text{ one or two letters}$

Her bir boyuttaki global simülasyon kutusunun sınır stilini ayarlar. Tek bir harf aynı stili kutunun hem alt hem de üst yüzüne atar. İki harf birinci stili alt yüze, ikinci stili ise üst yüze atar. Simülasyon kutusunun başlangıç boyutu, read_data, read_restart veya create_box komutları tarafındanda ayarlanır.

p, periyodiktir

f, periyodik olmayan ve sabittir

s, periyodik değildir ve *shrink- wrapped* dir

m, periyodik değildir ve minimum değerde *shrink- wrapped* dir

atom_style Komutu

atom_style style args

- *style= angle or atomic or body or bond or charge or dipole or dpd or edpd or mdp d or tdpd or electron or ellipsoid or full or line or meso or molecular or peri or smd or sphere or spin or tri or template or hybrid*

Simülasyonda hangi atom stilini kullanacağımızı tanımlar. Bu, hangi özelliklerin atomlarla ilişkilendirildiğini belirler. Bir stil atandığında, değiştirilemez, bu nedenle tüm özellikleri kapsayacak kadar genel bir stil kullanılması gerekiyor. Örneğin. Stil *bond* ile açılmalı ve köşeli terimler modelde daha sonra kullanılamaz veya eklenemez.

<i>Angle</i>	bonds and angles	bead-spring polymers with stiffness
<i>Atomic</i>	only the default values	coarse-grain liquids, solids, metals

<i>Body</i>	mass, inertia moments, quaternion, angular momentum	arbitrary bodies
<i>Bond</i>	bonds	bead-spring polymers
<i>Charge</i>	charge	atomic system with charges
<i>Dipole</i>	charge and dipole moment	system with dipolar particles
<i>Dpd</i>	internal temperature and internal energies	DPD particles
<i>Edpd</i>	temperature and heat capacity	eDPD particles
<i>Mdpd</i>	density	mDPD particles
<i>Tdpd</i>	chemical concentration	tDPD particles
<i>Electron</i>	charge and spin and eradius	electronic force field
<i>Ellipsoid</i>	shape, quaternion, angular momentum	aspherical particles
<i>Full</i>	molecular + charge	bio-molecules
<i>Line</i>	end points, angular velocity	rigid bodies
<i>Meso</i>	rho, e, cv	SPH particles
<i>Molecula r</i>	bonds, angles, dihedrals, impropers	uncharged molecules
<i>Peri</i>	mass, volume	mesoscopic Peridynamic models
<i>Smd</i>	volume, kernel diameter, contact radius, mass	solid and fluid SPH particles
<i>Sphere</i>	diameter, mass, angular velocity	granular models
<i>Spin</i>	magnetic moment	system with magnetic particles
<i>Template</i>	template index, template atom	small molecules with fixed topology
<i>Tri</i>	corner points, angular momentum	rigid bodies
<i>Wavepac ket</i>	charge, spin, eradius, etag, cs_re, cs_im	AWPMD

pair_style komutu:

pair_style style args

- *style = one of the styles from the list below*
- *args = arguments used by a particular style*

LAMMPS, ikili etkileşimleri hesaplamak için kullanılan formül (ler) i ayarlar. LAMMPS'de, eşik potansiyeli bir kesme mesafesi içindeki atom çiftleri arasında tanımlanır ve aktif etkileşimler kümesi tipik olarak zamanla değişir.

- *pair_style buck/coul/long* - Uzun Menzilli Coulombics ile Buckingham

2. Atom tanımı

LAMMPS'de atomları tanımlamanın 3 yolu vardır.

1. Bilgileri bir veriden okur veya *read_data* veya *read_restart* komutları ile yeniden başlatır. Bu dosyalar moleküler topoloji bilgisi içerebilir.
2. İlgili komutları kullanarak bir kafes üzerinde (moleküler topoloji olmadan) atomlar oluşturur: *lattice*, *region*, *create_box*, *create_atoms*.
3. *Replicate* komutunu kullanarak daha büyük bir simülasyon yapmak için atom kümesinin tamamı kopyalanabilir.

Lattice Komutu

lattice style scale keyword values ...

- *style = none or sc or bcc or fcc or hcp or diamond or sq or sq2 or hex or custom*
- *scale = scale factor between lattice and simulation box*

- zero or more keyword/value pairs may be appended
- keyword = origin or orient or spacing or a1 or a2 or a3 or basis

Lattice komutu diğer komutların kullanması için bir kafes tanımlar. LAMMPS'de kafes, temel atomlara sahip bir birim hücre tarafından belirlenir ve tüm boyutlarda sonsuz bir şekilde çoğaltılmış olan uzayda bulunan bir dizi noktadır. *Lattice* komutunun argümanları çok çeşitli kristalografik kafesleri tanımlamak için kullanılabilir.

Bir kafes LAMMPS tarafından iki şekilde tanımlanır. İlk olarak, *create_atoms* komutu, simülasyon kutusunun içindeki kafes noktalarında atomlar oluşturur. *Create_atoms* komutunun, farklı atom türlerinin kafesin farklı temel atomlarına atanmasına izin verdiğine dikkat edilmelidir. İkincisi, kafesin ima ettiği x, y, z boyutlarındaki kafes aralığı, diğer uzaklık birimleri komutları (örneğin *create_box*, *region* ve *velocity*) tarafında kullanılabilir.

Kafes tarzı, simülasyonun boyutuyla tutarlı olmalıdır. *Sc* veya *bcc* veya *fcc* veya *hcp* veya *diamond* stilleri 3 boyutlu sorunlar için ve *sq* veya *sq2* veya *hex* stilleri 2 boyutlu sorunlar içindir. *Custom* stili her iki boyutta kullanılmaktadır.

Bir kafes, bir birim hücreden oluşur. a_1 , a_2 , a_3 vektörleri, birim hücrenin kenar vektörleridir. *Lattice* komutunun bir giriş komut dosyasında birden çok kez kullanılabileceğini unutmayın.

Bir *sc* kafesinde, küpün sol alt köşesinde 1 temel atom vardır. Bir *bcc* kafesinde, biri köşede diğeri küpün merkezinde olmak üzere 2 temel atom vardır. Bir *fcc* kafes, bir köşesinde diğeri küp yüz merkezlerinde olmak üzere 4 temel atoma sahiptir. Bir *hcp* kafesinde $z = 0$ düzleminde iki ve $z = 0.5$ düzlemde 2 olmak üzere 4 temel atom bulunur. Bir *diamond* kafes 8 temel atomdan oluşur.

Sq ve *sq2* stilindeki kafesler, kenar uzunluğu = 1.0 olan bir kare birim hücreyi tanımlayan 2d kafeslerdir. Bu, $a_1 = 1\ 0\ 0$ ve $a_2 = 0\ 1\ 0$ anlamına gelir. Bir *sq* kafesin karenin sol alt köşesinde 1 temel atomu vardır. Bir *sq2* kafes, biri köşede diğeri karenin merkezinde olmak üzere 2 temel atoma sahiptir. Onaltılık stil aynı zamanda 2 boyutlu bir kafesdir, ancak birim hücre $a_1 = 1\ 0\ 0$ ve $a_2 = 0\ \sqrt{3}\ 0$ ile dikdörtgen şeklindedir. Biri köşede diğeri dikdörtgenin merkezinde olmak üzere 2 temel atomu vardır.

Custom stilde bir kafes, a_1 , a_2 , a_3 'ü belirtmenize ve birim hücreye koymak için temel atomların bir listesini belirtmenize izin verir. Varsayılan olarak, a_1 ve a_2 ve a_3 , 3 dik açılı birim vektörlerdir (bir birim küpünün kenarları).

***region* Komutu**

region ID style arg keyword arg ...

- ID = user-assigned name for the region
- style = delete or block or cone or cylinder or plane or prism or sphere or union or intersect
- zero or more keyword/arg pairs may be appended
- keyword = side or units or move or rotate or open

Bu komut, uzayın geometrik bir bölgesini tanımlar. Bölgeleri kullanan komutlar tipik olarak, bir atomun pozisyonunun bölgede bulunup bulunmadığını test eder. Bu amaçla, tam olarak bölge sınırında olan koordinatların iç bölge olduğu düşünülmektedir. Normal olarak, LAMMPS'deki bölgeler “statiktir”, yani geometrik kapsamları zamanla değişmez. *Move* veya *rotate* anahtar sözcüğü kullanılırsa, bölge “dinamik” olur, yani konumu veya yönü zamana göre değişir.

***create_box* Komutu**

create_box N region-ID keyword value ...

- *N = # of atom types to use in this simulation*
- *region-ID = ID of region to use as simulation domain*
- *zero or more keyword/value pairs may be appended*
- *keyword = bond/types or angle/types or dihedral/types or improper/types or extra/bond/per/atom or extra/angle/per/atom or extra/dihedral/per/atom or extra/improper/per/atom*

Bu komut belirtilen bölgede simülasyon kutusu oluşturur. Bu yüzden region komutu ilk olarak geometrik alan tanımlamada kullanılmalıdır. Simülasyon kutusu, mevcut simülasyondaki işlemcilerin sayısına ve processors komutunun ayarlarına bağlı olarak, işlemci başına, düzenli 3 boyutlu dikdörtgen kalıplara bölünür.

***create_atoms* komutu**

create_atoms type style args keyword values ...

- *type = atom type (1-Ntypes) of atoms to create (offset for molecule creation)*
- *style = box or region or single or random*
- *zero or more keyword/value pairs may be appended*
- *keyword = mol or basis or remap or var or set or units*

Bu komut kafeste, read_data ve read_restart komutun aracılığı ile alternatif olarak açıkça koordinatlarını okumak için atamları (ve molekülleri) veya tek bir atomu (veya molekülü) veya rasgele atom topluluğunu oluşturur. Tipik olarak create_box komutu ile oluşturulan simülasyon kutusu zaten var olmalıdır. Bu komutu kullanmadan önce kafes lattice

komutunu kullanarak tanımlanmalıdır yoksa single tipte units=box veya random tipte belirtilmelidir.

Box sitilinde, create atoms komutu kafes kutusunun her yerini parçacıklarla doldurur. Eğer simülasyon kutusu periyodikse, kutu sınırında istenmeyen atom çakışmalarını önlemek için çoklu kafes aralıkları boyutlarından emin olmalısın.

Region sitilinde, bir geometrik hacim parçacıklarla doldurulur. Simülasyon kutusunun içindeki bu hacim bölge hacmi ile tutarlıdır.

Single sitilinde, tek bir parçacık sistemde belirtilen kordinanta eklenir. Bu hata ayıklama amacıyla veya belirtilen pozisyonda bir avuç parçacıklı küçük bir sistem yaratmada kullanışlı olabilir.

Random sitilinde, amorf sistem oluşturmak için kullanışlı olan N parçacıkları sistemde rasgele üretilen kordinatlara eklenir.

Bu nedenle, bir bölge komutu önce geometrik bir alanı tanımlamak için kullanılmalıdır. Ayrıca, simülasyon kutusunu, kullanılan işlemci sayısına ve işlemci komutunun ayarlarına bağlı olarak, işlemci başına bir adet dikdörtgen şeklindeki dikdörtgen tuğladan oluşan bir ızgaraya ayırır.

3. Ayarlar

Atomlar ve moleküler topoloji tanımlandıktan sonra, çeşitli ayarlar belirlenebilir: kuvvet alanı katsayıları, simülasyon parametreleri, çıktı seçenekleri, vb.

Kuvvet alanı katsayıları bu komutlarla ayarlanır: *pair_coeff, bond_coeff, angle_coeff, dihedral_coeff, uygunsuz_coeff, kspace_style, dielektrik, special_bonds.*

Bu komutlarla çeşitli simülasyon parametreleri ayarlanır: *neighbor, neigh_modify, group, timestep, reset_timestep, run_style, min_style, min_modify.*

Fix komutu

fix ID group-ID style args

- *ID = user-assigned name for the fix*
- *group-ID = ID of the group of atoms to apply the fix to*
- *style = one of a long list of possible style names (see below)*
- *args = arguments used by a particular style*

Bir atom grubuna uygulanacak bir düzeltme ayarlar. *timestepping* veya *minimization* durumunda sisteme uygulanan işlemdir. Lammips'te yüzlerce *fix* vardır ve yenileri eklenebilir.

pair_coeff komutu:

pair_coeff I J args

- *I,J = atom types (see asterisk form below)*
- *args = coefficients for one or more pairs of atom types*

Bir veya daha fazla atom çifti için çift yönlü kuvvet alan katsayılarını belirtir. Katsayıların sayısı ve anlamı çiftin tarzına bağlıdır.

Çift katsayıları, *read_data* komutu tarafından okunan veri dosyasından veya bir yeniden **kspace_style** komutu:

kspace_style style value

• *style = none or ewald or ewald/disp or ewald/omp or ppm or ppm/cg or ppm/disp or ppm/tip4p or ppm/stagger or ppm/disp/tip4p or ppm/gpu or ppm/kk or ppm/omp or ppm/cg/omp or ppm/tip4p/omp or msm or msm/cg or msm/omp or msm/cg/omp or scafacos*

Uzun menzilli Coulomb etkileşimlerini veya uzun menzilli $1 / r^6$ etkileşimlerini hesaplamak için her bir zaman aşımını kullanmada LAMMPS için uzun aralıklı bir çözücü tanımlar. Uzun menzilli çözücülerin çoğu, K-uzayda hesaplarını yaparlar, bu yüzden bu komutun adı bu şekildedir.

Böyle bir çözücü uygun bir çift stili ile birlikte kullanıldığında, Coulomb veya $1 / r^N$ etkileşimleri için kesme etkili bir şekilde sonsuzdur. Coulomb durumda, sistemdeki her bir yükün, simülasyon alanının sonsuz bir periyodik görüntü dizisindeki yüklerle etkileşime girdiği anlamına gelir.

Çizgele 3.2. *pair style* ve *kspace style* bağlantısı

Pair style	KSpace style
coul/long	ewald or ppm
coul/msm	msm
lj/long or buck/long	disp (for dispersion)
tip4p/long	tip4p

neighbor komutu

neighbor skin style

- *skin = extra distance beyond force cutoff (distance units)*
- *style = bin or nsq or multi*

Bu komut, ikili komşu listelerinin oluşturulmasını etkileyen parametreleri ayarlar. Komşu listeleri içindeki atomlardan, kesim mesafesi kesim kuvvetine eşit olan atom çiftleri ve skin uzaklıkları bu listede tutulur.

group komutu

group ID style args

- *ID = user-defined name of the group*
- *style = delete or clear or empty*

Bir gruba ait olan atom koleksiyonunu tanımlar. Grup kimliği daha sonra bu atomlar üzerinde birlikte hareket etmek için *fix*, *compute*, *dump* veya *velocity* gibi diğer komutlarda kullanılabilir. Grup kimliği zaten varsa, group komutu belirtilen atomları gruba ekler.

timestep komutu

timestep dt

- *dt = timestep size (time units)*

Sonraki moleküler dinamik simülasyonlar için zaman aralığı boyutunu ayarlar.

reset_timestep komutu

reset_timestep N

- *N = timestep number*

Zaman aralığı sayacını belirtilen değere ayarlar.

Bu komut normalde, zaman aralığı bir yeniden başlatma dosyasını *read_restart* komutu ile okuyarak ayarlandıktan sonra gelir.

compute komutu:

compute ID group-ID style args

- *ID = user-assigned name for the computation*
- *group-ID = ID of the group of atoms to perform the computation on*
- *style = one of a list of possible style names (see below)*
- *args = arguments used by a particular style*

Atom grubu üzerinde gerçekleştirilecek olan hesaplamayı tanımlar. Bir hesaplama tarafından hesaplanan miktarlar anlık değerlerdir, yani bir hesaplama sistemin önceki bir durumu hakkında bazı bilgileri dahili olarak saklayabilse de, miktarlar mevcut zaman aralığı veya yinelemedeki atomlar hakkındaki bilgilerden hesaplanır.

variable komutu

variable name style args ...

- *name = name of variable to define*

- *style = delete or index or loop or world or universe or uloop or string or format or getenv or file or atomfile or python or internal or equal or vector or atom*

Bu komut, daha sonra giriş komut dosyasında veya bir simülasyon sırasında değerlendirme için bir değişken adına bir veya daha fazla dizi atar.

thermo komutu

thermo N

- *N = output thermodynamics every N timesteps*
- *N can be a variable*

N'nin katları olan ve bir simülasyonun başında ve sonunda bulunan zaman aralıklarındaki termodinamik bilgileri (örneğin sıcaklık, enerji, basınç) hesaplar ve yazdırır.

dump komutu

dump ID group-ID style N file args

- *ID = user-assigned name for the dump*
- *group-ID = ID of the group of atoms to be dumped*
- *style = atom or atom/gz or atom/mpii or cfg or cfg/gz or cfg/mpii or custom or custom/gz or custom/mpii or dcd or h5md or image or local or molfile or movie or netcdf or netcdf/mpii or vtk or xtc or xyz or xyz/gz or xyz/mpii*
- *N = dump every this many timesteps*
- *file = name of file to write dump info to*
- *args = list of arguments for a particular style*

Çeşitli stillerden birindeki her N zaman aralığında bir veya daha fazla dosyaya atom niceliklerinin bir görüntüsünü boşaltır.

restart komutu:

restart 0

restart N root keyword value ...

restart N file1 file2 keyword value ...

- *N = write a restart file every this many timesteps*
- *N can be a variable (see below)*
- *root = filename to which timestep # is appended*
- *file1,file2 = two full filenames, toggle between them when writing file*
- *zero or more keyword/value pairs may be appended*
- *keyword = fileper or nfile*

Bir simülasyon ilerledikçe, iki moddan herhangi birinde veya her ikisinde birden fazla zaman aşımına uğramış simülasyonun mevcut durumunu içeren ikili yeniden başlatma dosyası yazar. 0 değeri, yeniden başlatma dosyası yazmadığınız anlamına gelir. İki mod şu şekilde olabilir. Bir dosya adı belirtilirse, dosya adında zaman aralığını içeren bir dizi dosya adları oluşturulur. İki dosya adı belirtilirse, bu adlarla yalnızca 2 yeniden başlatma dosyası oluşturulur. LAMMPS, ardışık yeniden başlatma dosyaları yazarken 2 isim arasında geçiş yapacaktır.

4. Simülasyonun çalıştırılması

Bir moleküler dinamik simülasyonu run komutu kullanılarak çalıştırılır. Enerji minimizasyonu (moleküler statik) minimize komutunu kullanılarak gerçekleştirilir. Paralel ısıtma (replica-exchange) simülasyonu temper komutu kullanılarak çalıştırılabilir.

run komutu:

run komutu

run N keyword values ...

- *N = # of timesteps*
- *zero or more keyword/value pairs may be appended*
- *keyword = upto or start or stop or pre or post or every*

Belirtilen sayıda zaman aralığı için dinamikleri çalıştırır veya devam eder. *run style* respa olduğunda, N, dış döngünün (en büyük) zaman aralığını belirtir. Eğer sistemin termodinamiği, zaman aşımına uğramadan hesaplanır ve yazdırılırsa, N = 0 değeri kabul edilebilir

minimize komutu:

minimize etol ftol maxiter maxeval

- *etol = stopping tolerance for energy (unitless)*
- *ftol = stopping tolerance for force (force units)*
- *maxiter = max iterations of minimizer*
- *maxeval = max number of force/energy evaluations*

Atom koordinatlarını yinelemeli olarak ayarlayarak sistemin enerjisi minimizasyonunu çalıştırır. Durdurma ölçütlerinden biri sağlandığında yinelemeler sona erer.

Çoğunlukla kullanılan değer komutların açıklaması EK 1 de getirilmiştir.

3.4. Ovito Yazılımının Tanıtımı

Bu çalışmada, yapıları görselleştirmek ve oksijen iyon boşluklarının hareketini izlemek için Ovito isimli açık kaynaklı yazılım paketi kullanılmaktadır.

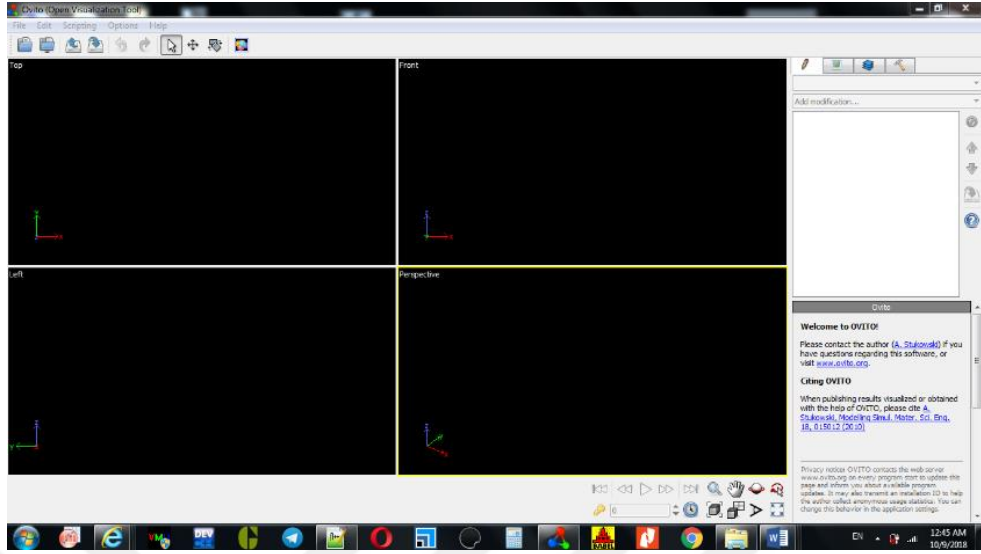
Bu yazılım yüksek grafiklerle görselleştirme yeteneğine sahiptir. Programlama dili Fortran ve yapıyı gözlemlemek için atom uzantısına sahip bir çıktı dosyası kullanılmaktadır.

Ovito yazılımında boşlukların hareketlerini izlemek ve göstermek için, aşağıda belirtilen iki dosya 'ya ihtiyaç duyulmaktadır:

- a) Atomların konumunu mükemmel bir kristalde içeren dosya (bütün atomların bulunduğu bir dosya),
- b) Boşlukların oluşturulduğu dosya (birkaç atomun silindiği ve yerine boşlukların oluşturulduğu bir dosya).

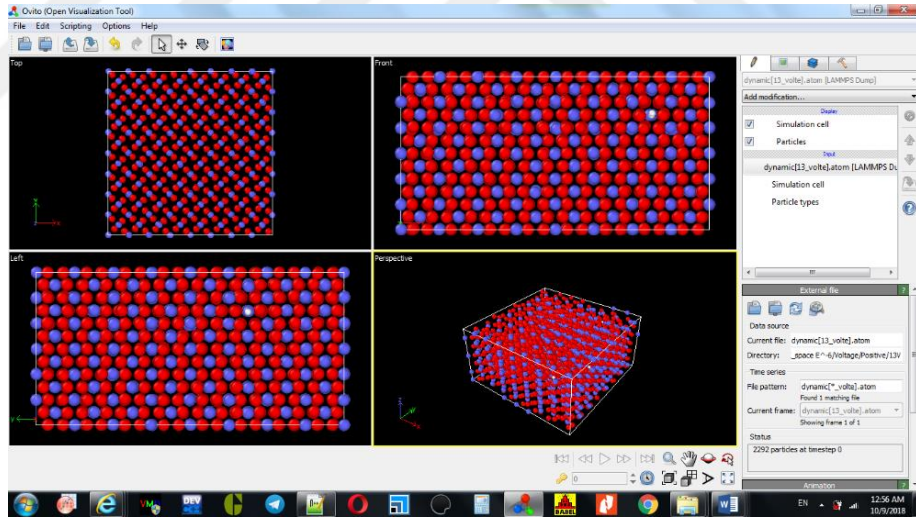
Her iki dosyanın da Lammps yazılımı tarafından üretilmesi ve her iki uzantının da aynı olması gerekmektedir. Bu çalışmanın benzetimlerinde .atom uzantısı kullanılmıştır.

Öncelikle Ovito yazılımının açılması gerekmektedir. Bu yazılımın standart ara yüzü Şekil 3.5'de görünmektedir:



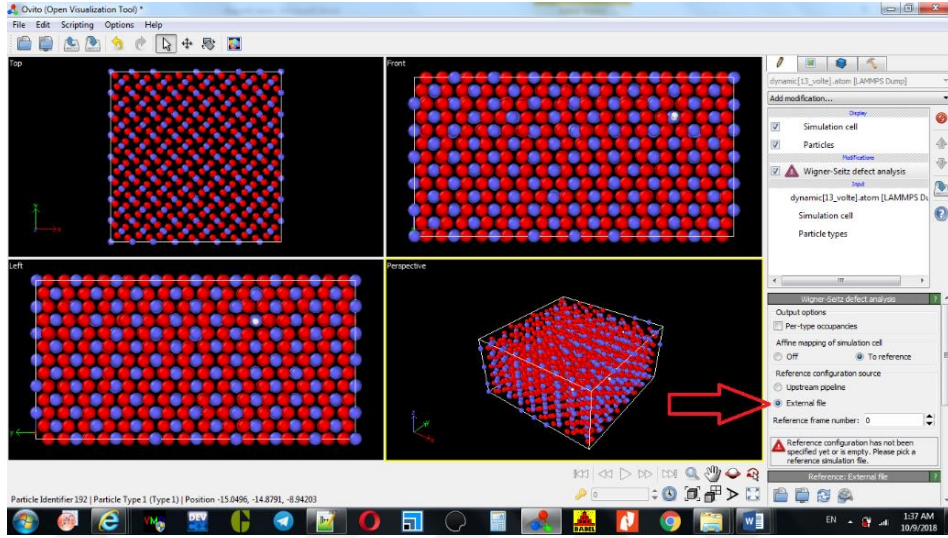
Şekil 3.5. ovito yazılımının açılış sayfası

Ardından boşlukları içeren çıkış dosyası bu ara yüze çağırılmalıdır.



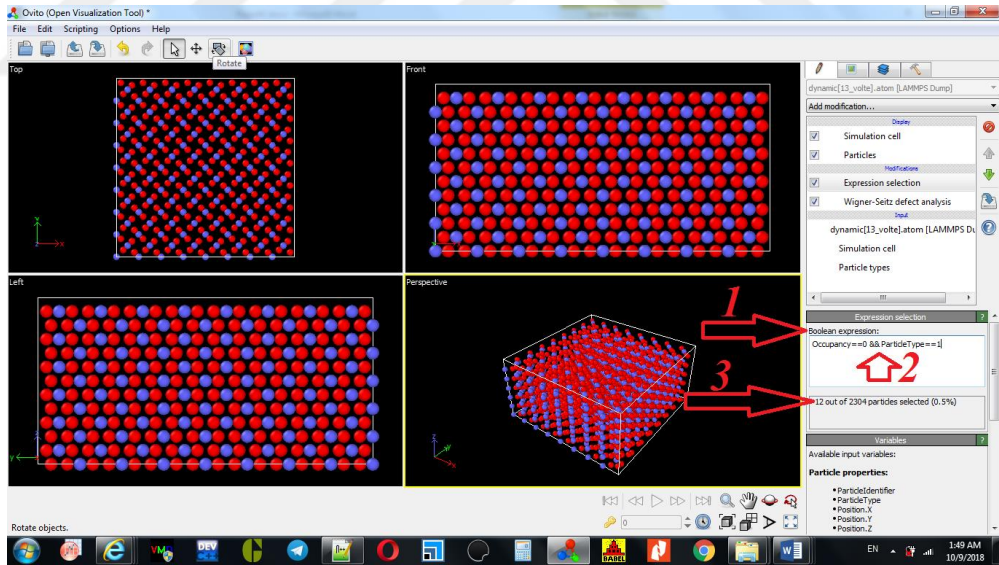
Şekil 3.6. Boşlukları içeren TiO_{2-x} yapısındaki atomların çıkış dosyası

Bir sonraki adımda, boşluklar görüntülenmektedir.



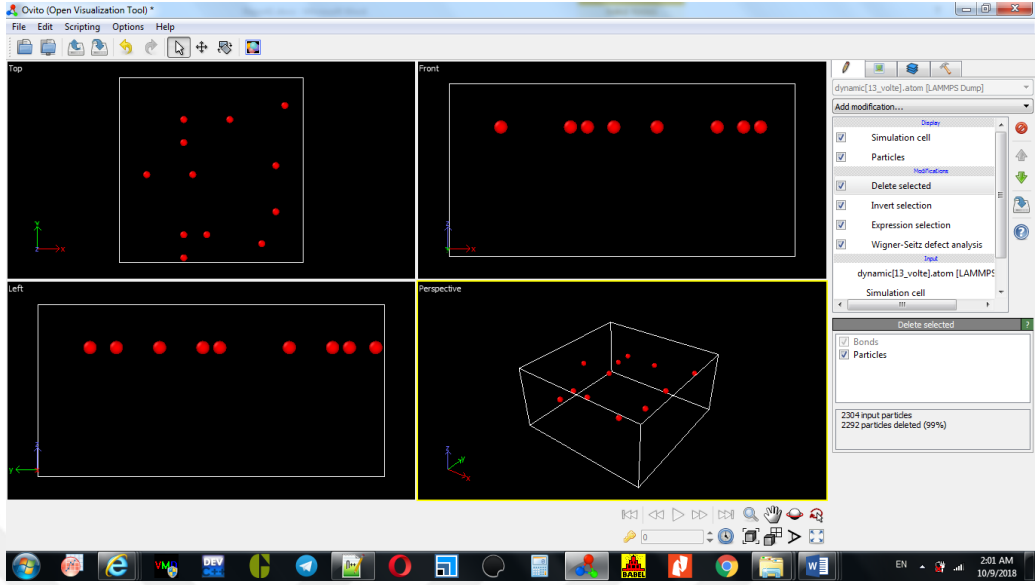
Şekil 3.7. Oksijen boşluklarının çağırılmasının etkinleştirilmesi

Bu aşamada oksijen boşlukları seçilir. Şekil 3.8’inde işaretlendiği ve belirlendiği gibi lammps kodumuzda titanyum dioksit numunemizde 12 oksijen boşluğu oluşturulmuştur.



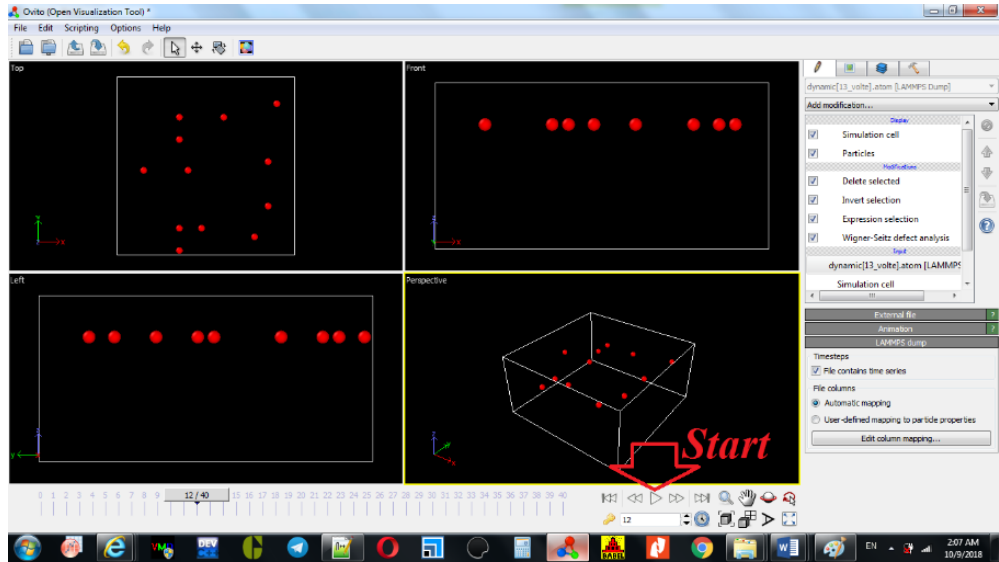
Şekil 3.8. Yapıda gösterilmek için, oksijen boşluklarının seçilmesi

Bu işlemin sonunda, numunemizdeki oksijen boşluklarını şekil 3.9’de gösterildiği gibi görüntülemekteyiz.



Şekil 3.9. Numunedeki oksijen boşluklarının görüntülenmesi

Boşlukların hareketini gözlemlemek için ovito yazılımındaki animasyon seçeneğine tıklıyoruz.

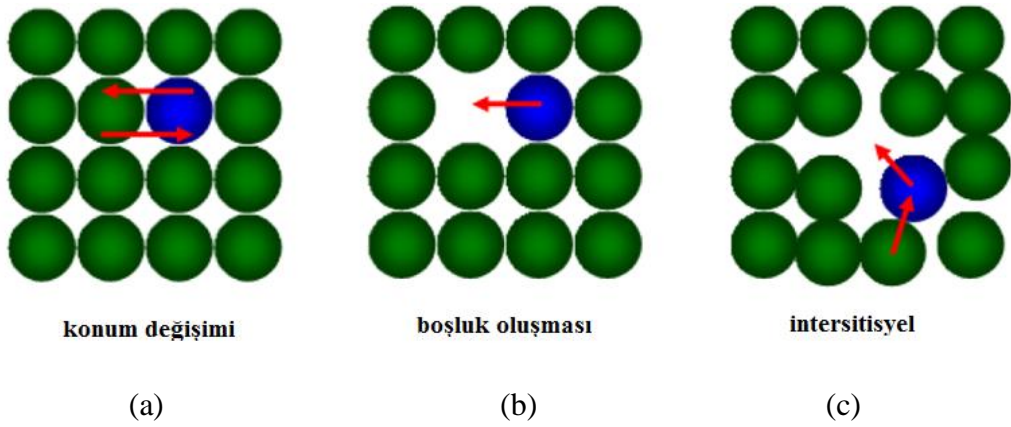


Şekil 3.10. Hareketlerin animasyonunu izleme tuşu

3.5. Metal Oksit Kristalinde Oksijen İyonunun Dağılımı

Oksijen iyonik boşluklarının olması, oksijen iyonlarının bir taraftan bir başka tarafa geçiş yapması için basit bir araçtır, çünkü bir iyon, kristal ağında önemli ve dikkate alınabilecek kadar bir bozukluk yaratmadan kendi cinsinden bir boşluğa aktarılır (bu oksijen iyonunun sadece oksijen iyonik boşluğuna ve titanyum iyonunun sadece titanyum iyonik boşluğuna aktarılabilmesi anlamındadır) ve bu şekilde onun olduğu pozisyon boşalabilir. Bu işlem için az seviyede bir enerjiye ihtiyaç vardır. Dağılım en basit ifadeyle kristalde pozitif veya negatif iyonlarının hareketleridir ve boşlukların bir yönde hareketleri atom dağılımlarının hareketinin ters yönde olduğu anlamdadır (*Rosenberg*). Şekil 3.11 kristal ağındaki dağılım olayının 3 farklı şeklini göstermektedir:

- orta nokta etrafında rotasyondan oluşan değişiklik, ikiden fazla atom rotasyonu'da olabilir.
- atomlar yapıdaki boşluklarla yer değişimi yapabilirler.
- ara pozisyonlardan göçmeler.



Şekil 3.11. Dağılımın farklı yöntemleri

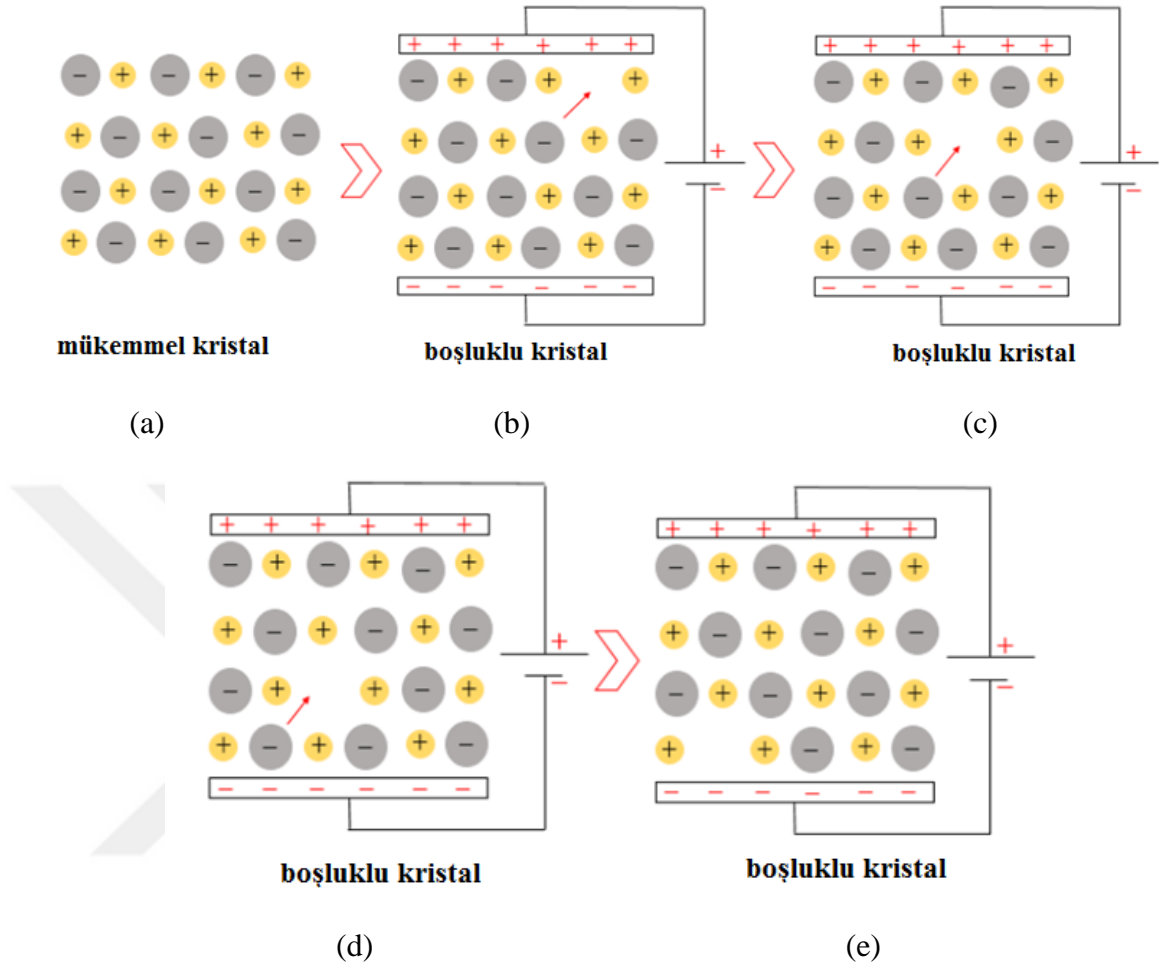
3.5.1. İyonik kristallerde elektriksel iletkenliği

İyonik kristaller, tam sıfır olmayan elektriksel iletkenliklerine sahiptir ve onların direnç türleri sıcaklık ve kristalin saflık derecesine bağlıdır (*Ashcroft*). İyonik ağlarda, metallerdeki gibi, iletkenlik serbest elektronların hareketlerinden kaynaklanamaz. Çünkü iyonik kristallerin elektron kabukları neredeyse kapalıdır (*Kittel*). Ayrıca yarı iletkenlerdeki gibi, elektronların kapasite bandından iletkenlik bandına hareketleri termal uyarılmasından kaynaklanan sebeplerden dolayı da olamaz, bunun nedeni bandların arasındaki enerji boşluğunun çok büyük olmasıdır ve bu şartta elektronlardan hiçbiri veya sadece birkaç tanesi uyarılabilir. Yükün elektronlar ile aktarılmamasına ve iyonların kendisiyle aktarılmasına doğrudan kanıtlar mevcuttur (*Ashcroft*). Bu ispatlama, yük ve kütle arasındaki taşıma karşılaştırmasından elde edilmiştir. Kütle taşıması elektrotların üzerinde oturan ve kristal ile temas sağlayan bir maddenin ölçümüyle belirlenmiştir.

Boşlukların sayısının artmasıyla, iyonların iletkenlik gücü artmakta olup daha az bir enerji seviyesiyle fazla hareketlere sebep olmaktadır (*Ashcroft*).

İyonik iletkenliğin boşlukların hareketlerine bağlı olmasına çok sayıda kanıt vardır. Bu iyonik iletkenlik boşlukların dağılımına doğrudan bağlıdır ve bu dağılım, boşlukların sayılarıyla birlikte sıcaklık derecesine de bağlı olup ve yüksek sıcaklıklarda kolayca görülebilir (*Ashcroft*).

Şekil 3.12, bir iyonik yapıda negatif iyonların hareket ve dağılımından kaynaklanan iletkenliği görüntülemektedir. TiO_2 kristalinde de iletkenlik konusunda aynı davranışlar görülebilir.



Şekil 3.12. Negatif iyonik boşluklarından kaynaklanan iyonik iletkenlik

3.5.2. TiO_2 kristalindeki oksijen iyonik boşluklarının dağılım ve dağılım katsayılarının hesaplamaları, Dağılım teorisi

Katı ağlarda boşlukların veya safsız atomlarının konsantrasyon (yoğunluk) gradyanının olduğu durumda, kristalde bir akı meydana gelir. Denge durumunda, boşluklar veya safsızlıklar monoton bir şekilde yayılmaktadır. Toplam akı \vec{J}_n , fenomenolojik bir iletmişim ile, fik kuralı olarak tanınmıştır, n, yoğunluğun gradyanına bağlıdır:

$$\vec{J}_n = -D\vec{\nabla}_n \quad (3.3)$$

Burada \vec{J}_n , zaman biriminde yüzeyden geçen atom sayısıdır. D yayılım katsayısıdır ve birimi cm^2s^{-1} veya m^2s^{-1} dir. Eksi işareti yoğunluğun fazla olduğu bölgeden dışarı doğru olduğunu simgelemektedir. Bu formül, yayılım için yeterlidir ama net bir şekilde yayılımın itici kuvveti kimyasal potansiyelin gradyanının yansıra yoğunluğun gradyanına da bağlıdır. Dağılım sabiti sıcaklıkla bu şekilde değişmektedir:

$$D = D_0 \exp[-E_a/k_B T] \quad (3.4)$$

E_a , bu sürecin aktivasyon enerjisidir.

3.6.3. Moleküler dinamiği kullanarak yayılma ve yayılma katsayısının hesaplaması

Yayılma katsayısı, her iyon için her sıcaklık derecesinde, Ortalama kare değıştirmesi metoduyla (MSD) bu şekilde hesaplanır:

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0)]^2 \quad (3.5)$$

N iyon sayısı ve $r_i(t)$ i iyonunun t zamanındaki konumudur. Oksijen iyonunun MSD metoduna dayanarak hesaplanması ve onun grafik eğimine göre oksijen iyonunun yayılma katsayısını (D_0) aşağıdaki gibi elde edebiliriz:

$$MSD(t) = 6D_0 t + \alpha \quad (3.6)$$

Bu denklemden α sıcaklığa duyarlılık faktörüdür (İslam vd 1996).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Kayıp devre elemanı olarak ün yapan memristör, üzerinde geçen akıma göre direncini değiştirerek devrelerde oldukça faydalı kullanım alanlarına bulunmaktadır.

Bu devre elemanı, içinden daha önce geçen elektrik yüklerini hafızasında tutma yeteneğine sahiptir.

Bu özellikler, memristörlerde her zaman ve her gerilim değerinde belirli bir miktar elektrik yükünün (elektrik yükü, iyon tipindedir) akmasına neden olur.

Memristör; bayaslama için kullanılan iki bacaklı devre elemanları (direnc, kapasitör, bobin) ailesinin dördüncü elemanı olarak düşünülmektedir.

4.1. Titanyum Dioksit Tabanlı Memristör Üzerinde Yapılan İncelemeler

4.1.1. İyonik iletkenliği ve iyon yayılım enerjisinin hesaplanması ve simülasyonu

Bu çalışmada, oksijen iyonlarının ortalama kare yer değiştirmesinin (MSD) elektrik alan döngüleri altındaki davranışı incelenmeden önce, bu değer in sadece sıcaklıkla olan ilişkisi araştırılmaktadır.

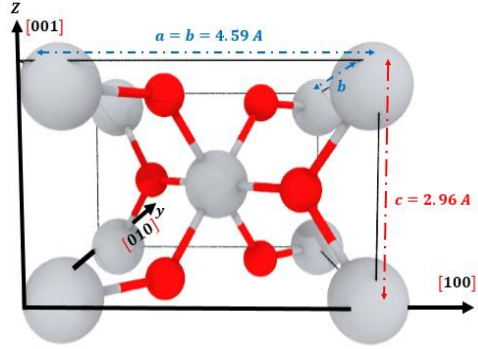
Bu araştırma, iyon iletimi aktivasyonunu ve enerjisini ölçmek amacıyla yapılmaktadır. Bunu yapabilmek için, önce oksijen iyonlarının farklı sıcaklıklarda gösterdikleri MSD değerleri hesaplamalı ve

bir sonraki adımda hesaplanan bu değerlerin zamana göre grafiği çizilmelidir. Oksijen iyonlarının MSD eğrisindeki eğim değeri, zamana göre oksijen iyon dağılım katsayısını gösterir. Difüzyon katsayısı elde edildikten sonra, Arrhenius diyagramı ve doğal logaritma (Ln) kullanılarak, difüzyon katsayısı ve iyonik iletkenlik $\frac{10^3}{\text{sıcaklık}}$ biriminde hesaplanmaktadır. Bunlar bulunduktan sonra difüzyon ve iyonik iletkenlik aktivasyon enerjileri hesaplanabilir.

4.1.2. İyonik iletkenliği ve yayılma aktivasyon enerjisinin ölçülmesi için simülasyondaki ayarları

Oksijen iyonlarının benzetimi ve MSD değerlerinin incelemesi için LAMMPS yazılımı kullanılmıştır. Benzetim ayarları, aşağıda sayılan maddeler göz önünde buldurularak yapılmalıdır.

1. Benzetim, Moleküler dinamik yöntemi ve LAMMPS yazılımı kullanılarak yapılmıştır.
2. İncelenen yapının çıkışını görüntülemek için OVİTO yazılım paketi kullanılmıştır.
3. Grafiklerin izilmesi, eğimlerinin hesaplanması ve çizelgelerin çizilmesi için Orgin 2017 yazılım paketi kullanılmıştır.
4. Benzetim, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 ve 1900 Kelvin sıcaklık değerlerinde 13 ayrı adımda gerçekleştirilmektedir. Bu işlem, yukarıda belirtilen sıcaklık değerleri için MSD'nin ayrı ayrı hesaplanmasını, sıcaklığın MSD zerindeki etkilerinin incelenmesini ve yayılma katsayısının elde edilmesini sağlamaktadır.
5. Benzetimdeki ağ sabitleri $a = b = 4.59$ Angstrom ve $c = 2.96$ Angstrom olarak dikkate alınmaktadır.

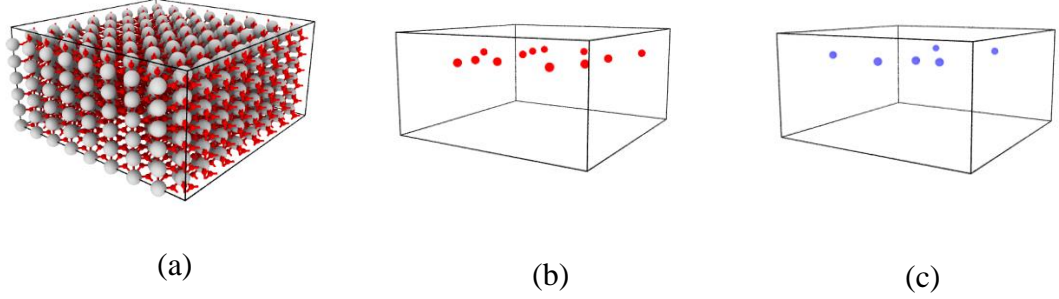


Şekil 4.1. Rutil birim hücresi. (Ağ sabitleri resimde belirtilmiştir)

6. Ağ sabitleri ayarlandıktan sonra, Rutil yapısı $8 * 8 * 6$ boyutunda baz alınmıştır ve bir sonraki aşamada, materyali daha hacimli bir fazda üretmek için benzetimde periyodik sınır koşulu (PBC) uygulanmıştır.
7. Yapı üretildikten sonra, oksijen ve titanyum boşlukları oluşturulmalıdır. Öncelikle 12 adet oksijen iyonu boşluğu, numunenin üst yarısında, [001] kristalinin yönü ile gösterilen Z eksenini yönünde, rastgele bir şekilde oluşturulur. Daha sonra titanyum iyonlarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Böylece titanyum boşlukları oluşturulmuş olacak ve oksijen iyonlarından kaynaklanan aşırı yük değerleri karşılanmış olacaktır.

Titanyum yükünün, oksijen yükünün iki katı olduğu göz önünde bulundurularak, oksijen boşluklarının olduğu konumda her iki adet oksijen iyonu boşluğuna karşılık olarak bir adet titanium iyonu boşluğu oluşturulmalıdır.

Numunenin memristif durumuna yönelik olarak iyonik iletkenliğin incelenmesi için, boşlukların yerleri numunenin üst yarısında konumlandırılmaktadır. (Memristör yapısında, boşlukların konumu numunenin üst veya alt yarısında olmalıdır). Bu şekilde, yapısında titanium ve oksijen boşlukları bulunan, TiO_{2-x} kimyasal sembolü ile gösterilen bir memristör yapısı üretilmiştir. Şekil 4.2A üretilen memristörün genel yapısını, Şekil 4.2B, oksijen iyonlarına ait boşlukları ve Şekil 4.2C, titanium boşluklarını göstermektedir.



Şekil 4.2. A) Simülasyon için oluşturulan rutillerin yapısı B) Örnekteki oksijen iyonlarının boşlukları ve konumu C) Örnekteki titanyum iyonlarının boşlukları ve konumu

8. Zaman adımı simülasyonlarda 2 femtosaniye olarak kabul edilmiştir.
9. Simülasyon potansiyeli, uzun dalga boylu koloni potansiyeli ve kısa dalga boylu Buckingham potansiyelinin kombinasyonu şeklinde ve denklem 4.1'de gösterildiği gibi ele alınmıştır. Tablo 4.1'de A_{ij} , ρ_{ij} ve C_{ij} ile gösterilen katsayılar, Buckingham potansiyel katsayılarını ifade etmektedir. r_{ij} , i iyonu ve j iyonunun arasındaki mesafedir. q iyon yükünü temsil etmektedir. Titanyum için

$q_{Ti} = 2.196 |e|$, oksijen için $q_O = -1.098 |e|$ dir.

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

Çizelge 4.1. Buckingham potansiyel katsayıları (Matsui 1991)

Etkileşim türü	A(eV)	ρ (Angstrom)	C(eV×Angstrom ⁶)
Ti~Ti	31120.1446	0.154	5.2499633
Ti~O	16957.4983	0.194	12.589947
O~O	11782.737	0.234	30.219932
iyon yükü			
Titanyum iyon yükü =+2.196 e		Oksijen iyon yükü =-1.098 e	

10. Uzun dalga Koloni kuvvetlerini toplamak için, PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) toplama yöntemi kullanılmıştır (Hockney 1989).
11. TiO_{2-x} yapısı oluşturulduktan sonra, yapıyı benzetim için ideal hale getirmek amacıyla, eşlenik gradyan (cg: *Conjugate Gradient*) yöntemi kullanılarak yapı minimum enerji seviyesine ulaştırılmıştır.
12. Yapının enerjisi minimum değere indirildikten sonra, memristör denge benzetimi başlatılmıştır ve memristör NPT kanonikal asambel şartları altında 8ps'den sonra dengeli haline ulaşmıştır.
13. NPT ansambeli, 300 K derece sıcaklıkta ve sıfır bar basınç altında (sıfır Pascal'a eşdeğer) Nose-Hoover metodu ile modellenmiştir. Modelde reaksiyon süresi basınç için 2 piko saniye, sıcaklık için 0.2 piko saniye olarak belirlenmiştir.
14. Denge gerçekleştirilirken, oksijen, titanyum ve tüm yapı için MSD değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra her 1000 adım için geçen ortalama süre ile elde edilen sonuçlar ayrı bir dosyaya kaydedilmiştir.
15. Benzetim sürecinde oksijen iyonlarının MSD değeri hesaplanmıştır ve hesaplanan verilerin zaman bazında her 1000 adımın ortalama değeri kaydedilmiştir. Daha sonra, oksijenin MSD değerinden elde edilen verilerin zamana göre grafiği çizilmiştir. Bu grafik kullanılarak sıcaklığın oksijen iyonlarının dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. Buna ek olarak grafiğin eğimi hesaplanıp oksijen iyonunun dispersiyon katsayısı elde edilmiştir.
16. Difüzyon katsayısının doğal logaritma eğrisinin eğiminden, yayılma aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.
17. Aynı şekilde, iyonik iletkenliğin doğal logaritma eğrisinin eğiminden, iletkenlik aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.

4.1.3. Sıcaklığın MSD üzerindeki etkileri ve dağılım katsayısının hesaplanması

Benzetimden sonra, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi oksijen iyonu için MSD bilgileri farklı sıcaklıklarda zamana göre çizilmiştir.

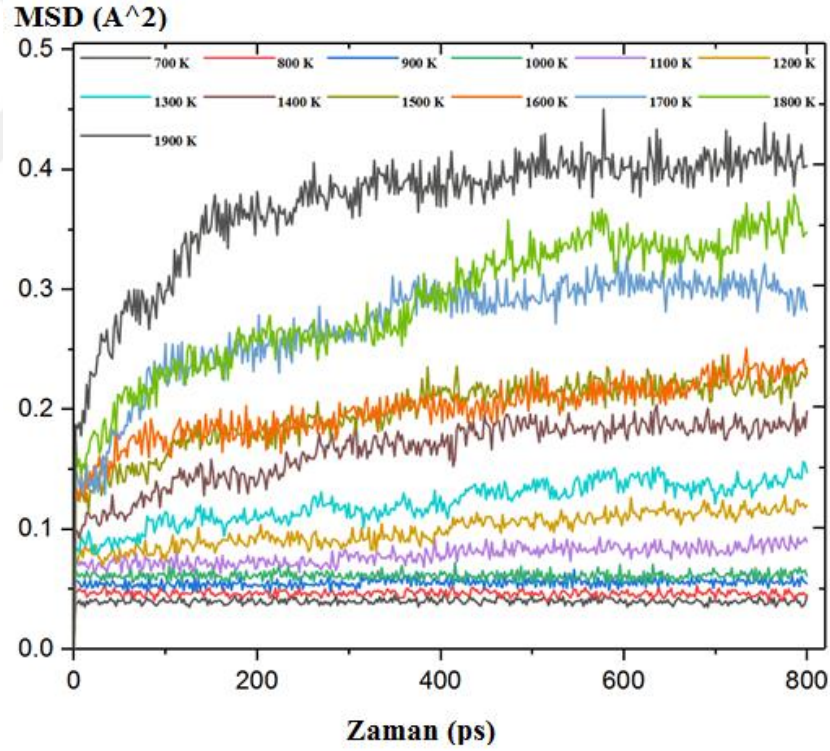
Şekilden anlaşılacağı üzere, MSD değeri 1000 Kelvin'e kadar olan sıcaklık değerlerinde çok düşük olurken, 1100 K ile 1900 Kelvin'de daha yüksek olmaktadır. Bu sonuç MSD

değerinin sıcaklıkla doğrudan orantılı olduğunu yani sıcaklık arttıkça MSD değerinin de arttığını göstermektedir.

MSD genel olarak 4.2 numaralı denklem ile hesaplanır:

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0)] \quad (4.2)$$

Bu denklemde, N oksijen iyonlarının sayısı, $\vec{r}_i(t_0)$ oksijen iyonunun başlangıç anındaki konumu ve $\vec{r}_i(t + t_0)$ bu iyonun başlangıç anından t saniye sonraki konumudur.

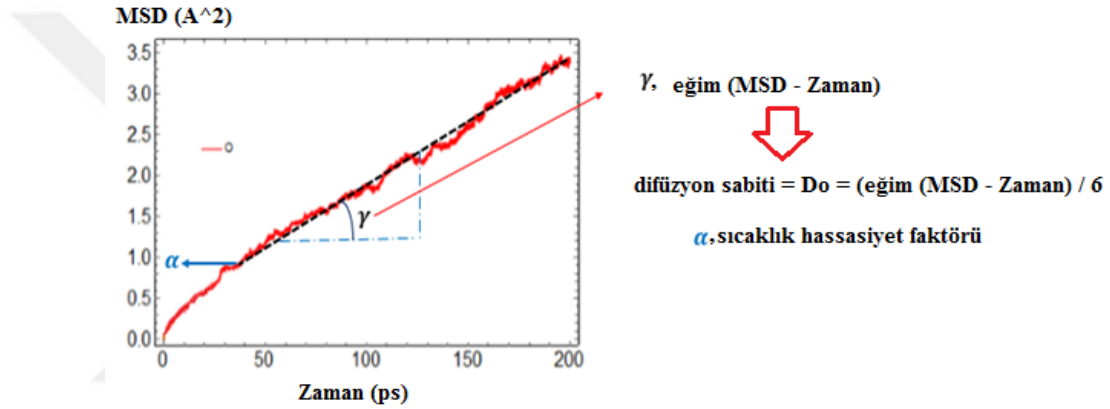


Şekil 4.3. Zaman içinde 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 ve 1900 Kelvin'de oksijen iyonlarının Ortalama Geçiş Kareleri (MSD)

MSD ifadesi, iyonların dağıtım katsayılarıyla ilişkili olan başka bir denklem ile sunulmaktadır. 4.3 numaralı denklem bu bağıntıyı göstermektedir:

$$MSD(t) = 6D_0t + \alpha \quad (4.3)$$

Bu denklemde, D_0 oksijen iyonu için dağıtım katsayısı ($\frac{m^2}{Second}$), t , saniye biriminde zaman parametresi, α , sıcaklık duyarlılık faktörüdür ve birimi Angstrom²'dir. D_0 , MSD eğrisinin dengeli kısmının eğiminden; α bu eğrinin dengeli kısmının başlangıç noktasına olan uzaklığından elde edilebilmektedir. Şekil 4.4te, D_0 ve α parametrelerinin hesaplama metodunu sunmaktadır.



Şekil 4.4. MSD grafiğinin zaman içindeki eğimine göre difüzyon katsayısının hesaplanması

Sonuç olarak dağıtım katsayısının hesaplanmasında, 1000 Kelvin derece altındaki sıcaklıklarda, MSD değeri küçük olduğu gibi, dağıtım katsayısının da küçük olduğu ve değerinin $10^{-15\pm 1} (m^2/s)$ dolaylarında olduğu tespit edilmiştir. 1100 Kelvin derece üzerindeki sıcaklıklarda MSD değeri artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte eğrinin eğimi de artmaktadır.

Aşağıda, farklı sıcaklıklarda difüzyon katsayıları ile Einstein'ın iyon iletimi ve dağılımı için olan ifadeleri kullanılarak, dağıtım aktivasyon enerjisi ve iyon iletkenliği hesaplanmıştır.

4.1.4. Oksijen iyonları dağıtımının aktivasyon enerjisi ile ilgili olan hesaplamaları

Farklı sıcaklıklarda dağıtım katsayısı elde edildikten sonra, Arrhenius olarak bilinen 4.4 numaralı denklem kullanılarak, dağıtım aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Bu denklemde D , oksijen iyonlarının dağıtım katsayısını temsil etmektedir ve birimi $\frac{m^2}{second}$ 'dir. Ayrıca D_0 , başlangıç dağıtım katsayısını, E_a , eV biriminde dağıtım aktivasyon enerjisini, k_B , $\frac{eV}{Kelvin}$ biriminde Boltzmann sabitini ve son olarak T , Kelvin biriminde sıcaklığı ifade etmektedir.

$$D = D_0 \exp[-E_a/k_B T] \quad (4.4)$$

E_a değerinin hesaplanabilmesi için 4.4 numaralı denklemin doğal logaritması alınmalıdır.

$$D \left(\frac{m^2}{s} \right) = D_0 \left(\frac{m^2}{s} \right) \times \exp[-E_a/k_B \left(\frac{eV}{K} \right) T(K)] \xrightarrow{\ln}$$

$$\ln(D) = \ln(D_0 \times \exp[-E_a/k_B T]) \rightarrow \ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b)$$

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{k_B T}$$

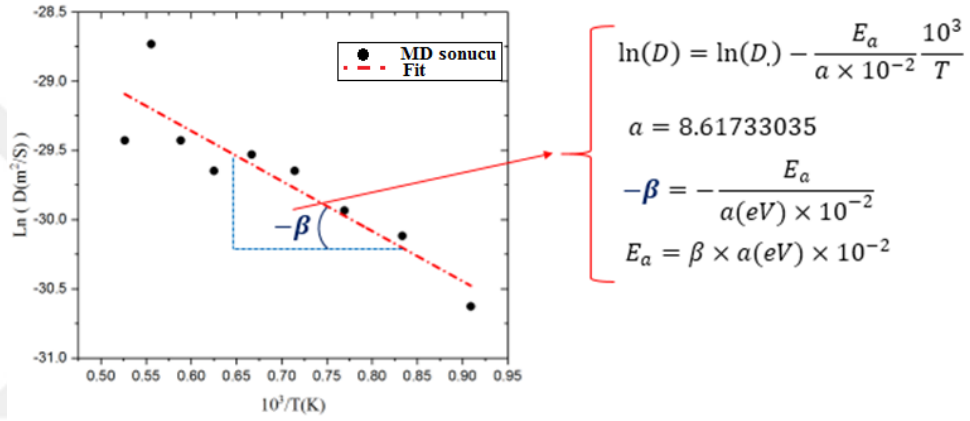
$$k_B = 8.61733035 \times 10^{-5} \frac{eV}{K} \rightarrow k_B = a \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$$

$$\begin{aligned} \ln(D) &= \ln(D_0) - \frac{E_a}{a \times 10^{-3} T} \rightarrow \ln(D) \\ &= \ln(D_0) - \frac{E_a}{a \times 10^{-2} T} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Dolayısıyla ana denklem, denklem 5'te olduğu gibi yazılabilir

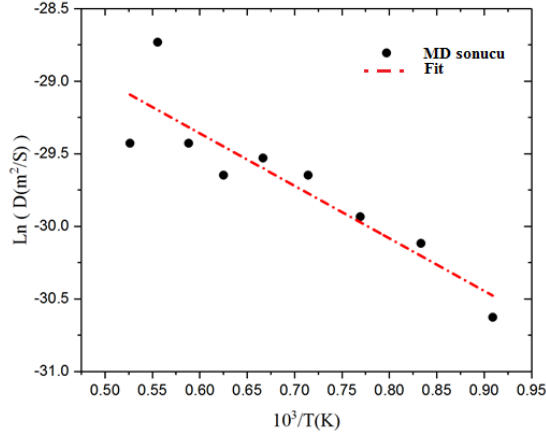
$$\ln(D) = \ln(D) - \frac{E_a}{a \times 10^{-2}} \frac{10^3}{T} \quad \& \quad a = 8.61733035 \quad (4.6)$$

Denklem 4.6'da gösterildiği gibi, $\ln D(\text{m}^2/\text{s})$ eğrisi $\frac{10^3}{T(K)}$ 'ye göre çizildiğinde, eğim $-\frac{E_a}{a \times 10^{-2}}$ 'ye eşit olmaktadır. Bu eğimden E_a değeri elde edilebilir. Şekil 4.5'te E_a 'nın hesaplaması ile ilgili açıklamalar kapsamlı bir şekilde sunulmaktadır.



Şekil 4.5. Arrhenius eğrisini kullanarak aktivasyonu enerjisinin (E_a) hesaplanması

Yukarıda açıklandığı üzere, benzetimi yapılan numune için, oksijen iyonu difüzyon katsayılarının doğal logaritması alınarak, $\frac{10^3}{T(K)}$ biriminde kendi sıcaklık değerlerine göre Şekil 4.6'da çizilmiştir. Bir sonraki adımda eğrinin eğimi hesaplanarak Şekil 4.5'te gösterildiği gibi eğri üzerinden dağıtım aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Üretilen numune için uygulanan metodla enerji değeri 0.311 eV olarak elde edilmiştir. Benzer bir yöntemle, iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 4.6'de gözlenen davranış, farklı kaynaklarda incelenen Meis and Flenche metoduyla (Meis 1997) orantılı ve uyumludur.



Şekil 4.6. Aktif oksijen iyonu dispersiyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius diyagramı

4.1.5. İyonik iletkenlik aktivasyon enerjisinin hesaplaması

Bu enerjiyi hesaplamak için, daha önce belirtildiği gibi, dağıtım aktivasyon enerjisinde uygulanan yöntem burada da kullanılabilir. Bunu gerçeklemek için Einstein denklemi olarak bilinen 4.7 numaralı denklem kullanılmaktadır:

$$\sigma = H_R \frac{n q^2 D}{k_B T} \quad (4.7)$$

$$D = D_0 \exp[-E_c/k_B T] \quad (4.8)$$

4.7 ve 4.8 numaralı denklemlerde, σ iyonik iletkenlik parametresidir ve $\frac{\text{Siemens}}{m}$ biriminde işleme alınmaktadır. H_R ise Haven sabitidir ve bu çalışmada denklemlerin basitleştirilmesi amacıyla 1 olarak kabul edilmiştir [12]. Ayrıca, n , boşlukların yoğunluğunu $\frac{\text{ions}}{m^3}$ biriminde, q , boşlukların yükünü Coulon biriminde, D , oksijen iyonlarının dağıtım katsayısını $\frac{m^2}{\text{Second}}$ biriminde, K_B , Boltzmann sabitini eV/K biriminde ve E_c , iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisini (eV) biriminde temsil etmektedir. E_c enerjisinin hesaplanması için 4.8 numaralı denklem 4.7 numaralı denklemde yerine konularak, sonuç denkleminin doğal logaritması (Ln) alınmalıdır:

$$\sigma\left(\frac{\text{Siemens}}{\text{m}}\right) = H_R \frac{n\left(\frac{\text{ions}}{\text{m}^3}\right) q(\text{Coulon})^2 D_0\left(\frac{\text{m}^2}{\text{Second}}\right)}{k_B\left(\frac{\text{eV}}{\text{K}}\right) T(\text{K})} \exp\left[-E_c/k_B\left(\frac{\text{eV}}{\text{K}}\right)T(\text{K})\right] \rightarrow \ln$$

$$\ln(\sigma) = \ln\left(H_R \frac{n q^2 D_0}{k_B T}\right) \times \exp[-E_c/k_B T] \rightarrow \ln(a \times b) = \ln(a) + \ln(b)$$

$$\ln(\sigma) = \ln\left(H_R \frac{n q^2 D_0}{k_B T}\right) - \frac{E_c}{k_B T}$$

$$k_B = 8.61733035 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \rightarrow k_B = a \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$$

$$\ln(\sigma) = \ln\left(H_R \frac{n q^2 D_0}{k_B T}\right) - \frac{E_a}{a \times 10^{-2}} \frac{10^3}{T}$$

$$\text{if} \rightarrow H_R \frac{n q^2 D_0}{k_B T} = \sigma_0$$

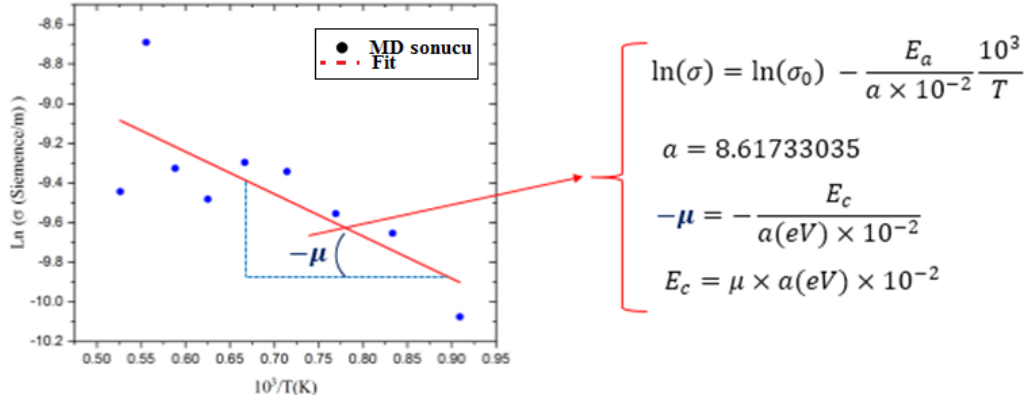
$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{a \times 10^{-2}} \frac{10^3}{T}$$

(4.9)

Dolayısıyla, ana denklem şu şekilde yazılabilir:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{a \times 10^{-2}} \frac{10^3}{T} \quad \& \quad a = 8.61733035 \quad (4.10)$$

4.10 numaralı denklemde gösterildiği gibi, $\ln\sigma(\text{siemens/m})$ parametresi $\frac{10^3}{T(\text{K})}$ 'e göre çizildiğinde, eğriden elde edilen eğim değeri $-\frac{E_c}{a \times 10^{-2}}$ 'ye eşit olmakta ve E_c değerini vermektedir. Şekil 4.7, E_c enerjisinin elde edilme yöntemini bahsi geçen detaylara göre sunmaktadır.



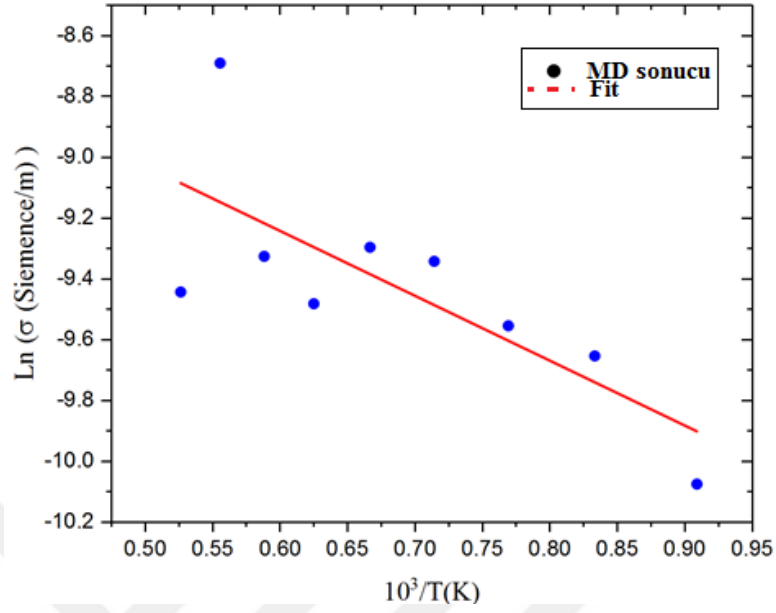
Şekil 4.7. İyonik iletkenlik aktivasyon enerjisinin (E_c) Arrhenius diyagramından elde edilmesi

Daha önce de anlatıldığı üzere, benzetimi yapılan memristörün iyonik iletkenlik parametresinin hesaplanması için, dağıtım katsayıları kullanılmıştır. Daha sonra yapısında 12 adet oksijen boşluğu bulunan Memristörün ilgili sıcaklık değerlerinde hacimi bulunmuştur. Bir sonraki adım olarak boşlukların sayısı hacime bölünerek n parametresi, yani oksijen boşluklarının hacimsel yoğunlukları elde edilmiştir. Önceden bilinen yük, sıcaklık ve Boltzmann sabiti değerleri kullanılarak iyonik iletkenlik parametresi, farklı sıcaklık değerleri için hesaplanmıştır.

Daha sonra, hesaplanan bu iyonik iletkenlik parametresi Şekil 4.7’de gösterildiği gibi doğal logaritma alınarak, kendi sıcaklıklarına göre $\frac{10^3}{T(K)}$ biriminde hesaplanmıştır. Şekil 4.8 bu detayları göstermektedir.

Bu eğrinin eğimi hesaplanarak, iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

Bu methodla, üzerinde çalışılan örnek için, iletkenlik aktivasyon enerjisi 0.1838 eV olarak elde edilmektedir.



Şekil 4.8. Oksijen iyonlarının iletimini aktive eden enerjiyi hesaplamak için Arrhenius diyagramı

Çalışmanın bu bölümünde, MSD, dağıtım katsayısı, dağıtım aktivasyon enerjisi ve oksijen iyonları için iyonik iletkenlik parametreleri hesaplandıktan sonra, başka bir benzetimde, TiO_{2-x} memristörü için, 5 farklı kesintisiz döngüde akım-gerilim histerezis eğrisi, elektrik alanının varlığında elde edilip yapının bütün davranışları incelenmektedir.

4.1.6. Elektrik alan döngüleri etkisi altında TiO_{2-x} memristor davranışının benzetimi

4.1.6.a. Elektrik alan döngülerinin etkisi altında TiO_{2-x} için akım-gerilim histerezis halkasının benzetimi ve çizimi

Çalışmanın bu bölümünde, TiO_{2-x} memristorlarının elektrik alan döngüleri etkisindeki davranışları başka bir benzetim ile incelenmektedir. Bu amaca yönelik olarak, daha önce olduğu gibi, istenen yapı oluşturulup sonraki adımda bu yapı dengelenmelidir. Sistemde termodinamik denge kurulduktan sonra, z ekseninde numuneye 5 adet elektrik alan döngüsü uygulanmaktadır. Benzetim tamamlandıktan sonra, ortalama akım denklemi

kullanılarak, her bir gerilim döngüsü için akım değerlerinin elde edilmesiyle, akım-gerilim histerezis diyagramı bu 5 döngü için çizilecek ve bu grafiklerin davranışı hakkında tartışılacaktır.

4.1.6.b. Sisteme elektrik alan döngülerinin uygulanması ve bir akım-gerilim histerezis halkası çizmek için benzetimde yapılan ayarlar

Bu bölümde, başka bir benzetim ile, TiO_{2-x} memristor davranışını test etmek için aşağıda sıralanan ayarlar göz önünde bulundurulmuştur. Bu bölümdeki tüm benzetimler LAMMPS programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

18. Bu aşamada numunenin dengelenme benzetimi sona erdiğinde ve örnek termodinamik dengeye ulaştığında (denge sırasında sistemin zamana göre termodinamik değişkenleri çizilirse, gerekli zaman geçtikten sonra, sistemin termodinamik dengeye ulaştığı görülecektir) örnek üzerine z eksenine yönünde ([001]kristalografi yönü için) elektrik alan döngülerini uygulama sırası gelmektedir.

19. Benzetimin dengeleme uygulamalarından sonra, NPT ansambılı 300 kelvin sıcaklığında ve sıfır basınçta, basınç için 2 piko saniyelik, sıcaklık için 0.2 piko saniyelik bir reaksiyon süresiyle nose-hofer metodu kullanılarak sistem üzerine elektrik alan uygulanmıştır.

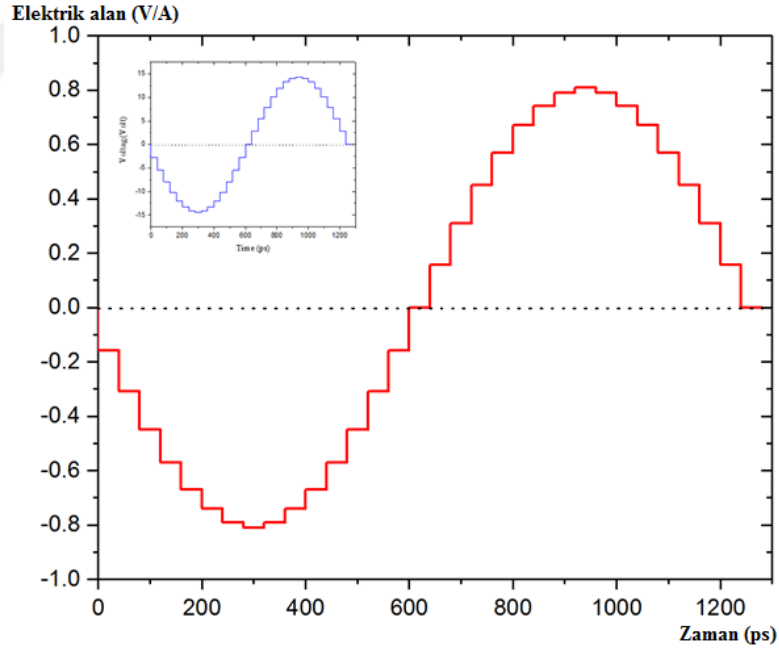
20. NPT tipi tanımlanarak, benzetimin devam ettirilebilmesi için, alan türü ve alanın bir döngüde nasıl uygulanacağı tespit edilmelidir. Ardından ilk döngünün bitiminde kesintisiz şekilde 4 döngü daha uygulanacak şekilde elektrik alan modeli oluşturulmalıdır.

21. Uygulanan elektrik alan, z eksenine ve [001] kristalografisi doğrultusunda,

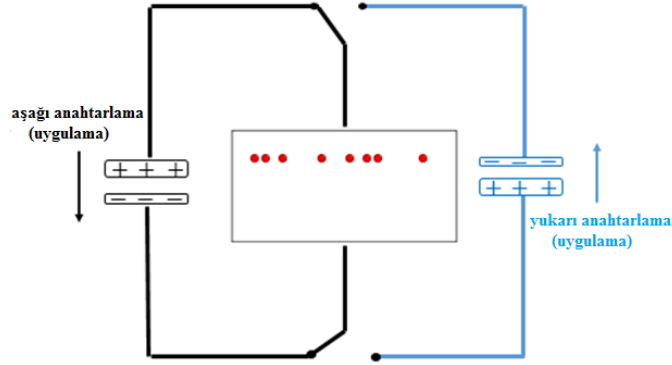
$$E(\text{Step}) = 0.81 \sin\left(\frac{2\pi}{128 \times 10^5 \text{ fs}} \times 2 \text{ fs} \times \text{Step}\right) \left(\frac{\text{Volt}}{\text{Angstrom}}\right)$$

ve $T = 128 \times 10^5 \text{ fs}$ periyoduyla ele alınmıştır. Alanın uygulanması için, bu sinüs dalgasının bir yarı periyotta 8 adımda alanın negatif işaretli maksimum değerine; ardından 8 adımda sıfıra gelmesi düşünülmüştür. Daha sonra eğrinin yönü değiştirilerek, 8 adımda

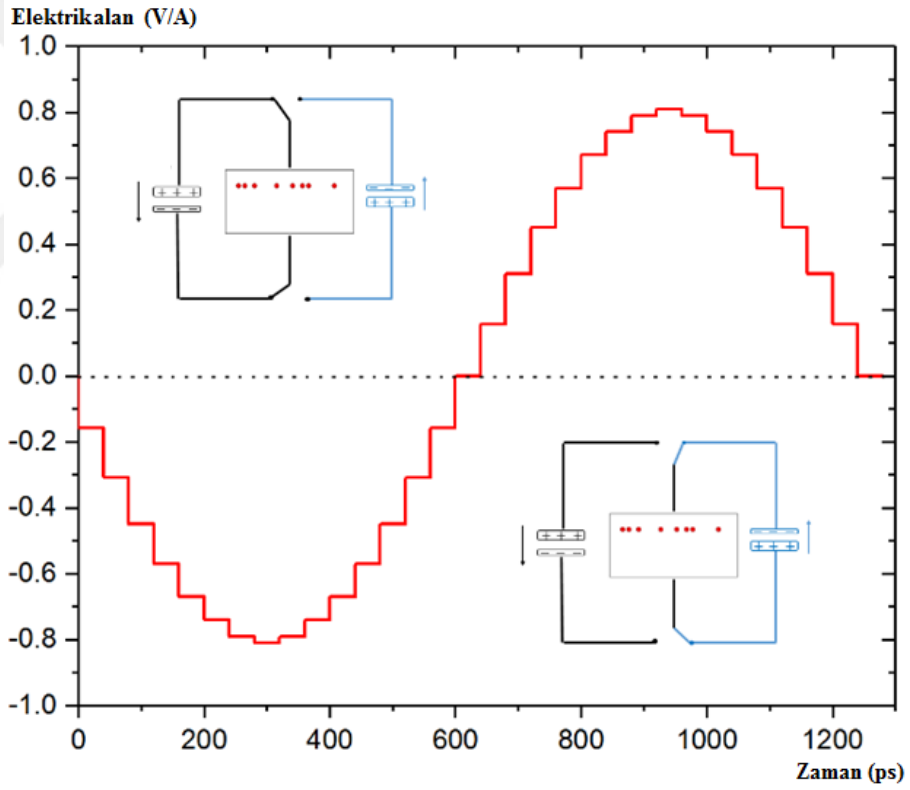
maksimum değerine yükselip 8 adım ilerleyerek tekrar sıfır değerine düşmektedir. Ayrıca, alanın herhangi bir yükselme veya düşme zaman aralığında, 400 piko saniyelik bir süre için elektrik alandan etkilenmesi sağlanmıştır. Bu süreç, elektrik alan işlemlerinin tam bir döngüsü olarak adlandırılır. Şekil 4.11, elektrik alanı bir döngüde göstermektedir. Bir döngü uygulandıktan sonra, birinci döngünün bitiminde ve devamında dört döngü daha uygulanacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. İlk önce alanın Z ekseninin negatif yönünde uygulanmasının nedeni, oksijen boşluklarının numunenin üst yarısına yerleştirilmesi ve boşlukların alan yönünde aşağı doğru hareket edebilmesidir. Bunun için, bir anot (pozitif yüklü elektrot) boşlukların üst kısmında yer almalıdır. Şekil 4.12, anahtarlama şeklini ve alanın bir numuneye iki boyutlu olarak nasıl uygulandığını göstermektedir. Şekil 4.13, şekil 4.11 ve 4.12'nin kombinasyonu olarak anahtarlama işlemini dinamik bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.9. Tek çevrimde benzetilen sisteme uygulanan sinüsoidal elektrik alan



Şekil 4.10. Bir elektrik alanın z ekseninin negatif yönünde uygulanması ve ardından alanın yönünün z ekseninin pozitif yönüne doğru çevirilmesi



Şekil 4.11. Bir elektrik alan döngüsünde alanın anahtarlama ve yön gösterimi

22. Her döngüde, her gerilim değerinde ve her döngünün gidiş ya da dönüş yollarında ortalama akımı hesaplamak için, döngülerin sayısına göre atomların bulunduğu konumları, gerilim değerini ve gidiş ya da dönüş yollarını içeren atom uzantılı ayrı bir çıkış dosyası düzenlenmiştir. Boşlukların hareketlenme prosedürünün izlenmesi

sonucunda ortalama akım denklemini kullanılarak, bütün gerilim değerleri için akım değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

21. Bir döngüde, memristora alan uygulama sırasında, alanın oksijen iyonlarının MSD değeri üzerindeki etkisini belirlemek için, her bir gerilim ve her bir döngü için bu MSD değerleri hesaplanarak her 5000 zaman adımında bir bu değerlerin ortalaması kaydedilmiştir.

4.1.7. Elektrik alanı varlığında ve yokluğunda 300 Kelvin'de oksijen iyonlarının yer değiştirmesinin kare ortalamasının (MSD) karşılaştırılması

Bu bölümde, akım-gerilim histerezis döngüsü çizilmeden önce, elektrik alanın oksijen iyonlarının MSD değeri üzerindeki etkilerini belirlemek için MSD, elektrik alanının varlığı ve yokluğunda 300 K'de karşılaştırılacaktır.

Bunu yapmak için, oksijen iyonunun MSD değeri 300 K'de ekte verilen moleküler dinamik kodları kullanılarak elektrik alanı yokluğunda hesaplanmıştır.

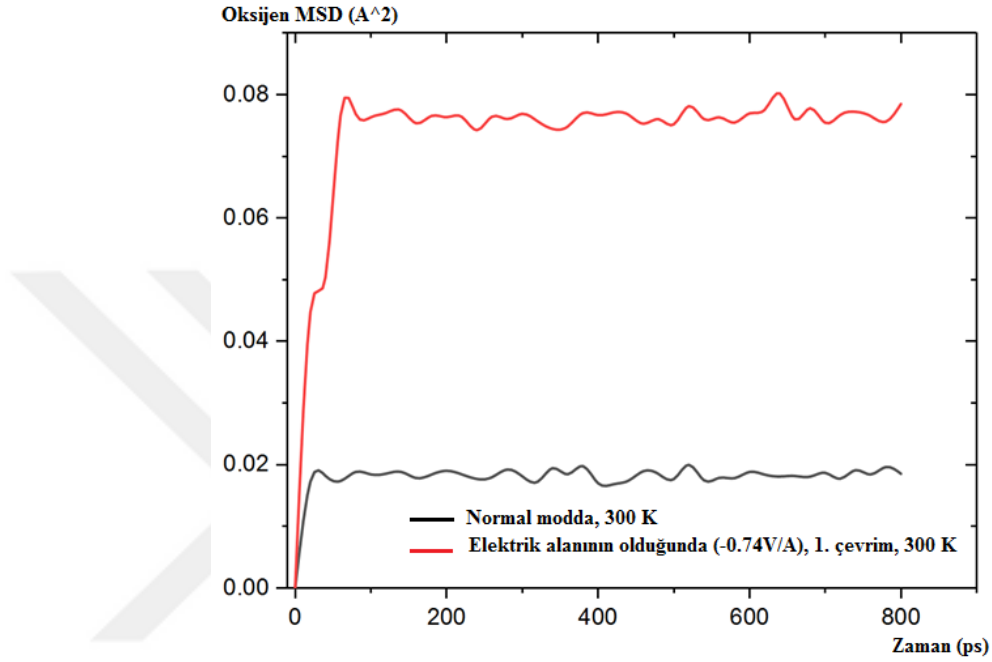
Daha sonra, bu hesaplamaların sonucu birinci döngü, 300 K'de elde edilen MSD değerleri ve Z ekseninin eksi yönünde uygulanan -13.286 Volt gerilimi ile (-0.74V/Å elektrik alanına eşit olan değer ile) karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma şekil 4.14'de gösterilmektedir.

Bu şekilde göre, -13.286 Volt geriliminde elektrik alanın uygulanması, MSD'nin neredeyse dört katına çıkmasına neden olmuştur.

Alanın varlığında MSD çizelgeleri grafiğin ilk bölümlerinde oksijen iyonlarının alan yönünde hareketini göstermektedir. Bu hareketin sonunda ortalama akım kaydedildikten sonra boşlukların hareketlerinin durulması ve MSD eğrisinin yatay çizgi gibi davranışı grafikte rapor edilmektedir.

Ayrıca, beklendiği gibi Şekil 4.14, 96

Çinko oksit içinde aynı grafikler geçerlidir.



Şekil 4.12. Oksijen iyonunun MSD'sinin bir elektrik alanı yokluğunda ve $-0.74 \text{ V} / \text{Å}$ (-13.286 volt)'luk değerinde olduğunda bir alan varlığında 300 Kelvin'de döngü-1'deki karşılaştırılması

4.1.8. Benzetim sonuçları ve elektrik alanının uygulandığı durumda akım-gerilim histerezis diyagramının 5 periyotta çizimi

Histerezis döngüyü bu simülasyonda göstermek için, her döngüdeki ve her gerilimdeki ortalama akım değeri hesaplanmıştır.

Daha sonra, akım-gerilim histerezis diyagramı, numuneye birbirini takip edecek şekilde ve sürekli uygulanan 5 elektrik alan döngüsünde çizilmiştir. Şekil 4.15, 6 farklı bölümde çizilmiştir. (a)'dan (e)'ye sırasıyla birinci döngüden beşinci döngüye kadar sunulmuştur. Şeklin (f) kısmında, bir eğri içerisinde her beş döngü karşılaştırılmıştır.

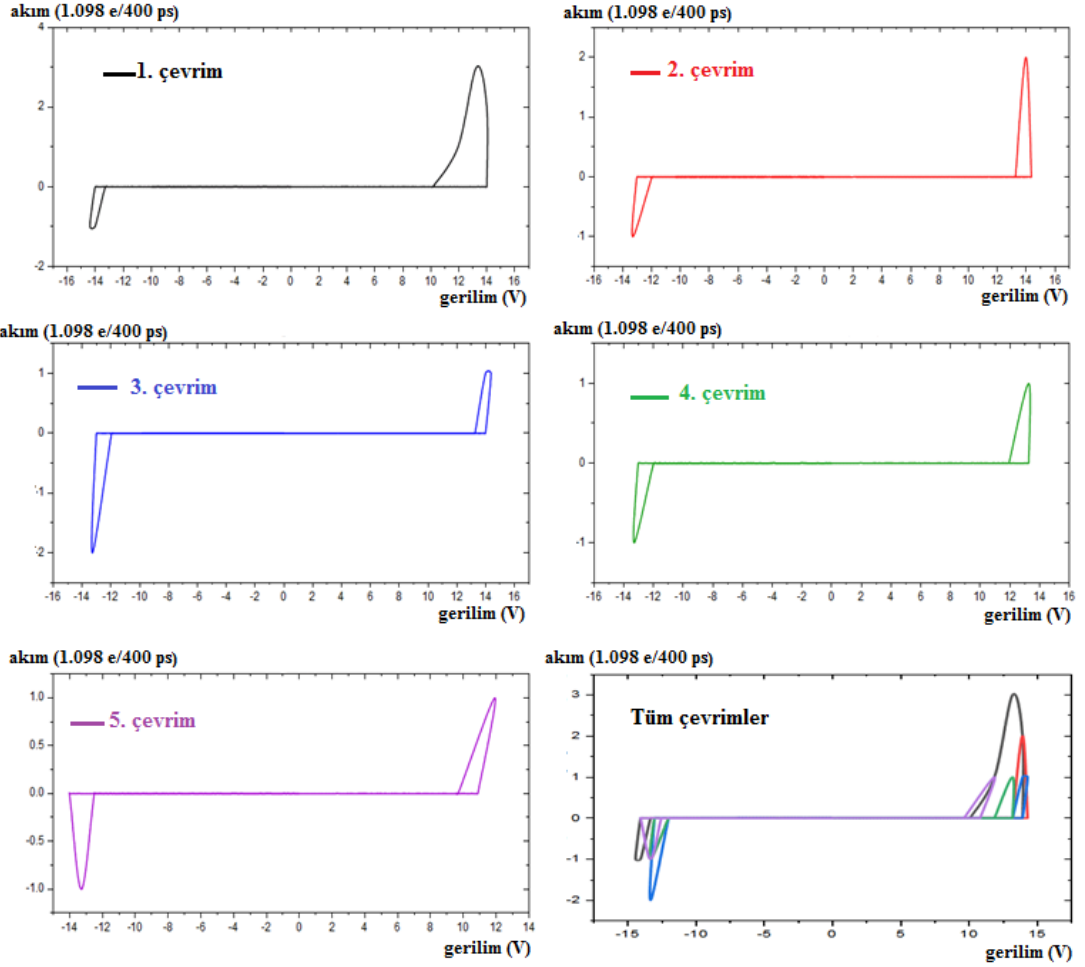
Şekil 4.15 (a), birinci döngü için kaydedilen ortalama akımın ve akım-gerilim eğrisi altında kalan alanın maksimum olduğunu göstermektedir.

(b) ve (c)'de, sırasıyla ikinci ve üçüncü döngüler için, histerezis diyaramının altındaki alanın ve ortalama akım değerlerinin azalması ve direncin yükselmesi gösterilmektedir.

Şekil 4.15D ve (e) kısımlarında, 4. ve 5. döngüler için, histerezis grafiğinin davranışı, her iki döngünün benzer davranışları görülmektedir.

Şekil 4.15, (f) kısmında 5 döngü karşılaştırılarak, sululmuştur. Şekilden görüldüğü üzere elektrik alan uygulanmasına rağmen, döngülerin sayısının artmasıyla birlikte, kaydedilen histerezis alanı ve ortalama akım değerleri azalmaktadır.

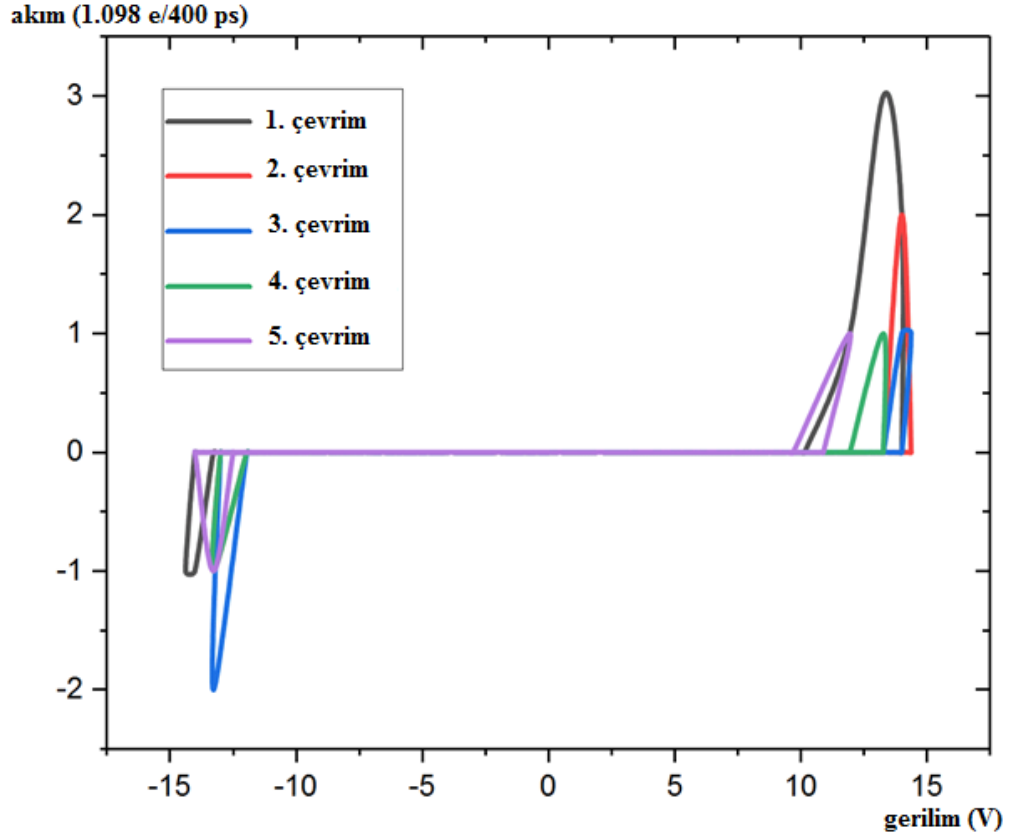
Bu çalışmada TiO_{2-x} memresörleri için gözlemlenen davranışların karşılaştırmasından ortaya çıkan sonuçlar ve sunulan efeoğlu ve diğerlerinin raporları, yapılan çalışmayı onaylamakta olup benzetimin doğru bir şekilde uygulandığını göstermektedir (Efeoglu 2015).



Şekil 4.13. 5 döngüde Akım-Gerilim histeresis diyagramı

(a) 1. döngü; (b) 2. döngü; (c) 3. döngü; (d) 4. döngü (e) 5. döngü, (f) Şekildeki 5 döngünün karşılaştırılması

Histeresis halkasının davranışının 5 döngüdeki karşılaştırmasının net bir şekilde yapılması amacıyla, Şekil 4.16'daki 5 döngü için, karşılaştırma tablosu ayrı ayrı gösterilmektedir.



Şekil 4.14. 5 döngüdeki histerezis döngü davranışının daha net bir şekilde karşılaştırılması

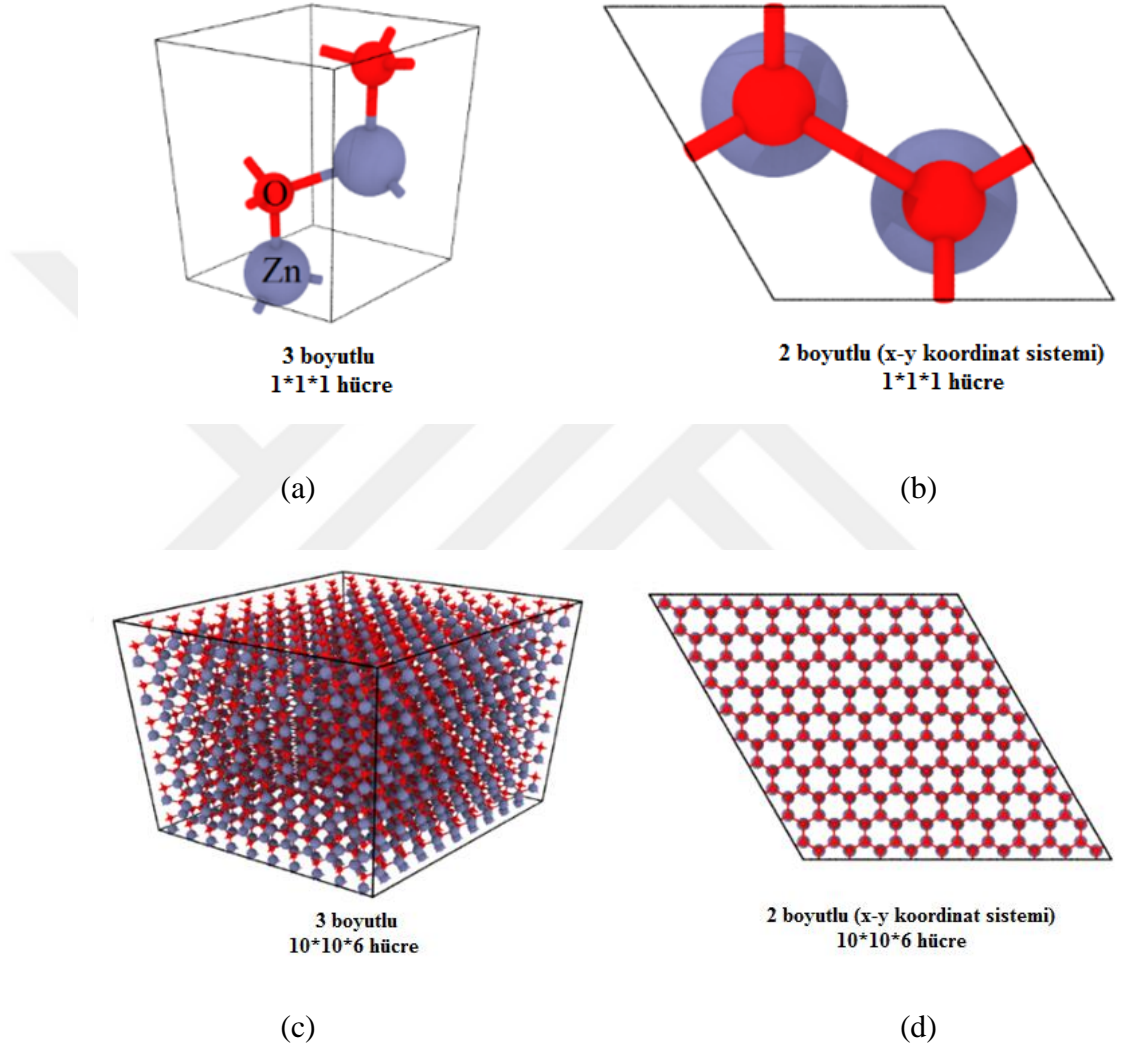
4.2. ZnO Tabanlı Memristör Üzerinde Yapılan İncelemeler

Çalışmanın bu bölümünde, geleneksel moleküler dinamik modeliyle ZnO_{1-x} tabanlı memristörlerin davranışları incelenmiştir.

Sonraki bölümlerde de ayrıntılı bir şekilde incelendiği gibi, bu yöntemle, ZnO numunesi wurtzit fazında üretilip numuneden oksijen iyonlarının uzaklaştırılmasıyla oksijen iyonu boşlukları oluşturulur.

Oksijen iyonu boşluğundan kaynaklanan elektrostatik yükü karşılamak amacıyla numunede çinko iyon boşluğu da oluşturulur ve sonuç olarak ZnO_{1-x} yapısı üretilmiş olur. Bu geleneksel yöntemde, sadece iyonlar arasındaki potansiyeller dikkate alınır ve

Lengevin denklemleri kullanılmaz. Numunenin üretilmesi ve numuneye gereken potansiyelin uygulanmasıyla beraber, yapı 300 K sıcaklıkta elektrik alanının etkisi altında bırakılarak, memristör için I-V döngüleri çizilir.



Şekil 4.15. (a) ve (b) ZnO bileşiğinin Wurtzit fazındaki birim hücresi. (c) ve (d) 10*10*16 boyutunda benzetilmiş numune

4.2.1. ZnO numunesinin wurtzit fazında üretilmesi ve 300 K'de termodinamik dengenin kurulması

Oksijen iyonlarının simülasyonu için LAMMPS yazılımı kullanılmıştır. Simülasyon ayarları aşağıdaki yazıldığı gibi göz önünde bulundurulmalıdır.

1. Simülasyon Moleküler dinamik yöntemi ile ve LAMMPS yazılımı kullanarak yapılmıştır.
2. İncelenen yapının çıkışını görüntülemek için' de OVITO yazılım paketi kullanılmıştır.
3. Grafikler ve çizelgelerin çizimi için' de Orgin 2017 yazılım paketi kullanılmıştır. Grafiklerin eğimi de bu yazılımla hesaplanmaktadır.
4. Simülasyondaki ağ sabitleri $a = 3.2$ Angstrom ve $c = 5.2$ Angstrom olmak üzere dikkate alınmaktadır (Xia *et al.* 2003; Espitia *et al.* 2012)
5. Ağ sabitlerini ayarladıktan sonra, Rutil yapısı $10 * 10 * 6$ boyutunda dikkate alınmış.
6. Zaman adımı simülasyonlarda 2 femtosaniye olarak dikkate alınmıştır (Dong 2012).
7. Simülasyon potansiyeli, uzun dalga boylu koloni potansiyeli ve kısa dalga boylu Buckingham potansiyellerinin kombinasyonlu halinde ve denklem 4.2'de gösterildiği şekilde dikkate alınmıştır. Bu bakımdan, A_{ij} , ρ_{ij} ve C_{ij} , Tablo 1'deki Buckingham potansiyel katsayılarıdır. r_{ij} , i iyonu ve j iyonunun arasındaki mesafedir. q iyon yüküdür ve titanyum için $q_{Ti} = 2.196 |e|$ ve oksijen için $q_O = -1.098 |e|$ dir.(11)

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

Çizgele 4.2. Buckingham potansiyel katsayıları (Dong 2012)

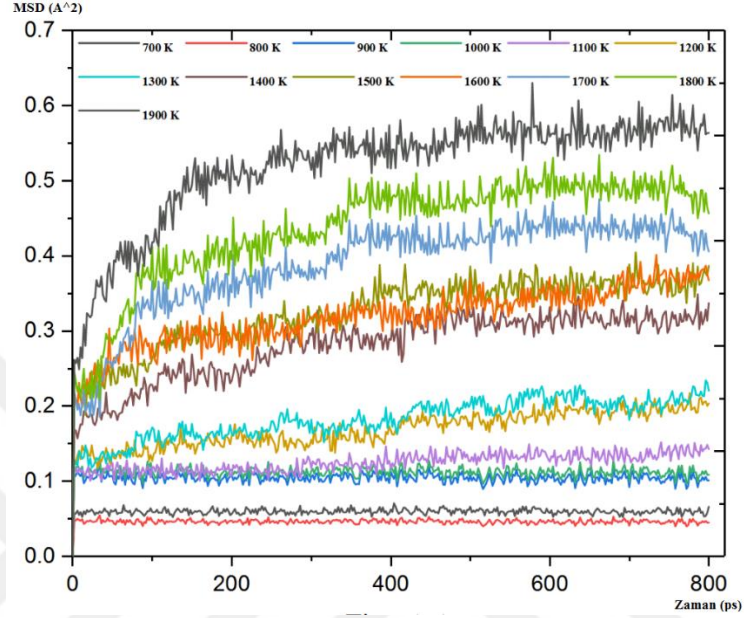
Interaction type			
Zn~Zn	A(eV)	ρ (Angstrom)	C(eV×Angstrom ⁶)
Zn~O	0	0	0
O~O	529.70	0.3581	0
Ionic charge	9547.96	0.21916	32.0
Zinc ion charge= +2 e			

8. Uzun dalga Koloni kuvvetlerini toplamak için, PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) toplama yöntemi kullanılmıştır (Hockney 1989).
9. ZnO_{1-x} yapısının oluşmasından sonara, yapıyı simülasyon için ideal hale getirmek için, yapı, eşlenik gradyan (cg: *Conjugate Gradient*) yöntemini kullanarak minimum enerjiyi seviyesine ulaştırılmıştır.
10. Yapının enerjisi minimum değere indirildikten sonra, memristör denge simülasyonu başlatılıp ve NPT kanonikal asambel şartları altında memristör 800ps'den sonra dengeli haline ulaşmıştır.
11. NPT ansambeli Nose-Hoover metodu ile, 300 K derece sıcaklık ve sıfır bar basınçta (sıfır Pascal'a eşdeğer), basınç için 2 piko saniyelik ve sıcaklık için 0.2 piko saniyelik bir reaksiyon süresiyle modellenmiştir.
12. Benzetimin sonucunda, tüm termodinamik diyagram değerleri (sıcaklık, basınç, hacim, aktivasyon enerjisi, potansiyel enerjis ve toplam enerji) 60.000 zaman adımından sonra (120 pikosaniyede) dengelenmektedir. Bu da yapının kararlı olduğunu ve memristörün benzetiminin yapılabildiğini göstermektedir.

4.2.2. MSD üzerindeki sıcaklık etkileri ve dağılım katsayısının hesaplanması

Titanyum dioksit bölümünde anlatıldığı gibi, çinko oksit içinde MSD eğrisi farklı sıcaklıklarda çizilmiştir. Sonuç Şekil 4.18'de göstermiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile dağılım dereceside artmaktadır.

İyonları dağıtımının aktivasyon enerjisi 0.2799ev ve iyonları iletkenlik aktivasyon enerjisi 0.147ev, aynı yöntemler ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Zaman içinde 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800 ve 1900 Kelvin'de oksijen iyonlarının Ortalama Geçiş Kareleri (MSD).

4.2.3. ZnO_{1-x} memristörünün I-V karakteristiği

Çalışmanın bu bölümünde, bir ZnO_{1-x} memristörünün kesintisiz elektrik alanı altındaki akım-gerilim histerezis diyagramının elde edilmesi için izlenen yol ve kullanılan yöntemler açıklanmıştır. Buna göre, öncelikle yapı üretilir daha sonra üretilen bu yapı termodinamik dengeye ulaştırılır. Termodinamik denge sağlandığında, numuneye Z eksenini yönünde ve 5 döngü içerisinde elektrik alan uygulanır. Benzetimin sonunda, ortalama akım değeri denklemi kullanılarak, her bir gerilim değeri için akım değeri hesaplanır ve böylelikle I-V histerezis eğrisi elde edilmiş olur.

4.2.4. I-V histerezis eğrisinin elde edilmesi için yapılması gereken ayarlamalar

Benzetim için, aşağıda sıralanan belirli adımlar uygulanır:

13. Wurtzite fazında anlatıldığı gibi, ZnO bileşiği için numune oluşturulur ve oluşturulan numune 300 K sıcaklığında termodinamik dengeye ulaştırılır.

14. Burada da TiO₂ bölümünde anlatıldığı gibi iyon boşlukları oluşturulur



Şekil 4.17. A, Benzetim için hazırlanan ZnO(1-x) numunesi, B, Oksijen ve Zn için boşlukların konumu (oksijen boşlukları kırmızı, çinko boşlukları beyaz renkte gösterilmiştir)

15. Bu aşamada ve numunenin dengesinin simülasyonu sona erdiğinde ve örnek bir termodinamik dengeye ulaşması sonucunda (denge sırasında sistemin zamana göre termodinamik değişkenlerini çizersek, sistemin gereken zaman geçtikten sonra, termodinamik dengeye ulaştığını göreceğiz) Örnek üzerinde elektrik alan döngülerini z ekseninde ([001] kristalografî yönü için) uygulama sırası gelmiştir.

16. Simülasyonun dengeleme uygulamalarından sonra, sistem üzerine elektrik alanının uygulaması için, noise-hofer metodu ile NPT ansambılı 300 Kelvin sıcaklığında ve sıfır basınçta, basınç için 2 piko saniyelik ve sıcaklık için 0.2 piko saniyelik bir reaksiyon süresiyle gerçekleştirilmiştir.

17. NPT tipini tanımlayarak, simülasyonu devam ettirmek için, alan türünü ve bir döngüde nasıl uygulandığını tespit etmemiz ve ardından ilk döngünün bitiminde bu döngünün devamında kesintisiz şekilde 4 döngü daha uygulamamızın modellenmesi için elektrik alanının uygulama modeli belirtilmelidir.

18. Uygulanan elektrik alanını z eksenine ve [001] kristalografînin yönü doğrultusunda,

$$E(\text{Step}) = 0.55 \sin\left(\frac{2\pi}{128 \times 10^5 \text{ fs}} \times 2 \text{ fs} \times \text{Step}\right) \left(\frac{\text{Volt}}{\text{Angstrom}}\right)$$

işlev olarak ve $T = 128 \times 10^5 \text{ fs}$ periyoduyla dikkate alınmıştır. Alanın uygulanması için,

bu sinus dalgasının bir yarı periyotta 8 adım sonra alanın negatif işaretli maksimum değerine ve ardından 8 adımla sıfıra yetişmesi düşünülmüştür. Ardından meydanın yönü değişerek, 8 adımda maksimum değerine yükselip ve sonra 8 adım ilerleyerek tekrar sıfıra değerine düşmektedir. Ayrıca, alanın herhangi bir yükselme veya düşme zaman aralıklarında, alanın 400 piko saniyelik bir süre için elektrik alanından etkileneceği düzenlenmiştir. Bu süreç, elektrik alan işlemlerinin tam bir döngüsü olarak adlandırılır. Şekil 4.11, elektrik alanını bir döngüde göstermektedir. Bir döngü uygulandıktan sonra, birinci döngünün bitiminde ve devamında dört döngü daha uygulanacak şekilde ayarlamalar yapılmıştır. İlk önce alanı Z ekseninin negatif yönünde uygulamamızın nedeni, oksijen boşluklarının numunenin üst yarısına yerleştirilmesi ve alanın yönünde aşağı hareket edebilmesidir. Bunun için, bir anot (pozitif yüklü elektrot) boşlukların üst kısmında yer almalıdır. Bu nedenle ilk önce elektrik alanı negatif yönde uygulanmıştır. Şekil 4.12, anahtarlama ve alanın bir numuneye iki boyutlu olarak nasıl uygulandığını göstermektedir. Şekil 4.13 şekil 4.11 ve 4.12'nin kombinasyonunu anahtarlama işlemini dinamik bir şekilde göstermektedir.

19. Ortalama akımı hesaplamak için, her döngüde, her voltajda ve her döngünün gidiş veya dönüş yollarında, döngülerin sayısına göre atomların bulunduğu konumlar, gerilim ve gidiş veya dönüş yollarını içeren atom uzantılı ayrı bir çıkış dosyası düzenlenmiştir. Boşlukların hareketlenme prosidürünün izlenmesi sonucunda ortalama akım denklemini kullanarak, bütün gerilimler için akım değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır

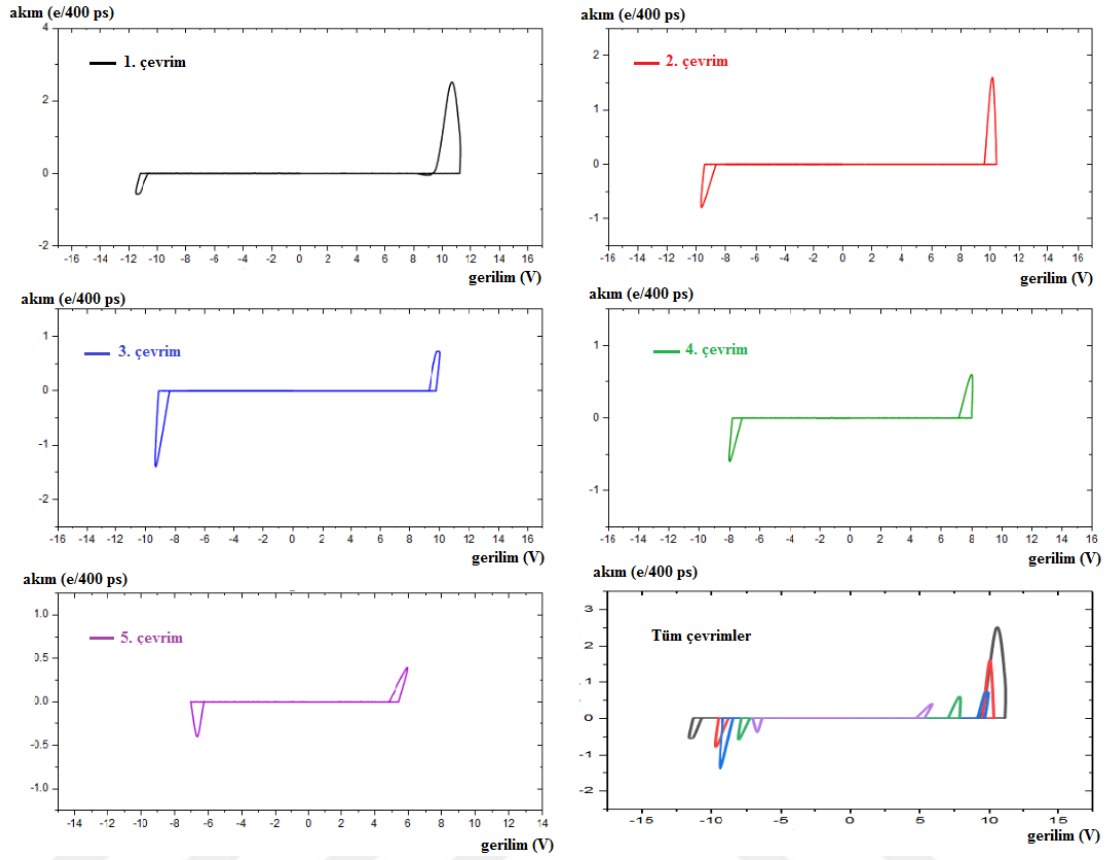
4.2.5. Benzetim sonuçları ve elektrik alanının uygulandığı durumda akım-gerilim histerezis diyagramının 5 periyotta çizimi

Histerezis diyagramını bu benzetimde gösterebilmek için, her bir döngüde bütün gerilim değerleri için ortalama akım değeri hesaplanmıştır.

Daha sonra, akım-gerilim histerezis diyagramı, numuneye sürekli ve art arda uygulanan 5 adet elektrik alan döngüsünde çizilmiştir. Şekil 4.20, 6 farklı bölümde çizilmiştir.

(a)'dan (e)'ye sırasıyla 5 döngü sunulmuştur. Şeklin (f) kısmında, bir eğri içerisinde her beş döngü karşılaştırılmıştır.

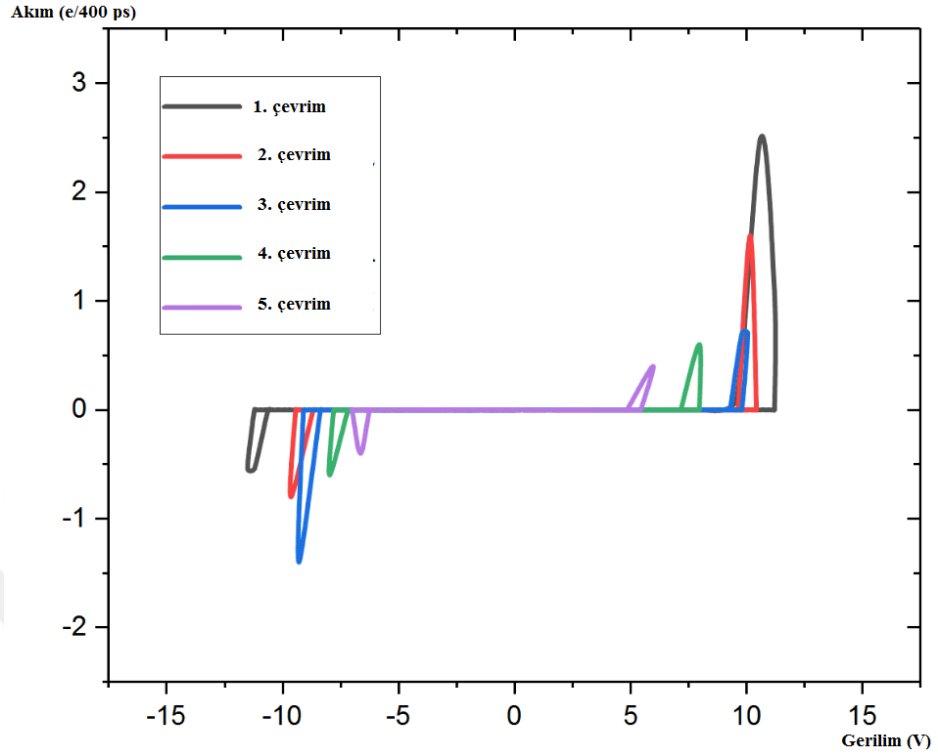
Bu şekildeki (F) diyagramında, ilgili yapının davranışı ve I-V karakteristiği 5 döngüde karşılaştırılmıştır. Şekil 5(a), ortalama akım değerinin ve akım-gerilim eğrisinde direncin ve eğrinin altında ki alanının maksimum olduğunu göstermektedir. Şekil 5(b) bu değerlerin 2. döngüde küçüldüğü göstermektedir. Şekil 5(c)'de görüldüğü üzere ortalama akım ve I-V eğrisinin alan değerleri ve direnci 1. ve 2. döngüdeki değerlerden daha düşük bir değere sahiptir. (d) ve (e) bölümlerinde, 4. ve 5. döngüler için, ortalama akım değerleri ve I-V eğrisi önceki döngülerden daha düşük değerde olmakla beraber benzer bir davranış sergilemektedir. (f) kısmı, I-V grafiklerini karşılaştırmak amacıyla her 5 döngü aynı grafikte çizilmiştir. Bu karşılaştırma, elektrik alan altında, döngülerin artmasıyla beraber, kaydedilen akım değerlerinin ve grafiklerin altında kalan alanın giderek azaldığı ve direncin arttığı göstermektedir. ZnO_{1-x} ve TiO_{2-x} memristorleri için, bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve (Gul 2017) ve (Efeoglu 2015) referanslarda gözlemlendiği sonuçlar örtüşmekte olup, benzetimlerin doğru olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.18. ZnO_{1-x} numunesi için, I-V karakteristik eğrisi

a) 1. Döngü, b) 2. Döngü, c) 3. Döngü, d) 4. Döngü, e) 5. Döngü ve f) her beş döngü için karşılaştırma eğrisi

Döngüler arasındaki farklılıkları daha net bir şekilde göstermek için Şekil 4.21 sunulmuştur.

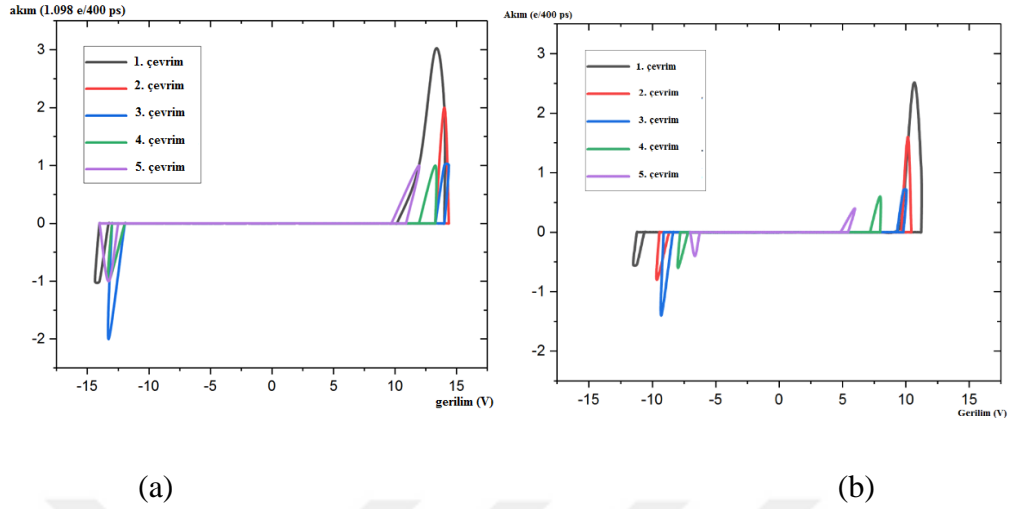


Şekil 4.19. ZnO_{1-x} numunesi için 5 döngüde histerezis eğrisi.

4.2.6. TiO_{2-x} ve ZnO_{1-x} memristörlerinin I-V histerezis eğrilerinin karşılaştırması

Bu çalışmada TiO_{2-x} ve ZnO_{1-x} olmak üzere iki farklı memristör yapısı incelenmiş olup sonuçlar her bir yapı için ayrı ayrı ve detaylı bir şekilde sunulmuştur. Çalışmanın bu kısmında bu iki yapının I-V histerezis eğrileri kıyaslanmış ve sonuçlar şekil 4.20de sunulmuştur. Her bir döngü için eğrilerin altında kalan alan ve kaydedilen ortalama akım değerleri ve direnc her iki bileşik için karşılaştırıldığında, ZnO_{1-x} memristörü için değerler daha fazladır. TiO_{2-x} memristörü için ise histerezis eğrilerin davranışı daha düzenli görünmektedir.

Şekillerde de görüldüğü gibi her iki memristörün direncinde yükseliş vardır.



Şekil 4.20. Tio(2-x) ve ZnO(1-x) için 5 döngüde I-V histerezis diyagramı

4.3. Memristör Üzerinde Yapılan Modellemeler

Yapısında TiO_{2-x} kullanılan bir memristor konfigürasyonunda oksijen iyonlarının hareketinin sonucunda memristor davranışını anlamak için, araştırmacılar, deneysel olarak (Efeoglu vd 2015), teorik olarak ve benzetim modelleriyle (Savel'Ev *et al.* 2011) bu yapıyı incelemiştir.

Geçmişte araştırmacılar tarafından moleküler dinamik yöntemi ile yapılan çalışmalarda, Lengevin denklem çözme yöntemi kullanılmış olup oksijen iyonu boşlukları arasındaki etkileşim göz önünde bulundurularak TiO_{2-x} yapısındaki memristorun davranışı incelenmiştir.

Bununla birlikte, klasik moleküler dinamik yönteminde atomlar arasında potansiyel fark varken, boşluklar için ikinci Newton denklemi çözülemez. Çünkü, boşlukların etkin kütlesi bilinmemektedir. Newton'un ikinci kanununa göre, belirsiz bir boşluk kütlesi bilinmeyen bir ivmeye sahiptir ve hız denklemleri bilinmeyen bir ivmelenme integrasyonu ile çözülemez.

Newton'un bu kanunu göz önünde bulundurularak boşluklar arasında bir etkileşimin olmadığı varsayılmıştır. Bu varsayım, geçmişte kullanılan yöntemlerden farklı ve moleküler dinamik alanında yeni bir yöntemi düşünmemizi sağlamıştır. Bu çalışmada iyonik iletkenlik, moleküler dinamik metoduyla incelenmiş olup elektrik alanının etkisi altında olan TiO_{2-x} bileşiğinin davranışı araştırılmıştır.

Sunulan yöntemde, öncelikle bir TiO_2 numunesi üretilmiştir. Daha sonra üretilen bu numuneden oksijen iyonlarının uzaklaştırılmasıyla oksijen iyonu boşluğu oluşturulmuştur. Oksijen iyonunun çekilmesinden kaynaklanan elektrostatik yükü karşılamak için numunede titanyum iyonu boşlukları da oluşturulur ve sonuç olarak TiO_{2-x} memristoru oluşur. Bu yöntemde atomlar arası potansiyel sadece iyonlar arasında dikkate alınmakta olup Lengevin denklemleri kullanılmamaktadır. Doğru potansiyel belirlendikten sonra, iyon iletkenliği incelenmiştir ve daha sonra numune, 300 K'de elektrik alan döngülerinin altında bırakılarak, numunenin memristor davranışı incelenmiştir.

Bahsettiğimiz konu çinko oksit için de geçerlidir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, moleküler dinamiği temel alan yeni bir yöntem kullanarak, TiO_{2-x} ve ZnO_{1-x} memristorlarının elektrik alan döngüleri altındaki davranışı incelenmiştir. Ayrıca ortalama yer değiştirme kareleri, yayılma katsayısı, iyon aktivasyon enerjisi ve oksijen iyonlarının iyon iletkenliği üzerinde çalışılmıştır.

Bu çalışmanın sonuçları, her iki memristörde da ortalama yer değiştirme karelerinin ve oksijen iyonu dağılım katsayısının artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir.

Ayrıca, iyonlaşma enerjisinin ve oksijen iyonlarının iyonik iletkenliğinin miktarının incelenmesi ve belirlenmesi, iyon iletim aktivasyon enerjisinin iyon dağılım aktivasyon enerjisinden daha az olduğunu göstermiştir. Bu, bir elektrik alanının varlığında, oksijen iyonu boşluklarını hareket ettirmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulduğu anlamına gelir.

300 K'de bir elektrik alanının yokluğunda ve 300 K'de birinci döngüde gerilim alanının varlığında, oksijen iyonlarının yer değiştirmesinin ortalama karelerinin karşılaştırılması, alanın varlığında, oksijen iyonlarının ortalama kare yer değiştirmesinin arttığını göstermektedir ve bu bizim gözlemimiz, aktif iyonik iletkenlik enerjisinin yayılma aktifleştirme enerjisinden düşük olduğunu doğrular.

Histerezis diyagramının 5 döngü halinde çizilmesiyle birlikte, uygulanan elektrik alan döngülerinin artmasıyla, döngü altındaki alanın ve kaydedilen ortalama akım değerinin azaldığı ve direncin yükseldiği gösterilmiştir. Bu gözlem diğer deneysel gözlemlere tutarlıdır ve dikkate alınan modelin histerezis davranışını başarılı bir şekilde tanımlayabildiğini göstermektedir. Sunulan modellemewj, Langevin denklemine dayalı modellerden gerçeğe yakındır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2013a. <http://www.superbilgiler.com> Erişim Tarihi: 15.08.2018.
- Anonim, 2013b. <http://tr.wikipedia.org/wiki/> Erişim Tarihi: 15.08.2018.
- Anonim, 2013c. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> Erişim Tarihi: 15.08.2018
- Anonim, 2013d. <http://pro-kamni.ru/brukit> Erişim Tarihi: 16.08.2018
- Ashcroft, N. W., Mermin, N. W., *SOLID STATE PHYSICS*, 1976, Chapter 30, Page 621.
- Aydın, G., 2009 Nikel-Rodyum alaşımının bazı termodinamik ve termoelastik özelliklerinin moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Ankara.
- Bally, A., 1999. Electronic Properties of Nao-Cristalline Titanium Dioxide Thin Film. Ph. D.
- Banfield J. F., Veblen, D. R., 1992. Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B) - a TEM study and the use of fundamental building-blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals., *American Mineralogist*, 54, 77-79.
- Batcher, K., 1980, Design of a Massively Parallel Processor, *IEEE Transactions on Computers* 29, 836–840. DOI: 10.1109/TC.1980.1675684
- Bilgen, Y., 2008. Sol-Gel Yöntemiyle Üretilen Nanokristal ZnO:Ga İnce Filmlerinin Optik ve Mikroyapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Gebze, 73.
- Bokhimi, X., Morales, A., Aguilar, M., Toledo-Antonio, J.A., Pedraza, F., 2001. Local order in titania polymorphs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 12, 26-29
- Bulun, G., 2010. 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-Lantanit Gd Katkılı Zn_{1-x}Gd_xO Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 194.
- Carter, C.B. and Norton, M.G., 2007. *Ceramic materials science and engineering*, Springer-verlag, New York, ISBN: 0387462708.
- Catlow, C. R. A., 1990, *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*, 1-28, eds. C. R. A. Catlow *et al*, Kluwer Academic Publishers, USA
- Chua, L.O. and Kang, S.M., 1976. Memristive Devises and Systems. *IEEE*, 64(2), 209-223.
- Collins, D. R., Smith, W., Harrison, N. M., Forester, T. R., 1996, Molecular dynamics study of TiO₂ microclusters, *Journal of Materials Chemistry*, 81(6), 91-99.
- Çelik, A., 2010, Geçiş Metali Alaşımlarında Amorf Yapıdan Kristal Yapıya Dönüşümün Moleküler Dinamik Yöntemi İle İncelenmesi, Doktora Tezi, Elazığ.
- Çetinkaya, S., Bayansal, F., Çakmak, H.M., Çetinkara, H. A., 2011. ZnO İnce Filmlerin Üretilmesi, Kristalografik ve Morfolojik İncelenmesi. 28. Uluslar arası Fizik Kongresi, Bodrum.
- Dong, X., Liu, F., Xie, Y., Shi, W., Ye, X., & Jiang, J. Z. (2012). Pressure-induced structural transition of ZnO nanocrystals studied with molecular dynamics. *Computational Materials Science*, 65, 450-455.
- Efeoglu, H., Güllülü, S., & Karacali, T., 2015. Resistive switching of reactive sputtered TiO₂ based memristor in crossbar geometry. *Applied Surface Science*, 350, 10-13.

- Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S., & Medeiros, E. A. A., 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447-1464.
- Evans, R. D., 1966, *An Introduction to Crystal Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press,.
- Fernández-García, G. and A. Rodríguez, J., 2007. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*, 79479.
- Franke, H., Wu, C.-F., Riviere, M, Pattnaik, P., Snir, M., 1995, MPI programming environment for SP1/SP2, *International Conference on Distributed Computing Systems*, 127–135.
- Heermann, D. W., 1986, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, Berlin.
- Gelernter, D., 1985, The S/Net's Linda Kernel, URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.123.6086&rep=rep1&type=pdf>
- Gribb, A. A., Banfield, J. F., 1997. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂, *American Mineralogist*, 7(12), 82-86.
- Grujicic, M., Dang, P., 1995, Computer Simulation of Martensitic Transformation in Fe – Ni Face-Centered Cubic Alloys, *Materials Science and Engineering*, A(201), 194-204.
- Gupta, T.K., 1990. Application of zinc oxide varistors, *Journal of the american ceramic society*, 73 (7), 1817-1840.
- Haile, J. M., 1992, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley & Sons Publication, Canada.
- He, Y., Zhang, J., Guan, X., Zhao, L., Wang, Y., Qian, H., & Yu, Z., 2010. Molecular dynamics study of the switching mechanism of carbon-based resistive memory. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(12), 3434-3441.
- Hoang, V. V., 2007. Structural properties of simulated liquid and amorphous TiO₂, *Phys. Status Solidi B*, 85(12), 244-248.
- Hockney, R.W., Eastwood J.W., 1989. *Computer Simulation Using Particles*, Adam Hilger, New York, 65(18), 214-219
- Hu, Y. ve Yuan, C., 2005, Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols, *Journal of Crystal Growth*, 274, 563–568.
- Islam, M. S., Cherry, M., & Catlow, C. R. A. 1996. Oxygen Diffusion in LaMnO₃ and Leach, R., 2001, *Molecular Modelling: Principles and Applications*,
- Jo, S.H., 2010. *Nanoscale Memristive Devices For Memory and Logic Applications*. Ph. D. Thesis, Michigan Üniversitesi, U.S.A. Michigan.
- Karagöz, H., 2010, Ni-Au Alaşımlarına Paladyum Katkısının Termodinamik ve Mekanik Özelliklere Etkisinin Moleküler Dinamik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya.
- Kart, K., 2004, *Molecular Dynamics Study of Random and Ordered Metals and Metal Alloys*, Doktora Tezi, Ankara
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Eighth edition, 1917 Chapter 3, Page 60.
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Eighth edition, 1917 Chapter 20, Page 587.
- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Eighth edition, 1917 Chapter 20, Page 588.
- Koçoğlu, İ., 2006, Çok cisimli analitik gömülü ataom potansiyellerini kullanılarak sıvı bcc metal ve alaşımlarının moleküler dinamik simülasyonu, Doktora Tezi, Edirne.

- Koparde, V. N., Cummings, P. T., 2005. Molecular dynamics simulation of titanium dioxide nanoparticle sintering, *J. Phys. Chem. B*, 51, 109-115.
- Kumar, M.J., 2010. Memristor: Why do we have to know about it? 25, 3–6.
- Litton C.W., Reynolds D.C., Collins T.C., 2011. Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications, John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, ISBN 978-0-470-51971-Levinson, L.M., Philipp, H.R., 1986. Zinc oxide varistor - a review, *The American Ceramic Society Bulletin*, 65 (4), 639-646.
- Matsui, M., & Akaogi, M., 1991. Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO₂. *Molecular Simulation*, 6(4-6), 239-244.
- Meis, C., & Fleche, J. L. 1997. Study of the solubility limit of oxygen vacancies in TiO_{2-x} using molecular dynamics. *Solid State Ionics*, 101, 333-335.
- Naicker, P. K., Cummings, P. T., Zhang, H., Banfield, J. F., 2005, Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, 32(9), 109-115.
- Ovenstone, J., 2001. Preparation of novel titania photocatalysts with high activity, *Journal of Materials Science*, 61(10), 36-43
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 11.
- Park, S.G., Köpe, B.M. and Nishi, Y. 2011. Impact of Oxygen Vacancy Ordering on the Formation of a Conductive Filament in TiO₂ for Resistive Switching Memory. *IEEE*, 32(2), 197-199.
- Penn, R. L., Banfield, J. F., 1998 Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂, *American Mineralogist*, 83-87.
- Plimpton, S.J, 1995. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comput. Phys.* 117 1–19.
- Prentice Hall, New York, 759p. *LaCoO₃ Perovskite Type Oxides: A Molecular Dynamics Study*. *Journal of Solid State Chemistry*, 124(2), 230-237.
- Radwan, A. G., Zidan, M. A., Salama, K. N., 2010. On the mathematical modeling of memristors. In *Microelectronics (ICM), 2010 International Conference on*, 284-287. IEEE.
- Rapaport D. C., 2002. *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge Univ. Press, 400-402.
- Rosenberg, H.M. *The solid state*, Second edition, 1988, Chapter 3, Page 36 & 37.
- Savel'ev, S. E., Alexandrov, A. S., Bratkovsky, A. M., & Stanley Williams, R., 2011. Molecular dynamics simulations of oxide memristors: Crystal field effects. *Applied Physics Letters*, 99(5), 053108.
- Savel'Ev, S. E., Alexandrov, A. S., Bratkovsky, A. M., & Williams, R. S., 2011. Molecular dynamics simulations of oxide memory resistors (memristors). *Nanotechnology*, 22-25.
- Savel'ev, S., Marchesoni, F., & Nori, F., 2004. Stochastic transport of interacting particles in periodically driven ratchets. *Physical Review E*, 70(6), 061107.
- Singh, S.C., Singh, D.P., Singh, J., Dubey, P.K., Tiwari, R.S. and Srivastava, O.N., 2014. *Metal Oxide Nanostructures; Synthesis, Characterizations and Applications*. INDIA, www.researchgate.net, (06.07.2014).

- Slotnick, D., 1982. The Conception and Development of Parallel Processors-A Personal Memoir, *Annals of the History of Computing* 4, 20–30.
- Steiner, T., Nanostructures for Optoelectronic Applications, Artech House Inc., London, 2004.
- Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S., 2008. The missing memristor found. *Nature* 453, 80–3. doi:10.1038/nature06932
- Swamy, V., Gale, J. D., Dubrovinsky, . L. S., 2001. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 887-889.
- Toplan, H.Ö., 1998. Kimyasal yöntemle üretilen düşük voltaj varistörlerinin mikroyapısal ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Tez (Doktora), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Uğurluoğlu, N., 2006, Altın Ve Alüminyumun Bazı Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Widrow, B., Pierce, W.H., Angell, J.B., 1971. Birth, Life, and Death in Microelectronic System, wwwisl.stanford.edu/~widrow/papers/j1961birthlife.pdf (05.02.2015).
- Wijnhoven, J.E., 1998. Preparation of Photonic Crystals Made of Air Spheres in Titania. *Science* (80-). doi:10.1126/science.281.5378.802

ÖZGEÇMİŞ

Niloufar RAJABIYOUN, 1984 yılında İran'ın Tebriz kentinde doğdu. Lisans ve Yüksek Lisans eğitimlerini Elektrik Elektronik Mühendisliği Bilim Dalı Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalında sırasıyla 2002 ve 2008 yıllarında Tebriz İslami Azad Üniversitesinde tamamladı. 2008 ile 2013 yılları arasında İran'ın Azerbaycan ilindeki devlet ve özel üniversitelerinde Öğretim Görevlisi olarak faaliyetlerine devam edip 2013 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesinde Nanaobilim ve Nanomühendislik Bilim dalı NANOelektronik Ana bilim dalındaki tek yabancı uyruklu kontenjanı kazanarak Doktora eğitimine başladı. İlgili alanları Hafızalı Rezistorlar, Metal-Oksitlerin incelemesi ve Moleküler Dinamik olan Niloufar Rajabiyoun, 07 Ağustos 2019'da Doktora eğitimini tamamlamıştır.