



**RUTİL TiO₂ (100) YÜZEYİNİN ELEKTRİKSEL VE OPTİK
ÖZELLİKLERİ: YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (YFT)
HESAPLAMALARI**

Özlem ÜNAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2019

Özlem ÜNAL tarafından hazırlanan “RUTİL TiO₂ (100) YÜZEYİNİN ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ: YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (YFT) HESAPLAMALARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bülent KUTLU
Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Bora ALKAN
Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Mehmet KASAP
Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 18/09/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özlem ÜNAL

18/09/2019

RUTİL TiO₂ (100) YÜZEYİNİN ELEKTRİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ:
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ (YFT) HESAPLAMALARI
(Yüksek Lisans Tezi)

Özlem ÜNAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2019

ÖZET

Bu çalışmada, rutil-TiO₂ ince filminin elektronik özelliklerinin yüzey atomlarına bağlı değişimi kuantum mekaniksel bir hesaplama tekniği olan Yoğunluk Fonksiyon Tekniği (YFT)'yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm hesaplamalarda, YFT içerisinde iyon-elektron etkileşimleri sözde potansiyel ve değiş tokuş korelasyon fonksiyonu GGA-PW91 ile tanımlanmıştır. TiO₂ ilkel hücresi ve 1x1 (100) yüzeyi kullanılarak yapılan ön çalışmalar sonucunda kesilme enerjisi 410 eV ve rahatlamış yüzey için tabaka sayısı 7 olarak belirlenmiştir. Oksijenle sonlanmış TiO₂ (100) yüzeyinden Oksijen atomlarının uzaklaştırılmasına bağlı olarak elektronik yapıda oluşan değişimler incelendiğinde, rutil-TiO₂ (100) yüzeyi Oksijen atomları ile sonlandığında iletken, Titanyum ile sonlandığında yarı iletken özellik sergilediğini göstermiştir. Bilindiği gibi TiO₂ kristali teorik olarak 1,857 eV değeri civarında yasak enerji aralığına sahip yarıiletken bir malzemedir. Bu malzemeden üretilen ince filmlerin elektronik yapısının yüzey atomlarına bağlı değişimi, TiO₂'nin iyi bir detektör olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Bilim Kodu : 20227
Anahtar Kelimeler : Ab-initio Yöntemi, TiO₂, İncefilm, Bant Yapısı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, CASTEP
Sayfa Adedi : 34
Danışman : Prof. Dr. Bülent KUTLU

RUTILE TiO₂ (100) SURFACE ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES:
DENSITY FUNCTION THEORY (DFT) CALCULATIONS

(M. Sc. Thesis)

Özlem ÜNAL

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

In this study, the change of electronic properties of the rutile-TiO₂ thin film due to surface atoms was determined using the CASTEP software package based on the Density Function Technique (DFT), which is a quantum mechanical calculation technique. In all calculations, ion-electron interactions within the DFT were defined by the so-called potential and exchange-correlation function GGA-PW91. As a result of the preliminary studies using TiO₂ primer cell and 1x1 (100) surface, the energy cut-off was determined as 410 eV and the number of layers for the relaxed surface was 7. When the changes in the electronic structure due to the removal of oxygen atoms from the surface of oxygen terminated TiO₂ (100) are examined, the rutile-TiO₂ (100) surface showed that it exhibits conductive properties when terminated with oxygen atoms and semiconductor properties when terminated with titanium. As is known, TiO₂ crystal is theoretically a semiconductor material with a forbidden energy band of around 1,857 eV. The change in the electronic structure of the thin films produced from this material due to surface atoms indicates that TiO₂ can be used as a good detector.

Science Code : 20227

Key Words : Ab-initio Method, TiO₂, Thin Film, Band Structure,
Functional Theory of Density, CASTEP

Page Number : 34

Supervisor : Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince değerli yardımlarıyla beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen değerli tez hocam Prof. Dr. Bülent KUTLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Okul hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, anneme ve babama, bu süreçte her konuda yanımda olan kardeşime en içten duygularıyla teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Emine BOYALI, Orkun SARIARSLAN'a ve Işıktaş Eğitim ailesine teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	3
3. TiO ₂ KRİSTAL YAPISI.....	9
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	15
4.1. TiO ₂ için Hesap Optimizasyonu ve Örgü Parametrelerinin Tespiti.....	15
4.2. Rutil-TiO ₂ (100) yüzey özellikleri	18
4.3. P ve As bağlanmış rutil-TiO ₂ (100) yüzeyinin elektriksel özellikleri.....	24
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	29
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ	33

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. TiO_2 örgü parametreleri	10
Çizelge 3.2. Rutil ve anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası mesafe-bağ uzunlukları .	10
Çizelge 3.3. Rutil TiO_2 kristalinin geometrik parametreleri	11
Çizelge 4.1. Örgü parametreleri ve literatürdeki örgü parametreleri	18



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. TiO_2 kristal yapıların farklı eksenlerden görünümü	10
Şekil 3.2. Rutil TiO_2 kristali	11
Şekil 3.3. Rutil TiO_2 (100) yüzey (Ti atomları gri, O atomları kırmızı ile gösterilmektedir).....	12
Şekil 3.4. Rutil TiO_2 bulk için enerji bant yapısı.....	13
Şekil 4.1. TiO_2 için kesilme enerjisine karşı toplam enerji değişimi.....	15
Şekil 4.2. $E_{\text{kes}}=410$ eV değeri için k-nokta setine karşı TiO_2 'nin toplam enerji değişimi	16
Şekil 4.3. TiO_2 için, $c=2,96$ Å ise $a=b$ örgü parametresine karşı toplam enerji değişimi	17
Şekil 4.4. TiO_2 için, $a=b=4,64$ Å için c örgü parametresine karşı toplam enerji değişimi	18
Şekil 4.5. (3x3x1) TiO_2 süper hücresinin (a) x eksen ve (b) z ekseninden görünümü ..	19
Şekil 4.6. (3x3x1) TiO_2 süper hücresinin enerji-bant diyagramı	19
Şekil 4.7. O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x eksen ve (b) z ekseninden görünümü	20
Şekil 4.8. O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı.....	21
Şekil 4.9. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (b) z eksenlerinden görünümü	22
Şekil 4.10. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı.....	22
Şekil 4.11. Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (b) z eksenlerinden görünümü	23
Şekil 4.12. Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı	23
Şekil 4.13. % 33 Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı.....	24
Şekil 4.14. P soğurmuş Ti/ TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (z) eksenlerinden görünümü....	25
Şekil 4.15. P soğurmuş Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı	25
Şekil 4.16. As soğurmuş Ti/ TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (z) eksenlerinden görünümü .	26
Şekil 4.17. As soğurmuş Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı ...	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
μm	Mikrometre
$\text{\AA}$	Angstrom
As	Arsenik
CASTEP	Cambridge serial total energy package
E_g	Enerji-bant aralığı
E_{kes}	Kesilme enerjisi
E_{top}	Toplam enerji
eV	Elektron volt
GGA	Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı
O	Oksijen
P	Fosfor
PBE	J.P.Perdew, K.Burke, ve M.Ernzerhof
PW91	J.P.Perdew – Y.Wang (1991)
RPBE	Revised RBE
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyumdioksit
YFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi

1.GİRİŞ

TiO₂ kristali sahip olduğu çeşitli özellikler nedeniyle, boya, kağıt, plastik, gıda, eczacılık, deri ve kozmetik gibi farklı alanlarda kullanılan maliyeti düşük bir malzemedir. Son yıllarda yapılan deneysel ve teorik çalışmalar TiO₂'nin ışığı çok iyi kırdığı, yansımayı engellediği ve değişken iletkenlik özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu özellikleri nedeniyle, teknolojide güneş pillerinin, ince film optik cihazların ve gaz sensörlerinin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. TiO₂'nin sahip olduğu bu özellikler, birçok bilim insanının dikkatini çekmiş, yapısal ve elektriksel özelliklerinin aydınlatılması ile ilgili yeni birçok çalışmaya kaynak teşkil etmiştir. Matthews ve Heller TiO₂'yi ince film olarak kullanan ilk bilim insanlarıdır [1,2]. İnce film, kalınlığı 1 µm'nin altında olan tabakalardır. TiO₂ ince film geniş bir bant aralığına sahiptir. İyi bir kimyasal kararlılığı vardır. Dolayısıyla güneş hücreleri, gaz sensörleri ve fotokataliz gibi alanlarda kullanılmaktadır. Dalga boyu spektrumunun çok büyük bir aralığa ve yüksek bir geçirgenliğe sahip olmasından dolayı TiO₂ ince filmleri çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Son yıllarda TiO₂ ince filmlerin gaz sensörü olarak kullanımı ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, TiO₂ (100) ince filmin sensör özelliklerini, kuantum mekaniksel bir hesaplama tekniği olan Yoğunluk Fonksiyon Teorisini (YFT) temel alan CASTEP paket programı kullanılarak belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak rutil-TiO₂'nin örgü parametreleri belirlenmiş ve elektriksel özellikleri hesaplanarak (100) (3x1) yüzey için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca, sensör özelliklerini test etmek için Arsenik (As) ve Fosfor (P) gazlarının Ti ile sonlanmış (100) TiO₂ yüzeyine soğrulması sonucu, süper örgü hücresinin elektriksel özelliklerine göre elektriksel özelliklerindeki değişimler elde edilmiştir.

Tezin ikinci bölümünde, araştırmanın yapılmasında kullanılan YFT hesaplama tekniği ile ilgili temel teori anlatıldı. Üçüncü bölümde ise TiO₂'nin genel özelliklerinden, kristal yapısından ve kristallerin kullanım alanlarından bahsedildi. Dördüncü bölümde, örgü parametreleri ve kesilim enerjisinin bulunması ile ilgili çeşitli bilgiler verildi. Ayrıca, TiO₂ (100) yüzeyin O ve Ti ile sonlandırılması sonucu elde edilen enerji bant yapısı incelendi. TiO₂ (100) Ti ile sonlandırılmış yüzeyin P ve As soğrulması sonucunda enerji bant

yapısındaki değişimler verildi. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar değerlendirildi ve çeşitli öneriler sunuldu.



2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, atomik boyutta çok cisim probleminin çözümü ile ilgilidir. Katı maddelerin bulk ve yüzey özelliklerini inceler. Son yıllarda ince filmlerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Hohenberg-Kohn teoreminden elde edilmiştir [3]. Hohenberg-Kohn teoremine temel teori de denir. Ayrıca, Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayırır [4]. Kohn-Sham denklem sistemi ise $\{\Psi_i\}$ moleküler yörüngemsilerin bir kümesi şeklinde tanımlanır [3]. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, N elektron etkileşim problemini, $\rho(r)$ taban durum parçacık yoğunluğu cinsinden ifade etmektedir. Taban durum parçacık yoğunluğu, sistemin bütün özelliklerini belirler. Herhangi bir sistemin özellikleri ise toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesiyle elde edilir [5].

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

$E_t[\rho]$ sistemin toplam enerjisi; $T[\rho]$ etkileşmeyen parçacıklar sisteminin enerjisi, $U[\rho]$ klasik elektrostatik enerji ve $E_{xc}[\rho]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisinin toplamı ile elde edilir.

Elektronlar tarafından doldurulan yörüngemsilere bağlı olan yük yoğunluğu, dalga fonksiyonu Ψ ile ifade edilir [6]. Sistemin dalga fonksiyonu ortogonal tek parçacık fonksiyonlarının antisimetrikleştirilmiş bir çarpımı (slater determinantı) olarak aşağıdaki ifade ile verildiğinde;

$$\Psi = A(n)|\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n)| \quad (2.2)$$

yoğunluk fonksiyonu,

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.3)$$

biçiminde tanımlanır.

Bu durumda, sistemin toplam enerji dalga fonksiyonları, yük yoğunluğuna bağlı olarak ifade edilebilir. Moleküler yörüngesimler, spin yukarı elektronlar veya spin aşağı elektronlar tarafından doldurulabilmektedir. Atomik birimlerde, $e^2 = 1$, $\hbar = 1$, $m = 1$ alındığında, kinetik enerji;

$$T = \langle \sum_i^n \phi_i | -\nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.4)$$

ve potansiyel enerji,

$$U = \langle -\rho(\vec{r}_1) V_N \rangle + \langle \rho(\vec{r}_1) \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} \rangle + V_{NN} \quad (2.5)$$

ifadeleri ile verilir [6].

Klasik elektrostatik enerji ifadesinde; $\langle -\rho(\vec{r}_1) V_N \rangle$ elektron-çekirdek etkileşmesine, $\langle \rho(\vec{r}_1) \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} \rangle$ elektron-elektron itmesine, V_{NN} çekirdek-çekirdek itmesine karşılık gelir.

Sistemin toplam enerjisi,

$$E_t[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] | \phi_i \rangle + \langle \rho(\vec{r}_1) \left[\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] + \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} - V_N \right] \rangle + V_{NN} \quad (2.6)$$

olarak verilmektedir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin amacı, toplam enerji fonksiyoneli belirlemektir. Bu ise çeşitli yaklaşımlar ile sağlanmaktadır. Bu yaklaşımlar, homojen elektron gazının yoğunluğunu esas alır. Enerji fonksiyoneli, klasik olmayan düzeltmeleri, çok-cisim etkilerini ve değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli içermektedir. YFT hesaplamaları yukarıda elde edilen toplam enerji ifadesinin minimize edilmesi işlemi esas alır [5]. Gerçek enerjiyi tanımlamak için toplam enerji $E_t[\rho]$ 'deki değişim miktarı, Eşitlik 2.2 denklemindeki ortonormal sınırlamalara bağlı olarak ρ yoğunluğundaki değişim miktarıyla optimize edilebilir.

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.7)$$

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

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.8)$$

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

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 2.8 denklemindeki özdeğerleri kullanarak enerji aşağıdaki şekilde yeniden ifade edilebilir.

$$E_t = \sum_i \varepsilon_i + \langle \rho(\vec{r}_i) \left[\varepsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} \right] \rangle + V_{NN} \quad (2.10)$$

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

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} x_{\mu} \quad (2.11)$$

x_{μ} atomik temel fonksiyonlar olarak adlandırılan atomik yörüngemsilerdir. Moleküler yörüngemsilerin açılım katsayısı $C_{i\mu}$ 'dir. Bu temel setler için CASTEP'te düzlem dalgalar kullanılmaktadır [6]. Moleküler yörüngemsilerden farklı olarak atomik yörüngemsiler ortonormal değildir. Bu Eşitlik 2.8 ifadesinin yeniden yazılmasına sebep olur.

$$H_{\mu\nu}C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu} \quad (2.12)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle x_\mu(\vec{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}\rho(\vec{r}_1) \right| x_\nu(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.13)$$

ve

$$S_{\mu\nu} = \langle x_\mu(\vec{r}_1) | x_\nu(\vec{r}_1) \rangle \quad (2.14)$$

$H_{\mu\nu}C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu}$ denklemini aşağıdaki gibi çözmek mümkündür.

1. $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı seçilir.
2. Moleküler yörüngemsi başlangıç seti Eşitlik 2.11'deki gibi oluşturulur.
3. Eşitlik 2.3'ten $\rho(r)$ yoğunluğu ifade edilir.
4. $\rho(r)$ yoğunluğu kullanılarak V_{e-e} ve μ_{xc} tanımlanır.
5. $H_{\mu\nu} = \langle x_\mu(\vec{r}_1) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}\rho(\vec{r}_1) \right| x_\nu(\vec{r}_1) \rangle$ oluşturulur.
6. Yeni bir $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı için Eşitlik 2.12 çözülür.
7. Yeni bir ϕ_i ve ρ ifade edilir.
8. $\rho(r)_{yeni} = \rho(r)_{eski}$ ise Eşitlik 2.10 ile E_i hesaplanır ve sistem durur.
9. Eğer $\rho(r)_{yeni} \neq \rho(r)_{eski}$ ise 4.adıma geri dönülür.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi uygulamalarında Kohn-Sham denklemleri kullanılır. Kohn-Sham denklemleri, Hohenberg-Kohn teoreminden elde edilmiştir. Kohn-Sham denkleminin çözümünde genellikle yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımı, safsızlık ile genişletilebilir. Yerel eğimin büyüklüğü safsızlığın bir ölçüsüdür. Safsızlık, değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneline katılabilir. Yerel yoğunluk yaklaşımının açıklayamadığı durumlarda saf eğim genişlemesi ortaya çıkar. Yerel yoğunluk yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonu,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\rho_0}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir.

Genelleştirilmiş eğim yaklaşımının sınırları bir fonksiyonel tarafından ifade edilir. Yerel yoğunluk yaklaşımı sadece yoğunluğa bağlıdır [7]. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı ise yoğunluğa ve yoğunluğun eğimine bağlıdır. PW91, PBE ve RPBE genellikle kullanılan genelleştirilmiş eğim fonksiyonelleridir [3,8]. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonu,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir.

Bir atomun sahip olduğu elektronlar için Kohn-Sham problemini çözmek istersek, kor ve değerlik durumlarını da çözüme dahil etmemiz gerekmektedir. Bunun sonucunda elektron dalga fonksiyonu ve elektron potansiyeli elde edilmektedir. Sözde potansiyel problemdeki çeşitli sınırlamaları ortadan kaldırmak için oluşturulmuştur [9]. Kesilme yarıçapı azaltılırsa, sözde potansiyeli ifade etmek zorlaşır. Sözde potansiyel, valans yoğunluğu ile kimyasal bağları bir araya getirir. Bundan dolayı, çekirdek yarıçapı etrafında sözde ve tüm elektron dalga fonksiyonları benzer özellik gösterir. Sözde potansiyel, norm-conserving sözde potansiyeller ve ultrasoft sözde potansiyeller diye ikiye ayrılır.

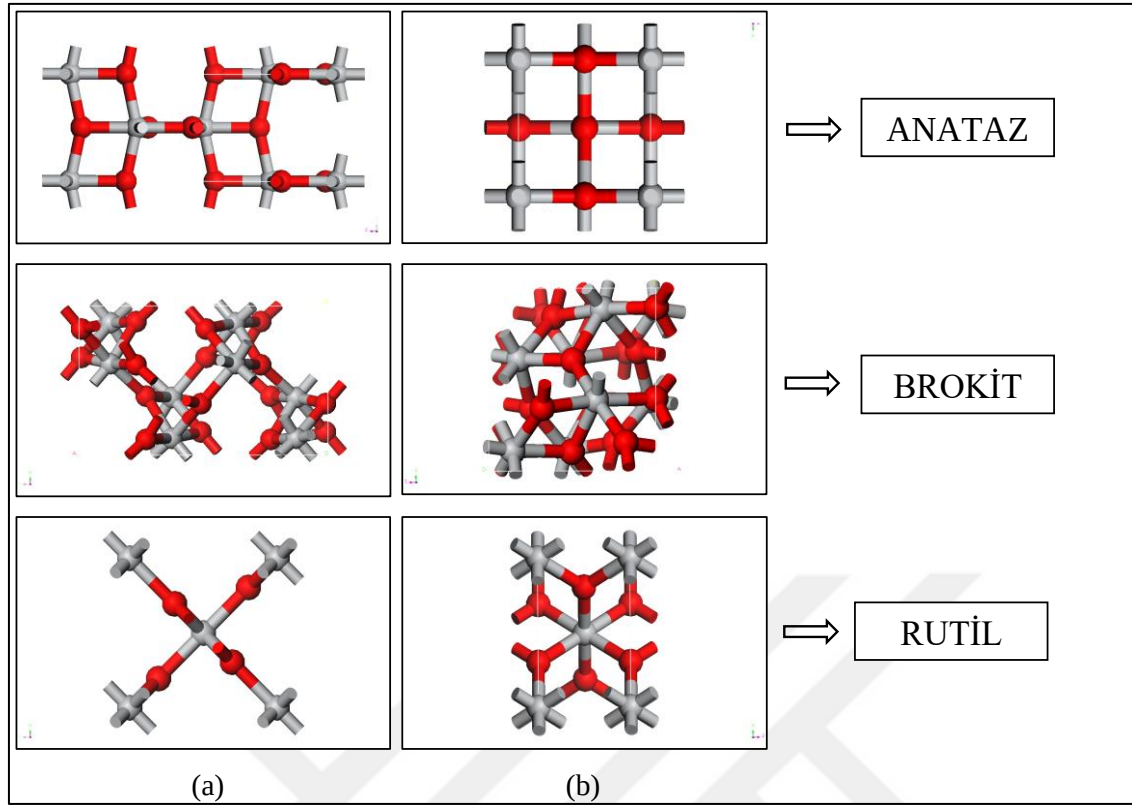
Norm-conserving sözde potansiyel tek bir elektron taşıyabilir. Bu özelliğinden dolayı, saçılma durumu iyi bir şekilde ifade edilebilir. Sözde potansiyeli oluşturmak için izole atomlar seçilir. Bu seçim, valans elektron dalga fonksiyonunun oluşmasını sağlar. İyonik sözde potansiyel oluşturmak için ise parametrize form seçilir. Sözde atom hesaplamaları, sözde dalga fonksiyonunu verir. Norm-conserving sınırlaması, dalga fonksiyonları, sözde ve tüm elektron fonksiyonları normalize edildiğinde, çekirdek yarıçapı dışındaki fonksiyonlarla uyumlu hale gelir. Ultrasoft sözde potansiyeller yaklaşımı, düşük kesilim enerjili ve yüksek kesilim enerjili durumlar şeklinde ikiye ayrılır. Yüksek kesilim enerjili durumlarda, atomların kor bölgesindeki ağırlıkları dikkate alınır. Kor bölgesindeki orbitallerle yük durumunun birleşmesi sonucu oluşan durum, norm-conserving potansiyel ile uyuyorsa düzlem dalga seti indirgenebilir. Bloch teoremi, Schrödinger denkleminin periyodik bir potansiyelde çözümünü kapsar. Dalga denkleminin öz fonksiyonları ise, düzlem dalga ve kristal örgüsünün periyoduna sahip fonksiyonunun, periyodik bir potansiyelde çarpımına eşittir [8].



3. TiO₂ KRİSTAL YAPISI

Titanyum, atom numarası 22 ve atomik ağırlığı 47,88 g/mol olan bir geçiş elementidir. Yoğunluğu 4,51 g/cm³'tür. Erime noktası 1668 °C ve kaynama noktası 3260 °C olan titanyum elementi çok hafif bir metaldir. Yer kabuğundaki elementlerin % 0,6'sı titanyumdur [10]. Oksijen, atom numarası 8 ve atomik ağırlığı 15,99 g/mol olan bir elementtir. Yoğunluğu 1,105 g/cm³'tür. Erime noktası -218,8 °C ve kaynama noktası -182,96 °C'dir. Oksijen elementi bir ametaldir. Moleküler yapıya sahiptir. Gaz halinde ve renksiz bir elementtir. Oksijen, çok reaktif olan Ti metali ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir [11]. Titanyumun, oksijen ile tepkimeye girmesi sonucu TiO₂ (titanyumdioksit) oluşur. 1821 yılında bulunmuştur. TiO₂, molar kütlesi 79,866 g/mol ve yoğunluğu 4,23 g/cm³ olan geçiş metal oksit bir bileşiktir [12]. Erime noktası 1843 °C ve kaynama noktası 2972 °C'dir. TiO₂ yüksek bir geçirgenliğe sahiptir. İyi bir kimyasal kararlılığı vardır. TiO₂'nin sahip olduğu karakteristik özellikler kullanım alanlarını belirler. Bu özellikleri ise kristal yapı, şekil ve boyut oluşturur. TiO₂ rutil, anataz ve brokit adlı kristal yapılara sahiptir. Doğada genellikle rutil (TiO₂) şeklinde bulunur [10].

Üç ana yapıda kristalleşen TiO₂'nin kristalleri Şekil 3.1'de top çubuk gösterimi kullanılarak çizilmiştir. Bu kristallerin örgü parametreleri Çizelge 3.1'de verilmektedir [13]. Rutil ve anataz yapıda kenar ilişkisi $a = b \neq c$ ve brokit yapıda kenar ilişkisi $a \neq b \neq c$ şeklindedir. Rutil ve anatazın kristal birim hücresi tetragonaldır. Brokitin kristal birim hücresi ortorombiktir.



Şekil 3.1. TiO_2 kristal yapıların farklı eksenlerden görünümü

Çizelge 3.1. TiO_2 örgü parametreleri

TiO_2 Kristal Yapıları	a	b	c
Rutil	4,584 Å	4,584 Å	2,953 Å
Anataz	3,782 Å	3,782 Å	9,502 Å
Brokit	5,436 Å	9,166 Å	5,135 Å

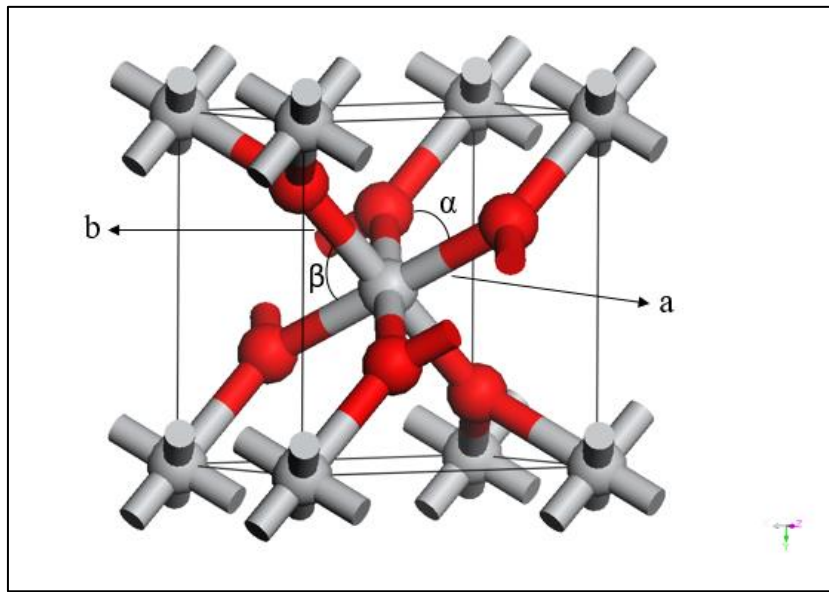
Rutil yapısındaki Ti-Ti arasındaki mesafe anataz formundan daha küçük, Ti-O bağ uzunluğu ise anataz formundan daha büyüktür [14] (Çizelge 3.2). Rutil ve anataz TiO_2 kristallerinin atomlar arası bağ uzunluklarındaki bu farklılık, kütle yoğunluğunu ve elektronik bant yapısını değiştirir [15].

Çizelge 3.2. Rutil ve anataz TiO_2 kristallerinde atomlar arası mesafe-bağ uzunlukları

Atomlar	Rutil	Anataz
Ti - Ti	3,57 Å - 2,96 Å	3,79 Å - 3,04 Å
Ti - O	1,949 Å - 1,980 Å	1,934 Å - 1,980 Å

Her bir kristalin farklı kullanım alanı vardır. Rutil TiO_2 genellikle gaz sensörleri ve ince film gibi elektronik aletlerde kullanılmaktadır. Rutil TiO_2 yüksek termal özelliğe ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu özelliğinden dolayı, araştırmacıların büyük oranda ilgisini çekmiş ve yeni elektronik ve optik cihazların yapımında kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında da rutil TiO_2 (100) ince filmin yüzey değişimlerine bağlı elektriksel özelliklerindeki değişim incelenecektir.

Şekil 3.2’de verilen rutil TiO_2 kristalinin geometrik parametreleri Çizelge 3.3’te verilmiştir.

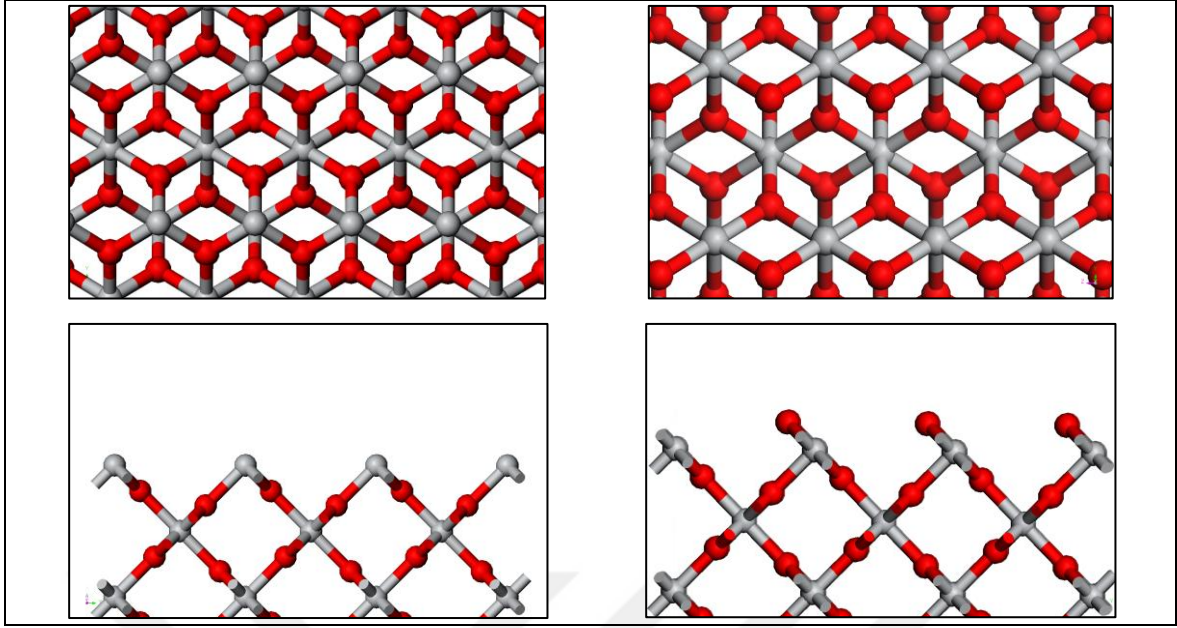


Şekil 3.2. Rutil TiO_2 kristali

Çizelge 3.3. Rutil TiO_2 kristalinin geometrik parametreleri

Bağ Açıları		Bağ Uzunlukları	
α	β	a	b
98,420°	90,000°	1,958 Å	2,001 Å

Kristal yapıların farklı doğrultularda kesilmesi ile çeşitli yüzeyler elde edilebilir. Rutil TiO_2 ’nin kesilmesi ile (100) yüzeyi oluşturulabilir (Şekil 3.3). (100) yüzeyi oksijen sonlu bir yüzeydir [13]. Ayrıca, (100) yüzey endüstriyel destekli katalizörlerdeki katalitik aktiviteyi artırır [16].

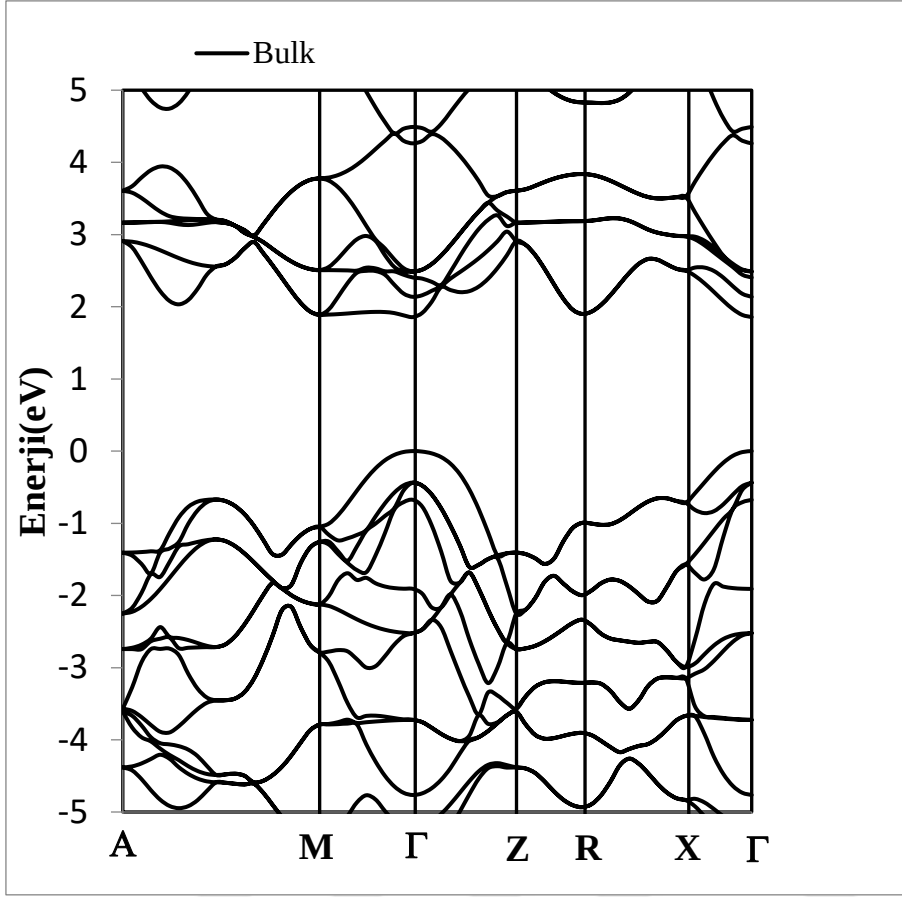


Şekil 3.3. Rutil TiO_2 (100) yüzey (Ti atomları gri, O atomları kırmızı ile gösterilmektedir)

$T = 0 \text{ K}$ 'de en yüksek dolu seviyeye valans bandı denir. Valans bandındaki elektronlar iletme katılmaz. $T = 0 \text{ K}$ 'de valans bandının üstündeki ilk boş seviyeye iletkenlik bandı denir. İletkenlik bandının tabanı ile valans bandının tepesi arasındaki enerji farkına bant aralığı veya yasak enerji aralığı denir [17]. Rutil fazı için deneysel yasak enerji aralığı 3,05 eV'dir [18].

Katı maddeler, iletkenlik derecesine göre iletken, yarıiletken ve yalıtkan olarak üç gruba ayrılır. İletken maddelerde, yasak enerji aralığı yoktur. İletkenlik bandı ve valans bandı kısmen üst üste binmiştir. Bu durum iletme katılan serbest elektronların oluşmasını sağlar. Yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı ise 1 eV civarındadır. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı ise elektronun termal enerjisinden çok daha büyüktür [17].

Rutil TiO_2 bulk için teorik hesaplamalar sonucu elde edilen yasak enerji aralığı $E_g=1,857 \text{ eV}$ 'tur (Şekil 3.4).



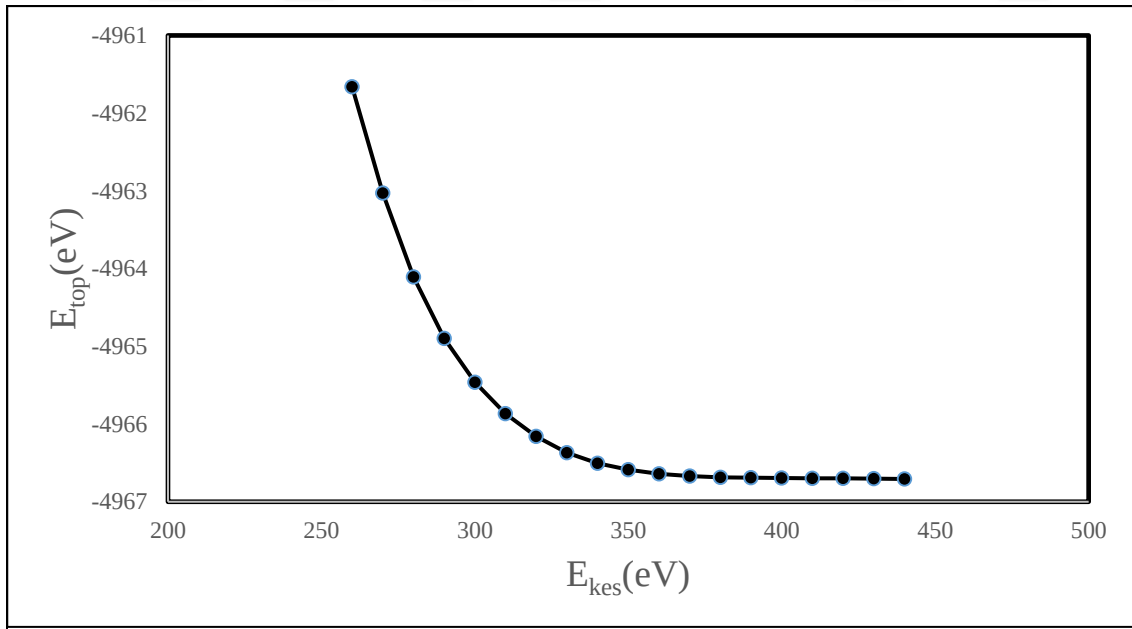
Şekil 3.4. Rutil TiO_2 bulk için enerji bant yapısı

Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda rutil TiO_2 bulk için elde edilen yasak enerji aralığı deneysel değeri 3,05 eV [18] iken teorik hesaplamalar sonucu 2 eV [19] ve 1,78 eV [20] değerleri elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. TiO₂ için Hesap Optimizasyonu ve Örgü Parametrelerinin Tespiti

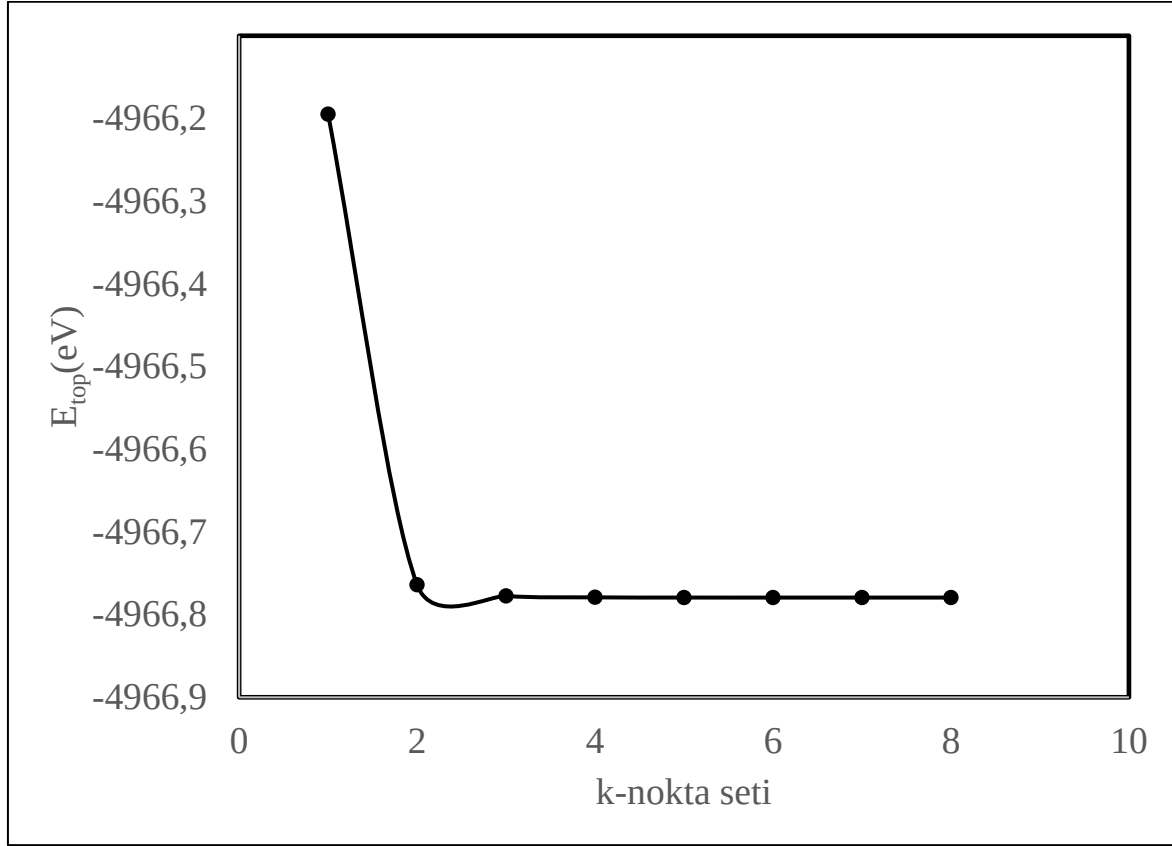
Bu çalışmada ilk ilke (ab-initio) hesaplamaları, yoğunluk fonksiyoneli temel alan CASTEP paket programı kullanılarak yapıldı. Tüm hesaplamalarda, YFT içerisinde iyon-elektron etkileşimleri sözde potansiyel ve değiş tokuş korelasyon fonksiyonu GGA-PW91 ile tanımlandı. TiO₂ yüzey özelliklerinin YFT'yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak incelenmesi için öncelikle TiO₂'nin hesaplama kriterlerinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla, ilk olarak kesilme enerjisi (E_{kes}) ve ona bağlı olarak Monkhorst-Pack [21] k-nokta seti değerleri toplam enerji hesaplamaları yapılarak belirlendi. Şekil 4.1'de TiO₂ ilkel hücresi için kesilme enerjisine karşı toplam enerji değişimi verildi. Bu grafik incelendiğinde ilkel hücrenin toplam enerjisine 360 eV kesilme değerinden sonra kayda değer bir katkının gelmediği görülmektedir. Ardışık toplam enerji değerleri arasındaki fark 360 eV değerinden sonra 0,001-0,004 eV aralığında değişmektedir. Bu nedenle ileri hesaplamalarda kesilme enerjisi olarak 410 eV alınmasının uygun olacağı düşünülmüştür.



Şekil 4.1. TiO₂ için kesilme enerjisine karşı toplam enerji değişimi

Hesaplamalarda kullanılacak k-nokta setini belirlerken, tespit edilen kesilme enerjisi $E_{kes}=410$ eV değerinde sabit tutularak k-nokta setinin değerleri (1x1x8) den (8x8x8)

değerine değiştirilerek toplam enerji değişim grafiği çizildi (Şekil 4.2). Bu grafikten bulk hesaplamalarında k-nokta seti değeri olarak (3x3x8) almanın hesap kalitesi açısından yeterli olacağı görüldü.



Şekil 4.2. $E_{kes}=410$ eV değeri için k-nokta setine karşı TiO_2 'nin toplam enerji değişimi

Hesap optimizasyonu sonucunda tespit edilen kesilme enerji değeri ve k-nokta seti kullanılarak öncelikle rutil TiO_2 'nin örgü parametreleri hesabı yapıldı. TiO_2 'nin örgü parametreleri, a, b ve c değeri bulunurken toplam enerjinin örgü parametrelerine karşı değişimleri hesaplandı. Bütün örgü parametreleri için TiO_2 birim hücresinin örgü parametrelerinin değişen değerlerine karşı hesaplanan toplam enerji değişim grafikleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmektedir. Şekiller incelendiğinde a, b ve c örgü parametrelerinin belirli değerleri için değişimin tek bir minimuma sahip olduğu görülmektedir. Bu enerji minimumlarını oluşturan örgü parametreleri kristalin denge noktalarına karşılık gelmektedir. Dolayısı ile enerji minimumlarının olduğu parametreler örgü parametrelerine karşılık gelmektedir. Bu durumda temel problem denge noktalarını belirleme problemidir. Denge noktalarını belirleme ile ilgili birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden en basiti değişimler için matematiksel bir fonksiyon yazılmasına dayanır. Bu değişimlerin

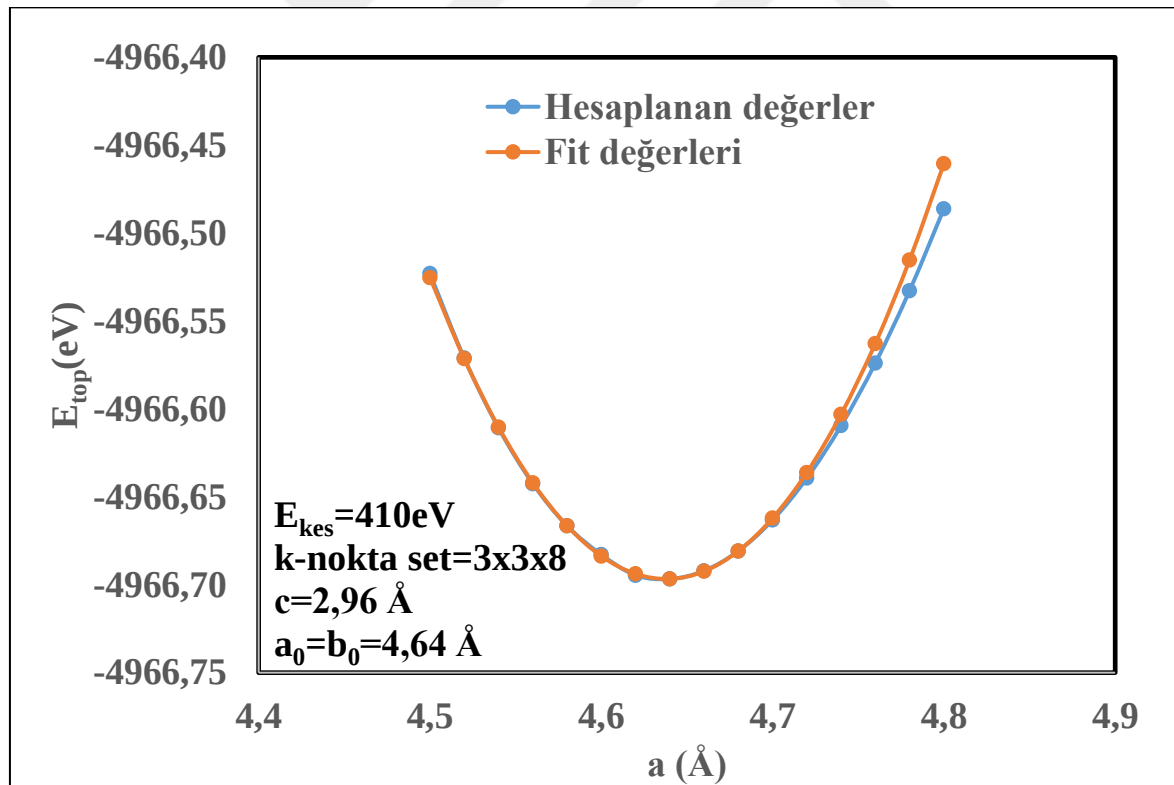
matematiksel ifadesini oluştururken akla gelen en basit yaklaşım toplam enerjinin Taylor açılımını kullanmaktır [22].

$$E_{\text{tot}}(a) \cong E_0 + \alpha(a-a_0) + \beta(a-a_0)^2 \quad (4.1)$$

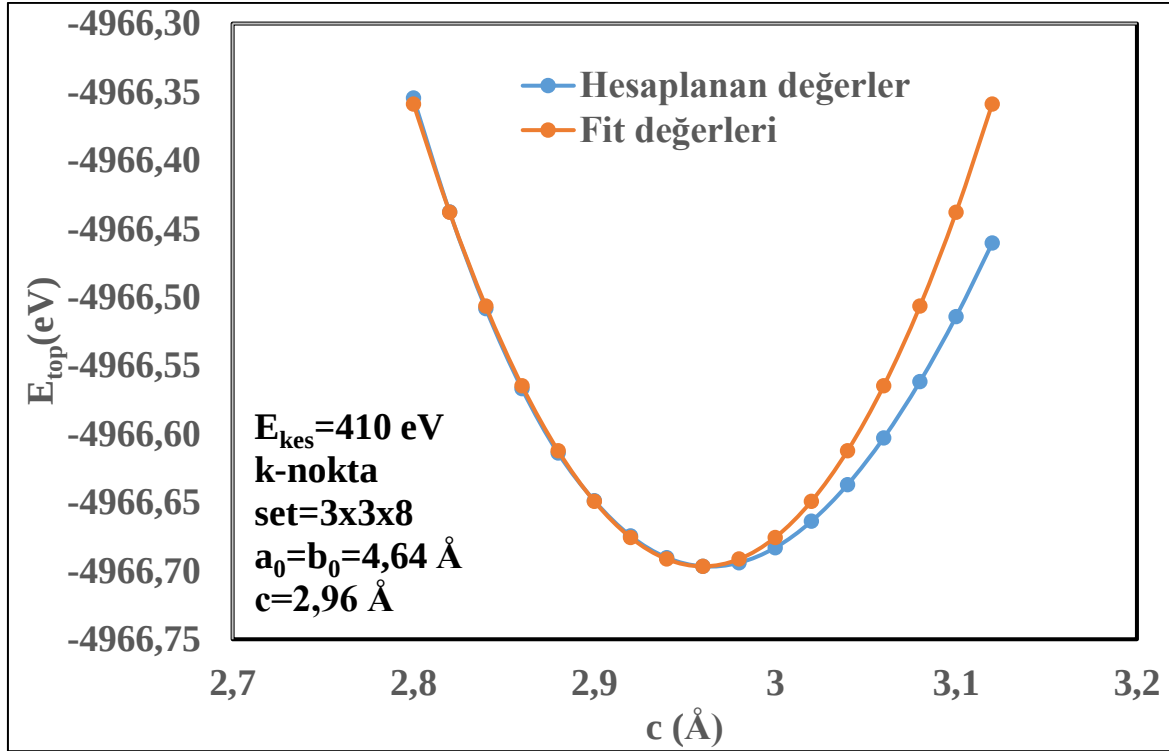
Bilindiği gibi $a=a_0$ olduğunda α 'lı terim matematiksel ifadeden düşeceği için toplam enerji ifadesi aşağıdaki ifadeye indirgenir.

$$E_{\text{tot}}(a) \cong E_0 + \beta(a-a_0)^2 \quad (4.2)$$

Sonuç olarak, her bir örgü parametresi örgü parametresine karşı toplam enerji değişimini oluşturan sayısal değerler bu ifadeye fit ederek E_0 , β ve a_0 serbest parametreleri belirlenmiştir.



Şekil 4.3. TiO_2 için, $c=2,96 \text{ Å}$ ise $a=b$ örgü parametresine karşı toplam enerji değişimi



Şekil 4.4. TiO_2 için, $a=b=4,64 \text{ Å}$ için c örgü parametresine karşı toplam enerji değişimi

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilen toplam enerjinin örgü parametresine değişimlerinin Eşitlik 4.2'ye fit edilmesi sonucu elde edilen parametre değerleri Çizelge 4.1'de verildi. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi hesaplanan örgü parametre değerleri deneysel ve teorik sonuçlar ile oldukça uyumludur.

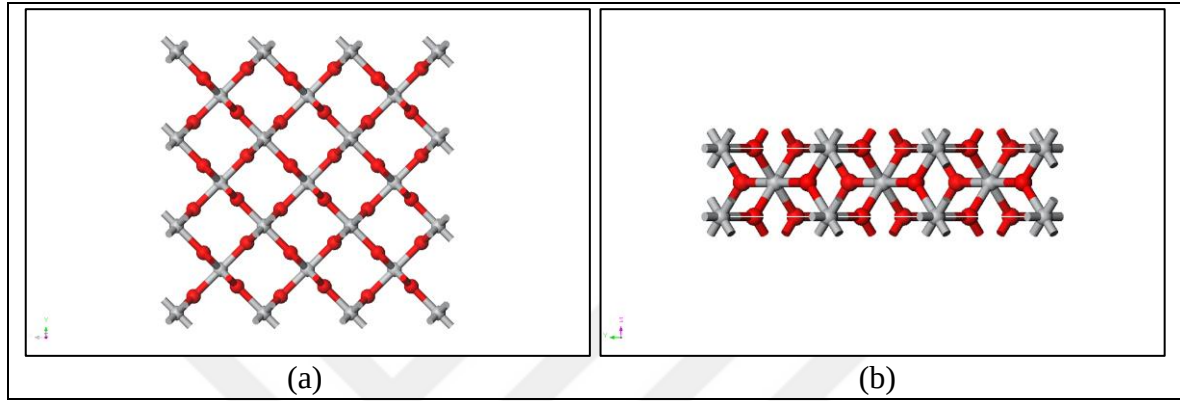
Çizelge 4.1. Örgü parametreleri ve literatürdeki örgü parametreleri

	Örgü Parametresi		
Rutil TiO_2	a	b	c
Hesaplanan	4,64 Å	4,64 Å	2,96 Å
Deneysel [23]	4,593 Å	4,593 Å	2,958 Å
Teorik [24]	4,634 Å	4,634 Å	2,963 Å

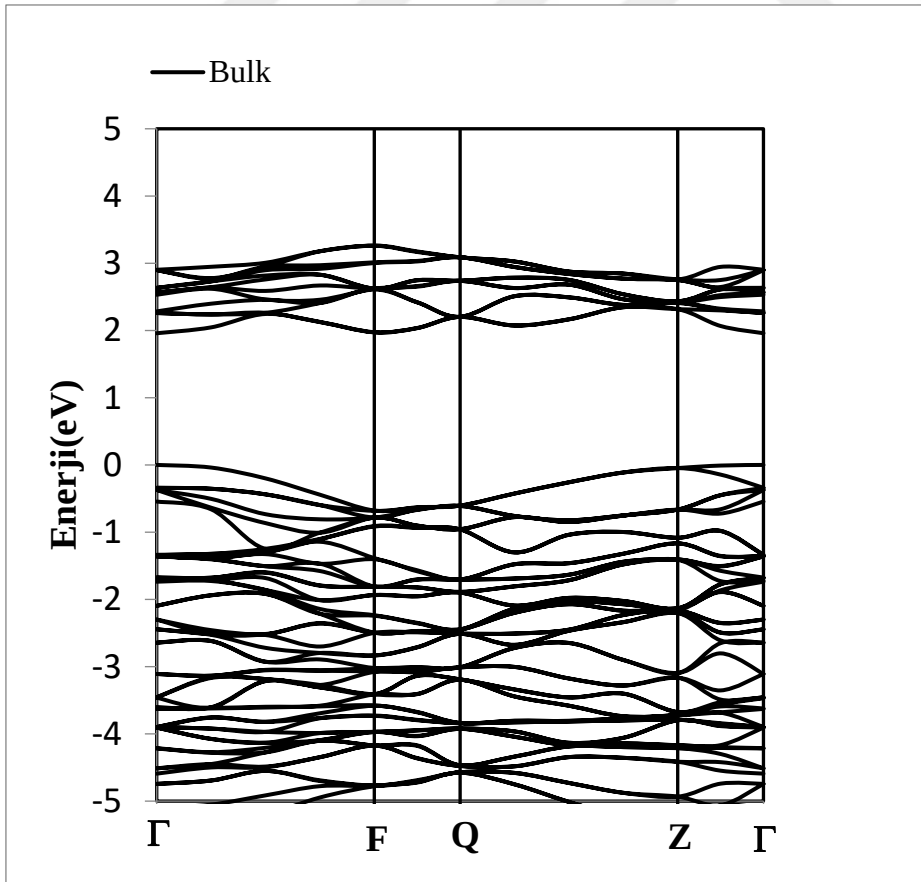
4.2. Rutil- TiO_2 (100) Yüzey Özellikleri

Rutil TiO_2 'nin detektör özelliklerini belirlemek için öncelikle (100) yüzeyini tanımlayan tabaka sayısı, (1x1) yüzey için artan tabaka sayısına bağlı olarak yüzey enerji değişimleri hesaplanarak belirlendi. Yüzey hesaplamaları 7 tabakanın yüzey rahatlaması için yeterli

olduğunu göstermiştir. (100) TiO_2 'nin 7 tabakalı (3x1) yüzeyinde oluşan değişimler ile elektriksel özelliklerde oluşan değişimlerin tespit edilmesi amacıyla, ilk olarak (3x3x1) süper hücresi (Şekil 4.5) optimize edilerek enerji bant diyagramı elde edildi. 3x3x1 süper hücre için elde edilen bant diyagramı Şekil 4.6'da verildi. Bu bant diyagramından TiO_2 'nin yasak enerji aralığı $E_g=1,957$ eV olarak tespit edildi.

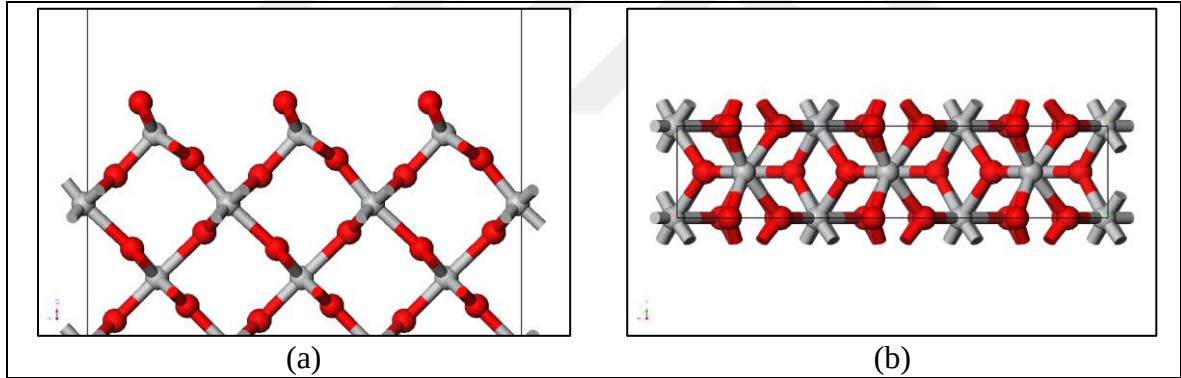


Şekil 4.5. (3x3x1) TiO_2 süper hücresinin (a) x eksen ve (b) z ekseninden görünümü

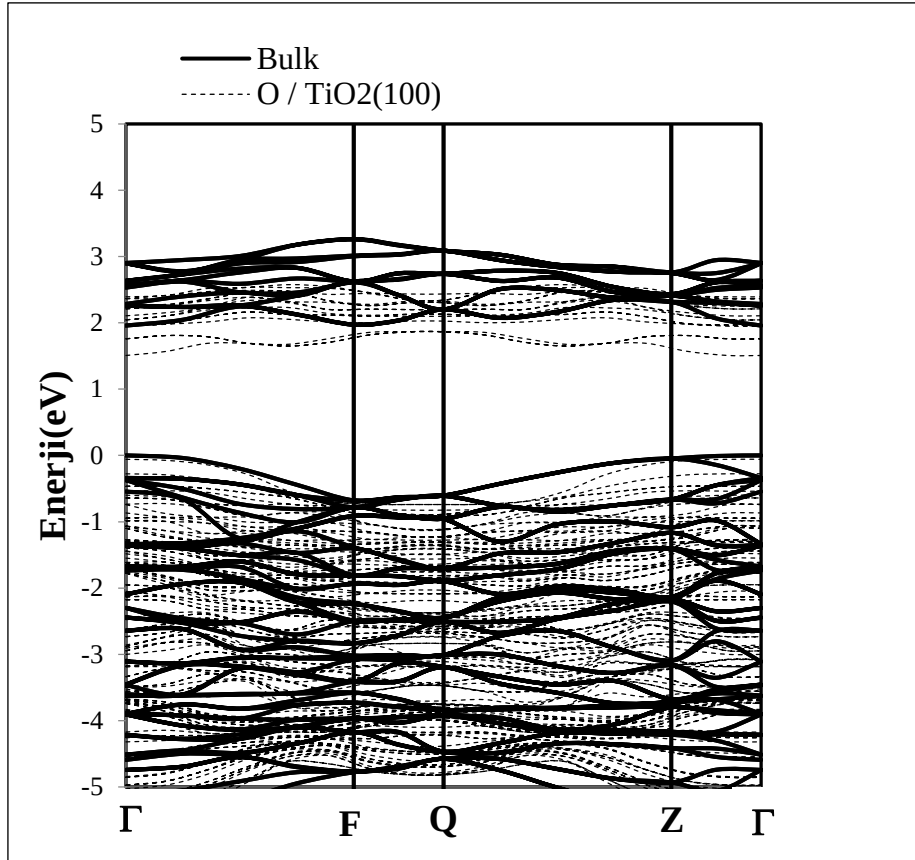


Şekil 4.6. (3x3x1) TiO_2 süper hücresinin enerji-bant diyagramı

Bu çalışmanın temel amacı, TiO_2 (100) yüzeyin, olası yüzey durumları, P ve As atomları ile etkileşimi sonucunda elektriksel özelliklerindeki değişimi incelemektir. Bu yüzden, ilk olarak 7 tabaka (3x1) yüzey için öncelikle O ve Ti atomlarla sonlanmış (100) yüzey optimize edilerek enerji bant diyagramı elde edildi. Şekil 4.7 (a) ve (b) de O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin x eksen ve z ekseninden görünümü çizilmiştir. Yüzeyin yeniden yapılanmış geometrisi incelendiğinde bulk pozisyonunda O-Ti-O arasındaki açı $\alpha=98,5^\circ$ iken yüzeyde bu açı değeri yüzey oksijenleri için artarak $106,5^\circ$ olurken simetrisinde bu açı değeri $91,3^\circ$ 'ye düşmektedir. Diğer taraftan köprü pozisyonundaki O atomu için O-Ti bağ uzunluğu bulk pozisyonunda $1,953 \text{ \AA}$ iken $1,85 \text{ \AA}$ değerine düşmektedir. Optimizasyonu yapılmış bu yüzey için elde edilen enerji bant diyagramının (3x3x1) süper hücre için elde edilen bant diyagramı ile birlikte Şekil 4.8'de çizilmiştir. Enerji bant hesaplamalarından O ile sonlanmış yüzey için yasak enerji aralığının $E_g=1,52 \text{ eV}$ olduğu görülmektedir. Hesaplamalar O ile sonlanmış yüzey için E_g değerinin bulk 'a göre azalmakla birlikte iyi bir yarıiletken olduğunu göstermektedir.

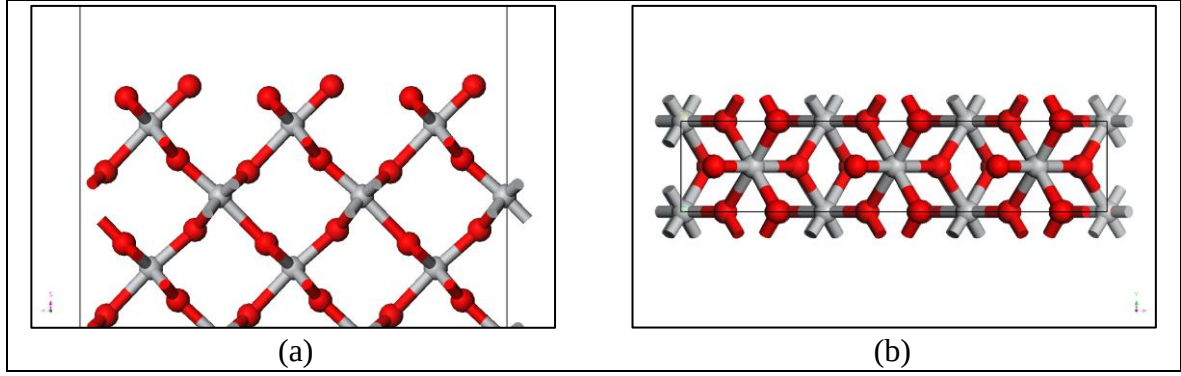


Şekil 4.7. O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x eksen ve (b) z ekseninden görünümü

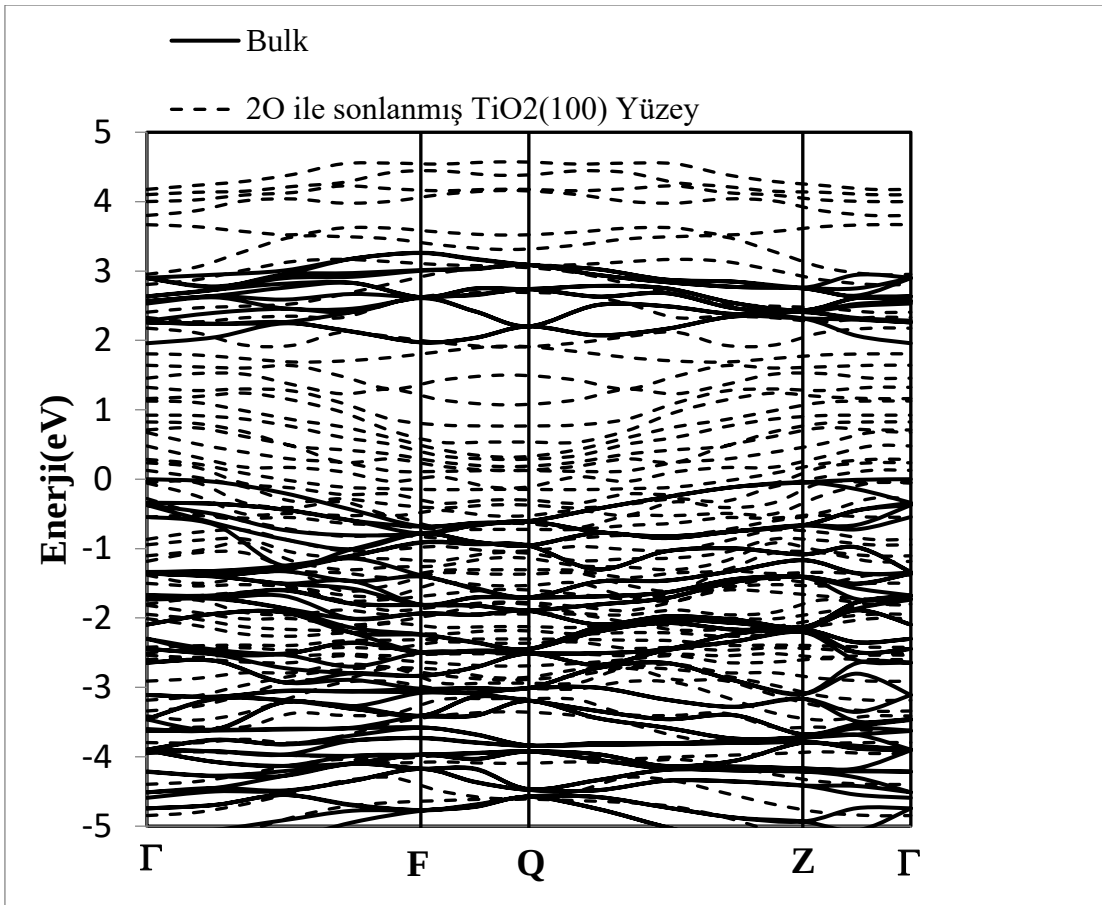


Şekil 4.8. O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

TiO_2 (100) yüzeyin O ile sonlanmış hali için bir başka olasılık, her yüzeydeki her bir Ti atomuna 2O atomunun bağlı olduğu yüzey durumudur. Bu yüzeyin optimize edilmiş hali Şekil 4.9’da verilmiştir. Yüzey geometrisi incelendiğinde bulk pozisyonunda O-Ti-O arasındaki açı 90° iken yüzeyde bu açı değeri artarak 96° olmakta ve köprü pozisyonundaki O atomu için O-Ti bağ uzunluğu bulk pozisyonunda $2,072 \text{ \AA}$ iken $1,85 \text{ \AA}$ değerine düşmektedir. Bu yapıda 1 O 2 Ti atomu arasında köprü pozisyonunda yer alırken diğeri Ti atomunun üst pozisyonunda yer almaktadır. Bu yapının şekil 4.10’da çizilen bant diyagramı incelendiğinde yapının iletken bir davranış sergilediği görülmektedir.



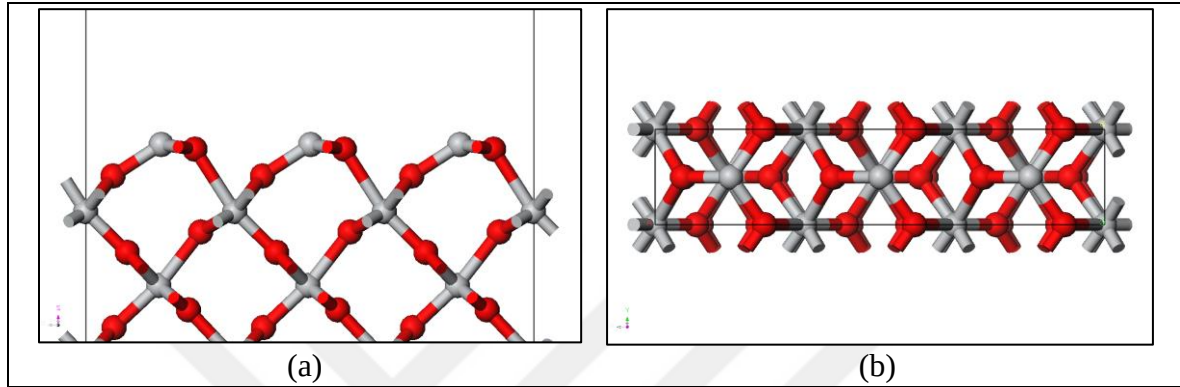
Şekil 4.9. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (b) z eksenlerinden görünümü



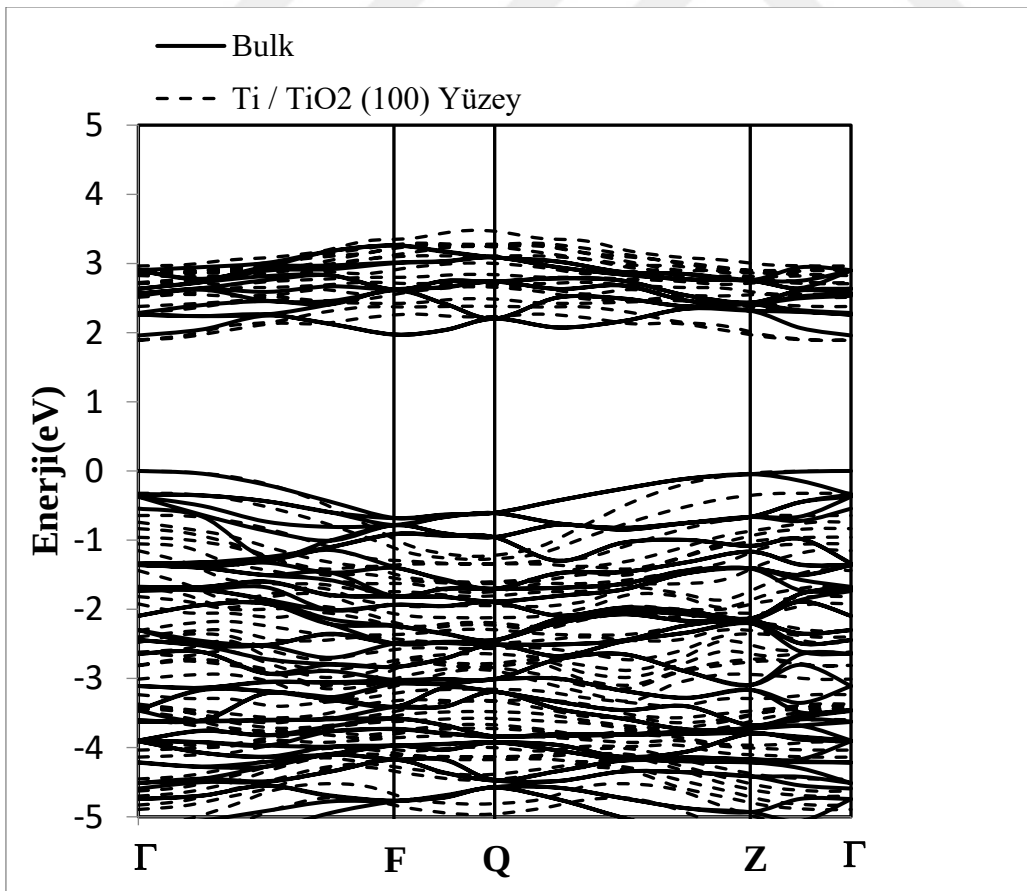
Şekil 4.10. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

TiO_2 (100) yüzey O ile sonlanacağı gibi Ti atomları ile de sonlanması mümkündür. Şekil 4.11 (a, b) de Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin optimizasyonu sonucu elde edilen yüzeyin x eksenini ve z ekseninden görünümünü çizilmiştir. Şekil 4.12’de Ti sonlanmış yüzey için hesaplanan enerji bant diyagramının (3x3x1) süper hücre için elde edilen enerji bant diyagramı ile birlikte çizilmiştir. Enerji bant hesaplamalarından Ti ile sonlanmış yüzey için

yasak enerji aralığının $E_g=1,89$ eV olarak tespit edilmiştir. Hesaplamalar Ti ile sonlanmış yüzey için E_g değerinin O ile sonlanmış yüzeyden büyük bulk'a göre küçük olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, (100) TiO_2 yüzeyinin yasak enerji aralığı değerinin, deneysel ortamda yüzeyin O ve Ti ile sonlanmasının eşit olasılıkta olabileceğini düşündüğümüzde, 1,52 eV ile 1,89 eV arasında bir değere sahip olduğunu söylemek mümkündür.

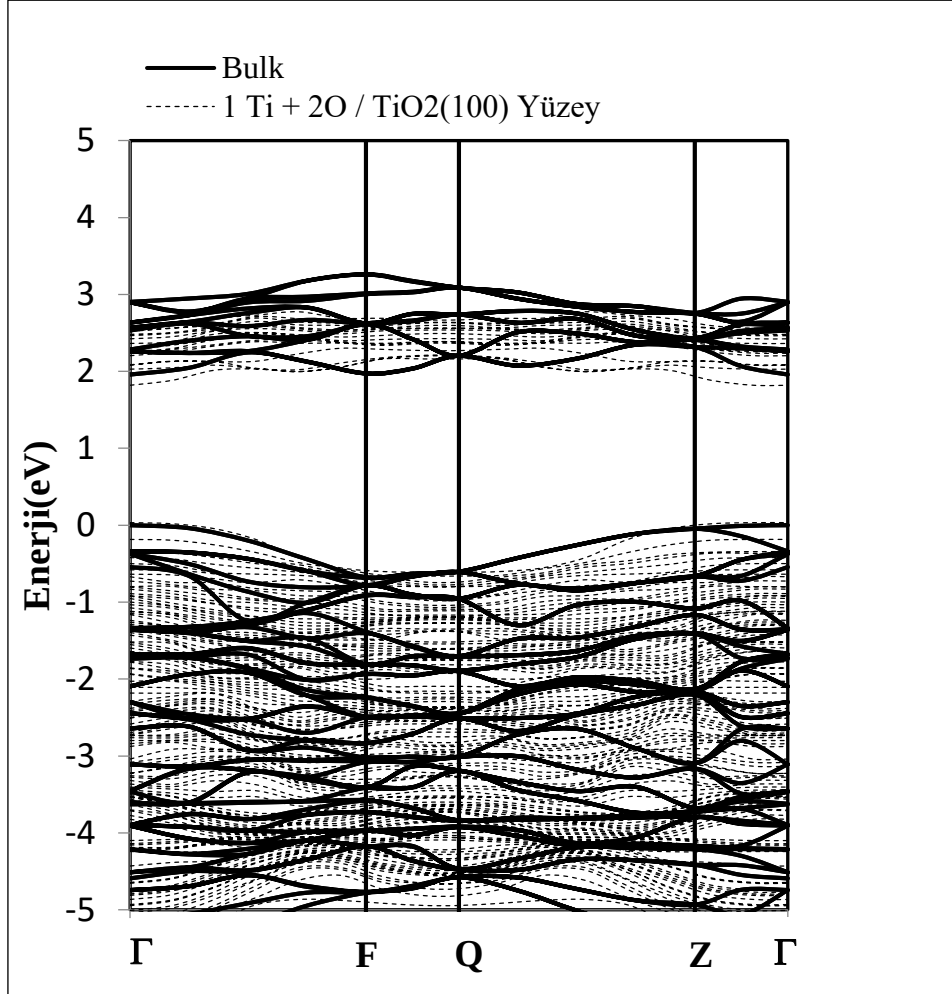


Şekil 4.11. Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (b) z eksenlerinden görünümü



Şekil 4.12. Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

Bu durum (3x1) yüzeyin 1 tanesi Ti ve 2 tanesi O ile sonlanmış (100) TiO₂ yüzeyi için optimizasyon ve enerji bant hesabı yapılarak test edilmiş ve Şekil 4.13'den de görüldüğü gibi karışık yüzey için yasak enerji aralığı değeri $E_g=1,80$ eV olarak elde edilmiştir. Bu değer herhangi bir (100) TiO₂ yüzey için beklenen yasak enerji aralığı değeri ile oldukça uyumludur.

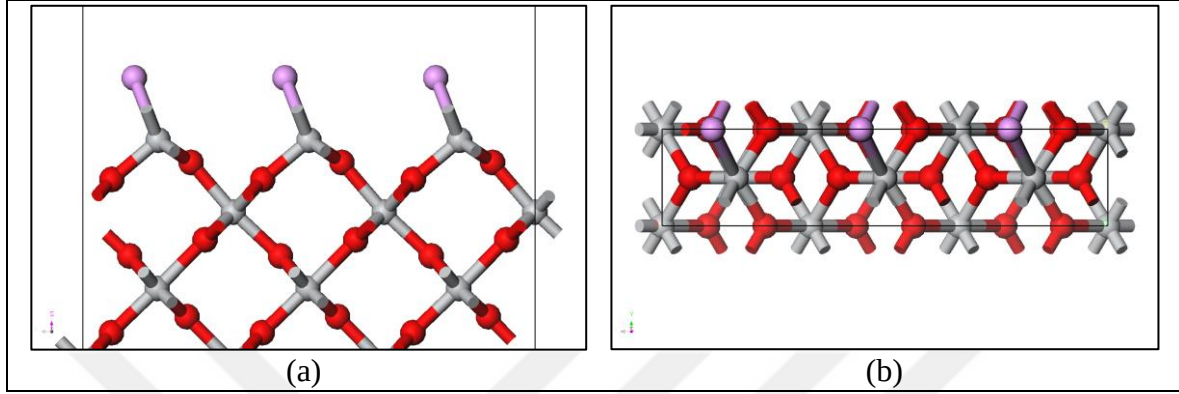


Şekil 4.13. % 33 Ti ile sonlanmış TiO₂ (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

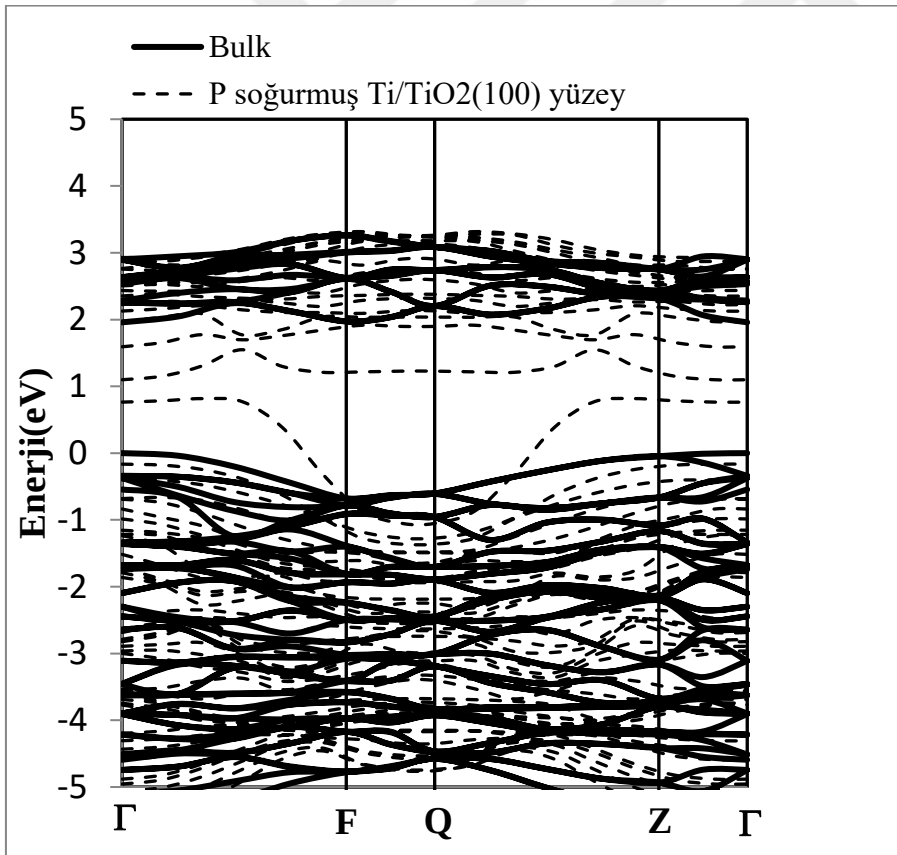
4.3. P ve As bağlanmış rutil-TiO₂ (100) yüzeyinin elektriksel özellikleri

Tezin bu kesiminde, en tehlikeli zehirli gazlardan olan P ve As atomlarının TiO₂ (100) yüzeyine bağlanması incelenmiştir. Bu hesaplamalardaki temel amaç, TiO₂ yüzeye farklı atomların bağlanması sonucu elektriksel özelliklerde oluşan değişimleri tespit etmektir. Bu nedenle, Ti ile sonlanmış (3x1) TiO₂ yüzeyindeki Ti atomlarının her birine 1 tane olmak üzere P ve As atomları bağlanarak elde edilen yüzeyler optimize edildi ve enerji bant

diyagramları çizildi. Şekil 4.14'te P soğurmuş (100) yüzeyin optimizasyonu sonucu elde edilen yüzey yapısı verilmiştir. Optimizasyonlar TiO_2 (100) yüzeyi tarafından soğurulan P atomunun 2Ti atomu arasındaki köprü pozisyonuna yerleştiğini göstermiştir.



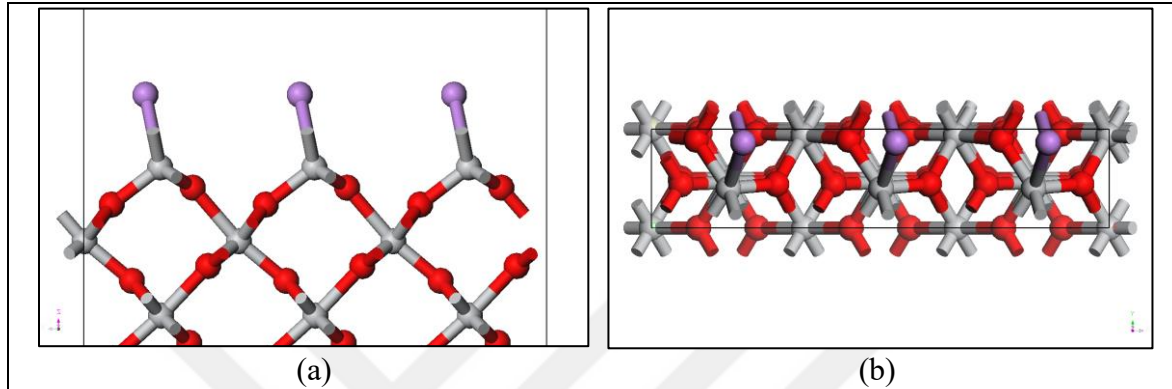
Şekil 4.14. P soğurmuş Ti/ TiO_2 (100) yüzeyin (a) x ve (z) eksenlerinden görünümü



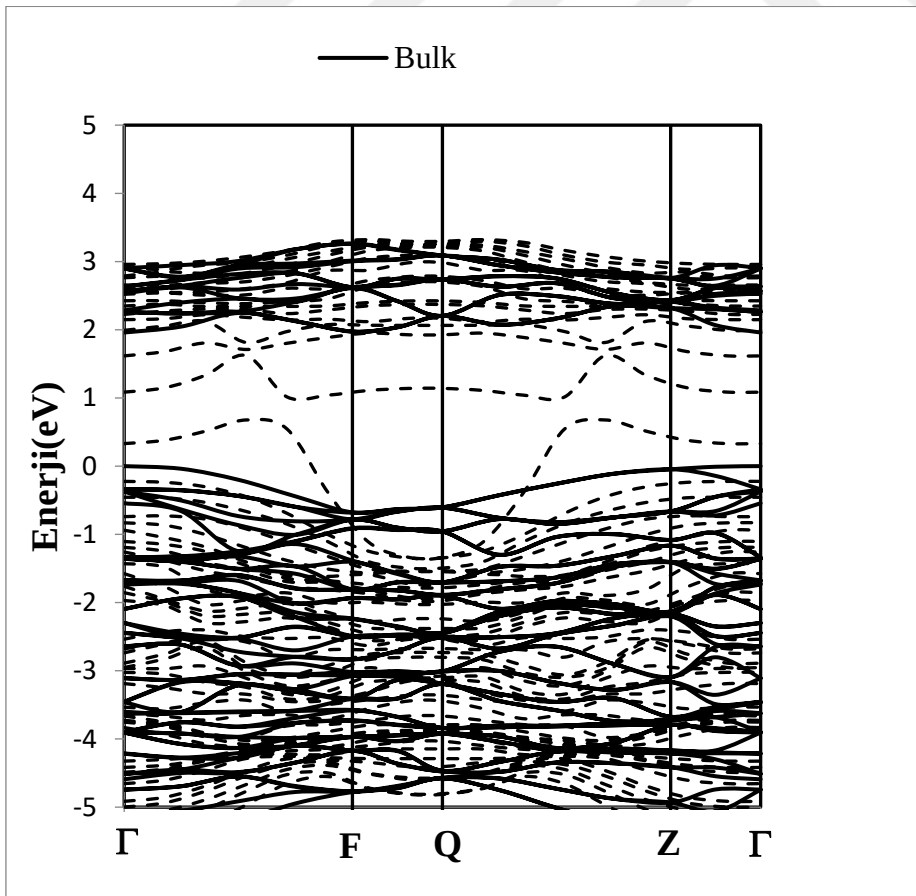
Şekil 4.15. P soğurmuş Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

Şekil 4.15'te %100 P soğurmuş yüzey için enerji bant diyagramı (3x3x1) süper hücrenin bant diyagramı ile üst üste çizilmiştir. Diyagram incelendiğinde yüzeyin P soğurması sonucu

yasak enerji aralığı içerisinde ara enerji durumlarının ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum yüzeyin elektriksel özelliğinin açık bir şekilde değiştiğine işaret etmektedir. Benzer hesaplamalar As içinde yapılmış ve yüzey yapısı Şekil 4.16 ve bant yapısı Şekil 4.17’de verilmiştir. As atomunun yüzeye yerleşim pozisyonu da P atomuna benzer bir şekilde köprü pozisyonudur.



Şekil 4.16. As soğurmuş Ti/TiO₂ (100) yüzeyin (a) x ve (z) eksenlerinden görünümü



Şekil 4.17. As soğurmuş Ti ile sonlanmış TiO₂ (100) yüzeyin enerji-bant diyagramı

Ti sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin As soğurması sonucu P soğurmasına benzer olarak yasak enerji aralığı bölgesinde ara enerji durumlarının oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç açık olarak TiO_2 (100) yüzeyin P ve As gazlarına duyarlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla TiO_2 (100) yüzeyin elektriksel özellikleri P ve As atomları yüzeye bağlandığında değiştiğinden, TiO_2 'nin zehirli gazlar için detektör olarak kullanabileceğini söylemek mümkündür.





5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk ilke (ab-initio) hesaplamaları, yoğunluk fonksiyoneli temel alan CASTEP paket programı kullanılarak yapıldı. Tüm hesaplamalarda, YFT içerisinde iyon-elektron etkileşimleri sözde potansiyel ve değiş tokuş korelasyon fonksiyonu GGA-PW91 ile tanımlandı.

Yaptığımız ön çalışmalar, hesaplamalar için uygun kesilim enerjisinin TiO_2 bulk için 410 eV, k-nokta seti değerinin ($3 \times 3 \times 8$) ve TiO_2 'nin örgü parametrelerinin $a=b=4,64 \text{ \AA}$ ve $c=2,96 \text{ \AA}$ olduğunu göstermektedir. TiO_2 ilkel hücresi ve 1×1 (100) yüzeyi kullanılarak yapılan ön çalışmalar sonucunda ise rahatlatmış yüzey için tabaka sayısı 7 olarak belirlendi. Hesapladığımız bu giriş parametrelerinin sonuçlar üzerinde önemli etkilere neden olduğu gözlemlendi.

O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin yapılanmış geometrisi incelendiğinde bulk pozisyonunda O-Ti-O arasındaki açı $98,5^\circ$ iken yüzeyde bu açı değeri artarak $106,5^\circ$ olduğu ve köprü pozisyonundaki O atomu için O-Ti bağ uzunluğu bulk pozisyonunda $1,953 \text{ \AA}$ iken $1,85 \text{ \AA}$ değerine düştüğü görülmektedir. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin yapılanmış geometrisi incelendiğinde bulk pozisyonunda O-Ti-O arasındaki açı 90° iken yüzeyde bu açı değeri artarak 96° olduğu ve köprü pozisyonundaki O atomu için O-Ti bağ uzunluğu bulk pozisyonunda $2,072 \text{ \AA}$ iken $1,85 \text{ \AA}$ değerine düştüğü görülmektedir.

O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzey için yasak enerji aralığı $E_g=1,52 \text{ eV}$ olarak tespit edildi. Bu durum, E_g değerinin bulk'a göre azalmakla birlikte iyi bir yarıiletken olduğunu göstermektedir. 2O ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzeyin ise iletken bir davranış sergilediği görülmektedir.

Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzey için yasak enerji aralığı $E_g=1,89 \text{ eV}$ olarak tespit edildi. Hesaplamalar Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzey için E_g ($1,89 \text{ eV}$) değerinin O ile sonlanmış ($1,52 \text{ eV}$) yüzeyden büyük bulk'a ($1,957 \text{ eV}$) göre küçük olduğunu göstermektedir.

% 33 Ti ile sonlanmış TiO_2 (100) yüzey için yasak enerji aralığı $E_g=1,80 \text{ eV}$ olarak tespit edildi. Bu değer herhangi bir TiO_2 (100) yüzey için beklenen yasak enerji aralığı değeri ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

Ti ile sonlanmış (3x1) TiO_2 (100) yüzeyi P atomu veya As atomu ile soğrulduğunda ara enerji durumlarının ortaya çıktığı ve 2Ti atomu arasında köprü pozisyonuna yerleştiği görülmektedir. Bu ara enerji durumları TiO_2 (100) yüzeyin P ve As gibi zehirli gazlara duyarlı olduğunu göstermektedir.

Yaptığımız çalışma sonucunda, TiO_2 (100) yüzeyin elektriksel özellikleri P ve As atomları yüzeye bağlandığında değiştiğinden, TiO_2 'nin zehirli gazlar için detektör olarak kullanılabileceğini söylemek mümkündür.



KAYNAKLAR

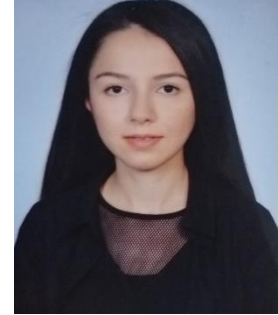
1. Matthews, R.W. (1986). Photocatalytic Oxidation of Chlorobenzene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis*, 97(2), 565-568.
2. Heller, A. (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. *Accounts of Chemical Research*, 28(12), 503-508.
3. Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
4. Born, M. and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
5. Kaya, A. (2007). *Al_xGa_{1-x}N Yarıiletken Alaşımının Enerji-Bant Hesaplamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-23.
6. Kesici, Z. (2010). *GaN Yarıiletkeninde Kusurlar ve Kusurların Etkisi: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) Hesaplamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-18.
7. İnternet: S. Clark, Gradient Corrections, Other Functionals. <http://cmt.dur.ac.uk/>. 2019-08-12 URL: http://cmt.dur.ac.uk/sjc/Castep_Lectures2/lecture13.PDF Accessed: 2019-08-12.
8. Hammer, B., Hansen, L. B. and Nørskov, J. K. (1999). Improved Adsorption Energetics Within Density-functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59.
9. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative Minimization Techniques For Ab Initio Total-energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045.
10. Lautenschlager, E. P. and Monaghan, P. (1993). Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials. *International Dental Journal*, 43(3), 245-253.
11. Uzun, İ. H. ve Bayındır, F. (2010). Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri. *Atatürk Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi*, 2010(3), 213-220.
12. Mert, E. H. (2006). *TiO₂'nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması Askorbik Asit ile Modifiye Edilen TiO₂'nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 6.
13. Diebold, U. (2003). The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229.
14. Ahmad, Dr. A., Awan, G.H., Aziz, S., *Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles*. Pakistan Engineering Congress, Pakistan, 676.

15. Chang, Y. (2004). *Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesis and Some Applications to Water Purification*. Master of Science, University of Calgary, Department of Chemistry, 10-25.
16. Labat, F., Baranek, P. and Adamo, C. (2008). Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: an ab initio investigation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(2), 341-352.
17. Tayran, C. (2009). *Titanya Yüzeyine Karbon Nanotüp Tutunması: Yapısal ve Elektronik Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14.
18. Pascual, J., Camassel, J. and Mathieu, H. (1978). Fine Structure in The Intrinsic Absorption Edge of TiO₂. *Physical Review B*, 18.
19. Wang, H. and Lewis, J. P. (2005). Effects of Dopant States on Photoactivity in Carbon-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(21), L209.
20. Mo, S. D. and Ching, W. Y. (1995). Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Physical Review B*, 51.
21. Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188.
22. Steckel, J. A., Sholl, D. S. (2012). *Density Functional Theory*. (1). Hoboken/New Jersey/ United States of America: John Wiley & Sons, 37-38.
23. Abrahams, S. C. and Bernstein, J. L. (1971). Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure. *The Journal of Chemical Physics*, 55(7), 3206-3211.
24. Lazzeri, M., Vittadini, A. and Selloni, A. (2001). Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Physical Review B*, 63.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÜNAL Özlem
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 05.11.1988, Ankara
 Medeni hali : Bekâr
 e-mail : ozlemunal.ou@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen Bilgisi Öğretmenliği	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	2012
Lise	Selahattin Akbilek Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Işıктаş Kişisel Gelişim Kursu	Müdür Yardımcısı- Fizik Öğretmeni
2018-2019	Işıктаş Kişisel Gelişim Kursu	Müdür Yardımcısı- Fen Bilgisi Öğretmeni
2017-2018	Işıктаş Kişisel Gelişim Kursu	Müdür Yardımcısı- Fizik Öğretmeni
2016-2017	Işıктаş Etüt Eğitim Merkezi	Fen Bilgisi Öğretmeni
2015-2016	Karacan Dershanesi	Fen Bilgisi Öğretmeni
2014-2015	Kültür Dershanesi	Fen Bilgisi Öğretmeni

Yabancı Diller

İngilizce

Yayınlar

1. Kutlu, B., Ünal, Ö. (2017). *Rutile TiO₂ (100) Yüzeyinin Elektronik Özelliklerinin Yüzey Yapılanmalarına Bağlı Değişimi*. 23. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı. Ankara.

Hobiler

Kitap okumak, resim yapmak.





GAZİ GELECEKTİR...