

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO YAPILI MALZEMELERİN MEKANİK,
ELEKTRONİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Mine KONUK ONAT

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO YAPILI MALZEMELERİN MEKANİK,
ELEKTRONİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

**Mine KONUK ONAT
(509092104)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sondan DURUKANOĞLU FEYİZ

OCAK 2015



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092104 numaralı Doktora Öğrencisi **Mine KONUK ONAT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NANO YAPILI MALZEMELERİN MEKANİK, ELEKTRONİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ**” başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sondan DURUKANOĞLU FEYİZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Adem TEKİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hande TOFFOLI
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Cem SERVANTIE
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Alimet Sema ÖZEN
Piri Reis Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **20 Ocak 2015**





Ailem'e



ÖNSÖZ

Başarısı (ve başarısızlığı), umudu (ve pişmanlığı), iyisi (ve mutlaka kötüsü) ile tamamlanan bu doktora tezine birçok insanın güzel katkıları oldu. Ancak aşağıda isimleri yazılan kişiler (başarı, umut ve iyi) olmasaydı bu tez de olmayacaktı.

Bilgisi, eleştirileri ve anlayışı ile ortaya çıkan bu doktora çalışmasında emeği olan danışmanım Prof. Dr. Sondan Durukanoğlu'na teşekkür ederim. Aynı zamanda akademik anlamda bana kazandırdığı deneyimlerden ötürü kendisine minnettarım. Kapsamlı bilgileri ile tezin devam etmesini sağlayan, hoşgörülerini ile çalışmaya güven duyan ve her rapor döneminde beni bir sonraki adım için cesaretlendiren Doç. Dr. Hande Toffoli ve Doç. Dr. Adem Tekin'e yardımları için teşekkür etmeyi borç bilirim. Doç. Dr. Alimet Sema Özen ve Doç. Dr. Cem Servantie bilgilerini paylaşmayı ve tezin bir parçası olmayı memnuniyetle kabul ederek bizleri onurlandırdılar.

Bu çalışma iki kurumun sayesinde tamamlandı: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 109T105 numaralı bilimsel proje ile bu teze destek olurken, Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi (UHEM) tüm bilgisayar ve hesaplama olanaklarını bizlere sundu. Özellikle, Dr. Özden Akıncı'ya bu konudaki yardımları ve anlayışı için teşekkür ederim.

Dr. Berk Onat, bu doktora çalışmasında hiçbir koşul gözetmeden her türlü bilgiyi, desteği ve sevgiyi sağladı. Benim tek başıma göremediğim tüm güzellikleri gösterdiği için eşime çok teşekkür ederim.

Son olarak elbette iyi olana, aileme, abim Ferhat Konuk ve eşi Tülay Konuk'a, özellikle annem Emine Konuk ve babam Mehmet Konuk'a karşılıksız sevgilerinin tüm huzurunu bana yaşattıkları için minnettarım. Deniz ve Ufuk ise tezi yazarken beni mutlu etmek için uğraştılar ve kolayca başardılar. Bu iki miniğim çizdiğim resimlerde bana yardımcı olmaya çalıştı: Deniz atomların renk seçiminde beni ikna edemedi, Ufuk'un ise bilgisayarı kırma ve bozma girişimleri boşa çıktı ama hiçbir şeyin onlardan daha değerli olamayacağını gösterdiler. Yanımda oldukları için onlara minnettarım.

Ocak 2015

Mine KONUK ONAT



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xxiii
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAPI ve GEOMETRİ.....	5
2.1 Kristal Yapı	5
2.1.1 Kristal simetrisi ve Bravais örgü.....	5
2.1.2 Kristal yönelimleri ve düzlemleri	7
2.2 Geometri.....	8
2.2.1 Benzetim hücreleri.....	8
3. KURAMSAL YÖNTEMLER.....	11
3.1 Giriş.....	11
3.2 Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi	13
3.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	14
3.3.1 Hohenberg-Kohn teorileri.....	15
3.3.2 Kohn-Sham denklemleri.....	16
3.3.3 Değiş-Tokuş ve bağdaşıklık enerjisi yaklaşımları	18
3.3.3.1 Yerel yoğunluk yaklaşıklığı	19
3.3.3.2 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı	20
3.3.4 Düzlem dalga açılımı.....	20
3.3.5 İyonik potansiyel yaklaşıklığı (pseudo potansiyel)	23
3.3.6 Brillouin bölgesi integralleri: k-noktası seçimi	23
3.4 Gömülü Atom Yöntemi	24
3.4.1 Yenilenmiş gömülü atom yöntemi.....	28
3.5 Moleküler Statik Benzetimleri	29
3.5.1 Eşlenik gradyan yöntemi	29
3.5.2 Dürtülü elastik band yöntemi	33
3.6 Moleküler Dinamik Benzetimleri	36
3.6.1 Klasik mekanik: Hareket denklemlerinin çözümü	37
3.6.2 Liouville denklemi.....	38

3.6.3 Verlet algoritması.....	39
3.6.4 Ayırıştırma yöntemi	40
3.6.5 İstatiksel topluluk ve denge durumu.....	41
3.6.6 Nosé-Hoover termostadı.....	43
3.7 Kaynak Kodlar	46
4. NANOTELLERİN MEKANİK ve ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ.....	47
4.1 Giriş.....	47
4.2 Ag Nanotelin Kendiliğinden Nanotüpe Dönüşmesi.....	48
4.2.1 Statik hesaplamalar.....	48
4.2.1.1 Uygulanan gerilmenin doğası	49
4.2.1.2 Tüpleşme mekanizması	52
4.2.1.3 Nanotellerin geometrik özellikleri.....	55
4.2.1.4 Tüpleşme ve bağlanma enerjileri.....	58
4.2.1.5 Tüpleşme ve kuvvet dağılımı.....	59
4.2.2 Moleküler dinamik hesaplamaları	61
4.2.3 Elektronik yapı hesaplamaları	63
4.3 Sonuç.....	67
5. KÜRESEL NANO-ÖBEKLERDE BÜYÜTME	69
5.1 Giriş.....	69
5.2 Sekizyüzlü Ag Nano-Öbekler	70
5.3 Yüzey Difüzyon Mekanizmaları ve Toplam Enerji Hesaplamaları	73
5.4 Ekatomların Dinamik Davranışları ve Büyüme modları.....	76
5.5 Sonuç.....	82
6. NANO-ÖBEKLERİN KONTROLLÜ BÜYÜTÜLMESİ.....	83
6.1 Giriş.....	83
6.2 Kübik Ag Nano-öbekler	85
6.3 Toplam Enerji Hesaplamaları ve Enerji Engel Değerleri.....	87
6.4 Ekatomların Dinamik Davranışları	89
6.4.1 Etkin difüzyon mekanizmaları ve hızları.....	89
6.4.2 Reaksiyon oranlarının ayarlanması	94
6.4.3 Kübik Ag nano-öbeklerin büyüme tipleri.....	98
6.5 Sonuç.....	100
7. SONUÇLAR.....	103
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ	114

KISALTMALAR

bk	: Basit kübik
sc	: Simple cubic
ymk	: Yüzey merkezli kübik
fcc	: Face centered cubic
hmk	: Hacim merkezli kübik
bcc	: Base centered cubic
asp	: Altıgen sıkı paket
hcp	: Hexagonal centered cubic
GAY	: Gömülü atom yöntemi
EAM	: Emedded atom method
YGAY	: Yenilenmiş gömülü atom yöntemi
MEAM	: Modified emedded atom method
2EYK-YGAY	: İkinci en yakın komşuluk yenilenmiş gömülü atom yöntemi
2NN-MEAM	: Second nearest neighbour modified emedded atom method
2YK	: İkinci yakın komşuluk
2NN	: Second nearest neighbour
ZBSD	: Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi
BOY	: Born Oppenheimer yaklaşıklığı
YFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DFT	: Density functional theory
HF	: Hartree-Fock
HK	: Hohenberg-Kohn
KS	: Kohn-Sham
YYY	: Yerel yoğunluk yaklaşıklığı
LDA	: Local density approximation
GGY	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı
GGA	: Generalized gradient approximation
PZ	: Perdew-Zunger
PW	: Perdew-Wang
PBE	: Perdew-Burke-Enzerhof
BB	: Brillouin bölgesi
MP	: Monkhorst-Pack
MS	: Moleküler statik
MS	: Molecular static
MD	: Moleküler dinamik
MD	: Molecular dynamics
EG	: Eşlenik gradyan
Gİ	: Gradyan inişi
DEB	: Dörtümlü elastik bant
NEB	: Nudged elastic band
EDY	: En düşük enerji yolu

NVE	:	Mikrokanonik topluluk
NVT	:	Kanonik topluluk
NH	:	Nosé-Hoover
RMSD	:	Root-Mean-Square Displacement
K	:	Kelvin
ps	:	Pikosaniye
fs	:	Femtosaniye
sn	:	Saniye
h	:	Saat
Ryd	:	Rydberg
GPa	:	Grand Pascal
eV	:	Elektron volt
ns	:	Nanosaniye
nm	:	Nanometre
mL	:	Mililitre

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	8 katmanlı telin nanotüpe dönüşmesinde uygulanan tekdüze olmayan germe adımları: Germe adımları $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde (z) sistemin toplam boyunu (Z) arttıracak şekilde uygulandığında, oluşan toplam değişimler verilmiştir. Z_{ilk} ve L_{ilk} sırasıyla tüm sistemin ve sadece nanotelin germe adımı uygulanmadan önceki toplam uzunluklarını, ΔZ_z ve ΔL_z ise artış miktarlarını gösterir. Δd_z ise germe adımları sonucunda katmanlar arasındaki mesafenin ne kadar değiştiğini ifade eder.	52
Çizelge 4.2	$\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde 4, 6, 8 ve 10 katmandan oluşan nanoteller. ΔL_z eksen yönelimi boyunca toplam boy artışını gösterir. Başlangıç boyu, deformasyon başlamadan önceki telin toplam boyunu ifade ederken, n_w ve n_t kolonları sırasıyla, telin ve meydana gelen tüpün eksen yönelimindeki katmanlarının sayısını verir.	56
Çizelge 4.3	MD benzetimlerinde 6, 8 ve 10 katmandan (n_w) oluşan nanotellerde gözlenen maksimum tüp katmanları. $T=0K$ değerleri statik hesaplamalar ile elde edilen tüp katmanlarına karşılık gelir. Sonuçlar, 25K ile 125K ve 150K ile 250K sıcaklık aralıklarında 25K'lik artışları da kapsar.	62
Çizelge 5.1	Ag ekatomunun, Ag(100) yüzeyi üzerinde hoplama (H) ve değiş-tokuşu (X) ile Ag ₍₃₈₎ nano-öbeğinin {100} yüzeyinden {111} yüzeyine geçişi ($X_{(100) \rightarrow (111)}$) için hesaplanan enerji engel değerleri verilmiştir (eV).	73
Çizelge 5.2	Ag ₍₂₀₁₎ ve Ag ₍₁₂₈₉₎ nano-öbek yüzeyleri üzerinde tanımlanan çeşitli tek ekatom difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri (eV). H, X, TZ ve YZ sırasıyla hoplama, değiş-tokuş, tam-zincir ve yarım-zincir mekanizmalarını, her bir alt indis ise ekatomun hareketine {111} yüzeyinin hangi konumunda (A, B, C ya da D) başlayıp, hangi yüzeyde son verdiğini yani difüzyonun yönünü gösterir (5.1 nolu şekile bakınız).	75
Çizelge 6.1	Nano-öbeğin {111} yüzeyi üzerinde tanımlanan örgü noktaları ve A referans noktasına göre yüzeye bağlanma enerjileri, E_B (eV). 1A, 2A ve 1B, 2B ikili sistemleri için aynı bağlanma enerjileri elde edildiğinden dolayı sadece 1A ve 2B tiplerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Parantez içinde belirtilen konumlar için 6.3 nolu şekile bakınız.	88

- Çizelge 6.2** Nano-öbek yüzeyleri arasında gerçekleşen difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri (E_A (eV)). X ve H, sırasıyla değiş-tokuş ve hoplama süreçlerini, parantez içindeki atom numaraları ise ekatomun değiş-tokuş yaptığı kenar atomlarını gösterir. Alt indis ile difüzyonun yönü ifade edilmiştir. 88
- Çizelge 6.3** 1A tipine sahip kübik Ag öbeğin {111} yüzeyindeki bir ekatomun, MD benzetimleri ile belirlenmiş toplam difüzyon sayıları (parantez içinde) ve ortalama geçiş süreleri. Difüz eden bu atom sayılarına karşılık gelen ortalama geçiş süreleri, {111} yüzeyinden {110} ve {100}'a geçişler için verilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde ölçümler toplam 300 atom üzerinden yapılmış ve her bir yüzeye geçiş süreleri, sürece katılan atom sayıları üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır. 90
- Çizelge 6.4** 500K'de tüm nano-öbek tipleri için ekatomun difüzyon hızları. Kübik Ag öbeğin {111} yüzeyi üzerinde bulunan bir ekatomun MD benzetimleri ile belirlenmiş difüzyon sayıları, her sıcaklık için parantez içinde ifade edilmiştir. Difüz eden bu atom sayılarına karşılık gelen ortalama geçiş süreleri, {111} yüzeyinden {110} ve {100}'a geçişler için verilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde ölçümler toplam 300 atom üzerinden yapılmış ve geçiş süreleri, belirlenen atom sayıları üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır. 92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 2.1** : (a) Yüzey merkezli kübik yapı (*ymk*), örgü sabiti a ile verilen kübik birim hücrenin köşelerindeki örgü noktalarına ek olarak, birim kübün her bir yüzey merkezindeki örgü noktalarını da içerir. (b) *ymk* yapı, uzayda periyodik olarak ötelendiğinde kristal örgü elde edilir. (c) *ymk* yapının örgü noktalarına, Ag yerleştirildiğinde oluşan malzeme, üç boyutlu uzayda gümüşün kristal yapısını verir (Ag için deneysel örgü sabiti $a=4.09 \text{ Å}$ 'dir)..... 6
- Şekil 2.2** : (a) Kübik kristal sistemine ait Bravais örgüler: basit kübik (*bk*) ve yüzey merkezli kübik (*ymk*). (b) Kübik örgüde yönelim indisleri: $\langle 100 \rangle$ kenar doğrultusunu, $\langle 110 \rangle$ yüzey köşegen ve $\langle 111 \rangle$ hacim köşegen doğrultularını gösterir. (c) Kübik bir sistemde eksenleri sırasıyla $(1, \infty, \infty)$, $(1, 1, \infty)$ ve $(1, 1, 1)$ noktalarında kesen düzlemler, (100) , (110) ve (111) ile gösterilir. (d) Yüzey merkezli kübik yapı için yüzey görüntüleri: Gri atomlar yüzey katman atomlarını, beyaz atomlar ise bir alt katman atomlarını gösterir. Katmanların istif sırası Ag(100) ve Ag(110) yüzeyleri için ABAB..., Ag(111) yüzeyi için ABCABC...dir. nn , en yakın komşu atomlar arası uzaklık, a ise yapının örgü sabitidir. Gümüşün deneysel değerleri, a_0 için 4.09 Å ve nn için 2.89 Å 'dır. .. 7
- Şekil 2.3** : Yukarıdan aşağı yöntemi ile üretilen nanotel: (a) İstenilen nanotel eksenini verecek yönelime sahip yapı, bir kütüğün yukarıdan aşağı doğru, oyulması ile oluşur: Ag(100) yönelimine sahip kütük, kare duvarlar boyunca oyularak kesit alanı kare olan bir nanotel elde edilir. Ag(100) eksen yönelimine sahip kare kesit alanlı nanotelin sırasıyla, (b) kesit alanı ve (c) yandan görünüşü [20]. 9
- Şekil 2.4** : Tez kapsamında araştırılan nano yapılar: (a) $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimine sahip nanotelin sırasıyla, kesit alanı ve yandan görünüşü, (b) her bir yüzeyi $\{111\}$ düzlem düzeneğine sahip Ag sekizyüzlü (octahedra) ve köşelerindeki yeşil renkli atomların koparılmasıyla oluşan kesilmiş sekizyüzlü, ve (c) tüm yüzeyleri $\{100\}$ düzeneğine sahip Ag nanokübün köşe ve kenarlarında yer alan yeşil renkli atomların kesilmesiyle elde edilen nano-öbek. 10
- Şekil 3.1** : Kendi içinde tutarlı şekilde çözülen Kohn-Sham denklemlerinin şematik gösterimi. 17
- Şekil 3.2** : Eşlenik gradyan yönteminin şematik gösterimi. 32

- Şekil 3.3** : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: (a) Difüzyon yolu boyunca ekatomun hissedeceği enerji profili. Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci katman ve sarı ile ikinci katman atomları gösterilmiştir. Kararlı bir durumdan (A), diğer bir kararlı duruma (C) geçerken izlenen atomik koordinat düzeneği şöyledir: A durumunda bir ekatom, 1, 2, 3 ve 4 numaralı atomların oluşturduğu dörtlü denge konumunda, atomlar arası boşluk üzerinde iken, B’de 3 ve 4 numaralı atomların oluşturduğu kararsız köprü konumundadır. C’de ise ekatom tekrar, 3, 4, 5, ve 6 numaralı atomların oluşturduğu dörtlü denge konumundadır. (b) Ekatomun yüzey üzerinde difüz ederken hissedeceği enerji potansiyelinin yüzey düzlemine olan eşyükseltisinin grafiği: Eğriler maviden kırmızıya, en düşük enerjiden en yüksek enerjiye doğru değişir. Kırmızı noktalar ile gösterilen eğri en düşük enerji yoludur. (c) Yüzeyin 3 boyutta potansiyel eğrisi. Ekatomun, A durumundan C durumuna geçerken takip ettiği yol (şekilde kırmızı ok ile gösterilmiştir) karşılaştığı aktivasyon engelini (eğer noktası-saddle point) verir [20]...... 34
- Şekil 3.4** : İki ayrı kuvvet bileşeninin dürtülü elastik bant F_i^{DEB} kuvvetini oluşturması: Yay kuvvetinin, teğet eğrisi τ_i boyunca bileşeni $F_i^{S\parallel}$, ve $V(R)$ potansiyelinden kaynaklanan kuvvetin dik bileşeni $F_i^{\perp}$. Şekilde ayrıca, yöntem ile izdüşürülmesi önlenen kuvvet bileşeni F_i' ’de gösterilmiştir. Kırmızı renkli eğri hareket için tanımlanan en düşük enerji yolunu (EDY) gösterir [20, 24]. 35
- Şekil 4.1** : 150K’de <001> eksen yönelimine sahip Ag nanotel, uygulanan deformasyon sonucunda giderek incelir ve kırılmadan önce tek atom zinciri oluşturur (10.3 sn). Ancak bu süre içinde 3.6 sn’de yapı boşluklar içeren, ara bir denge (metastable) durumunda da bulunur [9]. 47
- Şekil 4.2** : Model Sistem: (a) Ag nanoteller: 8 katmanlı incefilmler arasına yerleştirilen ve iki Ag iğne uç (pin) arasında oluşturulmuş nanotel. (b) Ag iğne uç, yan yüzeylerinin her biri (110) düzeneğine sahip olacak şekilde 4 katmanlı bir yapıdadır. (c) Ag nanotelinin kesit alanı: Her katmanda 8 atom yer alacak şekilde kare kesit alanlı yapıya sahiptir. (d) 8 katmandan oluşan ve 1.5 örgü sabiti kalınlığındaki (8A/8B istiflenmesi) nanotel. Farklı Ag nanoteller <001> eksen yöneliminde 4, 6, 8, ve 10 katmandan oluşan 8A/8B istiflenmesinde seçilir..... 49

- Şekil 4.3** : Germe adımlarının sistematığı: Tekdüze germe adımları (T) ardışık olarak sisteme yüklenmeye devam eder ve aynı zamanda her tekdüze germenin sonuç çıktısına daha büyük miktarlarda germe adımları anlık (A) uygulanır. Tekdüze (T) ve ani (A) olarak yüklenen bu germe adımlarının ardışık uygulandığı durumlar tekdüze olmayan (T+A) germe adımları olarak gösterilmiştir. Tekdüze olmayan germe adımlarında tüpleşmenin gözlenmediği durumlar x ile gösterilirken, uygun bir sıralamada ortaya çıkan tüpler renkli kutular içinde belirtilmiştir. Solda tüpleşme şemasında gösterilen bu durumlar, sağda farklı teller için açıklanmıştır. 50
- Şekil 4.4** : 8 katmanlı nanotelde tekdüze ve tekdüze olmayan germe adımlarına bir örnek: Tekdüze germe süresince, hesaplama hücresinin boyu her adımda 1 Å arttırılırken, tekdüze olmayan germe boyunca hesaplama hücresinin boyu ilk iki adımda 1 Å, üçüncü adımda aniden 16 Å, dördüncü ve son adımda ise 2 Å ve 5 Å arttırılır. Tekdüze germe sonucunda tel 19. adımda koparken, tekdüze olmayan germe düzgün yapısal bir dönüşüme yol açar. 50
- Şekil 4.5** : Ag nanotellerin uygulanan tekdüze olmayan germe adımları sonrasında nanotüpe dönüşmesi: (a) 4 katmanlı nanotelden 4 katmanlı nanotübe geçiş, (b) 6 katmanlı nanotelden 8 katmanlı nanotübe geçiş, (c) 8 katmanlı nanotelden 12 katmanlı nanotübe geçiş, ve uçlarda (d) 10 katmanlı nanotelde 4'er katman tüp ile (e) 12 katmanlı nanotelde 5'er katman tüp oluşması. 51
- Şekil 4.6** : Ag nanotelinin, tekdüze olmayan farklı germe adımları sonrasında nanotübe dönüşmesi: Solda telin yandan görünümü, sağda ise kesit alan resmedilmiştir. Mavi ve pembe ile telin orta bölümünde yer alan, öbekleşmiş atomlar renklendirilirken, sarı ve yeşil ile telin her iki uç bölümündeki atomlar gösterilmiştir. Ardışık her bir germe sırasıyla nanotele uygulandıktan sonra sistemin en düşük enerjili durumunu alması sağlanmıştır. Farklı durumlar sırasıyla ardışık uygulanan (a) düşük germe adımını, (b) yüksek germe adımını, (c) düşük germe adımını ve tekrar, (d) yüksek germe adımını gösterir. 53
- Şekil 4.7** : Nanotelin nanotübe dönüşmesi sırasında gözlenen atomik davranış. 4.6 nolu şekilde telin uçlarında bulunan yeşil ve sarı renkli atomların en düşük enerji durumlarını alırken oluşturdukları atomik düzenekler resmedilmiştir. Oklar, ilgili atomların her süreçte yer değiştirmesinin yönünü ve göreceli miktarlarını gösterir. Şekilde bu değişimler 30 kez büyütülmüştür. 54
- Şekil 4.8** : (a) Yapısal değişim sonucunda elde edilen Ag nanotüp ve (b) oluşan bu nanotübün yz-ekseni üzerinde açılmış hali. 55
- Şekil 4.9** : 10 katmanlı nanotel: (a) Deformasyondan önce ve (b) deformasyondan sonra. l öbekleşen bölgenin toplam uzunluğunu, n_t ise tüpleşmedeki katman sayısını gösterir. 57

- Şekil 4.10** : Farklı kesit alan geometrisine sahip yapılar. Katmanların istiflenme sırası *ABAB...* düzeneğinde verilirken, her kesit alan farklı sayıda atom istiflenmesinden oluşturulmuştur. 57
- Şekil 4.11** : Etiketli atomların tüm germe ve geometrik eniyileme (optimizasyon) adımları boyunca sahip oldukları enerji değerleri. Kırmızı noktalar her bir germe adımının başladığı anı gösterir. Y1, Y2, G1, G2, P1, P2, B1, B2 ile gösterilen eğriler, 4.6 ve 4.7 nolu şekilde benzer renk ile gösterilen atomların süreç içinde sahip oldukları bağlanma enerjilerini gösterir. 58
- Şekil 4.12** : (a) Yüksek germe adımı sonrasında gözlenen rahatlamamanın ilk anı. (b) ve (c)'de iğne uç (pin) üzerinde hissedilen kuvvetin, iğne ucunun incefilm yüzeyine yaklaşmasıyla azaldığı görülür. Atomlar, z ekseninde hissettikleri kuvvet (f_z) büyüklüklerine göre renklendirilmiştir. Kırmızı en yüksek kuvvet değerini gösterirken, mavi en düşük değeri verir. 60
- Şekil 4.13** : En düşük enerjili durum düzeneğinin elde edilmesi sırasında gözlenen yapısal değişimler: (a) Yüksek germe adımı sonrasında elde edilen eniyileme adımları (b) ve (c) ise sırasıyla uygulanan düşük germe adımları sonrasında elde edilen kararlı durumlar. I-V. eniyileme adımları süresince atomlar, z eksenlerinde hissettikleri kuvvet (f_z) büyüklüklerine göre renklendirilmiştir. Kırmızı en yüksek kuvvet değerini gösterirken, mavi en düşük değere karşılık gelir. 60
- Şekil 4.14** : MD benzetimleri için seçilen model sistem: (a) 4 katmanlı incefilmler arasına yerleştirilen ve iki Ag uç arasında yer alan 8 katmanlı bir nanotel. 6, 8, ve 10 katmandan oluşan teller $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde ve 8A/8B istiflenmesinde seçilmiştir. (b) Tüm hesaplamalarımızda kırmızı çerçeve ile gösterilen hesaplama hücresi için periyodik sınır koşulları y ve z eksenleri boyunca uygulanırken, incefilm yüzeyi oluşturabilmek için x eksen yöneliminde herhangi bir bağ koşulu uygulanmamıştır. 61
- Şekil 4.15** : MD benzetim sonuçları: (a) 6 katmanlı ve (b) 10 katmanlı nanotellerin tüpleşme mekanizmaları. 62
- Şekil 4.16** : 100K'de 8 katmanlı bir nanotelin nanotüpe dönüşmesinde gözlenen enerji değişimi. Sistemin toplam enerjisindeki her ani azalmada yeni bir tüp katmanı oluşur. 64
- Şekil 4.17** : Ag nanoteline uygulanan tekdüze olmayan ardışık germe adımları: (a) Düşük germe adımı sonucu oluşan yapı ve (b) yüksek germe adımı sonucu oluşan yapı. Tüpleşme mekanizması boyunca farklı renk etiketleri ile gösterilen nanotel katmanları bölünerek, nanotüpü oluşturur. Geometrik eniyileme sonrasında kırmızı ve yeşil renkli tüp katmanları, ardışık tel katmanlarının iki atomunu paylaşması ile oluşur. Mavi renkli tel katmanında geriye kalan 4 atom ise diğer tüp katmanını oluşturur. İğne uca yakın tel katmanları ise bölünme sırasında sadece 2 atomunu paylaşarak, mekanizma sonunda 6 atomlu yeni bir katman oluşturur. 65

- Şekil 4.18** : Elektronik durum yoğunlukları: (a) Hacim ve incefilm, (b) nanotel, (c) nanotüp ve A3 atomunun tüpleşme ile birlikte elektronik dağılımındaki değişim. 67
- Şekil 5.1** : Hesaplama hücreleri: (a) 231 atomlu ve sadece 8 tane {111} yüzeyinden oluşan sekizyüzlü (sol tarafta) ve bu öbeğin yeşil köşe atomları kesilerek elde edilen, 8 adet {111} ve 6 adet {100} yüzeyinden oluşan 201 atomlu kesilmiş-sekizyüzlü (sağ tarafta). (b) Farklı büyüklüklerde kesilmiş Ag nano-öbekler: 38 atomlu, 201 atomlu ve 1289 atomlu öbekler, (100) ve (111) yüzeylerini çevreleyen kenarlar boyunca sırasıyla, 2, 3 ve 5 atom zincirinden oluşur. Ayrıca, ekatomun kesilmiş-sekizyüzlünün {111} yüzeylerinde bulunabileceği örgü noktaları sırasıyla, *ymk* (yüzey merkezli kübik) konumları için A, C ve F, *asp* (altıgen sıkı paket) konumları için B, C, D ve E ile verilmiştir. 71
- Şekil 5.2** : Ag₍₃₈₎ nano-öbeği üzerinde tanımlanan değiş-tokuş mekanizması X_{(100)→(111)}: {100} yüzeyinden bulunan bir ekatom (E), x ile gösterilen köşe atomunu iterek yerini alır ve x atomu {111} yüzeyinde bulunan başka bir atom konumuna yerleşir. 73
- Şekil 5.3** : Çalışılan ekatom difüzyon mekanizmaları. Süreçler soldan (ilk durumdan) sağa doğru (son duruma) resmedilmiştir. {111} yüzeyi üzerinde bulunan bir ekatom için tanımlanan, (a) H_{B(111)→(100)}: {111} yüzeyinden {100} yüzeyine hoplama, (b) X_{B(111)→(100)}: {111} yüzeyinden {100} yüzeyine değiş-tokuş, (c) YZ_{A(111)→(100)}: {111} yüzeyinden {100} yüzeyine yarım-zincir ile değiş-tokuş, (d) TZ_{A(111)→(111)}: {111} yüzeyinden {111} yüzeyine tam zincir ile değiş-tokuş mekanizmaları resmedilmiştir. 74
- Şekil 5.4** : MD benzetimlerinde gözlenen difüzyon süreçlerine iki örnek: (a) N₍₁₁₁₎=2 olduğu durumda {100} yüzeyinden bulunan bir ekatomun köşe atomu (KŞ) ile {111} yüzeyine değiş-tokuş mekanizması. Bu tür bir mekanizma için hesap edilen enerji engel değeri 0.16 eV'dir. (b) N₍₁₁₁₎=4 için ekatomun {100} yüzeyinden {100} yüzeyine hoplama mekanizması. Bu mekanizmanın enerji engel değeri ise 0.23 eV bulunmuştur. 77
- Şekil 5.5** : Düşük ve yüksek sıcaklıklar için öbek varlığında (N₍₁₁₁₎) ekatomun komşu yüzeyler arasındaki geçişinin özellikleri. Geçiş türleri ve toplam sayıları sırasıyla, (a){111} yüzeyinden {111} yüzeyine, (b){111} yüzeyinden {100} yüzeyine, (c){100} yüzeyinden {111} yüzeyine verilmiştir. N₍₁₁₁₎, (111)'de yer alan grubun içerdiği toplam atom sayısını gösterir. Her sıcaklık ve her bir N₍₁₁₁₎ büyüklüğü için benzetimler 20 kez tekrar edilmiş ve 1 ns içerisinde gerçekleşen tüm olaylar incelenmiştir. 78

- Şekil 5.6** : Ag nano-öbeğin büyüme mekanizmaları: (a) 300K sıcaklığında yavaş atom gönderme (1 ns'de 1 atom) sonucunda öbek {111} yüzeyleri üzerinde katmanlaşarak büyür. (b) 500K sıcaklığında hızlı atom gönderme (70 ps'de 1 atom) sonucunda öbek hem {111} hem de {100} yüzeyleri üzerinde katmanlaşarak büyüyebilir. (c) 500K sıcaklığında yavaş atom gönderme (1 ns'de 1 atom) sonucunda ise öbek {100} yüzeyleri üzerinden katmanlaşarak büyür. 81
- Şekil 6.1** : Pd nano-öbek büyütme deneyi: Yüzey difüzyonlarının Pd nano-öbeğin büyüme karakteri üzerindeki etkin rolü gösterilmiştir. (a) Deneyde {100} yüzeyleri Br- ionları ile kaplanmış olduğundan dolayı, atom gönderimi sırasında ekatomlar {100} yüzeyine yerleşmezler. Bu nedenle, Pd ekatomları başlangıçta sadece {111} yüzeylerine yerleşebilir, ancak {110} ve {100} yüzeylerine difüz edebilirler. (b) Dört ayrı reaksiyon oranı altında oluşan, dört farklı düzenekteki Pd nano-öbekleri verilmiştir. Deneyde kontrol edilebilen iki önemli büyüklük, atom gönderim hızı ve yüzey difüzyon hızıdır. Bu iki büyüklüğün birbirine göre oranları ($V_{\text{gönderim}}/V_{\text{difüzyon}}$), sürecin sonucunda yapının düzeneğini belirler [11]. 84
- Şekil 6.2** : Ag nano-öbekler, köşelerde 8 adet {111}, kenarlar boyunca 12 adet dar {110} ve 6 adet geniş {100} yan yüzey yönelimlerine sahip kübik benzeri bir yapıdır. {111}, {110} ve {100} yüzey yönelimleri sırasıyla beyaz, mavi ve kırmızı ile renklendirilmiştir. Benzetimlerdeki en önemli koşul, yeşil renk ile gösterilen ekatomların kübün sadece {111} yüzeylerinden başlayarak komşu yüzeylere difüz etmelerinin sağlanmasıdır. Farklı büyüklüklerde ve farklı yüzey düzeneklerine sahip Ag küpler, kenar uzunluklarına göre iki ayrı tipe (1 ve 2) ve {110} yüzeyindeki atom zincirine göre ise 2 gruba (A ve B) ayrılmıştır. (a) 3.6 nm kenar uzunluğuna sahip küp, {110} yüzeyinde 2 sıra atomdan oluşan 1A tipindedir. (b) 6.1 nm kenar uzunluğuna sahip ve {110} yüzeyinde 3 sıra atom zincirinden oluşan nano küp ise 2B tipindedir. (c) Sırasıyla 1A, 1B ve 2A ile 2B tipleri: 1. tip, kenar uzunluğu 3.6 nm olan küpleri kapsarken, 2. tipin kenar uzunluğu yaklaşık 6 nm'dir. 86

- Şekil 6.3** : Ekatomun $\{111\}$ köşe yüzeyleri üzerinde bulunabileceği örgü noktaları ve bu yüzeyden diğer komşu yüzeylere olası difüzyon mekanizmaları: (a) Harf ile etiketlenmiş her bir konum, öbek yüzeyi üzerinde ekatomun bulunabileceği durumlara birer örnektir. A, B, D, E ve F $\{111\}$ yüzeyi üzerinde iken, C örgü noktası $\{110\}$ üzerinde, H ve K konumları $\{100\}$ yüzeyinin kenarlarında yer alır. 2B tipi üzerinde $\{111\}$ yüzeyinin $\{100\}$ komşu kenarları 1'den 5'e kadar değişen sayılar ile etiketlenmiştir. (b) 1A tipindeki nano-öbeğin $\{111\}$ yüzeyine yerleştirilen yeşil renkli bir ekatom, komşu 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış kenar atomları ile değiş-tokuş (X) ya da doğrudan hoplama (H) yaparak $\{110\}$ ya da $\{100\}$ yüzeyine difüz edebilir. Yukarıdan aşağıya doğru, ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{110\}$ yüzeyine değiş-tokuşu resmedilmiştir. Ayrıca H ile ekatomunun $\{100\}$ yüzeyine doğrudan geçişi gösterilir. 87
- Şekil 6.4** : Tekrarlanan 300 süreç üzerinden 1.tipe sahip iki öbeğin (A:sol, B:sağ) $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir ekatomun komşu yüzeylere difüzyonunun genel özellikleri: Solda 1A ve sağda 1B tipindeki nano-öbekler için (a) ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{110\}$ yüzeyine difüzyon mekanizmaları ve sayıları, (b) ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine difüzyon mekanizmaları ve sayıları, (c) $\{111\}$ 'den $\{110\}$ yüzeylerine difüzyonlar için ölçülen geçiş sürelerinin Arrhenius eğrileri. (d) Değiş-tokuş (X) ve hoplama (H) mekanizmalarının görsel tanımlamaları..... 91
- Şekil 6.5** : 500K'de tüm öbek tipleri için etkin difüzyon mekanizmaları ve sayıları. (a) $\{111\}$ yüzeyinden $\{110\}$ yüzeyine ve (b) $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine ekatom difüzyonlarının öbek tipine göre dağılımı gösterilmiştir..... 93
- Şekil 6.6** : Atomların konumlarından ortalama sapması (Root-Mean-Square Displacement-RMSD): 1. katman, 2. katman ve 3. katman ile sırasıyla ekatomun (kırmızı), seçilen yüzey yöneliminin ilk katman (mavi) ve ikinci katman (yeşil) atomlarının, başlangıç konumlarına göre olan sapmalarının ortalama karekökleridir. (a) $\{111\}$, (b) $\{110\}$ ve (c) $\{100\}$ yüzeyleri için çizilmiştir. Sistemin sıcaklığı, 0.1K/ps artırılarak 800K kadar ısıtılmıştır. 95
- Şekil 6.7** : Nano-öbek tiplerine göre ekatomun konumundan ortalama sapması (RMSD). 1A, 2A ve 2B tiplerinin $\{111\}$ yüzeylerine yerleştirilen 8 ekatomun başlangıç konumlarından sapmalarının ortalamaları sıcaklığa göre çizilmiştir..... 97
- Şekil 6.8** : 1A tipindeki kübik nano-öbek için 500K'de farklı atom gönderim hızlarında ($\phi = 30$ ps, 100 ps, 150 ps ve 500 ps) gözlenen 4 ayrı büyüme modu: (1) Sekizbacaklı, (2) içbükey, (3) kesilmiş küp ve (4) sekizyüzlü..... 99

Şekil 6.9 : Sıcaklık ve atom gönderim hızının değişimi ile elde edilen kesilmiş Ag nano-küp geometrileri..... 100



SEMBOL LİSTESİ

a	: Örgü sabiti,
$\vec{r}_n$	: Örgü vektörü,
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	: Baz vektörleri,
a_0	: Taban durumu örgü sabiti,
H	: Hamiltonyen,
Ψ	: Dalga fonksiyonu,
E	: Enerji özdeğeri,
$\hbar$	: Planck sabiti,
$\vec{R}$	: Çekirdek konumu,
M_I	: Çekirdeğin kütlesi,
Z_I	: Çekirdeğin atom ağırlığı,
$\vec{r}$	: Elektron konumu,
m_e	: Elektron kütlesi,
H_e	: Elektronlar için sistemin hamiltonyeni,
$v_{dis}(\vec{r})$	: Dış potansiyel,
$n_0(\vec{r})$	: Taban durumu elektron yoğunluğu,
$F[n(\vec{r})]$	: Enerji fonksiyoneli,
$E_{HK}[n]$	: Hohenberg-Kohn enerjisi,
$n(\vec{r})$	: Elektron durum yoğunluğu,
$T_R[n]$	: Etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi,
$E_{dtb}[n]$	: Değiş-tokuş ve bağdaşıklık enerjisi,
$E_{Hartree}[n]$	: Hartree enerjisi,
ψ_i	: Kohn-Sham orbitalleri,
$v_{KS}(\vec{r})$	: Kohn-Sham potansiyeli,
$v_{Hartree}$	: Hartree potansiyeli,
ϵ_i	: Enerji özdeğeri,
ϵ_{dtb}	: Değiş-tokuş ve bağdaşıklık potansiyeli,
$\epsilon_{dt}(n)$	: Değiş-tokuş potansiyeli,
$\epsilon_b(n)$	: Bağdaşıklık potansiyeli,
$u_k(\vec{r})$	: Periyodik potansiyel,
$\vec{g}$	: Ters-uzay vektörü,
$\phi^{(\vec{k})}(\vec{r})$	: Dalga fonksiyonu,
$\psi_{\vec{g}}(\vec{r})$	: Düzlem dalga fonksiyonu,
$T_{\vec{g},\vec{g}'}^k$	: Kinetik enerji,
$V_{\vec{g},\vec{g}'}$	: Potansiyel enerji,
$\vec{k}$	: Dalga vektörü,
$F_{z,R}(\rho_h)$	: Gömülme enerjisi,
ρ_i	: Yük yoğunluğu,
ϕ_i	: İkili etkileşim fonksiyonu,

Z_j	: j inci iyonun türü,
$Z(R)$	: Coulomb türü parçacığın yük dağılımı fonksiyonu,
ρ_1, ρ_2, ρ_3	: Yük yoğunluğu açısal katkıları,
A	: Matris,
x_k	: Vektör,
p_k	: Eşlenik vektör,
r_k	: Artık (residual) vektör,
$\vec{F}_i$	: Kuvvet vektörü,
τ_i	: Yerel teğet eğrisi,
k_S	: Yay sabiti,
N	: Atom sayısı,
E	: Toplam enerji,
V	: Hacim,
t	: Zaman,
k_B	: Boltzman sabiti,
T	: Sıcaklık,
Q	: Isı banyosu kütlesi,
L_{Nose}	: Genişletilmiş Lagrangian fonksiyonu,
τ_{NH}	: Nose-Hoover etkin rahatlama zamanı,
ΔZ_z	: Tüm telin uzunluk artış miktarı,
ΔL_z	: Germe adımındaki uzunluk artış miktarı,
Δd_z	: Katmanlar arası mesafe,
n_w	: Nanotelin katman sayısı,
n_t	: Nanotüpün katman sayısı,
E_{coh}	: Bağlanma enerjisi,
B	: Hacim modülü,
E_A	: Enerji engel değeri,
ϕ	: Atom gönderim hızı.

NANO YAPILI MALZEMELERİN MEKANİK, ELEKTRONİK VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Son yıllarda metal nano-yapılar, boyutlarına ve şekillerine bağlı olarak gösterdikleri özelliklerin yanı sıra dayanıklılık, kimyasal reaktivite ve kataliz gibi sanayi ve teknolojik önemi büyük uygulamalarda sergiledikleri üstün performanslardan dolayı birçok bilimsel çalışmanın ilgi odağı olmayı başarmıştır. Nano ölçekte bu tür yapılara özgü şekil ve düzenin korunabilmesi, parçacıkların büyütülmesi ve kontrol edilmesinde yetkin olmayı gerekli kılar. Günümüzde yürütülen önemli çalışmalar sayesinde, parçacık büyütmenin evrimi deşifre edilerek, büyüme koşullarının etkili şekilde ayarlanması ve bu sayede istenilen yapısal özelliklere sahip nano-kristal malzemelerin oluşturulması mümkün olmuştur. Bunun bir örneği, yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile gözlenen ve eksen yönelimde gerilmeye maruz kalan gümüş nanotelinin yapısal dönüşüm geçirerek, beklenmedik bir biçimde en küçük kare kesit alana sahip bir nanotübe dönüşmesidir. Bir diğer örnekte ise tohum aracılı büyütme deneyleri ile çözelti içerisinde sentezlenen metal nano-kristallerin büyütülmesi, yüzeyin şekillenmesi ve bu sayede yapının geometrik düzeninin oluşmasında atom difüzyon süreçlerinin üstlendiği kritik rol belirlenmiştir. Nano-öbeklerin mikroskobik olarak büyütülmesi ve bu ölçeklerde kararlı yapılarının oluşmasının modellenenebilmesi ancak bu malzemelerin mikro-yapısal evriminin altında yatan atomik süreçlerin tam olarak anlaşılması ile mümkün olabilir.

Bu Tez ile nanotelden nano-öbek sistemine kadar geniş bir aralıkta farklı geometrik ve yapısal özelliklere sahip nano-malzemelerin toplam enerjileri, dinamik ve elektronik özellikleri sırasıyla moleküler statik (MS), moleküler dinamik (MD) ve elektronik hesaplamalar ile kapsamlı olarak araştırılmıştır. Atomlar arasındaki etkileşimin türü hem yarı-deneysel çok cisimli potansiyel olan gömülü atom yöntemi (GAY) hem de yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (YFT) ile tanımlanmıştır. Benzetimlerde Ag nano-malzemeler, deneylerde incelenen metal nano-yapılara yakın ölçeklerde tasarlanarak, gerçeğe uygun hesaplama hücreleri ile modellenmiştir. Benzetim hücreleri, OK'de eşlenik gradyen yöntemi kullanılarak sahip oldukları şeklin en düşük enerjili durumuna gelmeleri sağlanmıştır. MD benzetimlerinde, hareket denklemlerinin çözümü için Verlet algoritması kullanılarak, integrasyon adımı 1 fs olarak seçilmiş ve Nosé-Hoover termostadı ile sistem yüksek sıcaklıklarda ısı olarak dengeye getirilmiştir. Difüzyon süreçlerinin aktivasyon enerji engel değerlerini hesaplamak için oldukça etkili ve güvenilir bir yöntem olan dürtülü elastik bant yöntemi (DEB) kullanılmıştır.

Tezin ilk bölümünde, eksen yöneliminde uygulanan gerilme sonucunda Ag nanotelinin kendiliğinden nanotübe dönüşmesinin atomik ölçekteki doğası MS, MD ve YFT hesaplamaları ile incelenmiştir. Deneysel gözlemler ile uyumlu olarak, eksen yöneliminde yüklenen gerilmenin sonucunda *ymk* yapısındaki nanotel nanotübe

dönüşür. Statik hesaplamalar, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimine sahip metal nanotelin kusursuz şekilde nanotübe dönüşmesi için: (1) Her katmanında 8 atom bulunacak şekilde, bir örgü sabiti genişliğindeki 4 atomlu iki karenin içi içe geçmesi ile oluşan kare kesitli bir yapıya sahip olması ($(8A/8B)$ istiflenmesi), (2) Eksen yöneliminde 8 katmandan oluşması, (3) Eksen yöneliminde uygulanan germinin tekdüze (sürekli) değil, ancak ardışık düşük ve yüksek germe miktarlarının bir sıralaması şeklinde uygulanması gerektiğini göstermiştir. YFT hesaplamaları ile gerilme kaynaklı böyle bir yapısal dönüşüm tekrar elde edildiğinde oluşan tüp yapısının elektronik olarak nanotelden daha kararlı olduğu bulunmuştur. Öte yandan, MD benzetim sonuçları ile deneyden farklı olarak sıcaklığın yapısal dönüşümü etkileyeceği görülmüştür.

Tezin ikinci bölümünde, şekil ve düzeni kontrol ederek parçacık büyütmenin atomik ölçekteki doğasının anlaşılması amacıyla farklı büyüme şekillerine yol açabilecek yüzey difüzyon mekanizmaları ve reaksiyon oranları araştırılmıştır. Benzetimlerde atomlar arasındaki etkileşimler GAY ile tanımlanarak, toplam enerji hesaplamaları ve MD benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Toplam enerji ve difüzyon süreçlerinin enerji engel değerleri, $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir atomun sıklıkla bu yüzeyin kenarlarına yakın örgü noktalarında bulunacağını ve değiş-tokuş mekanizmasını tercih ederek, özellikle $\{110\}$ yüzeyine difüz edeceğini göstermiştir. Ayrıca MD benzetimleri ile ekatomun $\{111\}$ yüzeyindeki hareketi farklı sıcaklıklar için 300 kez tekrarlandığında elde edilen sonuçlar, toplam enerji hesaplamalarında ortaya çıkan senaryoları doğrulamıştır: Sıcaklıktan bağımsız olarak, $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir ekatomun diğer yüzeylere difüzyonu için gerçekleştirdiği en baskın mekanizma kenar atomu ile yaptığı değiş-tokuştur. Ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden komşu yüzeylere hoplama mekanizması ile difüzyonunun ancak yüksek sıcaklıklarda mümkün olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalarda gözlenen büyüme şekillerinin atomik doğasını anlayabilmek için, MD hesaplamaları ile Ag nano-öbeklerde büyütme benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Atomik süreçleri hızlandırmak ve büyütmeyi yeterli uzunluktaki hesaplama sürelerinde gerçekleştirmek için benzetimler 500K sıcaklığında yapılmıştır. Büyütme benzetimleri, 300 tane tek atom için gerçekleştirilen MD sonuçlarının istatistiksel analizinden yola çıkarak belirlenen uygun sıcaklık ve atom gönderim hızlarında hassas şekilde ayarlanmıştır. Kontrollü büyütme benzetimleri ile Ag nano-öbekler için deneye özgü kübik geometriler başarıyla üretilmiştir. Bu sonuçlar, sadece tek bir atomun yüzey üzerindeki hareketine göre ayarlanan difüzyon oranlarının büyütme sırasında şekil ve düzeni kontrol edebileceğini göstermiştir.

Bu Tez çalışması, metal nano-malzemelerin kararlı yapıları ve büyümenin atomik ölçekteki doğasını belirleyen davranışları anlamamızı sağladığı gibi nano ölçeklerde yüzey dinamiklerine ve yapıya dair yeni bir bakış kazandırmıştır.

MECHANICAL, ELECTRICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

SUMMARY

In recent years, metallic nano-structures have attracted considerable attention as they exhibit exceptional size/shape dependent properties and greatly enhanced performances in many industrially and technologically important phenomena such as catalysis, chemical reactivity, selectivity, and stability. Evidently, to utilize such minuscule particles with specific morphology and architecture requires precise control of the growth and structure. Thanks to the outstanding works of several groups, tuning of growth conditions, with a sufficient degree, to decipher the rules governing the evolution of the growth front, and thus to tailor nano-crystals with certain structural characteristics is now possible. One such example is the high resolution transmission electron microscopy experiment that revealed an unprecedented structural transformation of a silver nanowire into a square nanotube with the smallest possible cross-sectional area through application of an axial strain. Another example is seed-mediated growth experiment in which surface diffusion of atoms at the facets of a growing seed is found to play a critical role in determining the growth front of a seed and thus shape or morphology taken by the final product in the solution phase synthesis of metal nano-crystals. While previous studies have highlighted the macroscopic description of processes, there is less understanding as to whether individual atomic-scale processes poses any significant role in controlling the structural characteristics of nano-products. Clearly, the development of a microscopic modeling of cluster growth and obtaining stable structures requires a complete understanding of the atomistic processes underlying micro-structural evolution of these materials. To this end, atomistic simulations are real alternative to examine the structure and dynamics of growing particles at the atomic scale and thereby specify the important individual atomistic processes taking place in the course.

In the Thesis, extensive calculations on energetics, dynamics, and electronics of nano-materials, ranging from a nanowire to nanoclusters with various shapes and morphology, were performed using molecular statics (MS), molecular dynamics (MD) and electronic calculations based on semi-empirical, many-body potentials extracted from the embedded atom method (EAM) and density functional theory (DFT). In the simulations, all model systems for examining the Ag nano-materials are carefully chosen to simulate more realistic representations of experimentally investigated metal nano-structures and were initially arranged in their perfect lattice positions. The standard conjugate gradient method is utilized to fully minimize the total energy of the system. The MS and MD simulations were carried out after eliminating the non-zero initial stress in the model systems. In MD simulations, the atoms were coupled to a Nosé-Hoover thermostat to keep system in the equilibrium at higher temperatures and the equations of motion are integrated with steps of 1 *fs* using the Verlet algorithm.

The activation energy barriers for the diffusion processes were calculated using an accurate and efficient technique of the nudged elastic band (NEB).

In the first part of the Thesis, the atomic nature of spontaneous transformation of a silver nanowire into a nanotube under tensile strain was explored through MS, MD and DFT calculations. It was found that due to the substantially increased compressive strain in the core of the wire, induced by the applied tensile strain along the length direction, the *fcc* wire undergoes a structural phase transition into a tubular wire, in a perfect agreement with the experimental observation. MS calculations predicted that this particular type of structural phase transformation is controlled by the nature of the applied strain, the length of the wire and the initial cross-sectional shape: More specifically, for such a perfect structural transformation, the $\langle 100 \rangle$ axially oriented *fcc* nanowire needs (1) to be formed by stacking A and B layers of an *fcc* crystal, both possessing the geometry of two interpenetrating one-lattice-parameter-wide squares, containing four atoms each, (2) to have an optimum length of eight layers, and (3) to be exposed to a combination of low and high stress along the length direction. DFT calculations, further, indicated that bond between Ag atoms in the tubular structures are much stronger compared to the bond between Ag atoms in the nanowire. In contrast to the experimental findings, MD simulations resulted in temperature dependent-structural transformation of the nanowire.

In the second part of the Thesis, in order to understand the shape evolution of Ag nanoclusters of various shape and morphology at the atomistic scale, the energy barriers and reaction rates of different pathways were determined using NEB technique and MD simulations based on the EAM potentials. Activation energy barrier calculations revealed that the adatom deposited on $\{111\}$ facet would preferentially migrate to the edges to find energetically more favorable sites on the $\{111\}$ facet and then would diffuse to the neighboring $\{110\}$ facets through an exchange mechanism, in particular. MD simulations for a total of 300 repeated events at different temperatures also confirmed the energetic predictions: regardless of temperature, the leading diffusion mechanism in the mobility of a single atom from $\{111\}$ facet to the other facets is by far the exchange of the adatom with an edge atom. Notable number of hopping attempts occurs only when temperature is high enough. In order to determine the atomistic nature of the specific growth modes proposed in the experimental work, further MD runs were conducted to simulate growth on various silver nano-seeds at 500K. The deposition rate were identified on the basis suggested by the statistics of repeated 300 single adatom diffusion on the cubic Ag clusters. The simulations on nano-cubes confirm that metal nano-seeds enclosed by $\{100\}$ facets can be directed to grow into octopod, concave, truncated cube, and cuboctahedron when the relative surface diffusion and deposition rates are finely tuned as suggested in the experiment. Atomic level processes also play a significant role in controllably fine tuning of the two competing rates of surface diffusion and deposition. Regardless of temperature and initial shape of the nano-seeds, the exchange of the deposited atom with an edge atom of the seed is by far the governing diffusion mechanism between the neighboring facets, and thus is the leading atomistic process determining the conditions for fine tuning of macroscopic processes.

In conclusion, the presented molecular static and dynamic simulations are the first simulations to understand the underlying atomistic mechanisms of the experimentally determined growth modes of metal nano-clusters. The results further offer insights into the atomistic nature of specific structural transformation into a nanotube with the smallest possible cross-section. Therefore, Thesis not only presents a clear understanding of the underlying physics behind the growth and stability of metal nano-crystals, but also provides new insight into their surface dynamics and structure at the atomic scale and hence contributes to the development of nanotechnology.





1. GİRİŞ

Yüzey/hacim oranının yüksek olduğu düşük boyutlu sistemler (nanoteller, nanotüpler, nano-öbekler vb), ilgili hacim ve yüzey sistemleri ile karşılaştırıldığında oldukça farklı özellikler ortaya koyduklarından günümüzde birçok kuramsal ve deneysel çalışmanın ilgi odağı haline gelmiştir [1–4]. Atomik ölçeklerde deneysel tekniklerin gelişmesi ile birlikte nanometre mertebesindeki yapıların boyuta bağlı özelliklerini anlamaya yönelik çabaların önü de açılmıştır. Öte yandan, mikrometre altında ve nanometre uzunluk ölçeğinde nano malzeme oluşturma süreci doğal olarak üretimin atomik seviyelerde kontrolünü gerekli kılar. Bu nedenle gelişen teknolojilerde nano yapıları malzemelerin kullanımı ancak ve ancak bu malzemelerin atomik ve moleküler ölçeklerde yapılarının ve özelliklerinin eksiksiz bir biçimde anlaşılması ile mümkün olacaktır [5].

Metal nano yapıların boyutlarına ve şekillerine bağlı olarak gösterdikleri özellikler ile dayanıklılık, kimyasal reaktivite ve kataliz gibi sanayi ve teknolojik önemi büyük uygulamalarda sergiledikleri üstün performanslar birçok bilimsel çalışmanın da ilgi odağı olmuştur [6–8]. Deneysel ve kuramsal çalışmalara esin kaynağı olan bu nano yapıların beklenmedik yapısal davranışları, evrilmeleri ve büyüme koşulları deşifre edilerek, nano kristallerin çeşitliliği ve özellikleri her geçen gün artmaktadır [9–11]. Örneğin, 2009 yılında Lagos ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir deneyde Ag nanoteller eksen yöneliminde gerilmeye maruz bırakıldığında kendiliğinden içi boş, kare kesit alanlı ve mümkün olabilecek en küçük boyutta nanotübe dönüştüğü gözlenmiştir [9]. Bu durum, özellikle $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimindeki nanotelin hem oda (300K) hem de düşük (150K) sıcaklıklarda yeni bir nanotüp yapısına dönüşmesi şeklinde sıklıkla görülmüştür. Bununla birlikte aynı ekibin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (density functional theory-DFT) hesaplamalarına dayanan başka bir teorik çalışmada, Ag nanotelin nanotüpe dönüşmesi olayının deney sırasında ortamda bulunabilecek hafif atomların (C,O,H,N gibi) varlığının tetiklediği bir olay mı yoksa doğal sürecin sonucunda kendiliğinden oluşan bir olgu mu sorusuna

yanıt aranmıştır [12]. Hesaplamalar sonucunda bu yapısal dönüşümün ortamda bulunabilecek katışkılar (impurity) sonucu değil, germe altındaki sistemin doğal sonucu olduğu bulunmuştur. Bir başka teorik çalışmada ise sadece Ag değil aynı zamanda Cu ve Au nanotellerin de uygulanan germe sonucunda benzer yapısal değişimler yaşayarak, telden nanotübe dönüştüğü gözlenmiştir [13]. Literatürde metalik malzemelerde benzer etkileri araştıran başka çalışmalar da mevcuttur. Örneğin Au nanotelinde telin geometrisine bağlı olarak meydana gelen farklı yapısal dönüşümler, yenilenmiş gömülü atom yöntemi-YGAY (Modified Embedded Atom Method-MEAM) potansiyelleri kullanılarak gözlenebilmiştir [10]. Bununla birlikte metal nanotellerin germeler sonucunda elektronik yapılarının bir geometrik düzenden başka bir geometrik düzene geçerkenki değişimi ilk ilke yöntemleri ile de sıklıkla araştırılmıştır [14, 15]. Ancak, telden tübe gözlenen yapısal dönüşümün atomik, mekanik ve elektronik doğası incelenmesi gereken bir olgudur. Böyle özel bir yapısal dönüşümün gerçekleşmesini sağlayan germinin şeklinin ne olacağı, sıcaklığın, tel boyu ile kesit alan geometrisinin dönüşüme olan etkisi ve germe sonucunda elektronik yapıda meydana gelebilecek değişimler araştırmaya değer konulardır.

Nano yapılı malzemelerin şekillenmesinde büyük öneme sahip diğer bir etken ise yüzeylerde gerçekleşen kinetik süreçlerin odağında yer alan yüzey difüzyon mekanizmalarıdır. Ekatomların hangi yüzeye yerleşeceği ve hatta bu yüzey üzerinde nereye gidebileceği yani yüzey üzerindeki hareket kabiliyetlerinin (mobilité) yüzeyin yapısını belirleyeceği açıktır. Genel olarak nano-öbeklerin yapısal gelişimi, iki önemli ve birbiriyle ilişkili süreç tarafından kontrol edilir: termodinamik ve kinetik. Termodinamik olarak yönetilen bir süreçte elde edilen yapının düzeneği, reaksiyon koşullarının kontrol edilmesi ile oluşturulurken, kinetik süreçlerde kontrol toplam enerjiyi düşürecek şekilde sağlanır. Örneğin 2013 yılında çözelti içerisinde sentezlenen Pd nano-küpler kontrollü bir şekilde büyütülerek, yüzey difüzyon süreçlerinin yapının şekillenmesindeki etkin rolü açığa çıkarılmıştır. Bu deneyde köşeleri ve kenarları kesilmiş, yaklaşık 15nm genişliğindeki Pd nano-öbeklerin {100} yüzeyleri Br⁻ ionları ile kaplanıp etkisiz hale getirilerek, ekatomların yalnızca {111} yüzeylerine yerleşmesi sağlanmış ve bu yüzeylerden diğer yüzeylere gerçekleşen süreçler, atom gönderim hızı ile yüzey difüzyon hızı arasındaki oran değiştirilerek kontrol edilebilmiştir. Deney sonunda, başlangıç düzeneğindeki Pd nano-küplerden 4

ayrı biçim ve düzende yeni nano yapılar elde edilmiştir [11]. Her ne kadar geliştirilen bu teknikler büyümeyi makro ölçeklerde kontrol edebilme olanağı sağlıyor olsa da nano yapıyı atomik ölçekte kontrollü büyütmek henüz mümkün değildir. Ayrıca termodinamik/kinetik süreçlerin ayarlanması ve nano yapının kontrol altına alınması gibi önemli sorular atomik ölçekte büyümenin ayrıntılarında gizlidir.

Nano yapıları malzemelerin atomik yapıları, yüzey dinamikleri ve öbek büyütme ile ilgili çok geniş kapsamlı sonuçlar elde edilmesine rağmen, nano-öbek yüzeyleri üzerinde atomların dinamik davranışları hakkında karşıt bulgular da vardır. Örneğin, deneysel bir çalışmada [16], Balletto ve grubunun metal nano-öbek yüzeyleri üzerinde ekatom difüzyonlarını inceledikleri geniş kapsamlı teorik çalışmalarının sonuçları [17] ile uyuşmayan bulgular elde edilmiştir. Deneysel çalışmada Wang ve grubu, Au_N ($N=923\pm23$) öbek yüzeyleri üzerinde yer alan ekatomların dinamik davranışlarını inceleyerek, yüzey ekatomlarının Au_{923} öbeğinin hangi yüzeyinde ($\{100\}$ ya da $\{111\}$) hangi olasılıklarda bulunabileceğini analiz etmiş ve her bir yüzeyde ekatomun bulunma olasılığının eşit olduğu sonucuna ulaşmıştır. Bu çalışmanın aksine öncel teorik hesaplamalar, benzer geometrik özelliklere sahip öbeklerde yüksek sıcaklıklarda bile $\{100\}$ yüzeylerinden $\{111\}$ yüzeylerine ekatom geçişlerinin zorluklarından söz eder. Moleküler dinamik (MD) hesaplamaları yüksek sıcaklıklarda bile hem Au hem de Ag öbeklerde yer alan ekatomların $\{111\}$ yüzeylerinden sıklıkla $\{100\}$ yüzeylerine geçtiğini ve $\{100\}$ yüzeyine yerleşen ekatomun bu yüzeyden ayrılmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, deney sırasında görüntü almak için kullanılan ölçüm tekniklerinin sisteme dahil ettiği enerjiler atomları dinamik olarak etkileyerek, difüzyon hızlarının birkaç mertebe değiştirebileceği de gözlenmiştir [18]. Dolayısıyla, nano-öbek gibi yüzey/hacim oranı yüksek nano malzemelerde, yüzey difüzyon süreçleri birçok faktöre bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Bunların başında ise nano-öbeğin sahip olduğu kristal geometrisi, sıcaklık ve gönderilen yeni atomların sisteme dahil olma hızları gelir.

Bu tez çalışmasının amacı, atomik ölçeklerde benzetimler yaparak nano yapıları malzemelerin mekanik, elektronik ve yapısal özelliklerini araştırmak ve deneysel gözlemlere destek ve gerekçe sağlamaktır. Son dönemde dikkat çekmiş üç önemli deneysel bulgular çerçevesinde moleküler statik, moleküler dinamik ve elektronik hesaplamalar yapılarak, aşağıda sıralanan ana hedefler doğrultusunda çalışılmıştır: (1)

Nanotellerin mekanik özelliklerini incelemek ve bu özelliklerin tellerin kesit alanlarına ve boyutlarına bağlı olarak nasıl değiştiğini hem $T=0K$ taban durumunda hem de oda sıcaklıklarında araştırmak, (2) Ag nanotellerde gözlenen yapısal dönüşümün mekanik ve elektronik doğasını ortaya çıkarmak, (3) Kontrollü Pd kübik nano-öbek büyütme deneylerinde elde edilen bulguları Ag öbek benzetimleri ile irdeleyerek, kontrollü nano-öbek büyütmenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini atomik ölçeklerde açıklayabilmek, (4) Küresel Ag nano-öbek sistemleri üzerinde büyütme benzetimleri yaparak, bu konuda literatürde karşılaşılan karşıt bulguların nedenlerini ortaya koymak bu tezin ana hedefleridir.



2. YAPI ve GEOMETRİ

2.1 Kristal Yapı

Pek çok katı malzeme kendini oluşturan atom, iyon ya da moleküllerin üç boyutlu periyodik desenler oluşturduğu kristal yapıya sahiptir. Diğer bir ifade ile kristal, her noktası özdeş çevreye sahip bir örgünün tüm simetrisini tanımlayabilen temel yapısal birimlerden oluşur:

$$\text{Kristal} = \text{Örgü (matematiksel noktalar takımı)} + \text{Baz (atom/atom grubu/molekül'den oluşan kimyasal yapı)}.$$

Kusursuz bir kristal yapı, tüm doğrultularda periyodik düzeni sonsuza kadar korur. Öte yandan kristal yüzeyi, periyodik düzenin ortadan kalktığı bir çeşit hatadır ve yüzeydeki atomlar, yüzeye normal doğrultudaki simetriyi kaybettikleri için hacim atomlarından farklı davranırlar. Ancak yüzey/hacim oranı düşük, saf (kirlilik atomları içermeyen) ve örgü titreşimlerinin yeterince az olduğu düşük sıcaklıklarda, mükemmel kristal yapıdan bahsetmek mümkün olur.

Bu tezin konusu olan Ag nano yapılar, yüzey merkezli kübik (ymk) yapıda üretilmiş, yüksek yüzey/hacim oranına sahip saf malzemelerdir (2.1 nolu şekile bakınız).

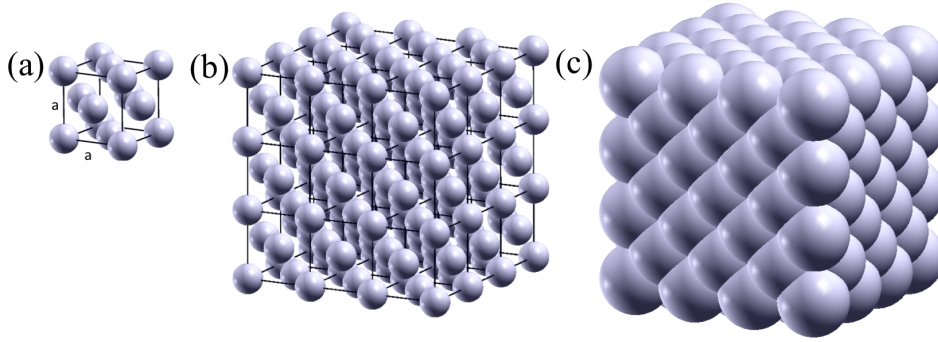
2.1.1 Kristal simetrileri ve Bravais örgü

Örgü, uzayda periyodik düzen içinde sıralanmış geometrik noktalar dizisidir ve 3-boyutta tüm örgü noktalarına, başlangıç konumundan itibaren çizilen örgü vektörleri yardımıyla ulaşılır:

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}. \quad (2.1)$$

n_1, n_2 ve n_3 birer tam sayı (0, + ya da -) olmak üzere, $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ baz vektörlerinin eşsiz bir seçimi ile kristal yapının *birim hücresi* (ilkel olmayan) ¹ elde edilir. Örgü vektörleri

¹Baz vektörlerinin seçimi tek değildir ve aynı örgü için birden fazla birim hücre tanımlanabilir. Sadece bir örgü noktasına ve en küçük hacime sahip hücreye *ilkel birim hücre* denir. Ancak *ilkel birim*



Şekil 2.1 : (a) Yüzey merkezli kübik yapı (*ymk*), örgü sabiti a ile verilen kübik birim hücrenin köşelerindeki örgü noktalarına ek olarak, birim kübün her bir yüzey merkezindeki örgü noktalarını da içerir. (b) *ymk* yapı, uzayda periyodik olarak ötelendiğinde kristal örgü elde edilir. (c) *ymk* yapının örgü noktalarına, Ag yerleştirildiğinde oluşan malzeme, üç boyutlu uzayda gümüşün kristal yapısını verir (Ag için deneysel örgü sabiti $a=4.09 \text{ Å}$ 'dir).

kümesi uzayda tüm örgü noktalarını tanımlamalıdır yani $\vec{r}_n$ ile verilen yerdeğiştirmeler altında örgü öteleme simetrisine sahip olmalıdır. Üç boyutta kristal yapılar, bu birim hücrenin sahip olduğu boyut uzunlukları ($|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ ve $|\vec{c}|$) ve boyut eksenleri arasındaki açılara (α , β ve γ) bağlı olarak, yedi ayrı kristal sistemine ve bu yedi ayrı sistem ise atomlardan meydana gelen bir baz takımının örgü noktalarına uygun yerleştirilmesi ile ondört ayrı yapıya ayrılır. Doğada mevcut tüm malzemelere karşılık gelen ve öteleme simetrisinin belirlediği sınırlamadan dolayı sadece ondört çeşit olan bu örgülere Bravais örgü adı verilir [19]. Metaller, Bravais örgülerin sıkı istiflenmiş kristal yapılarından çoğunlukla üç özel tipine sahiptirler: Hacim merkezli kübik-*hmk* (body-centered cubic, *bcc*), yüzey merkezli kübik-*ymk* (face-centered cubic, *fcc*) ve altıgen sıkı paket-*asp* (hexagonal close packed, *hcp*).

Basit kübik (*bk*), $|\vec{a}| = |\vec{b}| = |\vec{c}| = a$ baz vektörleri ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ile tanımlanır. Burada a , yapıya özgü bir sabittir ve her kristal malzeme, kendi elektronik ve kimyasal doğasının belirlediği kararlılıktaki bir a örgü sabiti ile istiflenir. Yüzey merkezli kübik (*ymk*) ise *bk* yapının iskeleti üzerine yerleşmiş 4 atomlu baz sisteminin sahip olduğu simetriden oluşur. Yani,

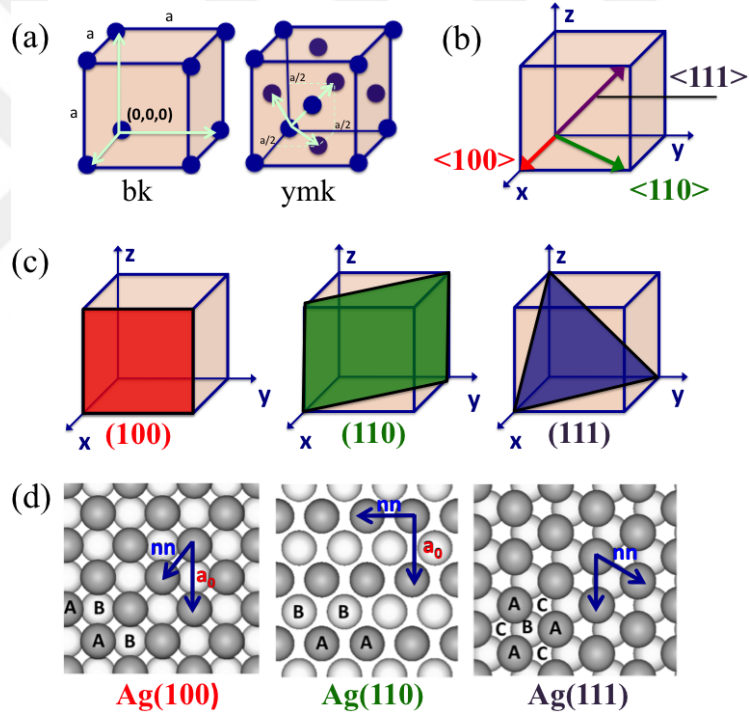
$$ymk = bk + (0,0,0), (a/2, a/2, 0), (a/2, 0, a/2), (0, a/2, a/2). \quad (2.2)$$

hücre her zaman kristal simetrisini açık göstermez. Bunu için daha büyük hücreler seçilir. Bravais örgüleri ilkel olmayan birim hücrelerdir. Sadece basit (primitive) örgüler (basit kübik, tetragonal gibi), ilkel birim hücre özelliği taşır.

ifadesi ile verilir. Kesirli koordinatlar *ymk* yapıda örgü noktalarını gösterir. Böyle bir yapıdaki kristalde malzemeyi oluşturan atomlar, hem kübik birim hücrenin her bir köşesine hem de her bir yüzeyin merkezine yerleşirler (2.2(a) nolu şekile bakınız). *ymk* yapıya sahip bir kristalde bir atomun en yakın komşuluk sayısı 12 iken (uzaklık, $\sqrt{a}/2$ Å), *bk* yapıda bir atoma en yakın konumda bulunan toplam atom sayısı 8'dir (uzaklık, a Å).

2.1.2 Kristal yönelimleri ve düzlemleri

Kristalde düzlem ve doğrultulardaki atomik dizilimin farklı olduğu durumlarda, yapının gösterdiği özellikler de doğrultu ile değişir. Örgü içindeki herhangi bir noktanın yönelimi orijinden geçen bir doğrunun koordinatı ile belirlenir.



Şekil 2.2 : (a) Kübik kristal sistemine ait Bravais örgüler: basit kübik (*bk*) ve yüzey merkezli kübik (*ymk*). (b) Kübik örgüde yönelim indisleri: $\langle 100 \rangle$ kenar doğrultusunu, $\langle 110 \rangle$ yüzey köşegen ve $\langle 111 \rangle$ hacim köşegen doğrultularını gösterir. (c) Kübik bir sistemde eksenleri sırasıyla $(1, \infty, \infty)$, $(1, 1, \infty)$ ve $(1, 1, 1)$ noktalarında kesen düzlemler, (100), (110) ve (111) ile gösterilir. (d) Yüzey merkezli kübik yapı için yüzey görüntüleri: Gri atomlar yüzey katman atomlarını, beyaz atomlar ise bir alt katman atomlarını gösterir. Katmanların istif sırası Ag(100) ve Ag(110) yüzeyleri için ABAB..., Ag(111) yüzeyi için ABCABC...dir. nn , en yakın komşu atomlar arası uzaklık, a ise yapının örgü sabitidir. Gümüşün deneysel değerleri, a_0 için 4.09 Å ve nn için 2.89 Å'dır.

Kristalografik yönelimler, ilgili doğrultu vektörünün mümkün en küçük tamsayısı veren koordinat bileşeni ile verilir. Örneğin, kübik bir sistemde kübik eksen boyunca (1,0,0) koordinat bileşenleri ile tanımlanan bir doğrultu bize $\langle 100 \rangle$ yönelimini verir. Örgü sonsuz ve orijin keyfi olduğundan doğrultu indisi aynı zamanda bu yönetime paralel herhangi bir doğrultunun da indisidir. 2.2(b) nolu şekilde kübik kristaller için tanımlanan temel örgü yönelimleri gösterilmiştir.

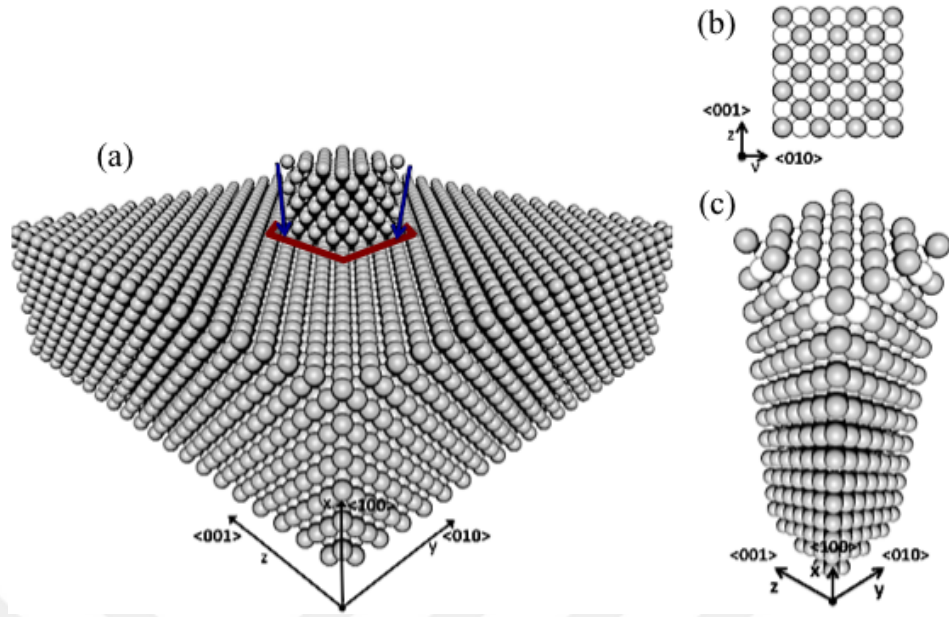
Kristalde atom dizilişleri, kristal düzlemlerine bağlı olarak değişir. Bu düzlemler, genellikle parantez içinde düzlemin Miller indisleri ile tanımlanır. Kübik sistemde kristal düzlemin Miller indisleri, o düzlemin x , y , z eksenlerini kesme noktalarının terslerinin tamsayılaştırılmış değerleridir ve parantez içerisinde virgül ile ayrılmadan yazılırlar (2.2(c-d) nolu şekiller).

2.2 Geometri

Bu tez çalışmasında incelenen metal nano yapılar temel olarak yukarıdan aşağı yöntemi (top-down process) kullanılarak istenilen düzeneklerde elde edilebilir. Bu yöntem genel olarak, herhangi bir yüzey yöneline sahip bir kütüğün istenilen kapalı bir çevrim boyunca kesilip, oyulmasına dayanır. Örneğin, $\langle 100 \rangle$ eksen yöneline sahip bir nanotel, yüzeylerinin her biri (100) düzlem düzeneğine sahip kütüğün, 2.3 nolu şekilde gösterilen duvarları boyunca yukarıdan aşağı doğru oyulmasıyla elde edilmiştir.

2.2.1 Benzetim hücreleri

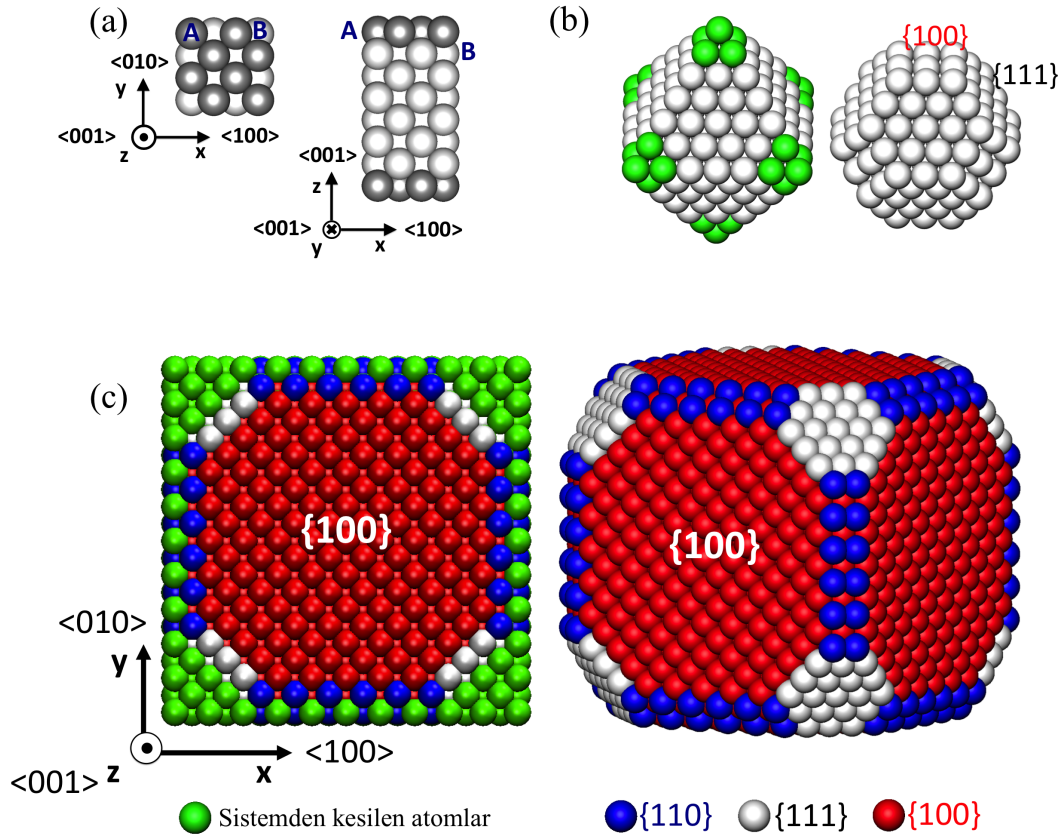
Bu çalışmada incelenen ve farklı geometrik özelliklere sahip gümüş nano yapılara birer örnek, 2.4 nolu şekilde gösterilmiştir. $\langle 001 \rangle$ eksen yöneline 8 katmanlı bir nanotel, kare kesit alanlı ve her katmanında 8A/8B istiflenme düzeneğine sahiptir (2.4(a) nolu şekile bakınız). Bu yapıda bir nanotel, 2.3 nolu şekilde gösterildiği gibi tüm yüzeyleri (100) düzeneğine sahip hacim geometrisindeki malzemeden türetilmiştir. Benzetimlerde $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimi boyunca nanotellere periyodik bağ koşulu uygulanırken, telin x ve y eksenleri boyunca hiçbir bağ koşulu uygulanmamıştır. Böylece benzetimlerde 1 boyutta sonsuza uzanan teller tasvir edilmiştir (2.4(a) nolu şekil).



Şekil 2.3 : Yukarıdan aşağı yöntemi ile üretilen nanotel: (a) İstenilen nanotel eksenini verecek yönelime sahip yapı, bir kütüğün yukarıdan aşağı doğru, oyulması ile oluşur: Ag(100) yönelimine sahip kütük, kare duvarlar boyunca oyularak kesit alanı kare olan bir nanotel elde edilir. Ag(100) eksen yönelimine sahip kare kesit alanlı nanotelin sırasıyla, (b) kesit alanı ve (c) yandan görünüşü [20].

Üzerinde hesaplama yapılan bir başka benzetim hücresi ise 2.4(b) nolu şekilde solda yer alan nano parçacıktır. Bu sistem 8 adet $\{111\}$ yüzeyinden oluşan bir sekizyüzlü'dür (octahedra). Sekizyüzlü'nün köşe atomları kesildiğinde ise 8 adet $\{111\}$ yüzeyi ile birlikte 6 adet $\{100\}$ yüzeyinden oluşan kesilmiş-sekizyüzlü oluşur. 2.4(c) nolu şekilde gösterilen kübik benzeri nano-öbek, tamamen kübik bir sistemin köşe ve kenar atomlarının (yeşil renkli atomlar) kesilmesiyle oluşturulur. Bu nedenle, elde edilen kesilmiş küp 6 tane geniş alanlı (100) yüzeylerine (kırmızı), köşelerde 8 adet (111) (beyaz) ve kenarlarda 12 adet dar (110) (mavi) yüzey düzeneklerine sahiptir. Nano-öbekler birer parçacıktır ve hesaplamalarda hiçbir doğrultuda bu sistemlere periyodik bağ koşulları uygulanmamıştır.

2.4 nolu şekiller çalışılan model sistemlere birer örnektir ve tez kapsamında bu sistemlere ek olarak, farklı büyüklüklerde nanoteller ve nano-öbekler de incelenmiştir. Hesaplamaların ayrıntılarının anlatıldığı ilerleyen bölümlerde kullanılan model sistemlerin çeşitliliğine yer verilmiştir.



Şekil 2.4 : Tez kapsamında araştırılan nano yapılar: (a) $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimine sahip nanotelin sırasıyla, kesit alanı ve yandan görünüşü, (b) her bir yüzeyi $\{111\}$ düzlem düzeneğine sahip Ag sekizyüzlü (octahedra) ve köşelerindeki yeşil renkli atomların koparılmasıyla oluşan kesilmiş sekizyüzlü, ve (c) tüm yüzeyleri $\{100\}$ düzeneğine sahip Ag nanokübün köşe ve kenarlarında yer alan yeşil renkli atomların kesilmesiyle elde edilen nano-öbek.

3. KURAMSAL YÖNTEMLER

3.1 Giriş

Bir kristalin toplam enerjisinin doğru şekilde hesaplanması, sistemi oluşturan atomlar arasındaki etkileşimin ne kadar gerçeğe uygun olarak tanımlandığına bağlıdır. Atom grupları arasındaki etkileşimler kuantum mekaniksel veya klasik moleküler yaklaşım yöntemleri kullanılarak belirlenebilir. Ancak bir sistemin taban durumundaki ($T=0K$) yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve sisteme ait enerji değerlerinin hesaplanması söz konusu olduğunda, göz önünde bulundurulması gereken en ideal yöntem kuantum mekaniksel bir yaklaşım olan ilk ilke (*ab initio*) hesaplama yöntemidir. Bu yöntemde hiçbir parametrizasyon işlemi kullanılmadan ilk ilke ile işe başlanır ve tüm elektronik yapı göz önüne alınarak atomlar arası kuvvetler hesaplanır. Bu nedenle, kuantum mekaniksel bir yaklaşım özellikle elektronik yapıdaki etkileşimleri tanımlamada en güvenilir sonuçları verir. Öte yandan ilk ilke yöntemlerinin hesaplama açısından son derece pahalı olması, çalışılacak problemi tüm karmaşık yapısıyla betimlemesi gereken hesaplama hücrelerinin boyutlarında bir sınırlamayı zorunlu kılar (en fazla birkaç yüz atomlu sistemler). Bu nedenle deney ölçeklerine yakın boyutta, binlerce atom içeren model sistemlerin uzun süreli benzetimlerinin yapılmasına olanak vermezler. Bu gibi durumlarda alternatif olarak, birçok defa test edilmiş ve güvenilirliği kanıtlanmış yarı deneysel, çok-cisimli potansiyeller tercih edilir. Bu model potansiyellerde atomlar arası etkileşimler çeşitli yaklaşımlar ile sadeleştirilip, deney verilerine uyarlanır. Bu yöntemlerden biri olan Gömülü Atom Yöntemi (GAY), *ymk* metalleri (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) ve bunların alaşımlarının birçok hacim (bulk) özelliklerini başarıyla üreten, düşük koordinasyonlu yüzeylerin ve nano yapı malzemelerin enerji değerlerini, yapısal özelliklerini belirleyebilen güçlü bir yöntemdir [21]. GAY metaller için oldukça etkin bir potansiyel olmasına rağmen, yük yoğunluğunu küresel simetrik tanımlar ve açısız katkıları ihmal eder. Ancak, nano ölçeklere inildiği durumlarda yüzeylerde yük yoğunluğuna gelecek bu açısız katkılar

önem kazanacağından, yaklaşım bu tür sistemleri modellemek için yetersiz kalabilir. Öte yandan, GAY yönteminin yaklaşıklığı altında atomlar arası etkileşimin açılal bağımlılıkları da hesaba katılarak geliştirilen Yenilenmiş Gömülü Atom Yöntemi (YGAY) nano yapıll sistemleri, yarıiletken ve moleküler sistemleri başarılı bir şekilde modeller [22]. Bu tez çalışmasında incelenen metal nano yapılar Yük Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT), Gömülü Atom Yöntemi (Embedded Atom Method-EAM) ve Yenilenmiş Gömülü Atom Yöntemi (Modified Embedded Atom Method-MEAM) kullanılarak modellenmiştir.

Atomik benzetimler fiziksel davranışı doğru betimleyecek hesaplama teknikleri ile sisteme özgü büyüklüklerin ortaya çıkmasını sağlar. Benzetim yöntemleri, atomların taban durumu ($T=0K$) düzeneklerine dair hesaplamaları (Moleküler Statik) içerebileceğı gibi ısıll katkıları da göz önüne alacak ilkeleri de kapsayan çeşitli yaklaşımlardan (Moleküler Dinamik) oluşur. Bu tez çalışmasında sunulan hesaplama teknikleri baz alınarak, taban durumunda sistemin toplam enerjisi, atomların bağlanma geometrileri ve enerjileri, çeşitli difüzyon süreçlerinin enerji engel değerleri, elektron durum yoğunluğu gibi temel büyüklüklerin hesaplanmasının yanı sıra farklı sıcaklıklarda sistemin dinamik davranışları da modellenmiştir. $T=0K$ 'de gerçekleştirilen hesaplamalarda Eşlenik Gradyen Yöntemi [23] ve aktivasyon enerji engel değerleri için Dürtülü Elastik Bant Yöntemi (DEB) [24, 25] kullanılmıştır. Moleküler dinamik benzetimlerinde hareket denklemlerinin çözümünde Hız-Verlet algoritması kullanılmış, Nosé-Hoover termostadı [26, 27] ile sistem yüksek sıcaklıklarda ısıll dengede tutulmuştur.

Tez kapsamında kullanılan etkileşim potansiyellerinin ve hesaplama tekniklerinin kuramsal alt yapıları aşağıda sırasıyla irdelenmiştir. İlk olarak, bir sistemin toplam enerjisini bulmaya yönelik geliştirilen ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemine çözüm öneren yük yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve bu yöntemin pratik çözümüne yer verilmiştir. Ardından gömülü atom yöntemlerinin teorik ayrıntıları incelenmiştir. İlerleyen bölümlerde ise atomik benzetimler ile fiziksel davranışı doğru betimleyecek hesaplama tekniklerine ve bu tekniklerin yetkinliğine dair ayrıntılar verilmiştir.

3.2 Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemi

En genel haliyle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi (ZBSD), elektron ve çekirdeklerden oluşan bir sistemin elektronik yapısını özdeğer problemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

ile tanımlar. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E dalga fonksiyonuna karşılık gelen sistemin elektronik enerji özdeğerleri, H ise sistemdeki tüm etkileşimleri tanımlayan ve

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.2)$$

ile verilen Hamiltonyendir. Eşitlikte, $\vec{R}_I$, M_I ve Z_I çekirdeklerin konum, kütle ve atomik yüklerini, $\vec{r}$ ile m_e ise elektronların konum ve kütlelerini belirtir. İlk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeğin oluşturduğu dış potansiyel ile elektronların etkileşimini ve üçüncü terim elektronların kendi aralarındaki etkileşimini ifade eder. Son iki terim ise sırasıyla çekirdeğin kinetik enerjisi ile çekirdeklerin kendi aralarındaki etkileşimleri tanımlar. Bu denklemin birkaç atom içeren çok küçük sistemler için çözümü olmasına rağmen çok atom içeren büyük sistemler için tüm kuantum mekaniksel etkilerin hesaba katıldığı çözümü bulmak oldukça masraflıdır [28]. Bunun nedeni, denklemdeki üçüncü terim olan elektronlar arası Coulomb türü etkileşmenin, tüm elektronlar üzerinden bir toplam olması ve ayrıştırılarak çözülememesidir. Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan en yaygın olanı Born-Oppenheimer yaklaşıklığıdır (BOY) [29]. Bu varsayımda elektronun hareketinin, kütlesi çok daha büyük olan çekirdeğin ($M_I \gg m_e$) hareketine göre binlerce kat hızlı olmasından yararlanılır ve çekirdeğin elektronlar için durağan olduğu kabul edilir. Bu önerme adyabatik yaklaşıklık olarak da isimlendirilir ve sistemin taban durumu enerjisi, çekirdek hareketlerinden ayrıştırılarak yalnızca elektronlar için çözülür.

Bu durumda sistemin elektronik doğasını tanımlayacak Hamiltonyen,

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

ile verilir. Burada, ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim $\vec{R}_I$ konumunda çekirdeğin oluşturduğu dış potansiyel ile elektronların etkileşimini, son terim ise elektronların kendi aralarındaki etkileşimini tanımlar. Yalnızca elektron etkileşimlerine indirgenen bu problemde, elektronların kendi aralarındaki ilişkinin de karmaşık olmasından dolayı çözüm için yeni yaklaşımlar yapılır. Bu amaçla, geliştirilen iki yaklaşım, Hartree-Fock (HF) [30, 31] ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT) [32], Schrödinger eşitliğini varyasyonel bir prensibin kullanımıyla çözülebileceğini gösterir.

HF yönteminin temel noktası, çok-elektron problemini tek elektron problemine indirmektedir. Basitleştirici bu varsayım, bir elektronun sadece tek bir orbitali doldurduğunu kabul ederek, tek parçacık dalga fonksiyonlarını baz alır ve çok parçacık dalga fonksiyonlarını tek parçacık dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde verir. Pauli ilkesini de içeren bir dizi Schrödinger eşitliği için Slater determinantı adı verilen dalga fonksiyonu determinantı yazılır. Diğer yaklaşım olan yoğunluk fonksiyoneli teorisinde çözüm için dalga fonksiyonları değil, yük yoğunluğu temel alınır. Bu yaklaşım ise yük yoğunluğu ile dış potansiyel arasında bire-bir ilişkinin olduğu fikrine dayanır. Her iki yaklaşımda da probleme deneme fonksiyonu ile başlanır ve kendi içinde tutarlı olacak şekilde yinelemeli bir biçimde çözülür. Ancak HF yöntemi, birçok atom ve elektron bulunan kristal bir malzemede çok maliyetlidir. Bu yöntem yerine, detaylı elektronik hesapların yapılması için hesabın doğruluğundan ödün vermeden büyük sistemlerin çalışılmasını mümkün kılan yöntemlerden biri olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) kullanılır.

3.3 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin kuramsal altyapısı, Hohenberg ve Kohn'un iki önemli kuramı [32] ile Kohn ve Sham'ın yaklaşımı üzerine kuruludur [33]. Diğer elektronik yöntemlerin tersine bu yaklaşımda, dalga fonksiyonu değil, esas olarak yük yoğunluğu alınır. Elektron-elektron enerjisinin değiş-tokuş ve bağdaşıklık kısımlarına yapılan yaklaşımlar sonucunda enerji yük yoğunluğunun genel bir fonksiyoneli

şeklinde yazılır. Böylece, enerji fonksiyoneli en düşük enerjiye ulaştıran yük yoğunluğu, sistemin taban durumundaki yük yoğunluğu ve bu yük yoğunluğuna karşılık gelen enerji de sistemin taban durum enerjisidir. Enerjinin yük yoğunluğuna göre fonksiyonel türevinin alınmasını kolaylaştırmak için yük yoğunluğu birbiriyle etkileşmeyen elektronik orbitallerin norm karelerinin toplamından oluştuğu varsayılır (Kohn-Sham orbitalleri) ve enerji bu orbitallere göre eniyenir.

3.3.1 Hohenberg-Kohn teorileri

Bir dış potansiyelin (external potential, $v_{dis}(\vec{r})$) varlığında etkileşen elektron ve çekirdeklerin oluşturduğu sistemin Hamiltoniyeni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{dis}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

ile verildiğinde bu sistemin YFT ile elektronik olarak çözümü, Hohenberg ve Kohn'un iki kuramı ile başlar [32]:

1. **Kuram :** Yük yoğunluğu ile dış potansiyel arasında öyle bir eşleşme vardır ki yük yoğunluğu, bu dış potansiyeli için eşsiz bir biçimde elde edilebilir.
2. **Kuram :** Yük yoğunluğunun öyle bir $F_{HK}[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli mevcuttur ki etkileşen parçacıkların oluşturduğu sistemin enerjisi,

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int v_{dis}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5)$$

olarak yazılabilir. Burada, taban durumu enerjisinin kesin değeri, $E_{HK}[n]$ fonksiyonelinin minimum değeridir. Fonksiyoneli minimum yapan $n(\vec{r})$ yük yoğunluğu, sistemin mutlak taban durumu yük yoğunluğu olan $n_0(\vec{r})$ 'dir.

Bu iki önemli kuram tek bir öneride genelleştirilir: Bir sistemin taban durum yük yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ biliniyorsa, $E_{HK}[n]$ fonksiyoneli sabit bir enerji katkısı dahilinde sistemin tüm elektronik enerjisini tanımlar. Her ne kadar Hohenberg-Kohn kuramları ile çok parçacıklı Schrödinger denkleminin çözümü için toplam enerji tanımı önerilse de tüm elektronların etkileştiği kuantum mekaniksel problemin nasıl çözüleceğine dair herhangi bir yöntem belirtilmez. Bu eksikliğin giderilebilmesi için Kohn ve Sham bir öneride daha bulunarak çözüm yöntemini tanımlar [33].

3.3.2 Kohn-Sham denklemleri

Kohn-Sham (KS) yönteminde gerçek sistem ile aynı yük yoğunluğuna sahip ancak birbiriyle etkileşmeyen N tane elektronlardan oluşan hayali bir sistem tanımlanır ve bu sistemin yük yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (3.6)$$

ile verilir. ψ_i , etkileşmeyen elektronlar tarafından işgal edilen tek parçacık KS orbitalleridir. KS yönteminde gerçek sistemin toplam enerjisi, yük yoğunluğu cinsinden şu şekilde yazılır:

$$E_{HK}[n] = T_R[n] + E_{Hartree}[n] + \int v_{dis}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{dtb}[n]. \quad (3.7)$$

$T_R[n]$, referans alınan yardımcı sistemin kinetik enerjisi, $E_{Hartree}[n]$ ise elektron-elektron enerjisinin klasik elektrostatik kısmıdır. Üçüncü terim, elektron-çekirdek etkileşme enerjisidir. Son ve en önemlisi olan, $E_{dtb}[n]$ terimi ise değiş-tokuş ve bağdaşıklık enerjisidir. Bu terim gerçek sistem ile hayali sistem arasındaki enerji farkını tanımlar. Taban durumu enerjisini belirlemedeki hassasiyet, bu terime yapılan yaklaşımların gerçek sistem elektronlarının etkileşimlerini ne kadar doğru belirlediği ile orantılıdır (detayları için bir sonraki bölüme bakınız). Değiş-tokuş ve bağdaşıklık enerjisi, uygun bir potansiyel ile tanımlandıktan sonra taban durumu enerjisinin belirlenmesi gerekir.

3.7 nolu denklem ile verilen toplam enerji, KS orbitallerinin tanımı kullanılarak yeniden düzenlenir:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v_{dis}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{dtb}. \quad (3.8)$$

Taban durumu enerjisini belirlemek için 3.8 nolu denklem Kohn-Sham orbitallerine (ψ_i) göre eniyilendiğinde Kohn-Sham denklemleri elde edilir:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + \left[\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{dis} + \epsilon_{dtb}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\epsilon_{dtb}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.9)$$

Özetle, KS denklem şeması şu şekilde yazılır:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{Hartree} + v_{dis}(\vec{r}) + v_{dtb} \quad (3.10)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (3.12)$$

Varyasyonel ilkesinin $v_{KS}(\vec{r})$ Kohn-Sham potansiyeli varlığındaki etkileşmeyen elektronların oluşturduğu referans sisteme uygulanmasıyla etkileşen elektronların oluşturduğu sistemin taban durumu yük yoğunluğu olan $n_0(\vec{r})$ elde edilir. Özdeğer problemi çözüldüğünde tüm dolu orbitaller üzerinden sistemin yük yoğunluğu belirlenir. Bu yaklaşımda, sistemin en düşük enerjili v_{KS} fonksiyonelini oluşturacak taban durumunu yük yoğunluğu, denklemlerin kendi içinde tutarlı (self-consistent field) olarak tekrarlı çözülmesiyle elde edilir (3.1 nolu şekil).



Şekil 3.1 : Kendi içinde tutarlı şekilde çözülen Kohn-Sham denklemlerinin şematik gösterimi.

3.3.3 Değiş-Tokuş ve bağdaşıklık enerjisi yaklaşımları

YFT’de hesabın güvenilirliği, değiş-tokuş bağdaşıklık terimine (E_{dtb}) yapılan yaklaşımların ne kadar doğru olduğu ile orantılıdır. Elektron-elektron etkileşimlerini veren en doğru YFT fonksiyoneli

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.13)$$

ile ifade edilir. Ancak bu kesin tanım YFT’de iki elektron yoğunluğunun tek elektron yoğunluklarının çarpımı şeklinde yazılmasını öneren bir yaklaşımın sonucunda

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{dtb} \quad (3.14)$$

şeklini almıştır. E_{dtb} ’nin en genel tanımı $E_{dtb} = \Delta T + \Delta E_{ee}$ ifadesi ile yapılır. ΔT , gerçek sistemin kinetik enerjisi ile Kohn-Sham yaklaşıklıkındaki etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi arasındaki farkı gösterirken, ΔE_{ee} ise az önce $n(\vec{r}, \vec{r}')$ ifadesinin $n(\vec{r})n(\vec{r}')$ şeklinde yazılmasından kaynaklanan hatayı gösteren terimdir. Genel bir ifade ile değiş-tokuş kavramı Pauli dışarlama ilkesine göre aynı kuantum sayılarına sahip iki elektronun aynı orbitalde bulunamayacağı kuralından ileri gelir. Bağdaşıklık ise etkileşen (bağımlı) elektronların hareketleri sonucunda oluşur. Değiş-tokuş enerjisi HF teorisinden [31] analitik olarak hesaplanabilse de, bağdaşıklık terimi bu problemin en büyük bilinmeyenini oluşturur. Bu terim, Monte Carlo benzetim sonuçlarından parametrik bir ayarlama yoluyla elde edilmektedir [34–36].

E_{dtb} fonksiyoneli belirlenmek için çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır. İlk yaklaşım Kohn ve Sham tarafından geliştirilen yerel yoğunluk yaklaşıklığıdır (YYY, Local Density Approximation-LDA) [36]. Bu yaklaşımda E_{dtb} enerjisinin, aynı yoğunluktaki homojen elektron gazının oluşturduğu enerjiye eşit olduğu varsayımı yapılır. YYY, metal gibi homojen sistemler için iyi sonuçlar veriyor olmasına rağmen homojen olmayan yarıiletkenler ile yüzey ve molekül gibi yoğunluğun ani değişimler gösterebildiği sistemlerde yerel olmayan etkileri tanımlamakta yetkin değildir. Bu eksiklik, yoğunluğun sadece kendisi değil, türevlerini de içine alan bir fonksiyon

geliştirilerek giderilmiştir. Bu tür hesaplamalarda genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı (GGY, Generalized Gradient Approximation-GGA) [37] kullanılır.

3.3.3.1 Yerel yoğunluk yaklaşıklığı

En basit ve yaygın olarak kullanılan değiş-tokuş ve bağdaşıklık fonksiyoneli yerel yaklaşıklıklar altında önerilmiştir. YYY ile tanımlanan değiş-tokuş bağdaşıklık enerjisi,

$$E_{dtb}^{YYY}[n] = \int \epsilon_{dtb}^{YYY}[n] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.15)$$

ile ifade edilir. $\epsilon_{dtb}^{YYY}[n]$ elektron başına düşen değiş-tokuş bağdaşıklık enerjisidir ve yerel bir fonksiyonel olarak şu şekilde yazılır:

$$\epsilon_{dtb}^{YYY}[n] = \epsilon_{hom}^{YYY}[n]. \quad (3.16)$$

$\epsilon_{hom}^{YYY}[n]$ ise homojen bir elektron gazında parçacık başına düşen enerji yoğunluğudur. Bu, $\vec{r}$ noktasındaki değiş-tokuş bağdaşıklık enerjisinin o nokta ile aynı yük yoğunluğuna sahip homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisine eşit olduğu varsayımından gelir. Bu yaklaşım, yoğunluğun çok yavaş değiştiği sistemlerde iyi sonuçlar verebilmiştir.

YYY yaklaşıklığında değiş-tokuş bağdaşıklık potansiyeli aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$V_{dtb}^{YYY}[n] = \frac{\partial E_{dtb}^{YYY}}{\partial n(\vec{r})} = \epsilon_{dtb}^{hom}[n] + n(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{dtb}^{hom}[n]}{\partial n}. \quad (3.17)$$

Yerel bir yaklaşımda, değiş-tokuş enerjisi tekdüze (uniform) elektron gazında olduğu gibi tanımlanabilir [28]:

$$\epsilon_{dt}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (3.18)$$

$1/n = 4\pi r_k^3$ olmak üzere, r_k^3 tek bir elektron içeren kürenin yarıçapıdır. Bağdaşıklık terimi için yaygın kullanılan parametre seti ise Perdew ve Zunger [36] tarafından, Ceperley ve Alder'in [34] etkileşen elektron sistemi için hesapladıkları Monte Carlo benzetim sonuçlarından elde edilmiştir:

$$\epsilon_b[n] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, & r_s \leq 1 \\ \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.19)$$

Değiş-tokuş ile bağıdaşıklık katkılarının bir toplamı olarak, $\epsilon_{dtb} = \epsilon_{dt}[n] + \epsilon_b[n]$ eşitliği ile tanımlanır [28].

YYY, elektron yoğunluğunun genellikle yerel olduğu ve ani değişimler göstermediği hacim metallerinde ve bazı moleköl, yarıiletken ve iyonik kristal sistemleri için başarıyla uygulanmıştır. Bu yaklaşım, malzemelerin deneysel yapı sabitlerini ve titreşimsel özelliklerini doğru şekilde üretebilir [28, 34–36]. Fakat, genel olarak bağlanma enerjilerini olması gerekenden yüksek, bağ uzunluklarını ise olması gerekenden kısa verir [28]. Yük yoğunluğunun tekdüze olmadığı (non-uniform) sistemler için genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı (GGY) geliştirilmiştir.

3.3.3.2 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı, elektron yoğunluğundaki ani değişimleri ifade edecek şekilde türev katkılarını da hesaplar. Bu yaklaşımda, değiş-tokuş ve bağıdaşıklık enerjisi

$$E_{dtb}^{GGY}[n] = \int \epsilon_{dtb}^{GGY}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.20)$$

eşitliği ile tanımlanır [37]. Burada YYY'den farklı olarak ϵ_{dtb} , yalnızca n 'ye değil, ayrıca yerel yük yoğunluğu değişiminin büyüklüğüne, yani $|\nabla n(\vec{r})|$ gradyanın normuna bağlı bir fonksiyoneldir.

Değiş-tokuş bağıdaşıklık enerjisine eklenen gradyan katkısı için çeşitli parametrik düzenlemeler verilir. Bu düzenlemelerden en yaygın olarak kullanılanları Perdew ve Wang (PW91) [38] ile Perdew, Burke, ve Enzerhof'un (PBE) [37] yaklaşımlarıdır. YYY ile kıyaslandığında, GGY'nin sistemin toplam enerjisini, atom koparma enerjisini, aktivasyon enerji engel değerlerini ve yapısal farklılıkları deneyler ile daha tutarlı olacak şekilde hesapladığı görülmüştür [28].

3.3.4 Düzlem dalga açılımı

Kohn-Sham denklemlerinin doğrudan çözümü imkansızdır. Ancak, sistemin yapısına uygun bir baz seçildiğinde özdeğer denklemini çözmek mümkün olabilir. Örneğin, sabit bir dış potansiyel varlığındaki bir sistem için Schrödinger dalga denkleminin çözümü düzlem dalgalarıdır. Ancak katıda çekirdeğe yaklaşıldıkça, elektronlara eşlik eden dalga fonksiyonları salınım gösterir. Bu nedenle Schrödinger denkleminin

çözümü için tek bir düzlem dalga yeterli olmaz. Çözüm için düzlem dalgaların lineer kombinasyonu gereklidir ve salınımları düzlem dalgalar ile doğru bir şekilde açabilmek için fazla sayıda baz fonksiyonu gerekir. Kristal bir yapıda periyodik örgüye eşlik eden potansiyelin de periyodik olduğu varsayıldığında (Bloch Teoremi [19]) KS denklemlerinin çözümleri düzlem dalga fonksiyonları bazında yazılabilir.

Periyodik bir kristalde dalga fonksiyonu en genel haliyle

$$\phi^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{v}} \sum_{\vec{g}=0} C_{\vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (3.21)$$

ile verilir¹. $C_{\vec{k}}$ açılımın katsayıları, v sistemin hacmidir. Düzlem dalga fonksiyonu ise

$$\psi_{\vec{g}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \quad (3.22)$$

eşitliği ile tanımlanır ve $\vec{g}$ vektörleri ters uzayın örgü vektörleridir. Farklı $\vec{g} \neq \vec{g}'$ dalga vektörlerine karşılık gelen düzlem dalgalar birbirlerine diktir ve

$$\langle \psi_{\vec{g}} | \psi_{\vec{g}'} \rangle = \delta_{\vec{g}, \vec{g}'} \quad (3.23)$$

eşitliğini sağlarlar. Bu tanımlama ile farklı j öz durumlarına karşılık gelen dalga denklemleri de

$$\phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{g}=0}^{\infty} C_{j\vec{k}}(\vec{g}) \psi_{\vec{g}}(\vec{r}) \quad (3.24)$$

eşitliği ile verilir ve baz fonksiyonu ise

$$\psi_{\vec{g}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \quad (3.25)$$

¹Kristal yapıda periyodik örgüye eşlik eden potansiyel $u_k(\vec{r})$, Fourier dönüşümü ile ters uzaya aşağıdaki ifade ile yansıtılır:

$$u_k(\vec{r}) = \int e^{i\vec{g}\cdot\vec{r}} \tilde{u}_k(\vec{g}) d\vec{g}.$$

Burada $u_k(\vec{r})$ periyodik tanımlı olduğu için sadece $e^{i\vec{g}\cdot\vec{a}_i} = 1$ şartını sağlayan $\vec{g}$ değerlerini alır ve bu nedenle, $\vec{g} \cdot \vec{a}_i = 2n\pi$ 'dir. Bu şartla birlikte ters uzay için $\vec{g} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ vektör tanımı yapılır. n_1, n_2, n_3 tamsayı olmak üzere,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$$

ters uzay örgü vektörleridir ve v ise birim hücrenin hacmidir. Bu şartlar altında Fourier dönüşümündeki $\vec{g}$ vektörleri ters uzayın örgü vektörleri olur.

ile tanımlanır. Bu durumda

$$\phi_j^{(\vec{k})}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}=0}^{\infty} C_{j\vec{k}}(\vec{g}) \psi_{\vec{g}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.26)$$

eşitliği geçerlidir.

Düzlem dalga baz takımı için gerçek uzaydaki katsayılar

$$C_{j\vec{k}}(\vec{g}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i(\vec{k}+\vec{g})\cdot\vec{r}} \phi_j^{(\vec{k})} d\vec{r} \quad (3.27)$$

ile hesaplanabilir.

Düzlem dalgalar birbirlerine dik olduklarından (3.23 nolu eşitlik), Hamiltonyenin matris elemanlarına kinetik ve potansiyel terimlerden sırasıyla şu katıklar gelir:

$$T_{\vec{g},\vec{g}'}^{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2 \delta_{\vec{g},\vec{g}'} \quad (3.28)$$

$$V_{\vec{g},\vec{g}'} = \frac{1}{V} \int V(\vec{r}) e^{-i(\vec{g}-\vec{g}')\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \tilde{V}(\vec{g} - \vec{g}') \quad (3.29)$$

Böylece düzlem dalga baz takımı ile zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\sum_{\vec{g}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2 \delta_{\vec{g},\vec{g}'} + \tilde{V}(\vec{g} - \vec{g}') \right) C_{j\vec{k}}(\vec{g}') = \epsilon_{j\vec{k}} C_{j\vec{k}}(\vec{g}) \quad (3.30)$$

ifadesi olan bir özdeğer problemine dönüşür. Bu denklemin çözümü için seçilen düzlem dalga açılımındaki ters uzay örgü vektörleri $\vec{g}$ sonsuz sayıdadır. Fakat 3.27 nolu eşitlikle verilen Fourier katsayısı artan $|\vec{k} + \vec{g}|$ değerleriyle birlikte azaldığından, düzlem dalga açılımına bir sınırlandırma getirilir. Seçilen bazda sonsuz matris boyutunu küçültmek için toplam bir noktada kesilerek, düzlem dalga eşik enerjisi tanımlanır:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{g}|^2 < E_{kesme} \quad (3.31)$$

Hesaplamaların doğruluğunu fazla etkilemeden kinetik katkının belirli bir E_{kesme} değerinden düşük olarak seçilmesi sağlanır. Her sistem için farklı hassasiyette enerji eşik değeri vardır ve bu değerin her sistem için ayrı olarak test edilmesi gereklidir.

Düzlem dalga yaklaşıklığının bir kusuru, çekirdek yakınında sistemi çözebilmek için çok sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duymasındır. Bu problemin de üstesinden pseudo potansiyel yaklaşıklığı kullanılarak gelinir.

3.3.5 İyonik potansiyel yaklaşıklığı (pseudo potansiyel)

Elektron dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalar baz seçilerek yazılabilmesi Kohn-Sham denklemlerinin çözümünü kolaylaştırır. Ancak, bu yöntem ile hem çekirdek hem de valans elektronları için bir baz seti yazmak hesaplama açısından pahalıdır. Bunun nedeni, çekirdeğe yakın etkileşimlerin çok güçlü olması ve bu güçlü iyonik etkileşimden dolayı yakın valans elektronları dalga fonksiyonlarının şiddetli salınımlar göstermesidir. Bu davranışı tanımlayabilmek için çok sayıda düzlem dalgaya duyulan ihtiyaç, yüksek enerji eşik değeri hesabını zorlaştırır [28].

Problemin çözümünde kimyasal bağlanmaya hangi elektronların daha fazla katkı sağlayacağı yaklaşımı kullanılır. Kimyasal bağlanmada en fazla valans elektronları etkindir. Ancak, çekirdeğe daha yakın olan elektronlar yerel durumdadırlar ve kimyasal bağa katkı yapamazlar. Bu nedenle, bağlanmada daha etkili olan valans elektronların dalga fonksiyonları değişmeyecek şekilde, çekirdeğe yakın elektronlar donmuş kabul edilir. Daha yumuşak geçişlere sahip olan yeni bir etkin potansiyel, çekirdekten belirli bir kesme uzaklığına kadar olan elektronların ve iyonik potansiyelin yerine tanımlanır. Bu potansiyel, hem problemdeki elektron sayısını hem de yakın elektronların iyonik potansiyeli perdelemesi ile orbitallerin şiddetli salınımlarını azaltır. Bu etkin potansiyellere Pseudo-potansiyel adı verilir [39]. Böylece çekirdek ve çekirdeğe yakın elektron durumları göz ardı edilerek, valans elektronları pseudo-dalga fonksiyonlarıyla tanımlanabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, pseudo-potansiyelin atomlar arası bağın fiziksel doğasını doğru üretebilmesidir [28]. Bu tez çalışmasında metal nano yapılar için ultrasoft pseudo-potansiyelleri kullanılmıştır [40].

3.3.6 Brillouin bölgesi integralleri: k-noktası seçimi

Sistemin enerjisinin ve yük yoğunluğunun hesaplanması sırasında Kohn-Sham denklemleri ile ortaya çıkan integrallerin birinci Brillouin bölgesinde (BB) tüm $\vec{k}$ noktaları üzerinden alınması gerekecektir. Sürekli k-uzayında, Kohn-Sham

denklemleri için bu integrallerin çözülmesi oldukça zordur. Nokta sayılarını azaltabilmek için ufak $d\vec{k}$ yer değiştirmelerinde dalga fonksiyonunun da değişmediği kabul edilir ve böylece sonsuz $\vec{k}$ nokta sayısı için integral hesaplaması yerine sonlu sayıda nokta için bir toplam alınır. Birinci BB içinde çözümün hassasiyetini etkilemeyecek bir grup yöntem ile k noktaları belirlenebilir. Bu yaklaşımlar arasında en çok kullanılan Monkhorst ve Pack'in (MP) geliştirdiği yöntemdir [41]. Bu yöntemde, birinci BB'nin simetrisi dikkate alınarak, bölgenin tüm özelliklerini barındıracak özel k noktaları seçilir.

Bir örgünün ilkel birim hücrelerini tanımlamak için $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri seçildiğinde, k uzayına karşılık gelen vektörler de

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_3 \times \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \quad (3.32)$$

ile gösterilir. Burada v birim hücrenin hacmidir. Monkhorst-Pack yönteminde, seçilen $\vec{k}$ vektörleri dizisi

$$\vec{k}_{prs} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3 \quad (3.33)$$

tanımı ile belirlenir. $x = p, r, s$ olmak üzere, u_x

$$u_x = (2x - n - 1)/2n \quad (x = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (3.34)$$

eşitliği ile verilir. Burada, n bir tam sayıdır ve MP dizisindeki özel nokta sayısını temsil eder [41]. Bu yöntemde hesaplamaların hassasiyeti için dikkat edilmesi gereken, k nokta sayısı için n 'nin ne kadar çok seçileceğidir. Kaç tane nokta ile hatanın azalacağını belirleyebilmek için çalışılacak sisteme en uygun k nokta sayısının test edilmesi gereklidir.

3.4 Gömülü Atom Yöntemi

Kristal malzeme özelliklerinin anlaşılması, özellikle metal yüzeylerde ekatom, boşluk gibi kusurların, yüzey enerjilerinin ve yapısal değişimlerin gerçekçi bir biçimde modellenmesi için çok sayıda atom içeren sistemler ile çalışabilecek yetkinlikte etkileşim potansiyellerine ihtiyaç vardır. İlk ilke yöntemleri, çok sayıda atom

içeren büyük boyutlu sistemlerin bu tür özelliklerini ortaya çıkarmak için pratik bir yöntem değildir. Geliştirilen alternatif yöntemlerden biri, toplam enerjinin deneysel sonuçlar ile tutarlı olacak şekilde uyarlandığı yarı-deneysel potansiyellerdir ve bunun sık kullanılan örneklerinden biri, iki-cisimli potansiyel olan Lennard-Jones (LJ) potansiyelleridir. LJ potansiyeli, Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu gazlar için doğru sonuçlar veriyor olmasına rağmen, katılar ve özellikle metal malzemeler için uygun bir potansiyel değildir. Metal bir malzemenin elastik özelliklerinin doğru betimlenebilmesi için toplam enerjinin hacime bağımlılığının tanımlanması gereklidir. Kusur (ekatom, boşluk) ve yüzeylerden oluşan bir sistemde hacimde oluşabilecek ufak bir hata dahi metal malzemelerin bu tür özelliklerine yönelik yanlış sonuçların üretilmesine neden olabilir. İkili potansiyellerde en önemli eksiklik, enerji tanımının hacim bağımlılığını içermiyor olmasıdır. Örneğin, bu potansiyelin Au ve Cu gibi geçiş metallerinde yüzey atomlarında gözlenen atomik rahatlamaları doğru modelleyemediği görülmüştür. Bu nedenle bu yöntem, katı sistemlerde kullanılamamaktadır. Öte yandan, metallerde kusur, katıksı, yüzey ve alaşımların benzetimlerinde karşılaşılan bu tür engeller çok-cisimli, yarı-deneysel model potansiyeller ile aşılmıştır. Bunlardan biri gömülü atom yöntemi-GAY'dir (embedded atom method-EAM) [21].

GAY, kendisinden önce geliştirilen sanki-atom (quasi-atom) [42] ve etkin-ortamlar teorilerinden (effective-medium theory) [43] ilham alır. Basit bir yaklaşım olan sanki-atom teorisinde, bir katıksının (impurity) çevresinde yerel bir eşyık dağılımı (locally uniform) varsayıldığında, bu katıksının enerjisi

$$E_{sanki} = E_Z(\rho_h(R)) \quad (3.35)$$

ifadesi ile tanımlanır [42]. Burada $\rho_h(R)$, katıksının yerleştirileceği R konumundaki ortamın, katıksı olmadığı durumdaki elektron yoğunluğunu, Z ise yerleştirilen katıksının atom numarasını gösterir. GAY potansiyeli de kristal bir sistemdeki atomları birer katıksı olarak ele alır ve katıyı oluşturan her bir iyonunun enerjisini katıksının bulunmadığı durumdaki ortamın yük yoğunluğuna gömülme enerjisi olarak hesaplar. GAY potansiyeli, taban durumunda ($T=0K$) bulunan bu sistemin toplam enerjisini oluşturmaya yönelik iki temel unsura daha dayanır:

1. Etkileşen elektron gazının taban durumu, toplam elektron yük yoğunluğunun benzersiz bir fonksiyonudur [32],
2. Bir ortam içerisinde bulunan bir katıksının (impurity) enerjisi bu katıksı olmadığı durumdaki ortamın elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli [42].

GAY potansiyelinde bu iki temel unsur yerel yoğunluk yaklaşıklığı altında ele alınır ve katıyı oluşturan her bir iyonunun enerjisi ortamdaki yük yoğunluğuna gömülme enerjisi olarak

$$E = F_{z,R}(\rho_h) \quad (3.36)$$

ifadesi ile verilir. Burada F , ρ_h yük yoğunluğunun lineer olmayan bir fonksiyoneli, $\rho_h(r)$, katıksının yerleştirileceği r konumundaki ortamın elektron yoğunluk fonksiyoneli, z ise yerleştirilen katıksının türüdür. GAY potansiyelinde, ρ yük yoğunluğu analitik olarak tanımlanır ve bu yaklaşıklık altında F , yerel elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olur. Uzak erimli etkileşmelerin de katılımı ile GAY her bir atomun enerjisini

$$E_i = F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_j \phi(R_{ij}) \quad (3.37)$$

ile belirler. Burada ρ_i , i örgü noktasında iyonun yerleştirileceği konumdaki ortamın elektron yoğunluğudur ve komşu atomların (f_i) o noktadaki yük yoğunluk dağılımı fonksiyonlarının toplamı olarak ifade edilir:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} f_i(R_{ij}). \quad (3.38)$$

3.37 nolu denklemde, R_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafeyi, $F_i(\rho_i)$ i atomunu elektron yoğunluğu ρ_i olan konuma gömmek için gerekli olan enerjiyi, ϕ ise i ve j atomları arasındaki elektrostatik potansiyeli ifade eder. E_i ile verilen enerji ifadesindeki F_i terimi etkileşim potansiyelinin çekici kısmını tanımlarken, ϕ uzun erimli ikili (çekirdek-çekirdek) etkileşimlerini tanımlar ve potansiyelin itici kısmını oluşturur. Sistemin toplam enerjisi ise tüm atomlar üzerinden alınan toplam ile verilir:

$$E_{toplama} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(R_{ij}). \quad (3.39)$$

GAY potansiyellerinde F , ρ ve ϕ fonksiyonları parametrik olarak analitik bir fonksiyon veya tiriz eğrisi (spline) şeklinde birçok farklı öneride bulunularak tanımlanabilir. Örneğin, Foiles [21] tarafından önerildiği şekliyle F bir tiriz eğrisi, ϕ iki yüklü parçacığın Coulomb türü etkileşmesi olarak

$$\phi(R_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (3.40)$$

ile verilir. Bu ifadede R_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklığı gösterir, ve Z ,

$$Z(R) = Z_0 (1 + \beta R^v) e^{-\alpha R}. \quad (3.41)$$

ile Z_0 , β ve α parametreleri cinsinden tanımlanır. Modelde, metal atomları için ρ yük yoğunluğu dağılımı ise

$$\rho(R) = n_s \rho_s(R) + n_d \rho_d(R) \quad (3.42)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada n_s ve n_d ağırlık parametreleri, ρ_s ve ρ_d ise ilk-ilk hesaplamaları ile elde edilen, sırasıyla s ve d orbitalleri için ortalama küresel yük dağılımlarıdır [21]. Parametrik olarak tanımlanan bu fonksiyonlar, 6 *ymk* metali ve bunların alaşımları için deneysel olarak tahmin edilen hacim (bulk) örgü sabiti, bağlanma enerjisi, elastik sabitler, boşluk oluşturma enerjisi ve alaşımların karışım ısıları gibi büyüklüklerin deneysel değerlerine ayarlanarak (fitting) belirlenir [44]. GAY potansiyellerinde, her bir atomun yük yoğunluğu dağılımı 3.38 nolu denklemde görüldüğü gibi küresel simetrik olarak tanımlanır. Metaller için bu yaklaşım tutarlı sonuçlar veriyor olmasına rağmen açısallık bağımlılığın önemli olduğu sistemlerde (örneğin yüzeyler, silikon gibi yarıiletken malzemelerde) GAY potansiyelleri başarılı olmayabilir [45]. Bu nedenle yük yoğunluğunun açısallık bağımlılıklarını da hesaplayan yenilenmiş gömülü atom yöntemleri (YGAY) (modified embedded atom method-MEAM) geliştirilmiştir.

3.4.1 Yenilenmiş gömülü atom yöntemi

Yenilenmiş gömülü atom yöntemi-YGAY [45], GAY'de olduğu gibi bir sistemin toplam enerjisini 3.39 nolu denklem ile verir. Fakat, yük yoğunluğunun açısallık bağımlılığını hesaba katabilmek için gömülme enerjisini,

$$F(\bar{\rho}_i) = AE_k(\bar{\rho}_i/\bar{\rho}^0) \ln(\bar{\rho}_i/\bar{\rho}^0) \quad (3.43)$$

şeklinde yeniden tanımlar [45]. Burada A ayarlanabilir bir parametre, E_k atomun kristalden koparılma enerjisi, $\bar{\rho}^0$ referans alınan atom düzeneğindeki elektron yoğunluğu, $\bar{\rho}_i$ ise açısallık bağımlılıkları da barındıran örgü noktasındaki elektronun yoğunluğudur. YGAY potansiyellerinde her bir atom için yük yoğunluğu

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} 2 / (1 + e^{-\Gamma_i}) \quad (3.44)$$

eşitliği ile verilir. Burada Γ_i ,

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^3 t^{(h)} \left[\rho_i^{(h)} / \rho_i^{(0)} \right]^2 \quad (3.45)$$

ile tanımlanır. Yük yoğunluğunun tanımında, $t^{(h)}$ ayarlanabilen parametreleri, $\rho_i^{(h)}$ her bir atom için küresel ve açısallık katkıların toplamını belirtir ve

$$\rho^{a(h)}(R) = e^{-\beta^{(h)}(R/r_e-1)} \quad (3.46)$$

fonksiyonlarının eşsiz olması gerekmeyen bir kombinasyonu ile tanımlanabilir. Yük yoğunluğundaki, $\rho_i^{(0)}$ fonksiyonu, küresel simetrik katkısı, $\rho_i^{(1)}$, $\rho_i^{(2)}$ ve $\rho_i^{(3)}$ fonksiyonları ise kısmi açısallık katkıları tanımlamaktadır. YGAY potansiyel örneklerinde, $\rho^{(h)}$ fonksiyonları için farklı yaklaşımlar altında çeşitli düzeltmeler önerilmiştir [22, 45].

YGAY için tanımlanan fonksiyonlar yalnızca en yakın komşu katkılarını içerir. Bu potansiyeller kullanılarak yapılan hesaplamalar birinci en yakın komşuluk YGAY türü potansiyellerinin (100), (110) ve (111) yüzey enerjilerini, faz geçişlerini ve elementlerin taban durumu olan *ymk*, hacim merkezli kubik (*hmk*), ve altıgen sıkı paket (*asp*) yapılarını hatalı belirlediği tespit edilmiştir. İkinci en yakın komşuluk YGAY (2EYK-YGAY) yöntemi [22] ile ikili etkileşimler ve komşu elektron yük

yoğunluklarına ikinci en yakın komşuluk atomları ve bu atomların oluşturduğu çok cisimli perdeleme etkileri eklenerek düzeltmeler yapılmıştır. Bu düzeltmeler ile YGAY potansiyelleri bu hatalardan arındırılmış olarak, deneysel veriler ile önemli ölçüde tutarlı sonuçlar verir niteliğe ulaşmıştır.

3.5 Moleküler Statik Benzetimleri

Statik benzetim yöntemleri, bir sistemin en düşük enerji durumunu ısı katkılar olmaksızın, atomların taban durum ($T=0K$) düzeneklerini alacak şekilde oluşturur. Isıl titreşimler söz konusu olmadığından sistemin toplam enerjisi, atomlar arasında var olan etkileşim potansiyelleri ile tanımlanır. Statik benzetim yöntemlerinde, sistemin en düşük enerjili durumlarını verecek atomik düzenekleri elde etmek için yinelemeli eniyileme (optimizasyon) şeması uygulanır. Bu çerçevede temel kriter ise sistemin toplam enerjisinin en düşük enerji durumuna yakınsamasını sağlamaktır. Statik benzetim yöntemlerini gerçekleştirmek için birçok sayısal eniyileme teknikleri kullanılır: Monte Carlo yöntemi ve standart eşlenik gradyan yöntemi. Tezde hacim geometrisinde oluşturulan herhangi bir sistemin en düşük enerji durumunu alması için Standart Eşlenik Gradyan Yöntemi (Standard Conjugate Gradient Method) kullanılmıştır [23].

Standart eşlenik gradyan yöntemi, aşağıda belirtilen adımlar altında bir sistemin en düşük enerji durumunu almasını sağlar ve belirtilen yakınsama kriterine göre bu adımlar yinelemeli olarak minimum enerji değeri elde edilene kadar devam eder:

- (1) Verilen bir atomik koordinat düzeneği için sistemin toplam enerjisi etkileşim potansiyeli tanımına göre hesaplanır,
- (2) Atom koordinatları yeniden düzenlenir, hatayı azaltacak vektörlerden bu konuma eşlenik olanı seçilerek yeni bir adım atılır,
- (3) Yeni atom konumlarından sistemin toplam enerjisi hesaplanır.

3.5.1 Eşlenik gradyan yöntemi

Eşlenik gradyan (EG) yöntemi, bir $\mathbf{A}$ matrisi ve $\vec{b}$ vektörü için

$$\mathbf{A} \vec{x} = \vec{b} \quad (3.47)$$

probleminin çözümü olan $\vec{x}$ 'i bulma yöntemidir [23]. Başka bir deyişle EG,

$$\mathbf{A} \vec{x} - \vec{b} = 0 \quad (3.48)$$

probleminin köklerini bulan bir tekniktir. Bu ifade ile verilen $\mathbf{A}$ matrisi simetrik ve pozitif tanımlıdır ve bu nedenle

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^T \quad (3.49)$$

ile birlikte

$$\vec{x} > 0, \quad \vec{x}^T \mathbf{A} \vec{x} > 0 \quad (3.50)$$

koşullarını sağlar. Bu koşullar altında problem yeniden düzenlendiğinde, eşlenik gradyan yönteminin,

$$f(\vec{x}) = \frac{1}{2} \vec{x}^T \mathbf{A} \vec{x} - \vec{b}^T \vec{x}, \quad (3.51)$$

olmak üzere

$$\vec{x}^* = \arg \min_{\vec{x} \in \mathbb{R}^n} f(\vec{x}) \quad (3.52)$$

şeklinde tanımlı bir minimum bulma yöntemi olduğu görülür. $\mathbf{A}$ matrisi pozitif tanımlı ve simetrik olduğundan problemin çözüm fonksiyonu içbükeydir ve minimum değer türevin sıfır olduğu noktadadır. Bu nedenle minimum noktayı belirlemek için başlangıç noktasında hatayı azaltacak türev yönü seçilir. Bu yöntemde türev veya gradyan inişi (Gİ) yöntemi adı verilir ve seçilecek bir doğrultu yönünde adım atılarak minimum nokta aranır. Eşlenik gradyan yönteminin en önemli katkısı, seçilecek arama doğrultusunu eşlenik vektörlere dik olacak şekilde tekrarlı olarak, aşağıdaki gibi atmaktır:

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \alpha_i \vec{p}_i. \quad (3.53)$$

Eşlenik gradyan yöntemi ile aranan en yakın minimum noktasına Gİ yöntemine göre daha kısa yineleme adımları ile ulaşılır. Bu yöntemde eşlenik vektörler,

$$0 = \vec{u}^T \mathbf{A} \vec{v} \quad (3.54)$$

ifadesi ile tanımlanırlar. Burada iç çarpım sıfır olduğundan, $\vec{u}$ ve $\vec{v}$ vektörleri $\mathbf{A}$ matrisi ile iç çarpım altında diktir. Bu nedenle $\vec{u}$ ve $\vec{v}$ vektörleri $\mathbf{A}$ 'ya göre eşlenik vektörlerdir. $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ olduğundan, seçilecek $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n$ eşlenik vektörleri $\mathbb{R}^n$ 'de bir baz takımı oluşturur. Böylece 3.47 ve 3.48 nolu denklemlerin çözümü olan $\vec{x}$, $\vec{p}_i$ 'lerin baz takımı cinsinden

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{p}_i \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda $\vec{b} = \mathbf{A} \vec{x}$ denklemi

$$\vec{p}_k^T \vec{b} = \vec{p}_k^T \mathbf{A} \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{p}_i \quad (3.56)$$

olarak verilir. Burada, $i = k$ hariç tüm $\vec{p}_i$ ve $\vec{p}_k$ 'lar $\mathbf{A}$ 'ya göre eşlenik vektörler olduklarından, yalnızca $i = k$ olacak terim kalır ve 3.53 nolu denklemdeki adım katsayısı

$$\alpha_k = \frac{\vec{p}_k^T \vec{b}}{\vec{p}_k^T \mathbf{A} \vec{p}_k} \quad (3.57)$$

olarak bulunur. Gİ yönteminde olduğu gibi problemin çözümü için başlangıç noktası, $\vec{x}_0$ seçilir ve yeni adımın atılacağı yönü belirleyecek gradyan

$$\vec{r}_k = \vec{b} - \mathbf{A} \vec{x}_k \quad (3.58)$$

ile hesaplanır. Burada ilk adım $k = 0$ 'dır. EG yönteminde, bir sonraki adım için seçilecek vektör bir önceki adımın eşleniği olacak şekilde belirlendiğinden, $\vec{r}_k$ için eşlenik vektör

$$\vec{p}_{k+1} = \vec{r}_k - \sum_{i \leq k} \beta_{ik} \vec{p}_i \quad (3.59)$$

eşitliği ile bulunur. Burada β_{ik}

$$\beta_{ik} = \frac{\vec{r}_k^T \mathbf{A} \vec{p}_i}{\vec{p}_i^T \mathbf{A} \vec{p}_i} \quad (3.60)$$

ile verilir ve $\vec{r}_k$ 'nın $\vec{p}_i$ üzerine izdüşüm operatörüdür. Yeni $\vec{p}_i$ eşlenik vektörü belirlendiğinde, 3.57 nolu eşitlikle adım katsayısı hesaplanır ve 3.53 nolu eşitlik ile yeni EG adımı belirlenir. Yöntemde $\vec{p}_i$ eşlenik vektörlerin kolaylıkla belirlenebilmesi

için $\vec{r}_k$ artık (residual) vektörlerinin özellikleri kullanılır. $\vec{r}_k$ artık vektörleri, önceki adımlarda seçilen tüm yönelimlere diktir ve

$$k \geq j, \quad \vec{p}_j^T \vec{r}_k = 0 \quad (3.61)$$

kuralını sağlar. Ayrıca artık vektörler, daha önceki adımlardaki tüm artıklara da diktir. Bu özellik ise 3.61 nolu koşulun 3.59 nolu eşitliğe uygulamasıyla elde edilir:

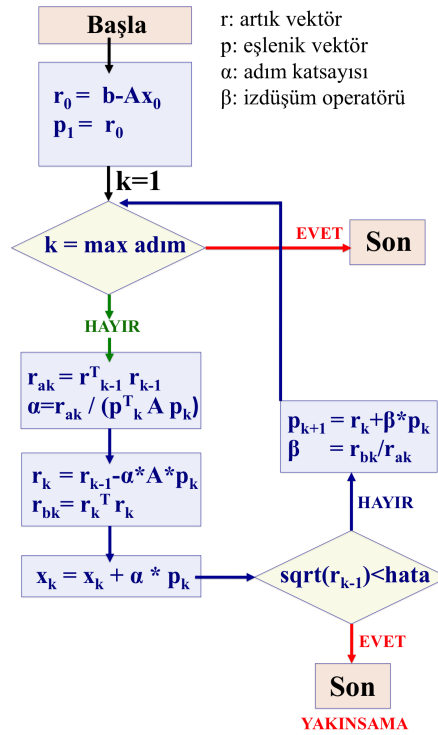
$$k < j, \quad \vec{r}_k^T \vec{r}_j = 0. \quad (3.62)$$

Artık vektörlerin sahip olduğu bu iki özellik kullanılarak, 3.57 ve 3.60 nolu ifadeler yeniden düzenlenir ve

$$\alpha_{k+1} = \frac{\vec{r}_k^T \vec{r}_k}{\vec{p}_{k+1}^T \mathbf{A} \vec{r}_k} \quad (3.63)$$

$$\beta_{kk} = \frac{\vec{r}_k^T \vec{r}_k}{\vec{r}_{k-1}^T \vec{r}_{k-1}} \quad (3.64)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu durumda 3.59 nolu ifade içerisinde yalnızca $i = k$ olan terimler kalır.



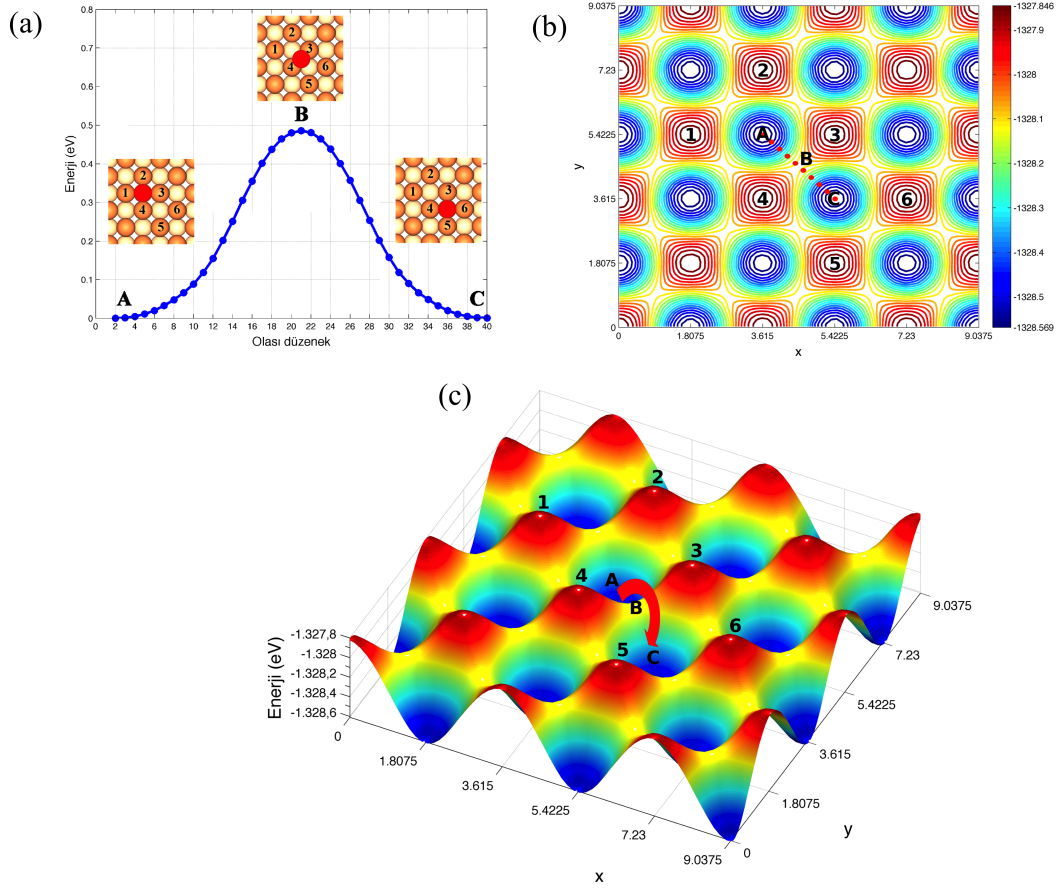
Şekil 3.2 : Eşlenik gradyan yönteminin şematik gösterimi.

Özetle, eşlenik gradyan yöntemi bir başlangıç noktası seçildiğinde 3.53 nolu yinelemelerle minimum bulunmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu eşitlikteki eşlenik vektörlerin birincisi $\vec{p}_1$, $\vec{r}_0$ artık vektör olarak seçilir. Sonraki adımın atılabilmesi için EG yöntemi, 3.64 ve 3.59 nolu eşitlikleri kullanarak, yönelimi yeniden belirler. Atılacak adımın katsayısı ise 3.63 nolu ifade ile hesaplanır. $\vec{r}_k$ hata vektörü, hassasiyet değerinden küçük olana kadar EG yöntemi yinelenir (3.2 nolu şekil). Elde edilen en son $\vec{x}_k$ değeri sistemin minimum noktasıdır.

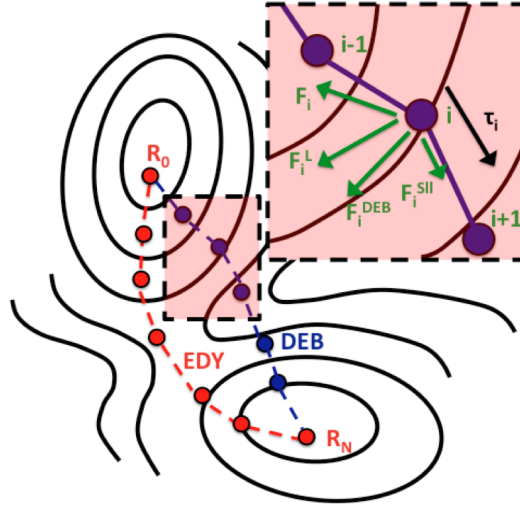
3.5.2 Dürtülü elastik band yöntemi

Yapı üzerinde bir örgü durumunda bulunan bir atom (ya da atom grupları), farklı bir örgü durumuna doğru geçiş yaparken her zaman en düşük enerjiyi verecek yol üzerinde hareket eder. En düşük enerjiye sahip bu güzargah boyunca karşılaşılan potansiyel enerji değişiminin en fazla olduğu nokta (saddle point), tanımlanan hareket için gerekli olan aktivasyon enerji engel değerini verir. 3.3 nolu şekilde böyle bir duruma örnek verilmiştir: Cu ekatomu, sonsuza uzanan Cu(100) yüzeyi üzerinde A noktasından B noktasına giderken, 0.48 eV değerindeki bir enerji engeli ile karşılaşır [20, 46]. Bu değer, aynı zamanda yüzey üzerinde difüzyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerjiye de karşılık gelir. Bu enerjinin doğru hesaplanması, sistemin izleyeceği reaksiyon koordinatlarını düzgün şekilde belirlenmesine bağlıdır. En düşük enerjiyi veren reaksiyon yolu, 'durumlar-zinciri' (chain-of-states) olarak adlandırılan yöntemler yardımıyla belirlenebilir [46].

En düşük enerjili reaksiyon yolu, genel olarak başlangıç ve bitiş durumları arasına uygun geometrilerde yerleştirilen düzenekler aracılığıyla belirlenir. Bu olası düzenek topluluğu, sistemin takip ettiği geometrik düzen içerisinde bir zincir tanımlar ve bu zincirdeki her bir ardışık düzeneğin (durum) birbirlerine eşit büyüklükte hayali yaylar ile bağlı olduğu kabul edilir. Düzeneklerin yay etkileşimlerinin varsayılan katkısı ile oluşturduğu reaksiyon yolu, elastik bant davranışına sahip olur. Böyle bir durumda her bir olası düzeneğe iki ayrı kuvvet etki eder: Düzenekler arasındaki yaylardan kaynaklanan yay kuvveti ve gerçek kuvvet olarak tanımlanan, atomlar arasındaki etkileşim potansiyelinden doğan kuvvettir. Elastik bant yöntemlerinde, düzeneklere etki eden bu kuvvetlere en düşük enerji durumuna düşecek şekilde bir bant eniyilemesi (optimizasyon) uygulanır.



Şekil 3.3 : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: (a) Difüzyon yolu boyunca ekatomun hissedeceği enerji profili. Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci katman ve sarı ile ikinci katman atomları gösterilmiştir. Kararlı bir durumdan (A), diğer bir kararlı duruma (C) geçerken izlenen atomik koordinat düzeneği şöyledir: A durumunda bir ekatom, 1, 2, 3 ve 4 numaralı atomların oluşturduğu dörtlü denge konumunda, atomlar arası boşluk üzerinde iken, B’de 3 ve 4 numaralı atomların oluşturduğu kararsız köprü konumundadır. C’de ise ekatom tekrar, 3, 4, 5, ve 6 numaralı atomların oluşturduğu dörtlü denge konumundadır. (b) Ekatomun yüzey üzerinde difüz ederken hissedeceği enerji potansiyelinin yüzey düzlemine olan eşyükseltisinin grafiği: Eğriler maviden kırmızıya, en düşük enerjiden en yüksek enerjiye doğru değişir. Kırmızı noktalar ile gösterilen eğri en düşük enerji yoludur. (c) Yüzeyin 3 boyutta potansiyel eğrisi. Ekatomun, A durumundan C durumuna geçerken takip ettiği yol (şekilde kırmızı ok ile gösterilmiştir) karşılaştığı aktivasyon engelini (eğer noktası-saddle point) verir [20].



Şekil 3.4 : İki ayrı kuvvet bileşeninin dürtülü elastik bant F_i^{DEB} kuvvetini oluşturması: Yay kuvvetinin, teğet eğrisi τ_i boyunca bileşeni $F_i^{S||}$, ve $V(R)$ potansiyelinden kaynaklanan kuvvetin dik bileşeni $F_i^{\perp}$. Şekilde ayrıca, yöntem ile izdüşürülmesi önlenen kuvvet bileşeni F_i' 'de gösterilmiştir. Kırmızı renkli eğri hareket için tanımlanan en düşük enerji yolunu (EDY) gösterir [20,24].

Dürtülü Elastik Bant-DEB (Nudged Elastic Band-NEB) yöntemi özellikle kristal yüzeyleri için oldukça etkili ve güvenilir bir şekilde en düşük enerjiye sahip yolu belirler [24, 25]. DEB yöntemi, başlangıç ve bitiş düzeneklerinin bilinmesi şartıyla, bu iki durum arasında izlenen reaksiyon koordinatlarının belirlenmesi yöntemidir.

Şekilde gösterildiği gibi, $\vec{R}_0$ ve $\vec{R}_N$, sabit başlangıç ve bitiş noktaları, geriye kalan mavi renkli ara düzenekler ise eniyileme algoritması ile yerleştirilmiş reaksiyon koordinatlarıdır. Böylece, $[\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N]$ koordinatları ile tanımlanmış N+1 adet düzenden oluşan bir elastik bant 3.3(a) nolu şekilde mavi renkle gösterilmiştir. DEB yöntemi ile bir düzeneğe uygulanan toplam kuvvet, gerçek kuvvet ve yay kuvvetlerinin yola dik ve paralel bileşenlerinin toplamı şeklinde yazılır:

$$\vec{F}_i^{DEB} = \vec{F}_i^{\perp} + \vec{F}_i^{S||}. \quad (3.65)$$

Bu kuvvetleri ayrıştırabilmek için, her düzeneğe ve sistemin en düşük enerjisinin belirlenmesi boyunca her adımda yola teğet olan eğrinin bilinmesi gereklidir. Bunun için τ birim vektörü tanımlanır ve böylece $\vec{F}_i^{\perp}$ ile gösterilen gerçek kuvvet aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\vec{F}_i^\perp = -\vec{\nabla} \left(V(\vec{R}_i) \right) + \vec{\nabla} \left(V(\vec{R}_i) \right) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i. \quad (3.66)$$

τ_i , i -inci düzeneğin için normalize edilmiş yerel teğet eğrisini gösterir. k_s yay sabiti olmak üzere, yay kuvvetinin banda paralel bileşeni aşağıdaki ifade ile verilir:

$$\vec{F}_i^{S\parallel} = k_s \left(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}| \right) \hat{\tau}_i. \quad (3.67)$$

Kuvvetlerin bu şekilde izdüşülmesi bir 'dürtme' (nudging) hareketini andırır. Böylece, 3.66 nolu denklem yardımıyla, düzeneğin zincirinin gerçek en düşük enerji yolu (EDY) üzerine düşürülmesi sağlanır [20].

3.6 Moleküler Dinamik Benzetimleri

Moleküler Dinamik (MD) benzetimi, çok parçacıklı bir sistemin zaman içinde evrimleşmesini, sistemi oluşturan parçacıkların hareketini klasik mekanik kurallarına uyarak hesaplayan benzetim yöntemidir. Etkileşim potansiyelinin varlığında yalıtılmış bir sistemin evrimleşmesi, parçacık sayısı N , hacmi V ve toplam enerjisi E olarak sabit tutulan sistemin Newton hareket denklemleri sayısal olarak çözülerek belirlenir. Bu özellikte bir topluluk, istatistik fizikte *mikrokanonik* topluluk (NVE) olarak adlandırılır ve termodinamik kurallara uyar. NVE denge durumundaki bir sistemin parçacık konumları ($\vec{r}^N$), Newton hareket denklemlerinin çözümü ile bulunabilir:

$$\vec{F}_i(t) = m\ddot{\vec{r}}_i(t) = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}. \quad (3.68)$$

$\vec{F}_i$, i -inci parçacık üzerinde diğer $N - 1$ parçacık tarafından oluşturulan kuvveti, m parçacığın kütlesini, $\ddot{\vec{r}}_i$ i -inci parçacığın ivmesini, U parçacıklar arası etkileşim potansiyelini ve $\vec{r}_i$ 'ye göre alınan türev ise bu potansiyelin oluşturduğu kuvveti gösterir. Her benzetim adımında, parçacıklar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan kuvvetler, 3.68 nolu denklem ile hesaplanır ve bu kuvvetler altındaki parçacıkların hareket denklemleri çözülerek yeni konumları bulunur. Atomik benzetim yöntemlerinde hareket denklemleri birbirinden bağımsız olarak çözülemediğinden, bu çözümü sağlayacak sayısal bir yöntemlere ihtiyaç duyulur. Bu tezde MD benzetim yöntemleri için çözüm Verlet sonlu farklar yöntemi kullanılarak sağlanmıştır [47]. Her ne kadar MD benzetimleri ile mikrokanonik toplulukta çalışmak mümkün olsa da bu yöntem, malzemenin belirli bir sıcaklıktaki deney koşullarını her zaman sağlamaz. Bu gibi

deneylerin modellenenbilmesi için sistemin N toplam parçacık sayısı, V hacmi ve T sıcaklığı sabit tutulan benzetimlerin (NVT) yapılması gereklidir. Bu koşullara uyan istatistiksel dağılım ise *kanonik* topluluktur. Kanonik topluluk, bir ısı banyosu ile temas eden sistemin sabit T sıcaklığı civarında denge durumunda olduğu topluluktur. NVT benzetimleri, model sistemlerin ısıtılması ve belirli bir sıcaklıkta termostat vasıtasıyla tutularak evrilmesine yönelik hesaplamaları içerir. Tezde gerçekleştirilen bu tür MD benzetimlerinde Nosé-Hoover termostadı kullanılmıştır [26, 27].

3.6.1 Klasik mekanik: Hareket denklemlerinin çözümü

Bir Hamilton parçacık sistemi için Lagrange hareket denklemleri

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (3.69)$$

ile tanımlanır. q_i ve $\dot{q}_i$ sırasıyla sistemin genelleştirilmiş konum ve hızlarıdır. Lagrange fonksiyonu ise $L = K - U$ ile sistemin kinetik ve potansiyel enerji farkına karşılık gelir. Kinetik enerjinin $\vec{r}_i$ konumları ile cinsinden genel ifadesi

$$K = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 \quad (3.70)$$

ile verilir. Kuvvet,

$$\vec{F}_i = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} L = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U \quad (3.71)$$

şeklinde ifade edilirse, 3.69 nolu denklemden Newton hareket denklemleri üretilir:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i - \vec{F}_i = 0. \quad (3.72)$$

Bu sistemin genelleştirilmiş momentumu

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (3.73)$$

olmak üzere, Hamiltonyen

$$H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L \quad (3.74)$$

ile tanımlanır. Hamilton hareket denklemleri ise

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}\end{aligned}\tag{3.75}$$

denklem setinden oluşur. Kartezyen koordinatlarda bu denklem seti

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i\end{aligned}\tag{3.76}$$

şeklinde yazılır. 3.72 nolu denklem $3N$ tane ikinci dereceden diferansiyel denkleme eşlik ederken, 3.76 nolu denklem seti $6N$ tane birinci dereceden diferansiyel denkleme karşılık gelir. Her iki sistem de özdeştir ancak her birinin çözümü için farklı algoritmalara ihtiyaç vardır. Örneğin, Euler algoritması birinci dereceden denklem setinin çözümünü için kullanılırken, Verlet algoritması ikinci dereceden denklemlere çözüm önerir.

3.6.2 Liouville denklemi

$\vec{\Gamma} = \{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$ ile verilen bir faz uzayı, sistemin mikrodurumları hakkında bilgileri içerir. Parçacığın bir t anındaki mikrodurumu böyle bir faz uzayında $\vec{r}_i(t)$ ve $\vec{p}_i(t)$ değerlerine karşılık gelen bir nokta olacaktır. t zamanı değiştikçe, $\vec{r}_i(t)$ ve $\vec{p}_i(t)$ de değişir ve mikrodurumu faz uzayında temsil eden nokta bir yörünge üzerinde hareket eder. Bu uzayda, $\vec{\Gamma}(t)$ yörüngeyi ve $\rho(\vec{\Gamma}; t)$ ise $[\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)]$ noktası civarındaki yoğunluğu temsil eder.

Dengedeki bir sistem için fiziksel bir $A(\vec{\Gamma})$ büyüklüğünün zaman ortalaması, aynı sistemi temsil eden küme elemanları üzerinden alınan ortalamaya eşittir. Bu varsayıma istatistik mekanikte *Ergodik İlke* denir. Ergodik ilkenin temel dayanağı ise $\rho(\vec{\Gamma}; t)$ yoğunluk fonksiyonunun zaman içinde değişimini belirleyen *Liouville teoremi*'dir [48]. Liouville operatörü,

$$i\mathcal{L} = \sum_i \left(\dot{\vec{r}}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \dot{\vec{p}}_i \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right)\tag{3.77}$$

ifadesi ile tanımlanır. $A(\vec{\Gamma})$ ölçülen bir büyüklük olmak üzere zamanla değişimi

$$\frac{d}{dt}A(\vec{\Gamma}) = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial \vec{r}_i} \dot{\vec{r}}_i + \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} \dot{\vec{p}}_i \right) = i\mathcal{L}A(\vec{\Gamma}) \quad (3.78)$$

ile verilir. Böylece Liouville hareket denklemleri

$$\vec{\nabla}_{\Gamma} \dot{\vec{\Gamma}} = 0 \quad (3.79)$$

ve faz uzayının yoğunluğu için süreklilik denklemi

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}_{\Gamma} (\rho \dot{\vec{\Gamma}}) = 0 \quad (3.80)$$

yazılır. Bu ifadelerin bir sonucu olarak, bir yörünge boyunca faz uzayında yoğunluk korunur:

$$\frac{d}{dt} \rho(\vec{\Gamma}; t) = 0. \quad (3.81)$$

Zincir kuralı ile Liouville denklemi

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{\Gamma}; t) + i\mathcal{L} \rho(\vec{\Gamma}; t) = 0 \quad (3.82)$$

ile türetildiğinde simplektik integralleri sağlar.

Liouville teoremi ve Ergodik ilke, zaman ortalaması yerine küme ortalaması alabilmenin teorik temellerini oluştururlar. Böylece faz uzayında değişik dağılım fonksiyonları seçerek, çeşitli istatistiksel topluluklar tanımlanır:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{\Gamma}) &= \text{sabit} && \text{Mikrokanonik (NVE)} \\ \rho(\vec{\Gamma}) &= e^{-E_i/k_B T} && \text{Kanonik (NVT)}. \end{aligned}$$

E_i enerji, T sıcaklık ve k_B Boltzman katsayısıdır. Böylece her E_i enerjili durum, $e^{-E_i/k_B T}$ ağırlığı ile değişir.

3.6.3 Verlet algoritması

Verlet algoritmasının hızları da hesaplayacak şekilde yeniden düzenlenmiş (Hız Verlet-Velocity Verlet) hali integrasyon adımlarını, hızları ve türevlerini çok daha hassas hesaplayacak şekilde atar [47]. Bunun için zaman adımlarına göre Taylor açılımı kullanılarak, her integrasyon adımı için yeni konum ve hızlar

$$\begin{aligned}
\vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \Delta t \dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{F}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\
\dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) &= \dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \left(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \right) + \mathcal{O}(\Delta t^3)
\end{aligned} \tag{3.83}$$

ifadeleri ile üretilir. Tüm sadeliğine rağmen Hız-verlet algoritması en yaygın olarak kullanılan MD algoritmasıdır. Zaman tersinirliği ilkesine uyar ve faz-uzayında hacmi koruyarak simplektik integralleri sağlar.

Bunun bir ispatı aşağıda tartışılmıştır.

3.6.4 Ayrıştırma yöntemi

$A(\vec{\Gamma})$ ile verilen fiziksel bir büyüklük, 3.78 nolu hareket denkleminin integrali alınarak yeniden yazılabilir:

$$A(t) = \exp(i\mathcal{L}t)A(0). \tag{3.84}$$

Liouville operatörü konum ve momentumdan oluşan iki bölüme ayrıldığında

$$i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_{\vec{r}} + i\mathcal{L}_{\vec{p}} \tag{3.85}$$

ifadesi oluşur ve her bir terim

$$i\mathcal{L}_{\vec{r}} = \sum_i \dot{\vec{r}}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}, \quad i\mathcal{L}_{\vec{p}} = \sum_i \dot{\vec{p}}_i \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \tag{3.86}$$

olmak üzere, sırasıyla konum ve momentum operatörlerine karşılık gelir. Bu ifade 3.84 nolu denklemde yerine yazılır ve Trotter açılımı ² kullanılarak

$$e^{i(\mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p)\Delta t} = e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p} e^{i\Delta t\mathcal{L}_r} e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \tag{3.87}$$

elde edilir. Operatörler sırasıyla konum ve momentum vektörlerine uygulandığında

$$\begin{aligned}
e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}\vec{r}_i &= \vec{r}_i, & e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}\vec{p}_i &= \vec{p}_i + \Delta t \dot{\vec{p}}_i \\
e^{i\Delta t\mathcal{L}_r}\vec{r}_i &= \vec{r}_i + \Delta t \dot{\vec{r}}_i, & e^{i\Delta t\mathcal{L}_r}\vec{p}_i &= \vec{p}_i
\end{aligned} \tag{3.88}$$

ifadeleri türetilir. Böylece

²Genel olarak Trotter açılımı, $[A, B] \neq 0$ olmak üzere $e^{A+B} = \lim_{P \rightarrow \infty} [e^{B/2} e^{A/P} e^{B/2}]^P$ ile tanımlanır.

$$\begin{aligned}
e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}e^{i\Delta t\mathcal{L}_r}e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}\vec{r}_i(t) &= \vec{r}_i(t) + \Delta t \dot{\vec{r}}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \\
&= \vec{r}_i + \Delta t \dot{\vec{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\vec{F}_i(t)
\end{aligned} \tag{3.89}$$

$$\begin{aligned}
e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}e^{i\Delta t\mathcal{L}_r}e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}\vec{p}_i(t) &= \vec{p}_i(t) + \frac{\Delta t}{2}(\dot{\vec{p}}_i(t) + \dot{\vec{p}}_i(t + \Delta t)) \\
&= \vec{p}_i(t) + \frac{\Delta t}{2}(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t))
\end{aligned} \tag{3.90}$$

denklemleri elde edilir.

Bu yaklaşım ile oluşturulan güncel konum ve hızlar Hız-Verlet algoritması ile uyumludur (3.83 nolu denkleme bakınız). Yöntem içerisinde yer alan $\mathcal{L}_r$ ve $\mathcal{L}_p$ hermitseldir ve $e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}e^{i\Delta t\mathcal{L}_r}e^{i\frac{\Delta t}{2}\mathcal{L}_p}$ ifadesi birim operatöre karşılık gelir. Bu özellikler sayesinde faz uzayında hacim korunur. Ayrıca denklemler geçmiş ve gelecek konumlara göre simetrik olduğundan zaman tersinirliği (time-reversibility) şartını da sağlar.

3.6.5 İstatiksel topluluk ve denge durumu

NVE benzetimlerinde çevresiyle yalıtılmış bir sistem tasvir edilir ve faz uzayında termodinamik denge durumundaki sistemin toplam enerjisi aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E = E_K(\vec{p}^N) + U(\vec{r}^N) = \text{sabit}. \tag{3.91}$$

E toplam enerji, E_K kinetik enerji ve U potansiyel enerjidir. Termodinamik denge koşuluna göre, dengedeki sistemin entropisi maksimum olmalıdır. Çevresiyle ısı alışverişi olmayan bu sistem için $dQ = 0$ olmak üzere termodinamiğin ikinci yasası yani $dS \geq dQ/T$ şartı, dengeye gelirken $dS \geq 0$ özelliğini sağlar.

NVE benzetimlerinde kinetik ve potansiyel enerji, toplam enerjiyi sabit tutacak şekilde denge durumu etrafında salınır. Bu salınımların t zaman aralığındaki ortalaması alındığında kinetik enerji

$$\langle E_K \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} E_K(\vec{p}^N) d\tau = \frac{3}{2} N k_B T \tag{3.92}$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada t integrasyon zaman adımı, t_0 başlangıç anı, N parçacık sayısı, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. MD benzetimlerinde malzemenin

davranışını gerçekçi bir biçimde modelleyebilmek için uygun Δt zaman adımları belirlenmelidir. Sisteme özgü zaman adımı ise modellenen sistemi oluşturan atomlar arası etkileşmeden kaynaklanan iç dinamiğe bağlıdır. Genellikle çalışılan sistemlerde atomlar arası titreşim frekansı 10 THz mertebesi içerisinde olduğundan, sistemin örgü dinamiğinin doğru modellenebilmesi için pikosaniye'nin (ps) onda birinden daha küçük zaman adımları atılması gerekir [49]. Bu nedenle, metal nano yapıların MD benzetimlerinde zaman adımı 1 femtosaniye (fs) olarak seçilmiştir.

Deneysel koşulların doğru modellenebilmesi için sistemin N toplam parçacık sayısı, V hacmi ve T sıcaklığı sabit (NVT) tutulan benzetimlerin yapılması gerekebilir. Bu koşullara uyan istatistiksel dağılım olan kanonik toplulukta bir ısı banyosu ile temas eden sistem sabit T sıcaklığı civarında denge durumunda olmalıdır. NVT benzetimleri ile modellenen böyle bir sistemin Helmholtz serbest enerjisi

$$F = E - TS = -kT \ln Z \quad (3.93)$$

ifadesi ile tanımlanır. E kinetik ve potansiyel enerji toplamının ortalaması, T mutlak sıcaklık, S entropi ve Z ise kanonik bölüşüm fonksiyonudur. Sabit T ve V bağımsız değişkenleri için sistemin denge koşulu F 'nin minimum olduğu yerdir. MD benzetimleri ile 3.93 nolu ifadenin denge durumunda en düşük enerji değerini alması sağlanır.

NVT benzetimleri, model sistemlerin ısıtılması ve belirli bir sıcaklıkta termostat vasıtasıyla tutularak evrilmesine yönelik hesaplamaları içerir. Model sistemler başlangıçta hızları bulunmadığından öncelikle seçilen sıcaklıklarda rastgele hızlarda başlatılıp NVT benzetimlerinde termostat ile sıcaklığın sistemde dengelenmesi için bekletilir. Sistemin sıcaklığının belirli bir değer yakınında salınacak şekilde dengeye gelmesi işlemine *termalizasyon* adı verilir. Bu süreçten sonra, NVE benzetimleri ile sistemin toplam enerjisi sabit tutularak evrilmesi incelenir.

Benzetimlerde "fiziksel sistemin" sıcaklığı,

$$T = \frac{2E_K}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 \quad (3.94)$$

ifadesi ile verilir (3.92 nolu denkleme bakınız). NVT benzetimlerinde ise bir t anında, T 'nin elde edilebilmesi için gerçek sistem ile etkileşimde olan bir ısı banyosu (termostat) tasvir edilir ve böylece "genişletilmiş bir sistem" oluşturulur.

Bu yöntemde, ısı banyosu yapay bir s değişkeni ile genişletilmiş sisteme eklenir:

$$s = \tilde{s} \quad (3.95)$$

$$\vec{r}_i = \tilde{\vec{r}}_i \quad (3.96)$$

$$\Delta t = \Delta \tilde{t}/s \quad (3.97)$$

$$\dot{\vec{r}}_i = s\dot{\tilde{\vec{r}}}_i \quad (3.98)$$

$\vec{r}_i$, $\dot{\vec{r}}_i$, Δt gerçek sistemin değişkenleri iken $\tilde{\vec{r}}_i$, $\dot{\tilde{\vec{r}}}_i$, $\Delta \tilde{t}$ ise yapay sistemin değişkenleridir ve gerçek sistem ile genişletilmiş sistemin atom koordinatları ($\vec{r}_i$ ve $\tilde{\vec{r}}_i$) özdeştir. Nosé-Hoover olarak bilinen bu yöntem, MD benzetimlerinde yaygın kullanılan termostatlardan biridir [26, 27].

3.6.6 Nosé-Hoover termostadı

Sabit sıcaklıkta N parçacıktan oluşan sistemin enerji salınımları, Nosé tarafından ortaya konulan, yapay konum ve hızlar ile *genişletilmiş Lagrange* yöntemi yardımıyla modellenir. Daha sonra Hoover tarafından geliştirilen bu yöntem, Nosé-Hoover termostadı olarak da adlandırılır.

Genişletilmiş sistemin Lagrange fonksiyonu,

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{\tilde{\vec{r}}}_i^2 - U(\tilde{\vec{r}}) + \frac{Q}{2} \dot{\tilde{s}}^2 - g k_B T \ln \tilde{s} \quad (3.99)$$

ile verilir. Burada Q pozitifdir ve büyüklüğü gerçek sistem ile ısı banyosu arasındaki etkileşimin derecesini ve sistemdeki sıcaklık salınımlarını belirler. g , sistemin toplam serbestlik derecesine eşit bir büyüklüktür. 3.99 nolu denklemde, ilk iki terim gerçek sistemin kinetik ve potansiyel enerjisine karşılık gelirken, son iki terim $\tilde{s}$ eklentisi ile $g = 3N + 1$ 'e genişletilmiş sistemin kinetik ve potansiyel enerjisini tanımlar (termostat). Bu sisteme eşlik eden momentum, $\tilde{\vec{r}}$ ve $\tilde{s}$ değişkenleri cinsinden aşağıdaki gibi yazılır:

$$\tilde{\vec{p}}_i = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{\tilde{\vec{r}}}_i} = m_i \dot{\tilde{\vec{r}}}_i, \quad \tilde{p}_s = \frac{\partial L_{Nose}}{\partial \dot{\tilde{s}}} = Q \dot{\tilde{s}}. \quad (3.100)$$

Geniştirilmiş sistemin Hamiltonyeni yapay değişkenler kullanılarak,

$$H_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_i^2}{2m_i\tilde{s}^2} + U(\tilde{r}) + \frac{\tilde{p}_s^2}{2Q} + gk_B T \ln \tilde{s} \quad (3.101)$$

ifadesi ile verilir. İlk iki terim fiziksel sistemin Hamiltonyeni iken son iki terim termostati tanımlar. Hareket denklemleri

$$\frac{d\tilde{r}_i}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial \tilde{p}_i} = \frac{\tilde{p}_i}{m\tilde{s}^2} \quad (3.102)$$

$$\frac{d\tilde{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H_{Nose}}{\partial \tilde{r}_i} = -\frac{\partial U(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}_i} \quad (3.103)$$

$$\frac{d\tilde{s}}{dt} = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial \tilde{p}_s} = \frac{\tilde{p}_s}{Q} \quad (3.104)$$

$$\frac{d\tilde{p}_s}{dt} = -\frac{\partial H_{Nose}}{\partial \tilde{s}} = \frac{\sum \frac{\tilde{p}_i^2}{m_i\tilde{s}^2} - gk_B T}{\tilde{s}} \quad (3.105)$$

şeklinde hesaplanır. Böylece genişletilmiş sistemin Hamiltonyeni olan H_{Nose} hareket denklemlerini sağlar ve yöntem mikrokanoik topluluğa uyar.

Geniştirilmiş sistemin Ω bölüşüm fonksiyonu ise

$$\Omega = \int d\tilde{s} d\tilde{p}_s d\tilde{p} d\tilde{r} \delta \left[H_0 \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{s}}, \tilde{r} \right) + \frac{\tilde{p}_s^2}{2Q} + gk_B T \ln \tilde{s} - E \right] \quad (3.106)$$

integrali ile yazıldığında, E sistemin enerjisi, H_0 ise klasik etkileşimleri tanımlayan ve

$$H_0(\tilde{p}, \tilde{r}) = \sum_i \frac{(\tilde{p}_i)^2}{2m_i} + U(\tilde{r}) \quad (3.107)$$

ile verilen Hamiltonyendir. Gerçek sistemin momentumu ve konumu için sırasıyla $\tilde{p}_i = \tilde{p}_i/\tilde{s}$, $\tilde{r}_i = \tilde{r}_i$ ve $d\tilde{p}_i d\tilde{r}_i = \tilde{s}^{3N} d\tilde{p}_i d\tilde{r}_i$ değişken dönüşümleri yapıldığında bölüşüm fonksiyonu

$$\Omega = \int d\tilde{p}_s d\tilde{p} d\tilde{r} d\tilde{s} \tilde{s}^{3N} \delta \left[H_0(\tilde{p}, \tilde{r}) + \frac{\tilde{p}_s^2}{2Q} + gk_B T \ln \tilde{s} - E \right] \quad (3.108)$$

olarak yeniden düzenlenir. Bu integrali çözebilmek için δ -fonksiyonun aşağıda tanımlanan özelliği kullanılır:

$$\delta(f(\tilde{s})) = \frac{\delta(\tilde{s} - \tilde{s}_0)}{f'(\tilde{s})}, \quad f(\tilde{s}_0) = 0 \quad (3.109)$$

Bu durum için

$$\tilde{s}_0 = \exp \left[\left(E - H_0(\vec{p}, \vec{r}) - \frac{\vec{p}_s^2}{2Q} \right) / (gk_B T) \right] \quad (3.110)$$

kabul edilirse bölüşüm fonksiyonu

$$\Omega = \int d\vec{p}_{\tilde{s}} d\vec{p} d\vec{r} d\tilde{s} \tilde{s}^{3N} \frac{\delta \left(\tilde{s} - \exp \left[\left(E - H_0(\vec{p}, \vec{r}) - \frac{\vec{p}_s^2}{2Q} \right) / gk_B T \right] \right)}{gk_B T / \tilde{s}} \quad (3.111)$$

ifadesine dönüştürülür ve

$$\begin{aligned} \Omega &= \int d\vec{p}_{\tilde{s}} d\vec{p} d\vec{r} d\tilde{s} \tilde{s}^{3N+1} \frac{1}{gk_B T} \delta \left(\tilde{s} - \exp \left[\left(E - H_0(\vec{p}, \vec{r}) - \frac{\vec{p}_s^2}{2Q} \right) / gk_B T \right] \right) \\ &= \int d\vec{p}_{\tilde{s}} d\vec{p} d\vec{r} \frac{1}{gk_B T} \exp \left[\frac{3N+1}{gk_B T} \left(E - H_0(\vec{p}, \vec{r}) - \frac{\vec{p}_s^2}{2Q} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.112)$$

şeklinde yazılır. Genişletilmiş sistemin bölüşüm fonksiyonu $g = 3N + 1$ için

$$\Omega = \int d\vec{p} d\vec{r} \exp \left[-\frac{H_0(\vec{p}, \vec{r})}{k_B T} \right] \cdot \int d\vec{p}_{\tilde{s}} \frac{1}{gk_B T} \exp \left[\left(E - \frac{\vec{p}_s^2}{2Q} \right) / k_B T \right] \quad (3.113)$$

elde edilir ve son terim sadece C sabiti kadar bir farkı oluşturur. Bu durumda gerçek sistemin bölüşüm fonksiyonu şu şekilde yazılabilir:

$$\Omega = C \int d\vec{p} d\vec{r} \exp \left[-\frac{H_0(\vec{p}, \vec{r})}{k_B T} \right]. \quad (3.114)$$

Kanonik topluluğa uyan sistemin dağılım fonksiyonu

$$\rho(\vec{p}, \vec{r}) = \exp[-\beta H_0(d\vec{p}, d\vec{r})] \quad (3.115)$$

ile verildiğine göre genişletilmiş sistem de kanonik topluluğa uyar ve herhangi bir A fonksiyonunun $\tilde{t}$ zaman adımı için beklenen değeri

$$\left\langle A \left(\frac{\vec{p}}{\tilde{s}}, \vec{r} \right) \right\rangle_{\text{genis}} = \langle A(\vec{p}, \vec{r}) \rangle_{\text{kanonik}} \quad (3.116)$$

eşitliği ile yazılır. Böylece fiziksel sistemin kanonik topluluktaki beklenen değeri, genişletilmiş sistemin beklenen değeri ile özdeşdir. Bu ifade Nosé'un genişletilmiş Lagrange yaklaşımının önemli bir sonucudur [26].

Hoover sistemin Lagrange hareket denklemlerini

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \gamma \vec{r}_i, \quad (3.117)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{-Nk_B}{Q} T(t) \left(\frac{g}{N} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (3.118)$$

ile tanımlar [27]. Burada $\vec{F}_i$ i -inci atoma etkiyen kuvvet, m_i atomun kütlesi ve $\gamma = \dot{s}/\bar{s}$ 'dir. Q kütlesi sıcaklık kontrol parametresidir ve büyük seçildiğinde gerçek sistem ile ısı banyosu zayıf etkileşime girer ve termostatin sıcaklığı kontrol etmesini zorlaştırır. $Q \rightarrow \infty$ olduğunda benzetim mikrokanonik topluluğa dönüşür. Q 'nun küçük seçilmesi ise yüksek frekanslı salınımlara neden olur ve gerçek sistemin doğal salınımlarından saparak, fiziksel serbestlik derecesinden uzaklaşmasına neden olur. Q 'nun etkin bir şekilde seçilebilmesi için 3.118 nolu denklem

$$\dot{\gamma} = \frac{-1}{\tau_{NH}} \left(\frac{g}{N} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (3.119)$$

$$\tau_{NH}^2 = \frac{Q}{Nk_B T_0} \quad (3.120)$$

olacak şekilde yeniden yazılır. τ_{NH} , etkin Nosé-Hoover rahatlatma zamanıdır.

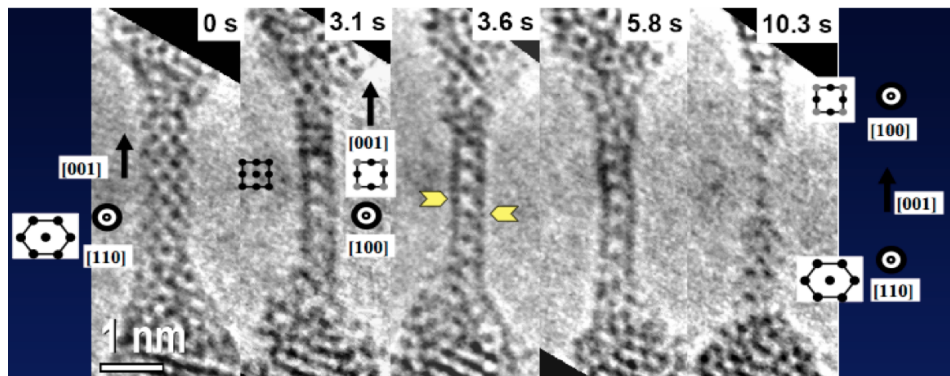
3.7 Kaynak Kodlar

Yoğunluk fonsiyoneli teorisi kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda açık kaynak kodlu Quantum Espresso (PWSCF) paketi kullanılmıştır [50]. Bu hesaplamalarda baz takımı olarak düzlem dalgalar seçilmiş ve gerek yerel yük yoğunluğu yaklaşıklığı gerekse genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığında pseudo potansiyelleri test edilmiştir [40]. YFT hesaplamalarında k noktası seçimi Monkhorst-Pack yöntemi kullanılarak yapılmıştır [41]. Statik ve moleküler dinamik benzetimlerinde yine açık kaynaklı bir kod olan LAMMPS paketi kullanılmıştır [51]. Tezden elde edilen çıktıların analizleri ve görsellemeleri sırasıyla MATLAB [52], VMD [53] ve XCRYSDEN [54] programları ile gerçekleştirilmiştir.

4. NANOTELLERİN MEKANİK ve ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

4.1 Giriş

2009 yılında Lagos ve ekibi [9] gerçekleştirdikleri bir deneyde, Ag nanotelinin belli bir germe altında beklenmedik şekilde nanotüpe dönüştüğünü gözlemlediler: $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde gerilmeye maruz bırakılan tel, kendiliğinden içi boş, mümkün olabilecek en küçük kare kesit alanlı nanotübe dönüştü (4.1 nolu şekile bakınız). İlk olarak, sıcaklıktan bağımsız olarak gözlenen bu davranışın, deney sırasında ortamda var olabilecek C, O, H, N gibi kirlilik atomlarının tetiklediği yapısal bir dönüşüm olabileceği düşünüldü. Ancak yine aynı grubun yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamalarına dayalı gerçekleştirdiği teorik çalışmada, Ag nanotelin nanotüpe dönüşmesi olayının deney sırasında ortamda bulunabilecek hafif atomların varlığının tetiklediği bir olay olmadığı, böyle bir yapısal dönüşümün germe altında sistemin doğal bir davranışı olduğu bulundu [12]. 2011 yılında ise Fa ve grubu, gerilmeler altında gerçekleşen yapısal dönüşümün Ag meteline özgü mü olabileceği sorusundan hareketle gerçekleştirdiği diğer teorik çalışmada, sadece Ag değil aynı zamanda Cu ve Au nanotellerin de uygulanan germe sonucunda benzer yapısal değişimler geçirerek telden nanotübe dönüştüğünü gözlemlediler [13].



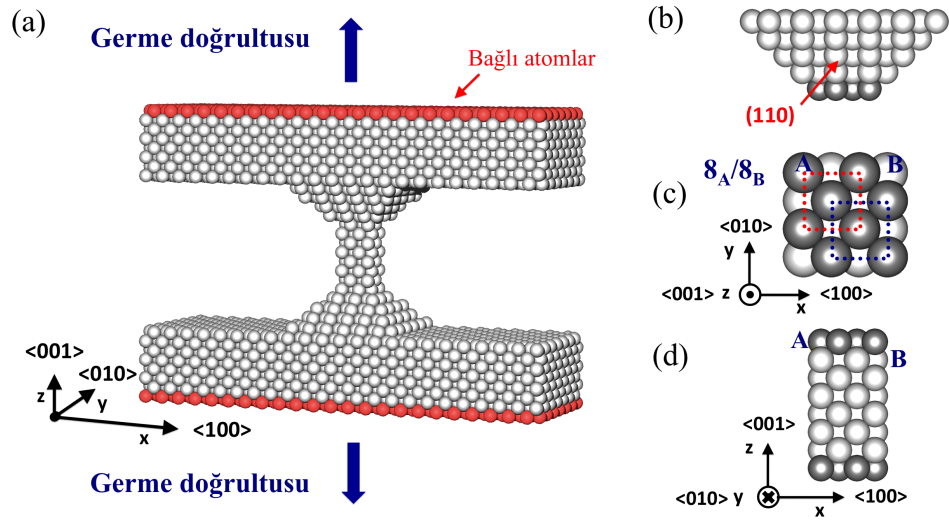
Şekil 4.1 : 150K’de $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimine sahip Ag nanotel, uygulanan deformasyon sonucunda giderek inceler ve kırılmadan önce tek atom zinciri oluşturur (10.3 sn). Ancak bu süre içinde 3.6 sn’de yapı boşluklar içeren, ara bir denge (metastable) durumunda da bulunur [9].

Bu önemli çalışmalar böyle bir yapısal dönüşümün varlığını kesin olarak sunuyor olsa da gerçekleşmesinin nedenlerini ortaya koymaz. Yapısal değişimin gerçekleşmesini sağlayan germenin doğasının ne olduğu; sıcaklığın, tel boyunun ve kesit alan geometrisinin dönüşüme olan etkisi; germe sonucunda elektronik yapıda meydana gelebilecek değişimlerin deneysel ve kuramsal bulgularla birlikte tartışılması ve araştırılması gereğinden yola çıkarak, Ag nanotelin nanotübe dönüşmesi olayı, tezin ana odaklarından birini oluşturmuştur. Bu bölümde yapılan hesaplamalar ile Ag nanotellerin gerilme kaynaklı yapısal değişimleri, yenilenmiş gömülü atom yöntemi-YGAY (modified embedded atom method-MEAM) [22] ile üretilen yarı deneysel model potansiyeller kullanılarak ortaya çıkarılmıştır. Sıcaklığın tüpleşme mekanizması üzerindeki etkisi, moleküler dinamik benzetimleri ile, deformasyonlar sonucunda oluşan yapısal dönüşümün elektronik doğası ise ilk-ilke yöntemlerine dayalı, yoğunluk fonksiyonel teorisi-YFT (density functional theory-DFT) ile incelenmiştir [50]. Bu çalışma, deneyde gözlenen davranışın gerçekleşmesinin ancak ve ancak uygulanacak belli bir germe şekli ile belli bir tel uzunluğuna ve kesit alanına sahip nanotel ile mümkün olacağını göstermiştir.

4.2 Ag Nanotelin Kendiliğinden Nanotüpe Dönüşmesi

4.2.1 Statik hesaplamalar

Deneyde gözlenen dönüşümü gerçekçi bir şekilde modellemek amacıyla hesaplama hücreleri, 4.2 nolu şekilde gösterildiği gibi 8 katmandan oluşan incefilmlerin aralarına 1.5 örgü sabiti kalınlığındaki 8A/8B istiflenme yapısındaki nanoteller yerleştirilerek düzenlenmiştir. Bu sistemdeki toplam katman sayısı ise 32'dir: Bunlar altta ve üstte 2×8 katmanlı incefilmler, 2×4 katmanlı iğne uçlar (pinler) ve 8 katmanlı nanoteldir. Nanoteli incefilme bağlayan Ag iğne uçlar kesit alanları (100) düzlem düzeneğine sahip ve eksen yöneliminde kesit alanları giderek artan katmanların üst üste istiflenmesi ile oluşturulmuştur. Bu düzenekteki Ag uçların yan yüzeyleri (110) düzeneğinde ve 4 katmanlıdır (4.2(b) nolu şekil). Hesaplamalarda deneye benzer benzetimler yapabilmek için x ve z eksenleri boyunca periyodik sınır koşulları uygulanmışken y doğrultusunda incefilm tabakası oluşturabilmek için herhangi bir bağ koşulu uygulanmamıştır.

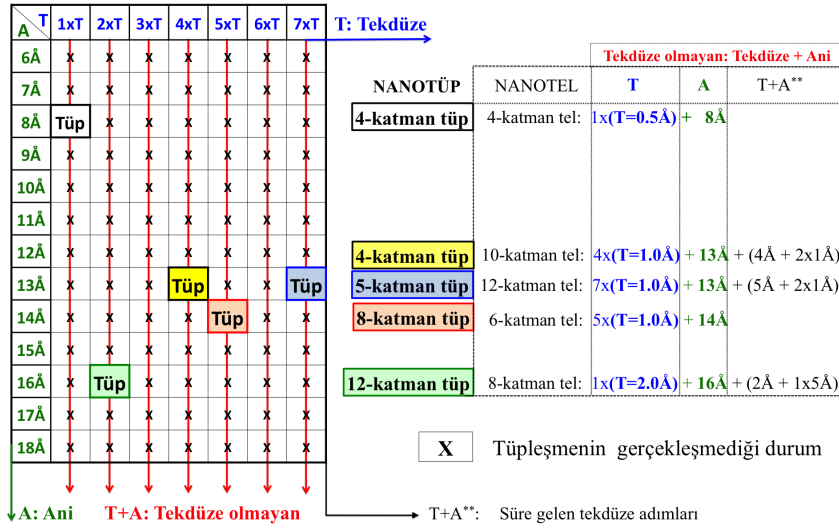


Şekil 4.2 : Model Sistem: (a) Ag nanoteller: 8 katmanlı incefilmler arasına yerleştirilen ve iki Ag iğne uç (pin) arasında oluşturulmuş nanotel. (b) Ag iğne uç, yan yüzeylerinin her biri (110) düzeneğine sahip olacak şekilde 4 katmanlı bir yapıdadır. (c) Ag nanotelinin kesit alanı: Her katmanda 8 atom yer alacak şekilde kare kesit alanlı yapıya sahiptir. (d) 8 katmandan oluşan ve 1.5 örgü sabiti kalınlığındaki (8A/8B istiflenmesi) nanotel. Farklı Ag nanoteller $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde 4, 6, 8, ve 10 katmandan oluşan 8A/8B istiflenmesinde seçilir.

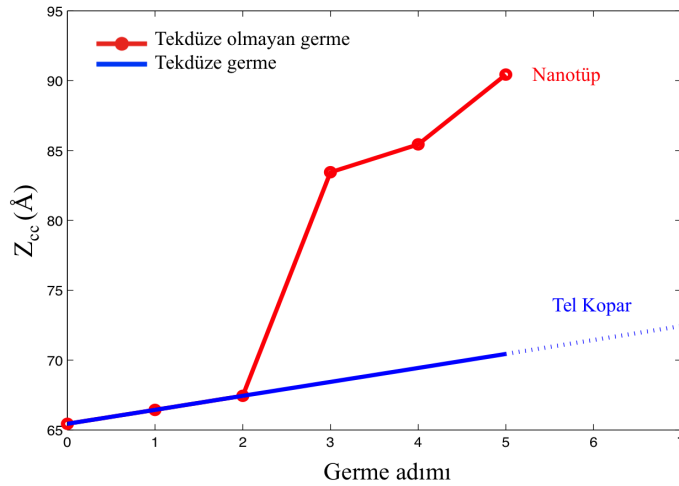
Bu hesaplamalarda atomlar arası etkileşmeyi tanımlamak için ikinci en yakın komşu-yenilenmiş gömülü atom yöntemi (2EYK-YGAY) ile üretilen potansiyeller kullanılmıştır [22]. Her bir hesaplama hücresinin OK'de eşlenik gradyen yöntemi [23] ile en düşük enerji düzeneklerini alması sağlandıktan sonra tel eksen yönelimi boyunca ($\langle 001 \rangle$ yöneliminde) germe adımlarına maruz bırakılmıştır. Her bir adımda incefilmlerin ilk katmanları sabitlenerek (4.2(a) nolu şekilde kırmızı renkli katmanlar) yapının en düşük enerji durumunu almasına izin verilmiştir.

4.2.1.1 Uygulanan gerilmenin doğası

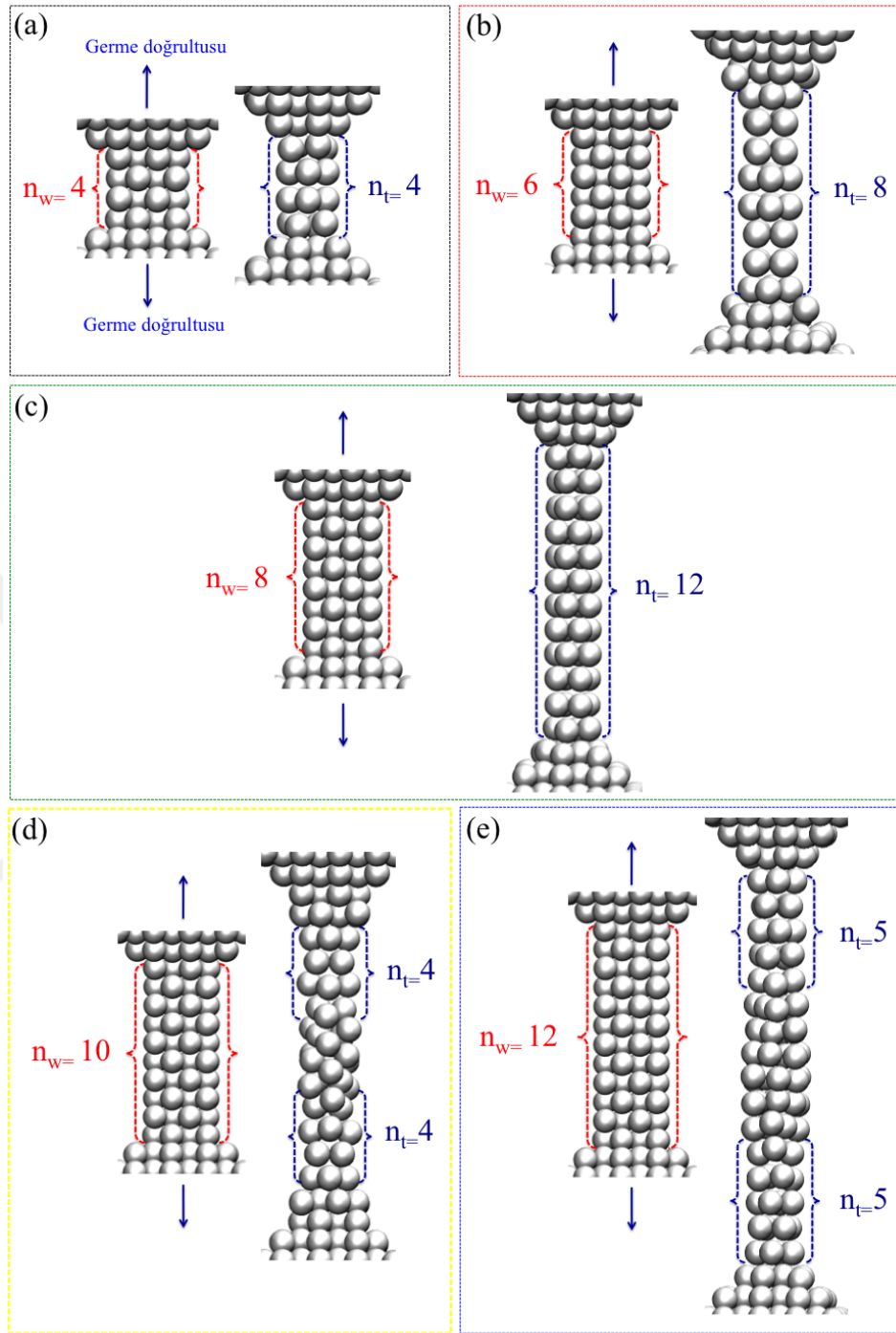
Deneyde gözlenen yapısal davranışı elde etmek için tüm hesaplama hücreleri sistematik olarak gerilmiş ve gerilme adımları tekdüze (sürekli germeler) ve tekdüze olmayan (ani germeler-high gradient stress) şekillerde sisteme yüklenmiştir (4.3 nolu şekile bakınız). Tekdüze germe adımında (T), z-ekseni boyunca katmanlar arasındaki mesafe eşit ve düşük miktarda artırılır. Tekdüze olmayan gerilme ise ardışık adımlardaki germe miktarları aynı tutulmaz.



Şekil 4.3 : Germe adımlarının sistematığı: Tekdüze germe adımları (T) ardışık olarak sisteme yüklenmeye devam eder ve aynı zamanda her tekdüze germenin sonuç çıktısına daha büyük miktarlarda germe adımları anlık (A) uygulanır. Tekdüze (T) ve ani (A) olarak yüklenen bu germe adımlarının ardışık uygulandığı durumlar tekdüze olmayan (T+A) germe adımları olarak gösterilmiştir. Tekdüze olmayan germe adımlarında tüpleşmenin gözlenmediği durumlar x ile gösterilirken, uygun bir sıralamada ortaya çıkan tüpler renkli kutular içinde belirtilmiştir. Solda tüpleşme şemasında gösterilen bu durumlar, sağda farklı teller için açıklanmıştır.



Şekil 4.4 : 8 katmanlı nanotelde tekdüze ve tekdüze olmayan germe adımlarına bir örnek: Tekdüze germe süresince, hesaplama hücresinin boyu her adımda 1 Å artırılırken, tekdüze olmayan germe boyunca hesaplama hücresinin boyu ilk iki adımda 1 Å, üçüncü adımda aniden 16 Å, dördüncü ve son adımda ise 2 Å ve 5 Å artırılır. Tekdüze germe sonucunda tel 19. adımda koparken, tekdüze olmayan germe düzgün yapısal bir dönüşüme yol açar.



Şekil 4.5 : Ag nanotellerin uygulanan tekdüze olmayan germe adımları sonrasında nanotüpe dönüşmesi: (a) 4 katmanlı nanotelden 4 katmanlı nanotübe geçiş, (b) 6 katmanlı nanotelden 8 katmanlı nanotübe geçiş, (c) 8 katmanlı nanotelden 12 katmanlı nanotübe geçiş, ve uçlarda (d) 10 katmanlı nanotelde 4'er katman tüp ile (e) 12 katmanlı nanotelde 5'er katman tüp oluşması.

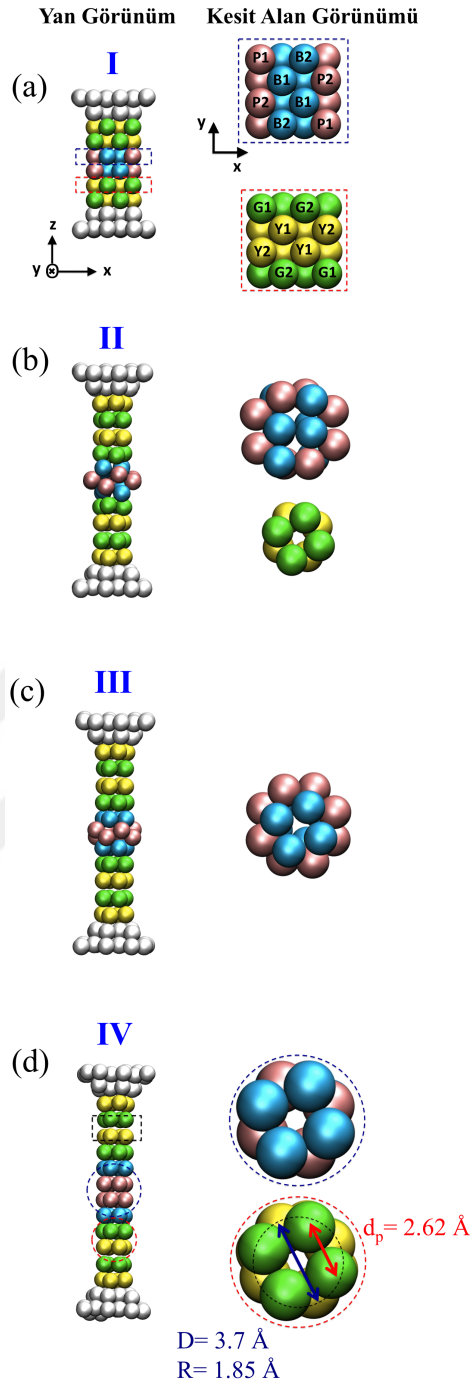
Bu tezde hem tüpleşmeyi görebilmek hem de tüpleşmeye neden olabilecek atomik mekanizmayı belirleyebilmek için çok geniş bir aralıkta gerilme miktarları farklı tellere uygulanmıştır (4.3 ve 4.5 nolu şekillere bakınız). Ardışık germe adımları, nanotelden tübe geçişin uygulanan düşük ya da yüksek miktarlardaki tekdüze (sürekli) gerilmeler sonucunda olmayacağını, ancak düşük ve yüksek germe miktarlarının bir arada uygulandığı durumlarda (T+A) mümkün olacağını göstermiştir. Bu duruma bir örnek, 4.4 nolu şekilde 8 katmanlı bir nanotelin kusursuz bir biçimde tüpleşmesine neden olan gerilme adımları ile gösterilmiştir. MS benzetimleri sonucunda elde edilen tüp geometrileri deneysel çalışmada gözlenen yapısal dönüşüm ile uyumludur [9].

4.2.1.2 Tüpleşme mekanizması

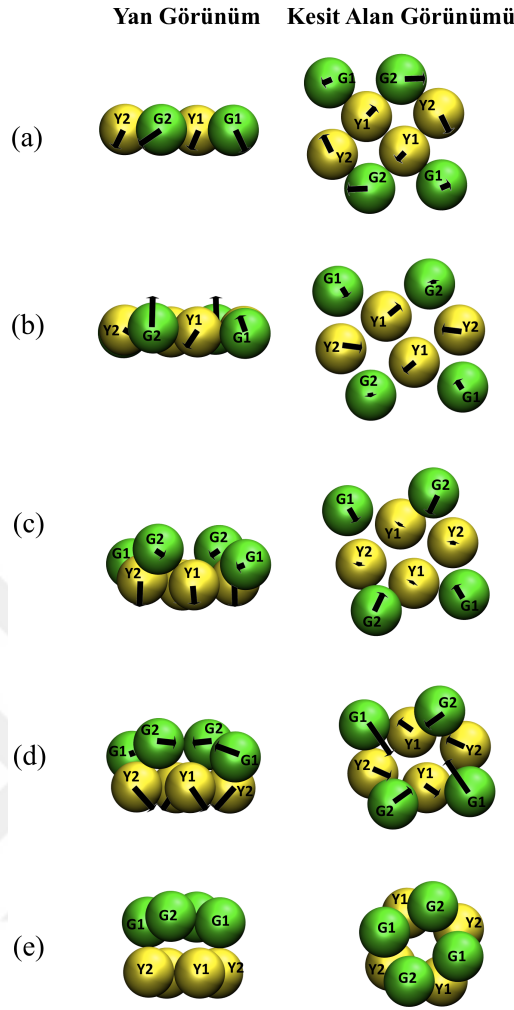
4.1 nolu çizelgede 8 katmanlı bir nanotele uygulanan tekdüze olmayan germe adımlarının büyüklüğü ve 4.6 nolu şekilde bu adımlarda gözlenen yapısal değişimin atomik ölçekteki durumları gösterilmiştir. Bu sistem önce 2 adım tekdüze (telde gerçekleşen toplam boy artışı $0.5 \text{ \AA}$) ve sonra yüksek germeye maruz bırakıldığında (teldeki toplam boy artışı $4.2 \text{ \AA}$) telde simetrik biçimde uçlarda toplam 8 katmanlık tüpleşme meydana gelirken, telin ortasında dikkat çeken öbekleşme oluşur. Ancak ikinci germe adımında tüm sistem en düşük enerjili durumunu alırken telin her iki uçtan birer katmanının iğne ucuna dahil olduğu da görülmüştür. Bu öbek daha sonra sırasıyla uygulanan önce düşük ve ardından da yüksek germe adımları (katmanlar arasındaki artış miktarı sırasıyla $0.07 \text{ \AA}$ ve $0.18 \text{ \AA}$) sonucunda tüpleşerek düzgün, boşluklu bir yapıya dönüşür.

Çizelge 4.1 : 8 katmanlı telin nanotüpe dönüşmesinde uygulanan tekdüze olmayan germe adımları: Germe adımları $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde (z) sistemin toplam boyunu (Z) arttıracak şekilde uygulandığında, oluşan toplam değişimler verilmiştir. Z_{ilk} ve L_{ilk} sırasıyla tüm sistemin ve sadece nanotelin germe adımı uygulanmadan önceki toplam uzunluklarını, ΔZ_z ve ΔL_z ise artış miktarlarını gösterir. Δd_z ise germe adımları sonucunda katmanlar arasındaki mesafenin ne kadar değiştiğini ifade eder.

Germe Adımı	$\Delta Z_z (\text{\AA})$	$Z_{ilk} (\text{\AA})$	$\Delta L_z (\text{\AA})$	$L_{ilk} (\text{\AA})$	$\Delta d_z (\text{\AA})$
1 (2 kez)	$1(\times 2)$	65.4	$0.255(\times 2)$	14.30	0.032
2 (1 kez)	16	67.4	4.2	14.81	0.525
3 (1 kez)	2	83.4	0.56	19.01	0.070
4 (1 kez)	5	85.4	1.44	19.57	0.180



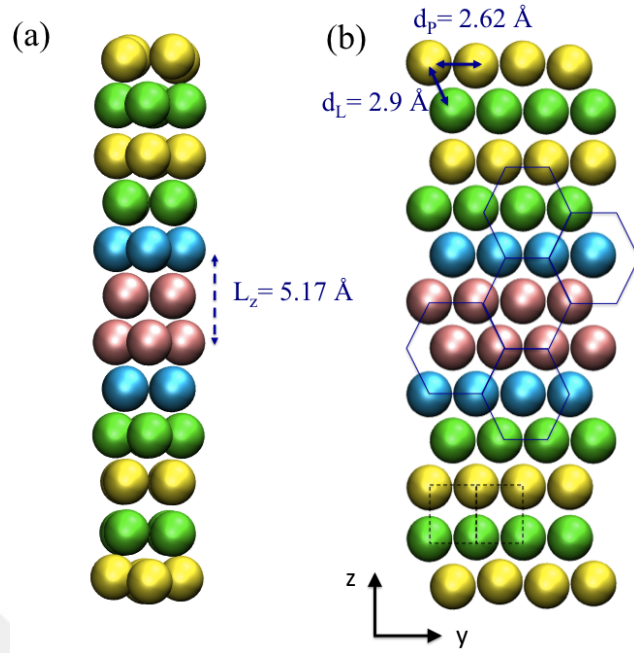
Şekil 4.6 : Ag nanotelinin, tekdüze olmayan farklı germe adımları sonrasında nanotübe dönüşmesi: Solda telin yandan görünümü, sağda ise kesit alan resmedilmiştir. Mavi ve pembe ile telin orta bölümünde yer alan, öbekleşmiş atomlar renklendirilirken, sarı ve yeşil ile telin her iki uç bölümündeki atomlar gösterilmiştir. Ardışık her bir germe sırasıyla nanotele uygulandıktan sonra sistemin en düşük enerjili durumunu alması sağlanmıştır. Farklı durumlar sırasıyla ardışık uygulanan (a) düşük germe adımını, (b) yüksek germe adımını, (c) düşük germe adımını ve tekrar, (d) yüksek germe adımını gösterir.



Şekil 4.7 : Nanotelin nanotübe dönüşmesi sırasında gözlenen atomik davranış. 4.6 nolu şekilde telin uçlarında bulunan yeşil ve sarı renkli atomların en düşük enerji durumlarını alırken oluşturdukları atomik düzenekler resmedilmiştir. Oklar, ilgili atomların her süreçte yer değiştirmesinin yönünü ve göreceli miktarlarını gösterir. Şekilde bu değişimler 30 kez büyütülmüştür.

4.7 nolu şekilde ise ikinci adım için telin uç katmanlarında gerçekleşen yapısal dönüşümün atomik ölçekteki davranışı resimlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 8 atomdan oluşan tek bir katman (8A/8B), 4 atomdan oluşan ve birbirlerine göre 45 derece dönmüş iki ayrı katmana (4A/4B) ayrılır.

8 katmanlı bir nanotelden elde edilen kare kesit alanlı Ag nanotübün yapısal karakteri, (4,4) tek katmanlı Ag nanotüp (single wall silver nanotube-SWSNT) ile benzerlik gösterir. Süreç içinde 4A/4B istiflenme yapısına sahip nanotübün kesit alanı üzerindeki atomlar, yarıçapı 1.85 Å olan bir daireyi çevreleyecek şekilde konumlanır. Bu sonuç daha önce ilk-ilke hesaplamaları ile elde edilen 1.84 Å [55] ve 1.80 Å



Şekil 4.8 : (a) Yapısal değişim sonucunda elde edilen Ag nanotüp ve (b) oluşan bu nanotübün yz-ekseni üzerinde açılmış hali.

[13] yarıçaplarına sahip (4,4) tek katmanlı Ag nanotüp değerleri ile uyumludur. Tamamlanan süreç sonunda oluşan tüp düzeneğinde komşu atom katmanları arasındaki bağ uzunluğu 2.9 Å iken aynı katman üzerindeki en yakın komşu atomlar arasındaki uzaklık ise 2.62 Å 'dır. 4.8 nolu şekilde de gösterildiği gibi hesaplamalar sonucunda elde edilen nanotüp kesilip, eksene dik bir düzlem üzerine düşürüldüğünde neredeyse altıgen örüntüye sahip olduğu ve altıgenlerin kenar uzunluklarının birbirlerine yakın ancak eşit olmadığı görülmüştür.

4.2.1.3 Nanotellerin geometrik özellikleri

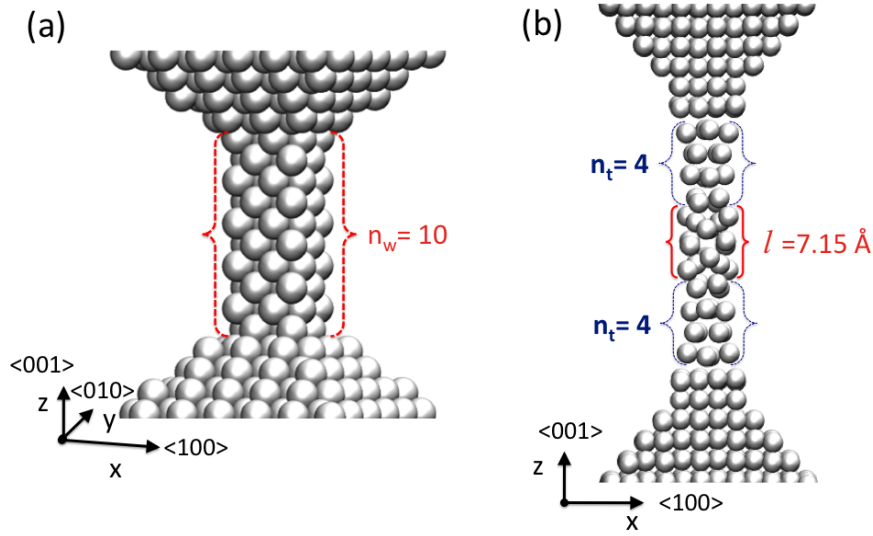
Nanotellerde gözlenen tüpleşme olaylarını etkileyen diğer önemli unsur ise tellerin eksen yöneliminde sahip olduğu katman sayısıdır. Bunu irdeleyebilmek için farklı başlangıç boylarına sahip teller eksen yönelimi boyunca sistematik olarak gerilmiştir. 4, 6, 8, 10 ve 12 katmandan oluşacak şekilde beş farklı uzunlukta Ag nanoteller seçilerek, tekdüze ve tekdüze olmayan tüm germe adımları uygulanmıştır. Eksen yöneliminde farklı uzunluklardaki tellerde gerçekleştirilen hesaplamalar, kusursuz ve en uzun nanotübün ancak 8 katmanlı nanotelden elde edilebileceğini göstermiştir (4.2 nolu çizelgeye bakınız). Süreç içinde her bir n_w katmanlı nanotelin uçlarındaki birer katmanı iğneye (pin) dahil olur ve geriye kalan $n_w - 2$ katman yapısal değişim geçirir.

Çizelge 4.2 : $\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde 4, 6, 8 ve 10 katmandan oluşan nanoteller. ΔL_z eksen yönelimi boyunca toplam boy artışını gösterir. Başlangıç boyu, deformasyon başlamadan önceki telin toplam boyunu ifade ederken, n_w ve n_t kolonları sırasıyla, telin ve meydana gelen tüpün eksen yönelimindeki katmanlarının sayısını verir.

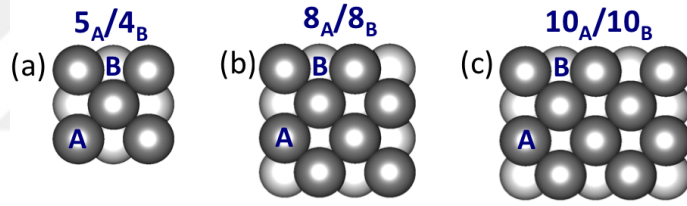
n_w	Başlangıç Boyu (Å)	ΔL_z (Å)	n_t
4	6.13	1.2	4
6	10.2	3.8	8
8	14.3	6.4	12
10	18.4	6.8	4

Bunun sonucunda $2(n_w - 1)$ katmanlı bir nanotüp oluşur. Öte yandan hesaplamalar, tellerin belli bir eksen uzunluğuna ulaştıktan sonra kolayca kırıldığını göstermiştir. Daha uzun nanoteller için (10 katman ve üzeri) tüpleşme her zaman telin uçlarında oluşmaya başlasa bile, bu yapısal dönüşüm tamamlanamadan, telin uçlarından koptuğu gözlenmiştir. Bu durum 10 katmanlı telde şu şekilde oluşur: Beklenildiği gibi ilk tekdüze olmayan germelerde tüpleşme uçlarda başlar ve telin her iki ucunda 4 katmanlı tüp oluşumu gerçekleşir. Ancak telin ortasında oluşan öbekleşmeyi tüpleştirecek germe kuvveti telin uçlarındaki atomlar arası bağlanma kuvvetinden daha fazla olduğundan tel uçlardan kopar (4.9 nolu şekil). Telin boyu arttıkça oluşan öbeğin uzunluğu da artar. Örneğin 8 katmanlı bir nanotelde öbek uzunluğu 3.92 Å iken, 12 katmanlı telde bu bölgenin uzunluğu da 12.92 Å değerine ulaşır. Düşük germe miktarları öbekleşmiş bu bölgenin tüpleşmesi için yeterli değilken, yüksek bir germe adımı ise telin tüpleşen uçlarının öbekten ayrılmasına neden olur.

Nanotellerin kesit alan geometrisinin yapısal dönüşümüne olan etkisini araştırmak için farklı büyüklükte alana sahip teller üzerinde hesaplamalar yapılmıştır. Statik hesaplamalar ile tüpleşebilecek 3 ayrı kesit alan geometrisi belirlenmiştir. Bu yapılardan en küçük kesit alana sahip olan tel sadece bir örgü sabiti genişliğinde ve $5A/4B$ istiflenme düzeneğine sahiptir (4.10(a) nolu şekile bakınız). Bu yapıdaki bir telin A katmanı üzerinde bulunan merkez atomu koparıldığında (ya da katmandan ayrıldığında) yeni bir tüp katmanının oluşması beklenir. Ancak böyle bir geometrik düzenin değişimi, eksen yöneliminde uygulanan gerilme ile birlikte düzgün şekilde sağlanamamıştır. Kesit alanın ancak ve ancak $8A/8B$ istiflenme (her katmanda 8 atom)

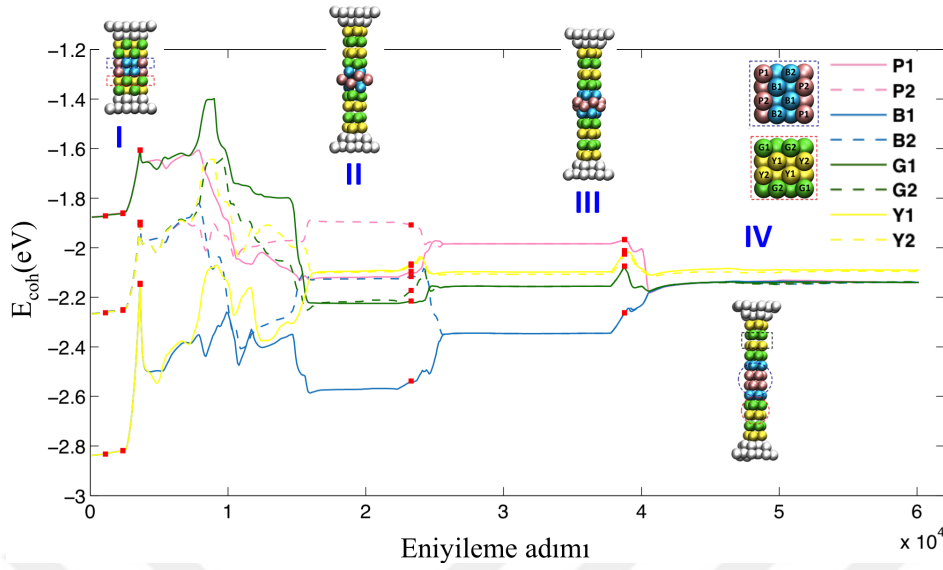


Şekil 4.9 : 10 katmanlı nanotel: (a) Deformasyondan önce ve (b) deformasyondan sonra. l öbikleşen bölgenin toplam uzunluğunu, n_t ise tüpleşmedeki katman sayısını gösterir.



Şekil 4.10 : Farklı kesit alan geometrisine sahip yapılar. Katmanların istiflenme sırası $ABAB...$ düzeneğinde verilirken, her kesit alan farklı sayıda atom istiflenmesinden oluşturulmuştur.

yapısına sahip olduğu durumlarda telin tamamına yayılan düzgün bir yapısal dönüşüm gerçekleşmiştir (4.10 nolu şekile bakınız). Bu durumda, 8 atomdan oluşan tek bir katman ($8A/8B$), 4 atomdan oluşan ve birbirlerine göre 45 derece dönmüş iki ayrı katmana ($4A/4B$) ayrılır (4.7 nolu şekile bakınız). Statik hesaplamalarda, 4.10(c) nolu şekilde gösterilen daha geniş kesit alanlı sistemlerin germe altında katmanlara bölünerek tüpleşmesi incelenmiş ancak 10 atomdan oluşan her bir katmanın 4 atomdan oluşan tüp katmanlarına doğrudan ayrılmadığı gözlenmiştir. 10 atomdan oluşan her bir katmanın 4 atoma bölünmesi ve bunun düzenli olarak tüm katmanlara yansımaları, tıpkı 4.10(a) nolu kesit alanda olduğu gibi zordur. Statik hesaplamalarda gözlenen $4A/4B$ şeklinde kusursuz bir bölünme ancak $8A/8B$ katman yapısına özgü bir olaydır.



Şekil 4.11 : Etiketli atomların tüm germe ve geometrik eniyileme (optimizasyon) adımları boyunca sahip oldukları enerji değerleri. Kırmızı noktalar her bir germe adımının başladığı anı gösterir. Y1, Y2, G1, G2, P1, P2, B1, B2 ile gösterilen eğriler, 4.6 ve 4.7 nolu şekilde benzer renk ile gösterilen atomların süreç içinde sahip oldukları bağlanma enerjilerini gösterir.

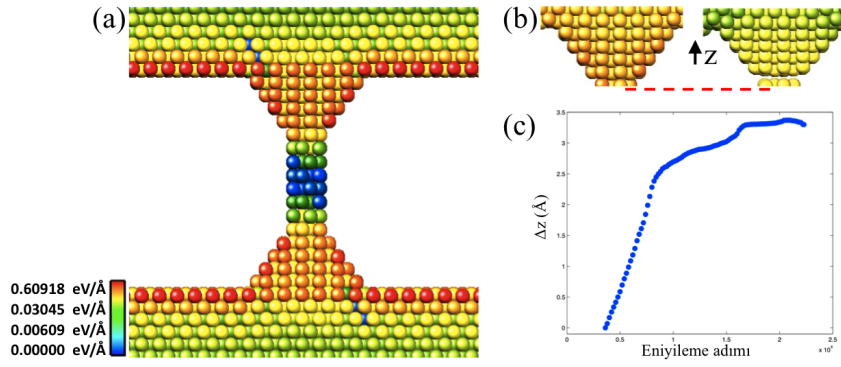
4.2.1.4 Tüpleşme ve bağlanma enerjileri

4.4 nolu şekilde gösterilen ve uygulanan tekdüze olmayan germeler sonucunda meydana gelen yapısal geçişin enerji değişimleri atomların bağlanma enerjileri (E_{coh}) ile de hesaplanmıştır. 4.11 nolu şekilde 8 katmanlı bir nanotelin tüpleşmesine dahil olan atomların bağlanma enerjilerinin (E_{coh}) geometrik eniyileme sürecindeki değişimleri gösterilmiştir. İkinci germe adımının geometrik eniyilemesi sonrasında, ilk defa Y1, Y2 ve G1, G2 atomları aynı enerji (sırasıyla -2.1 eV ve -2.2 eV) değerlerine ulaşır. Böylece aynı katman üzerinde ilk simetrik düzen sağlanmış olur. Fakat yine aynı germe adımı sonrasında telin ortasında bulunan atomların (P1, P2 ve B1, B2) enerji değerleri birbirlerinden oldukça farklıdır ve bu katman üzerinde süregelen kararsızlığın bir işaretidir. Germelere devam edildiğinde, üçüncü adımda telin ortasında çok daha kararlı bir yapı oluşmaya başlar. Dördüncü adım sonunda ise tüm atomların bağlanma enerjileri yaklaşık olarak -2.14 eV ile aynı enerji değerine ulaşır. Bununla birlikte, nanotelin kesit alanını çevreleyen köşe ve kenar atomları (P1 ve G1 ile P2, G2, B2 ve Y2) nanotüp katmanlarını oluşturarak daha kararlı bir konuma yerleşmeleri de dikkate değerdir.

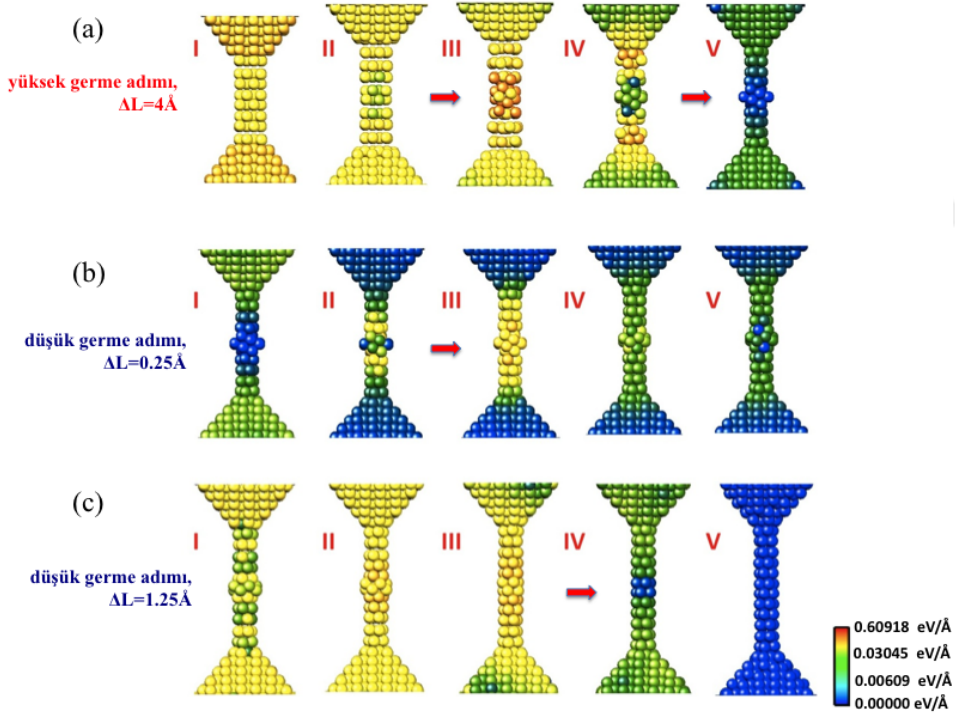
4.2.1.5 Tüpleşme ve kuvvet dağılımı

Tezde, ardışık germe adımları sonrasında sistemde oluşan gerilmenin atomlar üzerindeki kuvvet yansımaları da incelenmiştir. Tekdüze olmayan germe serisi sonucunda 8 katmanlı Ag nanotelinin geçirdiği yapısal dönüşümü ve bu dönüşüm sırasında sistemde hissedilen kuvvetin eksen yönelimindeki dağılımı (f_z), 4.12 ve 4.13 nolu şekillerde çizilmiştir.

4.12(a) nolu şekil, yüksek germe adımı sonrasında gerçekleşen rahatlama sürecinin başlangıcını gösterir. Yapısal değişim gerçekleşirken sistem üzerinde kuvvetin en yoğun hissedildiği yer iğne ucu ile birlikte incefilm yüzeyleridir ve yüksek germe adımının başlangıcında incefilmleri birleştiren nanotel oldukça kararlı bir yapıdadır (mavi renkli bölge). Tüm eniyileme adımlarında uçlar, incefilm yüzeyine doğru z eksenini boyunca hareket ederek, sahip oldukları gerilimi incefilm yüzeylerine dağıtarak azaltır (4.13(b) ve 4.13(c) nolu şekiller). Bu önemli olay tel üzerinde gözlenen tüm yapısal değişimin de başlangıcı olur. İğne ucu incefilme doğru yaklaşırken nanotelin iğneye yakın olan katmanlarındaki tüm atomlar uca doğru çekilir ve telin alt ve üst katmanları iğne ucunun parçası haline gelir. Bununla birlikte diğer tüm katmanlar da birbirlerinden uzaklaşacak şekilde yukarı ve aşağıya doğru hareket eder. Böylece eksen yönelimindeki kuvvet değerleri (f_z) öbek üzerinde başlangıçta oldukça fazla hissediliyor iken (4.13(a-b-c) nolu şekillerde II. ve III. nolu eniyileme adımları), her en düşük enerji adımı sonucunda hissedilen kuvvet simetrik biçimde tel üzerinden atılarak daha kararlı duruma geçilir. Öbekleşmeyi bozmaya çalışan ardışık germe adımları sonucunda telin tamamına yayılan boşluklu bir yapı elde edilir. Bu adımlar boyunca atomlar eksen yöneliminde hissettikleri kuvvet artışı sonucunda yeniden yapılırlar ve daha kararlı bir durumu alırlar. Atomlar katmanlar arasında hareket ederek (4.7 nolu şekilde gösterildiği gibi), 8 atomdan oluşan tek bir katmanı 4 atomdan oluşan iki ayrı katmana bölünür (4.13(b) nolu şekilde III-V. adımlar ve 4.13(c) nolu şekilde II-IV. adımlar). Atomların kendi katmanlarında ya da komşu düzlemler arasında yer değiştirmesi sistem üzerindeki kuvvetin artmasına ve salınmasına neden olur [56–58]. Sisteme germe adımları ile yüklenen gerilimin incefilm yüzeyleri üzerinden etkili bir biçimde atılması, tellerde gözlenen yapısal dönüşümün gerçekleşmesinde büyük öneme sahiptir.



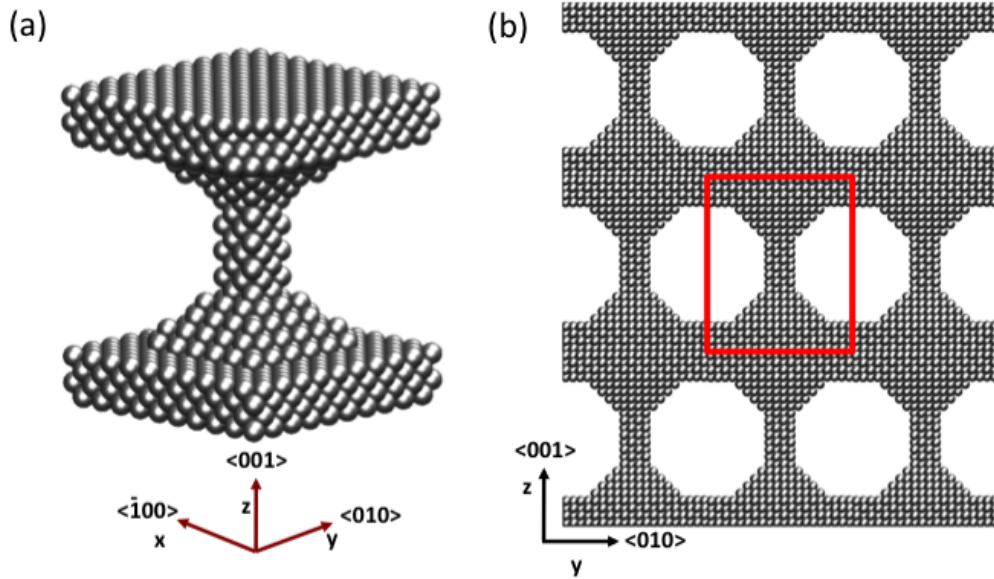
Şekil 4.12 : (a) Yüksek germe adımı sonrasında gözlenen rahatlamamanın ilk anı. (b) ve (c)'de iğne uç (pin) üzerinde hissedilen kuvvetin, iğne ucunun incefilm yüzeyine yaklaşmasıyla azaldığı görülür. Atomlar, z ekseninde hissettikleri kuvvet (f_z) büyüklüklerine göre renklendirilmiştir. Kırmızı en yüksek kuvvet değerini gösterirken, mavi en düşük değeri verir.



Şekil 4.13 : En düşük enerjili durum düzeneğinin elde edilmesi sırasında gözlenen yapısal değişimler: (a) Yüksek germe adımı sonrasında elde edilen eniyileme adımları (b) ve (c) ise sırasıyla uygulanan düşük germe adımları sonrasında elde edilen kararlı durumlar. I-V. eniyileme adımları süresince atomlar, z eksenlerinde hissettikleri kuvvet (f_z) büyüklüklerine göre renklendirilmiştir. Kırmızı en yüksek kuvvet değerini gösterirken, mavi en düşük değere karşılık gelir.

4.2.2 Moleküler dinamik hesaplamaları

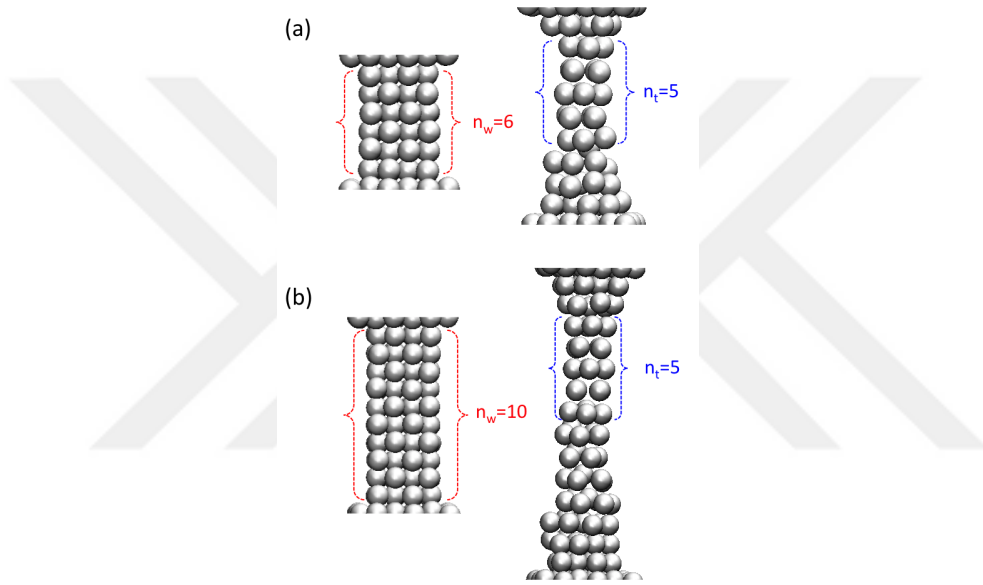
Deneyde, Ag nanotelinde gözlenen yapısal geçiş, hem 150K gibi düşük bir sıcaklıkta hem de 300K'de gözlenebilmiştir [9]. Dinamik sistemlerde sıcaklık ile birlikte atom davranışlarının da değişmesi beklenir. Tezde, sıcaklığın atomlara ve böylece yapısal dönüşüme olan etkisi MD benzetimleri ile incelenmiştir. Sıcaklık altında gerçekleşen tüpleşme olayları, yüksek sıcaklık MD benzetimleri ve atomlar arası etkileşme ikinci en yakın komşuluk yenilenmiş gömülü atom yöntemi (2EYK-YGAY) kullanılarak araştırılmıştır [22]. 4.14 nolu şekilde gösterilen hesaplama hücresinde incefilmlerin kalınlığı 4 katman seçilmiş ve iğne uçlar arasına 6, 8 ve 10 katmanlı Ag teller yerleştirilmiştir. MD benzetimlerinde Nosé-Hoover [26, 27] ısı banyosu ile istenilen sıcaklıkta ısı dengeye (termalizasyon) ulaşan sistemler, aynı sıcaklıkta eksen yönelimleri doğrultusunda farklı sıcaklıklarda (25 K ile 250 K arasında, 25 K'lık artışlar ile), çeşitli hızlarda (0.05 Å/ps, 0.1 Å/ps, 1.1 Å/ps ve 1.5 Å/ps) teller kopana kadar (40-100 ps) tekdüze gerilmiştir.



Şekil 4.14 : MD benzetimleri için seçilen model sistem: (a) 4 katmanlı incefilmler arasına yerleştirilen ve iki Ag uç arasında yer alan 8 katmanlı bir nanotel. 6, 8, ve 10 katmandan oluşan teller <001> eksen yöneliminde ve 8Å/8B istiflenmesinde seçilmiştir. (b) Tüm hesaplamalarımızda kırmızı çerçeve ile gösterilen hesaplama hücresi için periyodik sınır koşulları y ve z eksenleri boyunca uygulanırken, incefilm yüzeyi oluşturabilmek için x eksen yöneliminde herhangi bir bağ koşulu uygulanmamıştır.

Çizelge 4.3 : MD benzetimlerinde 6, 8 ve 10 katmandan (n_w) oluşan nanotellerde gözlenen maksimum tüp katmanları. $T=0K$ değerleri statik hesaplamalar ile elde edilen tüp katmanlarına karşılık gelir. Sonuçlar, 25K ile 125K ve 150K ile 250K sıcaklık aralıklarında 25K'lik artışları da kapsar.

n_w	0K	25K-125K	150K-250K
6	8	5	3
8	12	6	4
10	4	5	5

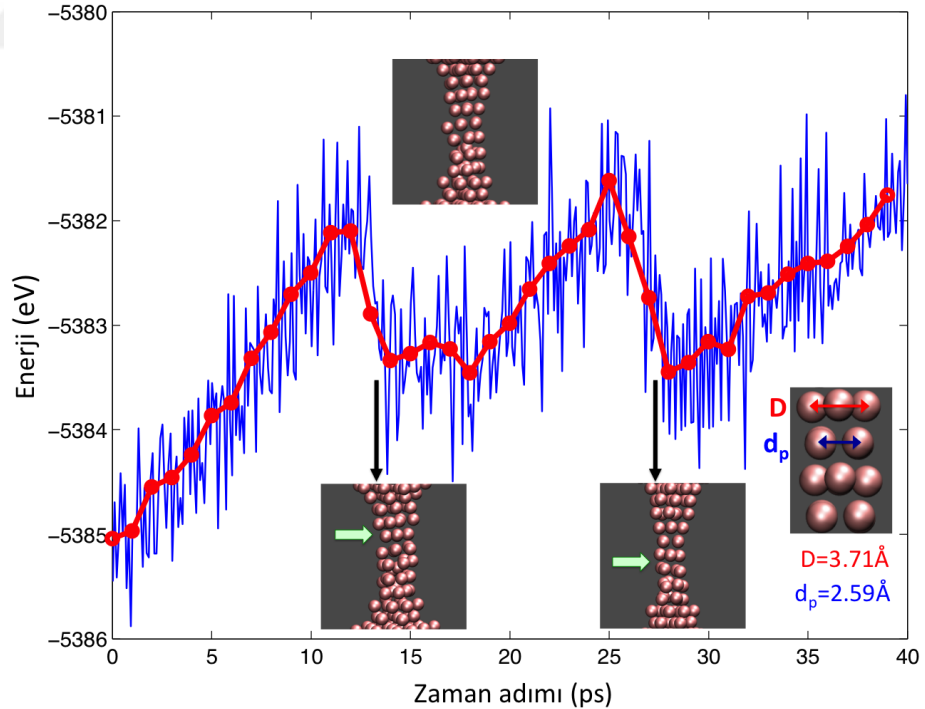


Şekil 4.15 : MD benzetim sonuçları: (a) 6 katmanlı ve (b) 10 katmanlı nanotellerin tüpleşme mekanizmaları.

MD benzetimleri ile elde edilen tüpleşme mekanizmaları statik hesaplamalarda gözlenen ideal tüpleşme olaylarında olduğu gibi düzenli olarak ortaya çıkmamıştır. Örneğin, statik hesaplamalarda en ideal tüpleşmenin gözlemlendiği 8 katmanlı nanotelden, 100K'de en fazla 6 katmanlı nanotüp elde edilirken, sıcaklık arttıkça meydana gelen tüp katmanlarında bir azalma yaşanmıştır. Bu durum, 6 katmanlı bir tel için 0K'de 8 katmanlı bir tüp iken, 100K'de en fazla 5 katmanlı ve 150K'de ise 3 katmanlı tüp oluşması şeklinde ortaya çıkmıştır (4.3 nolu çizelgeye bakınız). Ancak, 10 katman uzunluğundaki telde gözlenen dönüşüm en fazla 5 olacak şekilde düşük ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Statik hesaplamalarda ortaya çıkan ideal tüpleşme olayı, sıcaklık etkisinin dahil edildiği MD benzetimlerinde gözlenmemiştir. 4.15

nolu şekildeki gibi tüpleşme, simetrik iki uçtan başlamak yerine telin tek bir ucunda oluşmaya başlamış ve tüpleşme diğer uca ulaşmadan tel kopmuştur.

Öte yandan, MD benzetimlerinde sıcaklığın etkisi ile oluşan tüpleşme, sistemin yarı-kararlı (metastable) bir durumu olarak ortaya çıkar. 8 katmanlı bir telin deformasyonu sırasında sistemin toplam enerji değişimi 4.16 nolu şekilde verilmiştir. Süreç boyunca tel, eksen yönelimde gerilmeye devam etse de toplam enerji değerinde bazı durumlarda ani azalmalar yaşanmıştır. Gözlenen yarı-kararlı bu ara durumlar, 4 atomdan oluşan yeni bir katman oluştuğunda ortaya çıkar. Dolayısıyla 4A/4B yapısı sistemin kararlı bir durumudur. Sıcaklık, sistemi yapısal olarak daha düzensiz hale getirerek ideal tüpleşmeyi engellese dahi sistem tüpleştiğinde daha kararlı bir duruma geçmeye devam eder. MD benzetimlerinde elde edilen tüp geometrisinin statik hesaplamalarımız ile uyumlu olduğu da görülmüştür. Tamamlanan süreç sonunda oluşan tüp düzeneğinde en yakın komşu atomlar arasındaki uzaklık ise 2.59 Å iken bu değer statik hesaplamalarda 2.62 Å 'dır. MD benzetimleri ile elde edilen tüp katmanının yarıçapı ise statik hesaplamalarda olduğu gibi 1.85 Å bulunmuştur.



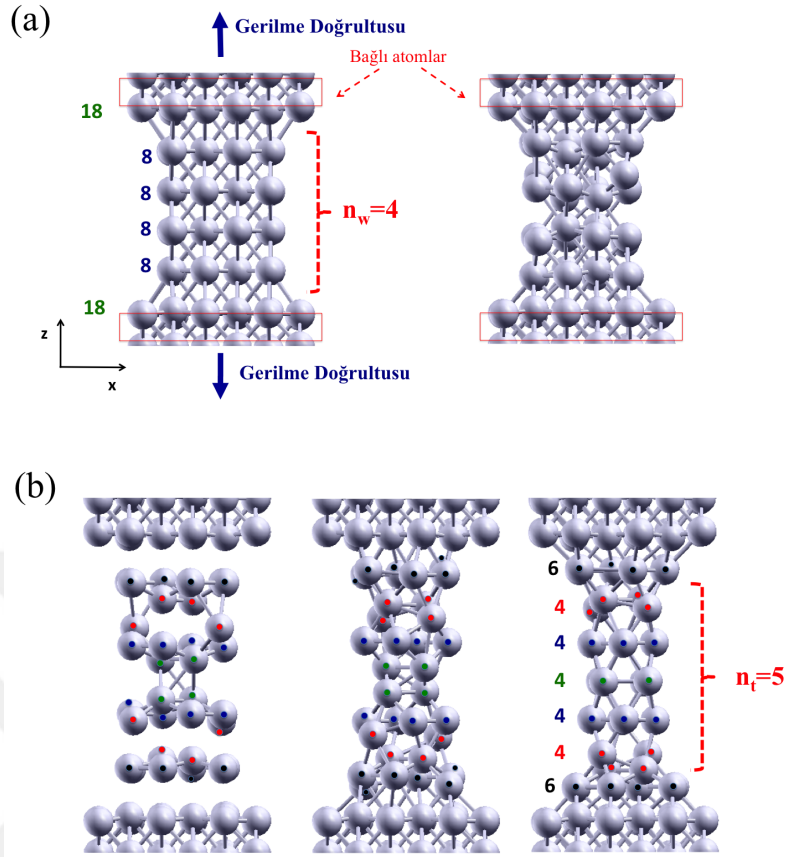
Şekil 4.16 : 100K’de 8 katmanlı bir nanotelin nanotüpe dönüşmesinde gözlenen enerji değişimi. Sistemin toplam enerjisindeki her ani azalmada yeni bir tüp katmanı oluşur.

4.2.3 Elektronik yapı hesaplamaları

Eksen yöneliminde gerilmeye maruz kalan bir metal nanotelin nanotübe dönüşmesi olayı elektronik dağılımı ve atomlar arasında kurulan bağların yapısını etkiler. Yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (YFT-DFT) yardımıyla yapısal dönüşüm elde edildiğinde atom konumlarının yeniden düzenlenmesiyle ortaya çıkan yeni elektronik dağılım da belirlenebilir. Bu amaç doğrultusunda, nanotelden nanotüpe olan yapısal dönüşüm ile elektronik yapıda oluşabilecek değişimlerin incelenmesi için Ag nanoteller, YFT ile bir kez daha eksen yöneliminde gerilmeye maruz bırakılmıştır.

Bu bölümde yapısal dönüşüm ve elektronik düzen tezin kuramsal yöntemler bölümünde ayrıntılı olarak sunulan, yerel yük yoğunluğu yaklaşıklığı (YYY, LDA) içerisinde Perdew-Zunger (PZ) [36] değiş-tokuş bağdaşıklık potansiyeli ve ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılarak hesaplanmıştır. Enerji eşik değeri 30 Ryd ve yük yoğunluğu 300 Ryd'de sınırlandırılmış ve Monkhorst-Pack [41] yöntemi kullanılarak, hacim, incefilm ve nanotel için sırasıyla $10 \times 10 \times 10$, $5 \times 5 \times 1$ ve $1 \times 1 \times 5$ k-noktası seçimi yapılmıştır. Bu yaklaşımlar altında Ag hacim malzeme için YYY ile örgü sabiti 4.02 Å, hacim modülü ise 133.5 GPa elde edilmiştir. Bu değerlere karşılık gelen deneysel veriler, örgü sabiti için 4.078 Å ve bulk modülü için ise 102 GPa'dır [59]. Yüzey ve nanotel için gerçekleştirilen benzetimlerde bir sonraki periyodik görüntü ile etkileşmenin azaltılması için 16 Å'luk boşluk ortamı göz önüne alınmıştır. Hesaplama hücresi, 4.17 nolu şekilde gösterildiği gibi 4 katmanlı 8A/8B istiflenme yapısındaki nanotelden ve birer adet iğne ucu katmanından oluşmuştur. Hesaplarda periyodik sınır koşulu sadece z-ekseni boyunca uygulanırken, x ve y doğrultusunda herhangi bir bağ koşulu uygulanmamıştır. Nanoteller eksen doğrultusunda ($\langle 001 \rangle$ eksen yöneliminde) gerilir ve her bir germe adımında iğne uç katmanları sabitlenerek (4.17(a) nolu şekilde kırmızı renk ile gösterilen katmanlar) yapının en düşük enerji durumunu alması sağlanmıştır.

Model potansiyeller ile gerçekleştirilen hesaplamaları destekler nitelikte önemli sonuçlar, ilk-ilke yöntemleri kullanılarak, YYY yaklaşıklığı altında da elde edilmiştir. Genel bulgular ise şunlardır: (1) Tüpleşme olayı iğne ucun varlığında gerçekleşir (en az tek katmanlı iğne uç), (2) Germe, ardışık düşük ve yüksek miktarların bir



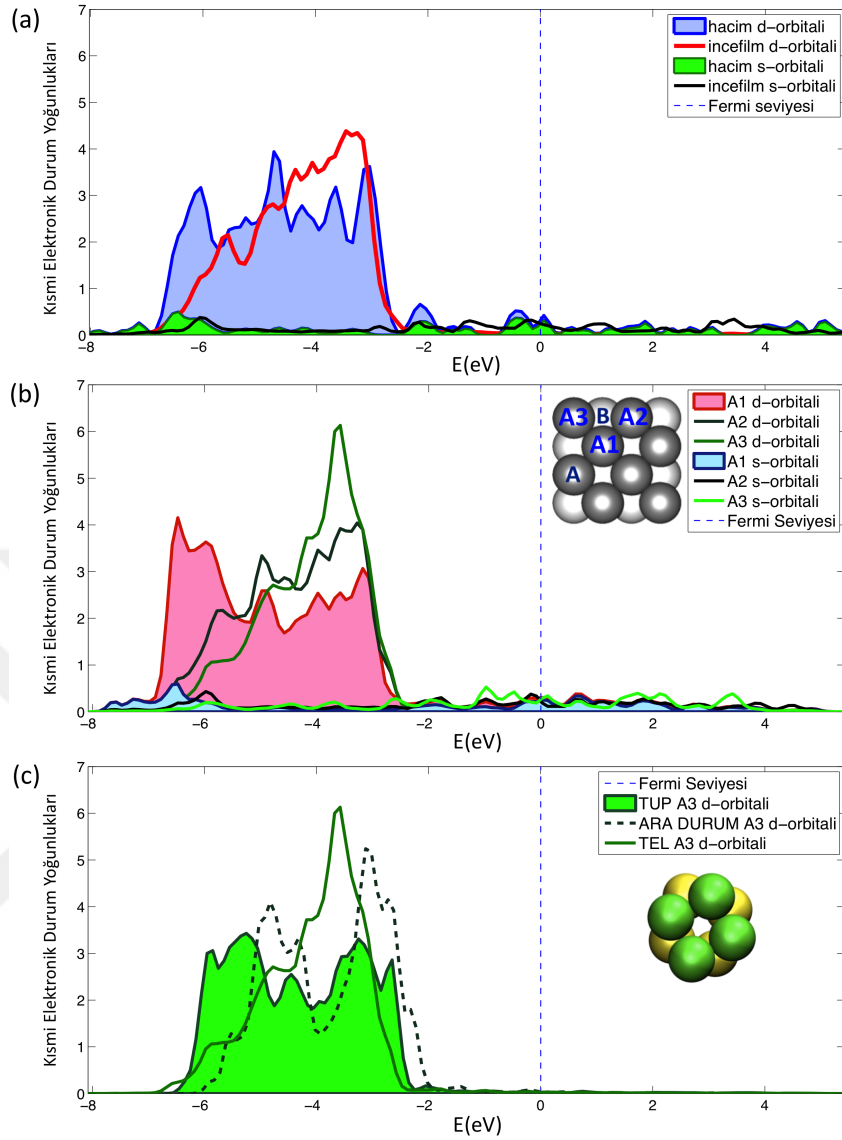
Şekil 4.17 : Ag nanoteline uygulanan tekdüze olmayan ardışık germe adımları: (a) Düşük germe adımı sonucu oluşan yapı ve (b) yüksek germe adımı sonucu oluşan yapı. Tüpleşme mekanizması boyunca farklı renk etiketleri ile gösterilen nanotel katmanları bölünerek, nanotüpü oluşturur. Geometrik eniyileme sonrasında kırmızı ve yeşil renkli tüp katmanları, ardışık tel katmanlarının iki atomunu paylaşması ile oluşur. Mavi renkli tel katmanında geriye kalan 4 atom ise diğer tüp katmanını oluşturur. İğne uca yakın tel katmanları ise bölünme sırasında sadece 2 atomunu paylaşarak, mekanizma sonunda 6 atomlu yeni bir katman oluşturur.

sıralaması şeklinde uygulandığı durumlarda yapısal dönüşüm gözlenir. Bulgulardan ilki, iğne uç oluşturulmadan sadece nanotel üzerinde germe adımları uygulanarak test edilmiştir. Ancak tüpleşme mekanizmaları en az iki katmanlı bir iğne varlığında gerçekleşebilmiştir. 4.17(a) nolu şekilde gösterildiği gibi önce düşük (katmanlar arası mesafe $0.5 \text{ \AA}$ artırılır) ve hemen ardından yüksek bir germe adımı (katmanlar arası mesafe $1.0 \text{ \AA}$ artırılır) uygulandığında 5 katmanlı 4A/4B istiflenme yapısına sahip bir Ag nanotüp elde edilir (4.17(b) nolu şekil). Tüpleşme bu kez tek bir nanotel katmanının doğrudan ikiye bölünmesi yerine komşu katmanların 2'şer atomlarını birbirleriyle paylaşması yoluyla gerçekleşir (4.17(b) nolu şekil).

Hacim malzemeden yüzey yaratıldığında, artan serbestlik derecesiyle birlikte yüzey atomlarının koordinasyon sayılarında azalma olur ve bu durumda yüzey atomlarına simetrik olmayan elektrostatik kuvvetler etki eder. Bunun sonucunda yüzeyde elektronik durum yoğunlukları elektronik düzeneğin yeniden yapılanması ile değişim gösterir. Bu değişim elektron dağılımının Fermi seviyesine doğru daha keskin bir özellik göstermesi şeklinde seyreder (4.18(a) nolu şekile bakınız). Tezin bu aşamasında, nanotelin elektronik yapısını daha iyi anlayabilmek için elektronik durum yoğunlukları hesaplanmış ve hacim atomu ile birlikte sonsuza uzanan (100) yüzeyi üzerindeki atomların davranışı ile kıyaslanmıştır. Geçiş metallerinden olan Ag, yüzey merkezli kübik (*ymk*) yapıdadır ve bir Ag hacim atomunun 12 en yakın komşusu vardır (Yapı ve Geometri bölümüne bakınız). ($4d^{10}5s^1$) elektronik düzeneğine sahiptir ve *d* orbitali için elektronik durum yoğunluğu Fermi seviyesinin altındaki bir aralıkta tanımlanır.

4.18(a-b) nolu şekiller incelendiğinde nanotelin kesit atomu (A1) elektronlarının, bulk atomuna göre daha düşük enerji seviyelerine geçtiği görülür. Bunun nedeni, nanotelin A1 atomu için artan etkin koordinasyon sayısıdır. Yüzey oluşumu sırasında en çok komşusunu kaybeden atomlar yani en düşük koordinasyon sayısına sahip atomlar (sırasıyla A3 ve A2), etkin koordinasyon sayısını artırmak üzere A1 atomuna doğru en fazla rahatlayacak olan atomlardır [60]. Hacim atomuna kıyasla telin A1 atomu için kuvvet alanın artıyor olması, elektronların bağlanma enerjilerinin de artmasına neden olur. Böylece elektronlar Fermi seviyesinden uzaklaşarak daha düşük enerji seviyelerini doldurması beklenir. Tersine ise telin köşe (A3) ve kenar atomu (A2) için geçerlidir. Elektronların azalan koordinasyonla birlikte (komşu atomlar A1 için 12, A2 için 8 ve A3 için 5 tanedir) serbestlik dereceleri arttığından daha yüksek enerji seviyelerine kaymaları beklenen bir olgudur [61, 62].

Tüpleşme meydana gelirken elektron seviyelerindeki değişim, A3 (köşe atomu) için 4.18(c) nolu şekilde gösterilmiştir. Yeşil kesikli çizgi ile belirtilen durum, tel katmanlarından ayrılan atomların her bir tüp katmanını oluşturmaya başladığı ara durumu temsil eder. 4.18(c) nolu şekilde görüldüğü gibi A3 atomunun elektronik dağılımı kararlı duruma gelebilmek için yeniden düzenlenir ve bu ara durumdayken *d*-orbitali üzerindeki elektronlar kararsız bir davranış sergiler. Ancak her bir tüp katmanı oluştuktan sonra, A3 ve diğer tüm atomlar (A1, A2, A3) için de geçerli olacak



Şekil 4.18 : Elektronik durum yoğunlukları: (a) Hacim ve incefilm, (b) nanotel, (c) nanotüp ve A3 atomunun tüpleşme ile birlikte elektronik dağılımındaki değişim.

şekilde, d-orbitali elektronları, yeşil renkle doldurulan bölgeye dağılırlar. Bu durum ise 4.18(a)'da hacim atomu için çizilen elektron dağılımına çok yakındır. Dolayısıyla tüpleşerek yeniden düzenlenen her bir atomun elektronik dağılımı hacim atomu kadar kararlı bir düzene sahiptir.

4.3 Sonuç

Tezin bu ayağında, Ag nanotelin kendiliğinden nanotüpe dönüşmesi için germenin şeklinin ne olacağı, sıcaklığın, tel boyunun ve kesit alanın değişime olan etkisi

ile germe sonucunda elektronik yapıda meydana gelebilecek değişimler sırasıyla statik, dinamik ve elektronik hesaplama yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Statik hesaplamalar, $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimine sahip metal nanotelin kusursuz şekilde nanotübe dönüşmesi için:

- (1) Her katmanda 8 atom bulunacak şekilde kare kesit alanlı yapıya sahip olması ((8A/8B) istiflenmesi),
- (2) Eksen yöneliminde 8 katmandan oluşması,
- (3) Eksen yöneliminde uygulanan germinin tekdüze (sürekli) değil, ancak ardışık düşük ve yüksek germe miktarlarının bir sıralaması şeklinde uygulanması gerektiğini göstermiştir. MD hesaplamaları ile sıcaklığın yapısal dönüşümü etkilediğı görölmüş ve sistemin sıcaklığı arttıkça elde edilen tüp katmanlarının azaldığı gözlenmiştir. Gerilme kaynaklı böyle bir yapısal dönüşüm yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi ile elde edildiğinde ise atomik davranışın statik hesaplamalar ile benzerlik taşıdığı ve elektronik olarak oluşan tüp yapısının daha kararlı olduğı bulunmuştur.

5. KÜRESEL NANO-ÖBEKLERDE BÜYÜTME

5.1 Giriş

Nano-öbeklerin farklı şekillerde büyütülmesi ve buna bağlı olarak atomların bu yüzeyler üzerindeki dinamik davranışları son yıllarda birçok deneysel ve kuramsal çalışmanın ilgi odağı olmuştur. Ekatomun nano-öbek yüzeyi üzerindeki hareketi, öbeğin hangi yüzey alanının neresinde bulunabileceği, diğer atomlar ile karşılaşma sıklığı ve karşılaştıkları andan itibaren oluşturdıkları düzenekler, kristal yüzeyinin ve böylece tüm parçacığın yeni yapısını belirler. Atomik seviyelerde gerçekleşen bu tür olaylar, yapının biçimlenmesinde etkin olduğu kadar, yüzey/hacim oranı yüksek nano-öbek sistemlerinde oldukça değişken davranış sergiler. Örneğin, biri kuramsal ve diğeri deneysel olan iki kapsamlı çalışmada birbirinden farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalardan ilkinde moleküler dinamik (MD) hesaplamaları ile yüksek sıcaklıklarda hem Au hem de Ag nano-öbeklerde yer alan ekatomların, $\{111\}$ yüzeylerinden sıklıkla $\{100\}$ yüzeylerine geçtiğini ve $\{100\}$ 'da konumlandıktan sonra bu yüzeyden ayrılmadığı bulunmuştur [17]. Bu teorik çalışmanın aksine, 2012 yılında Nano Letters'da yayınlanan deneysel çalışma da ise ekatomların oda sıcaklığında Au öbeğinin yüzeylerine eşit olasılıklarda dağılacağı gösterilmiştir [16].

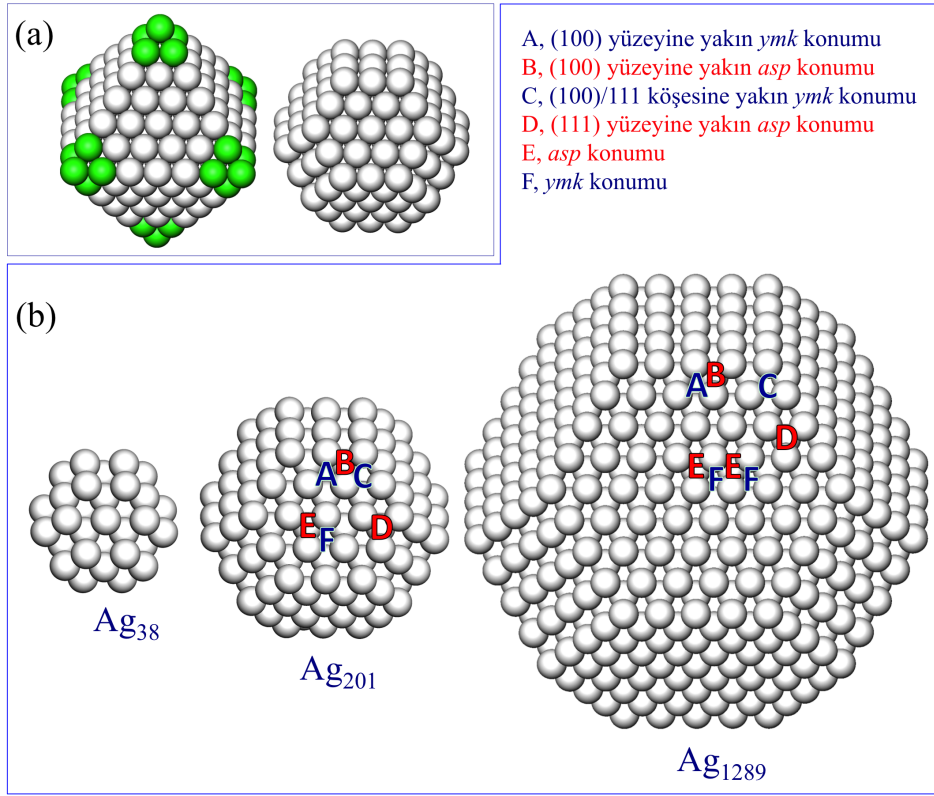
Metal nano-öbek yüzeylerinde ekatom davranışlarına yönelik elde edilen bulgular göz önüne alındığında difüzyon mekanizmalarını etkileyen unsurların neler olabileceğini belirlemek, tezin temel amaçlarından biridir. Bu bölümde, sekizyüzlü yapıdaki Ag parçacık yüzeylerine dağılan atomların davranışları, toplam enerji ve moleküler dinamik (MD) hesaplamaları ile araştırılmıştır. Difüzyon mekanizmalarını etkileyen dış etkenler belirlenerek, atom gönderim (depozisyon) benzetimleri ile küresel olarak Ag nano-öbeklerde büyümenin genel yapısı incelenmiştir. Yüzey difüzyonlarını ve atomların yüzeylerdeki dağılımlarını etkileyen en önemli etkenler, öbek yüzeylerinin sahip olduğu kristal geometrisi ve boyutu, sıcaklık ve yeni atomların sisteme dahil olma hızıdır. Birinci etken, yüzeyde gerçekleşebilecek ekatom difüzyon

mekanizmalarının türünü ve etkinliğini belirler, ikincisi difüzyon mekanizmalarının gerçekleşme olasılığını ya da sıklığını değiştirebilir ve sonuncusu yüzeylerde atomların bir arada bulunabilmesinin bir ölçüsü olarak ortaya çıkar. Tezin bu bölümünde, bu faktörlerin büyümenin doğasını nasıl etkilediği kesilmiş-sekizyüzlü Ag nano-öbekler üzerinde gösterilmiştir. Hesaplamalar atomlar arasındaki etkileşme gömülü atom yöntemi ile tanımlandığında, nano-öbek sistemlerinde güvenilir büyütme benzetimlerinin yapılabileceğini de göstermiştir. Ayrıca bu bölüm içerisinde tartışılan reaksiyon parametrelerinin ayarlanarak kübik Ag sistemlerin kontrollü büyütülmesinde nasıl bir fayda sağlayacağı tezin bir sonraki bölümünde ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

5.2 Sekizyüzlü Ag Nano-Öbekler

Ekatomların nano-öbek yüzeyindeki dinamik davranışlarını modelleyebilmek amacıyla hesaplama hücreleri, teorik çalışmalar ile uyumlu ve aynı zamanda deneysel sistemlerin geometrik özelliklerini de yansıtacak şekilde tasarlanmıştır. Her bir benzetim hücresi, 5.1(a) nolu şekilde gösterildiği gibi sekizyüzlü (octahedral) bir nano-öbeğin yeşil renk ile gösterilen köşe atomlarının kesilmesinden oluşur. Bu şekilde yaratılan kesilmiş-sekizyüzlü bir $Ag_{(201)}$ nano-öbek, 6 adet $\{100\}$ ve 8 adet $\{111\}$ yüzey yönelimine sahip olur. Benzer geometrilerde ve farklı büyüklüklerde 3 ayrı nano-öbek sistemi, 5.1(b) nolu şekilde artan atom sırasıyla gösterilmiştir: $Ag_{(38)}$, $Ag_{(201)}$ ve $Ag_{(1289)}$. Nano-öbeğin $\{111\}$ yüzeylerine yerleştirilen bir ekatom, *ymk* (yüzey merkezli kübik) ya da *asp* (altıgen sıkı paket) şeklinde tanımlanan iki farklı atom konumunda bulunabilir ve yüzeyler üzerinde ya da arasında hareket edebilir. Bu yüzeylerde ekatomun hareketini tanımlayabilen iki temel süreç vardır: (1) Hoplama ve (2) Değiş-tokuş. Hoplama ile difüz eden ekatom yüzey üzerinde bir örgü noktasından başka bir örgü noktasına belirli bir difüzyon güzergahı üzerinde hareket ederek geçer. Değiş-tokuş sürecinde ise ekatom, altkütük atomunu yüzey üzerinde bulunan bir başka örgü noktasına itip, ondan boşalan yeri alır.

Hesaplama hücrelerini meydana getiren Ag atomları arasındaki etkileşme, yarı deneysel çok cisimli model potansiyel olan Gömülü Atom Yöntemi (GAY) kullanılarak tanımlanmış [21] ve yüzey üzerinde olası difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri (aktivasyon enerjileri) dürtülü elastik bant yöntemi (DEB-NEB) ile



Şekil 5.1 : Hesaplama hücreleri: (a) 231 atomlu ve sadece 8 tane {111} yüzeyinden oluşan sekizyüzlü (sol tarafta) ve bu öbeğin yeşil köşe atomları kesilerek elde edilen, 8 adet {111} ve 6 adet {100} yüzeyinden oluşan 201 atomlu kesilmiş-sekizyüzlü (sağ tarafta). (b) Farklı büyüklüklerde kesilmiş Ag nano-öbekler: 38 atomlu, 201 atomlu ve 1289 atomlu öbekler, (100) ve (111) yüzeylerini çevreleyen kenarlar boyunca sırasıyla, 2, 3 ve 5 atom zincirinden oluşur. Ayrıca, ekatomun kesilmiş-sekizyüzlünün {111} yüzeylerinde bulunabileceği örgü noktaları sırasıyla, *ymk* (yüzey merkezli kübik) konumları için A, C ve F, *asp* (altıgen sıkı paket) konumları için B, D ve E ile verilmiştir.

hesaplanmıştır [46]. Moleküler dinamik (MD) benzetimlerinde sistem, Nosé-Hoover ısı banyosu [26,27] ile istenilen sıcaklıkta ısı dengede tutularak ekatomların dinamik davranışları ve bu davranışların yol açtığı büyüme modları incelenmiştir. Tüm bu kapsamlı hesaplamalara başlamadan önce GAY potansiyelinin nano-öbek sistemleri üzerindeki yetkinliği ilk-ilke yöntemi ile test edilmiştir. Bu amaçla, Ag₍₃₈₎ nano-öbeği üzerinde tanımlanan bir difüzyon mekanizmasının enerji engel değeri hem GAY hem de yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi (YFT-DFT) yaklaşıklığı altında, DEB yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve etkileşim potansiyellerinin bu hesaplardaki güvenilirliği sınanmıştır.

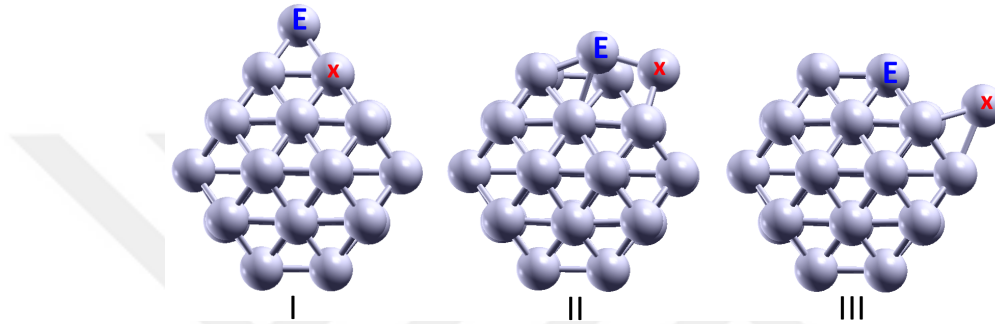
Bir test sistemi olarak, YFT (DFT) hesaplamalarında, önce Ag(100) yüzeyleri üzerinde ekatomun hoplama ve değiş-tokuşu, daha sonra Ag₍₃₈₎ nano-öbeğinin {100} yüzeyinden {111} yüzeyine ekatomun değiş-tokuşu için gerekli enerji engel değerleri hesaplanmıştır. Bu benzetimler hem yerel yoğunluk yaklaşıklığı (YYY-LDA) hem de genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı (GGY-GGA) altında gerçekleştirilmiştir. YYY (LDA) yaklaşıklığı içinde Perdew-Zunger (PZ) [36] değiş-tokuş/bağdaşıklık, ultrasoft pseudopotensiyeller [40] kullanılmıştır. Hesaplamalarda bu potansiyel için örgü sabiti ve hacim modülü test edildiğinde sırasıyla 4.12 Å ($a_{deney} = 4.078$ Å) ve 133.5 GPa ($B_{deney} = 102$ GPa) elde edilmiştir. GGY (GGA) yaklaşıklığında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37] değiş-tokuş/bağdaşıklık potansiyeli ve ultrasoft pseudopotensiyeller kullanılarak, örgü sabiti ve hacim modülü bu kez, 4.16 Å ve 94 GPa elde edilmiştir. Hesaplamalarda enerji eşik değerleri 40 Ryd ve 400 Ryd'de sınırlandırılmış, Monkhorst-Pack [41] yöntemi kullanılarak, incefilm ve nano-öbeklerde sırasıyla $5 \times 5 \times 1$ ve $1 \times 1 \times 1$ k-noktası seçimi yapılmıştır. Bir sonraki periyodik örüntü ile etkileşimi ortadan kaldırmak için en az 14 Å'luk vakum ortamı sağlanmıştır. DEB hesaplamalarında, yüzey üzerinde tanımlanan difüzyon mekanizmaları için 7 ayrı ara düzenek, nano-öbek'de ise 15 ara düzenek ve bu düzenek yoluna dik kuvvet normunun 0.05 eV/Å değerinden az olması sağlanarak enerji engel değerleri hesaplanmıştır.

Benzetim hücreleri incefilmler için x , y ve z eksenlerinde $5 \times 5 \times 6$ istiflenmesiyle seçilmiş, x ve y 'de periyodik bağ koşulları uygulanırken z -eksen yöneliminde bağ koşulu uygulanmamıştır. Hesaplamalarda incefilmin son katmanı sabit tutulmuştur. Difüzyon mekanizmaları için ilk ve son durumların geometrik ve elektronik kararlılıkları sağlandıktan sonra DEB yöntemi ile tanımlanan hareketin enerji engel değerleri hesaplanmıştır. Ag(100) yüzeyi üzerinde yapılan hesaplamalarda YYY kullanılarak, ekatomun hoplama ve değiş-tokuş mekanizmasının enerji engel değerleri hesaplanmış ve bu değerlere literatürde eşlik eden sonuçlar ile tez çalışmasında GAY ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır (5.1 nolu çizelgeye bakınız).

YYY ile elde edilen enerji engel değerleri literatür ile uyumludur ancak GAY değerlerinden daha yüksektir. GGY'nin literatürdeki karşılığı ise Ag(100) yüzeyleri için deneye ve GAY ile elde edilen değerlere daha yakındır. Bu nedenle, Ag₍₃₈₎ nano-öbeği üzerinde {100} yüzeyinden {111} yüzeyine değiş-tokuş mekanizmasının

Çizelge 5.1 : Ag ekatomunun, Ag(100) yüzeyi üzerinde hoplama (H) ve değiş-tokuşu (X) ile Ag₍₃₈₎ nano-öbeğinin {100} yüzeyinden {111} yüzeyine geçişi (X_{(100)→(111)}) için hesaplanan enerji engel değerleri verilmiştir (eV).

Mekanizma	Deney [63]	GAY	YYY	YYY [64]	GGY	GGY [64]
Ag/Ag(100), H	0.48	0.48	0.66	0.52		0.45
Ag/Ag(100), X		0.75	0.94	0.93		0.73
Ag/Ag ₍₃₈₎ , X _{(100)→(111)}		0.54	0.64		0.49	



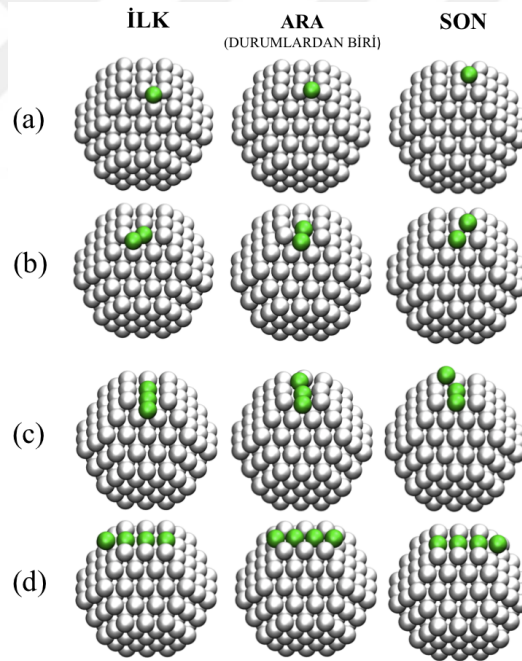
Şekil 5.2 : Ag₍₃₈₎ nano-öbeği üzerinde tanımlanan değiş-tokuş mekanizması X_{(100)→(111)}: {100} yüzeyinden bulunan bir ekatom (E), x ile gösterilen köşe atomunu iterek yerini alır ve x atomu {111} yüzeyinde bulunan başka bir atom konumuna yerleşir.

enerji engel değerleri YYY ve GGY altında elde edilmiştir. 5.1 nolu çizelgeden görüleceği gibi, GAY yöntemi ile elde edilen enerji engel değeri (X_{(100)→(111)}) için 0.54 eV, YYY (0.63 eV) ve GGY (0.49 eV) ile tutarlıdır.

5.3 Yüzey Difüzyon Mekanizmaları ve Toplam Enerji Hesaplamaları

Nano-öbek yüzeylerinde ekatomun difüzyonu için tanımlanan mekanizmalar, 5.3 nolu şekilde gösterilmiştir. Genel olarak tüm hoplama (H) süreçlerinde ekatom, nano-öbeğin komşu yüzeyleri arasında hareket ederek, bir örgü noktasından diğer yüzeyin örgü noktasına geçer. Buna bir örnek, 5.3(a) nolu şekilde gösterilen {100} yüzeyinin B örgü noktasında (*asp* konumu) bulunan yeşil renkli ekatomun {111} yüzeyine hoplayarak geçmesidir (kısaca bu süreç H_{B(111)→(100)} şeklinde tanımlanır). Değiş-tokuş (X) süreçlerinde ise yüzeyde dolanan yeşil renkli ekatom, nano-öbeğin yüzey atomlarından birini itip, ondan boşalan yeri alır. Böyle bir mekanizma, {111} ve {100} yüzeyleri arasında şu şekilde gerçekleşebilir: {111} yüzeyinden bulunan bir

ekatom kenar atomlarından birini iterek, bu atomu $\{100\}$ yüzeyine gönderir ve ondan boşalan yeri alır ($X_{B(111) \rightarrow (100)}$). Bu süreçlere ek olarak, birkaç $\{100\}$ yüzey atomunun birlikteliği ile yarım-zincir (YZ) ve tam-zincir (TZ) şeklinde değiş-tokuş süreçleri de tanımlanabilir (5.3(c-d) nolu şekiller). Yarım-zincirde $\{111\}$ yüzeyinin A konumunda (ymk) bulunan yeşil renkli ekatom, $\{100\}$ yüzeyine doğru difüz ederken, iki yüzey atomunu öteler ve her biri ardışık olarak kendi konumlarından ayrılır ($YZ_{A(111) \rightarrow (100)}$). Tam-zincir şeklinde tanımlanan senaryoda ekatom, $\{111\}$ yüzeyinden uzaktaki başka bir $\{111\}$ yüzeyine şu şekilde difüz edebilir: A konumunda bulunan ekatom, $\{100\}$ yüzeyi üzerinde bulunan bir dizi yüzey atomunu zincir mekanizmasıyla ardışık olarak, diğer $\{111\}$ yüzeyine ulaşıncaya kadar $\{100\}$ yüzeyi üzerinde öteler ($TZ_{A(111) \rightarrow (111)}$). Bu tür mekanizmalar göz önüne alınarak, kesilmiş-sekizyüzlü yüzeylerinde çeşitli difüzyon senaryolarının enerji engel değerleri hesaplanmıştır (5.2 nolu çizelgeye bakınız).



Şekil 5.3 : Çalışılan ekatom difüzyon mekanizmaları. Süreçler soldan (ilk durumdan) sağa doğru (son duruma) resmedilmiştir. $\{111\}$ yüzeyi üzerinde bulunan bir ekatom için tanımlanan, (a) $H_{B(111) \rightarrow (100)}$: $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine hoplama, (b) $X_{B(111) \rightarrow (100)}$: $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine değiş-tokuş, (c) $YZ_{A(111) \rightarrow (100)}$: $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine yarım-zincir ile değiş-tokuş, (d) $TZ_{A(111) \rightarrow (111)}$: $\{111\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine tam zincir ile değiş-tokuş mekanizmaları resmedilmiştir.

Çizelge 5.2 : $\text{Ag}_{(201)}$ ve $\text{Ag}_{(1289)}$ nano-öbek yüzeyleri üzerinde tanımlanan çeşitli tek ekatom difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri (eV). H, X, TZ ve YZ sırasıyla hoplama, değiş-tokuş, tam-zincir ve yarım-zincir mekanizmalarını, her bir alt indis ise ekatomun hareketine $\{111\}$ yüzeyinin hangi konumunda (A, B, C ya da D) başlayıp, hangi yüzeyde son verdiğini yani difüzyonun yönünü gösterir (5.1 nolu şekile bakınız).

Mekanizma	$E_{(201)}$ [17]	$E_{(201)}$	$E_{(1289)}$
$H_{Yüzey(100)}$	0.43	0.48	0.48
$H_{Yüzey(111)}$	0.07	0.05	0.05
$H_{C(111) \rightarrow (111)}$	0.34	0.33	0.34
$X_{D(111) \rightarrow (111)}$	0.23	0.25	0.32
$TZ_{A(111) \rightarrow (111)}$	0.19	0.20	0.53
$YZ_{A(111) \rightarrow (100)}$	0.38	0.42	0.56
$H_{B(111) \rightarrow (100)}$	0.36	0.33	0.33
$H_{(100) \rightarrow B(111)}$		0.59	0.59
$X_{C(111) \rightarrow (100)}$	0.32	0.38	0.42
$X_{(100) \rightarrow C(111)}$		0.64	0.67

5.2 nolu çizelgede verilen sonuçları şöyle özetleyebiliriz:

(1) Gömülü atom yöntemi ile $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbekleri için hesaplanan enerji engel değerleri, Balleto ve grubunun çok-cisimli sıkı-bağ (many-body tight-binding) potansiyeli ile elde ettiği değerler ile uyumludur [17].

(2) Her iki öbek için de, ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden komşu $\{111\}$ yüzeylerine gerçekleştirdiği difüzyonların enerji engel değerleri, diğer süreçlere göre daha düşüktür. Bu durum, özellikle $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbeklerinde çok daha belirgindir.

(3) Ekatomun $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine difüzyonları için hesaplanan enerji engel değerleri oldukça yüksektir.

(4) Nano-öbeğin büyüklüğü arttıkça ekatom difüzyonlarının engel değerleri de artar. En olası mekanizmanın türü $\text{Ag}_{(201)}$ için tam-zincir (enerji engel değeri 0.20 eV) iken, bu $\text{Ag}_{(1289)}$ için gerçekleşmesi en zor süreçlerden biridir ve enerji engel değeri 0.56 eV'dir.

GAY potansiyeli ile elde edilen sonuçların çok-cisimli sıkı-bağ (many-body tight-binding) ile uyumlu olması, potansiyelin hesaplardaki güvenilirliğinin bir başka kanıtıdır. Enerji engel değerlerine bakıldığında ise en dikkat çeken sonuçlardan biri, $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbeklerde ortaya çıkan zincir mekanizmasıdır. Aynı tür difüzyon için $\text{Ag}_{(1289)}$ nano-öbeğinde elde edilen değer oldukça yüksektir. Dolayısıyla, tam-zincir

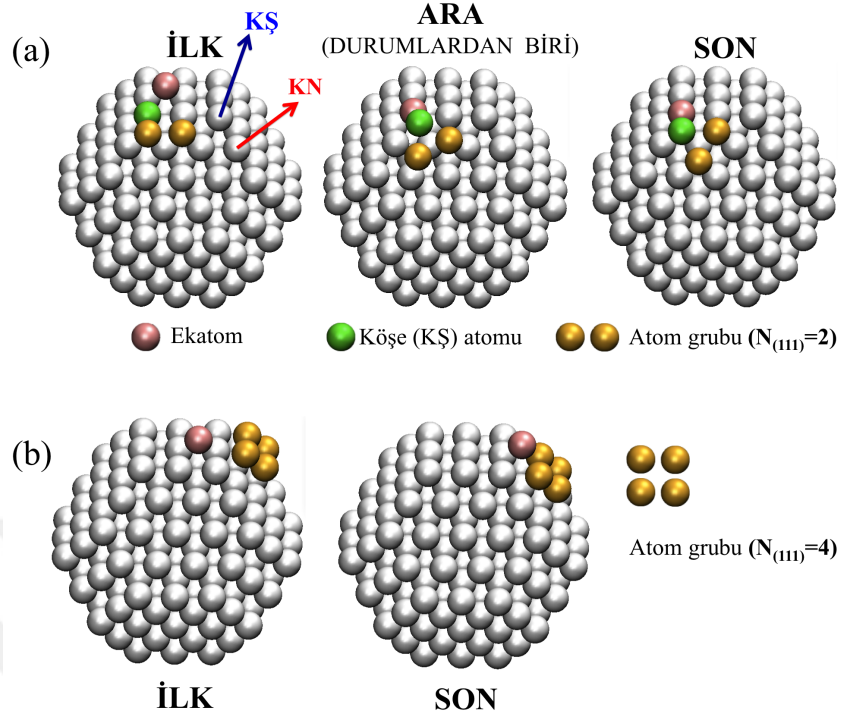
(TZ), $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbeğinde karşılaşılan oldukça ilginç türden bir süreçtir. Öte yandan, $\text{Ag}_{(201)}$ kesilmiş-sekizyüzlüsünde gözlenen bu süreç, ekatomun özellikle düşük sıcaklıklarda ¹ $\{111\}$ yüzeylerine geçişlerinin hızlı ve daha olası olduğu anlamına gelir. Çünkü, $\text{Ag}_{(201)}$ öbeklerde hem yakın hem de uzak komşuluktaki $\{111\}$ yüzeylerine geçişler, en düşük engel değerlerine sahiptir: $X_{D(111) \rightarrow (111)}$ için 0.25 eV ve $\text{TZ}_{A(111) \rightarrow (111)}$ için 0.20 eV'dir. Ancak, $\text{Ag}_{(1289)}$ nano-öbeğinde $\{111\}$ yüzeyindeki bir ekatomun hem komşu $\{111\}$ hem de $\{100\}$ yüzeyine difüzyonu aynı engel değerlerine sahiptir: $X_{D(111) \rightarrow (111)}$ için 0.32 eV ve $H_{B(111) \rightarrow (100)}$ için 0.33 eV iken, $X_{B(111) \rightarrow (100)}$ için engel değeri daha yüksektir (0.42 eV). $\text{Ag}_{(201)}$ ve $\text{Ag}_{(1289)}$ nano-öbeklerin arasında ortaya çıkan bu farklığın büyütme benzetimlerinde uygulanacak olan kontrol parametrelerini etkilemesi beklenir. Örneğin $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbeğinde $\{111\}$ yüzeylerine geçişin kolayca gerçekleşmesi, ekatomların bu yüzeylerde karşılaşmasının olasılığını artırır. Bunu engelleyecek türden reaksiyon oranları, sistem sıcaklığının ve atom gönderim hızının değiştirilmesi ile sağlanabilir. $\text{Ag}_{(1289)}$ kesilmiş-sekizyüzlüsünde ise düşük sıcaklıklarda, sisteme rastgele yön ve hızlarda gönderilen atomların $\{111\}$ ya da $\{100\}$ yüzeylerine eşit olasılıkta dağılmalarını bekleriz. Bu davranışları etkileyebilecek parametrelerin uygun seçimi ise nano-öbeğin büyütülmesinde kontrollü olmayı sağlar.

Tek bir atomun yüzeyler üzerinde difüzyonu ile başlayan büyüme süreci, yüzeylerde oluşacak çekirdekleşmeler sonucunda nano-öbeğin yeni yapısını alması ile tamamlanır. Yüzeyler üzerinde küçük atom gruplaşmaları oluştuğunda, ekatomun yüzeyler arasındaki geçişleri için hesaplanan engel değerlerinin de değişim göstermesi beklenir.

5.4 Ekatomların Dinamik Davranışları ve Büyüme modları

Toplam enerji hesaplamalarında ortaya çıkan sonuçların istatistiksel bir analizi yüksek sıcaklık MD benzetimleri ile incelenerek, ekatomların dinamik davranışları araştırılmıştır. Bu hesaplamalarda $\{100\}$ yüzeyi üzerine sadece 1, $\{111\}$ yüzeyi üzerine ise 1 atomdan 6 atoma kadar farklı büyüklüklerde atom grupları yerleştirilerek ($N_{(111)}=1, \dots, 6$), 300K ve 500K sıcaklıklarında MD benzetimleri gerçekleştirilmiş ve toplam 1 ns içinde bu atomların nasıl davrandıkları izlenmiştir.

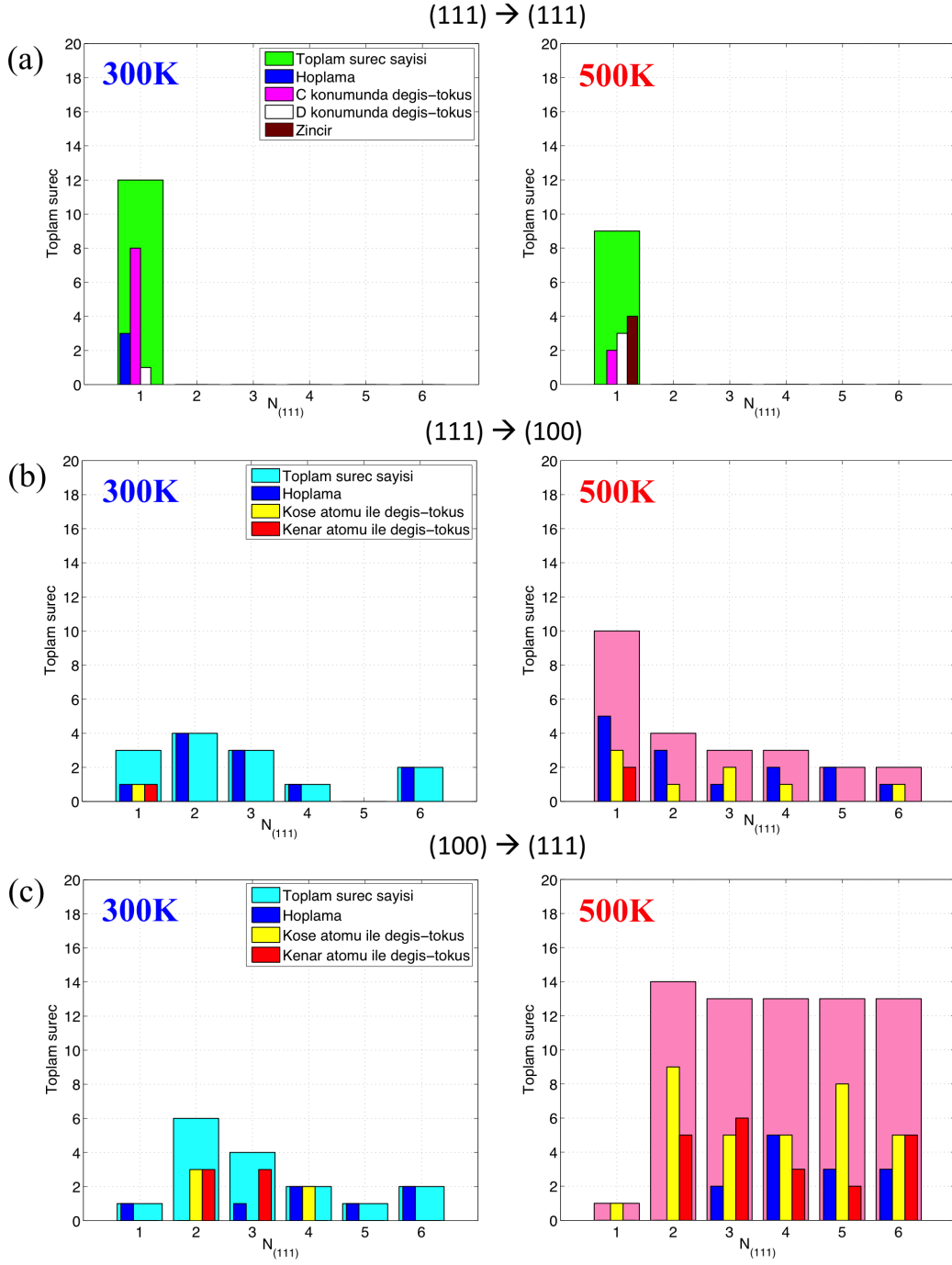
¹Dinamik sistemlerde sıcaklık arttıkça, ekatomlar da enerjiler kazanır. Bu kazanç, 300K'de 0.025 eV, 400K'de 0.034 eV ve 500K'de 0.043 eV büyüklüklerine karşılık gelir [65].



Şekil 5.4 : MD benzetimlerinde gözlenen difüzyon süreçlerine iki örnek: (a) $N_{(111)}=2$ olduğu durumda {100} yüzeyinden bulunan bir ekatomun köşe atomu (KŞ) ile {111} yüzeyine değiş-tokuş mekanizması. Bu tür bir mekanizma için hesap edilen enerji engel değeri 0.16 eV'dir. (b) $N_{(111)}=4$ için ekatomun {100} yüzeyinden {100} yüzeyine hoplama mekanizması. Bu mekanizmanın engel değeri ise 0.23 eV bulunmuştur.

Tüm benzetimler her sıcaklık için 20 kez tekrar edilerek, ekatom davranışları için genel bir dağılım elde edilmiştir. Her durum için 20 tekrar, ekatomun davranışı hakkında kesinlik sağlayacak bir çoğunluk olmasa da atomların nasıl davrandığına dair önemli ip uçları vermiştir. Bu benzetimler sırasında {100} yüzeyinde bulunan tek atomun ya da {111} yüzeyi üzerinde gruplar halinde dolanan atomların hareketleri gözlenmiş ve içlerinden sadece bir tanesi başka bir yüzeye geçmek istediğinde benzetim sonlandırılarak aşağıdaki sorulara yanıt aranmıştır: Hangi sıcaklıkta? Hangi yüzey atomu? Hangi gruptan ayrıldı? Hangi yüzeye geçti? Hangi tür mekanizma gerçekleşti? (5.5 nolu şekile bakınız). Bu tablo, büyütme benzetimleri için gerekli olan reaksiyon oranları hakkında genel bilgileri içermiştir.

MD benzetimlerinde gözlenen durumlardan iki tanesi (değiş-tokuş ve hoplama), 5.4 nolu şekilde gösterilmiştir. Örneğin, {111} yüzeyine yerleştirilen 2 atomdan oluşan bir grubun varlığında ($N_{(111)} = 2$) {100} yüzeyinde yer alan ekatom, 1 ns içerisinde



Şekil 5.5 : Düşük ve yüksek sıcaklıklar için öbek varlığında ($N_{(111)}$) ekatomun komşu yüzeyler arasındaki geçişinin özellikleri. Geçiş türleri ve toplam sayıları sırasıyla, (a){111} yüzeyinden {111} yüzeyine, (b){111} yüzeyinden {100} yüzeyine, (c){100} yüzeyinden {111} yüzeyine verilmiştir. $N_{(111)}$, (111)'de yer alan grubun içerdiği toplam atom sayısını gösterir. Her sıcaklık ve her bir $N_{(111)}$ büyüklüğü için benzetimler 20 kez tekrar edilmiş ve 1 ns içerisinde gerçekleşen tüm olaylar incelenmiştir.

değiş-tokuş mekanizmasıyla $\{111\}$ 'deki gruba dahil olur. Bu durum gerçekleşene kadar $\{111\}$ 'de yer alan atom çifti yüzeyde serbetçe dolanır. Öte yandan, $\{100\}$ yüzeyindeki ekatom bulunduğu yüzeydeki örgü noktasına hapis olmuş ve hem 300K hem de 500K'de konumundan tek başına ayrılamadığı gözlenmiştir. Ancak, $\{111\}$ yüzeyinde bulunan atomların kendisine yakınlaştığı anlardan birinde, 5.4(a) nolu şekilde gösterilen mekanizma ile $\{111\}$ yüzeyine geçtiği gözlenmiştir. Böylece $\{100\}$ yüzeyinde yer alan atom, yeşil köşe atomu ile değiş-tokuş yaparak bu gruba dahil olur. Bu davranış MD benzetimlerinde, ekatomun $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine köşe atomu (KŞ) ile değiş-tokuşu olarak tanımlanmıştır (5.5 nolu histogramlarda gösterilen sarı renkli mekanizma). İkinci bir örnekte ise $\{100\}$ yüzeyinde yer alan ekatomun, 4 atomdan oluşan bir grup varlığında $\{111\}$ yüzeyine hoplaması gösterilmiştir. 5.5 nolu histogramlar $\{111\}$ yüzeyinde yer alan ve $N_{(111)}$ sayıda atom grubunun varlığında farklı sıcaklıklarda gerçekleşen tüm difüzyon olaylarını gösterir.

$N_{(111)} = 1$ olduğunda elde edilen MD benzetimlerinin sonuçları, statik hesaplamalarda tartışılan tek atom senaryoları ile uyumludur (5.5(a) nolu şekile bakınız). 300K'de $\{111\}$ yüzeyinde bulunan ekatom sıklıkla yakın komşu $\{111\}$ yüzeylerine değiş-tokuş yapar (C konumundan değiş-tokuş, ince pembe çubuk). 500K'de ise zincir mekanizmasının sayısında artış gözlenir (zincir mekanizması, kahverengi çubuk). Ayrıca $N_{(111)} = 1$ olduğu durumda ve 500K'de, tek ekatom $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ 'a daha fazla difüz eder: 300K'de sadece 3, 500K'de 10 defadır (5.5(b) nolu şekile bakınız). Ancak, $\{100\}$ yüzeyinde $\{111\}$ yüzeyine geçişler hem 300K hem de 500K'da sadece 1 kere gerçekleşmiştir (5.5(c) nolu şekile bakınız). Bunun nedeni, $\{100\}$ yüzeyinde $\{111\}$ yüzeyine geçmek için karşılaşılan engel değerlerinin yüksek olmasıdır. Statik benzetimlerde, 5.2 nolu çizelgede kurgulanan süreçler $\{100\}$ yüzeyinde $\{111\}$ yüzeyine geçiş bariyerinin değiş-tokuş için 0.64 eV, hoplama için 0.59 eV olduğunu gösterir.

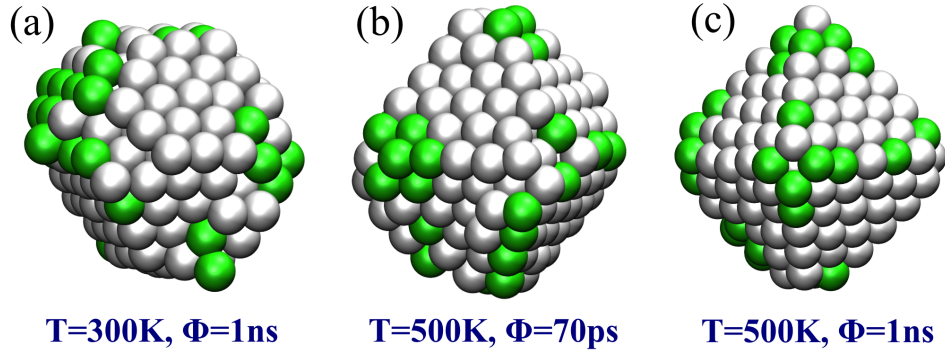
$N_{(111)} = 2$ olduğu durumda MD benzetimlerinde ekatomun davranışlarında çok önemli değişiklikler gözlenmiştir. Örneğin, $N_{(111)} \geq 2$ ile birlikte $\{111\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeylerine difüzyon gerçekleşmez. Her ne kadar 20 kez yapılan tekrar üzerinden kesin bir sonuç çıkarmak gerçekçi olmasa da $\{111\}$ yüzeyinden $\{111\}$ 'e geçiş olasılığının $N_{(111)}$ arttıkça azalacağı görülür. Ayrıca $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine en fazla

difüzyon süreci, hem 300K'de hem de 500K'de $N_{(111)} = 2$ olduğunda gerçekleşir (5.5(c) nolu şekil). Nedeni anlayabilmek için MD benzetimlerinde sıkça gözlenen bu sürecin enerji engel değeri hesap edilmiştir. Bu durum 5.4(a) nolu şekilde canlandırılan ve $\{111\}$ yüzeyinde sadece 2 ekatom varlığı altında gerçekleşen süreçtir ve enerji engel değeri 0.16 eV'dir. Aynı tür değiş-tokuş mekanizmasının yüzeyler üzerinde hiçbir atom grubu olmadığında (yani $N_{(111)} = 0$) karşılığı $X_{(100) \rightarrow C(111)}$ mekanizmasıdır ve engel değeri 0.64 eV'dir. Bu sonuç, tek atom için kurgulanan bir sürecin, $\{111\}$ yüzeyi üzerine sadece 2 ekatom varlığında etkili biçimde değişebileceğini gösterir. Benzer bir durum, ekatomun $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine hoplaması için de geçerlidir. $N_{(111)} = 4$ olduğunda MD benzetimlerinde gözlenen hoplama mekanizmasının engel değeri hesaplandığında 0.23 eV bulunmuştur. $N_{(111)} = 0$ için $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ hoplama ise 0.59 eV'dir.

$N_{(111)}$ arttığında 500K'de gerçekleştirilen benzetimlerde $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeylerine geçişlerin sayısı azalır. Diğer yandan, $\{100\}$ yüzeylerinden $\{111\}$ yüzeylerine geçişin sayısı artar (5.5(b-c) nolu şekillere bakınız). Ancak 300K'de belirgin bir davranış göze çarpmaz, bunun en önemli sebebi de gözlem sayısının yeterli çoğunlukta olmamasıdır. 500K'de 1 ns içersinde ekatom yüzey değiştirirken, 300K'de ekatomun yüzey geçişleri için daha uzun sürelerle gerek duyulmuştur. Hesaplamalar genel olarak, nano-öbek büyütme sırasında $\{111\}$ yüzeyleri üzerinde yer alabilecek atom çekirdekleşmelerinin ekatom davranışlarını nasıl etkileyeceğini göstermiştir.

MD benzetimleri sonucunda elde edilen temel davranışlar ise şu şekilde özetlenebilir:

- (1) 500K'de, $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeylerine geçişler çok daha olasıdır. Ancak hem 300K hem de 500K'de, $\{111\}$ üzerinde sadece 2 atomluk bir öbeğin varlığı bile $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine ekatom geçişlerinin olasılığını artırır (5.5(c) nolu şekil).
- (2) 500K'de, $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ 'a geçişler de mümkündür. Fakat $\{111\}$ yüzeyinde yer alan çekirdeğin büyüklüğüne bağlı olarak, $\{100\}$ yüzeylerine geçişlerde göze çarpan bir azalma gözlenir (500K için elde edilen 5.5(b) nolu şekile bakınız).
- (3) Her iki sıcaklık için de $\{111\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine geçişler, sadece $\{111\}$ yüzeyi üzerinde tek bir ekatom olduğunda gerçekleşir (5.5(a) nolu şekile bakınız).



Şekil 5.6 : Ag nano-öbeğin büyüme mekanizmaları: (a) 300K sıcaklığında yavaş atom gönderme (1 ns'de 1 atom) sonucunda öbek {111} yüzeyleri üzerinde katmanlaşarak büyür. (b) 500K sıcaklığında hızlı atom gönderme (70 ps'de 1 atom) sonucunda öbek hem {111} hem de {100} yüzeyleri üzerinde katmanlaşarak büyüyebilir. (c) 500K sıcaklığında yavaş atom gönderme (1 ns'de 1 atom) sonucunda ise öbek {100} yüzeyleri üzerinden katmanlaşarak büyür.

Bir sonraki aşamada, toplam enerji hesaplamaları ve MD benzetimlerinden yola çıkarak, kesilmiş bir sekizyüzlüden sekizyüzlü bir nano-öbek elde edebilmenin yolları büyütme benzetimleri ile araştırılmıştır. Hesaplamalarda, $Ag_{(201)}$ nano-öbeğin büyüme modlarını elde etmek için 300K ve 500K sıcaklıklarında atom gönderme (depozisyon) benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde atomların oluşturacağı çekirdeğin varlığını ve nasıl kontrol altına alınabileceğini göstermek için 300K ve 500K'de, sisteme iki farklı şekilde atom atılmıştır: (1) hızlı; 70 ps'de bir atom (2) yavaş; 1 ns'de bir atom. 201 atomluk kesilmiş bir sekizyüzlü nano-öbekten, 231 atomluk kusursuz bir sekizyüzlü nano-öbeğe geçiş için gerekli olan 30 atom ise sisteme rastgele hızlarda ve yönlerde bırakılmıştır. 5.6 nolu şekilde nano-öbek büyütme benzetimlerinin sonuçları gösterilmiştir. Ag kesilmiş-sekizyüzlüden, kusursuz sekizyüzlüye geçişin ancak yüksek sıcaklıklarda ve yavaş atom gönderme hızlarında gerçekleştiği görülür. 300K'de gerçekleştirilen benzetimlerde {111} yüzeylerine düşen atomlar {100}'a geçmek yerine çok daha olası mekanizmalar ile uzak ve yakın {111} yüzeylerine difüz ederler (bunlar sırasıyla, $TZ_{A(111) \rightarrow (111)}$ ve $X_{D(111) \rightarrow (111)}$ 'dir). Özellikle hızlı atom gönderimi gerçekleştirilirse ($\phi=70$ ps), {111} yüzeylerine düşen atomlar bu yüzeyler arasında geçişler yaptığı için daha sık karşılaşır ve daha çabuk çekirdekleşir. Bunun sonucunda diğer yüzeylere geçişlerde azalmalar gözlenir ve

büyüme $\{111\}$ yüzeyleri üzerinde oluşmaya başlar. Bunu engellemenin bir yolu ise ekatomların $\{100\}$ yüzeylerine geçmelerine izin verinceye kadar beklemektir.

1 ns gibi yavaş atom gönderme benzetimleri sonucunda öbeğin, 300K'de nano-öbeğin $\{100\}$ yüzeylerinde katmanlaşmaya başladığı görülür. Bu süre, $\{111\}$ yüzeylerine düşen ekatomun yeni bir atom ile karşılaşmadan önce komşu yüzeylere geçebilmesi için yeterlidir. Ancak hala düşük sıcaklıklarda en etkili mekanizma $\{111\}$ yüzeyleri arasında gerçekleştiği için kusursuz bir dönüşüm gözlenemez. Yüksek sıcaklıklardaki aynı benzetimlerde ise $\{100\}$ yüzeyine geçişlerin sıklığı artacağı için yavaş atom gönderim hızında ($\phi=1\text{ns}$), kesilmiş-sekizyüzlüden düzgün bir sekizyüzlü elde edilmiştir. Bu sıcaklık ve atom gönderim hızında hem $\{111\}$ yüzeylerindeki çekirdekleşmeler engellenmiş hem de $\{100\}$ yüzeyine gerçekleşen difüzyonların olasılığı arttırılmıştır. Elde edilen bu büyüme modları aynı zamanda literatürdeki kuramsal çalışmanın bulguları ile de tutarlıdır [17].

5.5 Sonuç

Tezin bu ayağında, kristal yüzeyleri üzerinde gerçekleşen atomik mekanizmaların, nano-öbek büyütme sırasında yapının şekillenmesindeki etkin rolünü irdelenmiştir. Nano-öbeğin geometrik yapısının atom difüzyon mekanizmalarına olan etkisi araştırılarak, kontrol parametrelerinin büyüklüğü kesilmiş-sekizyüzlü öbekler için belirlenmiştir. Bunlar sırasıyla,

- (1) Difüzyon mekanizmalarının türünü ve büyüklüğünü belirleyen atomik düzenek,
- (2) Difüzyon mekanizmasının gerçekleşme hızını etkileyen sıcaklık,
- (3) Yüzeylerde oluşan çekirdekleşmeyi kontrol altına alan atom gönderim hızıdır.

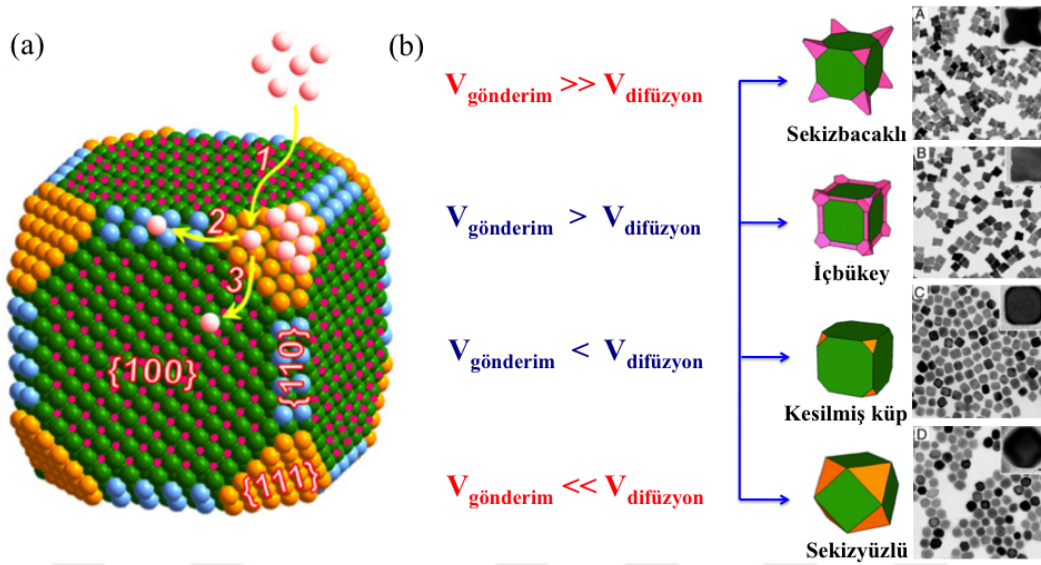
Bu parametreler, toplam enerji ve moleküler dinamik hesaplamaları ile Ag nano-öbek yüzeylerinde gerçekleşen difüzyon senaryoları üzerinden belirlenmiştir. Hesaplamalar, yüzeyler üzerinde bulunabilecek küçük atom öbeklerinin varlığının difüzyon süreçlerini etkilediğini ve kesilmiş-sekizyüzlü Ag nano-öbeklerden, sekizyüzlü nano-öbeğe geçişin ancak ve ancak çok düşük atom gönderme hızlarında gerçekleşeceğini ortaya koymuştur. Ayrıca bu bölümde gerçekleştirilen hesaplamalar, etkileşim potansiyeli olarak seçilen gömülü atom yönteminin nano-öbek büyütme benzetimleri için yetkin olabileceğini de göstermiştir.

6. NANO-ÖBEKLERİN KONTROLLÜ BÜYÜTÜLMESİ

6.1 Giriş

Son yıllarda gelişen teknolojik yöntemlerle metal nanoparçacıkların istenilen şekillerde büyütülmesinde önemli aşamalar kaydedilmiştir. Bunlardan biri, tohum aracılı büyütme (seed-mediated synthesis) yöntemidir [66–68]. 2013 yılında Pd nano-küpler üzerinde sistematik olarak gerçekleştirilen bir çalışmada bunun en çarpıcı örneklerinden biri sunulmuştur. Atom gönderimi ve yüzey difüzyon oranları arasındaki değişimler kontrol edilerek, başlangıç düzeneğindeki Pd nano-küplerden 4 ayrı biçim ve düzende yeni nano yapılar elde edilmiştir [11] (6.1 nolu şekil). Deneyde, köşeleri ve kenarları kesilmiş, genişlikleri 6 nm ile 15 nm arasında değişen Pd nano-öbeklerin {100} yüzeyleri, Br^- ionları ile kaplanıp atom gönderimi için etkisiz hale getirilmiş [69] ve ekatomların, sadece {111} yüzeylerine yerleşmesi sağlanmıştır. Deney sırasında kontrol edilmesi mümkün iki önemli reaksiyon parametresi olan atom gönderimi ve yüzey difüzyon hızlarının değişim oranlarının ($V_{\text{deposition}}/V_{\text{diffusion}}$) kontrollü bir şekilde değiştirilmesiyle farklı büyüme modları elde edilmiştir (6.1b nolu şekile bakınız).

2014 yılında yayınlanan başka bir çalışmada ise Rh içbükey onyüzlü (tetrahedron) öbeklerin {111} yüzeyleri sitrik asit ile kaplanmış ve bu bloklamanın etkisiyle sadece köşelere gönderilen ekatomların {111} yan yüzeylerine geçiş hızlarının da azaldığı görülmüştür [70]. Bu durum, yüzey difüzyon hızlarının sitrik asit varlığından etkilendiği şeklinde yorumlanmıştır. Benzer bir deneysel çalışmada, ayrıca, sentezleme sırasında çözelti içerisine gönderilen Pd içerikli tuzun (Na_2PdCl_4) ayrıştırma hızının reaksiyon kinetiklerini ve büyüme modlarını etkilediği gösterilerek, metal tuzunu ayrıştıracak olan ortama bağlı olarak onyüzlü ya da sekizyüzlü yapıda Pd nano-öbekler sentezlenmiştir. Sıcaklığın çözelti içerisinde yer alan tuz parçalayıcı kimyasala olan etkisi, büyümeyi kontrol eden reaksiyon sıcaklığı ve atom gönderim hızlarının birbirine bağımlı hale gelmesine neden olur. Dolayısıyla deneylerde yüzey



Şekil 6.1 : Pd nano-öbek büyütme deneyi: Yüzey difüzyonlarının Pd nano-öbeğin büyüme karakteri üzerindeki etkin rolü gösterilmiştir. (a) Deneyde {100} yüzeyleri Br⁻ ionları ile kaplanmış olduğundan dolayı, atom gönderimi sırasında ekatomlar {100} yüzeyine yerleşmezler. Bu nedenle, Pd ekatomları başlangıçta sadece {111} yüzeylerine yerleşebilir, ancak {110} ve {100} yüzeylerine difüz edebilirler. (b) Dört ayrı reaksiyon oranı altında oluşan, dört farklı düzende Pd nano-öbekleri verilmiştir. Deneyde kontrol edilebilen iki önemli büyüklük, atom gönderim hızı ve yüzey difüzyon hızıdır. Bu iki büyüklüğün birbirine göre oranları ($V_{\text{gönderim}}/V_{\text{difüzyon}}$), sürecin sonucunda yapının düzeneğini belirler [11].

difüzyon hızı ve atom gönderim hızı tek başına kontrol edilemez ve sistem üzerindeki etkisi bağımsız olarak irdelenemez.

Tezin bu aşamasında, şekil ve düzeni kontrol ederek, parçacık büyütmek ve yüzey difüzyon mekanizmalarının yapının biçimlenmesi üzerindeki etkin rolünü belirlemek için yoğun hesaplamalar yapılmıştır. Atom difüzyon mekanizmalarının nano yapının biçimlenmesi üzerindeki rolünü anlamak ve büyüme modlarını kontrol eden reaksiyon oranlarını belirlemek için kübik Ag nano-öbeklerin kontrollü büyütme benzetimleri, gömülü atom yöntemi kullanılarak, toplam enerji hesaplamaları ve MD benzetimleri ile sistematik araştırılmıştır. Büyümenin atomik ölçeklerdeki doğasının anlaşılmasında sırasıyla izlenen adımlar şunlardır:

(1) Deneysel çalışmalar ile uyumlu olarak seçilen öbek sistemleri üzerinde toplam enerji hesaplamaları yapılarak, ekatomun yüzeyler üzerindeki davranışları belirlenmiştir. Yüzeye bağlanma enerjileri ve bir örgü noktasından başka bir örgü

noktasına geçerken karşılaşacağı enerji engel değerleri elde edilerek, ekatomların yol haritaları çıkartılmıştır.

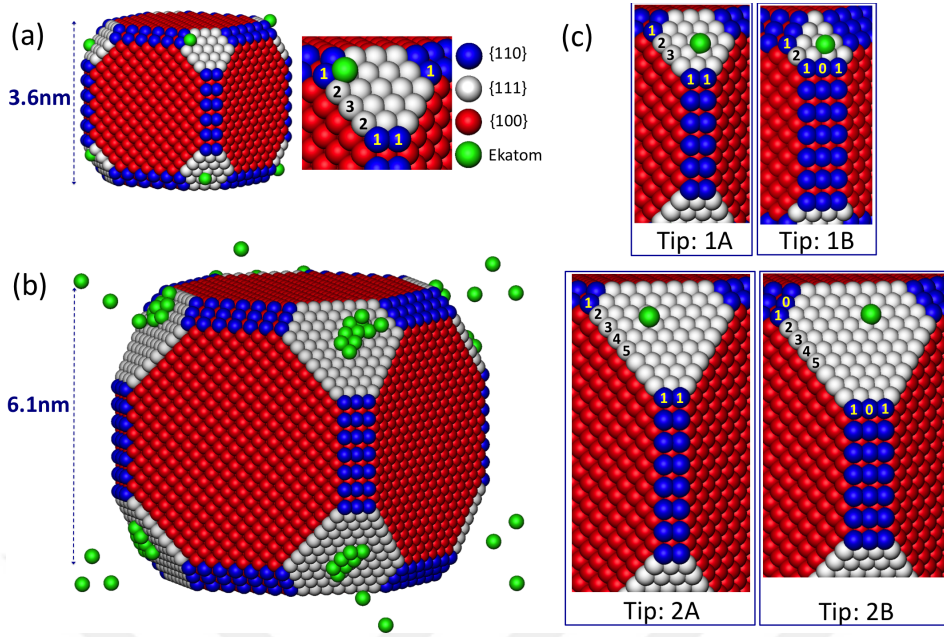
(2) Ekatomun dinamik davranışlarını daha iyi kavrayabilmek için farklı sıcaklıklarda MD benzetimleri gerçekleştirerek, kontrol mekanizmalarından biri olan sıcaklığın sistem üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

(3) 1 ve 2 nolu hesaplamalardan elde edilen bulgular göz önünde bulundurularak reaksiyon oranlarının kontrol edilmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmada, yüzey düzeneklerinin yapısının, sıcaklığın, atom gönderim hızının ve doğrultusunun büyüme modları üzerindeki etkileri anlaşılacak, farklı büyüme yapılarını seçebilecek yollar da belirlenmiştir.

6.2 Kübik Ag Nano-öbekler

Tezde atomik ölçeklerde büyümenin doğasını ortaya koyabilmek için farklı büyüklüklerde ve çeşitli düzlem düzeneklerinde Ag nano-öbekler ile çalışılmıştır. Benzetim hücreleri, 6.2 nolu şekilde gösterildiği gibi {100}, {110} ve {111} yüzeylerini içerecek şekilde oluşturulmuştur. Kenar genişliği yaklaşık 3.6 nm ve 6.1 nm olan kübik sistemler sırasıyla, 1.tip ve 2.tip nano-öbekler olmak üzere iki türe ayrılırken, {110} ve {111} yüzeylerinin kesim derinliğine göre de A ve B olmak üzere iki alt tipe daha sahiptirler. Bu şekilde oluşturulan 1A, 1B, 2A ve 2B tipleri 6.2(c) nolu şekilde gösterilmiştir. Yüzey yönelimine göre, kübik sistemin {110} yüzeyinin {111}'a komşuluğu iki atom zincir kalınlığında ise A ((1,1) şeklinde etiketli atomlar), üç atom zinciri kalınlığında ise B tipine ((1,0,1) ile etiketlenmiş atomlar) ayrılır. Hesaplamalarda, büyümeyi kontrol altına alabilecek sıcaklık (T) ve atom gönderim hızları (ϕ) gibi faktörlerin etkileri incelendiği gibi farklı koşulların varlığı da araştırılmıştır. Özellikle, öbek büyütme deneylerinde {100} yüzeyleri kolaylıkla pasif hale getirilmiştir [71–73]. Bu nedenle, bu bölümde gerçekleştirilen benzetimlerde büyümenin sadece {111} yüzeyinden başladığı kabul edilmiş ve {110} ve {100} yüzeylerine geçişleri kontrol eden parametreler belirlenmiştir (6.2(b) nolu şekile bakınız). Nano-öbek yüzeyleri üzerinde ekatomların hareketleri, toplam enerji hesaplamaları ve moleküler dinamik benzetimleri ile incelenirken, atomlar arasındaki etkileşme yarı deneysel çok cisimli model potansiyel olan gömülü atom yöntemi [21]



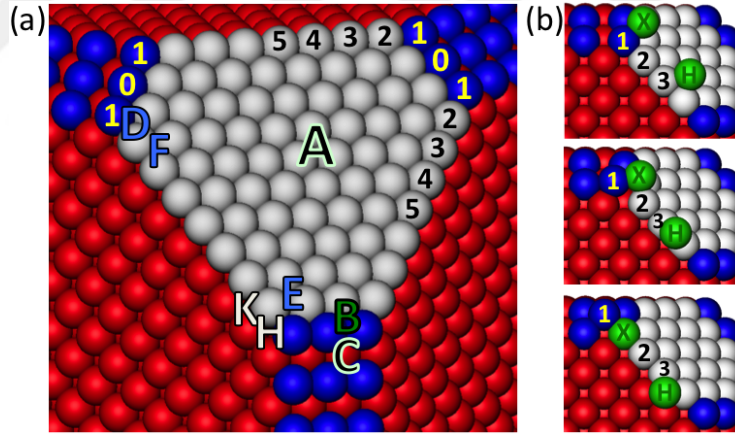
Şekil 6.2 : Ag nano-öbekler, köşelerde 8 adet {111}, kenarlar boyunca 12 adet dar {110} ve 6 adet geniş {100} yan yüzey yönelimlerine sahip kübik benzeri bir yapıdır. {111}, {110} ve {100} yüzey yönelimleri sırasıyla beyaz, mavi ve kırmızı ile renklendirilmiştir. Benzetimlerdeki en önemli koşul, yeşil renk ile gösterilen ekatomların kübün sadece {111} yüzeylerinden başlayarak komşu yüzeylere difüz etmelerinin sağlanmasıdır. Farklı büyüklüklerde ve farklı yüzey düzeneklerine sahip Ag küpler, kenar uzunluklarına göre iki ayrı tipe (1 ve 2) ve {110} yüzeyindeki atom zincirine göre ise 2 gruba (A ve B) ayrılmıştır. (a) 3.6 nm kenar uzunluğuna sahip küp, {110} yüzeyinde 2 sıra atomdan oluşan 1A tipindedir. (b) 6.1 nm kenar uzunluğuna sahip ve {110} yüzeyinde 3 sıra atom zincirinden oluşan nano küp ise 2B tipindedir. (c) Sırasıyla 1A, 1B ve 2A ile 2B tipleri: 1. tip, kenar uzunluğu 3.6 nm olan küpleri kapsarken, 2. tipin kenar uzunluğu yaklaşık 6 nm'dir.

kullanılarak tanımlanmıştır. Hesaplama hücreleri hacim geometrisinde oluşturulduktan sonra, OK'de eşlenik gradyen yöntemi [23] ile en düşük enerji düzenekleri almaları sağlanmıştır. Ardından toplam enerji hesaplamaları ve moleküler dinamik benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey üzerinde olası difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri dürtülü elastik bant yöntemi ile belirlenerek ekatomun en olası hareketleri araştırılmıştır [46]. Enerji engel değerleri ile ortaya çıkan senaryoları kontrol etmek için ise yüksek sıcaklık benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın atomlar üzerindeki etkisini görmek ve sistem üzerindeki kontrol parametrelerini (sıcaklık, difüzyon hızları) oluşturmak amacıyla ekatomlar moleküler dinamik benzetimleri ile incelenerek, gerekli çoğunlukta istatistiksel veriler ile analiz edilmiştir. Bu bilgilerden

yola çıkılarak büyümeyi kontrol edebilmeyi sağlayacak parametreler belirlenmiş ve kontrollü büyüme benzetimleri ile nano-öbekler kübik geometrilere büyütülmüştür.

6.3 Toplam Enerji Hesaplamaları ve Enerji Engel Değerleri

Parçaçık büyütmenin doğasını şekillendiren davranışların nedenleri temel difüzyon mekanizmalarının altında yatar: Ekatomun hareketleri önceden tahmin edilirse, büyüme modlarına giden yollar da belirlenebilir. Hesaplamalarda öncelikle nano-öbeğin yüzeyleri üzerinde bulunan atomların hangi temel mekanizmalar ile komşu yüzeylere difüz edecekleri araştırılmıştır. Temel difüzyon senaryolarından önce, 6.3(a) nolu şekildeki nano-öbeğin $\{111\}$ yüzeyine bir ekatomun bağlanma enerjisinin gösterdiği değişim incelenmiştir. $\{111\}$ yüzeylerinin merkezinde (A ile gösterilen ymk atom konumunda) bulunan bir ekatomun bağlanma enerjisi referans alınarak, diğer olası atom konumlarının bu duruma göre yüzeye bağlanma farklarını veren değerler hesaplanmıştır.



Şekil 6.3 : Ekatomun $\{111\}$ köşe yüzeyleri üzerinde bulunabileceği örgü noktaları ve bu yüzeyden diğer komşu yüzeylere olası difüzyon mekanizmaları: (a) Harf ile etiketlenmiş her bir konum, öbek yüzeyi üzerinde ekatomun bulunabileceği durumlara birer örnektir. A, B, D, E ve F $\{111\}$ yüzeyi üzerinde iken, C örgü noktası $\{110\}$ üzerinde, H ve K konumları $\{100\}$ yüzeyinin kenarlarında yer alır. 2B tipi üzerinde $\{111\}$ yüzeyinin $\{100\}$ komşu kenarları 1'den 5'e kadar değişen sayılar ile etiketlenmiştir. (b) 1A tipindeki nano-öbeğin $\{111\}$ yüzeyine yerleştirilen yeşil renkli bir ekatom, komşu 1, 2 ve 3 ile numaralandırılmış kenar atomları ile değiş-tokuş (X) ya da doğrudan hoplama (H) yaparak $\{110\}$ ya da $\{100\}$ yüzeyine difüz edebilir. Yukarıdan aşağıya doğru, ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{110\}$ yüzeyine değiş-tokuşu resmedilmiştir. Ayrıca H ile ekatomunun $\{100\}$ yüzeyine doğrudan geçişi gösterilir.

Çizelge 6.1 : Nano-öbeğin {111} yüzeyi üzerinde tanımlanan örgü noktaları ve A referans noktasına göre yüzeye bağlanma enerjileri, E_B (eV). 1A, 2A ve 1B, 2B ikili sistemleri için aynı bağlanma enerjileri elde edildiğinden dolayı sadece 1A ve 2B tiplerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Parantez içinde belirtilen konumlar için 6.3 nolu şekile bakınız.

Örgü noktası	E_B (Tip:1A)	E_B (Tip:2B)
{111} yüzeyinin merkezi <i>ymk</i> , (A)	0.000	0.000
{111} yüzeyinde {110} ve {100}'a komşu <i>asp</i> , (D)	-0.012	-0.017
{111} yüzeyinde {110} ve {100}'a komşu <i>ymk</i> , (E)	-0.017	-0.018
{111} yüzeyinde {100} kenarında <i>asp</i> , (F)	-0.004	-0.007
{111} yüzeyinde {110}'a komşu <i>ymk</i> , (B)	-0.024	-0.014
{110} yüzeyinde köşe, (C)	-0.541	-0.524
{100} yüzeyinde {110} ve {100}'a komşu köşe, (H)	-0.269	-0.268
{100} yüzeyinde {110} kenarı, (K)	-0.260	-0.258

Çizelge 6.2 : Nano-öbek yüzeyleri arasında gerçekleşen difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerleri (E_A (eV)). X ve H, sırasıyla değiş-tokuş ve hoplama süreçlerini, parantez içindeki atom numaraları ise ekatomun değiş-tokuş yaptığı kenar atomlarını gösterir. Alt indis ile difüzyonun yönü ifade edilmiştir.

Mekanizma	E_A (Tip:1A)	E_A (Tip:2B)
$X_{(111) \rightarrow (110)}$ (0.atom)	-	0.15
$X_{(111) \rightarrow (110)}$ (1.atom)	0.21	0.23
$H_{(111) \rightarrow (110)}$	0.34	0.32
$X_{(111) \rightarrow (100)}$ (1.atom)	0.39	0.40
$X_{(111) \rightarrow (100)}$ (2.atom)	0.41	0.43
$X_{(111) \rightarrow (100)}$ (3.atom)	0.43	0.44
$X_{(111) \rightarrow (100)}$ (4.atom)	-	0.44
$X_{(111) \rightarrow (100)}$ (5.atom)	-	0.44
$H_{(111) \rightarrow (100)}$	0.34	0.34

6.1 nolu çizelgede her iki tür öbek sistemi için de A konumuna göre en kararlı durumun, C ile gösterilen {110} yüzeyi üzerinde yer alan örgü noktası olduğu görülür. Bu durumda, bağlanma enerjileri arasındaki fark -0.541 eV'dir. Ekatomun bulunabileceği ikinci en olası durum ise H ile gösterilen {100} yüzeyleri üzerinde yer alan bir örgü konumudur. (bu kez, enerji farkı -0.269 eV'dir). Hem {110} hem de {100} yüzeyleri, {111} yüzeyine göre ekatomun daha fazla bulunmak isteyeceği kararlı durumlara sahiptir. Ancak, hareketine A noktasında başlayan

bir ekatomun komşu yüzeylere yolculuğu sırasında {111} yüzeylerinde bulunan bazı atom konumlarına uğraması gerekecektir. Bu durumda, {111} yüzeyindeki en kararlı konumunun B ile gösterilen, {110} ve {100} yüzeylerine komşu olan örgü noktası olduğu görülür (A konumuna göre yaklaşık 0.024 eV daha kararlı). Bu, {111} yüzeyindeki diğer konumlara göre ekatomun B noktasında daha fazla vakit geçirmek isteyeceği anlamını taşır. Bu sonuçların ne kadar anlamlı olduğunu görebilmek için 6.2 nolu çizelgede verilen difüzyon mekanizmalarının enerji engel değerleri incelenmiştir. Her iki öbek türü için de en olası mekanizmanın {111} yüzeyinden {110} yüzeyine gerçekleşen değiş-tokuş mekanizması olduğu görülür. {100} yüzeyine geçişlerde engel değeri en düşük olan mekanizma ise hoplamadır. Ancak bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için ekatomun D ve F ile gösterilen {111} yüzeylerinin *asp* konumlarında bulunması gerekir ki bu durumlar E ile gösterilen *ymk* konumuna göre daha az tercih edilir noktalar. Ekatom B noktasına ulaştığında diğer iki yüzeye de ({110} ya da {100}) difüz edebilecek kadar oyalanabilir. Öbek türleri arasındaki en önemli fark ise, {110} yüzeyine geçişlerde değiş-tokuş mekanizmasında gözlenir. 1A tipindeki öbekte bu mekanizma 1 numaralı atomla yapılan değiş-tokuştur ve engel değeri 0.21 eV'dir. Ancak 2B tipindeki öbekte, 0 numaralı atomla {110} yüzeyine değiş-tokuşun karşılığı 0.15 eV'dir. B tipinin {110} yüzey geometrisine sahip nano-öbeklerde {110} yüzeyine geçişin olasılığı A tipine göre çok daha fazladır.

6.4 Ekatomların Dinamik Davranışları

6.4.1 Etkin difüzyon mekanizmaları ve hızları

Tezin bu bölümünde enerji engel değerleri ile ortaya çıkan senaryoları kontrol edebilmek amacıyla yüksek sıcaklık benzetimleri gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın atom mekanizmaları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hesaplamalarda sistem üzerindeki sıcaklık, difüzyon hızları gibi kontrol parametrelerini oluşturabilmek için {111} yüzeyine yerleştirilen 300 bağımsız tek ekatom üzerinden analiz yapılarak, farklı sıcaklıklarda etkin atom difüzyon mekanizmalarının olasılıkları ve difüzyon hızları belirlenmiştir. 300K ile 500K arasındaki sıcaklıkların her birinde 300 ayrı ekatomun komşu yüzeylere geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen oranlar, 1A tipindeki öbek sistemi için 6.3 nolu çizelge ile verilmiştir.

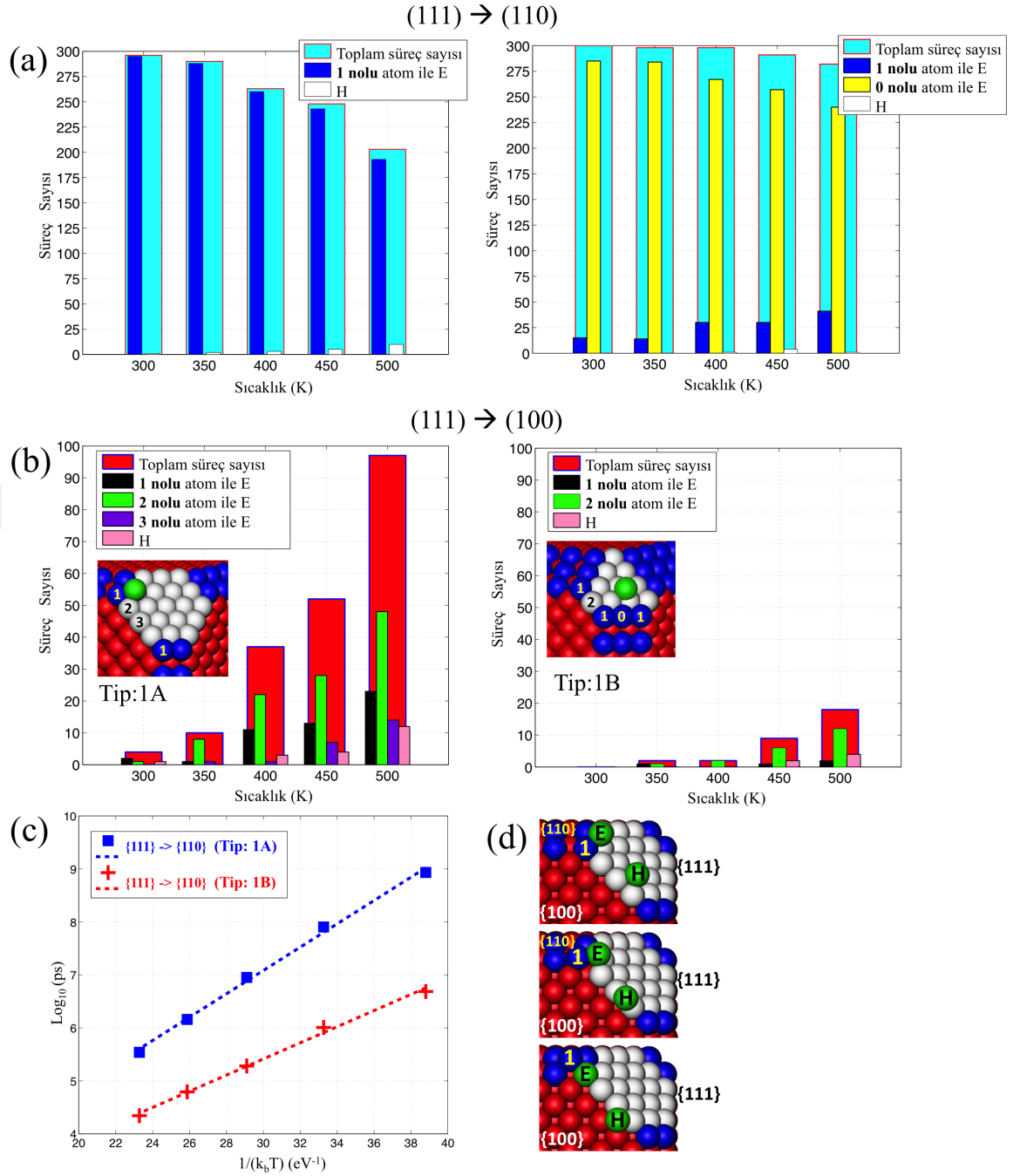
Çizelge 6.3 : 1A tipine sahip kübik Ag öbeğin {111} yüzeyindeki bir ekatomun, MD benzetimleri ile belirlenmiş toplam difüzyon sayıları (parantez içinde) ve ortalama geçiş süreleri. Difüz eden bu atom sayılarına karşılık gelen ortalama geçiş süreleri, {111} yüzeyinden {110} ve {100}'a geçişler için verilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde ölçümler toplam 300 atom üzerinden yapılmış ve her bir yüzeye geçiş süreleri, sürece katılan atom sayıları üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır.

	300K	350K	400K	450K	500K
(110)	(296) 7.57ns	(290) 2.7ns	(263) 1.04ns	(248) 472.5ps	(203) 254.1ps
(100)	(4) 10.1ns	(10) 3.3ns	(37) 1.22ns	(52) 589.4ps	(97) 252.7ps

Bu nano-öbeğin yüzeyindeki tek ekatomun düşük sıcaklıklarda (300K-350K), {111} yüzeyini terk etmesinin çok uzun zaman aldığı görülür. Sıcaklık arttıkça {100} yüzeylerine olan geçişlerin hem toplam sayısı hem de hızları artar: 400K'de 300 atomdan 37'si ortalama 1.2 ns'de {100} yüzeyine geçiş yaparken, 300K'de sadece 4 atom ortalama 10 ns'de {100}'a geçer. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda {110} yüzeylerine geçişler oldukça baskındır: 300K'de 296 atom, 500K'de 203 atom {110} yüzeyine difüz eder ve sıcaklıkla birlikte geçiş hızları artar.

6.4(a)-(b) nolu şekiller 1A ve 1B tipindeki öbekler için hangi sıcaklıklarda hangi tür mekanizmaların gerçekleştiğini gösterir. 6.4(a) nolu histogram, {111} yüzeyinden {100} yüzeyine gerçekleşen mekanizmaların toplam sayısını ve türünü ifade ederken, 6.4(b) nolu histogram, {111} yüzeyinden {110} yüzeyine olan difüzyon süreçlerine karşılık gelen değerleri gösterir.

6.4(a) nolu şekilde 1A tipinde, {100} yüzeylerine geçişler için eşik sıcaklığının 400K civarında olduğu ve difüzyon olaylarının bu sıcaklıkla birlikte hızla arttığı görülür. 1A tipinde {100} yüzeylerine geçişin etkin difüzyon mekanizması ise 2 nolu atomla gerçekleştirilen değiş-tokuştur (6.4(a) nolu şekilde yeşil renkli çubuk). Bunun nedeni, ekatomun {111} yüzeyinde iken {110} ve {100}'a komşu olan köşede durmak istediği bir anda nereye gideceğine karar vermesine bağlıdır. Bu köşe, bağlanma enerjilerinin tartışıldığı 6.1 nolu çizelgede B durumuna karşılık gelir. Ekatomun B durumunda iken tercih edeceği mekanizma ise {110} yüzeyine doğru 1 nolu atom ile yapacağı değiş-tokuştur ve bu sürecin engel değeri 0.21eV'dir. Köşede aynı atom ile {100} yüzeyine değiş-tokuş için enerji engel değeri daha yüksektir: 1 nolu atom ile {100}



Şekil 6.4 : Tekrarlanan 300 süreç üzerinden 1.tipe sahip iki öbeğin (A:sol, B:sağ) $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir ekatomun komşu yüzeylere difüzyonunun genel özellikleri: Solda 1A ve sağda 1B tipindeki nano-öbekler için (a) ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{110\}$ yüzeyine difüzyon mekanizmaları ve sayıları, (b) ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{100\}$ yüzeyine difüzyon mekanizmaları ve sayıları, (c) $\{111\}$ 'den $\{110\}$ yüzeylerine difüzyonlar için ölçülen geçiş sürelerinin Arrhenius eğrileri. (d) Değiş-tokuş (X) ve hoplama (H) mekanizmalarının görsel tanımlamaları.

yüzeyine değiş-tokuş 0.39 eV değerindedir. Dolayısıyla 1A tipindeki nano-öbekte, {100} yüzeyine geçişleri belirleyen mekanizma, ekatomun 1 nolu kenar atom ile yaptığı değiş-tokuş değil, 2 nolu atomla yapacağı değiş-tokuş olur. Öte yandan, 1B tipinde 500K gibi yüksek sıcaklıklarda bile ekatomun {111} yüzeyinden {100} yüzeylerine geçişlerinin toplam sayısında dikkate değer bir azalma gözlenir.

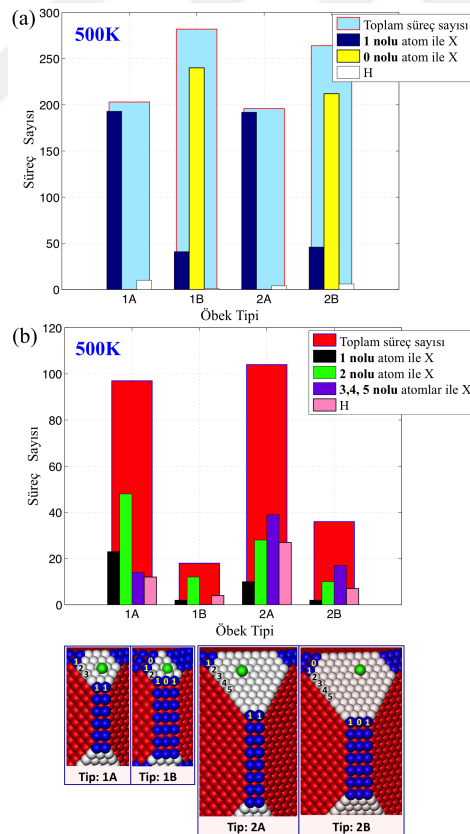
6.4(b) nolu şekil, {111}'den {110}'a geçişlerde baskın mekanizma türünün her iki öbek tipi için de değiş-tokuş olduğunu gösterir. {110} yüzeyine hoplama (histogramda beyaz renkli çubuk), yüksek sıcaklıklarda sadece çok düşük bir olasılıkla mümkün olabilir. Öte yandan, 1B tipi öbek için verilen sonuçlar, {111}'den {110}'a geçişlerde baskın mekanizma türünün ve etkinliğinin değiştiğini gösterir. Ekatomun 0 numaralı atom ile {110}'a değiş-tokuşu (sarı renkli çubuk), bu tip öbek için gerçekleşen tek mekanizma olma özelliğini taşır. Bu mekanizmanın tercih edilmesinin nedeni, sahip olduğu enerji engel değerinin düşüklüğüdür. 1B tipi nano-öbekte, ekatomun {110}'a difüzyonunda, 1 nolu atom ile yaptığı değiş-tokuş engeli 0.23eV iken, 0 numaralı atom ile yaptığı değiş-tokuş 0.15eV'dir. Bu sonuç, ekatomun {100}'a geçişlerine de yansiyarak, bu yüzeylere geçiş olasılıklarını çok etkili bir biçimde düşürür. Örneğin, 500K'de {111}'den {100}'a geçiş, 1A tipi öbekte 97 kez gerçekleşebilmiş iken, 1B tipi öbekte 300 atom içinden sadece 18 tanesi bunu başarabilmiştir (6.4 nolu çizelgeye bakınız). MD benzetimleri, ekatomların çoğunlukla {111} yüzeylerinden {110} yüzeylerine difüz ettiğini gösterdiği için bu yüzeye geçişlerin ortalama süreleri farklı sıcaklıklar için hesaplanmıştır.

Çizelge 6.4 : 500K'de tüm nano-öbek tipleri için ekatomun difüzyon hızları. Kübik Ag öbeğin {111} yüzeyi üzerinde bulunan bir ekatomun MD benzetimleri ile belirlenmiş difüzyon sayıları, her sıcaklık için parantez içinde ifade edilmiştir. Difüz eden bu atom sayılarına karşılık gelen ortalama geçiş süreleri, {111} yüzeyinden {110} ve {100}'a geçişler için verilmiştir. Tüm sıcaklık değerlerinde ölçümler toplam 300 atom üzerinden yapılmış ve geçiş süreleri, belirlenen atom sayıları üzerinden ortalama alınarak hesaplanmıştır.

500K	Tip:1A	Tip:1B	Tip:2A	Tip:2B
(110)	(203) 254.1ps	(282) 76.4ps	(196) 646.6ps	(264) 406.25ps
(100)	(97) 252.7ps	(18) 106.9ps	(104) 636.8ps	(36) 512.90ps

Benzetimlerde, {111} ve {100} yüzeyleri arasında yeterli yoğunlukta difüzyon olayı gerçekleşmemiş ve anlamlı olabilecek ortalama geçiş süreleri de elde edilememiştir (6.3 ve 6.4 nolu çizelgelere bakınız).

6.4(c) nolu şekilde 1A ve 1B kübik tipleri için sadece {111} ve {110} yüzeyleri arasında gerçekleşen difüzyon olaylarının Arrhenius eğrileri ($D = D_0 \exp(E_A/k_B T)$) verilmiştir. Arrhenius eğrisi difüzyon olaylarının sıcaklığa bağlı (300K-500K arasında) hızlarını gösterir. 300K ve 500K arasında bu eğri üzerindeki logaritmik fark 1A ve 1B tipi öbekler için sırasıyla 3.5 ve 2.5'dir. Sıcaklık ile ölçülen E_A değerleri ise {110}'a geçiş için 1A tipinde 0.24 eV, 1B tipi öbekte 0.17 eV bulunmuştur. Bu değerlerin, dürtülü elastik bant ile T=0K'de elde edilen difüzyon engelleri ile uyumlu olduğu görülür: {111}'den {110}'a değiş-tokuş için sırasıyla 0.21 eV ve 0.15 eV'dir. Bu durumda, deneylerde 300K'de gözlenen büyüme modları, MD hesaplamalarında 500K'de gerçekleşen difüzyon olayları kullanılarak elde edilebilir.



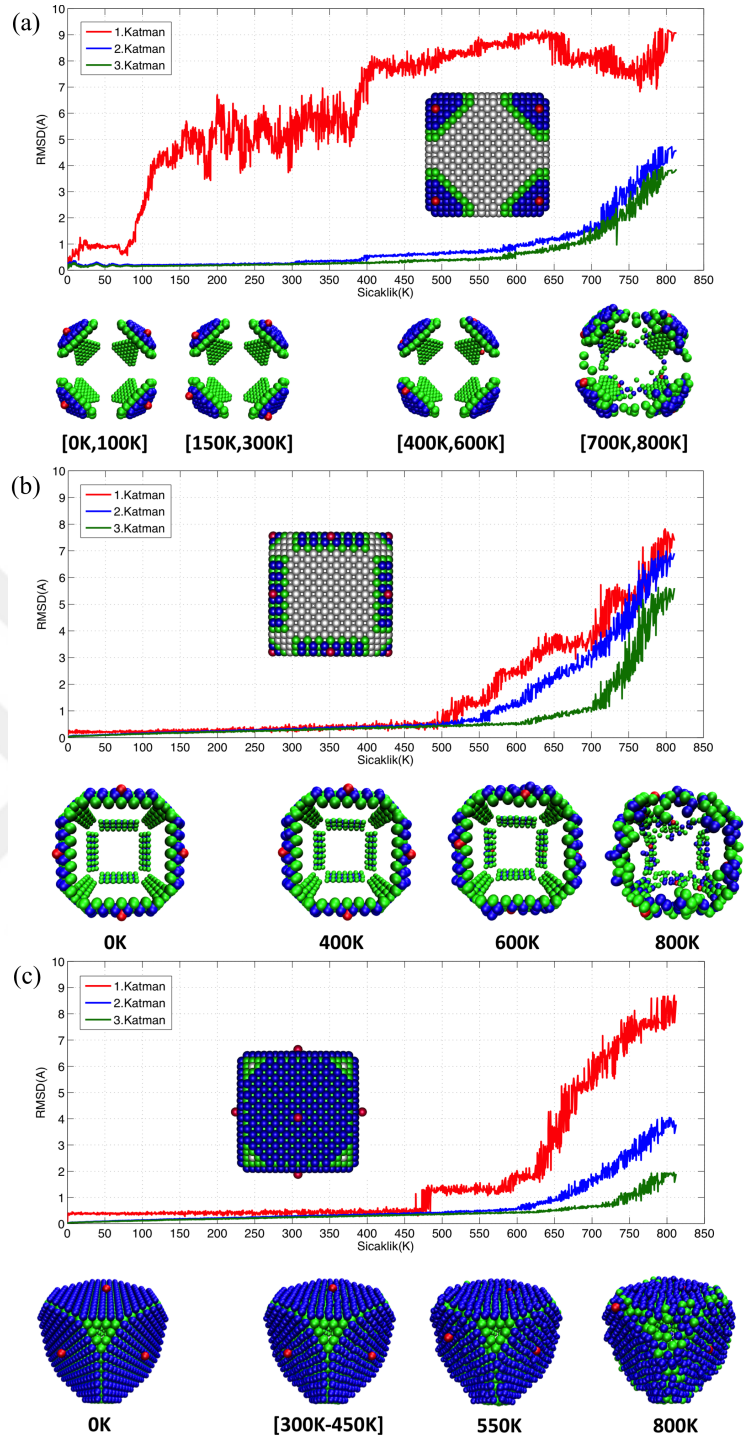
Şekil 6.5 : 500K'de tüm öbek tipleri için etkin difüzyon mekanizmaları ve sayıları. (a){111} yüzeyinden {110} yüzeyine ve (b){111} yüzeyinden {100} yüzeyine ekatom difüzyonlarının öbek tipine göre dağılımı gösterilmiştir.

6.4 nolu çizelge ve 6.5 nolu şekillerde tüm nano-öbek tipleri için 500K’de elde edilen sonuçlar sunulmuştur. 2. tür tipe sahip nano-öbeklerin 1. türe göre en önemli farkı, {100} komşuluğundaki kenar atom sayılarının artmasıdır. Bu biçimsel farklılık, {100} geçişleri için elde edilen atom sayılarında artış olarak sonuçlara yansımıştır: 1A tipinde {100} geçen sayısı 97 iken, 2A tipinde 104’e, 1B tipinde 18 iken, 2B tipinde 36’ya çıkmıştır (6.4 nolu çizelgeye bakınız). Bununla birlikte, 2.tür nano-öbeklerde {111} yüzeyinin alanı genişlediğinden, ekatom {111} yüzeyinde daha fazla vakit harcar ve komşu yüzeylere geçiş süreleri uzar. Örneğin, ekatomun {110} geçişleri için ortalama süre 1A için 254ps iken, 2A için 646ps kadar çıkmıştır. Ancak, 1A ve 1B tipleri arasında ekatomda gözlenen genel davranış, 2A ve 2B tiplerine göre değişim göstermemiştir.

6.4.2 Reaksiyon oranlarının ayarlanması

Ekatomların difüzyon hızlarını ve kübik Ag nano-öbeklerin yüzey değişimlerinin sıcaklıkla olan ilişkilerini daha iyi anlayabilmek için atomların başlangıç konumlarından sapmaları incelenmiştir. 6.6(a) nolu şekilde 1A tipindeki nano-küpün {111} yüzeylerinde bulunan ekatomların sıcaklıkla birlikte konumlarından sapmalarının ortalama karekökleri çizilmiştir. Bu sistem ısıtmaya başladığı anlarda, yaklaşık olarak 0K-100K’de radyal yönde bir rahatlama meydana gelir ancak salınımlar 100K’de son bulur ve sistem ısı dengeye ulaşır. Ekatomlar {111} yüzeylerinde çok hareketlidir ve 100K’den sonra bulundukları konumlardan saparak (yüzey merkezi, A konumu), köşelere (B konumu) ulaşırlar, yaklaşık 150K’ye kadar bu bölge civarında salınmaya da devam ederler. 400K’de ise ekatomların büyük bir kısmı, köşe atomu ile değiş-tokuş yaparak, {110} yüzeyine difüzyon gerçekleştirir. Dolayısıyla mavi eğri ile gösterilen 2 nolu katmanda küçük bir sapma oluşur. Ekatom bulunduğu katmandan uzaklaşmadığı için kırmızı eğride 400K-500K arasında sabit bir davranış göze çarpar. Ancak 600K civarında erime başlar ve 700K-800K’de ise {111} yüzeyleri dağılır.

6.6(b-c) nolu şekillerde, sırasıyla {110} ve {100} yüzeylerinde bulunan atomların sıcaklıkla başlangıç konumlarından olan sapmalarının karekökleri de verilmiştir. 6.6(b) nolu şekile bakıldığında {110} yüzeylerinde bulunan ekatomların, 500K’den sonra enerji kazanıp, yüzey ile değiş-tokuş yapabildiği görülür.

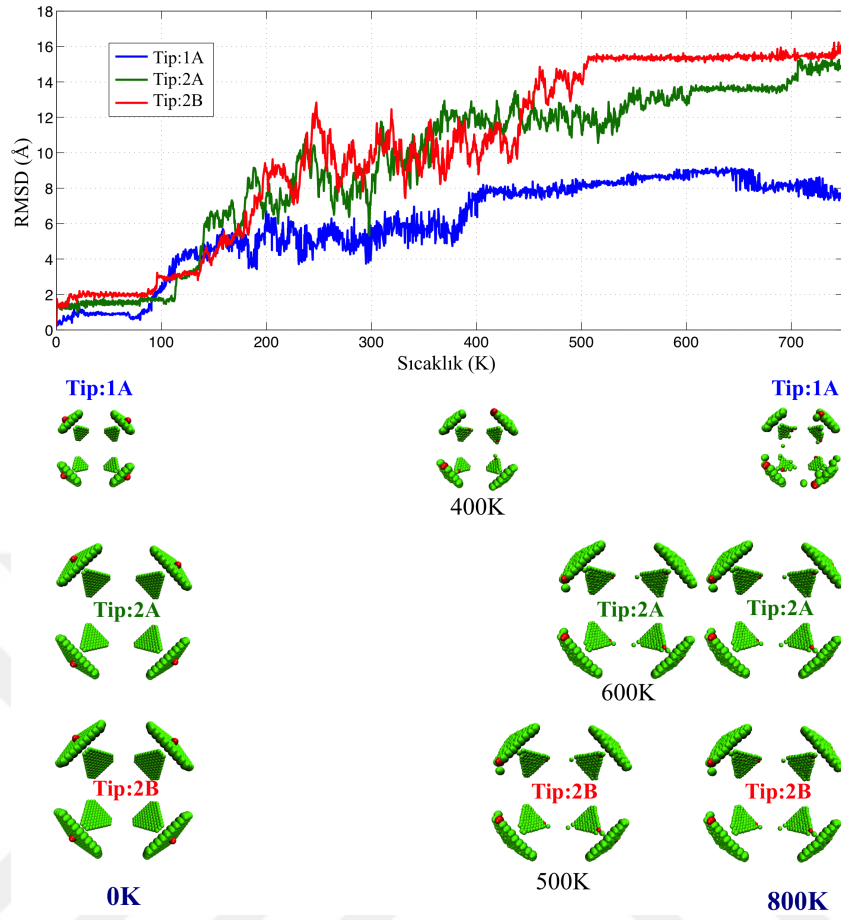


Şekil 6.6 : Atomların konumlarından ortalama sapması (Root-Mean-Square Displacement-RMSD): 1. katman, 2. katman ve 3. katman ile sırasıyla ekatomun (kırmızı), seçilen yüzey yöneliminin ilk katman (mavi) ve ikinci katman (yeşil) atomlarının, başlangıç konumlarına göre olan sapmalarının ortalama karekökleridir. (a) {111}, (b) {110} ve (c) {100} yüzeyleri için çizilmiştir. Sistemin sıcaklığı, 0.1K/ps artırılarak 800K kadar ısıtılmıştır.

Ag kübik sisteminin {110} yüzeyinde değiş-tokuş için enerji engel değeri ise yaklaşık 0.442 eV değeriindedir (hoplama bariyeri 0.836 eV'dir). 550K'den sonra ekatomların bir çoğunun mavi renkli yüzey atomu ile değiş-tokuş yaptığı görülür. 650K'den sonra ise ikinci yüzey katmanına ait yeşil atomlarda konumlarından saparak, kristal yapının çok fazla bozulmasına neden olur. 700K'den sonra ise yüzey hızla erir. Sıcaklıkla birlikte kristal yapının bozulmasının en fazla hissedildiğı yüzeyler {110} yüzeyleridir. Erime 700K'de başlar, ancak 800K'ye gelindiğinde {110} yüzeyleri çoktan dağılır. 6.6(c) nolu şekile bakıldığında {100} yüzeyinde bulunan ekatomların konumlarını yaklaşık 475K'ye kadar terk etmedikleri görülür. Bununla birlikte, mavi ve yeşil katmanlarda 450K'ye kadar lineer şekilde devam eden çok küçük bir sapma göze çarpar. Bu sapma, bu yüzeyde kristal yapının bozulmaya başladığının (dislokasyonun) işaretidir. En alt katmana ait olan yeşil atomlar, yaklaşık 650K'ye kadar konumlarından sapma göstermezler. Kırmızı renkli ekatomların bir kısmı 475K'den sonra yüzey üzerinde değiş-tokuş yaparlar ve bunun sonucunda mavi katman atomlarının RMSD'sinde çok küçük bir sapma meydana gelir. 600K-700K arasında kırmızı renkli ekatom {110} yüzeyine yaklaşarak, başlangıç konumundan büyük bir sapma gösterir.

6.7 nolu şekilde ise nano-öbek tiplerine (1A, 2A ve 2B) göre ekatomun konumundan saptması incelenmiştir. 1A nolu tipte gözlenen difüzyon olayları 400K'de başlar, ancak 2A ve 2B nolu tiplerde yüzeyler arasındaki difüzyonların oluşması için 500K'ye kadar beklemek gerekir. Özellikle 2A nolu tipte, 600K'de ortalama olarak ekatomlar {111} yüzeyinden komşu yüzeylere difüz etmiştir. 600K'den sonra yeşil renkli eğride salınım yaşanmamasının sebebi de ekatomun değiş-tokuş ederek, sabit bir noktaya yerleşmesinden kaynaklanır. 2B tipinde ise 500K'ye kadar salınımlar devam eder ve ekatomların değiş-tokuş yapmaya başladıkları bu sıcaklıktan sonra salınımlar kesilir. Bununla birlikte, 1A nolu küçük nano-öbek tipinde erime 700K'den sonra başlarken 2A ve 2B tipleri için bu sıcaklıklarda henüz erime gözlenmez.

Tezde nano-öbekleri kontrollü şekilde büyötmeye başlamadan önce yukarıda tartışılan sistemlerin davranışları göz önüne alınarak, benzetimlerin hangi tür öbeklerde yapılması gerektiğine karar verilmiştir. RMSD eğrilerinden çıkan sonuçların incelenmesinden sonra kısa süreli benzetimlerin gerçekleştirileceğı sistem olarak 1A tipindeki nano-öbekler seçilmiştir. 2A ve 2B tipleri için ekatomların komşu



Şekil 6.7 : Nano-öbek tiplerine göre ekatomun konumundan ortalama sapması (RMSD). 1A, 2A ve 2B tiplerinin {111} yüzeylerine yerleştirilen 8 ekatomun başlangıç konumlarından sapmalarının ortalamaları sıcaklığa göre çizilmiştir.

yüzeylerine difüzyonları için yeteri kadar beklemek ve daha yüksek sıcaklıklara çıkmak ve ayrıca yüzeyi kaplamak için çok daha fazla atom atmak gerekecektir. Reaksiyon oranları, 1A nolu tipe ait özellikler göz önüne alınarak belirlenmiş ve büyütme benzetimleri bu tür öbekler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Pd nano-öbek büyütme deneyleri yaklaşık 200K-300K (0°C , 22°C, 50°C ve 75°C) sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir [11]. Bu sıcaklık limitlerinde sisteme atom gönderim hızı ise saat mertebesinde (1.5 mL/h, 0.75 mL/h, 0.5 mL/h ve 0.25 mL/h). 22°C’de sisteme bu hızlar ile gönderilen Pd içerikli tuz (Na_2PdCl_4), çözelti içerisinde kimyasal tepkimeye girerek, yaklaşık 5 dakika sonra Pd atomlarına ayrışır ve 6nm-15nm büyüklüğünde Pd nano-küplerin (yaklaşık 2.3×10^{12} parçacık) yüzeylerine ulaşmaya başlar. 200K’de bu ölçeklerde bir sistemin MD benzetimleri

ile modellenenilmesi hesaplama kapasitesi açısında imkansızdır. Hesaplamalarımız yaklaşık 3.68 nm mertebesinde Ag nano-küpler için 300K-500K arasında, tek bir parçacığın difüzyon hızı yaklaşık olarak 10ns-250ps olduğunu göstermiştir (6.3 nolu çizelgeye bakınız). Bu nedenle, sisteme parçacık gönderim hızları da bu mertebeler civarında tutulmuştur.

6.4.3 Kübik Ag nano-öbeklerin büyüme tipleri

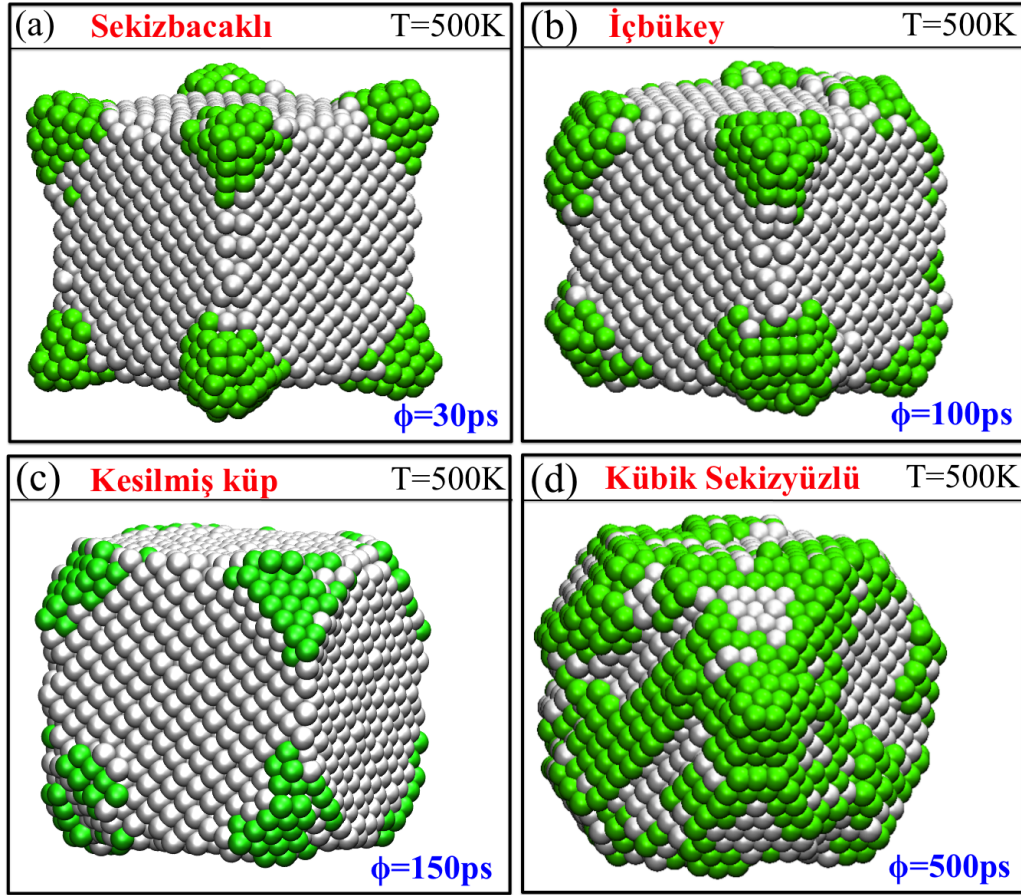
Önceki bölümlerde tek bir atomun kübik Ag nano-öbeği üzerindeki davranışının toplam enerji ve MD benzetim analizleri incelenerek, büyüme kontrol edebilmeyi sağlayacak parametrelerin neler olduğunu belirlenmiştir. 500K, yüzey difüzyon süreçlerinin (hem {111}'den {110}'a hem de {100}'a geçişlerin) yoğun olduğu bir sıcaklık olmasının yanında yüzeyin henüz erimeye başlamadığı bir sıcaklık noktasıdır (RMSD grafiklerinden görüldüğü gibi yaklaşık 650K'de erime başlar). Tezin bu aşamasında 500K'de atom gönderim hızları (ϕ), tek bir ekatomun yüzeylere geçiş hızlarına göre ayarlanarak, deneyde gözlenen büyüme modlarının doğası araştırılmıştır (6.8 nolu şekile bakınız).

6.8 nolu şekilde görüldüğü gibi Ag nano-öbekler için elde edilen kübik yapılar şunlardır:

(1) Sekizbacaklı Ag nano-küp: Atom gönderim hızı (30 ps'de bir atom), yüzey difüzyon hızından (yaklaşık 250 ps) 8 kat daha hızlı olduğu bir büyüme modudur. Bu durumda, gönderilen atomlar komşu kenarlara difüz edebilecek zaman bulamaz ve arkasından gönderilen atomlarla gruplaşmaya başlar. Yüzeyde meydana gelen bu gruplaşmaya bağlı olarak, {111} yüzeylerinde 3-boyutlu bir büyüme gerçekleşir. (Sisteme 30 ps'de bir, toplam 500 atom gönderilmiştir).

(2) İçbükey Ag nano-küp: Atom gönderim hızı azaltıldığında (100 ps'de bir atoma düşürüldüğünde) elde edilen büyüme modudur. Atomların bir kısmı komşu yüzeylere difüz etme şansı yakalar. Bu nedenle kenar ve köşelerde küçük birikmeler meydana gelir (Sisteme 100 ps'de bir, toplam 500 atom gönderilmiştir).

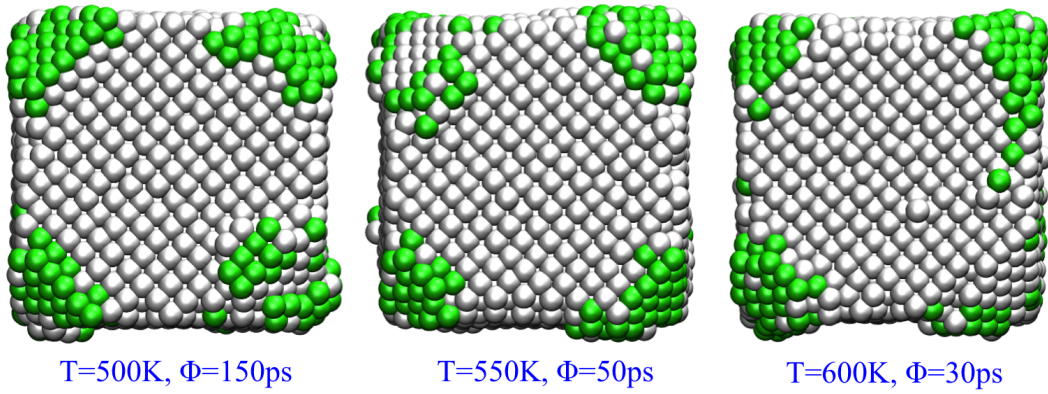
(3) Köşeleri kesilmiş Ag nano-küp: Atom gönderim hızı 150 ps olduğunda elde edilen büyüme modudur. Bu kritik atom gönderim hızında önce {110} yüzeyleri kusursuzca doldurulur, sonra sadece {111} yüzeylerinde 2-boyutlu bir büyüme meydana gelir. Her ne kadar iç bükey ve köşeleri kesilmiş Ag nano-küpler için



Şekil 6.8 : 1A tipindeki kübik nano-öbek için 500K’de farklı atom gönderim hızlarında ($\phi = 30$ ps, 100 ps, 150 ps ve 500 ps) gözlenen 4 ayrı büyüme modu: (1) Sekizbacaklı, (2) içbükey, (3) kesilmiş küp ve (4) sekizyüzlü.

atom gönderim hızı ortalama yüzey difüzyon hızından küçük olsa da ekatomlar $\{111\}$ yüzeylerinde gruplaşmaya başlayamadan komşu yüzeylere geçebilirler (Sisteme 150 ps’de bir, toplam 200 atom gönderilmiştir).

(4) Sekizyüzlü Ag nano-küp: Atom gönderim hızı çok düşürüldüğünde (yani 500 ps’da bir atom gönderildiğinde) elde edilen bir büyüme modudur. Bu modda büyümeyi kontrol eden en büyük etken yüzeyler arasındaki difüzyon mekanizmalarıdır. Gönderim hızı, yüzey difüzyon hızından çok daha yavaş olduğundan (yaklaşık 2 kat yavaş) büyümeyi kontrol eden etken, yüzeyler arasındaki difüzyon mekanizmaları olur. $\langle 111 \rangle$ doğrultularında gönderilen ekatomların büyük bölümü, yeni bir atom sisteme gönderilmeden $\{111\}$ yüzeylerinden $\{110\}$ ’a ve $\{100\}$ ’a difüz etme fırsatına sahip olur (sisteme 500 ps’de bir, toplam 700 atom gönderilmiştir).



Şekil 6.9 : Sıcaklık ve atom gönderim hızının değişimi ile elde edilen kesilmiş Ag nano-küp geometrileri.

Bu kendine has büyüme modları üzerinde sıcaklığın etkisini görebilmek amacıyla kesilmiş Ag nano-küp ($T=500K$, $\phi=150$ ps) için 550K ve 600K sıcaklıklarındaki atom gönderim hızı belirlenmiştir. Ancak, 500K limitinden sonra sistem daha yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında, öbeğin yüzeylerindeki atomların kristal yapıyı bozmak istemeleri büyüme modlarına yansiyarak istenilen yapının elde edilmesini zorladığı görülmüştür. Çok hassas bir aralık için atom gönderim hızları belirlenmiş olsa da elde edilen kesilmiş Ag nano-öbek yapısında sistematik bozukluklar meydana gelmeye başlar (6.9 nolu şekil). Sıcaklık arttıkça atomların hızları arttığından, komşu yüzeylere geçiş sürelerinin de azalması beklenir. Bu durumda kesilmiş Ag nano-küp elde edebilmek için sıcaklık arttıkça hızlı atom gönderimi gerekir.

6.5 Sonuç

Bu bölümde atom difüzyon mekanizmalarının nano yapının biçimlenmesi üzerindeki rolü araştırılarak, büyüme modlarını kontrol eden reaksiyon oranları belirlenmiş ve yapılan hesaplamalar ile nano-öbeklerde büyümenin atomik ölçeklerdeki doğası çok net biçimde ortaya koyulmuştur. Benzetimlerde kontrollü büyütme sağlayan adımlar şunlar olmuştur:

(1) Ekatomun yüzeylere bağlanma enerjileri ve bir örgü noktasından başka bir örgü noktasına geçerken karşılaşacağı enerji engel değerlerinin, nano-öbeklerin sahip olduğu kristal yapıdaki küçük bir farka bağlı olarak nasıl bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Geometrik düzen önemlidir ve öbek sistemlerinde doğrudan atomların dinamik davranışlarını etkileyerek reaksiyon oranlarını değiştirmiştir.

(2) Ortalama geçiş hızlarının sıcaklığa bağlı değişimleri, farklı geometrilerden oluşan Ag nano-öbekler için farklılık gösterir.

(3) Farklı büyüme modlarına gidebilecek yollar sıcaklık, atom gönderim hızı ve doğrultusu ile yüzey düzeneklerinin yapısı kontrol edilerek elde edilmişti.

Özetle bu çalışmada, sadece tek bir ekatomun davranışından hareketle tek atom difüzyon mekanizmalarının nano yapıların biçimlenmesi üzerindeki belirleyici rolü incelenmiş ve büyütmeye en önemli etken olduğu gösterilmiştir.





7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında son yıllarda dikkat çekmiş üç önemli deneysel çalışmanın odağında benzetimler yapılarak, farklı geometrik ve yapısal özelliklere sahip nano yapıları malzemelerin atomik ölçekte mekanik, elektronik ve yapısal özellikleri araştırılmıştır.

Tezin birinci bölümünde, eksen yöneliminde gerilmeye maruz bırakılan Ag nanotelin kendiliğinden nanotüpe dönüşmesinin altında yatan nedenler moleküler statik (MS), moleküler dinamik (MD) ve yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) ile incelenmiştir. Hesaplamalar deneysel gözlemler ile uyumlu olarak $\langle 001 \rangle$ eksen yönelimine sahip Ag nanotelinin kusursuz bir biçimde nanotüpe dönüşebilmesi için 3 önemli yapısal ve mekaniksel şartın gerekli olduğunu göstermiştir. MS hesaplamaları ile elde edilen bu bulgulara göre Ag nanotel sırasıyla, (1) her katmanda 8 atom bulunacak şekilde, kare kesitli bir yapıya sahip olmalı ((8A/8B) istiflenmesi), (2) eksen yöneliminde 8 katmandan oluşmalı ve (3) eksen yöneliminde tekdüze (sürekli) değil, ardışık olarak uygulanan düşük ve yüksek miktarların bir sıralaması şeklinde germe adımlarına maruz kalmalıdır (tekdüze olmayan germe). MS hesaplamaları ile elde edilen nanotüp yapısı deneysel ve diğer teorik gözlemler ile uyumludur. Öte yandan, MD benzetimleri deneyden farklı olarak sıcaklığın yapısal dönüşümü etkileyeceğini göstermiştir. Ayrıca YFT hesaplamaları ile gerilme kaynaklı böyle bir yapısal dönüşüm elde edildiğinde oluşan tüp yapısının elektronik olarak telden daha kararlı olduğu görülmüştür. Bu bölümde sırasıyla $T=0K$ 'de sistemdeki kuvvet dağılımı ve atomların bağlanma enerjileri, sıcaklığın etkisiyle birlikte sistemin toplam enerji değişimi ve son olarak elektronik hesaplamalar ile yük dağılımı incelendiğinde gerilme sırasında oluşan yeni düzeneğin, kararlı bir yapıyı işaret ettiği gösterilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, kristal yüzeyleri üzerinde gerçekleşen difüzyon mekanizmalarının nano-öbek büyütme sırasında yapının şekillenmesi üzerindeki etkin rolü irdelenmiştir. Bu amaçla, kesilmiş Ag sekizyüzlü öbekler üzerinde toplam enerji hesaplamaları ve MD benzetimleri ile büyümeyi kontrol altına alabilecek reaksiyon

oranları belirlenmiştir. Bu tür nano-öbeklerde ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeylerine geçişlerinin enerji engel değerlerinin diğer süreçlere göre daha düşük ve özellikle $\text{Ag}_{(201)}$ nano-öbeklerinde çok daha olası olduğu görülmüştür. Öte yandan, ekatomun $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine difüzyonları için hesaplanan enerji engel değerleri oldukça yüksektir. Ancak, hem 300K hem de 500K'de $\{111\}$ yüzeyinde sadece 2 atomluk bir öbeğin varlığı, $\{100\}$ yüzeyinden $\{111\}$ yüzeyine ekatom difüzyonunun olasılığını etkin bir biçimde arttırmıştır. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, büyütme benzetimleri ile Ag kesilmiş-sekizyüzlüden kusursuz sekizyüzlüye geçişin, ancak yüksek sıcaklıklarda ve yavaş atom gönderme hızlarında gerçekleştiği görülmüştür. Benzetimlerde sıcaklık ve atom gönderim hızları ayarlanarak, $\{111\}$ yüzeyinde oluşan atomik çekirdekleşmeler kontrol altına alınmış ve $\{100\}$ yüzeylerine geçişlerin olasılığı değiştirilmiştir.

Tezin son bölümünde şekil ve düzeni kontrol ederek parçacık büyütme ve yüzey difüzyon mekanizmalarının yapının biçimlenmesi üzerindeki etkin rolü araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda kübik Ag nano-öbekler üzerinde ilk olarak toplam enerji ve difüzyon süreçlerinin enerji engel değerleri hesaplanmıştır. $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir atomun sıklıkla bu yüzeyin kenarlarına yakın örgü noktalarında bulunacağı ve değiş-tokuş mekanizmasını tercih ederek, özellikle $\{110\}$ yüzeyine difüz edebileceği öngörülmüştür. Ayrıca MD benzetimleri ile ekatomun $\{111\}$ yüzeyindeki hareketi farklı sıcaklıklar için 300 kez tekrarlandığında elde edilen sonuçlar, toplam enerji hesaplamalarında ortaya çıkan senaryoları doğrulamış ve sıcaklıktan bağımsız olarak, $\{111\}$ yüzeyinde bulunan bir ekatomun diğer yüzeylere difüzyonu için en baskın mekanizmanın kenar atomu ile yapacağı değiş-tokuş olduğu görülmüştür. Ekatomun $\{111\}$ yüzeyinden komşu yüzeylere hoplama mekanizması ile difüzyonu ancak yüksek sıcaklıklarda mümkün olur. Deneysel çalışmalarda gözlenen büyüme şekillerinin atomik doğasını anlayabilmek için, MD hesaplamaları ile Ag nano-öbeklerde büyütme benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Atomik süreçleri hızlandırmak ve büyütmeyi yeterli uzunluktaki hesaplama sürelerinde gerçekleştirmek için benzetimler 500K sıcaklığında yapılmıştır. Büyütme benzetimleri, 300 tane tek atom için gerçekleştirilen MD sonuçlarının istatistiksel analizinden yola çıkarak belirlenen uygun sıcaklık ve atom gönderim hızlarına hassas şekilde ayarlanmıştır. Kontrollü büyütme benzetimleri ile Ag nano-öbeklerin deneye özgü kübik geometrileri başarıyla üretilmiştir. Bu sonuçlar

ile nano-öbeklerde büyümenin atomik ölçekteki doğası net olarak ortaya çıkarılarak, sadece tek bir atom davranışının nano yapının biçimlenmesi üzerindeki belirleyici rolü incelenmiş ve büyütmede en önemli etken olduğu gösterilmiştir.

Özetle bu tez çalışması, metal nano-malzemelerin kararlı yapıları ve büyümenin atomik ölçekteki doğasını belirleyen davranışları anlamamızı sağlamış ve nano ölçeklerde yüzey dinamiklerine ve yapıya dair yeni bir bakış kazandırmıştır.





KAYNAKLAR

- [1] **Wang, B., Yin, S., Wang, G., Buldum, A. ve Zhao, J.** (2001). Novel Structures and Properties of Gold Nanowires, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2046.
- [2] **Kang, J.W. ve Hwang, H.J.** (2002). Atomic-scale simulations of copper polyhedral nanorods, *Nanotechnology*, 13, 524.
- [3] **Sun, C.Q.** (2007). Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Progress in Solid State Chemistry*, 35, 1.
- [4] **Williams, E.D.** (2004). Nanoscale Structures: Lability, Length Scales, and Fluctuations, *MRS Bull.*, 29, 621.
- [5] **Reed, M.A., Zhou, C., Muller, C.J., Burgin, T.P. ve Tour, J.M.** (1997). Conductance of a molecular junction, *Science*, 278, 252.
- [6] **Narayanan, R. ve El-Sayed, M.** (2004). Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution, *Nano Lett.*, 4, 1343.
- [7] **Pyayt, A.L., Wiley, B., Xia, Y., Chen, A. ve Dalton, L.** (2008). Integration of photonic and silver nanowire plasmonic waveguides, *Nature Nanotechnology*, 3, 660.
- [8] **Sau, T. ve Rogach, F.A.** (2010). Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control, *Adv. Mater.*, 22, 1781.
- [9] **Lagos, M.J., Sato, F., Bettini, J., Rodrigues, V., Galvão, D.S. ve Ugarte, D.** (2009). Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section, *Nature Nanotechnology*, 4, 149.
- [10] **Diao, J., Gall, K. ve Dunn, M.L.** (2003). Surface Stress Induced Phase Transformation in Metal Nanowires. *Nature Materials*, *Nature Mater.*, 2, 656.
- [11] **Xia, X., Xie, S., Liu, M., Peng, H.C., Lu, N., Wang, J., Kim, M. ve Xia, Y.** (2013). On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals, *PNAS*, 110, 6669.
- [12] **Autreto, P.A.S., Lagos, M.J., Sato, F., Bettini, J., Rocha, A.R., Rodrigues, V., Ugarte, D. ve Galvão, D.S.** (2011). Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 065501.

- [13] **Fa, W., Zhou, J., Dong, J. ve Kawazoe, Y.** (2011). Coinage metal (4, 4) nanotubes, simulated by first-principles calculations, *J. Chem. Phys.*, *134*, 244504.
- [14] **da Silva, E.Z., da Silva, A.J.R. ve Fazzio, A.** (2001). How Do Gold Nanowires Break?, *Phys. Rev. Lett.*, *87*, 256102.
- [15] **Tavazza, F., Levine, L.E. ve Chaka, A.M.** (2009). Elongation and breaking mechanisms of gold nanowires under a wide range of tensile conditions, *J. Appl. Phys.*, *106*, 043522.
- [16] **Wang, Z.W. ve Palmer, R.E.** (2012). Mass Spectrometry and Dynamics of Gold Adatoms Observed on the Surface of Size-Selected Au Nanoclusters, *Nano Lett.*, *12*, 91.
- [17] **Baletto, F., Mottet, C. ve Ferrando, R.** (1999). Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters, *Surface Science*, *446*, 31.
- [18] **Surrey, A., Pohl, D., Schultz, L. ve Rellinghaus, B.** (2012). Quantitative Measurement of the Surface Self-Diffusion on Au Nanoparticles by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy, *Nano Lett.*, *6071*, 12.
- [19] **Kittel, C.**, (1986). *Introduction to Solid State Physics*, Wiley-Interscience, 6. sürüm.
- [20] **Konuk, M.**, (2009). *Bakır Nanoteller Üzerine Atomik Ölçeklerde Hesaplamalar*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [21] **Foiles, S.M., Baskes, M.I. ve Daw, M.S.** (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Phys. Rev. B*, *33*, 7983.
- [22] **Lee, B.J., Shim, J.H. ve Baskes, M.I.** (2003). Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method, *Phys. Rev. B*, *68*, 144112.
- [23] **Hestenes, M.R. ve Stiefel, E.** (1952). Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *49*, 409.
- [24] **Mills, G. ve Jonsson, H.** (1994). Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems, *Phys. Rev Lett.*, *72*, 1124.
- [25] **Mills, G., Jonsson, H. ve Schater, G.** (1995). Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen, *Surf. Sci.*, *324*, 305.
- [26] **Nose, S.** (1984). A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-Dynamics Methods, *Journal of Chemical Physics*, *81*, 511.

- [27] **Hoover, W.G.** (1985). Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions, *Physical Review A*, *31*, 1695.
- [28] **Kohanoff, J.**, (2006). *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press.
- [29] **Born, M. ve Oppenheimer, J.R.** (1927). Quantum theory of the molecules, *Ann. d. Physik*, *84*, 457.
- [30] **Hartree, D.R.** (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I - Theory and Methods, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, *24*, 328.
- [31] **Fock, V.A.** (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.*, *61*, 126.
- [32] **Hohenberg, P. ve Kohn, W.** (1964). Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, *136*, B864.
- [33] **Kohn, W. ve Sham, L.J.** (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, *140*, A1133.
- [34] **Ceperley, D.M. ve Alder, B.J.** (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, *45*, 566.
- [35] **Vosko, S.H., Wilk, L. ve Nusair, M.** (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.*, *58*, 1200.
- [36] **Perdew, J.P. ve Zunger, A.** (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, *23*, 5048.
- [37] **Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzerhof, M.** (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, *77*, 3865.
- [38] **Perdew, J.P. ve Wang, Y.** (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, *45*, 13244.
- [39] **Hamann, D., Schlüter, M. ve Chiang** (1979). Norm-Conserving Pseudopotential, *Phys. Rev. Lett.*, *43*, 1494.
- [40] **Vanderbilt, D.** (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, *41*, 7892.
- [41] **Monkhorst, H.J. ve Pack, J.D.** (1976). Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, *13*, 5188.
- [42] **Stott, M.J. ve Zaremba, E.** (1980). Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems, *Phys. Rev. B*, *22*, 1564.
- [43] **Norskov, J.** (1982). Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems, *Phys. Rev. B*, *26*, 28.

- [44] **Onat, B. ve Durukanoglu, S.** (2013). An optimized interatomic potential for Cu–Ni alloys with the embedded-atom method, *J. Phys.: Condens. Matter*, 26, 035404.
- [45] **Baskes, M.I.** (1991). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B*, 46, 2727.
- [46] **Henkelman, G., Johannesson, G. ve Jonsson, H.**, (2000). *in Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, Kluwer Academic Publisher, 269-300 sürüm.
- [47] **Verlet, L.** (1967). Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.*, 98, 159.
- [48] **Liouville, J.** (1838). Note sur la Théorie de la Variation des constantes arbitraires, *Journal de Mathématiques Pure Appliquées*, 3, 342.
- [49] **Allen, M. ve Tildesley, D.**, (1987). *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications.
- [50] **Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Ceresoli, D., Chiarotti, G., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A.D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P. ve Wentzcovitch, R.M.** (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 39550.
- [51] **Plimpton, S.** (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comp. Phys*, 117, 1.
- [52] **MATLAB**, (2012). *version (R2012b)*, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts.
- [53] **Humphrey, W., Dalke, A. ve Schulten, K.** (1996). VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graphics*, 14, 33.
- [54] **Kokalj, A.** (2003). Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mater. Sci.*, 28, 155.
- [55] **Elizondo, S.L. ve Mintmire, J.W.** (2006). Ab initio study of helical silver single-wall nanotubes and nanowires, *Phys. Rev. B.*, 73, 045431.
- [56] **Zhu, J., Shi, D., Zhao, J. ve Wang, B.** (2010). Coupled effects of size and uniaxial force on phase transitions in copper nanowires, *Nanotechnology*, 21, 185703.

- [57] **Garcia-Mochales, P., Peláez, S., Serena, P., Guerrero, C. ve Paredes, R.** (2013). On the optimal conditions for the formation and observation of long icosahedral nanowires of aluminium, nickel and copper, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 21, 045002.
- [58] **Mehrez, H., Ciraci, S., Fong, C.Y. ve Erkoc, S.** (1997). An atomistic study on the stretching of nanowires, *J. Phys. Condens. Matter*, 9, 10843.
- [59] **Cipriani, G., Loffreda, D., Corso, A.D., Gironcoli, S. ve Baroni, S.** (2002). Adsorption of atomic oxygen on Ag(001): a study based on density-functional theory, *Surface Science*, 501, 182.
- [60] **Onat, B., Konuk, M., Durukanoglu, S. ve Dereli, G.** (2009). Energetics and atomic relaxations of Cu nanowires: the effect of local strain and cross-sectional area, *Nanotechnology*, 20, 075707.
- [61] **Zhang, J., Du, X., Wang, S. ve Xu, K.** (2009). First-Principles Study of the Relaxed Structures and Electronic Properties of Au Nanowires, *J. Phys. Chem C.*, 113, 17678.
- [62] **Amorim, E.P.M. ve da Silva, E.Z.** (2010). Ab initio study of linear atomic chains in copper nanowires, *Phys. Rev. B*, 81, 115463.
- [63] **Antczak, G. ve Ehrlich, G.**, (2010). *Surface Diffusion Metals, Metal atoms and Clusters*, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK.
- [64] **Yu, B.D. ve Scheffler, M.** (1996). Anisotropy of Growth of the Close-Packed Surfaces of Silver, *Phy. Rev. Lett.*, 77, 1095.
- [65] **Mohr, P.J., Taylor, B.N. ve Newell, D.B.** The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899., (Web Version 6.0). J. Baker, M. Douma ve S. Kotochigova tarafından geliştirilmiştir. <http://physics.nist.gov/constants>.
- [66] **Zhang, H., Jin, M. ve Xiong, Y.** (2013). Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1783.
- [67] **Tao, A., Habas, S. ve Yang, P.** (2008). Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals, *Small*, 4, 310.
- [68] **Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. ve Skrabalak, S.** (2009). Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 60.
- [69] **Yoo, S., Lee, J., Delleyb, B. ve Soon, A.** (2014). Why does bromine square palladium off? An ab initio study of brominated palladium and its nanomorphology, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 18570.

- [70] **Xie, S., Zhang, H., Lu, N., Jin, M., Wang, J., Kim, M., Xie, Z. ve Xia, Y.** (2013). Synthesis of Rhodium Concave Tetrahedrons by Collectively Manipulating the Reduction Kinetics, Facet-Selective Capping, and Surface Diffusion, *Nano Lett.*, *13*, 62.
- [71] **Xie, S., Peng, H., Lu, N., Wang, J., Kim, M., Xie, Z. ve Xia, Y.** (2013). Confining the Nucleation and Overgrowth of Rh to the 111 Facets of Pd Nanocrystal Seeds: The Roles of Capping Agent and Surface Diffusion, *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 16658.
- [72] **Wang, Y., Xie, S., Liu, J., Park, J., Huang, C. ve Xia, Y.** (2013). Shape-Controlled Synthesis of Palladium Nanocrystals: A Mechanistic Understanding of the Evolution from Octahedrons to Tetrahedrons, *Nano Lett.*, *13*, 2276.
- [73] **Liu, M., Zheng, Y., Zhang, L., Guo, L. ve Xia, Y.** (2013). Transformation of Pd Nanocubes into Octahedra with Controlled Sizes by Maneuvering the Rates of Etching and Regrowth, *J. Am. Chem. Soc.*, *135*, 1175.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mine KONUK ONAT

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 18.12.1982

Adres: ITU Fizik Bölümü, Ayazağa Kampüsü, 34469 İstanbul

E-Posta: minekonuk@itu.edu.tr

B.Sc.: İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (2005)

M.Sc.: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Mühendisliği (2009)

YAYIN LİSTESİ

- Onat B., **Konuk M.**, Durukanoğlu S., Dereli G., 2009: Energetics and atomic relaxations of Cu nanowires: the effect of local strain and cross-sectional area, *Nanotechnology*, **20**, 075707.

Tezden Üretilen Yayınlar

- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2012: Strain-induced structural transformation of a silver nanowire, *Nanotechnology*, **23**, 245707.
- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2015: Growth of Metal Cubic Nanoparticles: An Atomistic View, *hazırlık aşamasında*.
- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2015: Dynamical Behavior of Silver Adatoms on Ag Nanoclusters: A Molecular Dynamic Study, *hazırlık aşamasında*.

Bildiriler

- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2014: Controlled Growth of Silver Nanoclusters: A Molecular Dynamic Study, *APS March Meeting*, (BAPS.2014.MAR.F53.5) Denver.
- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2012: Structural Phase Transition of Ag Nanowire to A Nanotube, *E-MRS*, Warsaw, Poland.
- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2012: Energetics of Silver Nanoclusters, *E-MRS*, Warsaw, Poland.
- **Konuk M.**, Durukanoğlu S., 2012: Spontaneous Formation of A Nanotube From A Square Ag Nanowire: An Atomistic View, *APS March Meeting*,

(BAPS.2012.MAR.X7.13), Boston, USA.

PROFESYONEL DENEYİM

- **Araştırma Görevlisi**, Eylül 2014 - : Pîrî Reis Üniversitesi, Fizik Bölümü.
- **Bursiyer**, Şubat 2010-Nisan 2013: *Metal Nanotellerin Mekanik, Termodinamik ve Elektronik Özellikleri*, 109T105 nolu proje, TÜBİTAK, Sabancı Üniversitesi.
- **Bursiyer**, Şubat 2007-Mart 2009: *Çift-Katmanlı Adacık Bozunması ve İlgili Difüzyon Mekanizmaları: Cu/Cu(111) ve Ag/Ag(111)*, 106T157 nolu proje, TÜBİTAK, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- **Ders Asistanı**, Bahar 2012: *Katıhal Fiziği*, Sabancı Üniversitesi.
- **Ders Asistanı**, Bahar 2011: *Katıhal Fiziği*, Sabancı Üniversitesi.
- **Ders Asistanı**, Yaz 2010: *Yoğun Madde Fiziği ve Sistemler Biyolojisi*, Yoğun Programlı Yaz Okulu 2010, Feza Gürsey Enstitüsü.