

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2014-YL-067**

**PLATİN OKSİT (PtO) ve PLATİN DİOKSİT (PtO₂)
KÜMELERİNİN TEK TABAKALI ALÜMİNYUM
NİTRATA TUTUNMASI (ADSORPLANMASI)**

Aynur AKÇAY

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Ethem AKTÜRK

AYDIN

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Aynur Akçay tarafından hazırlanan “Platin Oksit (PtO) ve Platin Dioksit (PtO₂) Kümelerinin Tek Tabakalı Alüminyum Nitrata Tutunması (Adsorblanması)” başlıklı tez, 01.12.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı,	Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
---------	------------	--------	--------

Başkan: Prof. Dr. Doğan Demirhan Ege Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Cesur Ekiz Adnan Menderes Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Ethem Aktürk Adnan Menderes Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun.....Sayılı kararıyla..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY

Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

01/12/2014

Aynur AKÇAY

ÖZET

PLATİN OKSİT (PtO) ve PLATİN DİOKSİT (PtO₂) KÜMELERİNİN TEK TABAKALI ALÜMİNYUM NİTRATA TUTUNMASI (ADSORPLANMASI)

Aynur AKÇAY

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ethem AKTÜRK
2014, 45 sayfa

Bu tezde; ilk olarak tek Pt, O atomları ve PtO, PtO₂ ve Pt₂O kümelerinin tek tabakalı hekzagonal AlN (h-AlN) üzerine tutunma özelliklerini inceledik. Manyetik olmayan (NM) ve ferromanyetik (FM) durumları göz önünde bulundurularak elektronik ve yük geçişlerini incelemek için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullandık. PtO ve Pt₂O tutunmuş AlN sistemi 2 μB manyetik momente sahip FM taban durumunda iken PtO₂, Pt ve O tutunması NM yapılara yol açar. Pt tutunmuş AlN sistemi -3.175 eV ile en düşük tutunma enerjisine sahiptir, bu durum enerjistik olarak en kararlı durumu göstermektedir.

Bu özellikler spintronik ve nano elektronikte önemli uygulamalara yol açabilir.

Anahtar sözcükler: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi(YFT), Tek tabakalı AlN, küçük Pt kümeleri

ABSTRACT

ADSORPTION of PLATINUM OXIDE (PtO) and PLATINUM DIOXIDE (PtO₂) CLUSTERS on MONOLAYER ALUMINIUM NITRIDE

Aynur AKÇAY

M.Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ethem AKTÜRK

2014, 45 pages

In this thesis, we first investigate the adsorption properties of single Pt and O atoms and PtO, PtO₂, and Pt₂O clusters on hexagonal AlN monolayer. We employ density functional theory (DFT) to study electronic structure and charge transfer of h-AlN by considering nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) states. PtO and Pt₂O adsorbed h-AlN system has FM ground state with 2.00 m_B magnetic moment, while PtO₂, Pt, and O adsorption lead to NM structures. Pt adsorbed AlN system has the lowest adsorption energy with -3.175 eV indicating the most stable structure energetically.

These properties can lead to possible applications in spintronics and nano electronic devices.

Key words: Density functional theory (DFT), monolayer AlN, small Platinum clusters

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ethem Aktürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın tüm aşamasında yardım ve katkıları ile çalışmalarımı daha verimli tamamlamamı sağlayan Arş. Gör. Fatih Ergan'a, desteğini her zaman hissettiğim Arş. Gör. Yelda Kadıoğlu'na teşekkür ederim.

Yüksek Lisans öğrenimim süresince her türlü zorlukta yanımda olup desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Sevgi Kahraman'a, yardımını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşım Ömer Faruk Yazıcı'ya, Fen Bilimleri Enstitü Sekreteri Ayfer Erden başta olmak üzere tüm Fen Bilimleri Enstitü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir desteğini esirgemeyen en büyük destekçim sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynur AKÇAY

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖN SÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	3
2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	4
2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	4
2.1.2. Khon-Sham Denklemleri.....	5
2.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	9
2.1.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)	10
2.1.5. Hellmann-Feynman Teoremi	10
2.1.6. Düzlem Dalga Metodu	11
2.1.7. Sanki Potansiyel Yöntemi	13
2.1.8. Varyasyon İlkesi	15
2.1.9. Atomların ve Moleküllerin Yüzeğe Tutunması (Adsorpsiyonu)	17
2.1.10. Teorik Modelleme	17
3. ALÜMİNYUM NİTRAT (AIN) YAPISI.....	19
3.1. Parametrelerin Belirlenmesi.....	19
3.1.1. E_{kesme} Parametresinin Belirlenmesi	19
3.1.2. Düzlem Dalga Çözümü için k Değerlerinin Belirlenmesi.....	20

3.1.3. Örgü Sabitinin Belirlenmesi	21
3.2. Hekzagonal Tek Tabakalı Alüminyum Nitrat	22
4. AlN'nin FARKLI ATOMLAR VE KÜMELER İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ	24
4.1. Pt, O Atom ve PtO, PtO ₂ ve Pt ₂ O Nanokümlerinin AlN'a Tutunması.....	24
4.1.1. Hesaplama Tekniği.....	24
4.1.2. Verilerin Analizi.....	25
5. SONUÇ	38
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	45

SİMGELER DİZİNİ

E_g	Yasak enerji aralığı
M_I	Çekirdeklerin kütlesi
Z_I	Çekirdeklerin atom numarası
V_H	Hartree Potansiyeli
$V_{dış}$	Dış potansiyel
E_C	Korelasyon Enerjisi
E_{HF}	Hartree-Fock Enerjisi
E_{TH}	Thomas Fermi Enerjisi
E_{cut}	Kesme Kinetik enerjisi
ρ_0	Taban Durum Yoğunluğu
V_{etk}	Etkin Potansiyel
E_{XC}	Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
GEY	Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşım
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kohn-Sham denklemleri ile yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesi (Erkişi, 2007).....	6
Şekil 2.2. Sistemin taban durum enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı (Soyalp, 2006).....	8
Şekil 2.3. Elektronların hissettiği gerçek (sürekli eğriler) ve sanki potansiyellerin (kesikli eğriler) ve onlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Akkuş, 2007).....	14
Şekil 3.1. Kesme enerjisinin toplam enerjiyle olan değişimi.	19
Şekil 3.2. k değerlerine göre toplam enerjinin değişimi.....	20
Şekil 3.3. Tek tabakalı hekzagonal AlN'in toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi.	19
Şekil 3.4. Birim hücresinde Al ve N atomlarının bulunduğu iki boyutlu h-AlN yapısının gösterimi ve birinci Brillouin bölgesinin gösterimi.....	22
Şekil 3.5. Saf (4X4) AlN'in bant ve durum yoğunluğu grafikleri.....	23
Şekil 4.1. Hekzagonal iki boyutlu AlN'a atomların tutunabileceği olası konumlar.	26
Şekil 4.2. O tutunmuş AlN'in enerjitik olarak kararlı durumu.	28
Şekil 4.3. O atomu tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri..	28
Şekil 4.4. Band yapıları ve yük farkları (yeşil renkli kısımlar negatif yükü ve kırmızı kısımlar ise pozitif yükleri gösterir.) a) Saf AlN, b) Pt tutunmuş AlN, c) O tutunmuş AlN, d) PtO ₂ tutunmuş AlN, e1) PtO tutunmuş AlN-spin yukarı, e2) PtO tutunmuş AlN-spin aşağı, f1) Pt ₂ O tutunmuş AlN-spin yukarı, f2) Pt ₂ O tutunmuş AlN-spin aşağı.....	29

Şekil 4.5. Elektronik durum yoğunlukları a) saf AlN, b) Pt tutunmuş AlN, c) O tutunmuş AlN, d) PtO ₂ tutunmuş AlN, e) PtO tutunmuş AlN, f) Pt ₂ O tutunmuş AlN	30
Şekil 4.6. Pt tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu..	31
Şekil 4.7. Pt atomu tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri..	31
Şekil 4.8. PtO kümesi tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu..	32
Şekil 4.9. PtO kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri..	33
Şekil 4.10. PtO ₂ kümesi tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu..	34
Şekil 4.11. PtO ₂ kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri...	34
Şekil 4.12. Pt ₂ O kümesi tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu...	35
Şekil 4.13. Pt ₂ O kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri..	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Pt, O atomları ve PtO, PtO ₂ , Pt ₂ O kümelerinin tek tabakalı hegzagonal AlN yapısına tutunması ile ilgili tüm nümerik hesaplar	27
---	----

1. GİRİŞ

2004 yılında, iki boyutlu hegzagonal yapıya sahip karbonun (grafenin) deneysel olarak elde edilebileceğinin gösterilmesiyle (Novoselov vd., 2004) ve bu malzemenin ilginç elektriksel, manyetik ve katalitik özelliklere (Cihangirov vd., 2009) sahip olması nedeniyle düşük boyutlu yapılar bir anda bilimsel çalışmaların odağı olmuştur. Özellikle grafen ve silisenin (iki boyutlu balpeteği formunda silikon) ters örgü uzayında K simetri noktasında enerji bantlarının lineer olarak Fermi seviyesinde dağılmasından dolayı kütsüz Dirac Fermiyonlarına sahiptirler. Bunun sonucunda, Zitterbewegung olayı (Rusin ve Zawadzki, 2008), Klein Tünellemesi (Young ve Kim, 2009), oda sıcaklığında bile yüksek mobilite, anormal Hall olayı gibi özellikler bu malzemelerde gözlenmektedir. Bu bilgiler ışığında grup IV elementlerinin ve III-V ve II-VI grup elementlerinin bileşiklerinde tek atom kalınlığında bal peteği formunda düşük boyutlu yapıların oluşup oluşamayacağı sorusu sorulmaya başlandı. Bunun neticesinde boron nitratın (BN), çinko oksitin (ZnO), silikon karbitin (SiC) tek tabakalı yapılarının kararlı olduğu bulunmuştur (Şahin vd., 2009).

Nitrat grubunun sahip olduğu geniş bant aralığı nedeniyle, nanoteknolojik uygulamalarda yalıtkan olarak kullanılması planlanmaktadır. Özellikle AlN yapısı sahip olduğu 6.2 eV geniş bant aralığıyla (Şahin vd., 2009, Topsakal vd., 2009, Wang vd., 2010) ve yüzey akustik dalga hızının sıfır (Carlotti vd., 1997, Assouar vd., 2006) olması nedeniyle bluetooth ve kablosuz ağ teknolojisinde kullanılmaya uygun bir malzemedir. Buna ek olarak, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl iletkenliğe ve 600 °C'nin altında oksidasyona karşı yüksek direnç gösterme eğilimindedir (Katnani vd., 1987, Azema vd., 1991). AlN tabakalarının grafendeki gibi Li atomlarıyla katkılıandığında hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilceği gösterilmiştir (Wang vd., 2011). Bu tür iki boyutlu yapılar dışardan eklenen yabancı atomları, örgüde oluşturulan kusurlar yardımıyla farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazanmaktadır. AlN tek tabaka yapısına çeşitli atomlar eklendiğinde manyetik veya manyetik olmayan metal veya yarıiletken elektriksel ve manyetik özellikler kazanmaktadır. Zhang Zhao Fu ve arkadaşları h-AlN'ın 5d orbitaline sahip atomların katkılanmasıyla manyetik özellik gösterdiğini teorik olarak belirlemişlerdir. Kazanılan bu tür manyetik özelliklerin spintronik ve

yeni nesil cihazların (Wolf vd., 2001) yapımında büyük bir yer edinileceği düşünülmektedir.

Platin, metanol oksidasyon reaksiyonlarında ve CO ayrıştırma reaksiyonları göstermiş olduğu yüksek katalitik aktivasyondan dolayı kimyasal süreçlerde ve otomotiv sanayinde (Bagot, 2004, Bagot vd., 2007, Sun vd., 2013) sıkça kullanılan önemli bir malzemedir. Platin oksit ise elektronik aletler için elektrot olarak (Park vd., 1994) ve organik sentezlemede katalitik (Adams ve Shriner, 1923) olarak önemli bir role sahiptir. F. Schneider ve arkadaşları teorik olarak Pt_nO_m nanokümelerinin incelemişler ve elde ettikleri bilgiler yardımıyla bu nano malzemelerin katalizör olarak kullanılabilceğini önermişlerdir.

Elde edilen deneysel ve teorik veriler yardımıyla P_nO_m kümelerinin ve h-AIN yapısının birbiriyle etkileşmesinin incelenmesi önemli bilgiler içereceği düşünülmektedir. Bu nedenle bu tezde, bal peteği formundaki AIN yapısı ile Pt, O ve $PtnO_m$ atom ve atom kümelerinin etkileşmesinin kuantum mekaniğine dayalı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) yardımıyla detaylı bir biçimde ele alınmıştır. Hesaplamalar sonucunda, h-AIN yapısının ferromanyetik metal veya manyetik olmayan metal özelliğine sahip olabileceği bulunmuştur. Bunlara ek olarak AIN tabakasında Al veya N atomları ile Pt, O, PtO atomlarının yerdeğiştirmesiyle yapının yarıiletken, metal veya yarımetal özelliği gösterdiği teorik olarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler bu yapının, spintronik ve nanoelektronik aletlerin yapımında kullanılabilceğini göstermektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Elektronlar ve iyonlar hem tanecik hem de dalga özelliğine sahiptirler. Dolayısıyla bir kristal sisteminde etkileşen elektronların ve iyonların davranışları bir dalga fonksiyonu ile ifade edilebilir. Dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamana bağlıdır. Avusturyalı fizikçi Erwin Schrödinger tarafından geliştirilen Schrödinger denklemi kuantum mekaniksel hesaplamaların temel denklemi olup, katıların taban durum, elektronik ve titreşimsel özellik gibi pek çok özelliğin belirlenebilmesini dalga fonksiyonu çözümleriyle sağlamaktadır. Böyle bir sistemin taban durum özellikleri, potansiyel zamana açık bağımlı değilse Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenmektedir (Akkuş, 2007).

Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2.1)$$

Burada \hat{H} Hamiltonyen iyon işlemcisini, $\Psi_i(\vec{R}, \vec{r})$ i. Durumdaki dalga fonksiyonunu, E_i sistemin enerji özdeğerini, \vec{R} iyonların konumlarını ve \vec{r} elektronların konumlarını temsil etmektedir. Eş.2.1 ile tanımlanan Schrödinger dalga denklemi bu haliyle tek elektronlu hidrojen atomu dışındaki sistemlerde, tam çözümü mümkün değildir. Bu nedenle çok parçacıklı sistemlerin özelliklerinin kuantum mekaniksel olarak incelenebilmesi için yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu yöntemlerden en sık kullanılanı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) dir (Erkişi, 2007).

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin temel ilkesi, birbirleri ile etkileşen çok parçacıklı bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu olan $\rho_o(\vec{r})$ 'ye bağlı olarak sistemin taban durumu özelliklerini belirlemektir. $\rho_o(\vec{r})$ ifadesi, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok cisim dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiyi içermektedir. Bu nedenle yoğunluk fonksiyoneli teorisi; atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarının hesaplanmasında çok başarılı bir yaklaşımdır. Bu bölümde yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temel aldığı ilkeler ve yaklaşımlardan bahsedilecektir.

2.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

2.1.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından çok parçacıklı sistemlerin tanımlanması için önerilmiştir. Bu yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektron kütlesinden çok daha büyüktür. Bu nedenle çekirdeğin hareketinin elektron hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade etmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı bu özelliğinden dolayı adyabatik yaklaşım olarak da bilinmektedir. Bu yaklaşımda elektronların ve çekirdeklerin hareketleri birbirinden bağımsız incelenmelidir (Kohanoff, 2006) .

Etkileşim içerisinde olan bir katı sistemini ele aldığımızda çekirdek ve elektronlardan oluşan bu sistemin Hamiltonyenini şu şekilde ifade edebiliriz:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_I} \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = T_e + T_I + V_{eI} + V_{ee} + V_{II} \quad (2.3)$$

Burada kolaylık olsun diye $\hbar = m_e = M_I = 1$ olarak seçilmiştir. Büyük harfli indisler ile çekirdekler, küçük harfli indisler ile de elektronlar tanımlanmıştır (Erkişi, 2007). Eş. 2.2 ve Eş. 2.3’de verilen ifadelerde ki her bir terim birbirlerine karşılık gelmektedir. Bu denklemlerdeki birinci terim elektronun, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen, beşinci terim ise çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşmesini temsil eder.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektron ve çekirdek kütleleri karşılaştırıldığında elektron kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok daha hafiftir ($\frac{M}{m} \sim 1840$). Bu nedenle çekirdek elektronlara göre hareketsiz olarak kabul edilmesine ve Eş. 2.2’deki nükleer kinetik enerjiyi temsil eden ikinci terim

çekirdek etkileşimleri olan beşinci terim Hamiltonyen ifadesinden çıkarılırsa, bu durumda Hamiltonyen ifadesi sadece üç terimden oluşacaktır.

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{N_i} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

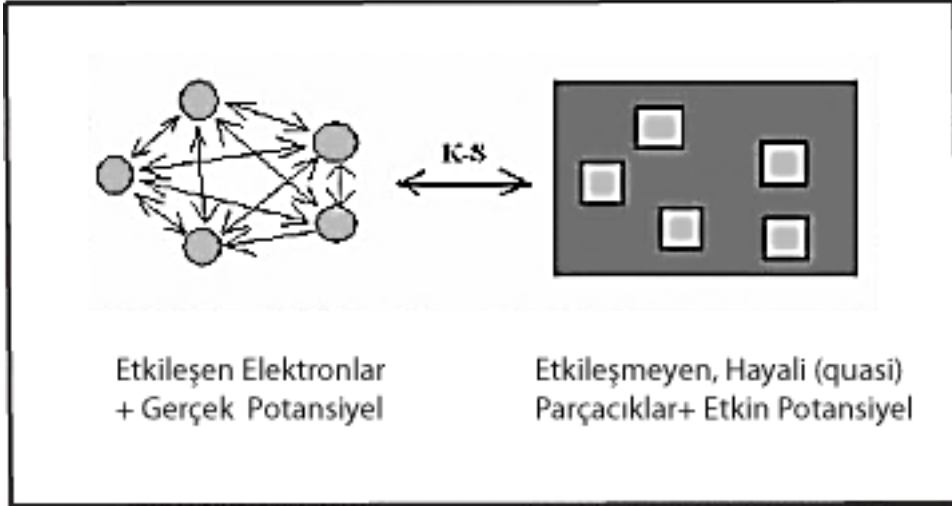
$$\hat{H}_e = T_e + V_{el} + V_{ee} \quad (2.5)$$

Bu eşitlik N_i tane elektronun, N_I tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen ifadesidir. Bu ifade yardımıyla sistemin elektronik özellikleri belirlenebilir (Erkişi, 2007).

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrıldığında geçersizdir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda fark edemez (Szabo ve Ostlund, 1989).

2.1.2. Kohn – Sham Denklemleri

Kohn ve Sham 1965 yılında çok parçacık sistemi için, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini de içeren bir yaklaşımda bulundular. Elektronların etkileştiği bir sistemde çok parçacıklı dalga fonksiyonunu hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, sistemin toplam enerjisini elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. Kohn- Sham yaklaşımına göre etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu, aynı elektron yoğunluğunu verecek dış bir potansiyel etkisi altındaki etkileşmeyen sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olarak kabul eder. Böylece dalga denklemini bir dış potansiyel altında birbirinden bağımsız parçacıklar için çözme imkanı sağlanmış olur. (Bkz. Şekil 2.1.) Oluşturulan bu denklem kümelerine Kohn-Sham denklemleri adı verilir.



Şekil 2.1. Kohn-Sham denklemleri ile yoğunluk fonksiyonel teorisinin ana düşüncesi (Erkişi, 2007).

Etkileşen çok cisim problemi için Kohn-Sham yaklaşımındaki amaç, taban durum enerjisi elektron yoğunluğu cinsinden,

$$E_{KS} = T_i[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{dış}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.6)$$

şeklinde yazmaktadır. Burada $V_{dış}(\vec{r})$ bir dış potansiyel, E_H Hartree enerjisi, E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisi ve T_i etkileşmeyen elektron sistemin kinetik enerjisidir (Giannozzi, 2005).

Eş 2.6' da $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ ifadesi elektronların değiş-tokuş ve korelasyonunu içeren bir ifade olduğundan oldukça karmaşıktır. Ancak E_{XC} için belirli yaklaşımlar yapılarak Kohn-Sham denkleminin tam çözümü elde edilebilir. Schrödinger dalga denkleminin benzeyen Kohn-Sham dalga denklemleri

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)\Psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (2.7)$$

olarak verilir. Burada

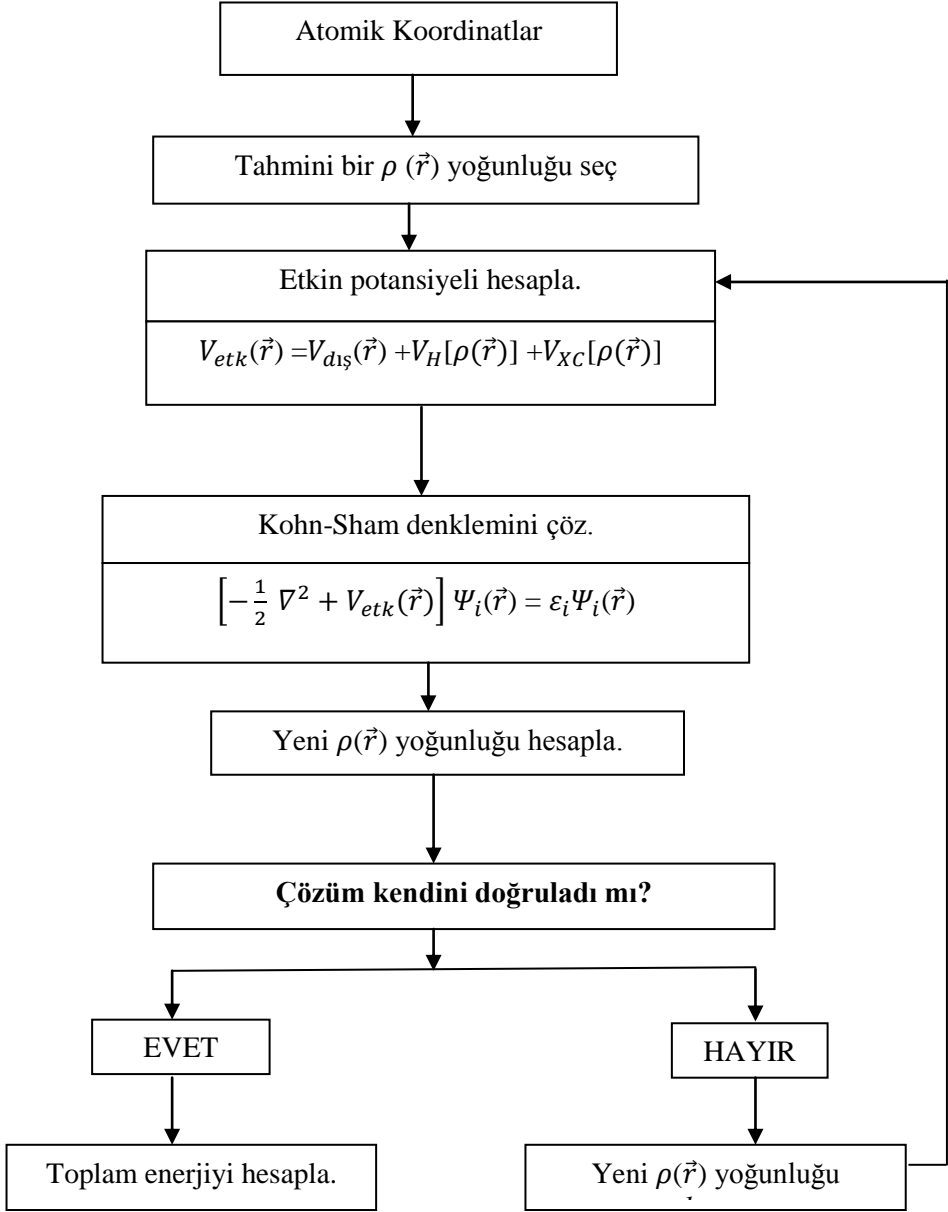
$$H_{KS}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}), \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned}
V_{KS}(\vec{r}) &= V_{dış}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \\
&= V_{dış}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})], \tag{2.9}
\end{aligned}$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \dots \tag{2.10}$$

şeklinde ifade edilir (Gianozzi, 2005). Burada Schrödinger dalga denkleminde farklı olarak elektron yoğunluğu kullanılmıştır. Hamiltonyendeki değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ biliniyorsa etkileşen sistem için taban durum yoğunluğu ve enerjisi bulunabilir. Bu terim için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) yapılarak sistem için çözüme ulaşılabilir.

Çok cisim sistemi için taban durum enerjisi aşağıdaki iterasyon yöntemi kullanılarak öz uyumlu olarak çözülebilir.



Şekil 2.2. Sistemin taban durum toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı (Soyalp, 2006).

Şekil 2.2'teki şema bir kristalin taban durum enerjisini hesaplamada kullanılan akış diyagramıdır. Diyagramı şöyle açıklayabiliriz: öncelikle sistemi oluşturan

atomlar için sanki potansiyelleri seçilir. Kesme kinetik enerjisi ve hesabın duyarlılığı belirlenir. Bunlara göre başlangıç için deneme yük yoğunluğu hesaplanır ve bu yoğunluk kullanılarak Hartree enerjisi V_H ve değiş tokuş korelasyon enerjisi V_{XC} hesaplanır. Bu verilere göre sistem için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Çözümde elde edilen dalga fonksiyonundan yeni elektron yoğunluğu hesaplanır. Ardışık iki iterasyon arasında elde edilen enerji farkının başlangıçta belirlenen duyarlılıktan daha büyük olması durumunda, elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})_{yeni}$ kullanılarak V_H ve V_{XC} yeniden hesaplanır. Bu işlem enerji duyarlılıktan daha küçük olana kadar devam eder. Enerji duyarlılıktan daha küçük olduğunda sistemin taban durum enerjisi varyasyonel hesap yardımıyla bulunmuş ve sistem hakkında bilgi edinilmiş olur.

2.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), değiş tokuş korelasyon enerjisi (E_{XC}) için sabit yoğunluklu (homojen elektron gazı) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı hem de son derece doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. YYY yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı etkileşmelere maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{YYY}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$$

$$= \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [\epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C^{hom}(\rho(\vec{r}))] \quad (2.11)$$

şeklinde verilir (Güler, 2010). Buradaki $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ ifadesi iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel

$$\epsilon_X^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (2.12)$$

şeklinde (Perdew ve Zunger, 1981). $\epsilon_C^{hom}(\rho(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperly ve Alder tarafından verilmiştir (Ceperly ve Alder, 1980).

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli evrensel olduğundan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) homojen gaz ile tam olarak aynıdır. Burada ihtiyaç duyulan bilgi, sadece yoğunluğun bir fonksiyonu gibi homojen gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisidir (Kohanoff, 2006).

2.1.4. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımının (YYY) başarısı, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımının (GEY) ortaya çıkmasına ve gelişmesine ön ayak olmuştur. GEY YYY'den farklı olarak yoğunluğun gradyent şeklinde değişimini kullanmaktadır. GEY'na göre değiş tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{XC}^{GEY}[\rho(\vec{r})] = \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho, |\nabla \rho|)$$

$$\equiv \int d^3 \vec{r} \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}(\rho) F_{XC}(\rho, |\nabla \rho|) \dots \dots \dots (2.13)$$

şeklinde ifade edebiliriz (Perdew ve Burke, 1996). Eş. 2.13'teki F_{XC} niceliği boyutsuz ve $\epsilon_{XC}^{hom}(\rho)$ polarize olmamış gazın değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

F_{XC} niceliğini tanımlamak için; Becke (B88) (Becke, 1988), Perdew ve Wang (PW91) (Perdew ve Wang, 1992) ve Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) (Perdew ve Burke, 1996) çeşitli fonksiyoneller önermişlerdir. Bu fonksiyoneller karşılaştırıldığında hangisinin daha doğru sonuçlar verdiği sisteme göre farklılık göstermektedir.

2.1.5. Hellman-Feynman Teoremi

Hellman-Feynman teoremi, seçilen herhangi bir pozisyondaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti tanımlamaktadır. Bu kuvvet, Ehrenfest teoreminde olduğu gibi toplam enerjinin iyon koordinatlarına göre birinci türevinin alınmasıyla bulunmaktadır.

$$\vec{F}_I = - \frac{d}{d\vec{R}_I} \langle \Psi | H_{KS} | \Psi \rangle \quad , \quad (2.17)$$

$$\vec{F}_I = - \langle \Psi | \frac{\partial H_{KS}}{\partial \vec{R}_I} | \Psi \rangle - \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} | H_{KS} | \Psi \rangle - \langle \Psi | H_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} \rangle \quad , \quad (2.18)$$

$$H_{KS} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \quad . \quad (2.19)$$

Eş. 2.19'da \vec{R}_I iyon koordinatlarına bağlı olarak H_{KS} sistemin Hamiltonyen operatörü, Ψ bu operatörün öz fonksiyonlarını, E taban durumundaki enerji öz değerlerini belirtmektedir. Bu durumda kuvvet ifadesi;

$$\vec{F}_I = - \langle \Psi | \frac{\partial H_{KS}}{\partial \vec{R}_I} | \Psi \rangle - E \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial \vec{R}_I} \rangle \quad (2.20)$$

$$\vec{F}_I = - \langle \Psi | \frac{\partial H_{KS}}{\partial \vec{R}_I} | \Psi \rangle - E \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

elde edilir. $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ normalizasyon koşulunun sağlanmasıyla Eş. 2.21 ifadesindeki ikinci terim sabitin türevini ifade ettiği için sıfır olacaktır. Kuvvet ifadesi;

$$\vec{F}_I = - \langle \Psi | \frac{\partial H_{KS}}{\partial \vec{R}_I} | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

$$\vec{F}_I = - \int \rho_R(\vec{r}) \frac{\partial V_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial E_{II}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \quad (2.23)$$

şeklinde tanımlanır ve bu ifade Hellman-Feynman Teoremi olarak bilinmektedir. $V_R(\vec{r})$ iyon korlarının sanki potansiyelini, $E_{II}(\vec{R})$ de etkileşen iyonların enerjilerini ifade etmektedir (Giannozzi, 2005). Böylece çok parçacıklı sistemdeki atomlara uygulanan kuvvetler belirlenir.

2.1.6. Düzlem Dalga Metodu

İdeal bir kristal sisteminde iyonlar periyodik bir düzene sahip olduklarından dolayı bir elektronun iyonik potansiyeli şu şekilde ifade edilebilir.

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.24)$$

Kristal örgünün periyodikliğine sahip bu ifade Bloch teoremi olarak ifade edilir. Buradaki \vec{r} , herhangi bir örgü vektörüdür. Bloch bu teoremi şu şekilde ifade etmiştir: periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin öz fonksiyonları, serbest atomun düzlem dalgası ile kristal örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı şeklinde yazılır (Kittel,1996) .

$$\Psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i.\vec{k}.\vec{r}} \quad (2.25)$$

Burada tüm \vec{r} örgü sabitleri için,

$$u_k(\vec{r})=u_k(\vec{r}+\vec{T}) \quad (2.26)$$

şartı sağlanır. Burada k indisi birinci Brillouin bölgesi ile sınırlandırılan sürekli dalga vektörüdür. Eş. 2.26 ifadesi Eş. 2.25 de yerine yazılırsa,

$$\Psi_k(\vec{r}+\vec{T})=\Psi_k(\vec{r})e^{i.\vec{k}.\vec{r}} \quad (2.27)$$

elde edilir.

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir noktasında bir kesikli düzlem dalga serisine göre açılabilir (Payne vd., 1992):

$$\Psi_k(\vec{r})=\sum_G C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i.(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}} \quad (2.28)$$

Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi elektronik dalga fonksiyonunu seriye açmak için sonsuz sayıda düzlem dalga seti gerekmektedir. Hesaplamalar yapılırken bu sonsuz sayıdaki düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Bu sınırlamaya göre kinetik enerji değerleri belirli bir kesme enerjisinden küçük olan düzlem dalgalar dahil edilir.

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{kesme} \quad (2.29)$$

Düzlem dalgaları Eş. 2.29'deki gibi kesmek toplam enerji ifadesini etkilememektedir. Toplam enerji değeri belirli bir kesme enerjisinden sonra değişmemektedir. Bu değer kesme enerjisinin yakınsadığı değerdir ve bundan

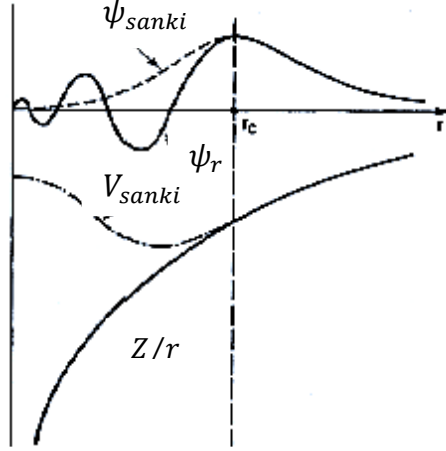
sonra kesme enerjisini değiştirmek bir şey ifade etmeyeceği için yakınsama noktasındaki kesme enerjisi en uygun olanıdır (Giannozzi, 2005).

Kesme kinetik enerji ifadesi belirlendikten sonra düzlem dalga baz setleri belirlenmektedir. Bunun temel sebebi ise her k değeri için farklı kesme enerji değerinin olmasıdır.

2.1.7. Sanki Potansiyel Yöntemi

Bir atomda var olan elektronlar iletkenlik ve valans elektronları olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin Al atomunu göz önüne alırsak, Al atomu 13 elektrona sahiptir ve elektron dizilimi ise $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ şeklindedir. Burada $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngesinde bulunan elektronlar kor elektronları olup genellikle çekirdeğin yakınında ve tüm tabakaları doldurmuş olarak bulunmaktadır. Çekirdek ve bu elektronların oluşturduğu sisteme iyon koru adı verilmektedir. $3s^2 3p^1$ yörüngelerinde bulunan elektronlar ise değerlik elektronları olarak adlandırılır. Bu elektronlar çekirdeğe uzak ve yörüngeler tam olarak doldurmamıştır. Kor elektronları katı içerisinde lokalize olmuştur. Değerlik elektronları ise bağa katkıda bulunurlar. Bu nedenle değerlik elektronları malzemenin özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Hesaplamalar yapılırken bu durum göz önüne alınır ve kor elektronlarının etkisini açıkça içermeyen sanki potansiyel yöntemi kullanılmaktadır.

Bloch teoremi malzemenin elektronik dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalar şeklinde belirlemektedir. Fakat kor bölgesindeki elektronları tanımlamak çok sayıda düzlem dalga kullanmayı gerektirmektedir. Bu nedenle bilgisayar ortamındaki hesaplamalarda kullanılan düzlem dalga baz setlerinin sayısının fazla olması nedeniyle hesaplama süreleri uzamaktadır. Sanki potansiyel yaklaşımı çok daha az sayıda düzlem-dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının yazımına olanak vermektedir.



Şekil 2.3. Elektronların hissettiği gerçek (sürekli eğriler) ve sanki potansiyellerin (kesikli eğriler) ve onlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Akkuş, 2007)

Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonu Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiştir. Sürekli çizgiler tüm elektronların, kesikli çizgiler ise değerlik elektron potansiyellerini temsil eder. Buradaki r_c ise kor yarıçapıdır. $r < r_c$ olduğu bölgelerde kor elektronları ile iletkenlik elektronları arasındaki etkileşme potansiyeli çok büyüktür. Bu durumda $r < r_c$ bölgesinde iletkenlik elektronları dalga fonksiyonlarının ortogonalliğini koruya bilmesi için hızlı titreşim yapmalarına sebep olur. $r > r_c$ olduğu bölgelerde hem dalga fonksiyonları hem de potansiyellerin aynı sonuç verdiği görülür. Bu nedenlerden dolayı dalga fonksiyonu yerine sanki dalga fonksiyonu, potansiyel için de sanki potansiyeli kullanılır (Güler, 2010).

Kor bölgesinin dışında gerçek yük yoğunluğunu üreten sanki potansiyeller norm koruyucu potansiyel olarak bilinmektedir. Kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunluğunun doğru yük yoğunluğu ile aynı olması norm korunumu şeklinde ifade edilir. Dalga fonksiyonlarından norm korunumu kaldırıldığında r_c içerisinde yumuşak bir hale getirilip, ultrasoft sanki potansiyel adını alır (Güler, 2010).

2.1.8. Varyasyon İlkesi

Taban durumu denklemlerinin çözümünde varyasyon prensibi kullanılmaktadır. Taban durum enerji değerini elde edebilmek için sistemin hamiltonyenini beklenen değerini hesaplamamız gerekir. Hamiltonyenin beklenen değeri taban durum enerjisine eşit ya da büyük olmalıdır. Bu durum seçilen veya oluşturulan dalga fonksiyonun gerçek dalga fonksiyonuna yakın değerde olmasına bağlıdır. Çok elektronlu dalga fonksiyonunun bulunmasında taban durumunun beklenen değeri

$$E = \min \langle \Psi | \tilde{H} | \Psi \rangle \quad (2.39)$$

olmalıdır. Toplam enerji elektron yoğunluğuna bağlı olduğundan elektron yoğunluğuna göre Kohn-Sham eşitlikleri elde edilebilir. Dalga fonksiyonları için varyasyon işlemi yapılarak

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (2.40)$$

Ortagonallik şartı geçerlidir. Enerji fonksiyoneli Lagrange çarpanları yardımıyla, kısıtlama altında

$$E' = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr - \delta_{ij}) \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilir. Burada λ_{ij} Lagrange çarpanlarıdır.

$$\frac{\delta E'}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta E'}{\delta \psi_i(r)} = 0 \quad (2.42)$$

Enerji fonksiyoneli tekrar yazıldığında;

$$E = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.43)$$

Eş. 2.43 ifadesindeki ilk terim etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini ifade etmektedir.

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.44)$$

Eş. 2.43 deki ikinci terim elektrostatik etkileşmeleri içeren Hartree enerjisidir. Bu ifade yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak

$$E_H[\rho(\vec{r})]=\frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.45)$$

belirlenir. Üçüncü terim değiş tokuş korelasyon enerjisidir. Bu ifadeyi tam olarak bilinmemekle birlikte çeşitli yaklaşımlar yapılmaktadır.

$$\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta\psi_i^*(\vec{r})}=\psi_i(\vec{r})\delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (2.46)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta\psi_i^*(\vec{r})}=-\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \quad (2.47)$$

$$\frac{\delta E_H}{\delta\psi_i^*(\vec{r})}=e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \psi_i(\vec{r}) \quad (2.48)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (2.49)$$

burada Hartree potansiyeli

$$V_H(\vec{r})=e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.50)$$

Değiş tokuş korelasyon potansiyeli

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})]=\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho(\vec{r})}, \quad (2.51)$$

Lagrange çarpanları yardımıyla Kohn- Sham denklemi

$$(H_{KS} - \epsilon_i)\psi_i(\vec{r})=0 \quad (2.52)$$

olarak belirlenmiş olur (Giannozzi, 2005). Burada $\lambda_{ij} = \delta_{ij}\epsilon_j$ ve Kohn-Sham Hamiltonyeni KS

$$H_{KS}=-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (2.53)$$

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (2.54)$$

olarak verilir.

2.1.9. Atomların ve Moleküllerin Yüzeğe Tutunması (Adsorbsiyonu)

Adsorpsiyon (tutunma) , bir yüzey veya arakesit üzerinde atom ya da moleküllerin birikmesi ve sayılarının artması olarak tanımlanmaktadır (Bütün, 2006). Derişimlerin artış haline pozitif tutunma, azalış haline ise negatif tutunma adı verilir. Katı yüzeyinde tutunan ve derişimi artmış olan maddeye tutunan (adsorplanan/adsorben), atom ya da molekülü tutan katıya tutucu (adsorplayıcı/adsorbent) adı verilir. Tutunmanın tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal tutunma olarak ikiye ayrılmaktadır (Atkins, 2006). Fiziksel tutunma genel anlamda yüzeğe tutunacak olan atom veya molekölün zayıf bağlar ile bağlanması sonucunda oluşmaktadır. Zayıf bağlanmanın olduğu sistemlerde entalpi değeri 35 kJ/mol değerinden daha az olmalıdır. Bu bağlanma türünde adsorblayıcı ve adsorblanan yapı arasında bir yük geçişi yoktur. Sıcaklık artığında ise sıcaklığa bağlı olarak tutunma miktarı azalmaktadır (Demirbaş, 2006).

Kimyasal tutunma olayında ise kimyasal bağlanmalar söz konusudur. Bu nedenle yüzey (adsorblayıcı) ve yüzeğe tutunan (adsorblanan) yapılar arasında bir yük transferi gerçekleşmektedir. Bu yük transferinin niteliğine göre örneğin yüzeyden bu yüzeğe tutunan atomlara elektron geçişinin olması bu kimyasal bağlanmanın iyonik bağlanma niteliğinde olduğunu göstermektedir. Bu durumun tam tersinin de olması olasıdır. Bu nedenle kimyasal tutunmaların tersinir olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca kimyasal bağlanmaları fiziksel bağlanmalardan ayırabilmek için reaksiyon entalpilerini karşılaştırabiliriz. Fiziksel bağlanmalarda 35 kJ/mol den daha az iken kimyasal bağlanmalarda 35 kJ/mol değerinden daha fazla olmalıdır.

2.1.10. Teorik Modelleme

Her geçen gün yeni teknolojik ürünler ile karşılaşmaktayız. Adeta dört bir tarafımız yeni teknolojik ürünler ile sarılmış durumda ve her geçen gün bir öncekinden daha iyi ve daha üstün özelliklere sahip teknolojik malzemeler ile tanışıyoruz. İşte bu gelişmeler bir adım daha önde olabilmek için ülkeler arasında

bir teknolojik yarışa dönüşmüş durumdadır. Yarışta galip gelebilmek için sonuca en hızlı ve en doğru bir şekilde ulaşılmalıdır. Bu nedenle teknolojinin temelini oluşturan atom ve moleküllerin elektrik, manyetik ve yapısal özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir. Malzemeye ait özelliklerin öğrenilebilmesi için çeşitli deneysel teknikler vardır. Ancak bu teknikler masraflı ve zaman alıcıdır. Bunun yerine deneysel çalışmalara ön ayak olabilecek nitelikte olan teorik modelleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Çeşitli simülasyon yöntemleri kullanılarak teorik modellemeler yapılabilmektedir. Bir sistemin teorik modellemesinin yapabilmek için o sistem hakkında bazı bilgilere sahip olunması gerekmektedir. Bunlar sistemin yapısı ve o sistemi oluşturan atom veya atom gruplarının elektron ve çekirdek etkileşmeleridir. Bu bilgiler ışığında deney yapmadan sistem hakkında pek çok bilgiye erişilebilir.

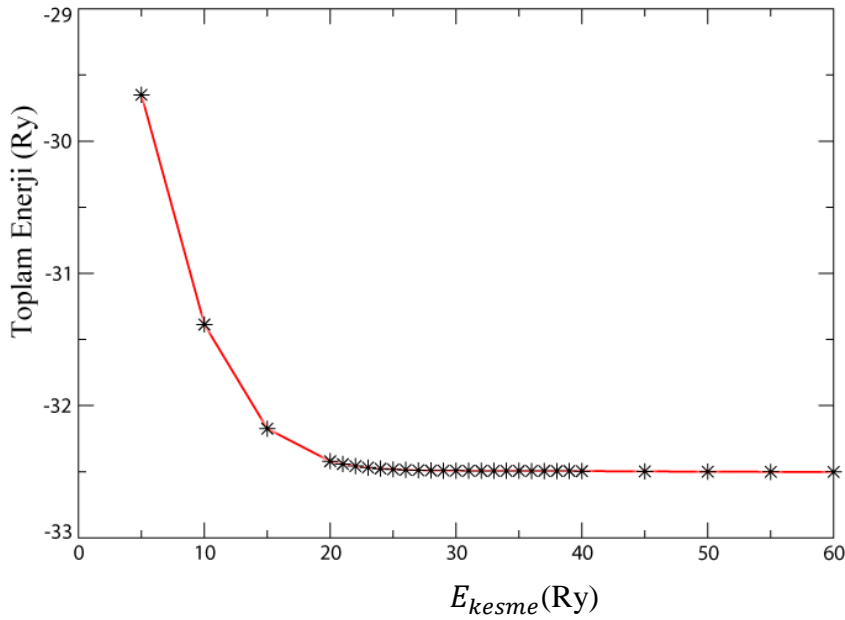
Teorik bir modelleme olan süper hücre yöntemi örgünün periyodikliğinde bazı atomlarının istenilen düzlemlerde artırılmasıyla oluşturulur. Bu şekilde bir kristal yapısı öngörölmüş olup kristalin tüm özelliklerini belirlememizde bize çok iyi sonuçlar sunmaktadır.

3. ALÜMİNYUM NİTRAT (AlN) YAPISI

Bu kısımda yüzey olarak kullanacağımız h-AlN yapısının özellikleri teorik olarak incelenecektir. Aşağıda bu hesaplamaları yapmak için gerekli olan E_{kesme} , k noktası sayısı gibi parametrelerin nasıl bulunduğu hakkında kısa bilgiler verilecektir.

3.1. Parametrelerin Belirlenmesi

3.1.1. E_{kesme} Parametresinin Belirlenmesi

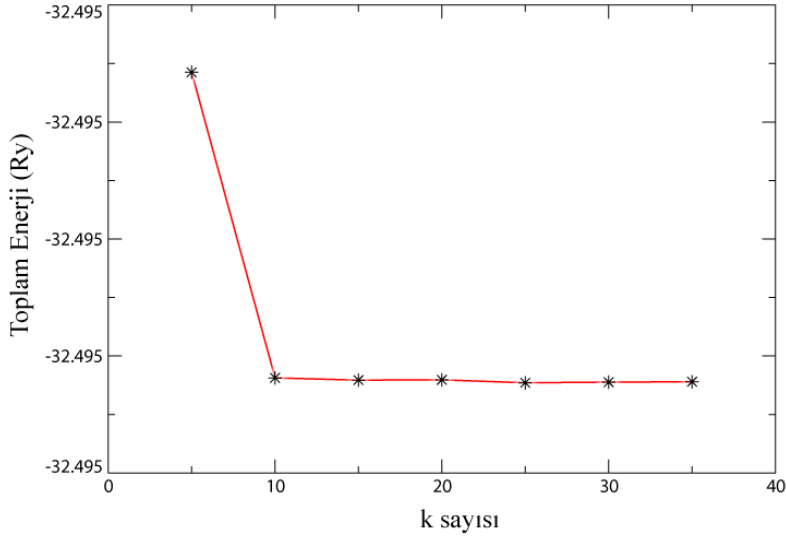


Şekil 3.1. Kesme enerjisinin toplam enerjiyle olan değişimi.

E_{kesme} enerjisinin belirlenebilmesi için örgü sabiti değeri $a = 3.130 \text{ \AA}$, k baz seti değeri ise $(30 \times 30 \times 1)$ olarak alındı. Değişen kesme kinetik enerji değeri için toplam enerjideki değişim incelendi. Şekil 3.2'te de görüldüğü gibi kesme kinetik enerjisi 20 Ry değerinden sonra ihmal edilebilecek düzeyde değişim göstermektedir. Bu nedenle 20 Ry değerinden sonra tüm kesme kinetik enerjileri toplam enerjiyi minimum yapar. Bu çalışmada kesme kinetik enerjisi değeri 40 Ry olarak alındı. Çünkü (4×4) süper hücre ve bu hücre ile Pt, O atomlarının ve PtO, PtO₂, Pt₂O

kümelerinin tutunmaları sırasında atomlar arasındaki etkileşimi karşılayabilecek bir kinetik enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle tüm hesaplamalarda 40 Ry kesme kinetik enerjisi kullanıldı.

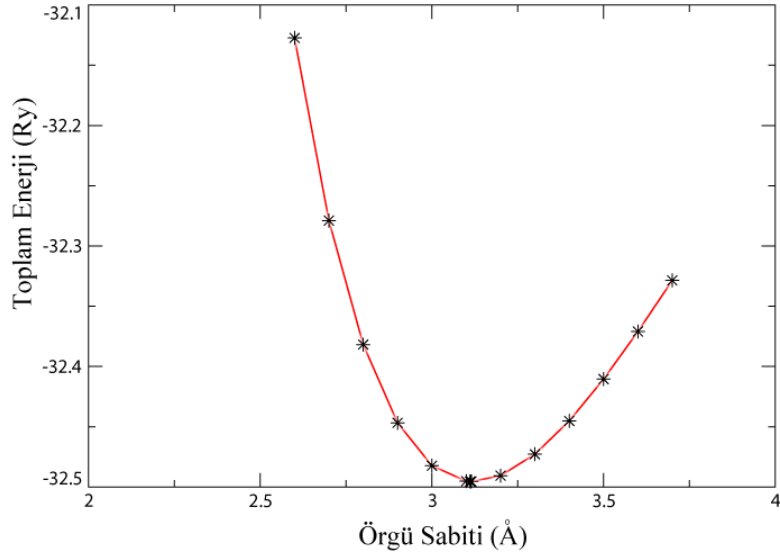
3.1.2. Düzlem Dalga Çözümü için k Değerlerinin Belirlenmesi



Şekil 3.2. k değerlerine göre toplam enerjinin değişimi.

Bir sistem hakkındaki bilgileri elde etmek için öncelikle o sistemi çok iyi tanımlayabilmemiz gerekmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak sistemin kesme kinetik enerjisi değeri belirlenir ve ardından k değerlerini belirlemek için bir test yapılır. Bu uygulamaya uyarak literatürden belirlemiş olduğumuz örgü sabiti değeri $a = 3.130 \text{ \AA}$ ve yapılan E_{kesme} testi sonucunda bulunan 40 Ry değerini alarak k baz setlerini belirlemede kullanıldı. Yaptığımız hesaplamalarda değişen k değerleri için toplam enerjideki değişim incelendi. Bu değişim Şekil 3.3'te görülmektedir. Seçtiğimiz k değerleri sistemi tanımlayacak olan düzlem dalga sayısını verir. Bu nedenle sistemi tanımlayabilecek düzlem dalga sayısı 10 değerinden sonraki değerler olabilir. Daha büyük bir değer seçmemiz sadece yapılacak olan hesaplamaların uzamasına sebep olacaktır. Bu nedenle k değerini bu çalışmada (25x25x1) olarak seçildi.

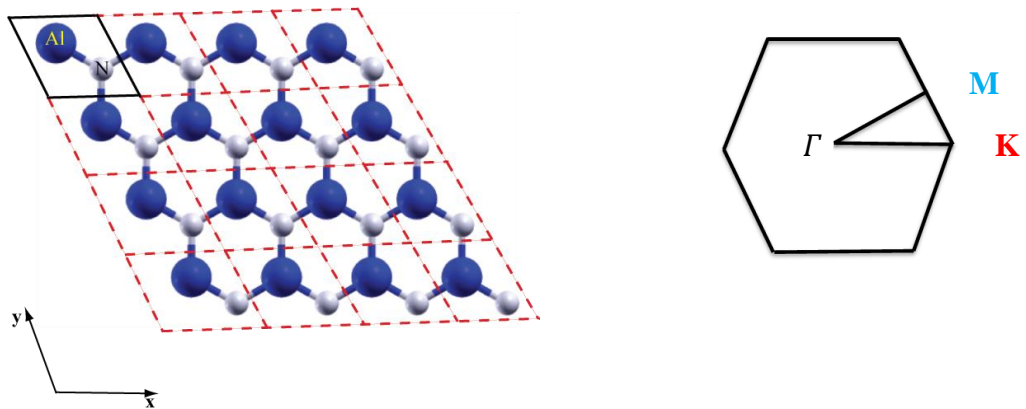
3.1.3. Örgü Sabitinin Belirlenmesi



Şekil 3.3. Tek tabakalı hegzagonal AlN'nin toplam enerjisinin örgü sabitine göre değişimi.

AlN yapısı için yapılan literatür araştırmasında farklı potansiyeller için farklı örgü parametrelerinin olduğu görüldü. YYY potansiyeli için 3.09 Å (Mukhopadhyay and Behera H.), GEY potansiyel için 3.130 Å ve deneysel olarak bulunan örgü sabiti değeri 3.110 Å (Kaczkowski,2011) olduğu yapılan araştırmalarda görüldü. Bu çalışmada GEY potansiyeli kullanılarak örgü sabiti değeri belirlemeye çalışıldı. Bunun için öncelikle kesme kinetik enerjisi E_{kesme} ardından da \vec{k} değerleri belirlendi. Bu değerleri belirlerken deneysel olarak bulunmuş olan örgü sabiti değeri 3.130 Å kullanıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan E_{kesme} ve \vec{k} değerlerini AlN yapısının örgü sabiti değerini bulmak için kullanıldı. Çeşitli örgü sabiti değerleri için toplam enerjideki değişim incelenerek, enerji değeri en düşük olan örgü sabiti değerinin sistemin örgü sabiti olduğuna karar verildi. Bu değer hesaplamalar sonucunda 3.113 Å olarak bulundu. Şekil 3.1'de toplam enerjisinin örgü sabiti ile değişimi görülmektedir.

3.2. Hekzagonal Tek Tabakalı Alüminyum Nitrat



Şekil 3.4. Birim hücreinde Al ve N atomlarının bulunduğu iki boyutlu h-AlN yapısının ve birinci Brillouin bölgesinin gösterimi.

İki boyutlu hekzagonal AlN yapısı Şekil 3.4’de görülmektedir. AlN yapısının birim hücresi Al ve N atomlarından oluşmaktadır. Birim hücrede bulunan Al ve N atomlarının örgü parametrelerine göre koordinatları,

$$\text{Al} \longrightarrow 0.33 \quad 0.66 \quad 0.00$$

$$\text{N} \longrightarrow 0.66 \quad 0.33 \quad 0.00$$

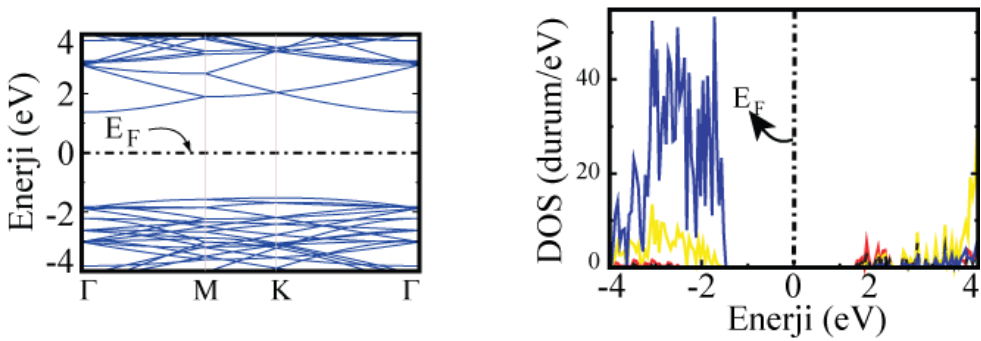
şeklinde dir. Birim hücrenin x ve y eksenlerinde tekrarlaması sonucunda (4X4) tek tabakalı hekzagonal AlN yapısı oluşturulur. İki boyutta inceleme yapılmak istendiği için z ekseninde değişim yapılmamıştır. AlN tabakaları arasındaki etkileşimleri önlemek için tabakalar arası uzaklık olan $c=20 \text{ \AA}$ olarak alındı.

Değiş tokuş korelasyonunun tanımlanmasında kullanılan yaklaşımlardan biri olan PBE (Perdew-Burke-Enzorf) potansiyellerini kullanan Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşım (GEY) tüm hesaplamalarda kullanılmıştır.

(1X1) AlN yapısı için örgü sabiti değeri 3.113 \AA , Al ve N atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.80 \AA olarak bulundu. Bu değerler belirlenirken sistemin toplam enerjisinin, atomlar üzerine uygulanan kuvvetin (Hellmann-Feynman kuvvetleri)

ve basıncın minimum olmasına dikkat edildi. Kinetik kesme enerjisini 40 Ry, k baz setleri (25x25x1) olarak belirlendi. Yaptığımız işlemlerin doğruluğunun tespiti için bant ve durum yoğunluğu grafikleri çizildi ve literatür ile karşılaştırıldı. Literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmesi çalışmamızın doğruluğunu desteklemiştir.

Süper hücre modellemesi kullanılarak (4X4) süper hücresi oluşturuldu. (4x4) AlN yapısının örgü sabiti $a=12.452 \text{ \AA}$ olarak belirlendi ve kesme kinetik enerjisi değeri Ry olarak alındı. Tabakadaki atom sayılarının artması sebebiyle \vec{k} baz seti değeri (9x9x1) olarak alındı. AlN tabakalarının etkileşimini engellemek için z eksenindeki örgü değeri $c=20 \text{ \AA}$ olarak alındı. Al ve N atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.80 \AA olarak bulundu. Bu değerler kullanılarak saf AlN için bant ve durum yoğunluğu grafikleri elde edildi. Bu grafikler şekil 3.2'te görüldüğü gibidir.



Şekil 3.5. Saf (4X4) AlN'in bant ve durum yoğunluğu grafikleri

Saf AlN'in yasak bant aralığı 2.889 eV olarak bulundu. Şekil 3.5.'deki bant grafiğinde görüldüğü gibi Γ -K ters örgü noktalarında indirekt bant aralığına sahiptir. Bant grafiğinde E_F Fermi enerji değerinin altında kalan bantlar valans bantları, E_F değerinin üstündeki bantlar ise iletkenlik bantları olarak tanımlanmaktadır. Durum yoğunluğu grafikleri incelendiğinde valans bandındaki en fazla katkının N atomunun p orbitalinden geldiği görülmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstündeki bantlarda yaklaşık 1.5 eV civarında Al atomunun s orbitalinden gelen katkılar dikkat çekmektedir. Yine Fermi enerji seviyesinin üstünde yaklaşık 3 eV civarında Al p orbitalinden gelen katkılarının en fazla olduğu görülmektedir.

4. AlN'nin FARKLI ATOMLAR VE KÜMELER İLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

4.1. Pt, O Atom ve PtO, PtO₂ ve Pt₂O Nanokümelerinin AlN'a Tutunması

4.1.1. Hesaplama Tekniği

Hesaplamalarımız ultrasoft sanki potansiyellerini kullanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) içindeki ilk ilkeler spin polarize düzlem dalga metoduna dayanır. Yüzeyi oluşturan atomların ve yüzeye tutunan atomların valans durumları Al: $3s^2 3p^1$, N: $2s^2 2p^3$, Pt: $5d^9 6s^1 6d^0$, O: $2s^2 2p^4$ olarak alındı. Sistemin değiş tokuş korelasyon fonksiyoneli için GEY'ında Perdew- Burke- Enzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanıldı (Perdew vd.,1996). Giannozzi ve arkadaşlarının geliştirdiği Quantum Espresso yazılımı ile nümerik hesaplamalar yapıldı (Giannozzi vd., 2009). Öz uyumlu alan potensiyeli ve toplam enerji hesaplamalarında, Brillouin Bölgesi kullanılarak (4x4) AlN hücresi için (9x9x1) Monkhorst Pack özel k noktaları örneklendirildi. (Monkhorst, Pack, 1976). Kesme kinetik enerjisi değeri $\hbar^2 |k + G|^2 / 2m = 40$ Ry olarak belirlendi. BFGS metodu kullanılarak sistemin geometrik optimizasyonu toplam enerji ve atomik kuvvetlerin minimum olmasıyla sağlandı (C.G. Broyden, 1970). Enerji için yakınsama kriteri, ardışık iki iterasyon arasında 10^{-7} Ry olarak seçildi ve atomlar üzerindeki maksimum Hellmann Feynman kuvvetleri 0.002 Ry/au aza indirildi. Bununla birlikte birim hücre üzerindeki maksimum basınç 1 kbar dan daha aza indirildi. Methfessel Paxton tipi smearing metodu kullanılarak yayma (smearing) genişliği 7×10^{-4} Ry olarak alındı. AlN tabakaları arasındaki etkileşimi önlemek için tabakalar arasındaki genişlik 20 Å olarak alındı. Atomlar üzerindeki yüklerin belirlenmesinde Löwdin analizi (Jung vd., 2006) kullanıldı.

Saf tek tabakalı hegzagonal AlN yapısı ve bu yapıda oluşan çeşitli kusurlar incelendi. h-AlN 32 atomdan oluşan bir süper hücre olarak seçildi. Geometrik optimizasyon sağlanarak örgü sabiti değeri $a=12.45$ Å olarak belirlendi. Süper hücrenin büyüklüğüne karar verilirken ek atomların diğer komşu hücreler ile etkileşmemesine dikkat edildi. Böylece tutunma sonucunda sistemin elektronik ve manyetik özellikleri incelenebildi.

Bağlanma enerjileri Eş. 4.1 ile hesaplandı.

$$E_{bağ} = E_{AlN} - n(E_{Al}) - n(E_N) \quad (4.1)$$

E_{AlN} terimi tek tabakalı h-AlN nin toplam enerjisi E_{Al} ve E_N terimleri ise sırasıyla Al ve N atomlarının serbest enerjileridir. Buradaki n sabiti süper hücredeki Al ve N atomlarının sayılarını ifade etmektedir.

Ek atomların AlN tabakasının 2 Å üzerine yerleşmesi sonucunda yeni sistemin en kararlı konfigürasyonları belirlendi. Bu en kararlı konfigürasyonların Eş. 4.2 kullanılarak tutunma enerjileri hesaplandı.

$$E_{tut} = E_{AlN+ek\ atom} - E_{AlN} - E_{ek\ atom} \quad (4.2)$$

Burada $E_{AlN+ek\ atom}$ toplam sistemin enerjisi, E_{AlN} (4x4) hekzagonal saf AlN yapısının enerjisi ve $E_{ek\ atom}$ eklenen atom (adatom) ve kümelerin enerjisidir.

Son olarak bu çalışmada sistemlerin yük yoğunluklarını bulmak için Eş 4.3 kullanıldı.

$$\Delta\rho = \rho_{toplaml} - \rho_{AlN} - \rho_{ek\ atom} \quad (4.3)$$

Bu eşitliğe göre $\rho_{toplaml}$ toplam sistemin toplam yükü, ρ_{AlN} (4x4) AlN'nin yükü ve $\rho_{ek\ atom}$ sisteme eklenen atomun yüküdür.

$\Delta\rho > 0$ sistemin bulunduğu bölgede yük birikimi olmuştur.

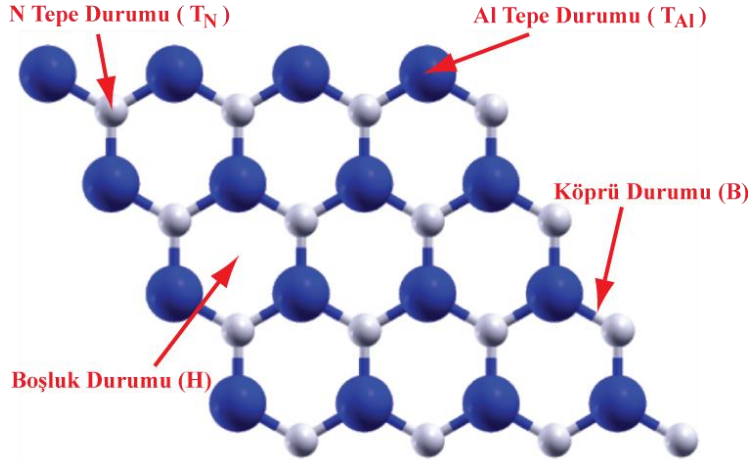
$\Delta\rho < 0$ sistemin bulunduğu bölgede yük azalması olmuştur.

Yük yoğunlukları VESTA programı (Momma ve Izumi, 2011) ile çizilmiş olup tutunma durumları için yük yüzeyleri $0.007\ e/A^3$ olarak alınmıştır.

4.1.2. Verilerin Analizi

Hacimli AlN, wurtzite yapıda ve geniş band aralığına sahip (6.28 eV) yarıiletken yapıda olduğu bilinmektedir (Ambacher, 1998, Jung vd., 2006). Yapılan

hesaplamalar sonucunda tek tabakalı AlN'in düzlem geometride örgü sabiti değeri 12.45 Å ve Al - N atomları arası bağ uzunluğu 1.80 Å olan manyetik olmayan bir sistem olarak bulundu. Bulunan bu sonuçlar önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Şahin vd, 2009).

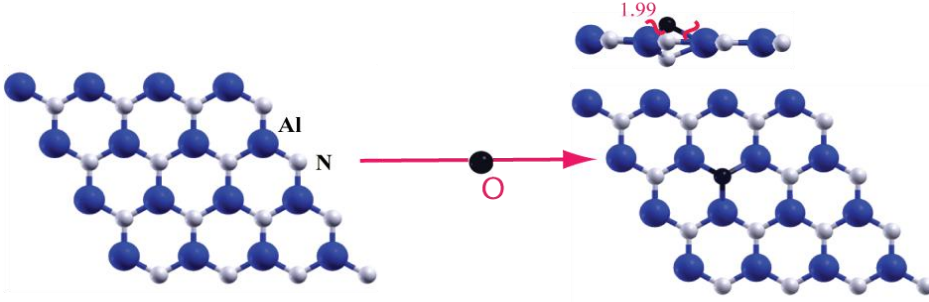


Şekil 4.1. Hekzagonal iki boyutlu AlN'a atomların tutunabileceği olası konumlar.

Tek tabakalı hekzagonal AlN yapısının bağlanma enerjisi -13.924 eV olarak hesaplandı. Pt, O atomları ve PtO, PtO₂ ve Pt₂O kümelerinin tutunmaları için başlangıç pozisyonlarında dört farklı durum hesaba katıldı. Bu durumlar N tepe durumu (T_N), Al tepe durumu (T_{Al}), köprü durumu (Al-N atomları bağ uzunlukların orta noktasına - B) ve boşluk durumu (heksagonal birim hücrenin merkezine - H) olarak bilinmektedir. Şekil 4.1'de bu durumlar gösterilmektedir. Çizelge 4.1.de oluşan tüm sistemlerin bağ uzunlukları, manyetizasyon (mıknatıslanma) değerleri ve manyetik özellikleri, bağlanma enerjileri, bant aralığı ve yük geçişleri görülmektedir.

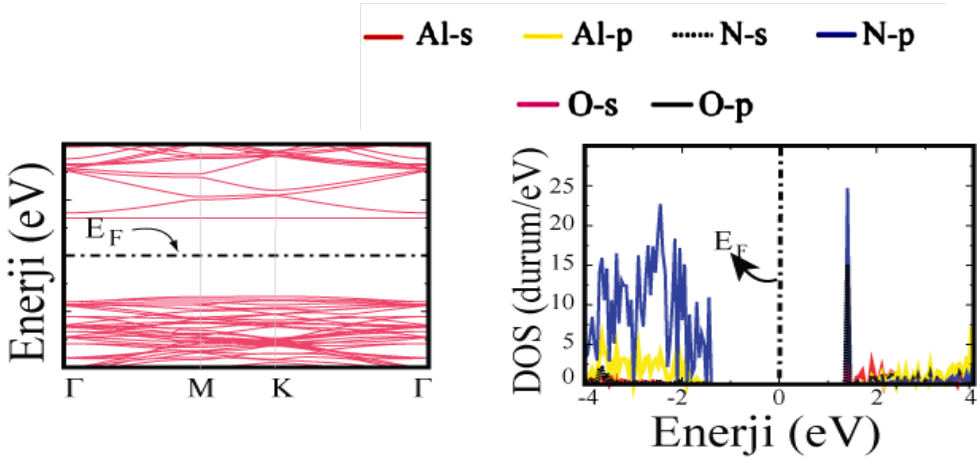
Çizelge 4.1. Pt, O atomları ve PtO, PtO₂, Pt₂O kümelerinin tek tabakalı hegzagonal AlN yapısına tutunması ile ilgili tüm nümerik hesapların sonuçları.

	Manyetik Durum	h (Å)	d _{x-y} (Å)	E _{ads} (eV)	E _g (eV)	μ (μB)	ρ (e)
AlN	NM	—	Al- N=1.80	—	2.889	0.00	—
AlN-O	NM	O- AlN=0.80	Al- N=1.92 N- O=1.68 Al- O=1.99	- 0.844	2.801	0.00	0.522
AlN-Pt	NM	Pt- AlN=1.93	Al- Pt=2.58 N- Pt=2.06 Al- N=1.88	- 3.175	1.583	0.00	0.278
AlN-PtO	FM	Pt- AlN=2.08 O- AlN=3.92	Al- Pt=2.72 N- Pt=2.07 Pt- O=1.84	- 2.756	Up=3.098 Down=1.049	2.00	Pt: - 0.012 O: 0.261
AlN-PtO ₂	NM	Al- AlN=0.66 N- AlN=0.56 Pt- AlN=2.62 O- AlN=2.47	Pt- O=1.91 Pt- N=2.05 Al- O=1.86	- 2.260	0.451	0.00	Pt : 0.470 O: 0.521



Şekil 4.2. O tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu.

O atomu için tutunma alanları denenerek N tepe durumunda (T_N) enerjistik olduğuna karar verildi. Bu kararlı durum Şekil 4.3.'te N atomu O atomu tarafından AlN düzleminden 1.68 Å ile karşıya doğru ittiği görüldü. Bu durum N ve O atomlarının elektronegatifliklerinin büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği gibi hem N hem de O atomları elektronegatifliği yüksek atomlardır. AlN düzlemi ile O atomu arasındaki uzunluk 0.80 Å olarak bulundu. İlk durumda Al-N atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.80 Å iken O atomu ile etkileşmesinden sonra Al-N atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.92 Å olduğu görüldü.

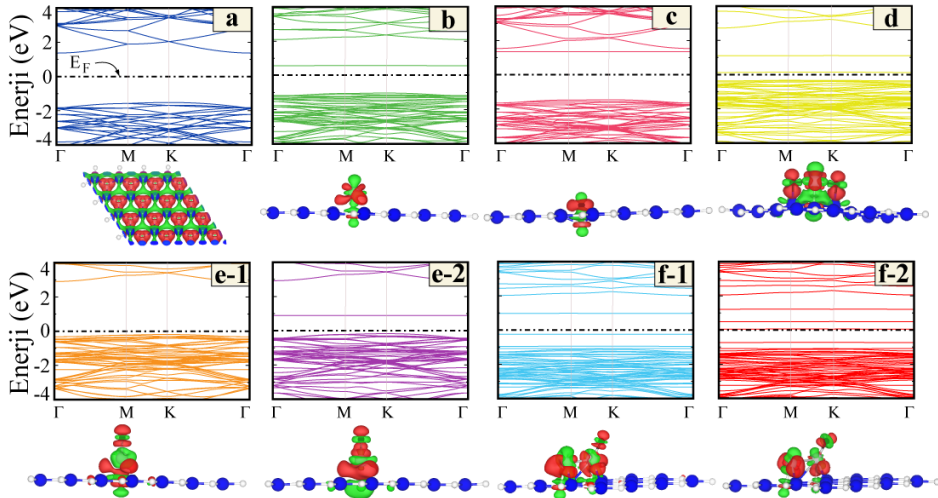


Şekil 4.3. O atomu tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri.

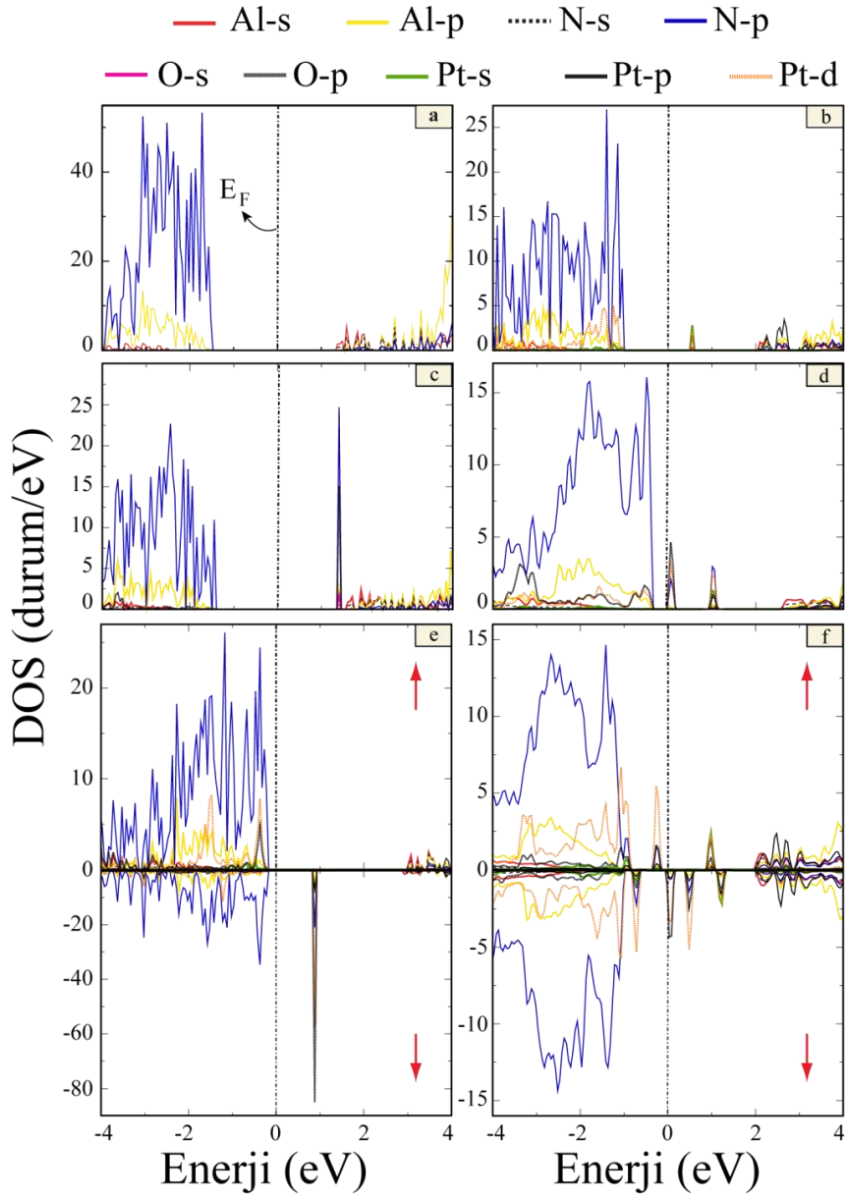
Saf AlN'nin elektronik bantları çoğunlukla Al ve N atomlarının p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. O tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.3. de görülmektedir. Bu grafiğe göre Fermi enerjisinin üstünde yaklaşık 1.5 eV civarında oluşan katkı bandı O atomunun p ve s orbitallerinden gelen katkıları

göstermektedir. Düşük enerji bölgesindeki bantlarda E_F değerinin altında yaklaşık 1.5 eV civarında oluşan bantlarda N atomunun p orbitalinden gelen katkılar en fazladır. Al atomunun p orbitalinden gelen katkıların Fermi enerji seviyesi ile yaklaşık 3 eV arasında simetrik olarak dağıldığı görülür. Saf AlN sistemi Γ -M noktaları boyunca bant aralığı 2.889 eV ile indirekt bant aralıklı yarıiletken yapıdadır. O atomu ile AlN yüzeyi arasındaki yük transferinden dolayı bu bant aralığı 2.801 eV a düştü. Bant aralığındaki bu azalmanın başlıca sebebi O atomunun tutunması ile N atomunun p orbitalinden gelen katkıdır. Bu katkı Fermi enerji seviyesinin üstünde yaklaşık 1.4 eV'daki bantta görülür. Saf AlN ile O atomu tutunmuş AlN sistemi arasındaki fark bu bandan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.4c ve 4.5c' de görülen bant, yük farkları ve durum yoğunlukları ile Çizelge 4.1'de nümerik hesaplama sonuçları görülmektedir.

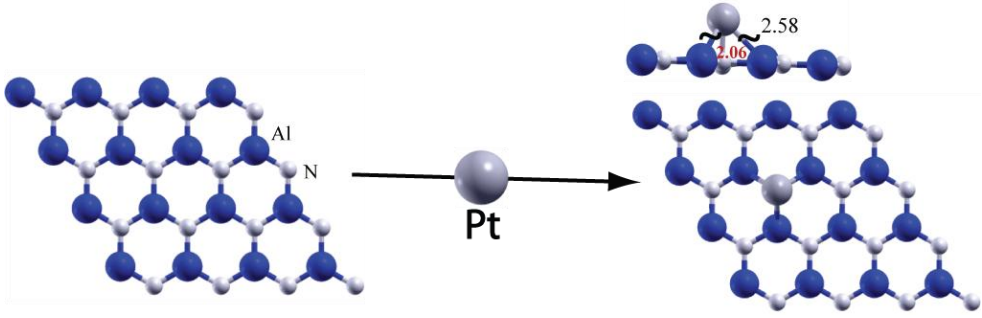
Löwdin analizine göre saf AlN yapısında N atomu yük alan ve Al atomu ise yük veren konumundadır. Bu değer $1.08 \bar{e}$ dur. O tutunmuş AlN yapısı için Löwdin analizine bakıldığında, O atomunun tutunduğu N atomunun yine Al atomundan yük aldığını fakat bu değer artık $1.08 \bar{e}$ değil de $0.63 \bar{e}$ olduğu görüldü. O atomunun ise etkileşmelerden dolayı sistemden $0.52 \bar{e}$ yük aldığı görüldü.



Şekil 4.4. Band yapıları ve yük farkları (yeşil renkli kısımlar negatif yükü ve kırmızı kısımlar ise pozitif yükleri gösterir.) a) Saf AlN, b) Pt tutunmuş AlN, c) O tutunmuş AlN, d) PtO₂ tutunmuş AlN, e1) PtO tutunmuş AlN-yukarı, e2) PtO tutunmuş AlN-aşağı, f1) Pt₂O tutunmuş AlN-yukarı, f2) Pt₂O tutunmuş AlN-aşağı

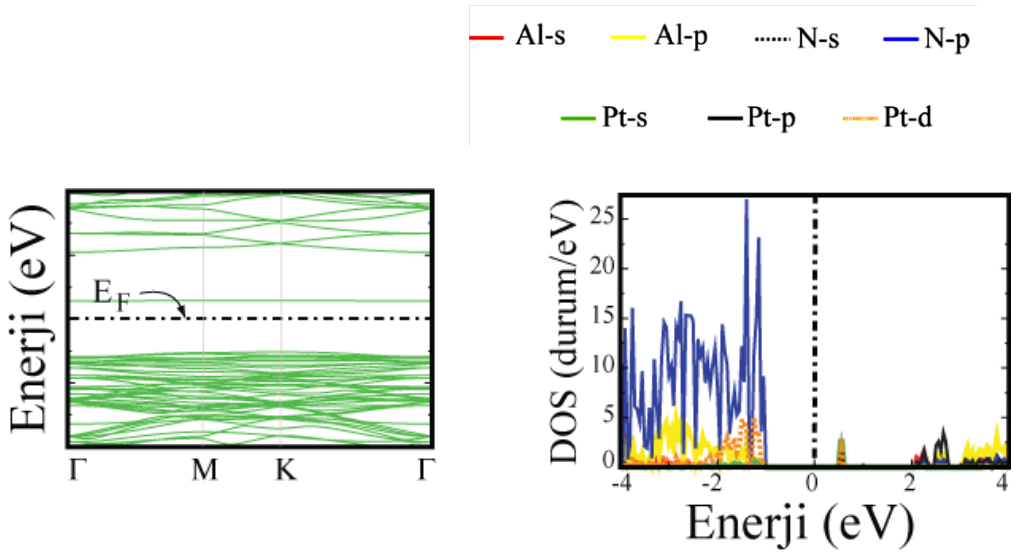


Şekil 4.5. Elektronik durum yoğunlukları a) saf AlN, b) Pt tutunmuş AlN, c) O tutunmuş AlN, d) PtO₂ tutunmuş AlN, e) PtO tutunmuş AlN, f) Pt₂O tutunmuş AlN



Şekil 4.6. Pt tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu.

AlN'a tutunan Pt atomu sistemi T_N durumunda en kararlı haldedir. Şekil 4.6. da bu durum görülmektedir. AlN düzlemi ile Pt atomu arasındaki yükseklik 1.93 Å dur. Etkileşmelerden dolayı N atomu ile arasındaki bağ uzunluğu 2.06 Å, Al atomu ile arasındaki bağ uzunluğu 2.58 Å olarak bulundu.

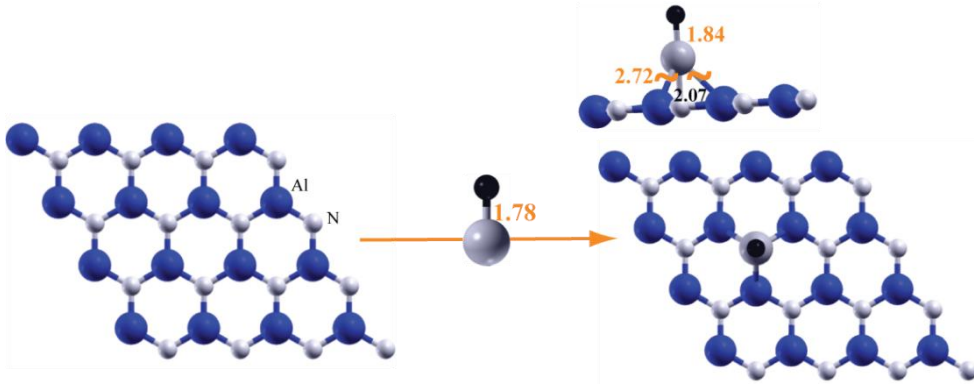


Şekil 4.7. Pt atomu tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri.

Pt atomu tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri Şekil 4.7. de görülmektedir. E_F enerji seviyesinin üstünde yaklaşık 0.5 eV civarında bulunan katkı bandı Pt atomunun s, p ve d orbitallerinden gelen katkıları içermektedir. Bu katkılar yasak bant aralığını 2.889 eV' dan 1.583 eV 'a düşürmüştür. Bağlanma enerjisi ise -3.175 eV olarak hesaplanmıştır. Tüm tutunma durumları arasında bu

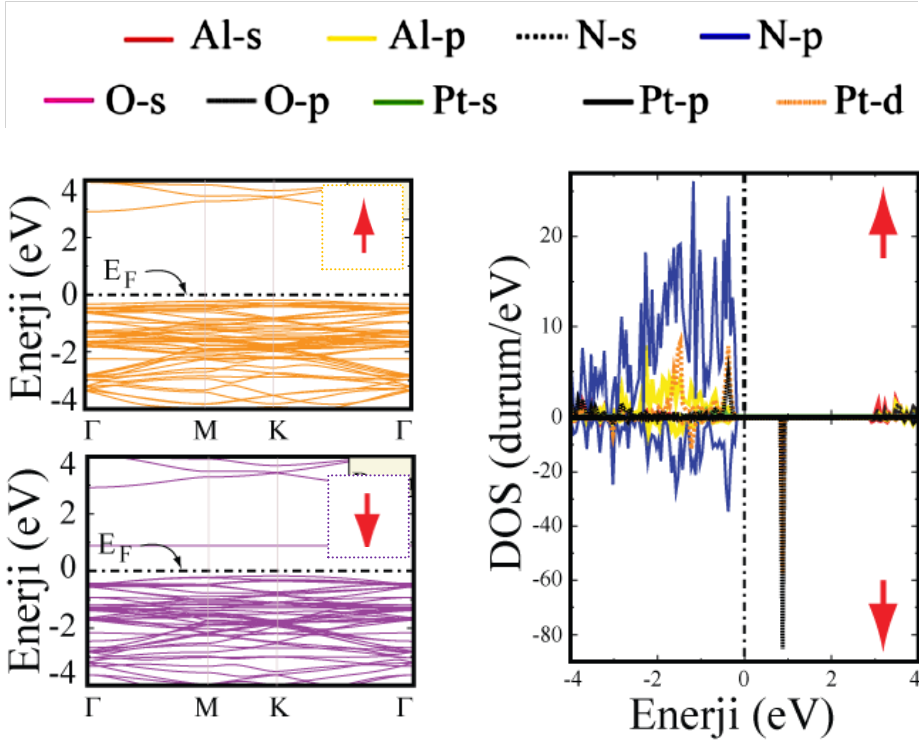
durum en enerjilik durumdur. E_F enerji seviyesi altındaki elektronik durumlarda saf AlN yapısına benzer N atomunun p orbitalleri baskındır. Ancak E_F seviyesinin üstünde yaklaşık 2-4 eV civarında Pt atomunun p orbitalinden gelen katkılar fark yaratmaktadır. Sistemin manyetik momenti $0 \mu_B$ olduğundan sistem manyetik özellik göstermemektedir.

Löwdin analizi incelendiğinde N atomları yaklaşık $1.08 \bar{e}$ yük alırken Pt atomu tutunan N atomu $0.76 \bar{e}$ yük almıştır. Pt atomu ise sistemden $0.28 \bar{e}$ yük almıştır.



Şekil 4.8. PtO kümesi tutunmuş AlN'in enerjilik olarak kararlı durumu.

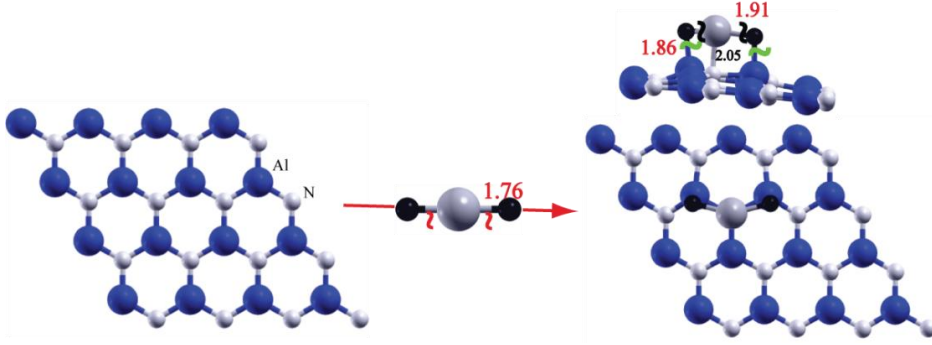
PtO kümesinin tutunması tek atom tutunmalarına benzer şekilde yapıldı. Ancak buradaki tek fark PtO kümesi iki atomdan oluşmaktadır. Bu nedenle her tutunma durumu için hem O atomu hem de Pt atomu gelecek şekilde bağlanma yapıldı. Yapılan tüm bu incelemeler sonucunda PtO kümesi AlN düzlemi üzerinde dikey konfigürasyon da önce Pt atomu olacak şekilde kararlı yapıyı oluşturmaktadır. Bu yapı Şekil 4.8. da görülmektedir. İzole durumda Pt ve O atomları arasındaki bağ uzunluğu 1.78 \AA iken AlN yüzeyi ile bağlanma durumunda 1.84 \AA çıkmıştır. Bağlanma enerjisi -2.756 eV olarak bulundu.



Şekil 4.9. PtO kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri.

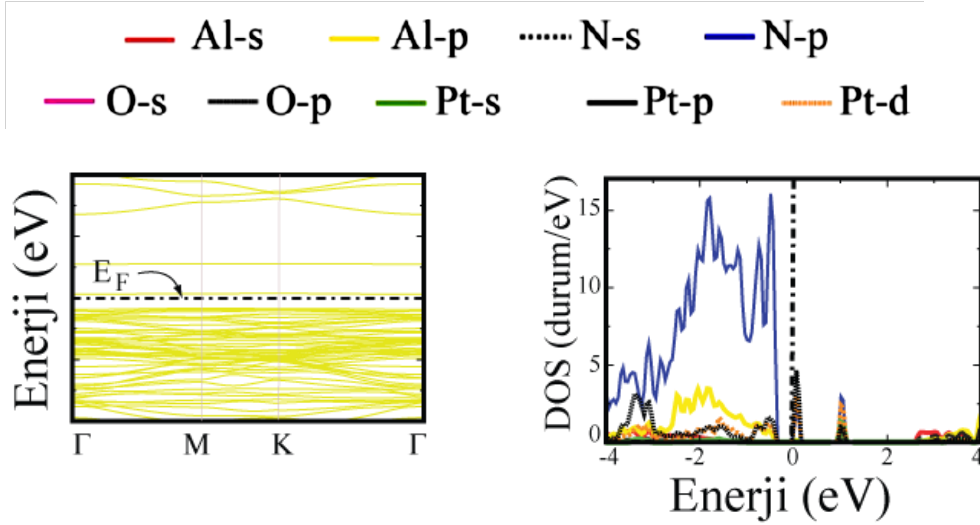
Enerjistik yapıda sistemin manyetik momenti $2 \mu_B$ olup sistem ferromanyetik özellikler göstermektedir. Bu nedenle bant yapısı spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) olmak üzere iki farklı yapıya sahiptir. Spin aşağı bant yapısı için yasak bant aralığı 3.098 eV iken spin yukarı durumu için yasak bant aralığı 1.049 eV değerlerindedir. Elektronik bantlar spin aşağı durumu için yaklaşık 0.9 eV civarında katkılar en fazla O atomunun p orbitalinden sonra Pt atomunun d orbitalinden kaynaklanmaktadır. Fermi enerjisi E_F seviyesinin altında N atomunun p ve Al atomunun p orbitallerinin katkıları dikkate değer büyüklüktedir. Spin yukarı durum için ise E_F seviyesinin üstünde yaklaşık 3 eV civarında bantlarda Al atomunun s orbitalinden gelen katkılar, 3-4 eV arasındaki bantlarda ise Pt atomunun d orbitalinden gelen katkılar görülmektedir.

Löwdin analizi incelendiğinde N atomları $1.08 \bar{e}$ yük alırken, PtO kümesinin tutunduğu N atomu $0.9 \bar{e}$ kadar yük almıştır. Pt ve O atomlarına bakıldığında Pt atomu $0.12 \bar{e}$ kadar yük kaybetmiş O atomu ise $0.26 \bar{e}$ yük almıştır.



Şekil 4.10. PtO₂ kümesi tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu.

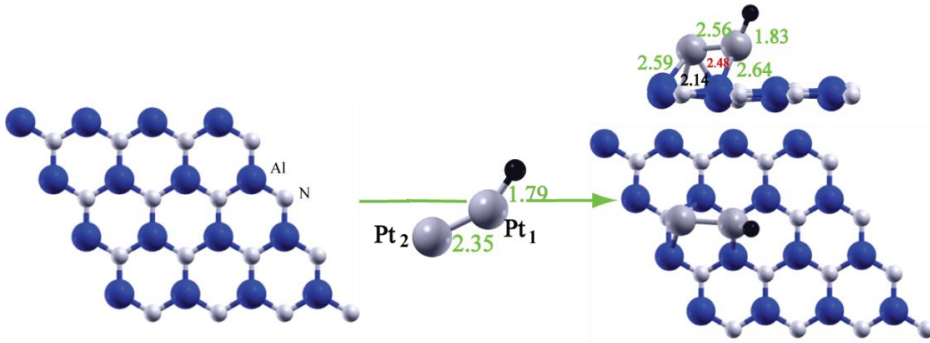
PtO₂ kümesinin tutunma sonuçları göz önüne alınarak kararlı yapının bağlanma enerjisi -2.260 eV olarak bulundu. Sistemin manyetik momenti 0 μ B olması nedeniyle manyetik özellik göstermemektedir. Kararlı sistem için O atomları Al atomunun 1.86 Å'luk üstünde (T_{Al}), Pt atomu ise N atomunun 2.050 Å üstünde (T_N) yer almaktadır. İzole PtO₂ üçlü yapısında Pt-O bağ uzunluğu 1.76 eV ve O-Pt-O lineer yapıdadır. PtO₂ kümesi AlN tabakasına tutunduğunda Pt-O bağ uzunluğu 1.91 Å ve PtO₂ yapısının lineerliği bozularak açı değeri 150.56° oldu.



Şekil 4.11. PtO₂ kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri.

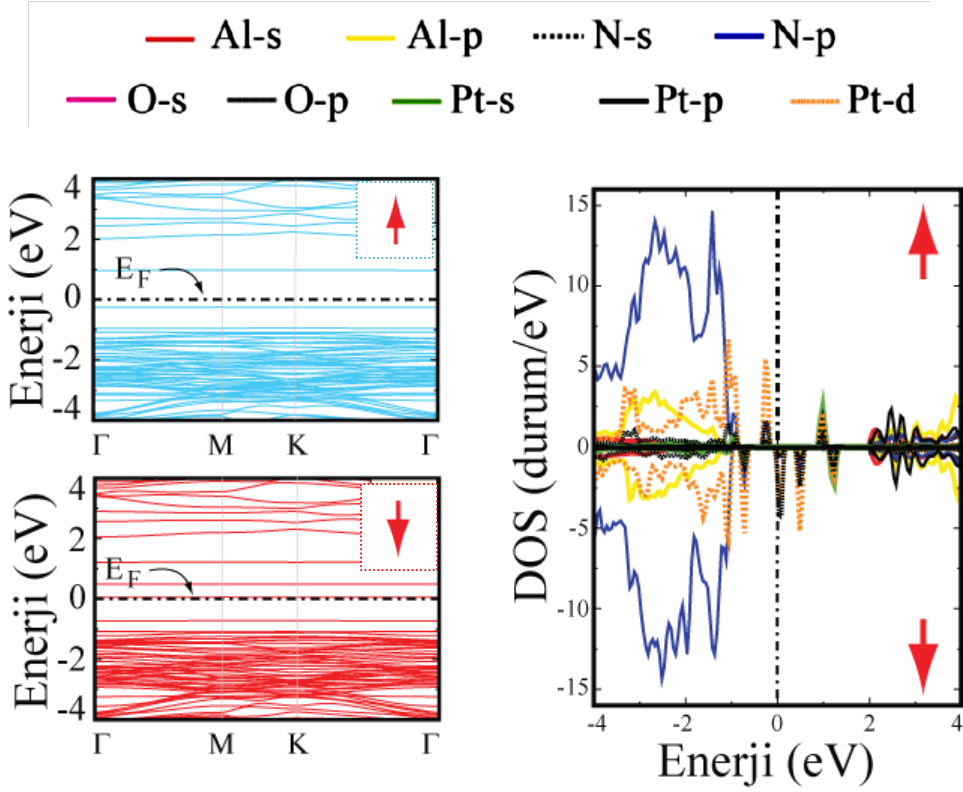
PtO₂ kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri Şekil 4.11. de görülmektedir. Yasak bant aralığı 0.451 eV dur. Bu nedenle PtO₂ tutunmuş AlN yapısı bir yarıiletkenidir. E_F değerinin hemen üstündeki 0.5 eV civarında O atomunun p ve Pt atomunun d orbitalerinden gelen katkılar dikkate değer büyüklükte olup N atomunun p orbitali ile hibritleşmeye yol açmaktadır. Bu güçlü hibritleşme diğer sistemler ile karşılaştırıldığında yasak bant aralığının daha küçük olmasına yol açmaktadır. 1- 1.5 eV civarındaki bantlarda ise N atomunun p, Pt atomunun d ve s, O atomunun p orbitalinden gelen katkılar görülmektedir. 2-4 eV arasında ise Al atomunun s ve p orbitalinden gelen katkılar gözlenmektedir. Tutunan atom/küme yapılarında O atomunun varlığı E_F civarında görünen bantlarda enerji bant aralığını sınırlandırmaktadır.

Löwdin analizi incelendiğinde Pt atomu ile tutunan N atomunun 0.75 \bar{e} , sistemdeki diğer N atomlarının yaklaşık 1.08 \bar{e} yük aldıkları görülür. Pt atomu sisteme 0.47 \bar{e} kadar bir yük verdiği, O atomunun ise 0.52 \bar{e} yük aldığı görülür.



Şekil 4.12. Pt₂O kümesi tutunmuş AlN'in enerjistik olarak kararlı durumu.

Pt₂O kümesi AlN tabakasına çeşitli konfigürasyonlarda tutunduruldu. Pt₂O kümesinin enerjistik durumu Şekil 4.12. de görülmektedir. Al atomu AlN tabakası tarafından güçlü bir şekilde itilerek AlN düzlemi ile O atomu arasındaki uzaklık 3.82 Å olarak bulundu. İzole Pt₂O kümesinin açı değeri 150.38° AlN tabakası ile etkileşmesinden sonra açı değeri O-Pt₁-Pt₂ 124.53° oldu. PtO, PtO₂ ve Pt₂O izole kümelerinin Pt-O bağ uzunlukları 1.76-1.79 Å arasında değişirken AlN tabakası ile etkileştikten sonra Pt-O bağ uzunlukları sırasıyla 1.84 Å, 1.91 Å, 1.83 Å olarak değişmektedir.



Şekil 4.13. Pt₂O kümesi tutunmuş AlN'in bant ve durum yoğunluğu (dos) grafikleri.

Pt₂O kümesi tutunmuş AlN'in manyetik momenti $2 \mu\text{B}$ olan ferromanyetik bir yapı sergilediği belirlendi. Bir manyetik momente sahip olması nedeniyle spin yukarı (spin up) ve spin aşağı (spin down) olmak üzere iki farklı bant yapısına sahip olduğu bulundu. Spin yukarı ve spin aşağı için sırasıyla yasak bant aralığı 1.219 eV ve 0.784 eV olarak bulundu. Spin yukarı durum için E_F seviyesinin altında 0-0.5 eV arasında oluşan elektronik bantlarda Pt atomunun d orbitalinden gelen katkı değerinin en fazla olduğu görülmektedir. Al atomunun p, O atomunun s, Pt atomunun p ve N atomunun s orbitalinden gelen katkıları da görülmektedir. Spin yukarı durumu için E_F seviyesi üstündeki bantlarda yaklaşık 1 eV civarında Pt atomunun s, p ve d orbitallerinden gelen katkılar dikkate değer büyüklüktedir. Bu katkılar yasak bant aralığının değerini belirler. N atomunun s, Al atomunun p ve O atomunun p orbitalinden gelen katkılarda görülmektedir. 2-3 eV arasında Pt atomunun d orbitalinden, 3-4 eV arasında ise Al p orbitalinden katkılar en fazladır. Spin aşağı durumu için E_F seviyesinin altındaki elektronik bantlarda yaklaşık 1-

1.5 eV civarında Pt atomunun d orbitalinden gelen katkılar görülmektedir. Fermi enerji seviyesinin üstündeki yaklaşık 0.2 eV civarındaki katkı bantlarında O atomunun p orbitalinden gelen katkı dikkate değer büyüklükte olup Pt atomunun d, N, Pt ve Al atomlarının p orbitallerinden gelen katkılar gözlenebilmektedir. 0.2-0.5 eV civarında oluşan katkı bantlarında Pt atomunun d orbitalinden gelen katkı en büyük olup O atomunun p, N atomunun p, Al atomunun p ve Pt atomunun p orbitalinden gelen katkılar görülebilmektedir. Yaklaşık 1.5-2 eV arasında oluşan elektronik bantlarda Pt atomunun s orbitalinden gelen katkıların en büyük olduğu görülür. O atomunun p, Pt atomunun p ve d ve N atomunun s orbitallerinden gelen katkıları görülmektedir. Yapılan bu tutunma işlemleri sonucunda yük geçişleri ile sistemlerin kovalent karakterleri belirlenebilir.

Sistemin Löwdin analizi incelendiğinde Pt₂O kümesi tutunan N atomunun 0.84 \bar{e} kadar yük aldığı sistemdeki diğer N atomlarının 1.08 \bar{e} kadar yük aldığı görüldü. Pt₁ atomu 0.05 \bar{e} yük verirken Pt₂ atomu 0.24 \bar{e} yük aldığı görülür. O atomu ise 0.30 \bar{e} kadar yük alır.

5. SONUÇLAR

Hesaplamalarda kullanılan küme yapıları PtO, PtO₂ ve Pt₂O çeşitli konfigürasyon için enerjistik olarak kararlı yapıları belirlendi. Elde edilen kararlı kümeler tek tabakalı hekzagonal AlN yapısı ile etkileşimi incelendi.

AlN'in Pt, O, PtO, Pt₂O ve PtO₂ atom ve atom gruplarının tutunması ile dolaylı bant aralığının değiştiği temel prensipler hesaplamaları ile görülmektedir. AlN'in 2.889 eV luk dolaylı bant aralığının O atomu tutunması ile 2.801 eV, Pt atomu tutunması ile 1.583 eV olduğu görüldü. PtO kümesi tutunması ile manyetik momenti 2.00 μ B olan ferromanyetik bir sistem olduğu spin aşağı ve spin yukarı durumları için ayrı yasak bant aralığına sahip yeni bir sistem meydana geldi. Spin yukarı durum için bant aralığı 3.098 eV, spin aşağı durum için bant aralığı 1.049 eV olduğu görüldü. PtO₂ kümesinin AlN üzerine tutunması ile bant aralığı önemli derecede değişerek 0.451 eV luk manyetik olmayan bir sistem oluştu. Pt₂O kümesinin tutunması ile manyetik olmayan bir sistem olan AlN, 2.00 μ B manyetik moment ile ferromanyetik bir malzeme haline geldi. Bu nedenle spin yukarı ve spin aşağı durumları için yasak bant aralığı sırasıyla 1.219 eV ve 0.784 eV olarak bulundu. Böylece sisteme eklenen atom ve atom gruplarının sistemin yasak bant aralığını ve manyetik özelliğini değiştirdiği görülür.

AlN yapısı geniş bant aralığına sahip yarıiletken bir malzeme olması nedeniyle opto elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada tutunma durumlarına göre malzemelerin geniş bant aralığının değiştirilebileceği görüldü. Bu nedenle opto elektronik ve yarıiletken teknolojisinde, Pt ve O atomlarından oluşan küme yapılarının tepkimelerde katalizör özelliği nedeniyle katalizör teknolojisinde kendilerine uygulama alanları bulabilir. Ayrıca spin özelliklerinden dolayı yani AlN yüzeyine PtO ve Pt₂O kümelerinin tutunması sonucunda manyetik özellik kazanması nedeniyle spintronik uygulamalarda kullanılabilir.

Bu teorik bilgiler ışığında bir malzemenin yapısının atom ve atom grupları eklenilerek değişebileceği tespit edildi. Böylece aynı malzeme farklı uygulamalar için kullanılabilir olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adams, R., Shriner, R.L., 1923. Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds III. preparation and properties of the oxide of platinum obtained by the fusion of chloroplatinic acid with sodium nitrate. **J. Am.Chem. Soc.**, 45: 2171.
- Akkuş, H., 2007. SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Assouar, M. B. Elmazria, O., El Hakıki, M., Alnot, P., 2006. Study of acoustical and optical properties of AlN films for saw and baw devices: Correlation between these properties. **Integrated Ferroelectrics**, 82: 45-54.
- Azema, N., Durand, J., Berjoan, R., Dupuy, C., Cot, L., 1991. Oxidation stages of aluminium nitride thin films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). **Journal of the European Ceramic Society**, 8: 5.
- Bagot, P.A.J., 2004. Fundamental surface science studies of automobile exhaust catalysis. **Materials Science and Technology**, 20: 679-694.
- Bagot, P.A.J., A. Cerezo, G.D.W., Smith, T., de Bocarme, V., Godfrey, T.J., 2007. Automobile exhaust catalysis at the atomic scale: atom-probe investigations on platinum alloys. **Surf. Interface Anal.**, 39: 172-177.
- Becke, A. D., 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev.**, A38: 3098-3100.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, 84: 457-460.
- Broyden, C. G. 1970. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. **Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications**, (6): 76-90.
- Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., Ciraci, S., 2009. Two and one dimensional honeycomb structures of silicen and germanium. **Phys. Rev. Lett.**, 102: 236804.

- Carlotti, G., Gubbiotti, G., Hickernell, F. S., Liaw, H. M., Socino, G., 1997. Comparative study of the elastic properties of polycrystalline aluminum nitride films on silicon by brillouin light scattering. **Thin Solid Films.**, 310: 34-38
- Ceperley, D. M., Alder, B. J., 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, 45: 566-569.
- Demirbaş, Ö., 2006. Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin Immobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir.
- Erkişi, A., 2007. Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Ersan F., Gokoglu G., Akturk E., 2014. Electronic structure of BSb defective monolayers and nanoribbons. **J. Phys.: Condens. Matter.**, 26 325303doi:10.1088/0953-8984/26/32/325303.
- Ersan F., Gokoglu G., Akturk E., 2014. Bimetallic two-dimensional PtAg coverage on h-BN substrate: First-principles calculations. **Applied Surface Science**, 303: 306-311.
- Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi V, de Gironcoli V, Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis V, Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R. M., **J Phys: Condens Matter.**, 21: 395502, Erişim [www.quantum-espresso.org].
- Giannozzi, P., 2005. Density Functional Theory for Electronic Structure Calculations. Sculo Normale Superiore, Piazza dei Cavalieri 7.
- Güler, S., 2010. Örgü Sabiti Uyuşmayan Tek Cins Atomlu Heteroyapıların Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne.

- Jung, W. G., Jung, S. H., Kung, Razeghi, M., 2006. Fabrication of GaN nanotubular material using MOCVD with an aluminium oxide membrane. **Nanotechnology**, 17: 54.
- Kittel, C., 1996. Katılal Fiziğine Giriş. (Çeviri: B. Karaoğlu), 6.Baskı., GÜVEN Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, İstanbul.
- Kohanof, J., 2006. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge University Press.
- Kaczkowski, J., 2011. Electronic structure of some wurtzite semiconductors: hybrid functionals vs. Ab initio many body calculations. **Acta Physica Polonica A.**, 121: 5-6.
- Katnani, A. D., Papatlıomas, K. I., 1987. Kinetics and initial stages of oxidation of aluminium nitride: Thermogravimetric analysis and X-Ray photoelectron spectroscopy study. **J. Vac. Sci. Technol.**, A5: 1335-1340.
- Monkhorst, H. J., Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, 13: 5188-5192.
- Momma, K., Izumi, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J.Appl. Crystallogr.**, 44:1272-1276.
- Mukhopadhyay, G., Behera, H., 2012. Structural and Electronic Properties of Graphene and Graphene-like Materials. Indian Institute of Technology Bombay, Powai, Mumbai-400076, India.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I.V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306: 666.
- Park, K.T., Novikov, D.L., Gubanov, V.A., Freeman, A.J., 1994. Electronic structure of noble-metal monoxides: PdO, PtO and AgO. **Phys. Rev. B**, 49: 7.

- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D., 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Rev. Mod. Phys.**, 64: 1045-1097.
- Perdew, J. P., Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, 23: 5048-5079.
- Perdew, J. P., Burke, K., 1996. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. **Int. J. Quant. Chem.**, 57: 309-319.
- Perdew, J. P., Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, 45: 13244-13249.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzenhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, 77: 3865-3868.
- Rusin, T. M., Zawadzki, W., 2008. Zitterbewegung of electrons in graphene in a magnetic field. **Phys. Rev. B**, 78: 125419.
- Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T., Ciraci, S., 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. **Phys. Rev. B**, 80: 155453.
- Szabo, A., Ostlund, N. S., 1989. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, 1st ed, McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Soyalp, F., 2006. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Sun, S., Zhang, G., Gauquelin, N., Chen, N., Zhou, J., Yang, S., Chen, W., Meng, X., Geng, D., Banis, M.N., Li, R., Ye, S., Knights, S., Botton, G.A., Sham, T.K., Sun, X., 2013. Single-atom catalysis using Pt/Graphene achieved through atomic layer deposition. **Scientific Reports**, 3 : 1775.

- Topsakal, M., Akturk, E., Ciraci, S., 2009. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. **Phys. Rev. B**, 79: 115442.
- Wang, Y., Shi, S., 2010. Structural and electronic properties of monolayer hydrogenated honeycomb III-V sheets from first-principles. **Solid State Communications**, 150: 1473-1478.
- Wang, Y.S., Yuan, P.F., Li, M., Sun, Q., Jia, Y., 2011. Hydrogen storage materials based on single-layer aluminum nitride nanostructures. **Chin. Phys.Lett.**, 28, 11: 116801.
- Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M., 2001. Spintronics: A Spin-based electronics vision for the future. **Science**, 294: 1488.
- Ye Xu, Shelton, W. A., Schneider, W. F., 2006. Thermodynamic equilibrium compositions, structures, and reaction energies of Pt_xO_y ($x=1-3$) clusters predicted from first principles. **J. Phys. Chem. B**, 110: 16591-16599.
- Ye Xu, Shelton, W. A., Schneider, W. F., 2006. Effect of particle size on the oxidizability of platinum clusters. **J. Phys. Chem. A.**, 110: 5839-5846.
- Young, A. F., Kim, P., 2009., Quantum interference and Klein tunnelling graphene heterojunctions. **Nature Physics**, DOI:10.11038/NPHYS1198.
- Zhang Zhao-Fu, Zhou Tie-Ge, Zhao Hai-Yang, Wei Xiang-Lei, 2014. First-principles calculations of 5d atoms doped hexagonal-AlN sheets: **Chin. Phys. B** 23: 016801.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : AYNUR AKÇAY

Doğum Yeri ve Tarihi : 03.06.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : ADNAN MENDERS ÜNİVERSİTESİ

Yüksek Lisans Öğrenimi : ADNAN MENDERS ÜNİVERSİTESİ

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

-SCI

Ersan,F., Akçay, A., Gökoğlu, G., and Aktürk, E.,:Interactions of h-AIN monolayer with platinum, oxygen, and their clusters, **Baskıda** J Phys: Condens Matter

Bildiriler

-Ulusal

A. Akçay., Y.Kadıoğlu, O. Üzengi Aktürk, H. Yaraneri., Bakır Kümelerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisiyle İncelenmesi, Gefik, İzmir Poster Bildirimi, 2012

A. Akçay, F. Ersan, E. Aktürk, Platin, Oksijen ve Pt_xO_y Kümelerinin Tek Tabaka Alüminyum Nitrata Etkisinin İncelenmesi, Gefik, İzmir Poster Bildirimi, 2014

b) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Bilge Eğitim Dershanesi 2010-2011

Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü 2011-2014

İLETİŞİM

E-posta Adresi : aynurakcay17@gmail.com

Tarih :01.12.2014