

**ZİG-ZAG (6,0) BN VE SiC NANOTÜPLERİN SENSÖR
ÖZELLİKLERİ: AB-INITIO HESAPLAMALAR**

Selda ÖZKIRAÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2010
ANKARA**

Selda ÖZKIRAÇ tarafından hazırlanan ZİG-ZAG (6,0) BN VE SiC NANOTÜPLERİN SENSÖR ÖZELLİKLERİ: AB-INITIO HESAPLAMALAR adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bülent KUTLU
Tez Danışmanı

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

Prof. Dr. Bora ALKAN
Fizik Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent KUTLU
Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Yasemin ÇİFTÇİ
Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Tarih: 06 /07 /2010

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

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Selda ÖZKIRAÇ

ZİG-ZAG (6,0) BN VE SiC NANOTÜPLERİN SENSÖR ÖZELLİKLERİ: AB-INITIO HESAPLAMALAR

(Yüksek lisans Tezi)

Selda ÖZKIRAÇ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2010

ÖZET

Bu çalışmada, Yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) hesaplamaları yaparak (6,0) zig-zag BN ve SiC naotüplerin sensor özellikleri incelenmiştir. Hidrojen adsorbsiyonu ile nanotüplerin yasak enerji aralığındaki değişimleri YFT ‘yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Hesaplamalarda Wang ve Perdew tarafından önerilen PW91 değiş-tokuş korelasyon potansiyeli içeren Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) kullanılmış ve elektron – ion etkileşimi ultrasoft sözdepotansiyel kullanılarak tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar BN ve SiC nanotüplerin yasak enejji aralıklarının hidrojen adsorbsiyonu ile yarıiletkenden yalıtkana bir geçiş sergilediğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : YFT, BN ve SiC Nanotüpler
Sayfa Adedi : 51
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bülent KUTLU

**SENSORY CHARACTERISTICS OF ZİG-ZAG (6,0) BN AND SiC
NANOTUBES: AB-INITIO CALCULATION**

(Master Thesis)

Selda ÖZKIRAÇ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

Haziran 2010

ABSTRACT

In this work, we have been investigated the sensor properties of (6, 0) zig-zag BN and SiC nanotubes by first principle density functional theory (DFT) calculations. The band gap variations with hydrogen adsorption of nanotubes are performed using the CASTEP program package which is DFT code, operating in a plane-wave basis set. The generalized gradient approximation (GGA)^[3] is used with the exchange-correlation potential by Wang and Perdew (PW91). The electron-ion interaction was considered in the ultrasoft pseudopotential. The estimated results shown that band gap modifications occur in BN and SiC nanotubes with hydrogen adsorption by inducing a semiconductor-insulator transition.

Science Code : 202.1.147

Key Words : DFT, BN and SiC Nanotubes

Page Number: 51

Adviser : Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Bu tez de YFT hesaplamaları yapmak için kullanılan CASTEP paket programı DPT 2001K120590'nolu proje ve hesaplamaların yapıldığı CASTEP iş istasyonu “Sodyum Bor hidrür molekülünün metal yüzeylerle etkileşimi: ab-initio hesaplamaları” isimli BAP 05/2008-10'nolu proje tarafından temin edilmiştir. Bu projelerinin finansmanını gerçekleştiren Devlet Planlama Teşkilatı ve Gazi Üniversitesine teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm çalışmalarım boyunca her konuda yardım ve desteğini eksik etmeyen,engin bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, değerli yorumlarıyla beni yönlendiren, danışman hocam Prof. Dr. Bülent KUTLU' ya teşekkür ederim. Maddi manevi desteklerini ve bana güç veren sevgilerini eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	4
2.1. Temel Teori	4
2.2. Periyodik Temel Fonksiyonlar Ve Kümeler	9
2.3. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı	11
2.3.1. Norm-Conserving sözde potansiyeli	13
2.3.2. Ultrosoft sözde potansiyeli	14
3. NANOTÜPLER VE ÇEŞİTLERİ	15
3.1. BN ve SiC Nanotüpler	17
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	20
4.1. Nanotüplerin Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri	20
4.2. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri	23
4.2.1. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün geometrik optimizasyonu	23
4.2.2. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün izolasyonu	28

4.2.3. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonu	32
4.3. Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri..	36
4.3.1. Zig-zag (6.0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün geometrik optimizasyonu ...	36
4.3.2. Zig-zag (6.0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonu.....	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Zinc-blende SiC ve BN için deneysel ve teorik sonuçlar.....	22
Çizelge 4.2. Zinc-blende BN ve SiC kristalleri için yapılan ön hesaplamalar.....	22
Çizelge 4.3. Optimize Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyonu Hesaplamaları.....	28
Çizelge 4.4. Çizelge 4.3 BN (6,0) Nanotüp için farklı hesaplama şartları için optimizasyon sonuçları.....	28
Çizelge 4.5. Birim hücre uzunluğunun basınç ile değişimi.....	32
Çizelge 4.6. Yasak enerji aralığının hidrojen adsorbsiyonu ile değişimi.....	36
Çizelge 4.7. Optimize Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyonu Hesaplamaları Sonucunda Geometrisi.....	42
Çizelge 4.8. SiC (6,0) Nanotüp için farklı hesaplama şartları için optimizasyon sonuçları.....	42

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi	11
Şekil 3.1. Chirality vektörlerine göre nanotüplerin gösterimi.....	16
Şekil 4.1. Zinc-blende yapıda BN ve SiC kristalleri.....	20
Şekil 4.2. Zinc-blende yapıda krsital a) BN, b) SiC' in bant yapısı ve durum elektron yoğunluğu (a)Enerji-bant, (b)Durum.	21
Şekil 4.3. BN nanotüpün a,b ve c örgü parametrelerinin ve α, β ve γ açılarının gösterimi	23
Şekil 4.4. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $c=sbt=4.21 \text{ Å}$ iken; Toplam enerji - a,b birim hücre uzunluğu b) Polinomunun birinci türevi ile a,b birim hücre uzunluğu.....	25
Şekil 4.5. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $a=b=sbt=10.06 \text{ Å}$ iken; c örgü parametresi -Toplam enerji b) Polinomunun birinci türevi ile c örgü parametresi.....	26
Şekil 4.6. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün a) Tüpün uzunluğu b) Bor-Bor arası ve Azot-Azot arası uzaklıkları c) Azot ve Bor Atomları arasındaki açı.....	27
Şekil 4.7. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün $a=b$ örgü parametresine- Toplam enerji.....	29
Şekil 4.8. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün İzolasyon Aşaması a) $a=b=6.25 \text{ Å}$ b) $a=b=6.5 \text{ Å}$ c) $a=b=7.0 \text{ Å}$ d) $a=b=10.0 \text{ Å}$ 30	
Şekil 4.9. BN(6,0) Nanotüpün Toplam Enerjisinin –Basınç ile Değişimi.....	30
Şekil 4.10. Hidrojen adsorbsiyonu ile yasak enerji aralığının değişimi.....	32
Şekil4.11. BN (6,0) Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonunda elektron durum yoğunlukları a) H yok iken b) % 50 H c) % 100 H.....	33
Şekil 4.12. BN (6,0) nanotüp'ün izole, %50 ve %100 oranında hidrojenlenmesiyle oluşan bant yapısının gösterimi.....	33

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. Zig-zag (6.0) SiC Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $c=5.20 \text{ Å}$ iken; Toplam enerji – a,b örgü parametresi, b) Polinomunun birinci türevi ile a,b örgü parametresi.....	38
Şekil 4.14. Zig-zag (6.0) SiC Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $a=b=10.50 \text{ Å}$ iken; Toplam enerji - a,b birim hücre uzunluğu, b) Polionomun birinci türevi ve c birim hücre uzunluğu.....	39
Şekil 4.15. Zig-zag (6.0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün a) Si-Si arası ve C-C arası uzaklıkları, b) Si-C Atomları arasındaki açıları, c) Tüp uzunluğu.....	41
Şekil 4.16. SiC nanotüpün hidrojen adsorbsiyonunda bant yapısındaki değişim.....	43
Şekil 4.17. Yasak enerji aralığının Hidrojen adsorbsiyonu ile değişimi.....	44
Şekil 4.18. SiC (6,0) Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonunda elektron durum yoğunlukları a) yok iken b) % 50 H c) %100 H.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
eV	Elektron volt
Å	Angstrom
C	Karbon
BN	Bor Nitrür
SiC	Silisyum Karbür
Kısaltmalar	Açıklama
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
LDA	(Local Density Approximation) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	(Generalized Gradient Approximation) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı
SCF	(Self Consistent Field) Öz-uyumlu Alan
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
TF	Thomas-Fermi
TFD	Thomas-Fermi-Dirac
PW91	J.P.Perdew - Y.Wang (1991)

Kısaltmalar**Açıklama****PBE**

J.P.Perdew, K.Burke, ve M Ernzerhof

RPBE

Revised PBE

BE

Bütün Elektron

SP

Sözde Potansiyel

FFTHızlı Fourier Dönüşümü
(Fast Fourier Transformation)**MBE**Molecular beam epitaxy
(moleküler demet kaplama)**HVPE**Hydride Vapor Phase Epitaxy
(hidrojenli buhar faz kaplama)**MOCVD**Metalorganic Vapor Phase Epitaxy
(metalorganik buhar faz kaplama)**K**

Katkı Maddesi

 E_{top}

Toplam Enerji

 E_{kes}

Kesilim Enerjisi

 $E_{bağ}$

Bağlanma enerjisi

b

Bowling Parametresi

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, 1974 yılında Taniguchi tarafından ortaya atılmış mevcut teknolojilerden daha duyarlı ve küçük cihazların üretilmesini mümkün kılan hızla gelişen bir teknolojidir [1]. Gelecekte bu teknoloji muhtemelen Moleküler Nano Teknolojisi adıyla nano büyüklüğündeki boyutlarıyla yapı makineleri ve mekanizmalarını da içerecektir. Nanoteknoloji en az bir boyutu 1–100 nm olan materyaller, cihazlar ve sistemlerle ilgilenir. Daha farklı ve üstün nitelikli mekaniksel, elektriksel, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirmeyi amaçlar. Nano teknoloji sadece nano bilim alanında sınırlı kalmayıp fizik, biyoloji, kimya, endüstri ve mühendislik alanlarının yanında özellikle insan hayatını etkileyecek olan tıp alanında çok değişik uygulamalara rastlanmaktadır [2]. Bu çalışmalar yaygın olarak nanotüpler, nano toparlar, nano teller ve ince filmler de yapılmaktadır. Nanotüpler, nano teknolojinin en önemli uygulama alanlarından biridir.

Nanotüplerin çok ilginç ve değişik uygulama alanları bulunmaktadır. Nanotüpler olağanüstü ve benzersiz mekanik, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle bilimsel çalışmalarda ve endüstride tüm ilgileri üzerine çekmiştir. 1991 yılında çok duvarlı karbon nanotüpler (CNTs) keşfinden bu yana, bu yapıların büyüleyici fiziksel özellikleri ve geniş uygulama alanı nedeniyle elektronik sektörde yoğun bir ilgi oluşmasına neden olmuştur. Örneğin karbon nanotüpler çelikten daha güçlü ve plastik kadar esnektir. Esnek olduğundan her türlü şekli alabilir. Enerjiyi şimdiye kadar keşfedilen tüm maddelere göre daha iyi iletirler. Ağırlıklarının çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması durumu ile karbon nanotüpler büyük bir çalışma alanına sahiptir [3,4].

Nanotüplerin, elektronik malzeme olarak manyetik ve optik nano aygıt yapımında; ayrıca hafıza elemanı, kapasitör, transistör, diyot, mantık devresi ve elektronik anahtar yapımında kullanım alanları bulunmaktadır. Nanotüpler, bilinen en sağlam malzeme olma özelliğine sahiptir. Örneğin bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıktadır. Bu sağlamlıkta başka bir

malzeme yoktur. Karbon nanofiberler, çok geniş yüzey alanına sahiptir. Nano fiberin kütlesiyle alanı arasındaki oran, normal malzemelere göre çok büyüktür. Örneğin kütlesi 1 gr. olan bir Karbon nanotüp fiberin alanı, 300 m² yi bulabilmektedir. Karbon nanotüp fiberlerin bu özelliği sayesinde, nanometre düzeyinde süper kapasitörler; dolayısıyla da yapay kas üretimi mümkün olabilecektir. Hidrojen depolamaya da olanak sağlayan geniş yüzey alanı, Karbon nanotüp fiberleri, potansiyel enerji depolama malzemesi haline getiriyor. Grafitin, bal peteğini andıran Karbon nanotüpler; elektrik iletkenliği, esneklik, saydamlık ve dayanıklılık gibi özellikleri olan mükemmel bir yapıdadır. Karbon nanotüpleri, o kadar küçüktür ki, bunların trilyonlarcası bir araya getirilerek, geniş çelik yüzey veya ip gibi işe yarar bir nesne yapılabilir. Dayanıklılık, esneklik gibi fizikî ve kimyevî özellikleri yanında; dış veya iç cidarlarının, atom veya molekülleri soğuracak özellikler taşıması, Karbon nanotüplerini daha kullanışlı hâle getirmektedir.

Karbon nanotüpleri kullanılarak üretilen levhalar; ışık yayan organik ekran, gürültüsüz elektronik sensör, sentetik kas ve yüzeylerde desen oluşturma gibi birçok alanda kullanılabilmektedir. Uzun bir nanotüpte, suyun farklı davranışlar sergilediği ve sıfırın altındaki sıcaklıkta dahi donmadığı ortaya çıkarılmıştır. Benzer olay, doğal bir şekilde; bitkinin kılcal köklerinden bitkiye su taşınırken gerçekleşmektedir.

Başka bir araştırmaya göre Karbon nanotüpleri kullanılarak, su içindeki nano ölçekteki mikropları ve petrolden de ağır hidrokarbonları ayrıştırarak bir filtre elde etmek mümkündür. Tamamen nanotüpler kullanılarak geliştirilen filtre, silindirik yapı korunarak gerçekleştirilebilmiştir. Karbon silindirik nanotüp kullanımı, filtreleri, dayanıklı ve kolayca temizlenir kılmaktadır [5].

Son zamanlarda nanotüpler ve nano teller gibi malzemeleri içeren nano aygıtlar ile ilgili araştırmalar yaygın olarak yapılmaktadır. Bu çalışmalar içerisinde büyük yüzey alanı nedeniyle tek duvarlı nanotüpler dikkat çekmektedir. Literatürde gaz sensörleri ve hidrojen depolama aygıtı olarak karbon nanotüplerin birçok çalışma yer almaktadır. Yapılan bir çalışmada BN (9,0) nanotüpe karbon monoksit ve azot dioksit adsorpsiyonu sonucunda tüpün bant aralığında değişimler gözlenmiştir. Diğer

tarafından SiC nanotüpler ile ilgili yapılan teorik çalışmalar da, SiC (4,0) ve (6,0) nanotüplerin kimyasal ve biyolojik sensör olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir [6,7]. Nanotüp yabancı bir madde ile etkileştiğinde elektriksel iletkenliği gibi elektronik özellikleri değişmektedir. Nanotüp tarafından adsorblanan madde, geçiş elementi olduğunda nanotüp manyetik özellikler kazanabilmektedir. Kısacası, bir nanotüp fiziksel özellikleri, bağ yapısı ve dolayısı ile dayanıklılığı, onun büyüklüğüne ve boyutuna bağlı olarak önemli değişimler gösterebilmektedir [8].

Nano ölçekli malzemelerin geliştirilmesinde deneysel çalışmaların yanı sıra teorik çalışmalar önemli katkılar sağlamaktadır. Son yıllarda birçok ince film ve nanotüp elektronik ve yapısal özelliklerinin aydınlanmasında Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini temel alan CASTEP, VASP, GAUSSIAN gibi paket programlar kullanılmaktadır [9-11].

Bu çalışmada temel olarak yarıiletken özellik gösteren SiC(6,0) ve BN (6,0) nanotüpün elektriksel ve yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile belirlenerek, sensör özelliğinin olup olmadığı Hidrojen adsorbsiyonu ile elektriksel özelliklerindeki değişimler takip edilerek incelenecektir. Bu hesaplamalar CASTEP paket programında; yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) için Genaralized Gradient Approximation (GGA) yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. GGA yaklaşımında, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) modeli kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg-Kohn (HK) teoreminden hareket ile elde edilen YFT [14-15], N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir.

2.1. Temel Teori

YFT, Hohenberg-Kohn tarafından sunulan bir teoriye dayanır [12-17]. Bu teoride tüm taban durum özellikleri yük yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Toplam enerji E_t aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.1)$$

$T[\rho]$, ρ yoğunluklu etkileşmeyen parçacıklar sisteminin enerjisidir. $U[\rho]$, coulombik etkileşmeleri içeren klasik elektrostatik enerjidir. $E_{xc}[\rho]$, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri gibi toplam enerjiye tüm çok cisim katkılarını içerir. Yük yoğunluğu bir ψ dalga fonksiyonuna bağlı olarak ifade edilir. Diğer molekül yörüngemsi metotlarında olduğu gibi [18,19] dalga fonksiyonu molekül yörüngemsileri gibi tek parçacık fonksiyonlarının antisimetrikleştirilmiş bir çarpımı (slater determinanı) olarak alınır.

$$\psi = A(n) |\phi_1(1)\phi_2(2)...\phi_n(n)| \quad (2.2)$$

Burada moleküler yörüngemsiler orthonormal bir set oluşturur.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.3)$$

Yük yoğunluğu moleküler yörüngemsilere bağlı basit bir toplamla ifade edilmektedir.

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.4)$$

Bu ifadede oluşturulan yoğunluk yük yoğunluğu olarak bilinir ve toplam, tüm dolu ϕ_i molekül yörüngemsileri üzerindendir. Moleküler yörüngemsiler spin-yukarı (α) elektronlar veya spin-aşağı (β) elektronlar tarafından doldurulabilmektedir. α , β elektronları için aynı Φ_{ij} fonksiyonunu kullanmak sınırlandırılmış spin durumuna karşılık gelmektedir. Sınırlandırılmamış durumda (α molekül yörüngemsileri için bir ve β molekül yörüngemsileri için bir olmak üzere) iki farklı yük yoğunluğu şekli mümkündür. Onların toplamı toplam yük yoğunluğunu ve onların farkı (beta spinleri üzerindeki alfa spinlerinin fazlalığının miktarı) spin yoğunluğunu vermektedir. Bu durum sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış Hartree-Fock hesaplarının bir benzeridir [20].

Eş. 2.1'deki dalga fonksiyonları ve Eş. 2.4'deki yük yoğunluklarına bağlı olarak enerji bileşenleri atomik birimlerde; $e^2 = \hbar = m = 1$ için aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| -\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(r) \left| \frac{-Z}{R_{\alpha} - r} \right| \phi_i(r) \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{\alpha}^N \left\langle \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \frac{1}{r_1 - r_2} \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \\ &= - \sum_{\alpha}^N \left\langle \rho(r_1) \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right\rangle + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \\ &\equiv \langle -\rho(r_1) V_N \rangle + \left\langle \rho(r_1) \frac{V_e(r_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Burada tüm enerjiler Hartree ($1H = 27.214 \text{ eV}$) ve tüm mesafeler Bohr yarıçapına ($a_0 = 0.529 \text{ Å}$) göre ifade edilmektedir. Z_α , N atomlu sistemin α çekirdeklerindeki yüke karşılık gelir. İlk terim ρV_N elektron-çekirdek etkileşmesini, ikincisi $\rho V_e/2$, elektron- elektron itmesini ve son terim V_{NN} , çekirdek-çekirdek itmesini temsil eder [14-16].

Eş. 2.1'deki son terim E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisini kolay hesaplayabilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. En basit ve iyi yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır. Bu yaklaşım homojen elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon enerjisini temel alır [18,21]. Analitik temsiller, birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır [18,22,24-25]. Yerel yoğunluk yaklaşımı, yük yoğunluğu değişimlerinin atomik skalada az olduğunu kabul eder. Yani bir molekülün her bir bölgesi doğal olarak homojen bir elektron gazına benzetilmektedir. Toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gaz sonucunun integrasyonu ile oluşturulabilir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\rho_0}[\rho(r)] dr \quad (2.7)$$

Burada $E_{xc}[\rho]$ homojen bir elektron gazındaki parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi, ρ_0 homojen elektron gazı yoğunluğu [19] ve ρ parçacıkların sayısıdır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının en basit formu ($E_{xc}[\rho] = \rho^{1/3}$) Slater tarafından türetilen ifadedir [14, 20–22]. Bu yaklaşımda korelasyon göz önüne alınmamaktadır [27]. Perdew ve Wang tarafından ortaya konan daha gelişmiş yaklaşımlarda Vosko ve arkadaşları tarafından türetilen ifadeleri kullanılmaktadır.

Yerel spin yoğunluk modelinin iyileştirilmesinde son adım, herhangi bir moleküler sistemde doğal olarak var olan elektron gazının homojensizliğini göz önüne almaktır. Bu durum yoğunluk eğim açılımı ile hesaba katılabilir [26]. Bazen yerel olmayan spin yoğunluk yaklaşımı olarak ifade edilebilir [29-30]. Son yıllardaki çalışmalarda yerel yoğunluk yaklaşımını genişletmek için ona safsızlıklar hakkında bilgi dahil edilmiştir. $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$, yerel eğimin büyüklüğü safsızlığın bir ölçüsüdür ve bu bilgi

$E_{xc}(r) = E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine dahil edilebilir. Bu durum genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

E_{xc} LDA' da sadece $\rho(r)$ yoğunluk değişkenine bağlı iken GGA' da $\rho(r)$ yoğunluk değişkeni ve onun eğimi $\nabla\rho(r)$ 'ye bağlıdır [31]. Genellikle kullanılan GGA fonksiyonelleri, PW91, PBE ve RPBE dir [15-33].

Toplam enerji aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$E_t[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(r_1) \left[\varepsilon_{xc}[\rho(r_1)] + \frac{V_e(r_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (2.9)$$

gerçek enerjiyi tanımlamak için toplam enerji E_t deki değişim miktarı Eş.(2.2) denklemindeki orthonormal sınırlamalara bağlı olarak ρ yoğunluğundaki değişim miktarlarıyla optimize edilebilir [15].

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.10)$$

Burada ε_{ij} Lagrange çarpanıdır. Bu işlem ilk olarak Kohn ve Sham tarafından molekül yörüngemsiler için birleşik denklemler seti önerilerek gerçekleştirilmiştir [15].

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.11)$$

μ_{xc} terimi, E_{xc} türevine karşılık gelen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Yerel yoğunluk yaklaşımı için μ_{xc} potansiyeli,

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \quad (2.12)$$

dir.

Eş.(2.11) denklemindeki özdeğerleri kullanarak enerji ifadesini aşağıdaki şekilde yeniden ifade edilebilir.

$$E_t = \sum_i \varepsilon_i + \left\langle \rho(r_i) \left[\varepsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(r_1)}{2} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (2.13)$$

Pratik olarak, moleküler yörüngemsileri atomik yörüngemsilere göre açmak uygun bir yöntemdir.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.14)$$

Atomik yörüngemsiler χ_{μ} atomik temel fonksiyonlar olarak adlandırılır ve $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsilerin açılım katsayısıdır.

Bu temel setler için Gaussian fonksiyonlar [34], Slater fonksiyonlar [37], düzlem dalgalar [35-36] ve sayısal yörüngemsilerden birine karşılık gelen bir seçim yapmak mümkündür. CASTEP' te düzlem dalgalar kullanılmaktadır. Moleküler yörüngemsilerden farklı olarak atomik yörüngemsiler orthonormal değildir. Bu Eş. 2.11 ifadesinin aşağıdaki şekilde yeniden yazılmasına neden olur.

$$H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu} \quad (2.15)$$

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc} \rho(r_1) \right| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (2.16)$$

ve

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \right| \chi_{\nu}(r_1) \rangle \quad (2.17)$$

H C'ye bağılı olduğundan $H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu}$ denklemini aşağıdaki iteratif teknik kullanılarak çözmek mümkündür.

1. Başlangıç olarak $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı seçilir
2. Moleküler yörüngemsielerin başlangıç setini Eş.2.14' da ki gibi oluşturulur.
3. Eş 2.4' dan $\rho(r)$ yoğunluğu oluşturulur.
4. $\rho(r)$ yoğunluğu kullanılarak V_{e-e} ve μ_{xc} oluşturulur.
5. $H_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu(r_1) | -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc} \rho(r_1) | \chi_\nu(r_1) \rangle$ oluşturulur.
6. Yeni bir $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı için Eş.2.15 çözülür.
7. Yeni bir Φ_i ve ρ oluşturulur
8. Eğer $\rho(r)_{\text{yeni}} = \rho(r)_{\text{eski}}$ ise Eş.2.13 den E_t hesapla ve dur.
9. Eğer 8. adımdaki eşitlik şartı sağlanmadıysa 4. adıma geri dön.

Organik moleküller için ilk on iterasyon $|\rho(r)_{\text{yeni}} - \rho(r)_{\text{eski}}| < 10^{-6}$ miktarda yakınsamanın oluşması için yeterlidir. Ancak metalik sistemler için daha fazla iterasyon gerekir.

2.2. Periyodik Temel Fonksiyonlar Ve Kümeler

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F.Bloch tarafından verilmiştir [34].

$$\Psi_\mu(\vec{r}) = \chi_\mu(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.18)$$

Burada $\chi_\mu(\mathbf{r})$ kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur. Örgü vektörü $\mathbf{a}_i$ ($i=1,2,3$) olan bir kristal göz önüne alındığında, örneğin $\mathbf{a}_1=(1,0,0)$ $\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$ $\mathbf{a}_3=(0,0,1)$ olan basit kübik hücre için. temel fonksiyonlar kristalin öteleme simetrisine sahip olmalıdır. Bu durumda aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür.

$$\chi_\mu(\vec{r}) = \chi_\mu(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.19)$$

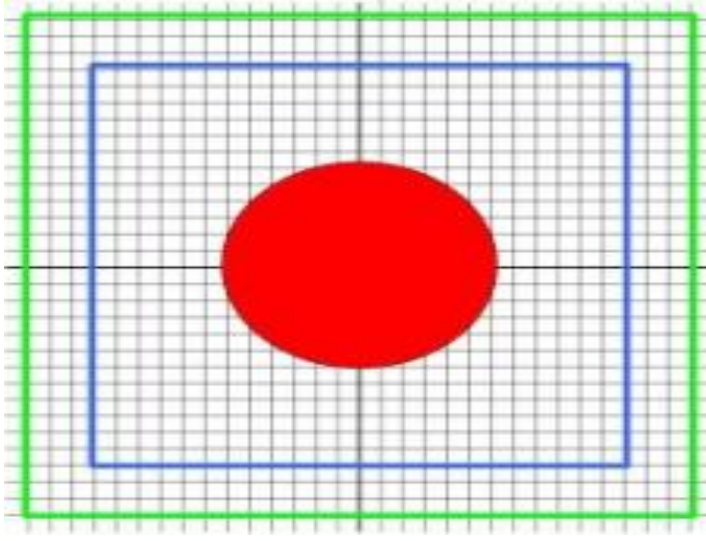
Burada $\mathbf{r}$, kristaldeki herhangi bir noktadır. n tamsayı olmak üzere öteleme vektörü $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ dir. Periyodik bir potansiyelde, dalga denkleminin öz fonksiyonları $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir $\chi_\mu(\mathbf{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir [41]. Bu yapıdaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerelleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilir. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal olarak çözümünde elektronik dalga fonksiyonlarını uygun bir şekilde temsil eden temel fonksiyonların bir kümesi kullanılmalıdır. Düzlem dalga temel setleri genelde ters uzay olarak ta tanımlanan k -uzayında veya gerçek uzayda seçilir.

Temel setlerin seçimi sistemin geometrisinin ne olduğunu, hesabın doğruluğunu ve hızını belirler. CASTEP hesaplamalarında temel set olarak düzlem dalga hesaplamaları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalarda temel setlerin sınırlanması kesilim(cutoff) enerjisi olarak tanımlanan çok önemli bir parametre ile belirlenir. Düzlem dalga hesaplamaları ters uzayda aşağıdaki Eş.(2.19) de E_{kes} olarak tanımlanan kesilim enerjisine bağlı olarak sınırlanmaktadır.

$$\frac{(G + k)^2}{2} \leq E_{kes} \quad (2.20)$$

Burada G , ters örgü vektörü ve k , 1. Brillouin bölgesindeki simetri etiketidir. CASTEP bir FFT ızgarası (grid) tanımlar. Bu ızgara ters örgü vektörü G ve kesilim enerjisi E_{kes} tarafından belirlenen dalga fonksiyonlarının, yük yoğunluğunun ve potansiyelin gösteriminde kullanılmıştır.

Şekil 2.1 de görülen ızgara ters örgü uzayını temsil etmektedir. Bu uzay bir kırmızı küre, mavi ile sınırlandırılmış FFT ızgarası ve yeşil ile sınırlandırılmış yük yoğunluğu ızgarasından oluşmaktadır. FFT ızgarası Şekil 2.1’ de gösterilen ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katı büyüklüğünde, yük yoğunluğu ızgarası ise ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katından daha büyük bir değerle tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi [33]

2.3. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı

Bir değiş- tokuş korelasyon fonksiyonelinin seçilmiş olması, sistem için bir $V_{\text{ç-e}}(r)$ dış potansiyeline tanımlanmıştır. Potansiyel, çekirdeğe en yakın yörüngeler yakınında tekildir ve özellikle gerçek-uzay temelleri kullanılırken Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde buna dikkat edilmelidir.

Atomlar katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde, her bir atom etrafına yerleşmiş kor elektronları sadece diğer atomların kor elektronları ile zayıfça etkileşecektir. Sözde-potansiyel yaklaşımında, kor elektronları donmuş kabul edilir. Aslında, onlar daha çok bir dış potansiyel üreten çekirdek gibi davranırlar. Orijinal referans veya atomun bütün elektronlarının toplam dış potansiyeli, çekirdek ve kor elektronlarını kapsayacak şekilde düzgün ve tekil olmayan bir potansiyel ile değiştirildikten sonra değerlik elektronlarına etkiyen sözde-potansiyel olarak bilinir. Kor elektronları çıkarıldığı zaman, toplam enerjinin büyük bir kısmı görmezden gelinilmiş olur. Bu yüzden sadece değerlik yüklerinin yeniden düzenlenmesinden dolayı toplam enerjideki değişimler sözde-potansiyel hesaplamalarında anlamlıdır. Bu, çekirdeklerin komşu atomlar ile zayıfça etkileştiği ve onların çevresine duyarlı olmadığı sürece kabul edilebilir.

Sözde-yörüngemsilerin sayısal bir ızgara (grid) üzerinde gösterimi, genellikle atomun orijinal bütün elektronlarının yörüngemsileri gösteriminden daha düzgün ve daha kolaydır. $r > r_c$ kor bölgesinin dışında, sözde-potansiyeller ve sözde-yörüngemsiler bütün elektron potansiyel ve yörüngemsilerine özdeştir.

Ampirik, sözde-potansiyeller bir sistemin hacim (bulk) özelliklerini ayarlamaya dayanır. Sözde-potansiyellerin bulk sistemler için deneysel sonuçlar ile iyi uyuşması şaşırtıcı değildir. Bununla birlikte, bu potansiyeller çok taşınabilir değildir, şöyle ki bu potansiyeller bulk dan farklı kimyasal çevreler ile birlikte sistemleri modellemek için kullanıldığında çalışmayabilir.

Bir atomun bütün elektronları için Kohn-Sham problemini çözmenin ilk adımı, kor durumlarını ve değerlik durumlarını hesaba katmaktır. Bu, bütün elektron dalga fonksiyonu $\{\Psi_{BE}\}$ ve bütün elektron potansiyelini $V_{BB}(r)$ verir. V_{SP} sözde-potansiyel aşağıdaki sınırlamaları gidermek için tasarlanmıştır;

1) Bütün elektron (BE) öz değerleri sözde-potansiyel (SP) öz değerlerine eşittir:

$$E_{BE} = E_{SP} \quad (2.21)$$

2) Kesilim (Cutoff) yarıçapı r_c dışındaki potansiyel bütün elektron potansiyeline özdeştir:

$$V_{SP}(r > r_c) = V_{BE}(r > r_c) \quad (2.22)$$

3) Sözde-yörüngemsiler (sözde-potansiyelin öz durumları) r_c kesilme yarıçapı dışında, bütün elektron öz durumları için özdeştir:

$$\Psi_{SP}(r > r_c) = \Psi_{BE}(r > r_c) \quad (2.23)$$

4) r_c içerisinde sözde-potansiyel ve bütün elektron potansiyeli için yük aynıdır:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{SP}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{BE}(r)|^2 \quad (2.24)$$

Birinci sınırlama, sözde-atom ve bütün elektron atomunun değerlik enerjilerinde aynı spektruma sahip olmasını sağlar. İkinci sınırlama, kor bölgesi dışındaki potansiyelin sözde-potansiyel yaklaşımı tarafından değiştirilmediğini sağlar. Üçüncü ve dördüncü sınırlamalar, bütün elektron atom ve sözde-atomun logaritmik türevlerinin r_c kesilme yarıçapı dışında birinci kurala uymasını sağlar. Genelde kesilme yarıçapı r_c küçüldükçe sözde-potansiyel daha taşınabilirdir. Bununla birlikte, kesilme yarıçapının azaltılmasıyla, sözde-potansiyeli doğru olarak göstermek için daha ince bir grid ve daha fazla düzlem dalga gereklidir, bu anlamda sözde-potansiyel zorlaşır. Bu Kohn-Sham denklemlerini çözmek için gerekli, düzlem dalga yaklaşımları ile ilgilidir [36].

2.3.1. Norm-conserving sözde potansiyeller

Sözde potansiyel yöntemlerin temel gereksinimi valans yoğunlukları ile kimyasal bağları birleştirmeyi sağlamaktır.

Bu ise, sözde ve tüm elektron dalga fonksiyonlarının çekirdek yarıçapı etrafında benzer özellik göstermesini gerektirir. Sözde dalga fonksiyonlarından ötürü norm-conserving potansiyele ihtiyaç duyulmuştur. Bu potansiyellerin her biri sadece bir elektron taşıyabilir. Dolayısıyla sözde potansiyellerin saçılma özellikleri istenilen şekilde sonuç vermiş olur. Sözde potansiyel oluşturmak için seçilen metot şu şekildedir. Tüm-elektron hesaplamaları seçilen elektronik konfigürasyonda izole atomlar için yapılır. Bu, atomlar için valans elektron dalga fonksiyonun ortaya çıkmasını sağlar. İyonik sözde potansiyel için parametrize form seçilir. Daha sonra bu parametreler ayarlanır. Tüm-elektron atomlardaki gibi aynı değiş tokuş-korelasyon potansiyeli ile yapılan sözde atom hesaplamaları sözde dalga fonksiyonu Ψ_{ps} yi verir. Bu prosedür sözde dalga fonksiyonu parametrize

edildiğinde radyal Kohn-Sham eşitliklerinin doğrudan ters çevrilmesini öngörür. Eğer her bir dalga fonksiyonu, sözde ve tüm-elektron fonksiyonları normalize edilmiş ise norm-conserving kısıtlaması çekirdek yarıçapı dışındaki fonksiyonlar için de uyumlu hale gelir [36].

2.3.2. Ultrasoft sözde potansiyeller

Ultrasoft sözde potansiyeller Vandervilt tarafından 1990 yılında tanıtılmıştır [39]. Bu çalışma düzlem dalga temel seti için uygun olabilecek düşük kesilim enerjisi ile hesap yapmayı öngörmüştür. Diğer bir ultrasoft potansiyel yaklaşımı da yüksek kesilim enerjili durumlarda sadece düzlem dalga seti için gereklidir. Bu, sıkı bağlı yörüngemsilerin sahip olduğu atomların kor bölgesi içindeki ağırlıklarının dikkate alındığı durumlar için geçerlidir. Böylesi durumlarda temel seti indirmek için uygulanan tek yol kor bölgesindeki yörüngemsilerle yük durumunun birleşiminden oluşan durumun norm-conserving potansiyelle uyuşmasıdır. Böylece sözde dalga fonksiyonu, kor içindeki durum kadar kolay elde edilebilir hale gelmiş olur.

Teknik olarak bu, genelleştirilmiş orthonormal durumun ortaya çıkmasıyla başarı sağlayabilmiştir.

3. NANOTÜP ÇEŞİTLERİ

Bir tek duvar nanotüp (SWNT), bir tek atom tabakası kalınlığında grafen levhanın eksenine dik açısından belirli bir "dürülme" açıyla rulo olarak hayal edilebilir. Rulo diye tabir edilen bu hal dürülme vektörü ile tanımlanır. Dürülme vektörü, nanotübün kiral açısını ve çevresini tanımlar, aşağıdaki gibi gösterilir:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.1)$$

Burada $\vec{a}_1$ ve $\vec{a}_2$ grafen tabakasının birim hücre vektörleridir. m ve n ise dürülme vektör çiftidir. m ve n arasındaki ilişki $0 \leq |m| \leq n$ şeklindedir. Dürülme vektörüne göre üç çeşit nanotüp vardır.

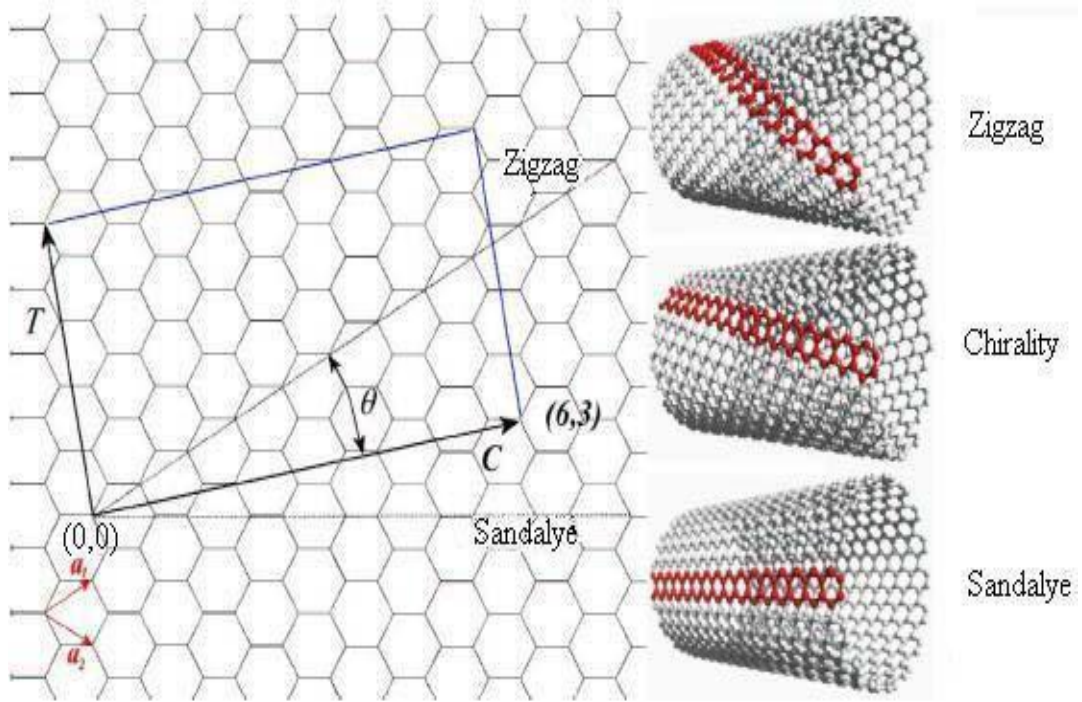
Tamsayı değeri alan n ve m grafen tabaka üzerinde petek kristal içerisinde iki yöne doğru ilerleyen birim hücre vektörlerinin sayısını belirlerler. Eğer $m = 0$, ise zikzak denilen nanotüplerdir. Eğer $n = m$, ise sandalye nanotüpler denir. m ve n , m sıfırdan farklı ve $m < n$ ise bu şekilde oluşan nanotüplere chirality denir.

Bunları aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

Sandalye (m, m)

Chirality (n, m) $0 \leq |m| \leq n$

Zikzak ($n, 0$)



Şekil 3.1. Chirality vektörlerine göre nanotüplerin gösterimi

Şekil 3.1’de kırmızı ile gösterilen c ve $\vec{a}_2$ Graphene tabakanın birim hücre vektörleri ve (6,3) CNT için $\vec{C}$ Chirality ve $\vec{T}$ öteleme vektörleridir, θ dürülme açısıdır. Dürülme vektörüne göre CNT’ nin temsili gösterimi verilmiştir. CNT’ nin birim hücresi mavi çizgi ile gösterilmiştir [40].

$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = 3 \frac{a_0^2}{2}$, çünkü grafenin örgü vektörleri birbirine dik değildir ve $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 = 3 a_0^2$ dir.

Buradan karbon nanotüpün çap uzunluğu, d_{CNT} aşağıdaki gibidir.

$$d_{CNT} = \frac{\vec{C}}{\pi} = \frac{\sqrt{(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2)}}{\pi} = \frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (3.2)$$

Chirality vektörü $\vec{C}$ ve $\vec{a}_1$ vektörleri arasındaki θ kiral açısı:

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{a}_1 \vec{C}}{|\vec{a}_1| |\vec{C}|} = \frac{3na_0^2 + 3ma_0^2/2}{\sqrt{a_0^2} \sqrt{a_0^2 \sqrt{n^2 + nm + m^2}}} = \frac{n+m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (3.3)$$

biçiminde verilir. Buradan dürülme açısı θ , $0 \leq \theta \leq 30$ değerlerini alabilir. Tek duvarlı karbon nanotüp üzerinde yapılmış teorik çalışmalar, CNT' nin elektronik özelliklerini dürülme vektörüne bağlı olarak tanımlamaktadır. Hesaplamalar, $(2m+n)/3$ değerinin tamsayı olması halinde CNT' nin metalik aksi takdirde yarı iletken olduğunu göstermektedir [41-43].

3.1. BN ve SiC Nanotüpler

C nanotüplerin ilginç elektronik yapılarının yanında BN nanotüplerin de son zamanlarda ab-initio yöntemlerle bu yapıların özelliklerini gösterdiği tespit edilmiştir. Son zamanlarda, tek duvarlı BN nanotüplerinin gram boyutlarında üretilmesi başarılmıştır. C nanotüpler geometrisine göre metalik özellik göstermesine rağmen, BN nanotüpler yaklaşık 5,5 eV geniş bant aralığında yarı iletken özellik göstermektedir. DFT hesaplamaları bu aralığın tüpün çapından, yapısından hatta tek duvarlı veya çok duvarlı olmasından veya buklet yapısında olmasından bağımsız olduğunu göstermiştir. BN nanotüplerle ve C nanotüpler arasındaki yapısal farklılık, küçük çaplı tüplerde BN buklet sistemlerinde B atomları içe doğru, N dışa doğru hareket ederler. Bu durum çift kutuplu çift silindir kabuk yapısına sebep olur. Bu durum BN nanotüplerin kuantum polarizasyon etkileri göstermesi özelliği ile birleşince, BN nanotüplerin elektromekanik uygulamalarda piezoelektrik olarak kullanımını daha cazip hale getirmektedir. Bu elektronik özellikleri BN nanotüplerin elektronik ve mekanik cihazlardaki uygulamalarında önemli avantaj sağlamaktadır. Bunun yanı sıra İletim bandının alt seviyesi serbest elektron düzeyindedir. Bu durum iletim bandının çok duvarlı yapı ve n-tip doping halindeyken bile en alt düzeyde kalması, alan emisyon cihazları ve moleküler taşıma konusundaki potansiyel

uygulamalarında önemli bir rol oynayacaktır [47]. BN nanotüpler yapısal olarak sabit geniş bant aralığında yarıiletkenlerdir.

BN nanotüpler, C nanotüpler sentezini takiben sentezlenen kompozit yapıdaki nanotüplerdir. BN nanotüplerin elektronik özellikleri C nanotüplerden farklıdır. C nanotüpler yapılarına ve çaplarına göre metalik ya da yarı iletken olabilirken, BN nanotüpler sahip oldukları geniş enerji bant aralıkları sebebiyle çap, yapı ve duvar sayılarından bağımsız olmaları sayesinde yarıiletkenlerdir. BN nanotüpler nano ölçekli cihazlar için oldukça cazip materyallerdir. Nanotüplerin elektronik özelliklerinin doping ile değiştirilmesi nanotüp içeren nano cihazların yapılması için önemli bir konudur. Katkılı nanotüpler, katkısız nanotüplere oranla bariz bir değişim gösterebilirler. Karbon atomu katkılı BN nanotüplerin farklı atom ve moleküllerle yapılandırılmasının sonuçları hakkında şu ana kadar net bir çalışma yoktur. C katkılı BN nanotüplerin nano cihazlardaki potansiyel kullanımları göz önünde bulundurulduğunda sonuçlar arzu edilir düzeydedir. Katkısız nanotüplerin atomik ve moleküler adsorbsiyon özellikleri halen çalışmaya değer niteliktedir. Deneysel bir çalışmaya göre BN nanotüpler hidrojen depolamak için de kullanılabilir ve yaklaşık olarak % 70 hidrojen adsorbsiyonu yapar. Nanotüplerin deformasyonunun hidrojen adsorbsiyon özelliklerini nasıl değiştirdiği çalışılmıştır [46].

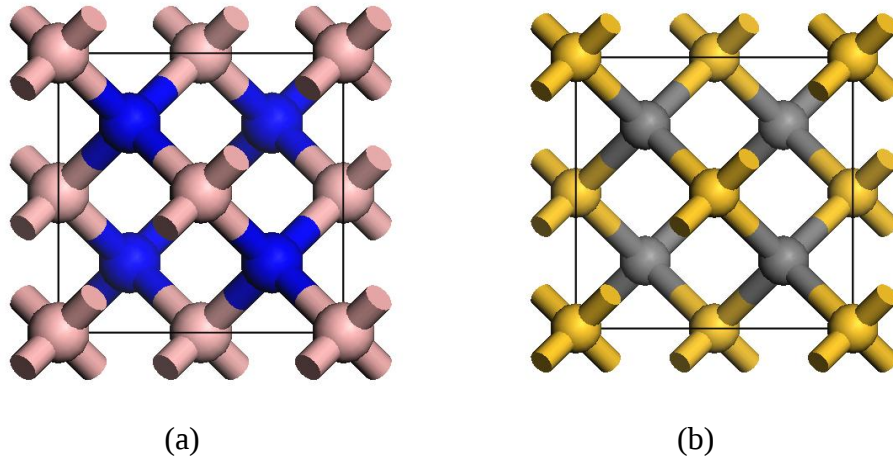
Tek duvarlı C nanotüpler tüpün yarıçapı ve yapısına göre metalik ya da yarı iletken özellik gösterebilirler. Sandalye C nanotüpler metalik iken, zig-zag yapılı C nanotüpler yarı iletkenlerdir. Uzunluk ve dürülmeleri de yapı ve enerjileri üzerinde etkilidir. C nanotüplerle alakalı olarak iletken ve yüksek dayanıklı kompozit malzeme çalışmalarında, enerji depolama ve çevirme cihazları, sensörler, alan emisyonlu göstergeler, radyasyon kaynakları, hidrojen depolama ortamları, nano metrik boyutlu yarı-iletken cihazlar, probalar ve boru hattı da dâhil olmak üzere pek çok potansiyel uygulama alanı vardır. C nanotüpler tabanlı alan etkili transistörlerin konvansiyonel silikon metal oksit yarı iletken alan etkili transistörlerden daha üstün olduğu gösterilmiştir. Bu özelliği ile günümüzde nano elektronik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. C nanotüplerin bazı yarıiletkenlerle ile sentezlenerek başka nanotüplerin uygulamaları ve teorik çalışmaları da gerçekleştirilmektedir. Bu

yarıiletkenlere BN, GaN ve AlN, olarak adlandırılan azot grubunun yanında NiCl, $H_2Ti_3O_3$, TiO_2 ve Si gibi nanotüpler diğer sentezi birkaç örneğin, bildirilmiştir, yarıiletkenler verilebilir. SiC katı formu elektronik cihazların tasarımında kullanılır [7]. BN ve SiC nanotüplerin geniş bant aralığına sahip olması, yabancı bir madde varlığında elektronik yapısını değiştirmesi nedeniyle nano ölçekli cihazların uygulamasında önemli bir potansiyele sahiptir. Bu yapıları çalışmak oldukça yüksek maliyetlidirler. Teorik çalışmalar ise bu maliyeti düşürmede çok büyük bir etkidir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

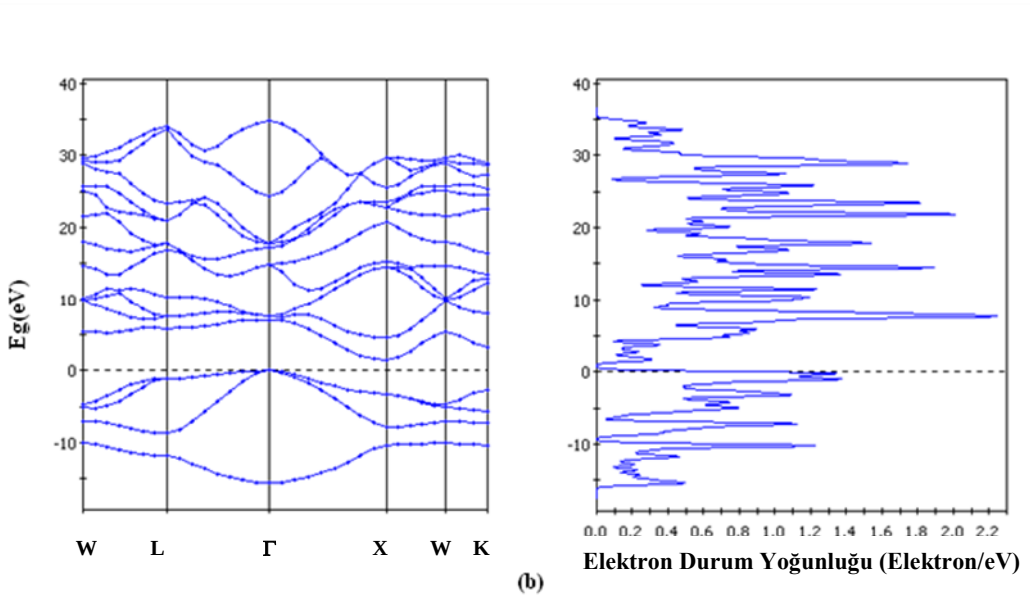
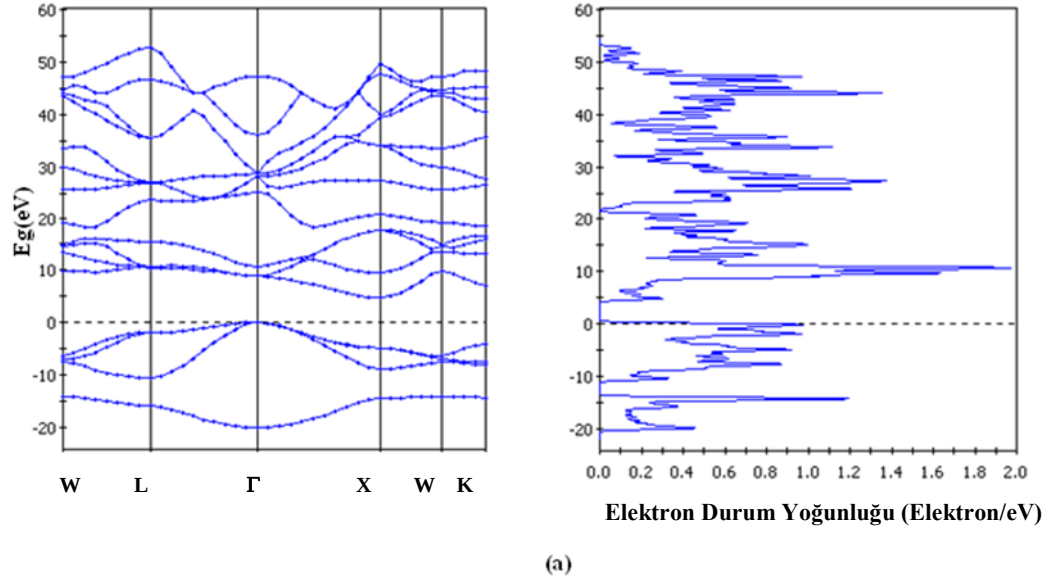
Bu çalışmada ilk olarak, tek duvarlı Zig-zag (6,0) BN ve (6,0) SiC nanotüplerin yapısal özelliklerini tespit etmek için minimum enerjili geometrileri belirlenmiştir. Elektriksel özelliklerini tespit etmek için enerji bant yapıları ve elektron durum yoğunlukları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar CASTEP programı kullanılarak BN nanotüp için 250 eV ve SiC nanotüp için 310 eV kesilim enerjisi, Ultrasoft sözde potansiyel, GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir.

4.1. Nanotüplerin Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri



Şekil 4.1. a) BN ve b) SiC kristallerinin geometrik yapısı

BN ve SiC nanotüpler, biyolojik sensörler ve zehirli kimyasalları algılayan kimyasal sensörler yapımında büyük bir uygulama potansiyeline sahiptir. Nanotüplerin sensör özellikleri, kimyasal bir madde ile etkileşen nanotüpün elektriksel özelliklerinin değişiminden belirlenebilir [44,46].



Şekil 4.2. Zinc-blende yapılı a) BN, b) SiC krsitallerinin bant yapısı ve elektron durum yoğunluğu

Çizelge 4.1. Zinc-blende SiC ve BN için deneysel ve teorik sonuçlar

	SiC		BN	
	(Deneysel) _{T=2K} [48]	Teorik	(Deneysel) _{T=298K} [48]	Teorik
E _g (eV) Γ -X	2.42	1.53	6.4	4.7
a(Å)	4.36	4.3	3.6	3.6

Çizelge 4.2. Zinc-blende BN ve SiC kristalleri için yapılan ön hesaplamalar

	Temel Set Ayarı	Kesilim Enerjisi (eV)	Örgü Parametresi (Å°)	Toplam Enerji (eV)
BN	Coarse	180.00	3.074	-1403.18
	Medium	220.00	3.046	-1409.73
	Fine	250.00	3.043	-1411.07
	Ultrafine	280.00	3.060	-1411.41
SiC	Coarse	200.00	4.293	-1059.76
	Medium	240.00	4.292	-1060.31
	Fine	280.00	4.298	-1061.67
	Ultrafine	310.00	4.302	-1061.71

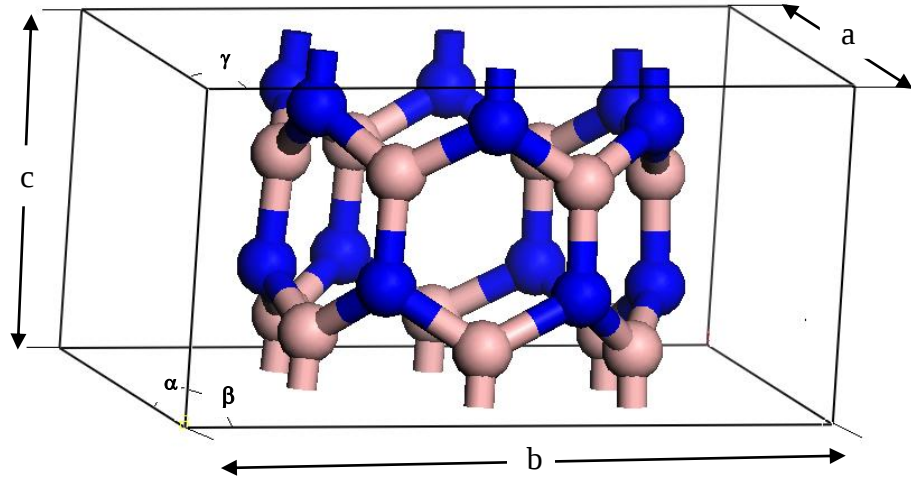
SiC ve BN kristallerinin geometrisi Şekil 4.1’de verilen Zinc-blende yapıdadır. Şekil 4.2.(a) ve (b)’de sırasıyla BN ve SiC kristallerinin enerji bant yapıları ve elektron durum yoğunlukları verilmektedir. Her iki kristalde Γ -X indirect bant yapısı sergilemektedir. Bununla birlikte yapılan çalışmalar ile zinc-blende BN ve SiC nanotüplerinde kristal yapıdakine benzer elektriksel özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir [48]. BN ve SiC kristallerinin geneli Zinc-Blende yapıda yarıiletkenlerdir. Teorik hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisini temel alan Castep Paket programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SiC ve BN kristalleri için yapılan ön hesaplamalar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Castep menüsündeki “fine” seçiminin hassas sonuçlar oluşturmasının yeterli olabileceğini göstermiştir. Fine seçimi kullanılarak yapılan optimizasyon sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde genel beklentiye uygun olarak örgü sabitlerinin deneysel

sonuçları ile oldukça uyumlu iken, yasak enerji aralığının hesaplanan değerleri deneysel değerlerden oldukça küçüktür.

4.2. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüpün Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri

Bu çalışmadaki CASTEP paket programı ile 250 eV kesilim enerjisi için Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar $a=b$, c hücre içersine yerleştirilmiş tüp için gerçekleştirilmiştir. Başlangıç olarak hücrenin $a=b$, c parametreleri $\alpha=\beta=90$, $\gamma=120$ için keyfi olarak seçilmiştir.

4.2.1. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün geometrik optimizasyonu



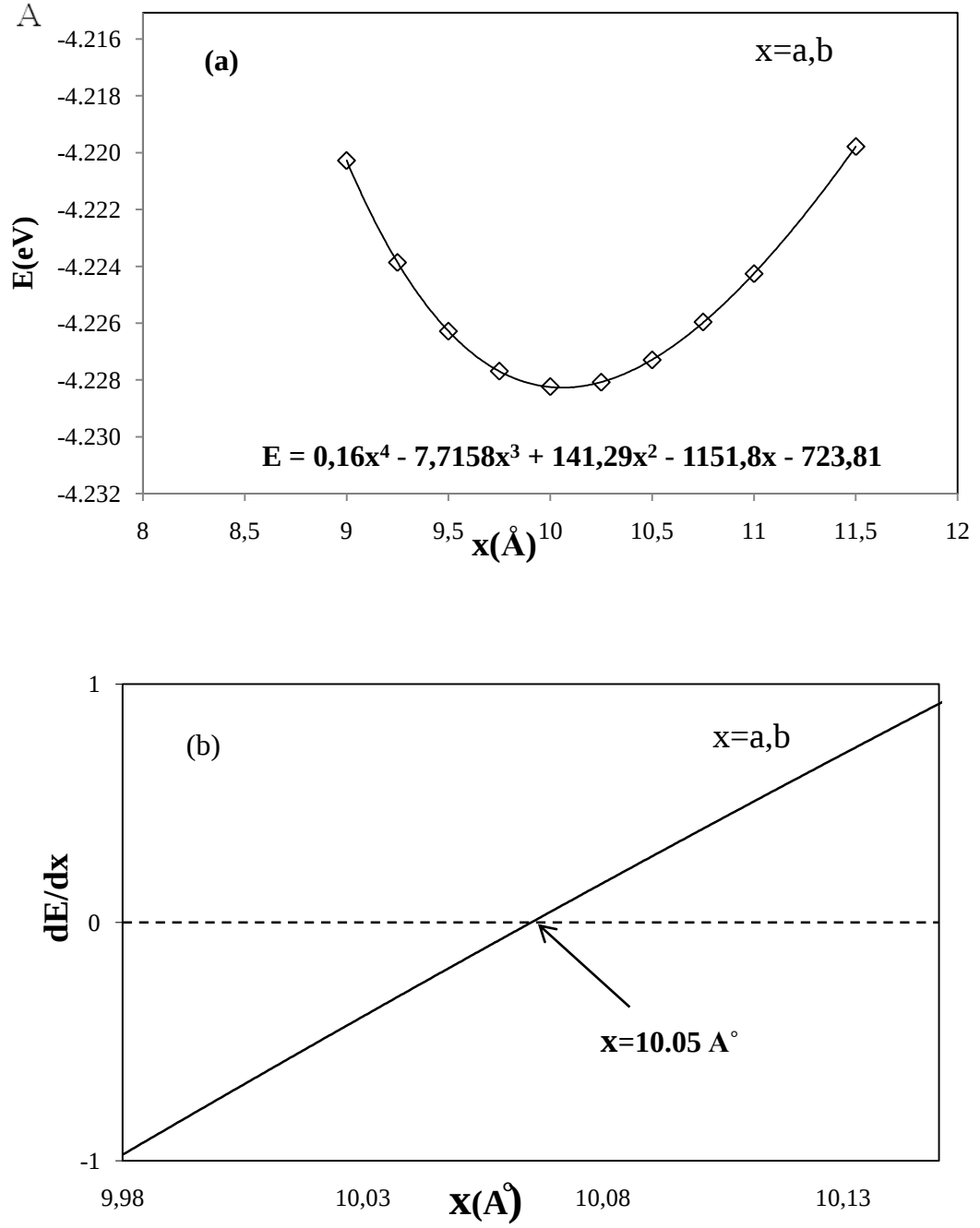
Şekil 4.3. BN nanotüpün a, b ve c örgü parametrelerinin ve α, β ve γ açılarının gösterimi

Şekil 4.3'te BN nanotüpün a, b ve c parametreleri ve α, β ve γ nanotüpün bulunduğu hücrenin köşe açıları gösterilmiştir.

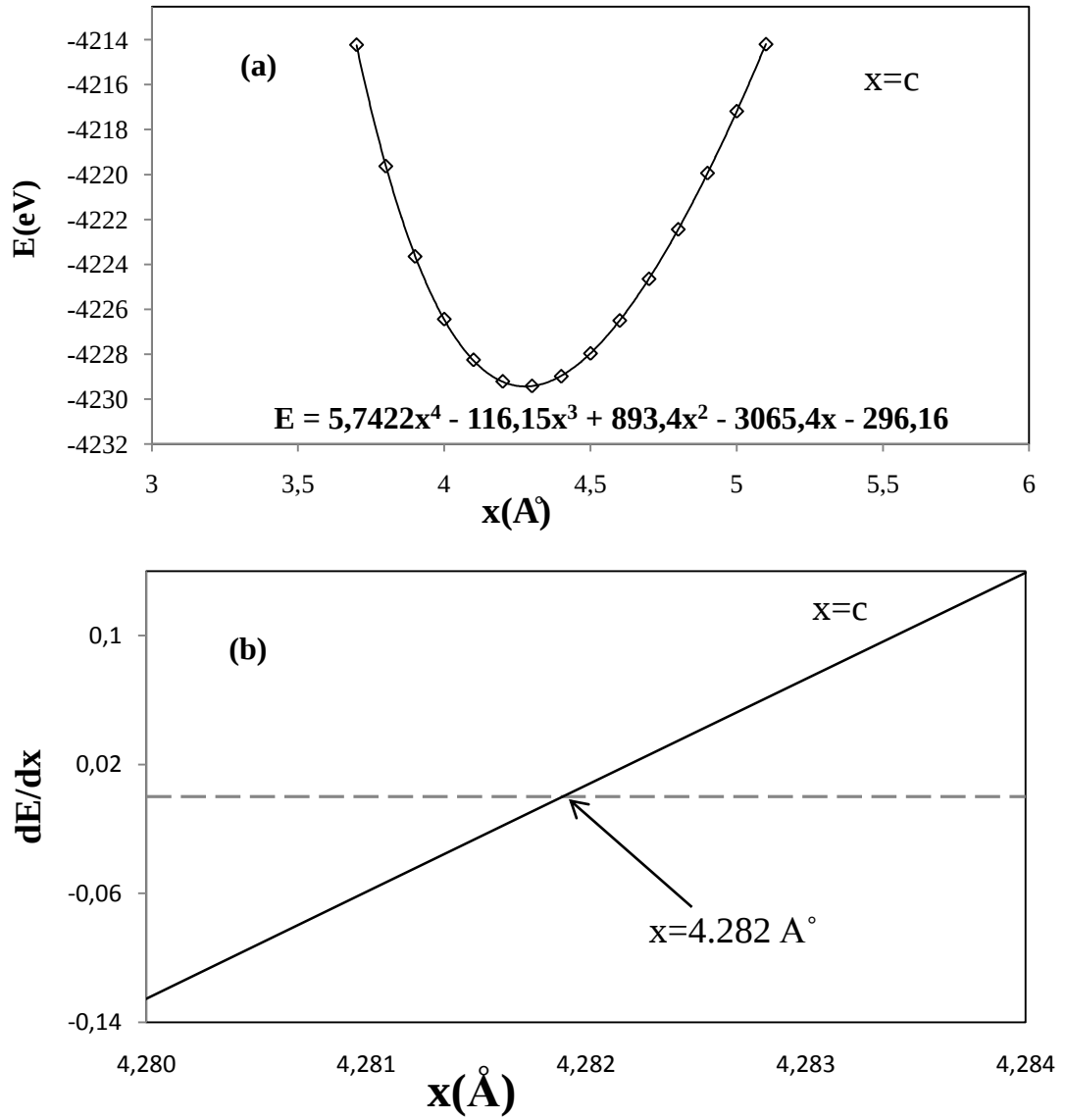
Nanotüplerin minimum enerjili geometrilerini bulmanın bir yolu örgü parametresine bağlı olarak toplam enerji değişimini incelemektir. Şekil 4.4 (a) 'da $c=4.288 \text{ Å}$ sabit değeri için, a ve b örgü parametrelerine bağlı toplam enerjinin değişimi

verilmektedir. Şekil incelendiğinde toplam enerjinin belirli bir örgü parametresi için minimum sergilediği görülmektedir. Bu minimuma karşılık gelen $x=a,b$ parametre değerini eğriye uygun bir polinom fit edilerek tespit etmek mümkündür. Bu parametreye karşı toplam enerji değişimi dördüncü dereceden bir polinom uymaktadır. Yapılan fit işlemi sonucunda polinom “ $E = 0,16x^4 - 7,7158x^3 + 141,29x^2 - 1151,8x - 723,81$ ” olarak bulundu. Bu polinomun birinci türevinin, x örgü parametresine karşı değişimi Şekil 4.4.(b)’de verilmiştir. Bu eğrinin sıfır değerini verdiği x parametresi minimum enerjiye karşılık gelen a,b parametre değerlerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.3’te elde edilen bu sonuç verilen hücre için $a=b=10.050\text{Å}$ olması gerektiğini göstermektedir.

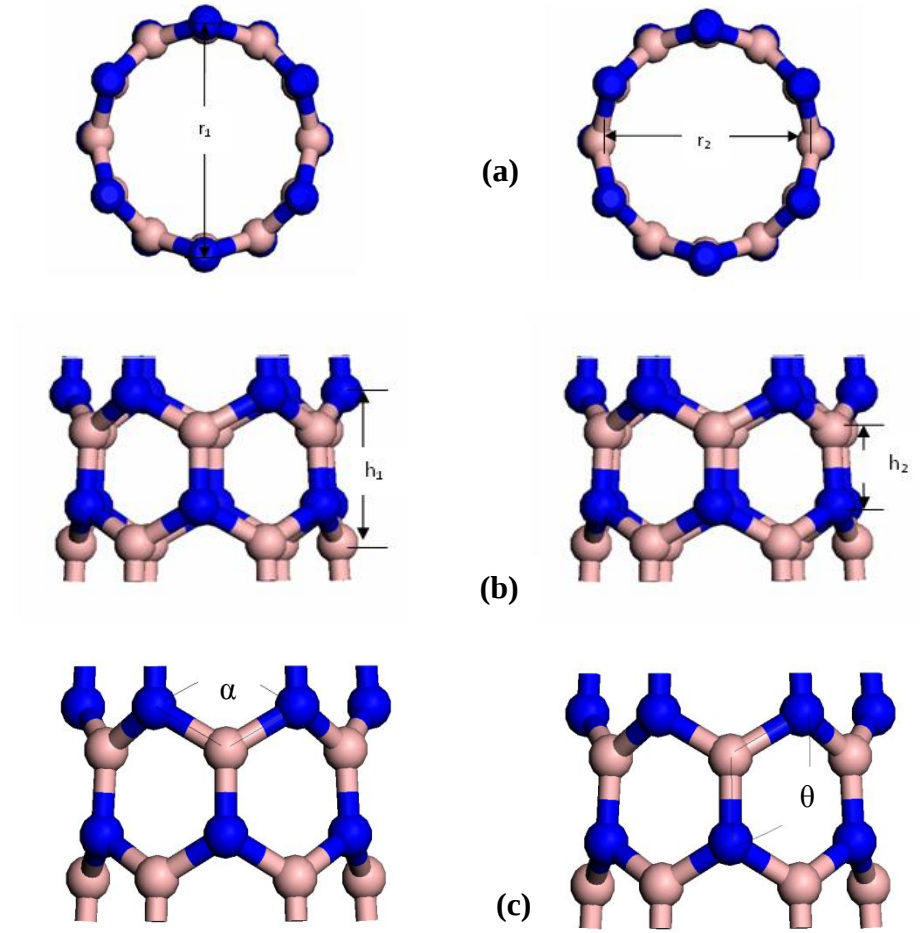
Şekil 4.5.(a)’da, tespit edilen $a=b=10.05\text{ Å}$ değeri için c örgü parametresine bağlı olarak toplam enerjinin değişimi verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde toplam enerji eğrisinin belirli bir c parametresi için minimum sergilediği görülmektedir. Bu minimuma karşılık gelen c değeri eğriye uygun bir polinom fit edilerek $c=4.282\text{ Å}$ olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu iki aşamalı optimizasyon sonucunda BN nanotüpün $a=b=10.05\text{ Å}$ ve $c=4.282\text{ Å}$ olan bir hücre içinde en kararlı halde bulunduğu tespit edilmiştir. Tüm hesaplamalar sonucunda, minimum enerjili tüp geometrisi tespit edildi. $a=b=10.060\text{Å}$ ve $c=4.2819\text{ Å}$ bulundu.



Şekil 4.4. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $c=sbt=4.21$ Å iken; Toplam enerji - a,b birim hücre uzunluğu b) Polinomunun birinci türevi ile a,b birim hücre uzunluğu



Şekil 4.5. Zig-zag (6.0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları
a) $a=b=s_{bt}=10.06$ Å iken; c örgü parametresi -Toplam enerji b)
Polinomunun birinci türevi ile c örgü parametresi



Şekil 4.6. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün a) Tüpün uzunluğu b) Bor-Bor arası ve Azot-Azot arası uzaklıkları c) Azot ve Bor Atomları arasındaki açı

Optimizasyon sonucunda elde edilen BN (6,0) nanotüp yapısı için; Şekil 4.6'da gösterilen h_1 , h_2 , r_1 , r_2 , θ ve α değerleri ölçülmüş ve bu değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.4'ten zig-zag (6,0) BN nanotüp için farklı hesaplama teknikleri kullanılarak bulunan ve bu tez kapsamında hesaplanan tüp yarıçap değerleri listelenmektedir. Bu değerler çizelgeden de görüldüğü gib tüp çapı için elde edilen sonuçlar bulunan sonuçlar ile oldukça yakındır.

Çizelge 4.3. Optimize Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyonu Hesaplamaları Sonucunda Geometrisi

h_1 (Å)	h_2 (Å)	r_1 [N-N] (Å)	r_2 [B-B] (Å)	Θ [B-N-B]($^\circ$)	α [N-B-N]($^\circ$)
2.866	1.434	4.976	4.820	117.312	120.076
2.865	1.433	4.941	4.789	117.544	120.173
2.865	1.433	5.001	4.767	117.245	120.087
2.865	1.433			117.405	120.147
2.865	1.433			117.420	120.099
2.865	1.434			117.182	120.148
$h_{1ort}=2.87$	$h_{2ort}=1.43$	$r_{2ort}=4.98$	$r_{2ort}=4.79$	$\Theta_{ort}=117.35$	$\alpha_{ort}=120.12$

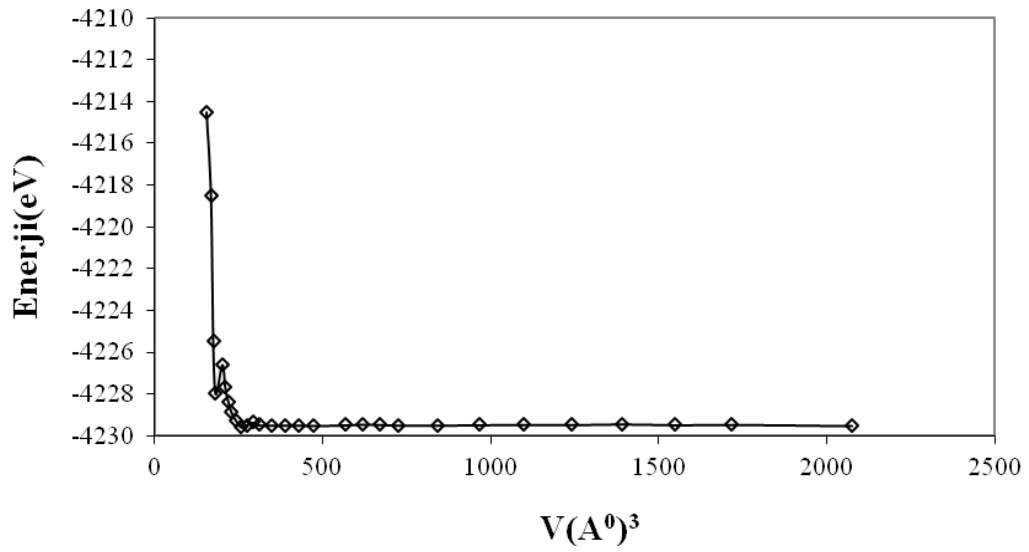
Çizelge 4.4. BN (6,0) Nanotüp için farklı hesaplama şartları için optimizasyon sonuçları

	Paket program	Hesaplamalarda kullanılan yaklaşım	Korelasyon metodu	Kesilim Enerjisi(eV)	r (Å)
Zig-zag (6,0) BN nanotüp	VASP [49]	LDA	PAW	450	4.75
	VASP [50]	LDA	PZCA	321.4	4.57
	CASTEP [51]	GGA	PBE	280	4.80
	CASTEP	GGA	PW91	250	4.89

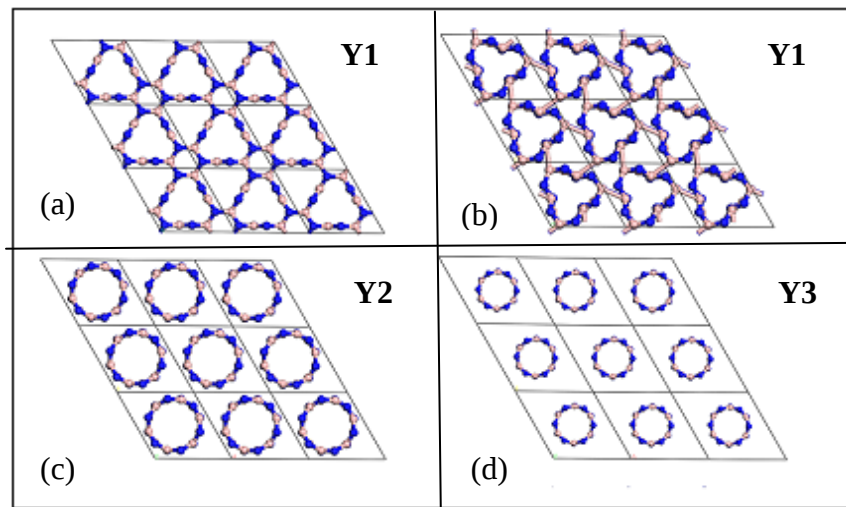
4.2.2. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün izolasyonu

Geometrik optimizasyonu sonucunda tüp geometrisi BN nanotüp komşu nanotüpler ile etkileşimi incelenmek amacıyla, c sabit ($c=4,29$ Å) tutularak, a ve b birim hücre uzunlukları artırılarak geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Hesaplamalar a,b için 6Å değerinden 24Å 'a kadar birer artırılarak tekrarlanmıştır. İlk olarak c parametresinin sabit, a ve b parametreleri birlikte eşit ve değiştirilerek tüpün enerji ve basınç değişimleri incelenmiştir. BN nanotüp için hacme bağlı olarak enerjinin değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. Hacim enerji değişimi incelendiğinde enerjinin üç farklı bölge sergilediği görülmektedir. Bu enerji bölgelerine karşılık gelen yapılar Şekil 4.8. (a), (b) ve (c)'de görülmektedir. Y1,Y2 ve Y3 olarak adlandırılan bu durumlar üç farklı faza aittir. Şekil 4.8.(a) ve (b)' de gösterilen Y1 durumu düşük

hacimde tüpler arasında bağların olduğu durumdur. Y2 durumu ise orta hacim bölgesinde tüplerin bağlı olmadığı ancak etkileşim bölgesinde bor-azot atomları karşı karşıya durduğu durumdur. Y3 durumu tüplerin izole olduğu duruma karşılık gelmektedir. Bu durumda tüpler birbiri ile etkileşmemektedir. Şekil 4.7 incelendiğinde, $V=450\text{\AA}^3$ değerinden sonra toplam enerjinin hacim artışı ile değişmediği dolayısıyla tüplerin etkileşmediği görülmektedir.

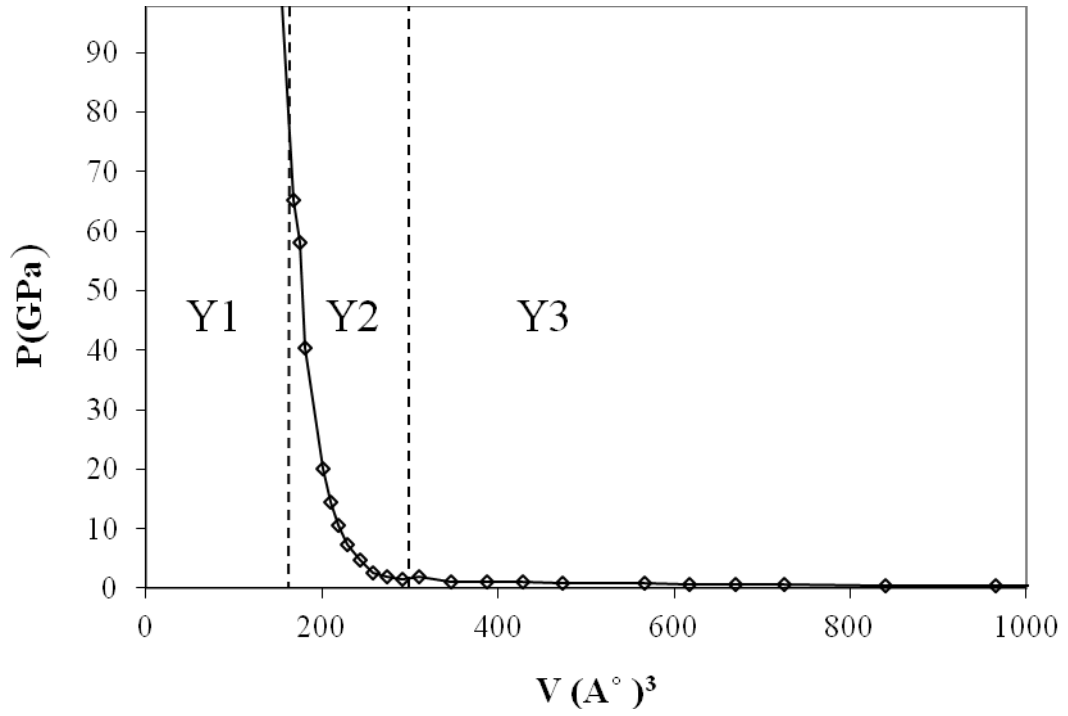


Şekil 4.7. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün bulunduğu P1 Hücre sine- Toplam enerji



Şekil 4.8. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün İzolasyon Aşaması a) $a=b=6.25\text{ \AA}$ a) $a=b=6.5\text{ \AA}$ c) $a=b=7.0\text{ \AA}$ d) $a=b=10.0\text{ \AA}$

Bu incelemelerdeki hacim değişimi hücre parametrelerinden c'nin sabit olduğu durumda; a,b birlikte değiştirilerek oluşturulmuştur. Bu durum tüplere yan yüzlerden basınç uygulanmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.9. BN(6,0) Nanotüp'ün Bulunduğu P1 Hacmi ile Basınç Değişimi

BN(6,0) nanotüpün hacim basınç ilişkisi Şekil 4.9'da görülmektedir. Hacim-Basınç eğrisi dikkatle incelendiğinde hacim enerji değişiminde olduğu gibi üç farklı durum göze çarpmaktadır. Bu eğrilerin düşük hacim ($V < 200 \text{ \AA}^3$)- yüksek basınç bölgesindeki değişim; Y1 geometri bölgesi, $200 \leq V \leq 300 \text{ \AA}^3$ hacim aralığı; Y2 geometri bölgesi ve $V > 300 \text{ \AA}^3$ hacminde ise Y3 geometri bölgelerine karşılık gelmektedir. $V < 200 \text{ \AA}^3$ bölgesinde hacim azaldıkça, basınç hızla artmaktadır. Bu bölgede tüplerin etkileşerek belirli bir kristal örgü oluşturmaktadır. $200 \leq V \leq 300 \text{ \AA}^3$ bölgesinde tüplerin birbirlerine göre pozisyonu incelendiğinde B-N etkileşimleri oluşacak şekilde tüplerin desenlendiği görülmektedir. Bu bölgede basıncın hacim değişimiyle birlikte $1/V^2$ 'ye uygun bir azalma sergilediği görülmektedir. $V > 300 \text{ \AA}^3$ hacim bölgesinde ise hacimle basınç düşük eğimli lineer bir azalma göstermektedir. Üç farklı hacim bölgesinde V-P değişimi üç farklı fonksiyona uymaktadır. Dolayısı

ile bu bölgeler tüp için üç farklı geometrik yapıya karşılık gelmektedir. Bu incelemelerin sonucunda $V > 300 \text{ Å}^3$ hacim bölgesinde tüplerin etkileşmediği, yani izole durumda bulundukları görülmektedir.

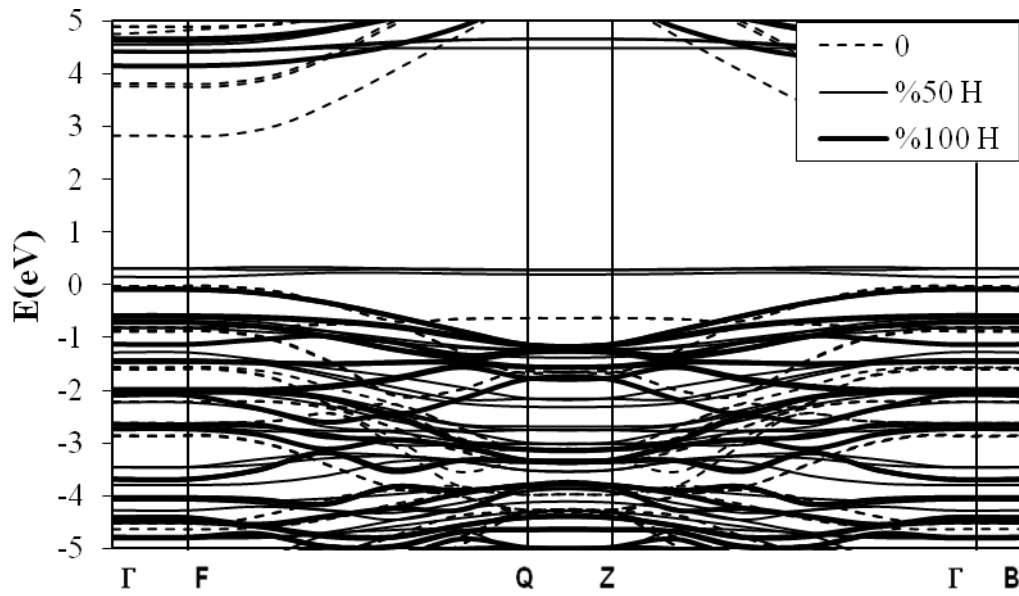
Çizelge 4.5'te basınç, hücre kenar uzunluğu (a,b) ve komşu bor-azot atomları arasındaki ilişki verilmiştir. Bu çizelgede komşu nanotüpler arasındaki mesafeye bağlı olarak durumları belirtmiştir. Y1,Y2 ve Y3 denilen durumlara karşılık gelen durumlar sırasıyla; “B-N Çapraz Bağ”, “B-N Bağ Yok” ve “N-N Bağ Yok” durumlarına karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.5. Birim hücre uzunluğunun basınç ile değişimi

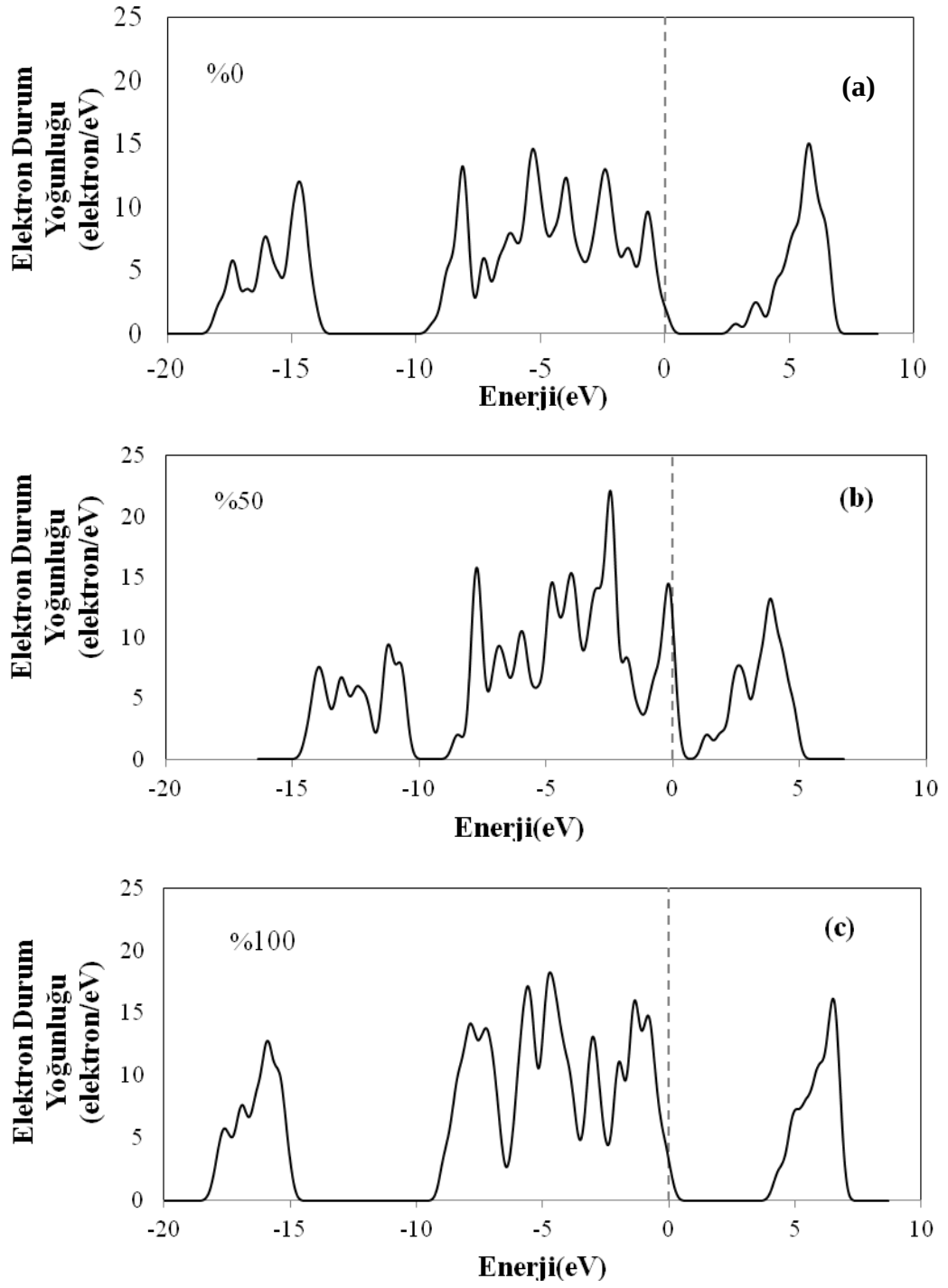
Komşu Tüpler Arasındaki Etkileşim	Basınç(GPa)	a=b (Å)	Komşu Tüpler Arasındaki Etkileşim	Basınç(GPa)	a=b (Å)
B-N Çapraz Bağ	98,43	6,00	N-N Bağ Yok	1,04	9,50
B-N Çapraz Bağ	65,13	6,25	N-N Bağ Yok	1,07	10,00
B-N Çapraz Bağ	58,06	6,375	N-N Bağ Yok	0,92	10,50
B-N Çapraz Bağ	40,29	6,50	N-N Bağ Yok	0,81	11,50
B-N Bağ Yok	20,11	6,85	N-N Bağ Yok	0,68	12,00
B-N Bağ Yok	14,36	7,00	N-N Bağ Yok	0,67	12,50
B-N Bağ Yok	10,64	7,15	N-N Bağ Yok	0,57	13,00
B-N Bağ Yok	7,38	7,30	N-N Bağ Yok	0,49	14,00
B-N Bağ Yok	4,72	7,53	N-N Bağ Yok	0,42	15,00
B-N Bağ Yok	2,51	7,75	N-N Bağ Yok	0,43	16,00
N-N Bağ Yok	1,89	8,00	N-N Bağ Yok	0,41	17,00
N-N Bağ Yok	1,56	8,25	N-N Bağ Yok	0,29	18,00
N-N Bağ Yok	2,03	8,50	N-N Bağ Yok	0,32	19,00
N-N Bağ Yok	1,17	9,00	N-N Bağ Yok	0,27	20,00
N-N Bağ Yok	1,04	9,50	N-N Bağ Yok	0,21	22,00

4.2.3. Zig-zag (6,0) Bor Nitrür Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonu

Bu bölümde izole BN (6,0) nanotüp, hidrojen adsorbsiyonu ile elektriksel yapısındaki değişimler incelenmiştir. Bu hesaplamalarda izole tüp oluşturmak için $a=b=22 \text{ Å}$ ve $c=4,2946 \text{ Å}$ alınmıştır.



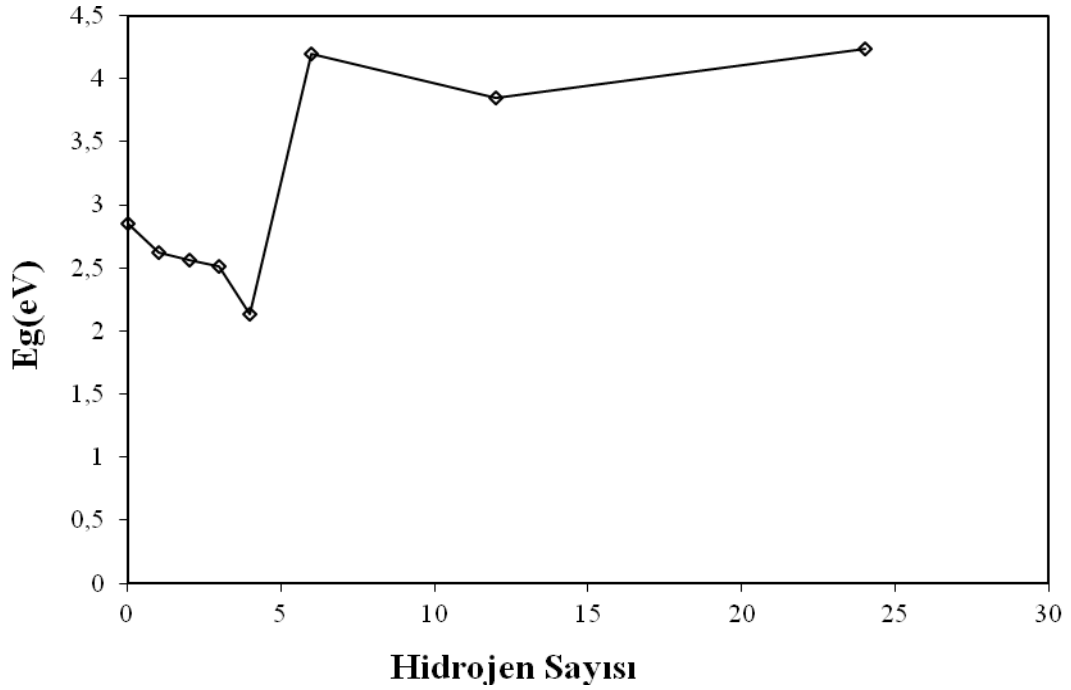
Şekil 4.10. BN (6,0) nanotüpün %0, %50 ve %100 oranında hidrojenlenmesiyle oluşan bant yapısının gösterimi



Şekil 4.11. BN (6,0) Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonunda elektron durum yoğunlukları a) H yok iken b) % 50 H c) % 100 H

BN nanotüplere yabancı maddeler adsorblandığında, elektronik özelliklerinin değişimine dayalı nano tasarımlı cihazlar yapılabileceği bilinmektedir [44]. BN (6,0) nanotüp izole durumda 2,86 eV yasak enerji bandına sahip olup, yarıiletken bir özellik sergilemektedir. Tek duvarlı zig-zag BN (6,0) nanotüpün sensör özelliklerinin belirlemek amacıyla farklı hidrojen adsorbsiyon oranları için geometrik optimizasyonlar yapılarak enerji bant hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da hidrojen yokken, %50 ve %100 hidrojen adsorbsiyonu olduğu durumlar için enerji bant grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde enerji bant eğrilerinin hidrojen adsorbsiyonu ile değişiminin yanı sıra yasak enerji aralığında değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.11'de üç farklı durum için elektron durum yoğunluk eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde fermi enerji düzeyinin üzerinde iletim bölgesi ile valans bölge arasında enerjilerde elektronların olmadığı bir bölge görülmektedir. Bu bölgenin genişliği hidrojen adsorbsiyonu ile değişmektedir. Elektron durum yoğunluğu eğrilerindeki bu durum yasak enerji aralık değerlerindeki değişimi ile uyushmaktadır.



Şekil 4.12. Hidrojen adsorbsiyonu ile yasak enerji aralığının değişimi

Şekil 4.12’de BN (6,0) nanotüp ile etkileşen hidrojen sayısının artmasıyla yasak enerji aralığındaki değişimi görülmektedir. Nanotüp tarafından adsorblanan hidrojen atomu atom başına %25 kadar artarken yasak enerji aralığının izole değerinden, %15 kadar azaldığı, hidrojen oranı %25’i aştığında ani bir sıçrama ile 4eV değerine ulaştığı ve artan hidrojen oranı ile değişmeği görülmektedir. Bu durum BN (6,0) nanotübün yabancı atomlarla etkileştiğinde etkileşme oranına bağlı olarak elektriksel özelliklerinde bariz bir değişim sergileyebileceğine ve dolayısıyla sensör olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir. Çizelge 4.6’da hesaplanan yasak enerji aralığı değerlerinin hidrojen oranına bağlı değişimi verilmektedir.

Çizelge 4.6. Yasak enerji aralığının hidrojen adsorbsiyonu ile değişimi

Nanotüp	Adsorblanan H atomu sayısı	Yasak Enerji Aralığı(eV)
Zig-zag (6,0) BN Nanotüp	0	2,86
	1/24	2,50
	2/24	3,26
	3/24	2,40
	4/24	2,41
	6/24	3,80
	12/24	4,07
	24/24	4,24

Çizelge 4.6’ da gösterilen veriler ile aşağıdaki yasak enerji aralığının hidrojen atomu ile değişim aralığı verilmiştir.

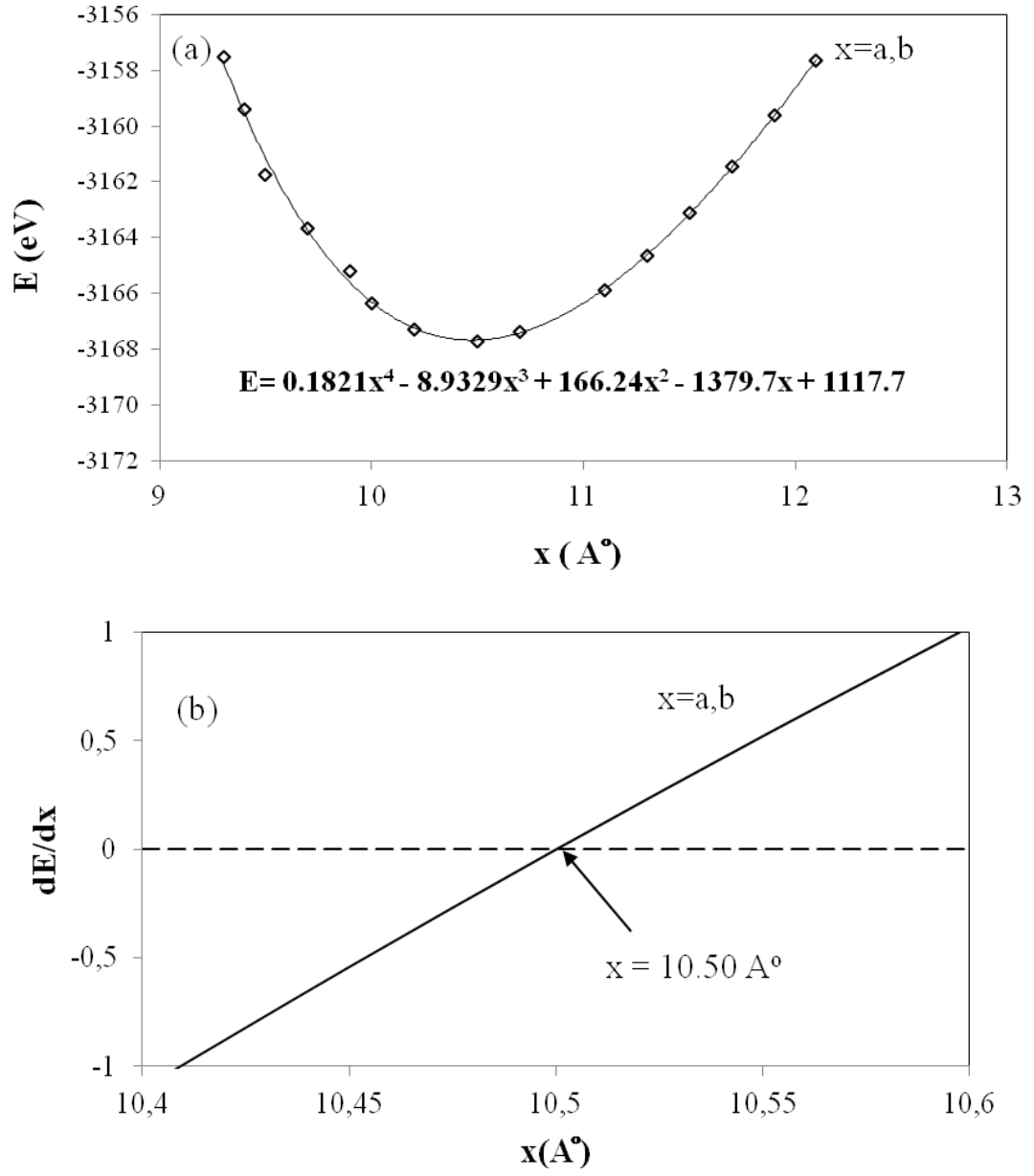
4.3. Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüpün Fiziksel ve Elektriksel Özellikleri

SiC nanotüpün için yapılan bütün hesaplamalar CASTEP paket programında 310 eV kesilim enerjisi için Ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak GGA-PW91 değiş-tokuş korelasyon fonksiyonu ile ab-initio olarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda tek duvarlı zig-zag SiC (6,0) nanotüp belirli bir hacme sahip hücre içerisinde yerleştirilmiş ve periyodik sınır şartları kullanılmıştır. Başlangıç olarak hücrenin köşe açıları $\alpha=90$, $\beta=90$ ve $\gamma=120$ ile sınırlandırılmış ve kenar uzunlukları a,b ve c parametrelerinin değerleri değişken alınmıştır.

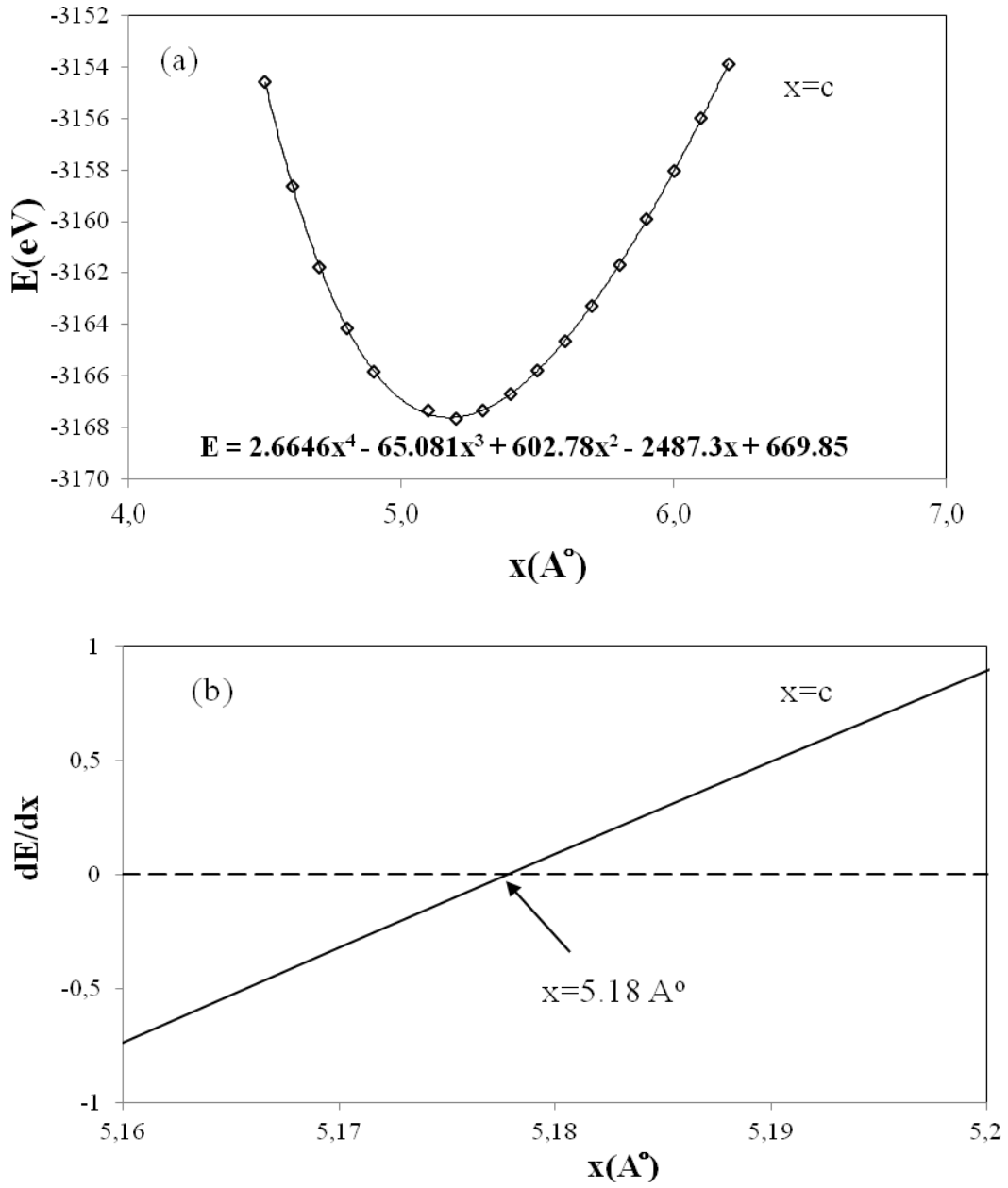
4.3.1. Zig-zag (6.0) Silisyum Karbür Nanotüp’ün geometrik optimizasyonu

Nanotüplerin minimum enerjili geometrilerini bulmanın bir yolu örgü parametresine bağlı olarak toplam enerji değişimini incelemektir. Şekil 4.13.(a) ’ da $c=5.2 \text{ Å}$ sabit değeri için, a ve b örgü parametrelerine bağlı toplam enerjinin değişimi verilmektedir. Şekil incelendiğinde toplam enerjinin belirli bir örgü parametresi için minimum sergilediği görülmektedir. Bu minimuma karşılık gelen $x=a,b$ parametre

değerini eğriye uygun bir polinom fit edilerek tespit etmek mümkündür. Bu parametreye karşı toplam enerji değişimi dördüncü dereceden bir polinom uymaktadır. Yapılan fit işlemi sonucunda polinom “ $E = 0,1821x^4 - 8,9329x^3 + 166,24x^2 - 1379,7x + 1117,7$ ” olarak bulunmuştur. Bu polinomun birinci türevinin, x örgü parametresine karşı değişimi Şekil 4.13.(b)’de verilmektedir. Bu eğrinin sıfır değerini verdiği x parametresi minimum enerjiye karşılık gelmektedir. Yapılan grafik inceleme sonucunda $a=b=10.50A^\circ$ olarak tespit edilmiştir.



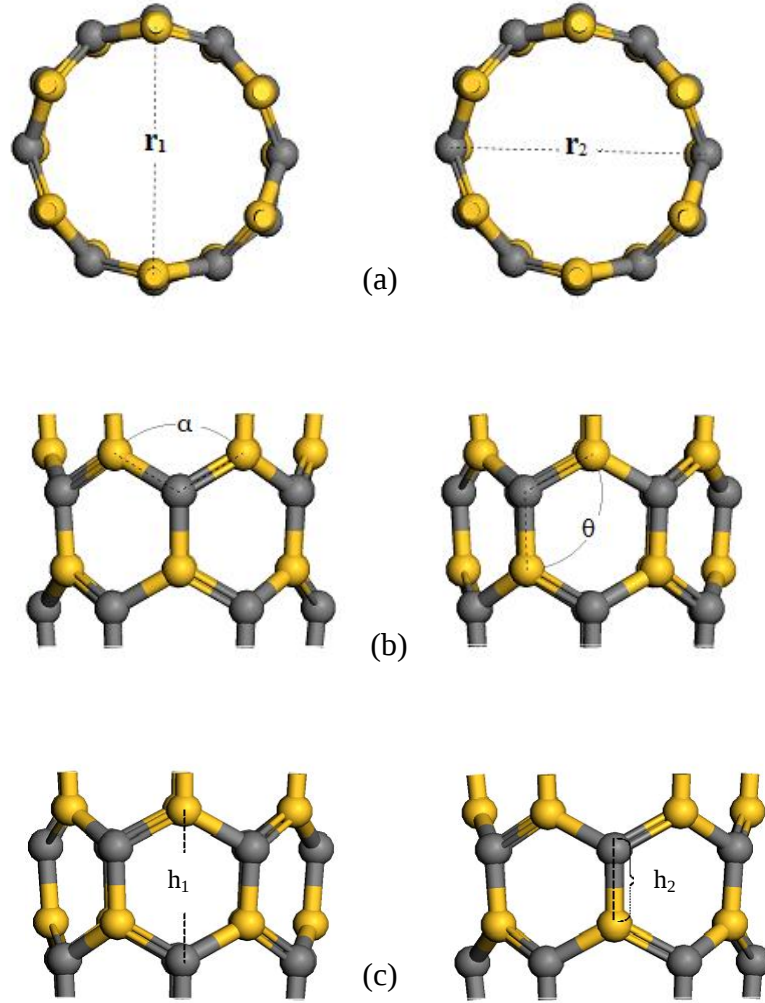
Şekil 4.13. Zig-zag (6,0) SiC Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $c=5.20$ Å iken; Toplam enerji – a,b örgü parametresi, b) Polinomunun birinci türevi ile a,b örgü parametresi



Şekil 4.14. Zig-zag (6,0) SiC Nanotüp'ün Enerji Optimizasyon Sonuçları a) $a=b=10.50\text{Å}$ iken; Toplam enerji - a,b birim hücre uzunluğu, b) Polionomun birinci türevi ve c birim hücre uzunluğu

Şekil 4.14.(a)'da $a=b=10.50\text{ Å}$ için, c örgü parametresine bağlı olarak toplam enerjinin değişimi verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde toplam enerji eğrisinin

belirli bir c parametresi için minimum sergilediği görülmektedir. Enerji minimumuna karşılık gelen c değeri eğriye uygun bir polinom fit edilerek bulunabilir. Bu eğriye dördüncü dereceden bir polinom fit edilmiş ve elde edilen dördüncü dereceden “ $E = 2.6646x^4 - 65.081x^3 + 602.78x^2 - 2487.3x + 669.85$ ” polinomunun x ’e göre birinci mertebeden türevinin x ’e karşı değişimi Şekil 4.14.(b)’de verilmektedir. Çizilen bu eğrinin sıfır olduğu değeri minimum enerjili duruma karşılık gelmektedir. Minimum enerjili durum için $c=5.18$ A° olarak tespit edilmiştir. Yapılan bu iki aşamalı optimizasyon sonucunda SiC nanotüpün $a=b=10.50$ A° ve $c=5.18$ A° olan bir hücre içinde en kararlı halde bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün a) Si-Si arası ve C-C arası uzaklıklar, b) Si-C Atomları arasındaki açıları, c) Tüp uzunluğu

Şekil 4.15'te optimize Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp geometrik yapısı gösterilmektedir. Şekilde görülen geometrik parametrelerinin ölçülen değerleri Çizelge 4.6'da listelenmiştir.

Çizelge 4.7. Optimize Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün Enerji Optimizasyonu Hesaplamaları Sonucunda Geometrisi

h_1 (Å)	h_2 (Å)	r_1 [Si-Si] (Å)	r_2 [C-C] (Å)	Θ (°)	α (°)
3, 443	1,764	6,170	6,057	111,312	116,312
3, 447	1,763	5,895	6,190	111,544	116,544
3, 446	1,765	5,854	6,003	111,245	116,245
3, 447	1,764			111,405	116,405
3, 443	1,765			111,420	116,420
3, 444	1,763			111,182	116,182
$h_{1ort}=3,445$	$h_{2ort}=1,764$	$r_{1ort}=5,973$	$r_{2ort}=6,80$	$\Theta_{ort}=111,35$	$\alpha_{ort}=116,12$

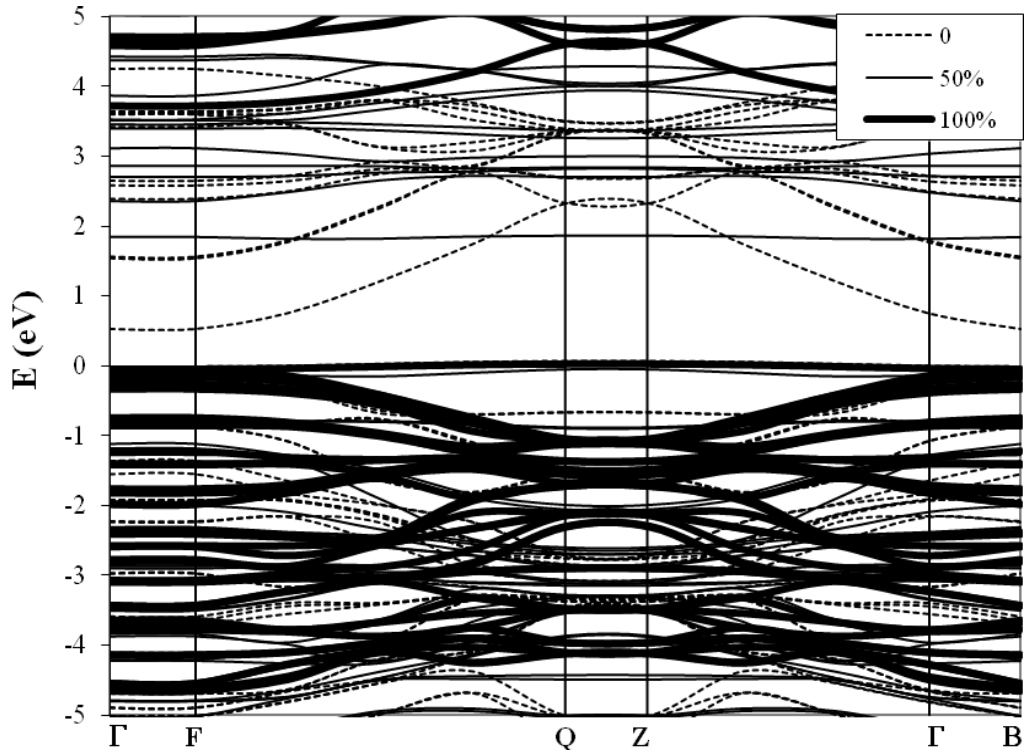
Çizelge 4.8. SiC (6,0) Nanotüp için farklı hesaplama şartları için optimizasyon sonuçları

	Paket program	Hesaplamalarda kullanılan yaklaşım	Korelasyon metodu	r (Å)
Zig-zag (6,0) SiC nanotüp	VASP [52]	LDA	PAW	6.06
	CASTEP	GGA	PW91	6.39

Çizelge 4.8'de listelenen farklı hesaplama koşullarında SiC (6,0) nanotüpüne ait optimizasyon sonuçları verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda tespit edilen $r=6.39$ Å olup diğer çalışmalar ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

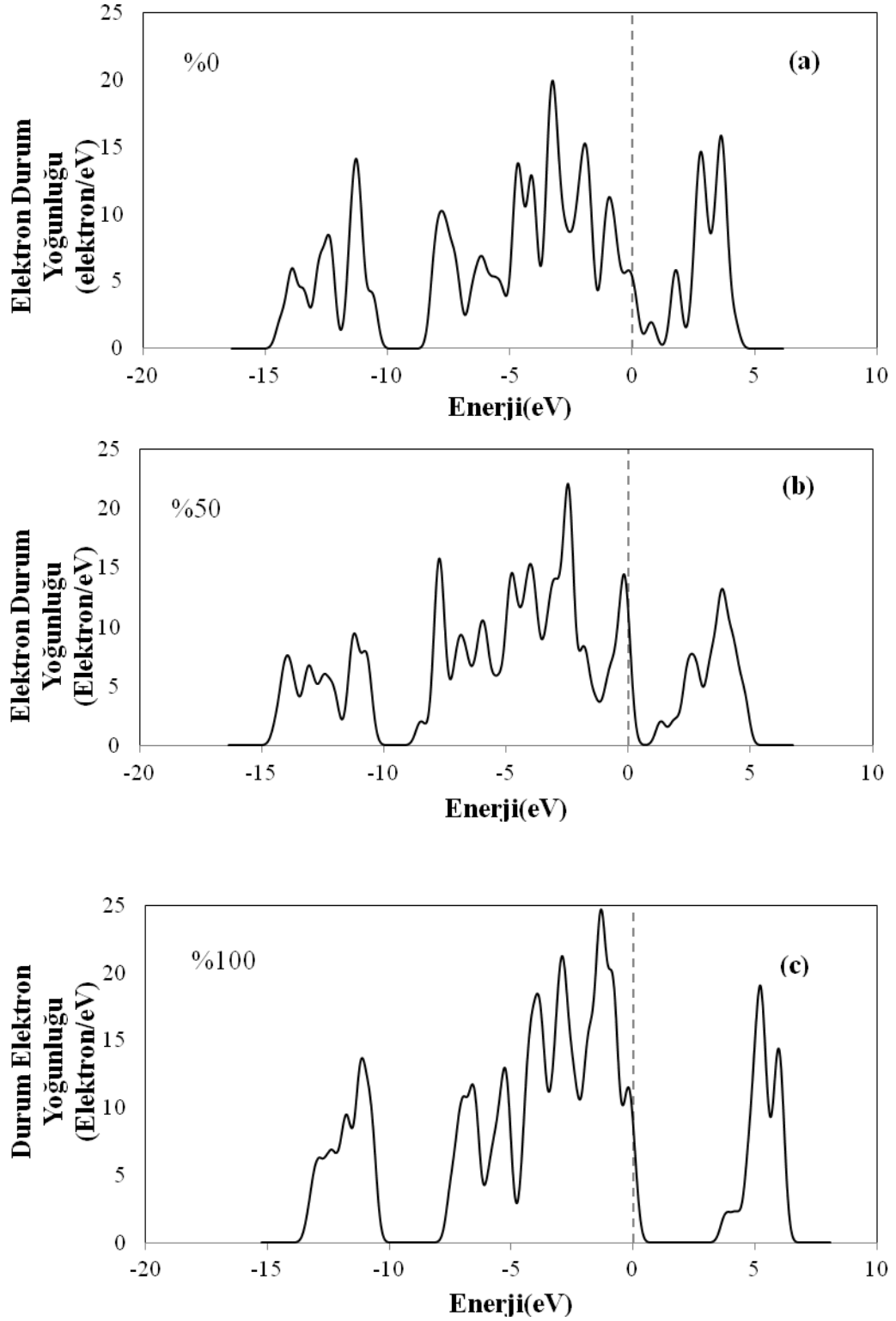
4.3.2. Zig-zag (6,0) Silisyum Karbür Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonu

İzole SiC (6,0) nanotüp $a=b$ 25 Å⁰, c ise 5.2 Å⁰ alınmıştır. BN nanotüp için yapılarına benzer olarak SiC nanotüpün de hidrojen adsorbsiyonu ile elektriksel özelliklerindeki değişim belirlendi.



Şekil 4.16. SiC nanotüpün hidrojen adsorbsiyonunda bant yapısındaki değişim

SiC nanotüpün sensör özellikliğini yabancı atomlarla etkileştiğinde elektriksel özelliklerinde ortaya çıkan değişim incelenerek ortaya çıkarmak mümkündür. Bu amaçla SiC nanotüpün kenar uzunlukları $a=b=25 \text{ Å}$ ve $c=5.2 \text{ Å}$ olan P1 hücresi içersine yerleştirilmiş ve artan hidrojen sayısı için geometrik optimizasyonlar sonucu ulaşılan şekillenimler için enerji bant ve elektron durum yoğunlukları değişimleri farklı hidrojen adsorblama oranları için Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de görülmektedir. SiC nanotüp izole durumda 0.53 eV yasak enerji aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de görülebileceği gibi yasak enerji aralığı Hidrojen adsorbsiyonu ile belirgin şekilde artmaktadır. Diğer taraftan Şekil 4.18’de enerji bant hesaplamalarından belirlenen yasak enerji aralığının göre değişimi verilmektedir. Buradan görülmektedir ki; E_g hidrojen adsorbsiyonu ile lineer bir şekilde artmaktadır. Bu sonuç açıkça SiC nanotüpün sensör olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir.



Şekil 4.17. SiC (6,0) Nanotüp'ün hidrojen adsorbsiyonunda elektron durum yoğunlukları a) yok iken b) % 50 H c) %100 H



Şekil 4.18. Yasak enerji aralığının Hidrojen adsorbsiyonu ile değişimi

SiC nanotüpün hidrojen adsorlanması ile elektronik özellikleri, hidrojen sayısı artıkça yapı lineer bir artış göstermektedir. Şekil 4.16’da SiC nanotüpün hidrojen hiç yokken, %50 ve %100 iken enerji bant grafikleri verilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

BN ve SiC nanotüplerin geniş bant aralığına sahip olması, yabancı bir madde varlığında elektronik yapısını değiştirmesi nedeniyle nano ölçekli cihazların uygulamasında önemli bir potansiyele sahiptir. Bu yapıları çalışmak oldukça yüksek maliyetlidirler. Nanotüpler ile yapılan uygulamalar oldukça yüksek maliyete sahiptir. Teorik çalışmalar ise bu maliyeti düşürmede çok büyük bir etkindir. Bu çalışmalar ile ilgili yapılan teorik çalışmalar bu maliyeti ciddi bir şekilde düşürmektedir. Bu nedenle bu çalışma yapılacak birçok uygulamaya ışık tutabilir.

Temel olarak yarıiletken özellik gösteren SiC(6,0) ve BN (6,0) nanotüpün elektriksel ve yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile belirlenerek, sensör özelliğinin olup olmadığı hidrojen adsorbsiyonu ile elektriksel özelliklerindeki değişimler takip edilerek incelenen bu çalışmada BN (6,0) ve SiC nanotüplerinin yabancı bir madde varlığında elektriksel yapıları incelendi. Hesaplamalar sonucunda tek duvarlı zig-zag BN (6,0) ve SiC (6,0) nanotüplerinin hidrojen varlığında elektriksel yapısında değişim göstermiştir. Bu sonuçlar, iki yapının da bu özelliği ile sensör olarak kullanılabileceğini işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

1. Arıkan, A., and Altan, E., “Nano ölçeekte talaş kaldırma”, *Mühendis ve Makina*, 46 (550): 46-54 (2005).
2. Gommersall, L., Shergill, I. S., Ahmed, H. U., Hayne D., Arya M., Hitendra, R.H., Hashizume, M., And Gill, I. S., “Nanotechnology and Its Relevance to The Urologist”, *European Urology*, baskıda (2007).
3. Kazi, M.A., and Ray, A.K., “A hybrid density functional study of zigzag SiC nanotubes”, *Nanotechnology*, 18: 4957 (2007).
4. Durgun, E., Senger R. T., Mehrez, H., Dağ, S. And Çıracı, S., “Nanospintronic properties of carbon-cobalt atomic chains”, *Europhysics Letters*, 73(4): 642-648(2006).
5. Şakir E., “Karbon Nanoyapılar”, *Bilim ve Teknik*, 398:15-17,(2001).
6. Baierle, R. J., Schmidt, T.M., and Fazzio, A., “Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes” *Solid State Communications*, 142 : 49–53 (2007).
7. Alam, K.M., and Ray, A.K., “A hybrid density functional study of zig-zag SiC nanotubes”, *Nanotechnology*, 18: 4957 (2007).
8. Gümüşderelioğlu M., Karakeçili A.G., “Yeni Ufuklara ve Biyomalzemeler”, *Bilim ve Teknik*, 3: 25-29 (2002).
9. Ulvi Ö., “Tek Duvarlı (8,0) Zig-Zag Karbon Nanotüp’ten Bornitrür Nanotüp Sentezi”,Yüksek lisans tezi, *Gazi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 48-53 (2007).
10. Ayten K., “AlxGa1-xN yarı iletken alaşımasının enerji-bant hesaplamaları”,Yüksek lisans tezi, *Gazi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 39-51 (2007).
11. Zuhail K., “Tek Duvarlı (8,0) Zig-Zag Karbon Nanotüp’ten Bornitrür Nanotüp Sentezi”,Yüksek lisans tezi, *Gazi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 48-53 (2007).
12. P. Hohenberg ve W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev. B*, 136: 864-871 (1964).
13. R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects”, *Rev. Mod. Phys.*, 61 (3): 689–746 (1989).
14. Oppenheimer, JR., Born, M., “Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann Phys.*, 84: 457 (1927).

15. W. Kohn ve L. J. Sham, "Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138 (1965).
16. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", **Pergamon, New York**, 20 (1972).
17. Levy, M. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem", **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 76: 6062-6065 (1979).
18. Slater, J. C. "A simplification of the Hartree-Fock method", **Phys. Rev.**, 81: 385-390 (1951).
19. Dewar, M. J. S. "Development and status of MINDO/3 and MNDO", **J. Mol. Struct.**, 100: 41-50 (1983).
20. Pople, J. A.; Nesbet, R. K., **J. Chem. Phys.**, 22: 571 (1954). 23.
21. Hedin, L.; Lundqvist, B. I. "Explicit local exchange correlation potentials", **J. Phys. C**, 4: 2064-2083 (1971).
22. Lundqvist, S.; March, N., Eds. **Theory of the Inhomogeneous Electron Gas**, Plenum: New York (1983).
23. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. "Ground state of the electron gas by a stochastic method", **Phys Rev. Lett.**, 45: 566-569 (1980).
24. Von Barth, U.; Hedin, L. "A local exchange-correlation potential for the spin polarized case", **J. Phys. C**, 5: 1629-1642 (1972).
25. John P. Perdew and Yue Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", **Phys. Rev. B.**, 45: 13244-13249 (1992).
26. Janak, J. F.; Moruzzi, L.; Williams, A. R. "Ground-state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism", **Phys. Rev. B**, 12: 1257-1261 (1975).
27. Becke, A. D. "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic Molecules", **J. Chem. Phys.**, 88: 2547-2553 (1988).
28. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", **Phys. Rev. B**, 37: 785-789 (1988).
29. Ziegler, T. "Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and Dynamics", **Chem. Rev.**, 91: 651 (1991).

30. Politzer, P.; Seminario, J. M. Eds. **Density Functional Theory: A Tool for Chemistry**, Elsevier (1995) .
31. İnternet: S. Clark, “Gradient corrections, other functionals” Castep Workshop. http://cmt.dur.ac.uk/sjc/Castep_Lectures2/ (2001).
32. B. Hammer, L. B. Hansen ve J. K. Nørskov, “Improved Adsorption Energetics within Density-functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional”, **Phys. Rev. B.**, 59: 7413–7421 (1999).
33. İnternet: S. Clark, “Gradient corrections, other functionals” Castep Workshop. http://cmt.dur.ac.uk/sjc/Castep_Lectures2/ (2001).
34. Andzelm, J., Wimmer, E.; Salahub, D. R. “Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian-type yörüngemsi implementation”, *ACS Symp. Ser.*, 394-396 (1989).
35. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, “Solid State Physics”, **Holt, Rinehart and Winston**, New York, 123-132 (1976).
36. M.C. Payne, M.P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterativeminimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”, **Rev. Mod. Phys.**, 64: 1045–1097 (1992).
37. Versluis L., Ziegler T., “The determination of molecular structures by density functional theory: The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration”, **J.Chem. Phys.**, 88: 322-328 (1988).
38. Charles K.: “Introduction to Solid State Physics”, **Güven Kitap Yayın Dağıtım**, İstanbul, 6th edition, 124-125 (1986).
39. Fischer, S. ve Karplus, M. J. Chem. “CASTEP”, **Phys. Lett.**, 194: 252 (1992).
40. İnternet: *Wikipedia* “Nanotube”,http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube” (2010).
41. Sinnott,S.B., “Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications”, **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, 26: 145–249 (2001).
42. Dresselhaus, M.S., and Dresselhaus, G., and Saito, R., “Physics of carbon nanotubes”, **Carbon, Volume 33**, Issue 7, Pages 883-891(1995).
43. R.Saito et al.: “Physical Properties of Carbon Nanotubes”, **Imperial College press**, 3th edition and references therein, 145-156 (1998).

44. Xiang, H.J., Yang, J., Hou, J.G. and Zhu, Q., “Half-metallic ferromagnetism in transition-metal encapsulated boron nitride nanotubes”, ***New Journal Physics***, 7: 39 (2005).
45. Vlasov, I.E., Lobastov, N.A., Filimonov, V.A., Stepanov, E.I., Zakrevskii, E.A., Guranov, S. I., and Fedakov, V.A., “Die for hydrostatic compaction of articles made of powder materials”, ***USSR Inventor’s Cert.***, 45: 16961, (1991).
46. A. Gali, “Ab initio theoretical study of hydrogen and its interaction with boron acceptors and nitrogen donors in single-wall silicon carbide nanotubes”, ***Phy. Rew.***, 75: 085416 (2007).
47. L., Feng et all., “Theoretical study of hydrogen atom adsorbed on carbon-doped BN nanotubes”, ***Physics Lett., A***: 357,05125 (2006).
48. O., Madelung, “Semiconductors-Basic Data” ***Springer***, 2th edition,41-60(2000).
49. Guo, G.Y. and Lin, J.C., “Systematic *ab initio* study of the optical properties of BN nanotubes”, ***Physical Review B***, 71: 16540 (2005).
50. Kunstmann, J. and Quandt, A., “Constricted boron nanotubes”, ***Chemical Physics Letters***, 402: 21-25 (2005).
51. Pınar Ç., “BN nanotüpler içinde Ni nano teller”,Yüksek lisans tezi, ***Gazi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 19,(2007).
52. Wu I.J., and Guo, G.Y., “Optical properties of SiC nanotubes: An *ab initio* study”, ***Physical Review B***, 76: 035343 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZKIRAÇ,Selda
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 13.06.1985, YOZGAT
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (507) 764 39 39
e-mail : selda.ozkirac@gazi.edu.tr

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Lisans Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Lise Antalya Karatay Lisesi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, Spor Aktiviteleri