

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR NANOTELLER ÜZERİNE ATOMİK ÖLÇEKLERDE
HESAPLAMALAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mine KONUK**

Anabilim Dalı : Fizik Mühendisliği

Programı : Fizik Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Sondan DURUKANOĞLU FEYİZ

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR NANOTELLER ÜZERİNE ATOMİK ÖLÇEKLERDE
HESAPLAMALAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mine KONUK
(509051115)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Nisan 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Haziran 2009**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sondan DURUKANOĞLU FEYİZ (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülay DERELİ (YTÜ)

Doç. Dr. H. Özgür ÖZER (İTÜ)

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca duyduğum heyecan ve korkuları anlayış ve sabırla karşılayan, tez çalışmam süresince tüm bilgisi, olanakları ve olumlu eleştirileri ile bana her açıdan yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Sondan DURUKANOĞLU'na teşekkür ederim.

Sahip olduğu bilgi ve deneyimler ile bu çalışmanın oluşumundaki katkılarından ötürü sayın Prof. Dr. Gülay DERELİ'ye teşekkür ederim.

Lisans eğitimim süresince sağladığı tüm imkanlar ve hoşgörüsü ile bana güvenen ve beni yüreklendiren değerli hocam Doç. Dr. Gürkan ÇELEBİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Karşıma çıkan her zorlukta beni yalnız bırakmayan, koşulsuzca zamanını, yardımını, bilgisini sunan sevgili dostum ve çalışma arkadaşım Berk ONAT'a sonsuz teşekkürler.

Tüm hayatım boyunca benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, bana karşı gösterdikleri sevgi, sabır, anlayış ve sağlamış oldukları maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme ve kalbimde çok özel yeri olan büyükbabam İbrahim İRGİN'e minnettarım.

Haziran 2009

Mine KONUK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL YAPI.....	7
2.1 Giriş.....	7
2.2 Kristal Sistemleri ve Bravais Örgü	8
2.3 Kristal Yönelimleri	9
2.4 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri.....	9
3. GEOMETRİ.....	11
3.1 Yukarıdan Aşağı Yöntemi ile Nanotel Üretimi	11
3.2 Benzetim Hücreleri	12
4. KURAMSAL YÖNTEMLER.....	15
4.1 Gömülü Atom Yöntemi	15
4.2 Dürtülü Elastik Band Yöntemi.....	17
4.3 Boşluk Oluşturma Enerjisi.....	20
5. HESAPLAMALAR VE TARTIŞMALAR.....	23
5.1 Ekatom Difüzyonu	23
5.2 Yerel Gerilimler ve Atomik Rahatlamalar.....	25
5.2.1 Hoplama süreçleri.....	26
5.2.2 Değiş-Tokuş süreçleri.....	30
5.3 Boşluk Difüzyonu	39
5.4 Boşluk Oluşturma Enerjisi.....	42
6. SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
EKLER	49

KISALTMALAR

bk	: Basit Kübik
DEB	: Dürtülü Elastik Bant
EDY	: En D���� Enerji Yolu
GAY	: Gömülü Atom Yöntemi
hmk	: Hacim Merkezli Kübik
hsp	: Hekzogonal Sıkı Paket
ymk	: Yüzey Merkezli Kübik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

- Çizelge 3.1 :** Sahip oldukları atom sayılarına göre farklı kesit alanlı nanoteller: N_y ve N_z nanotelin kesit alanında sırasıyla, y ve z yönündeki atom sayılarıdır (3.2 nolu şekile bakınız). 12
- Çizelge 5.1 :** N(100)x(100) tipi Cu nanotel yüzeyleri üzerinde çeşitli ekatom difüzyon süreçleri için hesaplanan enerji engel değerleri (eV). H ile hoplama süreçleri gösterilirken, X ile değiş-tokuş süreçlerine işaret edilir. 25
- Çizelge 5.2 :** H₂ difüzyon süreci boyunca E2 ekatom ile telin 1, 2, ve 3 nolu yüzey atomlarının (atom numaralandırılması için 5.4 nolu şekle bakınız) geçiş durumunda, yüzey normali boyunca (z doğrultusunda) denge konumlarından olan sapma miktarları (Å). Eksi işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir. 29
- Çizelge 5.3 :** H₃ difüzyon süreci boyunca E3 ekatom ile telin 1, 2, ve 3 nolu yüzey atomlarının (atom numaralandırılması için 5.4 nolu şekle bakınız) geçiş durumunda, yüzey normali boyunca (z doğrultusu) denge konumlarından olan sapma miktarları (Å). Eksi işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir. 29
- Çizelge 5.4 :** X₃ süreci için 5x5 nanotelinde, 1 ve 2 numaraları ile gösterilen atomların geçiş durumunda yüzey düzlemi üzerinde atomik koordinatlarından uzaklaşma miktarları (Å). 38
- Çizelge 5.5 :** X₃ süreci için 5x5 nanotelinde difüz eden D1 (ekatom) ve D2 (altkütük atomu) atomları ile 1 ve 2 numaralarıyla gösterilen yüzey atomlarının geçiş durumunda z doğrultusunda boyunca atomik koordinatlarından uzaklaşma miktarları (Å). Eksi ve artı işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir. 38
- Çizelge 5.6 :** N(100)x(100) tipi Cu nanotellerinin kesit alanlarında meydana gelen çeşitli boşluk difüzyonları için hesaplanan enerji engel değerleri (eV). 41
- Çizelge 5.7 :** N(100)x(100) tipi Cu nanotelleri kesit alanlarında hesaplanan boşluk oluşturma enerjileri (eV). Boşluk bulunan örgü noktaları 5(100)x(100) ve 7(100)x(100) nanotelleri için (5.14a) ve (5.14b) nolu şekiller üzerinde gösterilmiştir. 42
- Çizelge A.1 :** Atomik difüzyon süreçlerinde, sürece dahil olan ekatom ve yüzey atomunun oluşturduğu atom çiftinin, nanotel yüzeylerine yaklaşma miktarları (%) verilmiştir. Enerji profilleri boyunca karşılaşılan en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla, MAK ve MİN etiketlenmesi ile gösterilir. 50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1 :** $\langle 111 \rangle$ eksen yönelimine sahip ve altkütük normaliyile 55° 'lik açı yapacak şekilde üç farklı tipte yan yüzey yönelimine sahip nanoçubuklar [24 numaralı kaynaktan alınmıştır]: (a) Altkütük ve $\langle 111 \rangle$ yüzey normalisi arasındaki açının 19.7° seçilmesiyle oluşturulan $\{100\}$ yan yüzey yönelimli nanoçubuk (b) Aynı açı 35.5° tutulduğunda $\{111\}$ yönelimindeki yan yüzeye sahip nanoçubuk (c) Açı 30° alındığında ise yan yüzey yönelimi sırasıyla $\{111\}$ ile $\{100\}$ düzeneğinde oluşan nanoçubuk. 2
- Şekil 1.2 :** Silindirik ve çok kabuklu yapıdaki Cu nanoteller. (a) 16-11-6-1 yapısına sahip Cu nanotel [25 numaralı kaynaktan alınmıştır]: İç içe geçmiş eş eksenli, spiral atom sırası $n-n'-n''-n'''$ ($n>n'>n''>n'''$) olacak şekilde tanımlanır. (b) İç içe geçmiş $\{111\}$ yönelimindeki kabuklardan oluşmuş silindirik nanotelin dış yüzeyi yaprak şeklinde açıldığında elde edilen yüzey görüntüsü [26 numaralı referanstan alınmıştır]. Yüzey üzerinde A ile ekatom ve V ile boşluk şeklinde tanımlanan katıkşı ve kusur gösterilmiştir. 3
- Şekil 1.3 :** Au(100) yüzeyi üzerinde difüz eden Au ekatomunun üstten görünümü [30 numaralı kaynaktan alınmıştır]. (a) Ekatom dörtlü denge konumu üzerindeki boşluk pozisyonunda iken, hacim sisteminde yer alan özdeşine göre atomlar arası mesafesini %6 daha kısa tutacak şekilde yüzeye yerleşir. (b) Hoplama mekanizması için geçiş durumu (transition state) olan ikili köprü konumunda bulunan ekatom, özdeş hacim yerleşimine kıyasla yüzey atomları ile mesafesini bu kez %10 daha kısa tutar (c) Değiş-tokuş mekanizması için geçiş durumunda beyaz atom çifti, yüzeydeki 4 adet atomu (2, 2', 4 ve 4') ittirerek üst yüzeye %37 daha fazla yakınlaşacaktır. 4
- Şekil 2.1 :** İki boyutlu kristal yapı: (a) Düzenli altıgenlerin köşelerine (örgü noktalarına) atom yerleştirilerek oluşturulmuş kristal bir yapı. (b) Kristal içinde keyfi bir başlangıç noktası seçilerek (O), bu noktaya simetri yardımıyla her bakımdan özdeş örgü noktalarının (A,B,C,D,E) oluşturduğu kristal örgü. (c) **a**, **b** örgü vektörleri ve α açısıyla oluşturulan paralelyüz, yapının birim hücresidir. Birim hücre uzayda ötelendiğinde bize kristal yapıyı verir [33]. 7
- Şekil 2.2 :** Üç boyutta birim hücre. 8
- Şekil 2.3 :** Kübik kristal yapılar ($a=b=c$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). (a) Basit kübik-bk (b) Hacim merkezli kübik-hmk (c) Yüzey merkezli kübik-ymk. 8
- Şekil 2.4 :** Kübik kristalde örgü doğrultu indisleri. $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ kenar doğrultuları her yönde özdeş olduklarından $\langle 100 \rangle$ olarak tanımlanan bir doğrultu ailesi oluştururlar. 9

Şekil 2.5 : Kübik bir sistemde eksenleri $(1,\infty,\infty)$, $(1,\infty,1)$ ve $(1,1,1)$ noktalarında kesen düzlemler: (a) (100), (b) (101) ve (c) (111). Kristal simetrisi altında kübik kristal için özdeş olan bu düzlemler $\{100\}$ düzlem ailesine üyedirler. . 10

Şekil 2.6 : Yüzey merkezli kübik yapı için (100) yüzey görüntüsü. Kırmızı atomlar yüzey katman atomlarını, beyaz atomlar ise bir alt katman atomlarını göstermektedir. Katmanların istif sırası ABAB..... düzeneği ile verilir. a , en yakın komşu atomlar arası uzaklık, a ise yapının örgü sabitidir. Bakır için örgü sabiti $3.615 \text{ \AA}$ 'dur. 10

Şekil 3.1 : Yukarıdan aşağı yöntemi ile üretilen nanotel: (a) İstenilen nanotel eksenini verecek yönelime sahip yapı, şekilde gösterildiği gibi yukarıdan aşağı doğru kütükten oyularak elde edilir. Şekilde (100) yönelimine sahip kütük, kırmızı renkle gösterilen kare duvarlar boyunca oyularak kesit alanı kare olan nanotel elde edilir. (100) eksen yönelimine sahip kare kesit alanlı nanotelin sırasıyla, (b) kesit alan ve (c) perspektif görünüşü. 11

Şekil 3.2 : Üretilen nanotellerden görüntüler. Kesit alan köşegeninde bulunan atom sayısına (N) göre sırasıyla 5, 7, 9 ve 11 atomdan oluşan teller: (a) 5×5 teli için yüzey ve (b) kesit alan görüntüsü. (c) 7×7 , (d) 9×9 ve (e) 11×11 telleri için kesit alan görüntüleri. N_x , N_y ve N_z , belirtilen doğrultularda kaç tane atom bulunduğunu verir. 13

Şekil 4.1 : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: (a) Difüzyon yolu boyunca ekatomun hissedeceği enerji profili. Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci tabakası ve sarı ile ikinci tabakası 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 dörtlü denge konumundadır. (b) Ekatomun yüzey üzerinde difüzerken 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. 17

Şekil 4.2 : Potansiyel enerji yüzeyi için eşyükselti eğrileri. Hareketli iki atomun, A ve C, kimyasal bir bağ ile sabit bir B atomuna bağlı olduğu basit bir sistem düşünüldü. Yatay eksen AB, dikey eksen ise BC arasındaki uzaklığı verir. (a) Çizgi üzerinde noktalar arasındaki yay sabitinin $k=1.0$ olmasıyla elde edilen sade elastik bant: Düzeneklerin potansiyel yüzey eğrilerinin köşelerini keserek ilerlediği ve eğer noktası ile gerçek enerji engel değerini (şekil üzerinde gösterilen mavi nokta) ıskaladığı 'köşe-kesimi' (corner-cutting) problemi görülmektedir. Kırmızı çizgi, eğer noktasını içeren güzargahı takip eden en düşük enerji yoludur. (b) Tıpkı (a)'da olduğu gibi, fakat bu kez yay sabiti $k=0.1$ alınarak elde edilen elastik bant: Düzeneklerin köşe-kesme sorunu ortadan kalkmış gibi görünsede, bu kez düzeneklerin gerçek enerji engelinden daha

fazla uzaklaşarak düşük enerji değerleri içeren bölgelere doğru kaydığı ‘aşağı-kayma’ (sliding-down) sorunu ortaya çıkmaktadır [47]. 19

Şekil 4.3 : İki ayrı kuvvet bileşeninin dürtülü elastik bant F_i^{DEB} kuvvetini oluşturması: Yay kuvvetinin, teğet eğrisi τ_i boyunca bileşeni F_i^{Sl} , ve $V(R)$ potansiyelinden kaynaklanan kuvvetin dik bileşeni $F_i^\perp$. Şekilde aynı zamanda yöntem ile izdüşürülmesi önlenen kuvvet bileşeni F_i' ’de gösterilmiştir. Kırmızı renkli eğri hareket için tanımlanan en düşük enerji yolunu (EDY) gösterir [48]. 19

Şekil 5.1 : <100> eksen yönelimli, dörtgen Cu nanotel yan yüzeyleri üzerinde incelenen tek ekatom difüzyon süreçlerinin yukarıdan görünüşü. Şekilde H ve X sırasıyla hoplama ve değiş-tokuş difüzyon süreçlerini gösterir. Hoplama sürecinde ekatom yüzey üzerinde bir örgü noktasında diğer örgü noktasına hoplarken (zıplarken), değiş-tokuş sürecinde ise ekatom altkütükte bulunan ve şekilde diğerlerinden farklı bir dokuda gösterilen yüzey atomunu, altkütük üzerinde bulunan komşu örgü noktasına doğru iterek ondan boşalan yeri alır. Değiş-tokuş süreci için gösterilen ilk ok, ekatomun alacağı difüzyon yolunu, ikinci ok ise altkütük atomunun süreç içinde izleyeceği difüzyon yolunu göstermektedir. 25

Şekil 5.2 : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci tabakası ve sarı ile ikinci tabakası gösterilmiştir. (a) Ekatomun kararlı bir durumdan (A) diğer bir kararlı duruma (C) geçerken izlediği atomik koordinat düzeneği. B’de atom yüzey atomlarının oluşturduğu kararsız köprü konumundadır. C’de ise tekrar dörtlü denge konumuna geldiği gösterilmektedir. (b) (a)’da gösterilen ekatomun difüzyon yolu boyunca hissedeceği enerji profili. 26

Şekil 5.3 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen hoplama süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) H1 süreci (b) H2 süreci (ekatom koordinasyon sayısını artırarak, 5 atomlu örgü noktasından 4 atomlu örgü noktasına difüz eder) ve (c) H3 süreci (ekatom koordinasyon sayısını 4 atomdan 5 atoma yükselterek daha kararlı örgü noktasına geçer). Süreçlerin ilk ve son adımları arasında gözlenen enerji farkı, süreç boyunca değişen koordinasyon sayılarıyla ilintilidir. 27

Şekil 5.4 : H2 ve H3 süreçleri için geçiş durumunda (transition state) sistemde meydana gelen atomik rahatlamalar. Şekildeki oklar atomların denge konumlarından olan yerdeğiştirmelerini gösterir (bu yer değiştirmeler 20 kat büyütülmüştür). Ekatoma en yakın gelen altkütük atomları 1’den 4’e kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. E2 ve E3 ise ilgili süreçlerde difüz eden ekatomu göstermektedir. 29

Şekil 5.5 : (a) 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X1 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri. (b) 5x5 teli üzerinde gerçekleşen X1 süreci için yüzeyin yukarıdan görünüşü. Ekatomun süreç boyunca karşılaştığı durumlar I, II ve III ile gösterilmiştir. 30

- Şekil 5.6 :** X1 süreci için geçiş durumunda sistemde meydana gelen atomik yerdeğiştirmeler (atomların konumlarından uzaklaşmaları, 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları, 1'den 16'ya kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ve D2 ile ekatom ve difüzyona katılan yüzey atomu gösterilmektedir. 31
- Şekil 5.7 :** 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X4 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri. Telin kenarında gerçekleşen süreç için gözlenen davranış tüm teller için özdeş bir karakter gösterir. 32
- Şekil 5.8 :** 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen değiş tokuş süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) X2 süreci (tüm tellerde, ekatomun yüzeyden ittirdiği atomun koordinasyon sayısı 6'dan 5'e düşer) ve (b) X5 süreci (sadece 5x5 telinde ekatomun yüzeyden ittirdiği atomun koordinasyon sayısı 6'dan 5'e düşer). Süreçlerin ilk ve son adımları arasında enerji farkı, değişen koordinasyon sayılarıyla ilintilidir. 33
- Şekil 5.9 :** 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X7 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri. 34
- Şekil 5.10 :** X7 süreci için 5x5 ve 11x11 telleri üzerinde geçiş durumunda (transition state) sistemde meydana gelen atomik rahatlamalar (atomların konumlarından uzaklaşmaları 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları 1'den 8'e kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ekatomu ve D2 ise altkütük atomunu göstermektedir. 35
- Şekil 5.11 :** 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen değiş-tokuş süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) X6 ve (b) X3 süreçleri. 5x5 teli için X3 ve X6 süreçleri birbirleriyle özdeşir. 36
- Şekil 5.12 :** X6 süreci için geçiş durumunda sistemde meydana gelen atomik yerdeğiştirmeler (atomların konumlarından uzaklaşmaları yine 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları 1'den 7'e kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ve D2 ile ekatom ve difüzyona katılan yüzey atomu gösterilmektedir. 37
- Şekil 5.13 :** İncelenen ve tek örgü noktası içeren boşluk difüzyon süreçleri: (a) ve (b) sırasıyla 5x5 ve 7x7 telleri için kesit alan görüntülerini verir. (c) ve (d) aynı teller için yan yüzey görüntüleridir. Parlak sarı ile gösterilen küre, tel üzerinde boşluk olan örgü noktasını belirtir. Boşluk difüzyon süreci şu şekilde tanımlanır: 3' ile gösterilen ve boş olan bir örgü noktası 2' atomu tarafından doldurulduğunda 2' nolu örgü noktası boşalmış olur. Böylece boşluk 3'den 2'ne difüz etmiş olur. 41

BAKIR NANOTELLER ÜZERİNE ATOMİK ÖLÇEKLERDE HESAPLAMALAR

ÖZET

Bu tez ile sunduğum çalışmada, gömülü atom yöntemiyle oluşturulan çok-cisimli, yarı deneysel potansiyel kullanılarak nanometre ölçeğindeki malzemelerin toplam enerji hesaplamaları ve atomik rahatlamaları kapsamlı olarak araştırıldı. İlgilenilen nanoteller üzerinde incelenen atom ve boşluk difüzyon süreçleri boyunca karşılaşılan enerji engel değerleri dürtülü elastik band yöntemi kullanılarak elde edildi. Araştırılan temel problem, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimine sahip ve kare kesit alanlı Cu nanotellerin enerji değerlerinin ve atomik rahatlamalarının telin sonlu olan boyutlarıyla nasıl değiştiğini belirlemektir. Değişen kesit alan büyüklüğü ile atom/boşluk difüzyon süreçleri ve atomik rahatlamaların farklı karakteristikler gösterdiği görüldü. Ayrıca, hareketli ekatomların nanotel üzerinde oluşturdukları yerel germeler ve sürece dahil olan atomların gerçekleştirdikleri yerel rahatlamaların yüzey difüzyon süreçlerinin genel karakterlerini anlamada önemli bir etkiye sahip olduğunu bulduk. Bu nedenle, tellerin sıkıştırıcı ya da gerici zorlamaları altında atomik süreçlerin incelenmesi, tellerin kararlılığının belirlenmesinde önemli rol oynayan yüzey difüzyon süreçlerinin genel karakterlerinin ve nanotellerin uçlarından çekilip uzatılmasıyla oluşan dar boğazların pürüzsüz hale gelmesinin anlaşılması açısından araştırılmaya değer konular olacaktır. Silindirik ve çok kabuklu Cu nanotellerde gözlenen durumun aksine, boşluk oluşturma enerjisinin tellerin merkezinde en büyük değerde iken tellerin kenarlarında neredeyse sıfır olduğunu bulduk. Bununla birlikte, boşluk difüzyon süreçleri için elde edilen enerji engel değerlerinin de tellerin kenarlarında çok daha düşük değerler alacağını gösterdik. Ayrıca, kesit alan değişimi altında boşluk difüzyon süreçleri ve boşluk oluşturma enerjileri için gözlenen genel davranışlar yerel atomların koordinasyon sayıları ile açıklanabileceğini gösterdik.

ATOMISTIC CALCULATIONS OF Cu NANOWIRES

SUMMARY

In this Thesis, I present an extensive study of energetics and atomic relaxation of nanometer-scale materials, using many-body, semi-empirical potentials extracted from the embedded atom method. The activation energies for several single atom and vacancy diffusion processes on nanowires of interest are evaluated employing the nudged elastic band technique. The issues investigated in this Thesis are size effects on the energetics and atomic relaxations on $\langle 100 \rangle$ axially oriented Cu nanowires. I find that varying size of the cross-sectional area changes the characteristics of both a single atom/vacancy diffusion processes and individual atomic relaxations on the nanowire. I also find that the characteristics of self-surface diffusion mechanisms on nanowires are found to be very sensitive to the local strain induced by diffusing atoms, indicating that the mobility of adatoms will be modified on the surfaces of a strained nanowire. Thus, further calculations on atomistic processes on a nanowire that is under a compressive or a tensile strain will be worthwhile since the self-surface diffusion is found to be the leading mechanism in the stability of nanowires and in smoothening the necks formed during elongation of nanowires. Contrary to the case of cylindrical multishell-type Cu nanowires, the vacancy formation energy for rectangular nanowires is maximum in the core region and is nearly zero at the corner of the nanowire. Furthermore the activation energy barriers for the vacancy diffusion processes taking place in the core region are found to be higher than those occurring near the corner of the nanowire. I further show that the vacancy diffusion processes taking place near the corner of the wire are dictated by the lower coordination of the surrounding atoms.

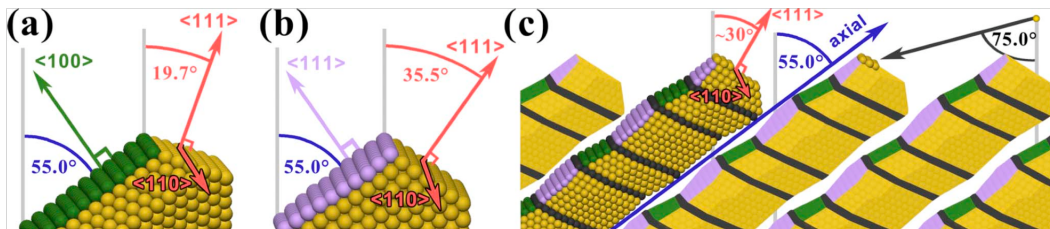
1. GİRİŞ

Nanobilim, malzemelerin daha büyük ölçeklere kıyasla farklı özellikler gösterdiği atomik, moleküler ve makromoleküler ölçeklerde karşılaşılan olay ve manipulasyonları araştırır. Nanoteknoloji ise yapı, aygıt ve sistemlerin, nanometre ölçeğinde biçim ve boyut kontrolünü yaparak, tasarımını, karakterizasyonunu, üretimini ve uygulamalarını gerçekleştirir [1,2]. Nanoteknoloji, nanobilimin ışığında en kusursuz nanoteknolojik uygulamaların örneklerini sıklıkla bulduğumuz doğadan edinilen fikirleri hayatımıza yansıttığımız bir başka alandır. Örnek olarak, lotus bitkilerinde bulunan ve kendi kendini temizleyebilme yetisi şeklinde ifade edilen ‘lotus etkisi’ verilebilir [3]. Yüzeyleri üzerindeki mikron ve nano seviyedeki çukur ve tepelikli yapılar sayesinde bitkinin yaprakları kesinlikle ıslanmamakta ve su damlacıkları yaprağın toprağa eğimli şekli sayesinde üzerinde taşıdığı kirlilikleri yüzeyinden akıtmaktadır. Hidrofobik yüzey olarak sınıflandırılan benzer yapılar, suyun yüzeye temas açısının artmasına bağlı olarak suyu sevmeme özelliklerini de artırmaktadır. Nanobilimle uğraşan bilimadamları lotus yapraklarının sahip olduğu kalıcı temiz yüzey özelliğini taklit ederek, aktif olarak nano ölçekte geometri, kimya, topolojinin yüzey davranışlarına nasıl etki ettiğine yönelik birçok bilimsel çalışmaya yön vermeyi sürdürmektedir. Böylece bu etki, birçok nanoteknolojik uygulamalara ilham kaynağı olmuş ve kendini temizleyen yüzeyler olarak hayatımızdaki yerini almıştır [4-7].

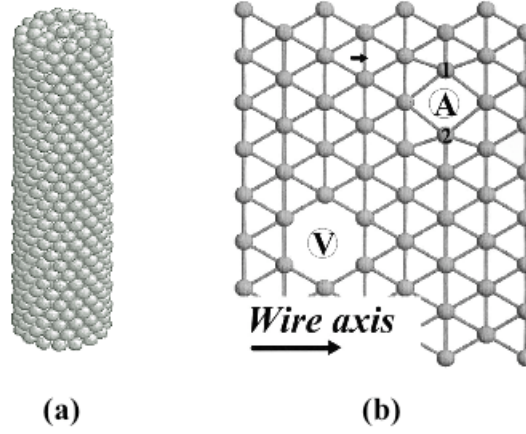
Malzemelerin sabit davranış niteliği taşıyan birçok özelliğinin 100 nm altında, azalan boyut ile birlikte tamamen farklı karakterlere büründüğü görülür. Bunun en çarpıcı örneklerini altın metalinde görmek mümkündür. Uzun yıllar boyunca katalizör olmadığı düşünülen altın metali, kimyasal olarak soy özellik göstermesine rağmen sadece birkaç bin (veya daha az sayıda) altın atomu içeren altın nanoparçacıklar beklenmedik bir şekilde yüksek katalitik aktivite gösterirler [8,9]. Makroskobik yapıda metalik özellik gösteren altın, nanoparçacık olduğunda parçacık boyutuna bağlı olarak, yarıiletken ve hatta yalıtkan bir davranış dahi sergilemektedir [10]. Bir parçacığın boyutu azalırken yüzey/hacim oranının bu azalmanın aksine aynı oranda

artıyor olması, malzemenin boyutu nanometreler ölçeğine indirgendiğinde yüzey katmanlarından başlayıp hacim bölgelerine kadar uzanan yapısal değişikliklere yol açabilir. Örneğin, $\{100\}$ yönelimli altın ince filmlerinin kalınlığı sekiz atomik katmandan az olduğu durumda filmin yapısal hal değişimi göstererek, $\{111\}$ yönelim düzeneğini aldığı gözlenmiştir [11]. Nano etkiler (nano ölçekte gözlenen davranışlar) en basit materyalden en karmaşık biyolojik yapılara kadar her yerde meydana gelmektedir. Bu durum, nanobilimi ve nanoteknolojiyi benzersiz bir araştırma ve geliştirme alanı yapmaktadır.

Atomik ölçeklerde deneysel tekniklerin artması, nanometre ölçeğindeki yapıların boyuta bağlı özelliklerini anlamaya yönelik çalışmaların muazzam bir şekilde ilerlemesine olanak sağlamıştır [12-16]. Mikrometre altında ve nanometre uzunluk ölçeğinde nanomalzeme oluşturma süreci hiç şüphesiz üretimin atomik seviyelerde kontrolünü gerekli kılar [17]. Bu ölçekte gerçekleşen herhangi bir olayın temel doğasının bir ya da birkaç atom ile gerçekleşen difüzyon süreçleri tarafından belirleneceği açıktır. Malzemelerin düz ve basamaklı yüzeyleri üzerinde gerçekleşen bir veya birçok atom içeren difüzyon süreçleri geniş bir yelpazede araştırma konusu ola gelmiş ise de [18-22], yüksek yüzey/hacim oranına sahip malzemeler için benzer çalışmalar yeterli sayıda değildir. Öte yandan, bu hesaplamalar, nanotel ve nanoçubuk gibi nanoyapılı malzemeler üzerinde gerçekleşebilecek büyütme işlemlerinin atomik ölçeklerdeki doğasını anlayabilmemize olanak sağlar. Örneğin, teorik bir çalışmada Johansen ve grubu, büyütme süreci boyunca oluşan bir nanoçubuğun dokusunun 3 boyutlu Ehrlich Schwoebel [23] engeli tarafından kontrol edildiğini gösterdiler (1.1 nolu şekile bakınız) [24].



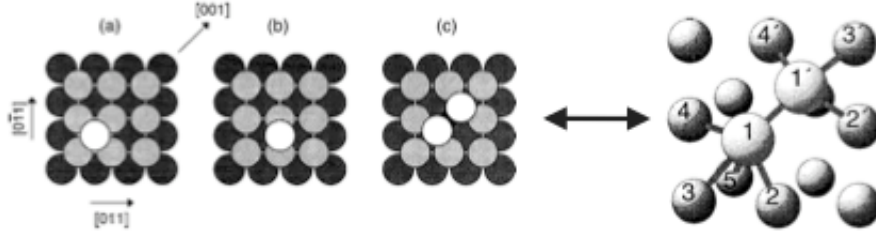
Şekil 1.1 : $\langle 111 \rangle$ eksen yönelimine sahip ve altkütük normaliyle 55° 'lik açı yapacak şekilde üç farklı tipte yan yüzey yönelimine sahip nanoçubuklar [24 numaralı kaynaktan alınmıştır]: (a) Altkütük ve $\langle 111 \rangle$ yüzey normali arasındaki açının 19.7° seçilmesiyle oluşturulan $\{100\}$ yan yüzey yönelimli nanoçubuk (b) Aynı açı 35.5° tutulduğunda $\{111\}$ yönelimindeki yan yüzeye sahip nanoçubuk (c) Açı 30° alındığında ise yan yüzey yönelimi sırasıyla $\{111\}$ ile $\{100\}$ düzeneğinde oluşan nanoçubuk.



Şekil 1.2 : Silindirik ve çok kabuklu yapıdaki Cu nanoteller. (a) 16-11-6-1 yapısına sahip Cu nanotel [25 numaralı kaynaktan alınmıştır]: İç içe geçmiş eş eksenli, spiral atom sırası n - n' - n'' - n''' ($n > n' > n'' > n'''$) olacak şekilde tanımlanır. (b) İç içe geçmiş $\{111\}$ yönelimindeki kabuklardan oluşmuş silindirik nanotelin dış yüzeyi yaprak şeklinde açıldığında elde edilen yüzey görüntüsü [26 numaralı referanstan alınmıştır]. Yüzey üzerinde A ile ekatom ve V ile boşluk şeklinde tanımlanan katıkşı ve kusur gösterilmiştir.

Başka bir çalışmada, Kang ve diğerleri silindirik ve çok kabuklu yapıdaki Cu nanotelleri incelediler ve boşluk oluşturma enerjisinin telin merkezinde, telin dış kabuğuna nazaran çok daha düşük değerlerde olduğunu hesaplayarak, boşlukların telin dışından içeriye doğru difüz edeceğini öngördüler ((1.2) nolu şekile bakınız) [26]. Her ne kadar bu çalışmalar atomik ölçeklerde büyütmenin doğasını ve bir nebze kadar nanotellerin zorlamalar altında dayanıklılıkları gibi olguları anlamamıza yardımcı olsalar da, malzemenin değişen boyutları altında atomik difüzyon süreçlerinin ne şekilde etkilendiğine dair herhangi bir açıklama getirmez. Bununla birlikte, nanoteller üzerinde yapılacak benzer hesaplamalar, tellerin kararlılığında önemli rol oynadığı öngörülen yüzey difüzyon süreçlerinin [27] ve nanotellerin uçlarından çekilip uzatılmaları sırasında oluşan dar boğazların pürüzsüz hale gelmesindeki genel karakterlerin anlaşılmasına yardımcı olacaktır [28].

Birçok metal düz yüzeyleri için ekatomun yerel rahatlamalar kanalıyla oluşturduğu yerel yüzey gerilimlerinin, yüzey difüzyon süreçleri boyunca karşılaşılan enerji engel değerleri üzerine önemli etkileri olduğu bilinmektedir [29-31]. Teorik bir çalışmada Yu ve Scheffler, diğer geçiş metalleri için hoplama mekanizması tercih edilen bir süreç iken, neden Ir(100) ve Pt(100) yüzeylerinde değiş-tokuş mekanizmasının daha baskın olduğu sorusunu yanıtlayabilmek için Au(100), Al(100) ve gerilmiş Ag (100) yüzeylerinde atomik difüzyon süreçlerini incelediler [30]. Değiş-tokuş süreçlerinin



Şekil 1.3 : Au(100) yüzeyi üzerinde difüz eden Au ekatomunun üstten görünümü [30 numaralı kaynaktan alınmıştır]. (a) Ekatom dörtlü denge konumu üzerindeki boşluk pozisyonunda iken, hacim sisteminde yer alan özdeşine göre atomlar arası mesafesini %6 daha kısa tutacak şekilde yüzeye yerleşir. (b) Hoplama mekanizması için geçiş durumu (transition state) olan ikili köprü konumunda bulunan ekatom, özdeş hacim yerleşimine kıyasla yüzey atomları ile mesafesini bu kez %10 daha kısa tutar (c) Değiş-tokuş mekanizması için geçiş durumunda beyaz atom çifti, yüzeydeki 4 adet atomu (2, 2', 4 ve 4') ittirerek üst yüzeye %37 daha fazla yaklaşacaktır.

karakteristiklerinin yüzey germesi ve bu germelerin yüzey atomları tarafından boşaltılması ile belirlendiğini gördüler ((1.3) nolu şekile bakınız). Ayrıca, azalan simetri (örneğin, tek bir yüzeyden oluşan sistem ya da basamaklı yüzeyler) ile birlikte atomik rahatlamaları belirleyen etmenler sistemin sahip olduğu yerel atomik düzenek ve civar atomlarının değişen koordinasyon sayılarıdır [32]. Tellerdeki sonlu boyut etkisi ve hem yan yüzey hem de kesit alanda atomların yerel yerleşimlerdeki farklılıklar nedeniyle, özellikle kesit alanı küçük nanoteller için oluşan yerel yüzey germelerinin difüzyon mekanizmaları üzerindeki etkilerinin daha fazla olması beklenir. Bu nedenle, nanotel üzerinde yerel yüzey germelerinin ve atomik süreçler için enerji engel değerlerinin değişen kesit alan ile birlikte incelenmesi yararlı olacaktır.

Bu tezde, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimine sahip dörtgen Cu nanoteller üzerinde değişen kesit alan etkisini görebilmek için çeşitli toplam enerji hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplar yukarıdaki çalışmalar ışığında ve aşağıda belirtilen amaçlar doğrultusunda şekillendi: (1) Nanotellerin yan yüzeyleri üzerinde tanımlanabilecek tek ekatom difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerlerinin nanotelin kesit alanına göre nasıl bir değişim gösterdiğinin incelenmesi, (2) Nanotellerin kesit alanları ve yan yüzeyleri üzerinde tanımlanan boşluk difüzyonu için gerekli olan enerji değerlerinin kesit alan büyüklüğüne göre gösterdiği değişimin incelenmesi, (3) Nanotellerde artan serbestlik derecesini de gözönünde bulundurarak, yerel gerilmelerin değişen nanotel kesit alanı ile beraber nasıl bir değişim gösterdiği ve bu

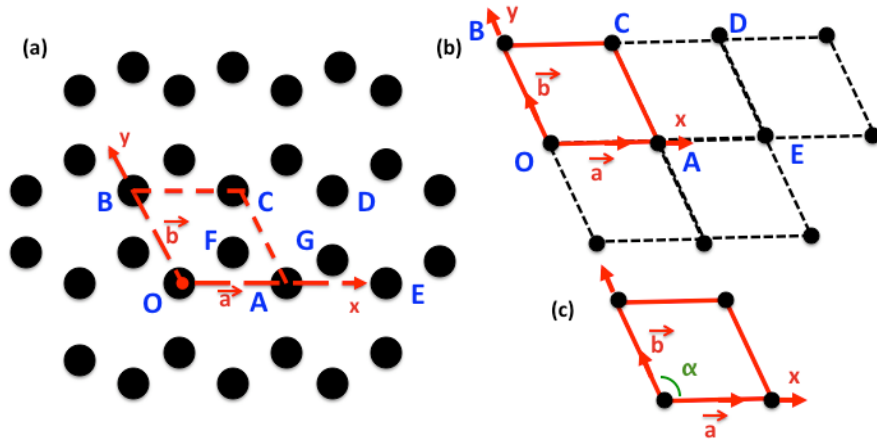
değişimlerin ekatom difüzyonları üzerindeki olası etkilerinin ne olduğunun incelenmesidir.

Tezin geri kalan bölümleri aşağıdaki gibi düzenlemiştir: ‘Kristal Yapı’ başlığı altında, incelenen nanotellerin temel kristal yapıları, kristal yönelimleri ve doğrultuları genel olarak açıklanmış olup, nanotellerin sahip olduğu yapısal özelliklere değinilmiştir. ‘Geometri’ başlıklı bölümde ise incelenen nanotellerin temel olarak üretiminden bahsedilmiş ve sahip olduğu geometrilere yer verilmiştir. ‘Kuramsal Yöntemler’ başlığı altında, hesaplamalarımızın dayandığı hesaplama yöntemleri ve tekniklerine değinilmiştir. Atomlar arası etkileşim potansiyelini tanımlamak için seçilen gömülü atom yönteminin (GAY) dayandığı temellerden bahsedilmiş ve incelenen difüzyon mekanizmalarının enerji engellerini belirlemek için kullanılan dürtülü elastik bant metoduna (DEB) değinilmiştir. ‘Hesaplamalar ve Tartışmalar’ altında yapılan hesaplamalar ve elde edilen değerler tartışılmış, son bölüm olan ‘Sonuçlar’ kısmında ise hesaplamalarımızdan yaptığımız çıkarımlara yer verilmiştir.

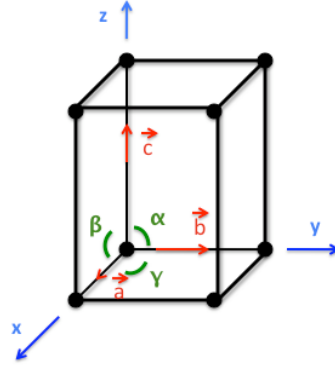
2. KRİSTAL YAPI

2.1 Giriş

Pek çok katı kendini oluşturan atom, iyon veya moleküllerin düzgün ve tekrarlanan üç boyutlu desenler oluşturduğu bir “kristal yapıya” sahiptir. Kristal bir yapının en belirgin özelliği uzun erimli düzeninin var olmasıdır. Toplam kristalin tüm geometrik özelliklerine sahip olacak şekilde düzenli yapıyı tanımlayan en küçük hacimsel birimine Birim Hücre denir ve bu hücrenin yan yana dizilmesiyle yapının tamamı elde edilir. Uzayda her noktası eşdeğer çevreye sahip bu temel birimlerin dağılım geometrisinin oluşturduğu yapıya Kristal Örgü adı verilir. Diğer bir ifadeyle kristal örgü, kristal yapının tekrarlanan birimlerindeki (atomlar, atom grupları, moleküller ve iyonlar) periyodik düzendir ((2.1) nolu şekile bakınız).



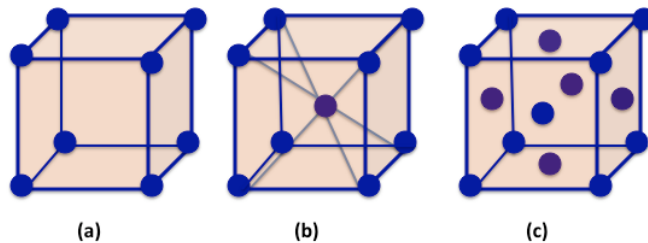
Şekil 2.1 : İki boyutlu kristal yapı: (a) Düzenli altıgenlerin köşelerine (örgü noktalarına) atom yerleştirilerek oluşturulmuş kristal bir yapı. (b) Kristal içinde keyfî bir başlangıç noktası seçilerek (O), bu noktaya simetri yardımıyla her bakımdan özdeş örgü noktalarının (A,B,C,D,E) oluşturduğu kristal örgü. (c) $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ örgü vektörleri ve α açısıyla oluşturulan paralelyüz, yapının birim hücresidir. Birim hücre uzayda ötelendiğinde bize kristal yapıyı verir [33].



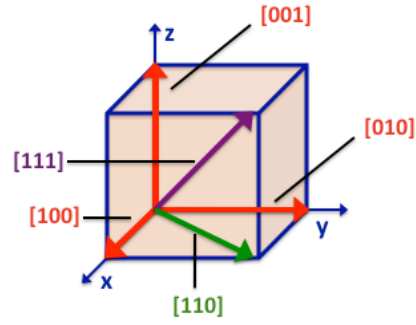
Şekil 2.2 : Üç boyutta birim hücre.

2.2 Kristal Sistemleri ve Bravais Örgü

(2.1c) nolu şekilde uzayı eşit hacimlere bölerek elde edilen düzenli en küçük yapı (birim hücre), iki boyutta orijin olarak belirlenen köşeden itibaren **a**, **b** vektörleri ve α açısıyla tanımlanır. Üç boyutlu bir yapıda ise, birim hücreyi **a**, **b** ve **c** vektörleri tanımlar. Uzunlukları sırasıyla 'a, b, c' ve aralarındaki açılar ' α, β, γ ' ile gösterilen bu vektörler, hücrenin kristalografik eksenleri adını alır ((2.2) nolu şekile bakınız). Üç boyutta kristal sistemleri, birim hücrenin sahip olduğu boyut uzunlukları ile boyut eksenleri arasındaki açılara bağlı olarak, yedi ayrı sistem ve bu yedi ayrı sistem ise kristal yapı içerisinde atomların dağılım biçimlerine göre ondört ayrı örgü tipi oluşturur. Doğada mevcut tüm malzemelere karşılık gelen ve simetri işlemlerinin koyduğu sınırlamadan dolayı sadece ondört çeşit olan bu örgülere Bravais örgü adı verilir [34]. Metaller ise Bravais örgülerin sıkı istiflenmiş kristal yapılarından çoğunlukla üç tipine sahiptirler: Hacim merkezli kübik-hmk (body-centered cubic, bcc), yüzey merkezli kübik-ymk (face-centered cubic, fcc) ve hekzagonal sıkı paket-hsp (hexagonal close packed, hcp) ((2.3) nolu şekile bakınız).



Şekil 2.3 : Kübik kristal yapılar ($a=b=c$ ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). (a) Basit kübik-bk (b) Hacim merkezli kübik-hmk (c) Yüzey merkezli kübik-ymk.



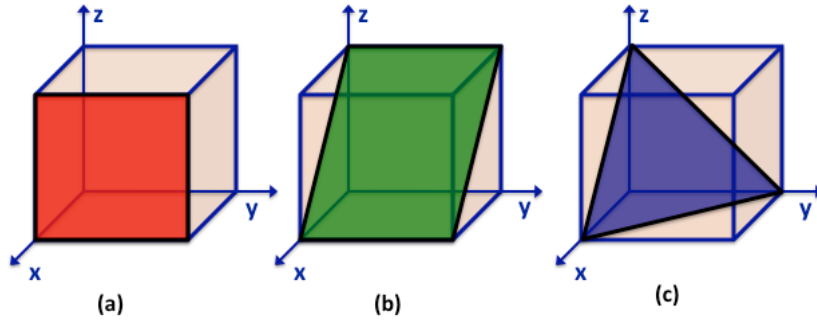
Şekil 2.4 : Kübik kristalde örgü doğrultu indisleri. $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ kenar doğrultuları her yönde özdeş olduklarından $\langle 100 \rangle$ olarak tanımlanan bir doğrultu ailesi oluştururlar.

2.3 Kristal Yönelimleri

Bir kristalde düzlem ve doğrultulardaki atomik dizilimin farklı olduğu durumlarda, yapının gösterdiği özellikler doğrultu ile değişecektir. Bir örgü içindeki herhangi bir doğrultunun yönelimi orijinden verilen bir noktanın koordinatı ile belirlenir. Kristal yapıdaki kristalografik yönelimler, ilgili doğrultu vektörünün mümkün en küçük tamsayıyı veren koordinat bileşeni ile verilir. Doğrultu indisleri olarak adlandırılan bu değerler, köşeli parantez içinde virgül ile ayrılmadan yazıldığında kristalografide bir doğrultu tanımlamış olur. Örneğin, kübik bir sistemde kübik eksen boyunca $(1,0,0)$ koordinat bileşenleri ile tanımlanan bir doğrultu bize $[100]$ yönelimini verir. Örgü sonsuz ve orijin keyfi olduğundan doğrultu indisi aynı zamanda bu yönetime paralel herhangi bir doğrultunun da indisi olacaktır. Örgü yönelimleri kristalin simetrisi altında özdeş ise örgü doğrultu ailesi oluşur. (2.4) nolu şekilde kübik kristaller için tanımlanan en temel örgü yönelimleri verilmiştir.

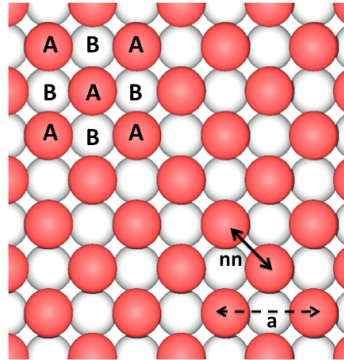
2.4 Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Bir kristalde atom dizilişleri kristal düzlemlerine bağlı olarak değişir. Bu düzlemler, genellikle parantez içinde düzlemin Miller indisleri ile tanımlanır. Kübik bir sistemde herhangi bir kristal düzlemin Miller indisleri, o düzlemin x, y, z eksenlerini kesme noktalarının terslerinin tamsayılaştırılmış değerleridir ve parantez içerisinde virgül ile ayrılmadan yazılırlar. Tıpkı örgü doğrultularında olduğu gibi kristalografik olarak özdeş olan düzlemler bir örgü düzlem ailesi oluşturur ((2.5) nolu şekile bakınız).



Şekil 2.5 : Kübik bir sistemde eksenleri $(1,\infty,\infty)$, $(1,\infty,1)$ ve $(1,1,1)$ noktalarında kesen düzlemler: (a) (100), (b) (101) ve (c) (111). Kristal simetrisi altında kübik kristal için özdeş olan bu düzlemler $\{100\}$ düzlem ailesine üyedirler.

Bu tezin konusu olan bakır nanoteller, ymk kristal yapısına sahiptir. Ymk yapısına sahip bir kristalde malzemeyi oluşturan iyonlar ya da atomlar, hem kübik birim hücrenin her bir köşesine hem de her bir yüzeyin merkezine yerleşirler ((2.3c) nolu şekil). Tez içerisinde kullanılan teller, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimine sahip olacak şekilde üretilmişlerdir ((2.6) nolu şekile bakınız).

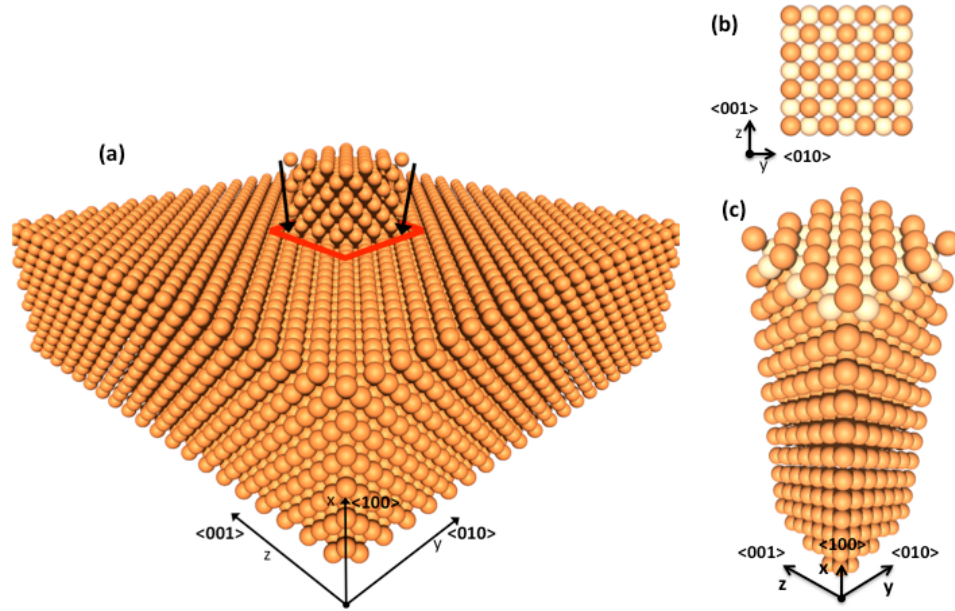


Şekil 2.6 : Yüzey merkezli kübik yapı için (100) yüzey görüntüsü. Kırmızı atomlar yüzey katman atomlarını, beyaz atomlar ise bir alt katman atomlarını göstermektedir. Katmanların istif sırası ABAB..... düzeneği ile verilir. nn , en yakın komşu atomlar arası uzaklık, a ise yapının örgü sabitidir. Bakır için örgü sabiti $3.615 \text{ \AA}$ 'dur.

3. GEOMETRİ

3.1 Yukarıdan Aşağı Yöntemi ile Nanotel Üretimi

Bu tez içerisinde incelenen bakır nanoteller temel olarak yukarıdan aşağı yöntemi (top-down process) kullanılarak istenilen düzeneklerde üretildi. Bu yöntem genel olarak, herhangi bir yüzey yönelimine sahip bir kütüğün istenilen kapalı bir çevrim boyunca kesilip, oyulmasına dayanmaktadır. $\langle 100 \rangle$ eksen yönelime sahip nanoteller, yüzeylerinin her biri (100) düzlem düzeneğine sahip kütüğün, (3.1a) nolu şekilde gösterilen duvarlar boyunca yukarıdan aşağı doğru oyulmasıyla elde edilir. (3.1c) nolu şekilde gösterilen benzetim (simülasyon) hücresi tezin araştırma konusu olan $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimli, dörtgen Cu nanotellere bir örnektir.



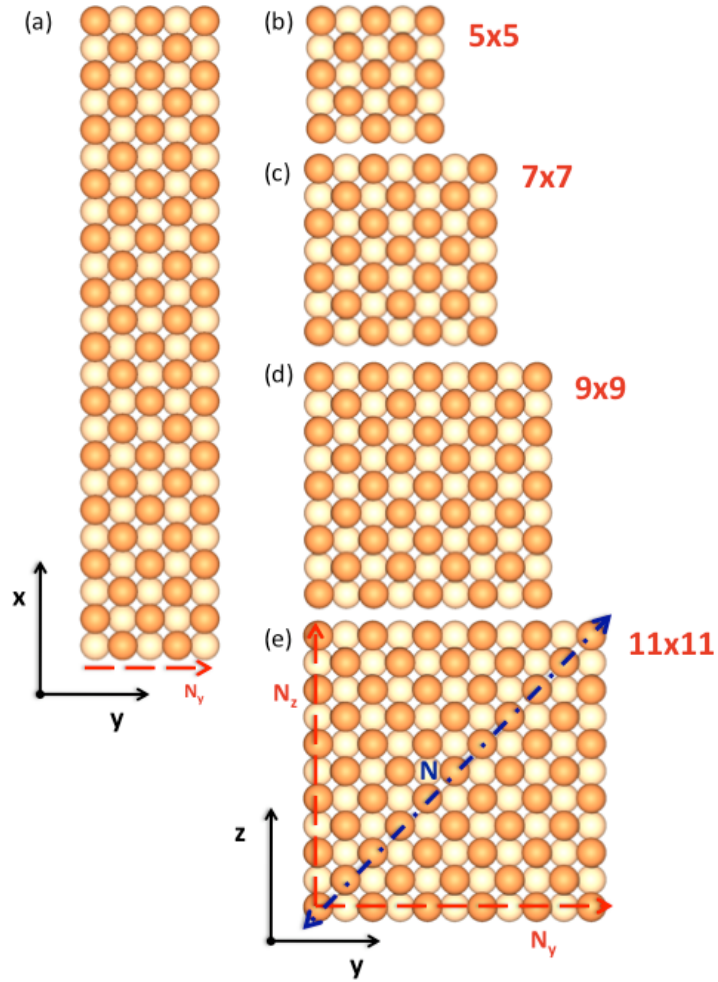
Şekil 3.1 : Yukarıdan aşağı yöntemi ile üretilen nanotel: (a) İstenilen nanotel eksenini verecek yönelime sahip yapı, şekilde gösterildiği gibi yukarıdan aşağı doğru kütükten oyularak elde edilir. Şekilde (100) yönelimine sahip kütük, kırmızı renkle gösterilen kare duvarlar boyunca oyularak kesit alanı kare olan nanotel elde edilir. (100) eksen yönelimine sahip kare kesit alanlı nanotelin sırasıyla, (b) kesit alanı ve (c) perspektif görünüşü.

3.2 Benzetim Hücreleri

(3.1c) nolu şekilde gösterildiği gibi nanoteller, eksen yönelimleri x doğrultusunda, kesit alanları ise y ve z eksenleri boyunca olacak şekilde üretilmiştir. İncelenen nanoteller, Lang ve grubu tarafından basamaklı yüzeyleri görseleştirmek için tasarlanan yazım şekline esinlenerek [35], bu çalışma ile geliştirilen bir adlandırmayla eksen yönelimlerine ve kesit alanlarında bulunan atom sayılarına göre kısa ve etkili bir biçimde sınıflandırıldı. Bu gösterimde, genel olarak nanotelin yapısı $N(h_a k_a l_a)(h_s k_s l_s)$ formunda tanımlanır (burada, $(h_a k_a l_a)$ ve $(h_s k_s l_s)$ sırasıyla eksen yöneliminin ve yan yüzeylerin Miller indisleridir). N, nanotelin kesit alanında $(n \times n)$ köşegenler boyunca uzanan toplam atom sayısıdır. Böylece, bu tezde kesit alan köşegenlerinde bulunan toplam atom sayılarına göre 5x5’den 11x11’e kadar çeşitli büyüklüklerde nanoteller incelenmiştir. Nanoteller aynı zamanda 1 boyutta sonsuza uzanan yapılar olarak ele alındığından, oluşturulan hücrelere x doğrultusunda periyodik bağ koşulları uygulanırken, y ve z doğrultuları boyunca herhangi bir periyodik bağ koşulu uygulanmaz. $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimi boyunca 24 tane atom tabakasından oluşan her bir benzetim hücremizin y ve z doğrultusundaki atom sayıları, nanotelin çapına göre değişim gösterir ((3.1 nolu çizelgeye bakınız)).

Çizelge 3.1 : Sahip oldukları atom sayılarına göre farklı kesit alanlı nanoteller: N_y ve N_z nanotelin kesit alanında sırasıyla, y ve z yönündeki atom sayılarıdır (3.2 nolu şekile bakınız).

Nanotel	Toplam Atom Sayısı	N_y	N_z	N
5x5	300	3	3	5
7x7	588	4	4	7
9x9	972	5	5	9
11x11	1452	6	6	11



Şekil 3.2 : Üretilen nanotellerden görüntüler. Kesit alan köşegeninde bulunan atom sayısına (N) göre sırasıyla 5, 7, 9 ve 11 atomdan oluşan teller: (a) 5x5 teli için yüzey ve (b) kesit alan görüntüsü. (c) 7x7, (d) 9x9 ve (e) 11x11 telleri için kesit alan görüntüleri. N, N_y ve N_z , belirtilen doğrultularda kaç tane atom bulunduğunu verir.

4. KURAMSAL YÖNTEMLER

4.1 Gömülü Atom Yöntemi

Bir sistemin taban durumundaki ($T=0K$) yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve sisteme ait enerji değerlerinin (toplam enerji, difüzyon enerji engel değerleri gibi) hesaplanması söz konusu olduğunda, göz önünde bulundurulması gereken en ideal yöntem ilk ilke (ab initio) hesaplama yöntemleridir. Bu yöntemde hiçbir parametrizasyon işlemi kullanılmadan ilk ilke ile işe başlanır ve tüm elektronik yapı göz önüne alınarak atomlar arası kuvvetler hesaplanır. Bu nedenle, yöntem en güvenilir sonuçları verir. Öte yandan, bu tür hesaplama yöntemlerinde geniş, donanımlı ve yüksek başarılı bilgisayar sistemlerine ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, yöntemin en büyük sorunu, çalışılan problemi tüm karmaşık yapısıyla beraber betimleyen hesaplama hücresinin içereceği atom sayısına getirdiği sınırlamadır (en fazla 100 atom) [36]. Öte yandan, değişen kesit alan ile nanoteller üzerine atomik ölçeklerde sistematik bir çalışma hazırlamak, benzetim hücrelerinin 100 atomdan çok daha fazlasını içermesini gerektirir ki bu durum ilk ilke hesaplamalarını kullanılabilir bir yöntem olmaktan çıkarır. Diğer bir hesaplama yöntemi ise sistemi oluşturan atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için birçok defa test edilmiş ve güvenilirliği kanıtlanmış olan yarı deneysel, çok-cisimli potansiyeller kullanmaktır. Bu nedenle, bu tezde incelenen ve kesit alanları 5×5 'den 11×11 'e kadar değişen telleri temsil eden ve 100 atomdan daha fazla atom içeren benzetim hücrelerinde, atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için ikinci yolu tercih ettik ve Gömülü Atom Yöntemi (GAY) ile türetilen potansiyelleri kullandık [37]. Ymk metalleri (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) ve bunların alaşımları için geliştirilen GAY potansiyelleri, bu malzemelerin birçok hacim (bulk) özelliklerini başarıyla yeniden ürettiği gibi düşük koordinasyonlu yüzeylerin ve nano yapıları malzemelerin enerji değerlerinin hesaplanmasında ve yapısal özelliklerinin belirlenmesinde de başarılı olmuştur [38-41].

Gömülü atom yöntemi (GAY), taban durumunda ($T=0K$) bulunan bir sistemin toplam enerjisini oluşturmaya yönelik iki temel unsur üzerine dayanır: (1) Etkileşen elektron gazının taban durumu, toplam elektron yük yoğunluğunun benzersiz bir fonksiyonudur [42], (2) Bir ortam içersinde bulunan bir katıkşının enerjisi bu katıkşı olmadığı durumdaki ortamın elektron yoğunluğunun bir fonksiyonelidir [43]. Yani, $E=f_{z,R}(\rho_h)$. Burada $\rho_h(r)$, katıkşının yerleştirileceği r konumundaki ortamın elektron yoğunluğu, z ise yerleştirilen katıkşının tipidir. GAY, katıyı oluşturan her bir atomu diğer atomların oluşturduğu ortama gömülen birer katıkşı olarak ele alır ve bunun enerjisini aşağıdaki gibi tanımlar:

$$E_i = F_i(\rho_i(R_i)) + \frac{1}{2} \sum_j \varphi(R_{ij}). \quad (4.1)$$

Burada ρ_i , i etiketli atomun yerleştirileceği konumdaki ortamın elektron yoğunluğudur ve bu yoğunluğa katkı yapan komşu atomların atomik yük yoğunluklarının (f_i), üst üste bindirilmesi olarak tanımlanır:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_i(R_{ij}). \quad (4.2)$$

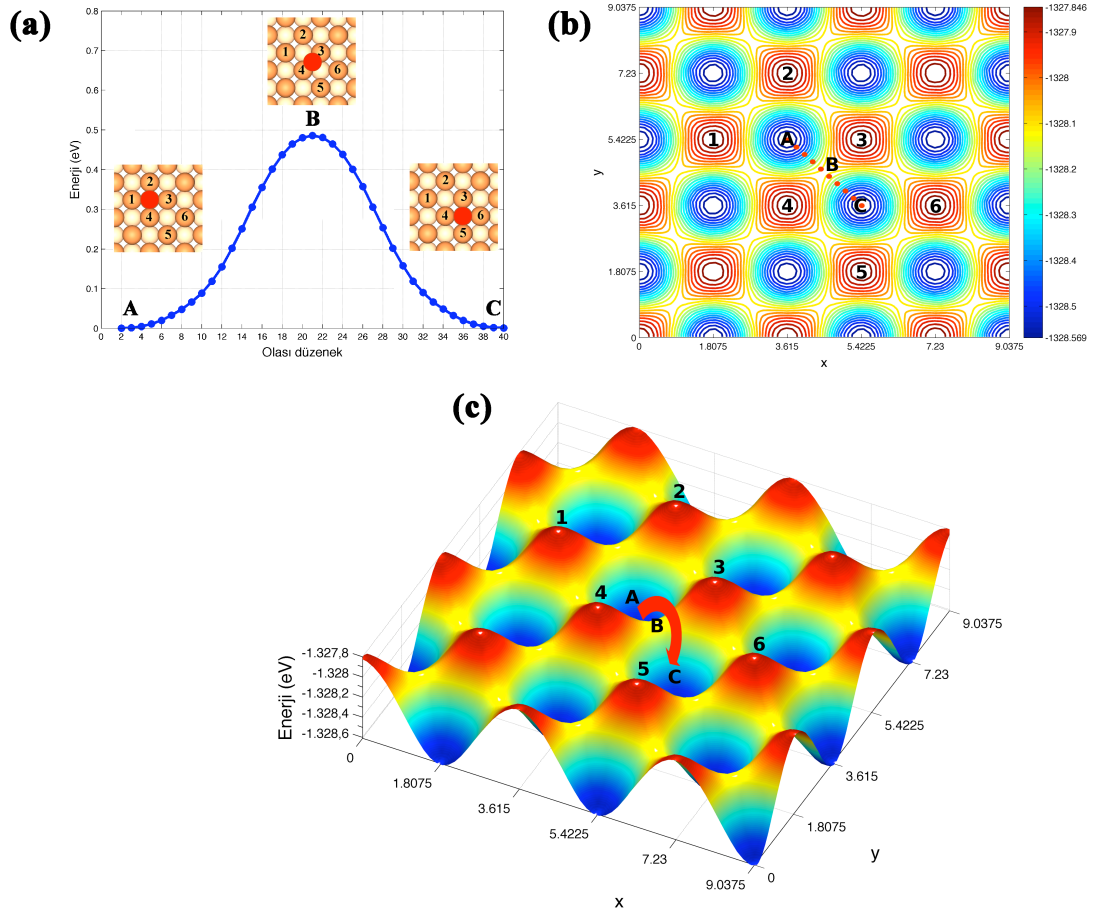
(4.1) nolu denklemde R_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafe iken, $F_i(\rho_i)$, i atomunu elektron yoğunluğu ρ_i olan yere gömmek için gerekli enerji, φ_i ise i ve j atomları arasındaki kısa erimli elektrostatik potansiyeldir. E_i ifadesindeki F_i etkileşim potansiyelinin çekici kısmını tanımlarken, φ_i itici parçasını tanımlar. Böylece katının toplam enerjisi, tüm atomlar üzerinden alınan toplam ile verilir:

$$E_{toplam} = \sum_i F_i(\rho_i(R_i)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(R_{ij}). \quad (4.3)$$

GAY fonksiyonları, 6 tip ymk metalleri ve bunların alaşımları için deneysel olarak tahmin edilen hacim (bulk) örgü sabiti, bağlanma enerjisi, elastik sabitler, boşluk oluşturma enerjisi ve alaşımların karışım ısıları gibi fonksiyonlara ayarlanarak (fitting) belirlenir.

4.2 Dürtülü Elastik Band Yöntemi

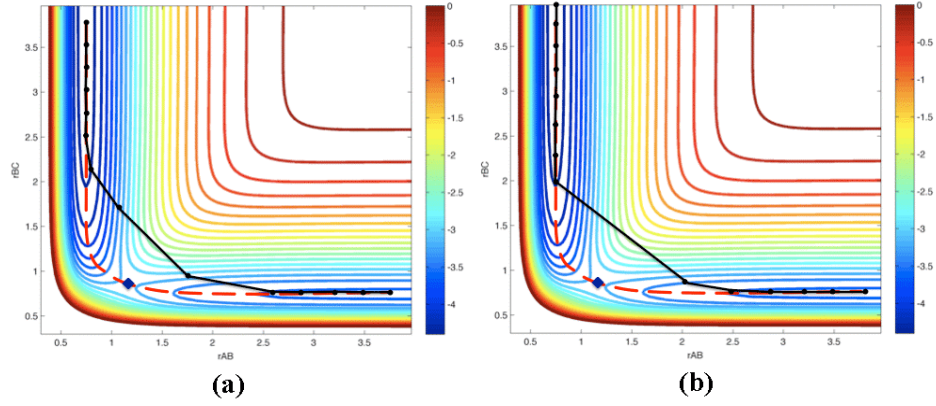
Atom ya da atom grupları, yapı üzerinde kararlı bir durumdan başka bir kararlı duruma geçerken hareketlerini her zaman en düşük enerjiye mal olacak şekilde düzenlerler. Bu nedenle, izleyecekleri yol boyunca oluşturdukları reaksiyon koordinatları bize en düşük enerjiye sahip yolu verir. Bu yol boyunca karşılaştıkları potansiyel enerjinin en fazla olduğu yer (eğer noktası-saddle point) aktivasyon enerji engelini verir ve böylece tanımlanan hareket için geçiş durumunu (transition state) belirler ((4.1) nolu şekille bakınız).



Şekil 4.1 : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: (a) Difüzyon yolu boyunca ekatomun hissedeceği enerji profili. Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci tabakası ve sarı ile ikinci tabakası 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 dörtlü denge konumundadır. (b) Ekatomun yüzey üzerinde difüz ederken hissedeceği enerji potansiyelinin yüzey düzlemine olan eşyüksektisinin 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.

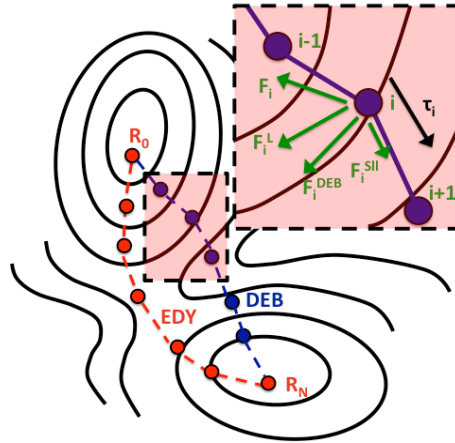
Sistemin izleyeceği reaksiyon koordinatlarını düzgün şekilde belirleyip, karşılaşacağı enerji engelini en doğru şekilde hesap etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Genel olarak, en düşük enerji yolu, ‘durumlar-zinciri’ (chain-of-states) olarak adlandırılan yöntemler yardımıyla belirlenir [44]. Bu yöntemler, geçiş durumu için izlenen en düşük enerjili reaksiyon yolunu başlangıç ve bitiş durumları arasında uygun geometrilere yerleştirilen sistemin olası düzenekleri (imaj) aracılığıyla belirler. Tipik olarak sayıları 4-20 arasında değişen bu olası düzenek topluluğu, sistemin takip ettiği geometrik düzen için bir zincir tanımlar ve bu zincirdeki her bir komşu düzenek birbirlerine eşit büyüklükte kabul edilen yaylar ile bağlanır. Böylece, yay etkileşimlerinin varsayılan katkısı ile reaksiyon yolunun ‘elastik bant’ davranışına sahip olması sağlanır. Her bir komşu düzenek arasında, bu düzeneklere etki eden kuvvetleri en düşük enerji durumuna düşürecek (minimizasyon) şekilde bir bant eniyilemesi (optimizasyon) uygulanır. Bu ise, elastik bant yöntemleri için her bir olası düzeneğe etki eden iki ayrı kuvvet tanımlanarak sağlanır. Bunlar temel olarak, düzenekler arasında varsayılan yaylardan kaynaklanan yay kuvveti ile gerçek kuvvet olarak adlandırdığımız, sistemi oluşturan potansiyel enerjiden kaynaklanan kuvvettir. Bir çok bant yöntemi bu kuvvetleri hesaba katarken yanılgıya düşerek, en düşük enerji yolunu doğru olarak belirleyemez. Temel olarak yanıldıkları noktalar şunlardır: (1) Yay kuvvetlerinin sistemin olası düzenek bandını, en düşük enerji yolu olarak belirlenen eğri üzerine düşürmek yerine bu eğriden uzaklaşma eğilimi kazandırdığı ‘köşe-kesimi’ (corner-cutting) problemi. (2) Yol üzerindeki gerçek kuvvetlerin, potansiyel yüzeyi üzerindeki düzeneklerin, yüksek enerjiye sahip bölgeden daha düşük enerjili bölgeye kaymasına neden olduğu ‘aşağı-kayma’ (sliding-down) problemi ((4.2 nolu şekillere bakınız)).

Bu iki temel problemi ortadan kaldıracak şekilde kuvvetleri bant üzerine izdüşürmek mümkündür. Bunun için geliştirilmiş olan Dürtülü Elastik Bant-DEB (Nudged Elastic Band) yöntemi oldukça etkili ve güvenilir bir şekilde en düşük enerjiye sahip yolu belirlemektedir [45,46]. DEB yöntemi, sistemin geçiş durumu (transition state) için başlangıç ve bitiş koordinasyonlarının bilinmesi şartıyla, bu iki durum arasında izlenen reaksiyon koordinatlarının belirlenmesi yöntemidir.



Şekil 4.2 : Potansiyel enerji yüzeyi için eşyükseleli eğrileri. Hareketli iki atomun, A ve C, kimyasal bir bağ ile sabit bir B atomuna bağlı olduğu basit bir sistem düşünüldü. Yatay eksen AB, dikey eksen ise BC arasındaki uzaklığı verir. (a) Çizgi üzerinde noktalar arasındaki yay sabitinin $k=1.0$ olmasıyla elde edilen sade elastik bant: Düzeneklerin potansiyel yüzey eğrilerinin köşelerini keserek ilerlediği ve eğer noktası ile gerçek enerji engel değerini (şekil üzerinde gösterilen mavi nokta) ıskaladığı ‘köşe-kesimi’ (corner-cutting) problemi görülmektedir. Kırmızı çizgi, eğer noktasını içeren güzargahı takip eden en düşük enerji yoludur. (b) Tıpkı (a)’da olduğu gibi, fakat bu kez yay sabiti $k=0.1$ alınarak elde edilen elastik bant: Düzeneklerin köşe-kesme sorunu ortadan kalkmış gibi görülmektedir, bu kez düzeneklerin gerçek enerji engelinden daha fazla uzaklaşarak düşük enerji değerleri içeren bölgelere doğru kaydığı ‘aşağı-kayma’ (sliding-down) sorunu ortaya çıkmaktadır [47].

(4.3) nolu şekilde gösterildiği gibi, $\mathbf{R}_0$ ve $\mathbf{R}_N$, sabit başlangıç ve bitiş noktaları, geriye kalan mavi renkli ara düzenekler ise eniyileme algoritması ile yerleştirilmiş reaksiyon koordinatlarıdır. Böylece, $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$ koordinatları ile tanımlanmış $N+1$ adet düzenekten oluşan bir elastik bant şekilde mavi renkle gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : İki ayrı kuvvet bileşeninin dürtülü elastik bant F_i^{DEB} kuvvetini oluşturması: Yay kuvvetinin, teğet eğrisi τ_i boyunca bileşeni F_i^{SII} , ve $V(R)$ potansiyelinden kaynaklanan kuvvetin dik bileşeni F_i^L . Şekilde aynı zamanda yöntem ile izdüşürülmesi önlenen kuvvet bileşeni F_i ’de gösterilmiştir. Kırmızı renkli eğri hareket için tanımlanan en düşük enerji yolunu (EDY) gösterir [48].

DEB yöntemi ile bir düzeneğe uygulanan toplam kuvvet, gerçek kuvvet ve yay kuvvetlerinin yola dik ve paralel bileşenlerinin toplamı şeklinde yazılır:

$$\vec{F}_i^{DEB} = \vec{F}_i^\perp + \vec{F}_i^{S_\parallel}. \quad (4.4)$$

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

$$\vec{F}_i^\perp = -\vec{\nabla}(\vec{R}_i) + \vec{\nabla}(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i. \quad (4.5)$$

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

$$\vec{F}_i^{S_\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \hat{\tau}_i. \quad (4.6)$$

Ayrıştırma sonunda yay kuvvetinin sadece paralel bileşeni hesaba katılarak köşe-kesimi problemi ve gerçek kuvvetin ise sadece dik olan bileşeni hesaba katılarak aşağı-kayma problemi ortadan kaldırılmış olur. Kuvvetlerin bu şekilde izdüşülmesi de sanki bir ‘dürtme’ (nudging) hareketini andırır ((4.3) nolu şekile bakınız). Böylece, (4.5) nolu denklem yardımıyla, düzenek zincirinin şekilde kırmızı renkle verilen gerçek en düşük enerji yolu (EDY) üzerine düşürülmesi sağlanır.

4.3 Boşluk Oluşturma Enerjisi

Bu tezde, hacim geometrisinde oluşturulan bir sistemin en düşük enerji durumunu alması, standart eşlenik gradyan yöntemi (standard conjugate gradient method) kullanılarak sağlandı ve böylece atomlar, taban durumu ($T=0K$) düzeneklerini alacak şekilde rahatlatıldı [49]. Daha sonra, tel üzerinde istenilen herhangi bir konumda boşluk yaratılarak, bu kez boşluk ile birlikte sistemin en düşük enerji düzeneğini alması sağlandı. Sistemin bu kararlı durumları göz önüne alınarak, boşluk oluşturma enerjileri, (4.7) nolu denklem kullanılarak hesap edildi:

$$Eb_o = E_{N-1}^b - \frac{N-1}{N} E_N^b. \quad (4.7)$$

Denkleimde yer alan E^{b_0} sistem içersinde boşluk yaratmak için gerekli olan enerji iken E_{N-1}^b , tek bir boşluk varlığında sistemin toplam enerjisi, E_N^b ise kusursuz (ideal) bir sistemin toplam enerjisidir. $N-1$ ve N ise sırasıyla tek bir boşluk bulunan sistem ile boşluk bulunmayan bir sistemin toplam parçacık sayılarıdır.

5. HESAPLAMALAR VE TARTIŞMALAR

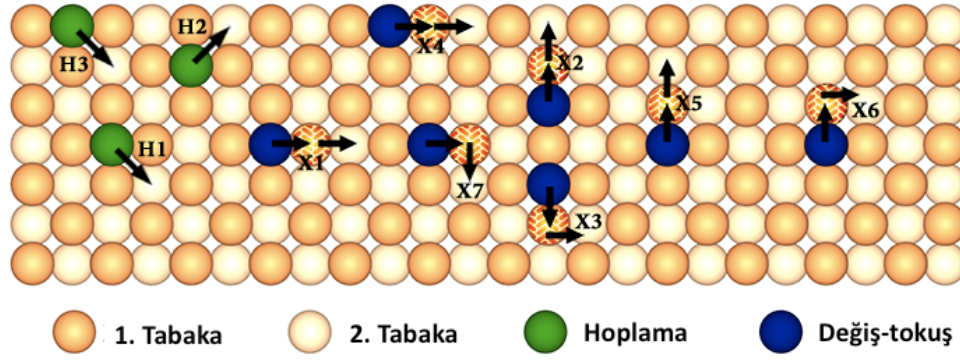
<100> eksen yönelimli, dörtgen Cu nanoteller üzerinde yaptığımız toplam enerji hesaplamaları dört temel hesap üzerine oturur. Bunların ilki, (5.2) nolu bölümde tartışılan, nanotellerin yan yüzeyleri üzerinde tanımlanabilecek ve tek ekatom içeren difüzyon süreçlerinin aktivasyon enerji değerlerinin nanotelin kesit alanına göre nasıl bir değişim gösterdiğinin incelenmesidir. Yüzey üzerinde incelenen ekatom difüzyonları iki temel süreç göz önüne alınarak tanımlanır: (1) Hoplama ve (2) Değiş-tokuş. Hoplama sürecinde difüz eden ekatom, telin yüzeyi üzerinde bir örgü noktasından başka bir örgü noktasına hoplayarak geçer. Değiş-tokuş sürecinde ise, ekatom altkütük atomunu altkütük üzerinde bulunan bir başka örgü noktasına itip, bu atomun boşalttığı yeri alır. Bu tezde genel olarak bu temel davranışlar göz önüne alınarak tanımlanan çeşitli difüzyon mekanizmaları için enerji engel değerlerini hesapladık. İkinci amacımız ise (5.3) nolu bölümde incelenen difüzyon süreçleri boyunca ekatomun çok yakın civarına uyguladığı yerel gerilimler ve bu gerilmelerin difüzyon karakteristiklerine olan etkilerini araştırmaktır. Nanotellerde artan serbestlik derecesini de göz önünde bulundurarak, yerel gerilmelerin farklı büyüklükteki nanotel yarıçaplarına göre nasıl bir değişim gösterdiği ve bu değişimlerin ekatom difüzyonu üzerine etkilerinin ne olduğu incelenmiştir. Üçüncü olarak, detayları (5.4) nolu bölümde verilen, nanotelin içinde ve yan yüzeyinde oluşturulan boşlukların difüzyonları için gerekli olan enerji engel değerlerinin, telin yarıçapına göre nasıl bir değişiklik gösterdiğinin incelenmesini amaçladık. Son olarak, tellerin kesit alanları üzerinde boşluk oluşturmak için gerekli olan enerji miktarlarını hesaplamayı hedefledik ((5.5) nolu bölüm).

5.1 Ekatom Difüzyonu

Yukarıda belirtilen amaçlar doğrultusunda, nanotel yüzeyleri üzerinde incelenen difüzyon mekanizmaları (5.1) nolu şekilde gösterilmiştir. İncelenen hoplama ve değiş-tokuş süreçlerini H ve X ile etiketledik. Burada H3, H2, X4, X2 ve X3 nanotelin kenarında gerçekleşen difüzyon süreçleri iken, H1, X1, X7, X5 ve X6

süreçleri yan yüzey üzerinde, tel eksen boyunca meydana gelen difüzyon mekanizmalarıdır. Yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen enerji engel değerleri (5.1) nolu çizelgede gösterilmiştir. Çizelge içinde incelenen süreçlerin enerji engel değerleri, tellerin değişen kesit alanlarına göre 5x5'den 11x11'e kadar olan teller için verilmiştir. Hesaplamalarımız, 19x19'a kadar kesit alan değerleri gitide büyüyen telleri (13x13, 15x15, 17x17) kapsayacak şekilde sistematik olarak gerçekleştirilmiştir. Çizelgede ayrıca, gerekli kıyaslamaları yapabilmek için Cu(100) düz yüzeyi göz önüne alınarak hesaplanan belirli difüzyon süreçleri için enerji engel değerlerine de yer verilmiştir.

Hesaplamalar sonucunda elde ettiğimiz sonuçları şöyle özetleyebiliriz: (1) Cu(100) düz yüzeyleri üzerinde baskın olarak kabul gören difüzyon süreci hoplama iken (düz yüzeyde aktivasyon enerji değeri, hoplama için 0.49 eV, değiş-tokuş süreci için 0.72 eV), hesaplamalarımız nanotellerin yan yüzeylerinde değiş-tokuş mekanizmalarının yüzey difüzyonunda etkin bir rol üstleneceğinin ipuçlarını veriyor: İncelenen çeşitli değiş-tokuş süreçlerine bakıldığında, bunlar arasında özellikle X1 süreci azalan kesit alan değerleri ile birlikte hoplama süreci ile kıyaslanabilir duruma gelmektedir (11x11 için 0.726 eV iken, 5x5 için 0.45 eV). Hatta azalan yarıçap ile bazı değiş-tokuş süreçleri (X6 ve X7) tercih edilen mekanizmalar olmaktadır. Örneğin, hesaplamalarımız 0.20 eV aktivasyon değeri ile X6 sürecinin gerçekleşmesi en olası mekanizma olduğunu söyler. (2) Nanotelin kenarında gerçekleşen değiş-tokuş süreçleri, nanotelin ortasında ve eksen doğrultusunda gerçekleşen değiş-tokuş süreçlerinin aksine, nanotelin yarıçapının değişmesinden çok daha az etkilenir: Telin kenarında gerçekleşen değiş-tokuş süreci olan X4 neredeyse kesit alan artışıyla herhangi bir değişime uğramamasına rağmen (5x5 için 0,3077 eV iken, 11x11 için 0,3191 eV), aynı sürecin telin ortasında gerçekleşen karşılığı olan X1 süreci için enerji engel değerleri dikkate değer bir biçimde değişim göstermektedir (5x5 için 0,4581 eV iken, 11x11 için 0,7265 eV). (3) Nanotellerin yan yüzeyleri üzerinde kurguladığımız hoplama süreçleri için hesapladığımız enerji engel değerleri, neredeyse yarıçapın değişmesinden hiç etkilenmemektedir. Son olarak, (4) artan yarıçap ile tüm enerji engel değerleri Cu(100) yüzeyi üzerinde hesaplanan değerlere yakınsar.



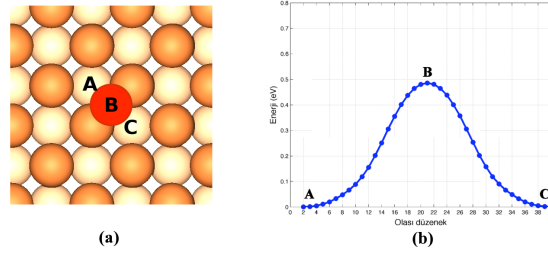
Şekil 5.1 : $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimli, dörtgen Cu nanotel yan yüzeyleri üzerinde incelenen tek ekatom difüzyon süreçlerinin yukarıdan görünüşü. Şekilde H ve X sırasıyla hoplama ve değiş-tokuş difüzyon süreçlerini gösterir. Hoplama sürecinde ekatom yüzey üzerinde bir örgü noktasında diğer örgü noktasına hoplarken (zıplarken), değiş-tokuş sürecinde ise ekatom altkütükte bulunan ve şekilde diğerlerinden farklı bir dokuda gösterilen yüzey atomunu, altkütük üzerinde bulunan komşu örgü noktasına doğru iterek ondan boşalan yeri alır. Değiş-tokuş süreci için gösterilen ilk ok, ekatomun alacağı difüzyon yolunu, ikinci ok ise altkütük atomunun süreç içinde izleyeceği difüzyon yolunu göstermektedir.

Çizelge 5.1 : N(100)x(100) tipi Cu nanotel yüzeyleri üzerinde çeşitli ekatom difüzyon süreçleri için hesaplanan enerji engel değerleri (eV). H ile hoplama süreçleri gösterilirken, X ile değiş-tokuş süreçlerine işaret edilir.

	H1	H2	H3	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
5x5	0.4230	0.5273	0.3901	0.4581	0.6578	0.2076	0.3077	0.6578	0.2076	0.3711
7x7	0.4767	0.5276	0.3676	0.6283	0.7431	0.3110	0.3154	0.6537	0.3123	0.5490
9x9	0.4829	0.5252	0.3597	0.6805	0.7645	0.3298	0.3178	0.6887	0.5644	0.6604
11x11	0.4843	0.5240	0.3549	0.7002	0.7712	0.3352	0.3191	0.7002	0.7244	0.7470
Cu(100)	0.4908			0.7265					1.1126	1.1162

5.2 Yerel Gerilimler ve Atomik Rahatlamalar

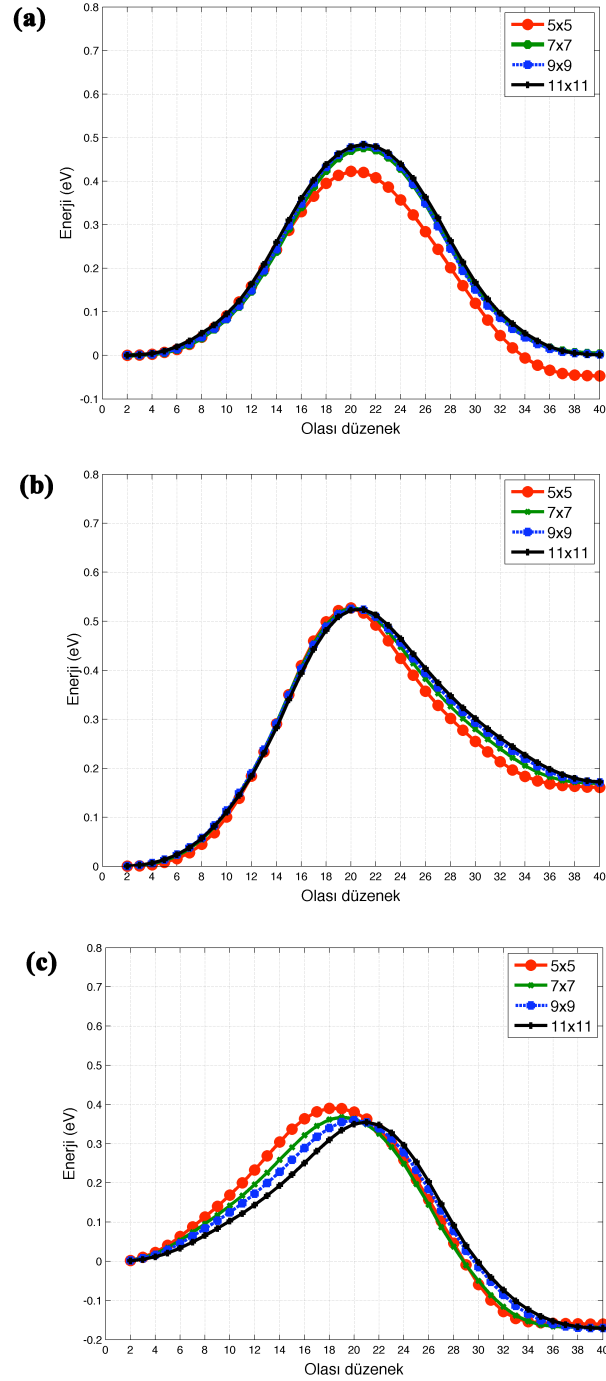
Nanotel üzerinde kurgulanan herhangi bir difüzyon süreci boyunca, hareket halindeki ekatomun ve difüzyon sürecine dahil olan atomların yüzey üzerinde yerel bir gerilime neden olması beklenir [30]. Özellikle sürece baskın olarak dahil olan atomların geçiş durumunda (transition state) yüzeye uygulayacakları yerel gerilimlerin sürece karşılık gelen enerji engel değerlerini etkilemesi beklenir. Sürecin gerçekleşme biçimine ve telin geometrisine (kesit alanı, koordinasyon sayısındaki değişim vb) bağlı olarak gözlenen bu yerel gerilimler, yüzey üzerinde gittikçe azalan şiddetlerde yayılırlar ve ardışık atomların yerel rahatlamaları ile boşaltılırlar. Bundan dolayı, bu kesimde difüzyon olayına dahil olan atomların yol açtığı yerel gerilimleri ve bu gerilimlerin tel üzerindeki etkilerini görebilmek için, incelenen tüm süreçlerde atomik rahatlamaları detaylı olarak inceledik ve difüzyon olayının yol açtığı yerel gerilimler ile aktivasyon enerji değerleri arasında bir bağdaşıklık ortaya koymaya çalıştık.



Şekil 5.2 : Cu(100) düz yüzeyi üzerinde ekatom difüzyonu: Kırmızı ile ekatom, turuncu ile yüzeyin birinci tabakası ve sarı ile ikinci tabakası gösterilmiştir. (a) Ekatomun kararlı bir durumdan (A) diğer bir kararlı duruma (C) geçerken izlediği atomik koordinat düzeneği. B’de atom yüzey atomlarının oluşturduğu kararsız köprü konumundadır. C’de ise tekrar dörtlü denge konumuna geldiği gösterilmektedir. (b) (a)’da gösterilen ekatomun difüzyon yolu boyunca hissedeceği enerji profili.

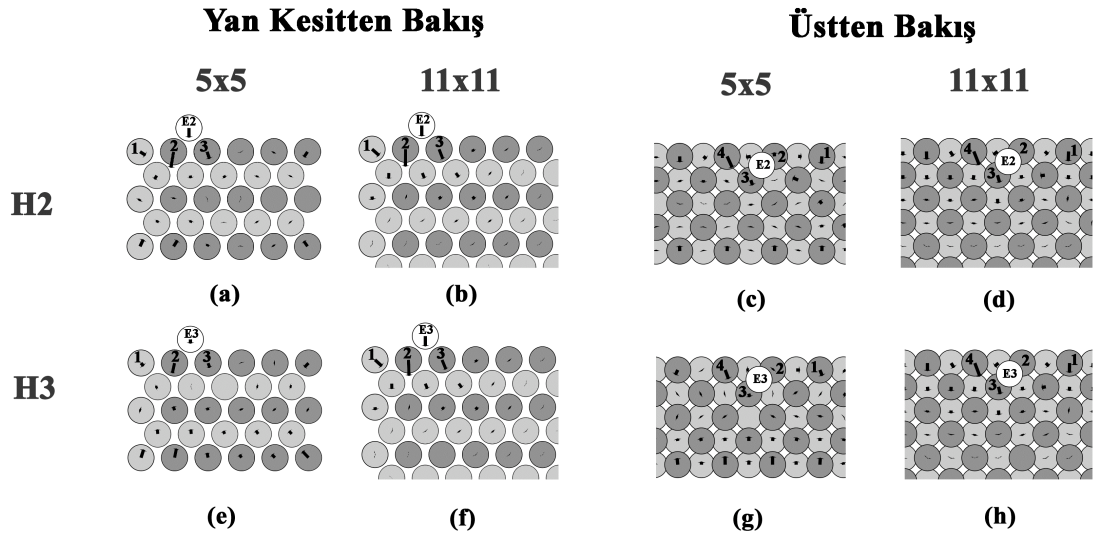
5.2.1 Hoplama süreçleri

Hoplama süreçlerinde ekatom, kararlı bir örgü noktasından başka bir kararlı örgü noktasına geçerken, süreç boyunca en büyük enerji engeliyle karşılaştığı kararsız köprü konumundan geçmek zorundadır. Geçiş durumu olarak da adlandırılan bu kararsız köprü konumunda, süreç boyunca ekatom ve yüzey atomlarının en fazla yakınlığı an yaşanır ((5.2) nolu şekile bakınız). (5.1) nolu şekil üzerinde tanımlanan hoplama süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri (5.3) nolu şekilde verilmiştir. Genel olarak, hoplama süreçlerinin tümü tellerin değişen kesit alanlarından etkilenmesine rağmen, enerji profillerinde gözüken karakteristikler koordinasyon sayıları bağlamında açıklanabilir. H2 sürecinde ekatom yüksek koordinasyon sayılı (5 atom) örgü noktasından, düşük koordinasyon sayılı (4 atom) örgü noktasına difüz eder ve süreç içerisinde koordinasyon sayısındaki kaybı giderebilmek için altkütük yüzeyine yakınlaşarak etkin koordinasyon sayısını [50] artırır. Nanotelin değişen yarıçapı ile ekatomun hissedeceği koordinasyon sayısında bir değişim olmadığından, ekatomun yüzeye dik doğrultudaki atomik rahatlamasında da değişen yarıçap ile birlikte bir değişim olmasını beklemeyiz. Öte yandan, H3 sürecinde ekatom koordinasyon sayısını yükselterek (4 atomdan 5 atoma artırarak) daha kararlı örgü noktasına geçmektedir. Koordinasyon sayısı bağlamında H2 sürecinde, ekatom en yakın komşu sayısında bir azalma ile karşılaşacağından enerji engel değerlerinin H3 sürecinden daha fazla olması beklenen bir sonuçtur. Nanotelin ekseni boyunca gerçekleşen H1 süreci telin kesit alanı 5x5 olmadıkça diğer tüm kesit alanlar için özdeş davranış gösterir ((5.3a) nolu şekil). Doğrudan koordinasyon sayısı ile ilişkilendirilemeyecek bu davranış yerel atomik rahatlamalar ile açıklanabilir.



Şekil 5.3 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen hoplama süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) H1 süreci (ekatom koordinasyon sayısını artırarak, 5 atomlu örgü noktasından 4 atomlu örgü noktasına difüz eder) ve (b) H2 süreci (ekatom koordinasyon sayısını 4 atomdan 5 atoma yükselterek daha kararlı örgü noktasına geçer). Süreçlerin ilk ve son adımları arasında gözlenen enerji farkı, süreç boyunca değişen koordinasyon sayılarıyla ilintilidir.

Enerji engel değerlerinin tellerin kesit alanları azaldıkça yavaş fakat sürekli bir karakterde artması ya da azalması, süreç boyunca hissedilen yerel gerilimler ve bu gerilimlerin süreç içinde rol alan altkütük atomlarının rahatlamaları yoluyla tel üzerinden boşaltılması ile açıklanabilir. (5.4) nolu şekilde H2 ve H3 süreçleri için geçiş durumunda (enerji profilinde yarı kararlı durum) difüzyon süreçlerinde rol alan atomların atomik rahatlamalarını gösterdik. Şekilde etiketlenmiş olan atomların birkaçının z doğrultusunda denge konumlarından olan uzaklaşmaları H2 ve H3 süreçleri için sırasıyla (5.2) ve (5.3) nolu çizelgelerde verilmiştir. (5.4) nolu şekilde verilen örneklerde E2 atomu, 5x5 ve 11x11 telleri için göze çarpacak bir biçimde yüzeyden içeri doğru yaklaşırken, 1, 2, 3 ve 4 nolu atomların yüzey düzlemi içinde atomik rahatlama miktarları diğer atomlara nazaran daha fazladır. Ancak, H2 sürecinde atomik rahatlama miktarları tellerin kesit alanlarına göre fazla bir değişim göstermez: 5x5 teli üzerindeki 2 nolu atom, -z doğrultusunda yaklaşık olarak 0.41 Å kadar yüzeyden içeriye doğru ilerlerken, bu miktar 11x11 için 0.44 Å değerini alır ((5.2) nolu çizelge bakınız). Yani, H2 süreci boyunca E2 ekatomu, ilk ve son durumlarda koordinasyon sayısında maruz kalacağı kaybı giderebilmek için tüm tellerde aynı oranda yüzeye yaklaşarak, etkin koordinasyon sayısını artırmaya çalışır. Öte yandan, H3 sürecinde, zaten koordinasyon sayısını artırarak ilerleyen E3 ekatomu yüzeye çok fazla yaklaşma ihtiyacı duymaz. Ancak, E3 nolu atom, 5x5 için -z doğrultusunda sadece 0.11 Å kadar içeriye gömülürken, 11x11 için bu miktar 0.26 Å kadar çıkmıştır. Bu durum karşısında, yüzey ve yüzeye yakın atomlar, H3 süreci boyunca sergiledikleri atomik rahatlamalar yardımıyla yüzeyde daha fazla hissedilen yerel gerilimi boşaltmaya çalışırlar: H3 sürecinde 2 nolu atom 5x5 için -z doğrultusunda 0.25 Å içeriye gömülürken, 11x11 için gömülme miktarı 0.42 Å kadar artar ((5.3) nolu çizelgeye bakınız).



Şekil 5.4 : H2 ve H3 süreçleri için geçiş durumunda (transition state) sistemde meydana gelen atomik rahatlamalar. Şekildeki oklar atomların denge konumlarından olan yerdeğiştirmelerini gösterir (bu yer değiştirmeler 20 kat büyütülmüştür). Ekatomu en yakın gelen altkütük atomları 1'den 4'e kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. E2 ve E3 ise ilgili süreçlerde difüz eden ekatomu göstermektedir.

Çizelge 5.2 : H2 difüzyon süreci boyunca E2 ekatom ile telin 1, 2, ve 3 nolu yüzey atomlarının (atom numaralandırılması için 5.4 nolu şekle bakınız) geçiş durumunda, yüzey normali boyunca (z doğrultusunda) denge konumlarından olan sapma miktarları (Å). Eksi işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir.

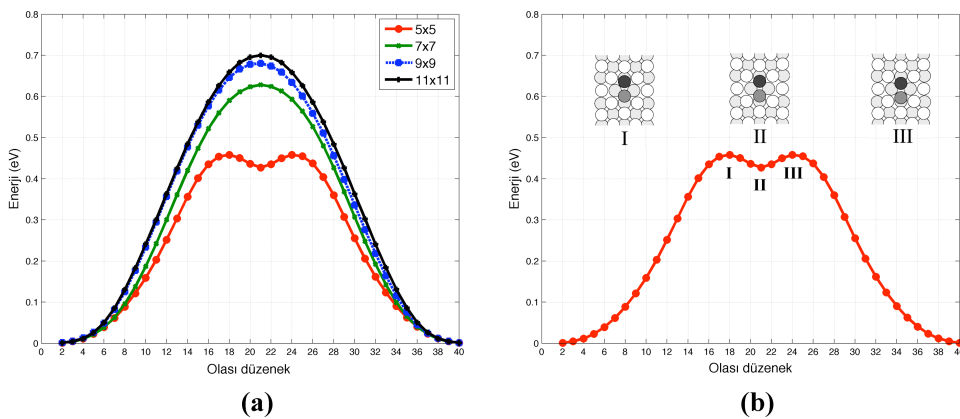
	5x5	7x7	9x9	11x11
E2	-0.25	-0.25	-0.27	-0.28
1. Atom	-0.09	-0.13	-0.15	-0.16
2. Atom	-0.41	-0.41	-0.43	-0.44
3. Atom	-0.19	-0.21	-0.24	-0.25

Çizelge 5.3 : H3 difüzyon süreci boyunca E3 ekatom ile telin 1, 2, ve 3 nolu yüzey atomlarının (atom numaralandırılması için 5.4 nolu şekle bakınız) geçiş durumunda, yüzey normali boyunca (z doğrultusu) denge konumlarından olan sapma miktarları (Å). Eksi işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir.

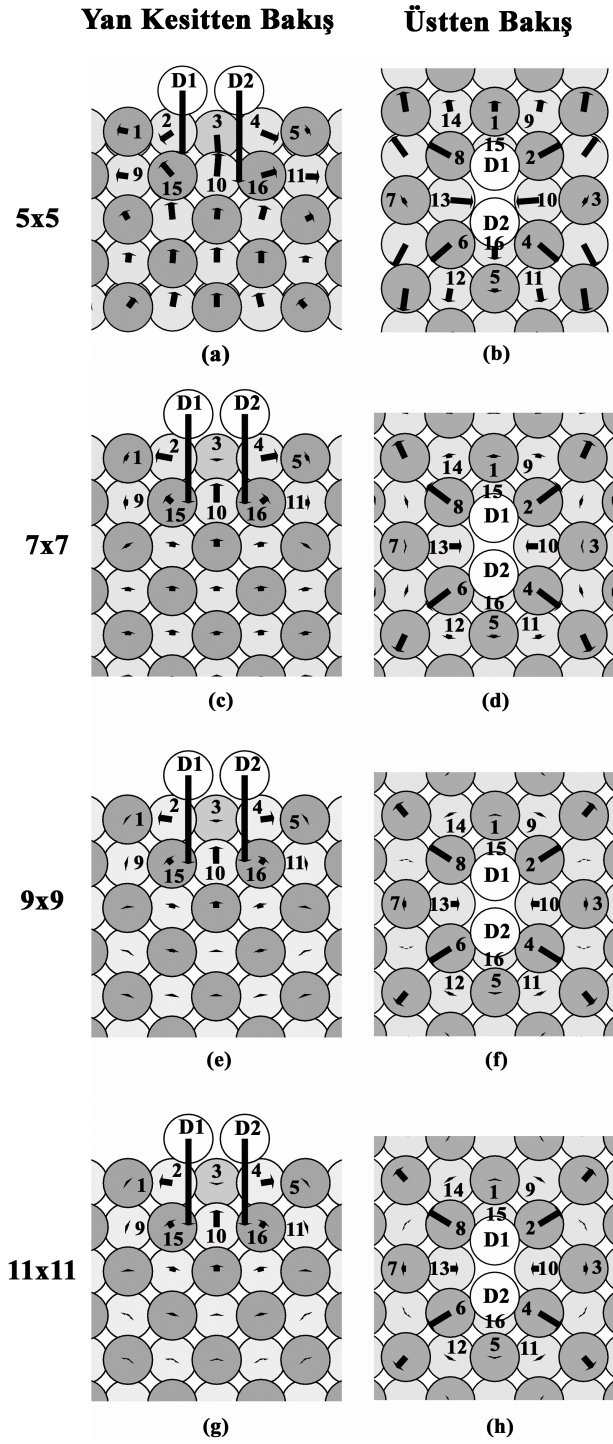
	5x5	7x7	9x9	11x11
E3	-0.11	-0.17	-0.22	-0.26
1. Atom	-0.08	-0.13	-0.15	-0.16
2. Atom	-0.25	-0.32	-0.37	-0.42
3. Atom	-0.12	-0.20	-0.22	-0.25

5.2.2 Değiş-Tokuş süreçleri

X1 ve bu sürecin telin kenarında gerçekleşen karşılığı olan X4 süreci, ekatomun altkütük atomunu telin eksen yönelimi boyunca bir üst yüzeye iterek, ondan boşalan yeri alması şeklinde gerçekleşen süreçlerdir ((5.1) nolu şekile bakınız). (5.5) nolu şekilde, X1 mekanizması için 5x5’den 11x11’e kadar, ekatom difüzyonu boyunca karşılaşılan enerji profillerine yer verilmiştir. 11x11’den 5x5’e kadar değişen kesit alan ile birlikte karşılaşılan enerji engeli değerinde %38’lik bir azalma vardır ((5.5a) nolu şekile bakınız). Ayrıca 5x5 için elde edilen grafikte görülen ilk en büyük enerji engel değeri, yarı kararlı (meta stable) durum ve ikinci en büyük değerlerine karşılık gelen atomik konumların üstten görünüşleri de şekle dahil edilmiştir ((5.5b) nolu şekil). Ekatom, ilk en büyük enerji değerinde iken, nanotelin yüzeyine olan yakınlığı özdeş bir hacim (bulk) sistemindeki atomik yerleşime kıyasla %43 daha fazladır. Sürecin ilerleyen adımlarında ekatom, nanotel yüzeyinde yer alan bir atomu yerinden sökerek bu atom ile birlikte bir çift oluşturacağı yarı kararlı duruma gelmektedir. Bu duruma gelirken, karşılaşılan ilk en büyük enerji durumunda yüzeyden sökülen atom, hacimdeki atomlar arası mesafeye kıyasla bir alt tabakaya sadece %22 daha yakındır. Yarı kararlı duruma gelindiğinde ise ekatom ve etki ettiği yüzey atomu birlikte yüzeye doğru %33’lük bir oranla yaklaşılırlar. Böylece atom çiftinin yüzeye yaklaşması (etkin koordinasyon sayısındaki artış) ölçüsünde karşılaşılan enerji engel değerinde bir azalma gözlenir.

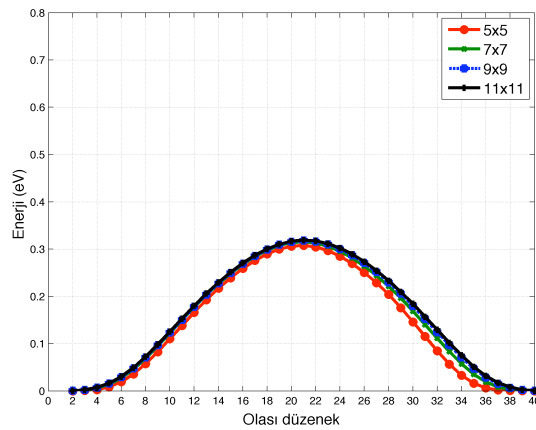


Şekil 5.5 : (a) 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X1 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri. (b) 5x5 teli üzerinde gerçekleşen X1 süreci için yüzeyin yukarıdan görünüşü. Ekatomun süreç boyunca karşılaştığı durumlar I, II ve III ile gösterilmiştir.



Şekil 5.6 : X1 süreci için geçiş durumunda sistemde meydana gelen atomik yerdeğiştirmeler (atomların konumlarından uzaklaşmaları, 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları, 1'den 16'ya kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ve D2 ile ekatom ve difüzyona katılan yüzey atomu gösterilmektedir.

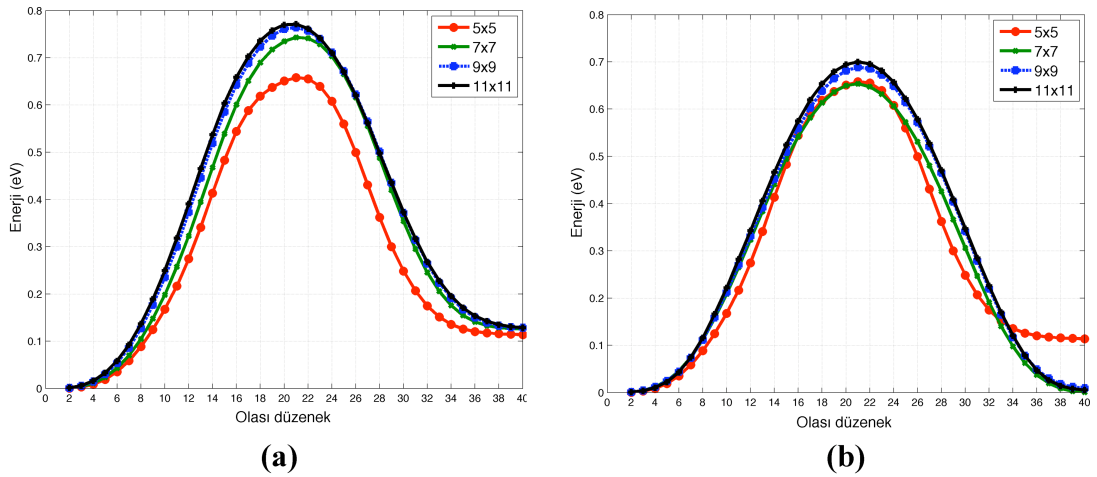
Sürece dahil olan atom çifti (ekatom ve onun ittirdiği altkütük atomu), yüzey düzlemine doğru yaklaşırken yüzey üzerindeki komşu atomlarını ((5.6a-b) nolu şekillerde gösterilen 2, 4, 6, 8 nolu atomlar) düzlem üzerinde $0.35 \text{ \AA}$ 'luk bir mesafeyle dışa ve $0.1 \text{ \AA}$ 'luk bir değerle de z yönünde aşağı doğru ittirir. Bu dört yüzey atomuna ek olarak altkütük yüzeyinin altında konumlanan iki atomun da (10 ve 13 nolu atomlar) sürece katılarak, hacim pozisyonları göz önüne alındığında $0.2 \text{ \AA}$ 'luk bir farkla düzlem üzerinde yer değiştirdiği ve $0.1 \text{ \AA}$ 'luk bir değer ile üst yüzeye doğru yerdeğiştirdikleri görülür. Bu süreç için diğer teller incelendiğinde, ekatom ve yüzey atomlarının davranışlarının benzer şekilde gerçekleştiği görülmüştür: 7x7, 9x9 ve 11x11 telleri için yarı kararlı durumda iken atom çifti yüzeye ortalama olarak %33'lük bir oranda yaklaşır ve yüzey üzerinde bulunan 2, 4, 6 ve 8 nolu atomlar düzlem içersinde $0.35 \text{ \AA}$ 'luk bir yer değiştirme yapar. 5x5 nanoteli için neredeyse telin aşağıya doğru diğer yüzeyine varıncaya kadar birçok atomda gözlenen rahatlamalar, yüzeyde hissedilen gerilimin etkisini azaltmaya yardımcı olur. 5x5 teli için atomlar arasındaki bu etkileşmeler, atom çiftinin yüzeye en fazla yaklaşma sağladığı bir anda enerji engel değerinde azalmaya neden olur. Bununla birlikte, nanotelin kesit alanının artış göstermesiyle birlikte yüzey geriliminin çok daha az sayıda atomu etkilediği görülmüştür. Böylece incelenen X1 sürecinde telin geometrisine bağlı olarak yerel gerilim, kesit alan küçüldükçe daha çok atomu etkileyerek, atomik rahatlamalar kanalıyla tel üzerinden gözle görülür bir biçimde boşaltılır.



Şekil 5.7 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X4 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri. Telin kenarında gerçekleşen süreç için gözlenen davranış tüm teller için özdeş bir karakter gösterir.

Telin kenarında gerçekleşen X4 için sürece dahil olan atomların geçiş durumunda altkütüğe yaklaşma miktarlarına baktığımızda, sürece karşılık gelen enerji engel değerleri ile yerel gerilimler arasındaki bağdaşıklığı çok açık bir şekilde göremeyiz. Nanotelin değişen yarıçapına göre atom çifti, süreç boyunca yüzeye dikkate değer bir biçimde yaklaşma göstermediği gibi (bu, 5x5 için %19, 7x7 için %17, 9x9 için %15 ve 11x11 için yaklaşık olarak %15), enerji engel değerlerinde de farkedilir bir değişim olmaz (5.7 nolu şekile bakınız).

X5 ve onun telin kenarında gerçekleşen karşılığı olan X2 süreçleri, ekatomun bu kez, telin eksen yönelimine dik doğrultularda altkütük atomunu üst yüzeye ittirerek ondan boşalan yeri alması şeklinde gerçekleşir ((5.1) nolu şekile bakınız). Sahip olduğu kesit alan büyüklüğü sebebiyle 5x5 teli, gerçekleşen X5 ve X2 süreçlerini birbirleriyle özdeş kılar (yüzey merkezinde başlayan X5 süreci telin kenarında sona erer). 5x5 teli için ekatomun ittirdirdiği yüzey atomunun koordinasyon sayısının süreç ilerledikçe 6'dan 5'e düşmesi son adımda hissedilen enerji engel değerini daha yüksek bir değere taşır. Öte yandan, X5 süreci için 7x7, 9x9 ve 11x11 tellerinde atom çifti telin sınırını hiçbir zaman doğrudan hissedemez. Ancak, bu durum X2 sürecinde azalan koordinasyon sayılarına bağlı olarak (6 atomdan 5 atoma düşerek), enerji engel değerinin ilk ve son adımlarda birbirlerinden farklı çıkmasına neden olur.

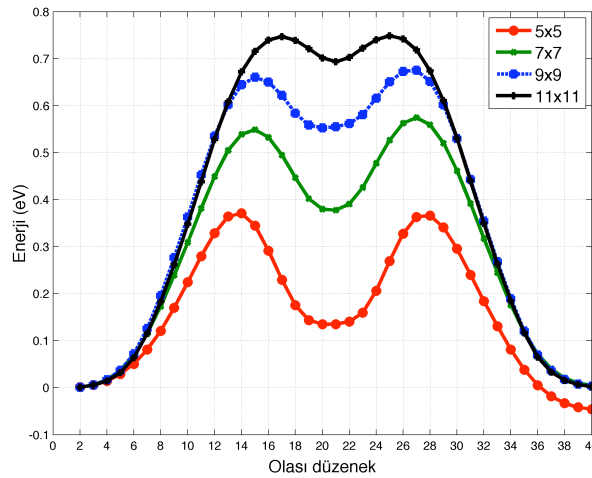


Şekil 5.8 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen değiş tokuş süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) X2 süreci (tüm tellerde, ekatomun yüzeyden ittirdirdiği atomun koordinasyon sayısı 6'dan 5'e düşer) ve (b) X5 süreci (sadece 5x5 telinde ekatomun yüzeyden ittirdirdiği atomun koordinasyon sayısı 6'dan 5'e düşer). Süreçlerin ilk ve son adımları arasında enerji farkı, değişen koordinasyon sayılarıyla ilintilidir.

X2 süreci boyunca karşılaşılan enerji engel değerleri, çok etkili olmasa da, tellerin kesit alan büyüklükleriyle değişir. Ekatom ve altkütük atomlarından oluşan atom çiftinin yüzeye yaklaşma oranları incelendiğinde, 5x5 için %22, 7x7 için %21, 9x9 için %21 ve 11x11 için %20'lik oranlarda yaklaşımlar görülür. Öte yandan, X5 için 5x5 telinden sonra, atom çiftinin yüzeye yaklaşma miktarlarında bir değişim gözlenmez: 5x5 için %22, 7x7 için %34, 9x9 için %34 ve 11x11 için %34. Bu durum enerji engel değerlerine yansiyarak, X5 sürecinde kesit alan değişimi ile farkedilir bir değişimin yaşanmamasına neden olmakla birlikte, atom çiftinin yüzeye daha fazla yaklaşması (X5 için %34 iken, X2 için %20), karşılaşılan enerji engel değerinin X2 süreçlerinden daha düşük çıkmasına neden olur.

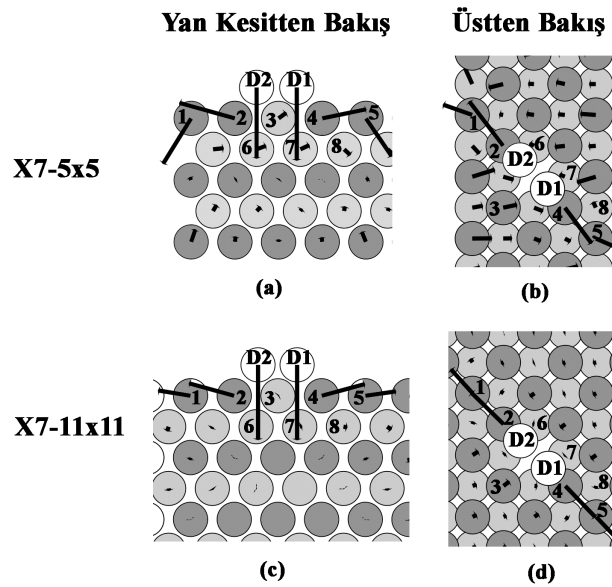
X3, X6 ve X7 süreçleri, incelenen diğer değiş-tokuş süreçlerden farklı olarak kurgulanan mekanizmalardır: ekatom, altkütükten kopararak yerini aldığı yüzey atomunu, kendileriyle aynı doğrultu üzerinde bulunan bir üst örgü noktasına iletirmek yerine, bu doğrultuya dik olan başka bir örgü noktasına iter ((5.1) nolu şekile bakınız). Süreçlerden X6 ve X7, tellerin eksenleri boyunca gerçekleşirken, X3 süreci ise X6 sürecinin bir karşılığı olarak tellerin kenarlarında gerçekleşmektedir.

(5.9) nolu şekilde, X7 için çizilen enerji profillerine bakıldığında tellerin kesit alanları ile birlikte düzgün bir şekilde artan ilk en büyük enerji değeri, yarı kararlı (meta stable) durum ve ikinci en büyük enerji engel değerleri göze çarpmaktadır. 5x5 teli için yarı kararlı durumdaki enerji engel değerinde %63 oranında farkedilir bir azalma meydana gelir. Her ne kadar bu durum tüm tellerde devam etse bile,



Şekil 5.9 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen X7 süreci için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri.

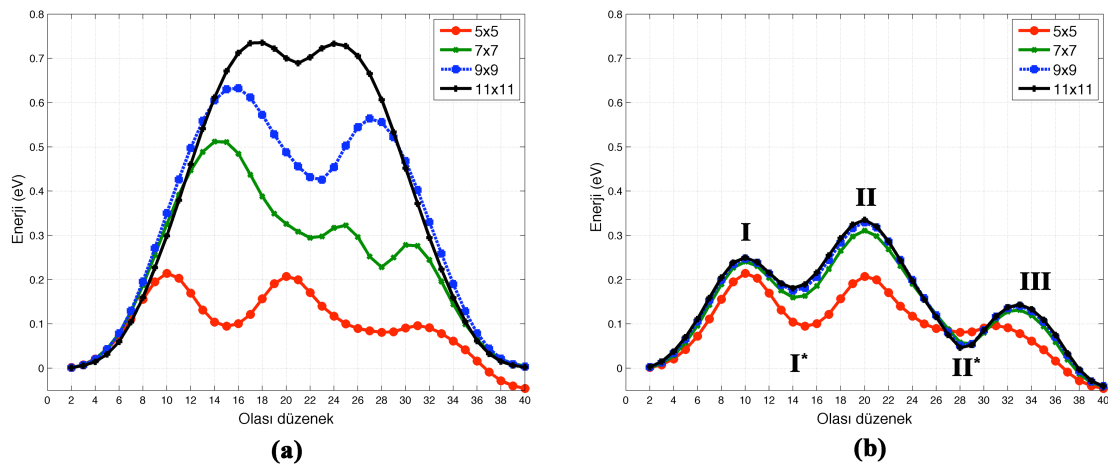
kesit alan artıkça etkisini yitirmektedir: Yarı kararlı durumda enerji engel değerlerinde 7x7 için %28, 9x9 için %15, 11x11 için ise sadece %7'lik azalmalar yaşanır. Bununla birlikte, en düşük enerji yolu boyunca hissedilen enerji profili üzerinde birbirinin simetriği durumlar yaşanır. Yani, ilk en büyük enerji durumu ile son en büyük enerji durumları için karşılaşılan enerji engel değerleri birbirleriyle eşittir. Bu durum sürecin ilerleyen her adımı için ekatom ve onun ittirdiği altkütük atomunun davranışı incelendiğinde açıklık kazanır. Sürece dahil olan bu atomların yüzeye yaklaşma ve yüzeyden uzaklaşma miktarları birbirleriyle aynı oranlarda gerçekleşir: 11x11 için ilk en büyük enerji değerinde iken ekatom nanotel yüzeyine, hacim yerleşimine kıyasla yaklaşık olarak %33 gibi değerle yakınlaşırken (*son en büyük enerji değerinde iken yaklaşma miktarı %13'e düşer*), altkütük atomu için yüzeye yaklaşma miktarı %13 (*son en büyük enerji değerinde iken bu miktar %33'e yükselir*) değerindedir. Yarı kararlı durumda iken ekatom ve yüzey atomunun oluşturduğu atom çifti birlikte yüzeye %18'lik bir oranla yaklaşmaktadır. Yani, yarı kararlı durum öncesinde yaşanan her adım, ekatom ve altkütük atomunun rolleri değiştirmesiyle birlikte bu durum sonrasında da aynı şekilde tekrarlanmaktadır.



Şekil 5.10 : X7 süreci için 5x5 ve 11x11 telleri üzerinde geçiş durumunda (transition state) sistemde meydana gelen atomik rahatlamalar (atomların konumlarından uzaklaşmaları 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları 1'den 8'e kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ekatomu ve D2 ise altkütük atomunu göstermektedir.

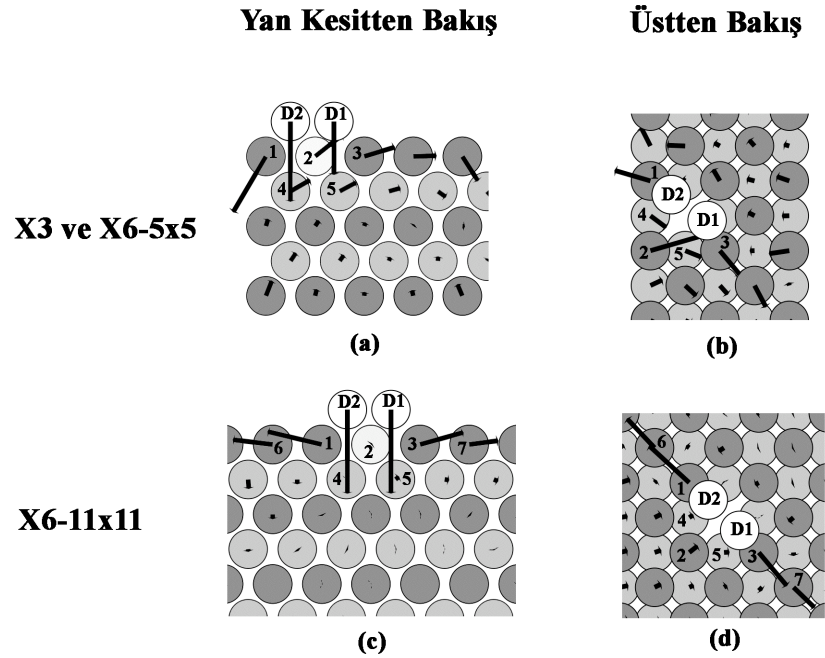
Öte yandan yarı kararlı durumda, sürece dahil olan atomların (ekatom ve altkütük atomu) yüzeye yaklaşmasıyla birlikte hissedilen gerilim, yerel atomların gerçekleştirdiği rahatlamalar sonucunda tel üzerinde yayılarak boşaltılmaya çalışılır. 5x5 için (5.10) nolu şekilde verilen örnekte 2 ve 4 numaralı atomlar, yüzey düzlemi üzerinde gösterilen doğrultularda, yaklaşık olarak 1.1 Å ve 0.87 Å 'lık bir yerdeğiştirme yaparken, 1 ve 5 nolu kenar atomlar -z doğrultusunda sırasıyla 0.93 Å ve 0.68 Å 'luk değerler ile yüzey düzleminden içeriye doğru yer değiştirirler. Bununla birlikte, 11x11 telinde 2 ve 4 numaralı atomlar yine 0.9 Å ve 0.85 Å 'luk değerler ile yüzey üzerinde yerdeğiştirmeyi sürdürselerde, -z doğrultusunda tel üzerinde farkedilir bir değişim gösteren hiçbir atoma rastlanmaz (5.10) nolu şekillere bakınız).

X6 süreci için çizilen enerji profilleri incelendiğinde en düşük enerji yolu boyunca enerji değerlerinde farkedilir değişimler görülmektedir ((5.11a) nolu şekile bakınız). Nanotel yüzeyleri üzerinde X7 ve X6 süreçlerinin kurgulanma biçimleri her ne kadar birbirlerinden farklı olduğu düşünülse de düz ve sonsuza uzanan bir yüzey göz önüne alındığında birbirleriyle özdeş süreçler oldukları göze çarpacaktır. Bu bakımdan, 11x11 nanotellerinde yüzey merkezlerinde gerçekleşen her iki sürecin enerji profillerine bakıldığında gözlenen davranış özdeş ve karşılaşılan enerji engel değerleri birbirleriyle tutarlıdır ((5.9) ve (5.10a) nolu şekiller bakınız). Öte yandan, kesit alanın azalmasıyla birlikte gözlenen enerji profillerinin farklı karakterlere büründüğü görülmektedir. Bu durum, X6'nın tel kenarında gerçekleşen karşılığı olan X3 sürecine bakıldığında daha iyi anlaşılır.



Şekil 5.11 : 5x5, 7x7, 9x9, 11x11 nanotelleri üzerinde gerçekleşen değiş-tokuş süreçleri için ekatomun izlediği en düşük enerji yolu boyunca hissedeceği enerji profilleri: (a) X6 ve (b) X3 süreçleri. 5x5 teli için X3 ve X6 süreçleri birbirleriyle özdeşir.

5x5 teli üzerinde incelenen X6 süreci için (aynı zamanda bu tel için özdeş X3 süreci), atom çiftlerinin yüzeye yaklaşma oranlarında belirli bir düzen yoktur (Ek A.1’de yüzde olarak atomların yaklaşma miktarlarını gösteren çizelgeye bakınız). Öte yandan, karmaşık görünen X3 ve X6 süreçleri için atomik rahatlamalar kanalıyla, yerel gerilimleri azaltmada önemli pay sahibi olan iki atom vardır: 1 ve 2 numaralı atomlar ((5.12a-b) nolu şekillere bakınız). Ekatom (D1) ve altkütük atomunun (D2) süreç boyunca yüzeye yakınlaşarak oluşturdukları yerel gerilimler, 1 ve 2 nolu atomların rahatlamaları yardımıyla azaltılarak, enerji engel değerlerinde etkili düşüşler yaşanmıştır. 1 nolu atom tel kenarında yer aldığı için, boşluğa kaçabildiği oranda, D1 tarafından dürtülen D2 atomuna yüzey üzerinde rahatça hareket edebilme şansı sağlar. 2 nolu diğer kenar atomu ise süreç gerçekleşirken D1 ve D2 atomlarının yüzeye yakınlaşmalarını fırsat bilerek etkin koordinasyon sayısını artırmaya çalışır ve atom çiftine doğru yerdeğiştirir. İki kenar atomunun bu davranışları, süreç boyunca belirli adımlarda sistem için yerel bir en düşük enerjili durum yakalama olanağı sağlar.



Şekil 5.12 : X6 süreci için geçiş durumunda sistemde meydana gelen atomik yerdeğiştirmeler (atomların konumlarından uzaklaşmaları yine 20 kat büyütülmüş oklar yardımıyla gösterilmiştir). Atom çiftine en yakın gelen altkütük atomları 1’den 7’ye kadar numaralandırılarak adlandırılmıştır. D1 ve D2 ile ekatom ve difüzyona katılan yüzey atomu gösterilmektedir.

(5.4) ve (5.5) nolu çizelgelerde I^* ile gösterilen ilk yarı kararlı durumun oluşmasında 2 numaralı atomun yerdeğiştirmesinin etkili olduğu görülür: 5x5 teli için 2 numaralı atom (5.12b) nolu şekilde gösterilen doğrultuda yüzey düzlemi üzerinde 1.36 Å'luk ve +z doğrultusunda D1 atomuna doğru 0.41 Å'luk yer değiştirme yaparak, sistem için yerel bir en düşük enerji durumu yaratır. II^* gösterilen ikinci yarı kararlı durumda ise 1 numaralı atom daha etkin rol oynar: yüzey düzleminde, gösterilen doğrultuda 0.84 Å'luk ve -z doğrultusunda 1.10 Å'luk değerler ile yüzey üzerine doğru yer değiştirir ((5.12a-b) nolu şekillere bakınız). Böylece D1 atomunun 1.53 Å miktarında yüzeye gömülmesiyle ikinci bir yerel en düşük enerjili durum yaşanır. Diğer teller için de X3 süreci, benzer adımlarda ve aynı şekilde meydana gelen atomik rahatlamalar yoluyla hissedilen gerilimi azaltarak, yerel en düşük enerji durumları oluşturduğu görülür.

Çizelge 5.4 : X3 süreci için 5x5 nanotelinde, 1 ve 2 numaraları ile gösterilen atomların geçiş durumunda yüzey düzlemi üzerinde atomik koordinatlarından uzaklaşma miktarları (Å).

X3 xy düzlemi	I	I^*	II	II^*	III
1. Atom	0.36	0.54	0.65	0.84	0.68
2. Atom	0.97	1.36	0.96	0.42	0.35
3. Atom	0.13	0.30	0.53	0.42	0.29
4. Atom	0.20	0.34	0.34	0.40	0.28
5. Atom	0.11	0.22	0.31	0.28	0.21

Çizelge 5.5 : X3 süreci için 5x5 nanotelinde difüz eden D1 (ekatom) ve D2 (altkütük atomu) atomları ile 1 ve 2 numaralarıyla gösterilen yüzey atomlarının geçiş durumunda z doğrultusunda boyunca atomik koordinatlarından uzaklaşma miktarları (Å). Eksi ve artı işareti ile yerdeğiştirmenin yönü belirtilmiştir.

X3 z doğrultusu	I	I^*	II	II^*	III
1. Atom	-0.60	-0.80	-0.96	-1.10	-0.90
2. Atom	+0.34	+0.41	+0.36	+0.14	+0.05
3. Atom	+0.04	+0.09	+0.16	+0.15	+0.08
4. Atom	+0.10	+0.23	+0.19	+0.31	+0.22
5. Atom	0.00	+0.02	+0.15	+0.13	+0.07
D1. Atom	-0.33	-0.52	-0.92	-1.53	-1.66
D2. Atom	+0.13	+0.40	+0.42	+0.52	+0.75

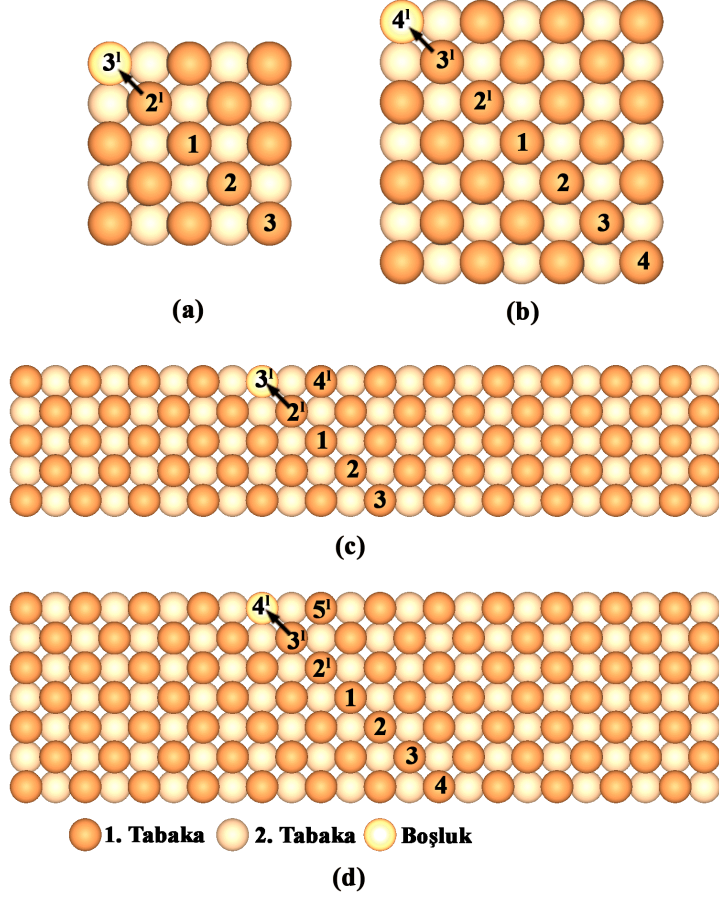
5.3 Boşluk Difüzyonu

Bu tezde incelenen ekatom difüzyonlarına ek olarak, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimindeki dörtgen Cu nanotellerin hem yan yüzeyinde hem de kesit alanında boşluk difüzyon süreçlerini inceledik ve bu süreçler için gerekli olan enerji miktarlarını hesaplayarak, nanotelin kesit alanına göre nasıl bir değişim gösterdiğini araştırdık. İncelenen boşluk difüzyon mekanizmaları (5.13) nolu şekilde ayrıntılı olarak gösterilmiştir. (5.13a-b) nolu şekilde örnek olarak 5x5 ve 7x7 nanotellerinin kesit alanlarında incelediğimiz boşluk difüzyon süreçlerini resimledik. Şekildeki parlak renkli atomlar, ilgili örgü noktasının boş olduğunu gösterirken, 3', 2', 1, 2, 3 şeklinde etiketlenmiş örgü noktaları, kesit alan köşegeni boyunca boşluk difüzyonu için olası örgü noktalarıdır. Bu olası örgü noktalarında oluşturulacak her bir boşluk için köşegen boyunca en yakın örgü noktasına olan difüzyon süreçlerine karşılık gelen enerji engel değerlerini hesapladık. Aynı etiketleme şeklini diğer teller için merkez atomu 1 olacak şekilde uygulayarak, artan kesit alan ile büyüyen numaralandırmalar elde edilir ((5.13b) nolu şekile bakınız). (5.13c-d) nolu şekillerde kesit alanları verilen tellerin bu kez yan yüzeyleri üzerinde meydana gelen difüzyon süreçleri gösterilmiştir. Etiketleme benzer şekilde burada da ilgili örgü noktalarını işaret etmektedir. Tüm bu süreçler için hesaplanan enerji engel değerleri (5.6) nolu çizelge içersinde verilmiştir. Çizelgede K ve Y alt indisleri ile boşluk difüzyonunun kesit alan ve yan yüzeyler üzerinde meydana geldiği gösterilmiştir. Böylece $E_{K1 \rightarrow 2}^B$ şeklinde bir adlandırma, bize boşluğun kesit alan köşegeni boyunca örgü noktası 1 ile gösterilen bir noktadan 2 ile gösterilen başka bir örgü noktasına geçişini vermektedir.

Hesaplamalar sonucunda, N(100)x(100) tipi nanotellerin kesit alanları üzerinde yer alan etiketli atomların boş örgü noktalarına difüz etmesiyle gerçekleşen boşluk difüzyonlarında gözlediğimiz temel karakteristikler şöyle özetlenebilir: (1) Köşe örgü noktasından bir sonraki iç örgü noktasına boşluk difüzyonu (5x5 için 3'den 2'ne, 7x7 için 4'den 3'ne, 9x9 için 5'den 4'ne) gerçekleşmez, yani boşluk köşe örgü noktasında bulunmaya devam eder, (2) 5x5 için 2'den 1'e, 7x7 için 3'den 2'ne ve 9x9 için 4'den 3'ne boşluk difüzyonları gerçekleşmez, çünkü sistem için en düşük enerji durumunu bulma sürecinde, ilk durumda boş olan örgü noktası (5x5 için 2', 7x7 için 3' ve 9x9 için 4' ile etiketlenen örgü noktaları) köşe atomları tarafından doldurulur, ve (3) 5x5 için 1'den 2 nolu örgü noktasına (7x7 için 2'den 1'e ve 9x9

için 3''den 2''ne) boşluk difüzyonu, iki atomun birlikte hareketi şeklinde gerçekleşir: 5x5 için atomun 2 nolu örgü noktasından 1 nolu örgü noktasına difüzyonu, 3 nolu konumdaki köşe atomunun 2 nolu örgü noktasına (yani atom 1 nolu örgü noktasına geçtiğinde arda kalan boş örgü noktasına) hareketi şeklinde gelişir. 2 ve 3 nolu örgü noktasında bulunan atomların ikili (dimer) atom difüzyonu şeklinde gözlenen bu davranışı, koordinasyon sayıları bağlamında açıklanır. En düşük enerjili durumu belirleme sürecinde, atom herhangi bir örgü noktasından boş bir örgü noktasına doğru difüz ederken, düşük koordinasyon sayılarını arttırma eğilimi gösterir. Nanotellerin köşe örgü noktalarında bulunan atomlar, 5 komşu atom ile en düşük koordinasyon sayısına sahiptirler. Bundan dolayı, köşelerde bulunan bu atomlar, koordinasyon sayısı 11 olan bir sonraki iç örgü noktasına difüz ettiklerinde koordinasyon sayılarını da arttırmış olurlar (ymk yapıda, hacim atomunun koordinasyon sayısı 12'dir). Benzer şekilde, köşe örgü noktasından bir sonraki iç örgü noktasına boşluk difüzyonu, komşu atomlarının neredeyse yarısını kaybedeceği için gerçekleşmez (iç örgü noktasında bulunan atomun koordinasyon sayısı 11 iken, kenar atomunun koordinasyon sayısı sadece 5'tir).

Hesaplarımız N(100)x(100) tipi nanotellerin yan yüzeyleri üzerinde gerçekleşen boşluk difüzyon süreçlerinin doğasının, tellerin kesit alanlarında gerçekleşen boşluk difüzyonlarında olduğu gibi yine koordinasyon sayıları tarafından kontrol edildiğini gösterir. Örneğin, 5x5 telinin yan yüzeyi üzerindeki bir boşluğun 3' nolu örgü noktasından, koordinasyon sayısı 7 olan 2''ne difüzyonu, koordinasyon sayısı 5 olan 4''deki kenar atomunun süreç sonunda 2''de oluşan boşluğa yerleşmesi şeklinde sonuçlanır (5.13c nolu şekile bakınız). Bu süreç için hesaplanan enerji engel değeri kesit alan büyüklüğünden bağımsız olarak yaklaşık 0.5 eV bulunur. Benzer şekilde, boşluğun 2''den 3''ne (ya da 2''den 3'e) difüzyonları da gerçekleşmez, çünkü en düşük enerjili durumu bulma sürecinde, kenar atomunun (4' ile etiketli örgü noktasında bulunan atom) daha ilk durumunda 2''de yer alan boşluğa difüz eder. En ilginç olanı ise, nanotelin kenarında (5x5 için 1'den 2'ye, 7x7 için 2'den 3'e, 9x9 için 3'den 4'e ve 11x11 için 4'den 5'e) çift atom hareketi şeklinde gerçekleşen difüzyon süreçleri (örneğin, 5x5 için 2 ve 3, 7x7 için 3 ve 4 nolu örgü noktasında yer alan atom hareketleri) neredeyse herhangi bir enerjiye mal olmaz. Bu, 5x5 için 0.01 eV ve diğer N(100)x(100) tipi tellerde 0.04 eV değerindedir.



Şekil 5.13 : İncelenen ve tek örgü noktası içeren boşluk difüzyon süreçleri: (a) ve (b) sırasıyla 5x5 ve 7x7 telleri için kesit alan görüntülerini verir. (c) ve (d) aynı teller için yan yüzey görüntüleridir. Parlak sarı ile gösterilen küre, tel üzerinde boşluk olan örgü noktasını belirtir. Boşluk difüzyon süreci şu şekilde tanımlanır: 3' ile gösterilen ve boş olan bir örgü noktası 2' atomu tarafından doldurulduğunda 2' nolu örgü noktası boşalmış olur. Böylece boşluk 3'den 2'ne difüz etmiş olur.

Çizelge 5.6 : N(100)x(100) tipi Cu nanotellerinin kesit alanlarında meydana gelen çeşitli boşluk difüzyonları için hesaplanan enerji engel değerleri (eV).

N(100)x(100)	$E_{K1 \rightarrow 2}^B$	$E_{K2 \rightarrow 3}^B$	$E_{K3 \rightarrow 4}^B$	$E_{K4 \rightarrow 5}^B$
5x5	0.075			
7x7	0.648	0.122		
9x9	0.666	0.625	0.160	
11x11	0.667	0.652	0.625	0.162

5.4 Boşluk Oluşturma Enerjisi

Boşluk difüzyonları için yukarıda yaptığımız hesaplamalara ek olarak ayrıca (5.13a-b)'de kesit alan köşegeni boyunca gösterilen her bir konumda boşluk oluşturma enerjilerini hesap ettik. Hesaplanan değerler (5.7) nolu çizelgede verilmiştir. Değerlere baktığımızda, genel olarak boşluk oluşturma enerjisinin telin her hesaplanan bölgesinde kesit alanın artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Fakat daha önce incelenen silindirik ve çok katmanlı nanoteller üzerinde hesaplanan boşluk oluşturma enerjisinin aksine [26], dörtgen Cu nanotellerde kesit alanın artmasıyla birlikte telin merkezinde oluşturulan boşluğun enerjisinin hızlı bir şekilde sifıra gittiği görülmemiştir. Aksine, boşluk oluşturma enerjisinin telin kenarlarında telin iç kısmına nazaran çok daha küçük bir değere sahiptir ((5.7) nolu çizelgeye bakınız). Bununla birlikte N(100)x(100) tipi Cu nanoteller için boşluk oluşturma enerjisi telin tam köşe konumları için (5x5 için 3' ve 3, 7x7 için 4' ve 4 gibi), kesit alanın artmasıyla birlikte hızlı bir şekilde azalmaktadır. Hesaplamalarımız dörtgen nanotellerde boşlukların telin kenarında telin merkezine nazaran çok daha kolay bir şekilde oluşabileceğini işaret eder.

Çizelge 5.7 : N(100)x(100) tipi Cu nanotelleri kesit alanlarında hesaplanan boşluk oluşturma enerjileri (eV). Boşluk bulunan örgü noktaları 5(100)x(100) ve 7(100)x(100) nanotelleri için (5.14a) ve (5.14b) nolu şekiller üzerinde gösterilmiştir.

N(100)x(100)	E_1^{BO}	E_2^{BO}	E_3^{BO}	E_4^{BO}	E_5^{BO}	E_6^{BO}
5x5	1.546	---	0.176			
7x7	1.481	1.502	---	0.063		
9x9	1.438	1.446	1.450	---	0.00	
11x11	1.408	1.414	1.416	1.412	---	0.00

6. SONUÇ

Bu tezde, $\langle 100 \rangle$ eksen yönelimine sahip dörtgen Cu nanotellerin farklı kesit alan büyüklükleri ile değişen davranışları, toplam enerji hesaplamaları ve atomik rahatlamalar incelenerek araştırıldı. Ayrıca, kurgulanan atomik difüzyon süreçleri aracılığı ile nanoteller üzerinde gerçekleştirilebilecek büyütme ve dekorasyon işlemlerinin atomik ölçeklerde doğasını anlayabilmeyi de hedefledik. Sonuçlarımız, kesit alanı küçük $N(100) \times (100)$ tipi dörtgen nanotellerde, hem hoplama hem de değiş-tokuş süreçlerinin (özellikle değiş-tokuş süreci) büyütmenin temel doğasını belirleyen davranışlar olduğunu göstermek ile birlikte, kesit alan büyüklüğünün artmasıyla hoplama mekanizmalarının daha egemen bir rol oynayacağını işaret etmektedir. Buna ek olarak, nanotel yüzeyi üzerinde değiş-tokuş süreçleri için hesapladığımız enerji engel değerleri, bu süreçlerin tellerin kesit alanlarından çok daha fazla etkilendiğini gösterdi. Hareketli ekatomların nanotel üzerinde oluşturdukları yerel germeler ve sürece dahil olan atomların gerçekleştirdikleri yerel rahatlamaların yüzey difüzyon süreçlerinin genel karakterlerini anlamada önemli bir etkiye sahip olduğunu bulduk. Sonuçlarımız, sürece baskın olarak dahil olan atomların geçiş durumunda (transition state) yüzeye uyguladıkları gerilimlerin, sürece karşılık gelen enerji engel değerlerini etkilediğini gösterdi. Bu nedenle, tellerin sıkıştırıcı ya da gerici zorlamaları altında atomik süreçlerin incelenmesi, tellerin kararlılığının belirlenmesinde önemli rol oynayan yüzey difüzyon süreçlerinin genel karakterlerinin [27] ve nanotellerin uçlarından çekilip uzatılmasıyla oluşan dar boğazların pürüzsüz hale gelmesinin [28] anlaşılması açısından araştırılmaya değer konular olacaktır. Ayrıca, kesit alan değişimi altında boşluk difüzyon süreçleri ve boşluk oluşturma enerjileri için gözlenen genel davranışların yine yerel atomların koordinasyon sayıları ile açıklanabileceğini gösterdik. $N(100) \times (100)$ tipi dörtgen nanotellerde boşluk oluşturma enerjisinin tellerin merkezinde en büyük değerde iken tellerin kenarlarında neredeyse sıfır çıkıyor olması ve boşluk difüzyon süreçleri için elde edilen enerji engel değerlerinin tellerin kenarlarında çok daha düşük değerler aldığı belirlenmesi, kırılmanın bu

tip teller için kenardan itibaren başlayacağını gösterdi. Böylece ileride yapılması planlanan moleküler dinamik simülasyonları yoluyla nanotellerin kırılma anlarında rol alan başlıca atomik süreçlerin belirlenmesi oldukça faydalı olacaktır.

Özetle, bu tez çalışmasında kesit alan değişimi ile toplam enerji hesaplarının nasıl bir değişiklik gösterdiği ve yerel gerilimler ile atomik rahatlamalar arasındaki ilişkinin ne ölçüde olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, bu çalışma elektronik yapılardaki mikroskobik değişiklikleri ve atomlar arası bağlanmaları daha iyi anlayabilme ihtiyacımızı da arttırmaktadır. Bundan sonra yapılması planan, bu tip nanoteller üzerinde ilk ilke (ab initio) elektronik hesaplamaları yoluyla atomik rahatlamalar ve toplam enerji hesaplamalarının değişen yapısını araştırarak bu konudaki bilgilerimizi geliştirmektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Schmid, G.**, 2008: Nanotechnology, Volume 1: Principles and Fundamentals, p.3, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. KGaA, Weinheim.
- [2] **Royal Society and The Royal Academy of Engineering**, 2004: Nanoscience and Nanotechnologies, *Science Policy Section*, Vol. **5**, , London.
- [3] **Barthlott, W. and Neinhuis, C.**, 1997: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **202**, 1.
- [4] **D’Urso, B., Simpson, J. T., and Kalyanaraman, M.**, 2007: Emergence of superhydrophobic behaviour on vertically aligned nanocone arrays, *Applied Physics Letters*, **90**, 044102.
- [5] **Verplanck, N., Coffinier, Y., Thomy, V., and Boukherroub, R.**, 2007: Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces, *Nanoscale Research Letters*, **2**, 577.
- [6] **Parkin, I. P. and Palgrave, R. G.**, 2005: Self-cleaning coating, *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 1689-1695.
- [7] **Wang, T., Hu, X., and Dong, S.**, 2007: A general route of transform normal hydrophilic cloths into superhydrophobic surfaces, *Chemical Communications*, **2007**, 1849-1851.
- [8] **Chen, M. S. and Goodman, D. W.**, 2004: The structure of catalytically active gold on titania, *Science*, **306** (5694), 252-255.
- [9] **Chen, M. S., Kumar, D., Yi, C. W., Goodman, D. W.**, 2005: The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold, *Science*, **310**, (5746), 291-293.
- [10] **Valden, M., Lai, X., Goodman, D. W.**, 1998: Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Science*, **281** (5383), 1647-1650.
- [11] **Kondo, Y., Ru, O., and Takayanagi, K.**, 1997: Gold Nanobridge Stabilized by Surface Structure, *Physical Review Letters*, **82**, 751.
- [12] **Wang, B., Yin, S., Wang, G., Buldum, A., and Zhao, J.**, 2001: Novel Structures and Properties of Gold Nanowires, *Physical Review Letters*, **86**, 2046.

- [13] **Kang, J., W., and Hwang, H., J.**, 2002: , Atomic-scale simulations of copper polyhedral nanorods, *Nanotechnology*, **13**, 524.
- [14] **Hegger, H., Huckestein, B., Hecker, K., Janssen, M., Freimuth, A., Reckziegel, G., and Tuzinski, R.**, 1996: Fractal Conductance Fluctuations in Gold Nanowires, *Physical Review Letters*, **77**, 3885.
- [15] **Sun, C. Q.**, 2007: Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency, *Progress in Solid State Chemistry*, **35**, 1.
- [16] **Williams, E., D.**, 2004: Nanoscale Structure: Lability, Length Scales, and Fluctuations, *MRS Bull.*, **29**, 621.
- [17] **Zhang, Z. and Lagally, M., G.**, 1997: Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, *Science*, **276**, 377.
- [18] **Li, Y. and DePristo, A., E.**, 1994: Potential energy barriers for interlayer mass transport in homoepitaxial growth on fcc(111) surfaces: Pt and Ag, *Surface Science*, **319**, 141.
- [19] **Stoltze, P.**, 1994: Simulation of surface defects, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, 9495.
- [20] **Feibelman, P. J.**, 1998: Interlayer Self-Diffusion on Stepped Pt(111), *Physical Review Letters*, **81**, 168.
- [21] **Durukanoglu, S., Trushin, O. S., and Rahman, T. S.**, 2006: Effect of step-step separation on surface diffusion processes, *Physical Review B*, **73**, 125426.
- [22] **Kim, S. Y., Lee, I. H., and Jun, S.**, 2007: Transition-pathway models of atomic diffusion on fcc metal surfaces. I. Flat surfaces, *Physical Review B*, **76**, 245407.
Kim, S. Y., Lee, I. H., and Jun, S., 2007: Transition-pathway models of atomic diffusion on fcc metal surfaces. II. Stepped surfaces, *Physical Review B*, **76**, 245408.
- [23] **Ehrlich Schwoebel (ES)**: Yüzey basamağından bir alt tabakaya olan atomik geçişlere ek bir enerji engelidir. Bir atomik kalınlıkta olan geçişler 2B ES engeli, iki yüzey arasındaki birden fazla tabakalı sırtı aşacak şekilde gerçekleşen geçişler ise 3B ES engeli olarak adlandırılır.
- [24] **Johansen, C-G., Huang, H., and Lu, T-M.**, 2007: Effects of three-dimensional Ehrlich-Schwoebel barrier on texture selection during Cu nanorod growth, *Applied Physics Letters*, **91**, 121914.
- [25] **Kondo, Y. and Takayanagi, K.**, 2000: Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires, *Science* **289**, 606.

- [26] **Kang, J. W., Seo, J. J., Byun, K. R., and Hwang. H. J.,** 2002: Defects in ultrathin copper nanowires: Atomistic simulations, *Physical Review B*, **66**, 125405.
- [27] **Zhang, C. H., Kassubek, F., and Stafford, C. A.,** 2003: Surface fluctuations and the stability of metal nanowires, *Physical Review B*, **68**, 165414.
- [28] **Bürki, J., Goldstein, R. E., and Stafford. C. A.,** 2003: Quantum Necking in Stressed Metallic Nanowires, *Physical Review Letters*, **91**, 254501.
- [29] **Brune, H., Bromann, K., Röder, H., Kern, K., Jacobsen, J., Stoltze. P., Jacobsen, K., and Nørskov, J.,** 1995: Effect of strain on surface diffusion and nucleation, *Physical Review B*, **52**, R14380.
- [30] **Yu, B. D., and Scheffler, M.,** 1997: Physical origin of exchange diffusion on fcc(100) metal surfaces, *Physical Review B*, **56**, R15569.
- [31] **Mironets, O., Meyerheim, H. L., Tusche, C., Stepanyuk ,V. S., Soyka, E., Zschack, P., Hong, H., Jeutter, N., Felici, R., and Kirschner. J.,** 2008: Direct Evidence for Mesoscopic Relaxations in Cobalt Nanoislands on Cu(001), *Physical Review Letters*, **100**, 096103.
- [32] **Durukanoğlu, S., and Rahman, T. S.,** 1998: Atomic relaxations and thermodynamics on Cu(410), *Surface Science*, **409**, 395.
Yıldırım, H., and Durukanoğlu, S., 2004: Structural relaxations of Cu vicinals, *Surface Science*, **557**, 190.
- [33] **Hook, J. R. and Hall, H. E.,** 2001: Solid State Physics, p. 3, 2nd Edition, Wiley, England.
- [34] **Ashcroft, N., W., Mermin, N. D.,** 1976: Solid State Physics, p. 112-128, Harcourt Brace College Publishers, Orlando, Florida.
- [35] **Lang, B., Joyner, R. W., and Somorjai, G. A.,** 1972: Low energy electron diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum, *Surface Science*, **30**, 454.
- [36] **Schwarz, K., Blaha, P., and Madsen, G. K. H.,** 2002: Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Computational Physics Communication*, **147**, 71.
- [37] **Foiles, S. M., Baskes, M. I., and Daw, M. S.,** 1986: Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Physical Review B*, **33**, 7983.
Daw, M. S., Foiles, S. M., and Baskes, M. I., 1993: The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Material Science Replications*, **9**, 251.
- [38] **Durukanoğlu, S., Kara, A., and Rahman, T. S.,** 1997: Local structural and vibrational properties of stepped surfaces: Cu(211), Cu(511), and Cu(331), *Physical Review B*, **55**, 13894.

- [39] **Durukanoğlu, S. and Rahman, T. S.,** 2003: Structure of Ag(410) and Cu(320), *Physical Review B*, **67**, 205406.
- [40] **Tian, Z. J. and Rahman, T. S.,** 1993: Energetics of stepped Cu surfaces, *Physical Review B*, **47**, 9751
- [41] **Wang, D., Zhao, J., Hu, S., Yin, X., Liang, S., Liu, Y., and Deng, S.,** 2007: Where, and How, Does a Nanowire Break?, *Nano Letters*, **7**, 1208.
Liang, W., and Zhou, M., 2006: Atomistic simulations reveal shape memory of fcc metal nanowires, *Physical Review B*, **73**, 115409.
Kara, A. and Rahman, T. S., 1998: Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals, *Physical Review Letters*, **81**, 1453.
- [42] **Hohenberg, P. and Kohn, W.,** 1964: Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review B*, **136**, 864.
- [43] **Stott, M. J. and Zaremba, E.,** 1980: Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems, *Physical Review B* **22** 1564.
- [44] **Henkelman, G., Jóhannesson, G., and Jónsson, H.,** 2000: Methods for finding saddle points and minimum energy paths, in *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, 269-300, Ed. S. D. Schwartz, Kluwer Academic Publishers.
- [45] **Mills, G. and Jonsson, H.,** 1994: Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems, *Physical Review Letters*, **72**, 1124.
- [46] **Mills, G., Jonsson, H., and Scheter, G. K.,** 1995: Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen, *Surface Science*, **324**, 305.
- [47] **Jónsson, H., Mills, G., and Jacobsen, K. W.,** 1998: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Chapter **16**, pp. 385–404, edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker World Scientific, Singapore.
- [48] **Sheppard, D., Terrell, R., and Henkelman, G.,** 2008: Optimization methods for finding minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics*. **128**, 134106.
- [49] **Yıldırım, H.,** 2003: Düzenli ve basamaklı metal yüzeylerin yapısal ve yerel kuvvet alan özellikler, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Yüksek Lisans Tezi, İTÜ.
- [50] **Etkin koordinat sayısı:** Koordinasyon sayıları azalan atomların, bu kayıplarını giderebilmek için civar atomlarına yaklaşma miktarlarını artırarak kazandıkları koordinasyon sayılarıdır.

EKLER

EK A.1 : Yüzde olarak atomik yerdeğişirmeler

EK A.1

Çizelge A.1 : Atomik difüzyon süreçlerinde, sürece dahil olan ekatom ve yüzey atomunun oluşturduğu atom çiftinin, nanotel yüzeylerine yaklaşma miktarları (%) verilmiştir. Enerji profilleri boyunca karşılaşılan en yüksek ve en düşük değerler sırasıyla, MAK ve MİN etiketlenmesi ile gösterilir.

			5x5	7x7	9x9	11x11
X1	MAK1	Ekatom	%-43.12	%-32.63	%-33.03	%-34.47
		Yüzey A.	%-22.07	%-32.13	%-34.51	%-34.46
		A. Çifti	%-32.59	%-32.38	%-33.77	%-34.46
	MİN1	Ekatom	%-31.39	-	-	-
		Yüzey A.	%-31.23	-	-	-
		A. Çifti	%-31.31	-	-	-
	MAK2	Ekatom	%-22.32	-	-	-
		Yüzey A.	%-42.78	-	-	-
		A. Çifti	%-32.55	-	-	-
			5x5	7x7	9x9	11x11
X2	MAK	Ekatom	%-25.33	%-26.15	%-24.68	%-23.66
		Yüzey A.	%-19.69	%-16.79	%-18.03	%-17.72
		A. Çifti	%-22.51	%-21.47	%-21.36	%-20.69
			5x5	7x7	9x9	11x11
X3	MAK1	Ekatom	%-81.30	%-78.86	%-77.70	%-76.74
		Yüzey A.	%-7.15	%-6.16	%-4.95	%-4.13
		A. Çifti	%-44.23	%-42.51	%-41.33	%-40.44
	MİN1	Ekatom	%-71.28	%-69.25	%-67.83	%-66.69
		Yüzey A.	%-22.30	%-18.49	%-16.94	%-15.94
		A. Çifti	%-46.79	%-43.87	%-42.38	%-41.32
	MAK2	Ekatom	%-48.80	%-37.46	%-35.77	%-34.16
		Yüzey A.	%-23.13	%-19.63	%-17.68	%-16.58
		A. Çifti	%-35.97	%-28.54	%-26.72	%-25.37
	MİN2	Ekatom	%-15.28	%-4.05	%-3.86	%-2.50
		Yüzey A.	%-28.84	%-17.96	%-13.67	%-12.08
		A. Çifti	%-22.06	%-11.01	%-8.76	%-7.29
	MAK3	Ekatom	%-7.90	%2	%3.94	%5.10
		Yüzey A.	%-41.45	%-42.22	%-40.21	%-38.81
		A. Çifti	%-24.67	%-20.11	%-18.13	%-16.85
			5x5	7x7	9x9	11x11
X4	MAK	Ekatom	%-19.36	%-16.87	%-15.60	%-14.69
		Yüzey A.	%-19.92	%-17.18	%-15.50	%-14.48
		A. Çifti	%-19.64	%-17.03	%-15.55	%-14.59
			5x5	7x7	9x9	11x11
X5	MAK	Ekatom	%-25.33	%-33.13	%-33.20	%-34.28
		Yüzey A.	%-19.69	%-34.07	%-34.04	%-34.15
		A. Çifti	%-22.51	%-33.60	%-33.62	%-34.21

	Devam		5x5	7x7	9x9	11x11
X6	MAK1	Ekatom	%-81.30	%-60.25	%-41.44	%-38.10
		Yüzey A.	%-7.15	%-10.60	%-12.08	%-12.48
		A. Çifti	%-44.23	%-35.42	%-26.76	%-25.29
	MİN1	Ekatom	%-71.28	%-12.12	%-11.08	%-19.64
		Yüzey A.	%-22.30	%-20.69	%-21.13	%-19.42
		A. Çifti	%-46.79	%-16.40	%-16.11	%-19.53
	MAK2	Ekatom	%-48.80	%-5.03	%-3.98	%-11.75
		Yüzey A.	%-23.13	%-42.09	%-43.61	%-36.55
		A. Çifti	%-35.97	%-23.56	%-23.80	%-24.15
	MİN2	Ekatom	%-15.28	%0.39	-	-
		Yüzey A.	%-28.84	%-68.82	-	-
		A. Çifti	%-22.06	%-34.22	-	-
	MAK3	Ekatom	%-7.90	%0.18	-	-
		Yüzey A.	%-41.45	%-78.54	-	-
		A. Çifti	%-24.67	%-39.18	-	-
			5x5	7x7	9x9	11x11
X7	MAK1	Ekatom	%-59.90	%-43.35	%-38.99	%-33.18
		Yüzey A.	%-5.59	%-9.35	%-9.42	%-13.07
		A. Çifti	%-32.74	%-26.35	%-24.20	%-23.12
	MİN1	Ekatom	%-22.92	%-19.14	%-18.64	%-18.68
		Yüzey A.	%-20.84	%-18.84	%-16.59	%-18.56
		A. Çifti	%-21.88	%-18.99	%-17.61	%-18.62
	MAK2	Ekatom	%-11.60	%-10.41	%-10.84	%-13.75
		Yüzey A.	%-52.35	%-46.90	%-40.49	%-33.41
		A. Çifti	%-31.98	%-28.65	%-25.67	%-23.58

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mine KONUK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 18.12.1982

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Onat, B., **Konuk, M.**, Durukanoğlu, S., and Dereli, G., 2009: Energetics and Atomic Relaxations of Cu Nanowires: The Effect of Local Strain and Cross-sectional Area, *Nanotechnology*, **20**, 075707.
- **Konuk, M.**, Onat, B., and Durukanoğlu, S., 2008: Energetics of Cu Nanowire, *American Physical Society March Meeting*, March 10-14, New Orleans, Louisiana.
- **Konuk, M.**, Onat, B., Durukanoğlu, S., and Dereli, G., 2007: Energetics of Cu Nanowire, *NanoTr III, Nanoscience and Nanotechnology Conference*, June 11-14, Ankara, Turkey.