ÖRGÜ SABİTİ UYUŞMAYAN TEK CİNS ATOMLU HETEROYAPILARIN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Sena GÜLER

Danışman: Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ

2010-EDİRNE

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖRGÜ SABİTİ UYUŞMAYAN TEK CİNS ATOMLU HETEROYAPILARIN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

SENA GÜLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 12 / 01 /2010 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

……. ……. …..……..

Doç.Dr. Seyfettin DALGIÇ Doç. Dr. Yasemin B. KURTULUŞ Yrd. Doç. Dr. Gülsen TEZGÖR

Danışman Üye Üye

ÖZET

Bu çalışmada (001) yönünde tekli ve ikişer katmanlı olarak modellenmiş Si/Ge bulk heteroyapının taban durumdaki örgü sabiti, toplam enerjisi ve ortalama efektif potansiyeli yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmiştir. Hesaplamalar, temeli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanan Düzlem Dalga Öz Uyum Alan Programı kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamaların sonucunda Si ve Ge'un efektif potansiyelleri arasında belirgin bir fark olduğu görülmüştür. Bu sonuç Si ve Ge gibi malzemelerin kuantum kuyularının üretilmesinde kullanılmasını sağlar. Bundan dolayı, bu sistem elektronik ve opto-elektronik aletlerin yapımında önemli bir role sahiptir.

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonel Teorisi, Örgü sabiti uyuşmayan yarıiletkenler, Bulk heteroyapılar, Efektif potansiyel.

ABSTRACT

In this study, at the ground state, lattice constant, total energy and average effective potential of Si/Ge bulk heterostructure which are modeled as monolayer and bilayer in the (001) direction have been investigated by using Density Functional Theory. The calculations have been done by using Plane Wave Self Consistent Field Program based on Density Functional Theory. An obvious different between effective potentials of Si and Ge has observed in the result of calculations. It has provided to use in make of quantum wells of materials such as Si and Ge. Therefore, it has an important role in invent of electronic and opto-electronic devices.

Key words: Density Functional Theory, Lattice mismatched semiconductors, Bulk heterostructures, Effective potential.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı hazırlama fırsatı sunan, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca engin bilgilerinden, öneri ve tecrübelerinden faydalandığım, yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen ve her zaman desteğini hissettiğim Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nden sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana her konuda destek olan, çalışmalarımda büyük katkısı bulunan ve her zaman yanımda olan Barış ÖZKAPI'ya sonsuz teşekkür ederim.

T. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Prof. Dr. Hasan AKBAŞ'a ve sayın hocam Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen Harun ÖZKİŞİ'ye teşekkür ederim.

Bölümdeki bilgisayar sistemini kullanabilmem için kurulumu konusundaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Bu çalışmayı destekleyen TÜBAP Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde beni sonuna kadar destekleyen ve her türlü fedakarlığı gösteren AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLERİN VE TABLOLARIN LİSTESİ vi
1. GİRİŞ 1
2. TEORİ 3
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 3
2.1.1. Çok Cisim Problemi ve Born Oppenheimer Yaklaşımı 3
2.1.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı 5
Hartree yaklaşımı 5
Hartree-Fock yaklaşımı 6
2.1.3. Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı 7
Thomas Fermi Teorisi 8
Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 8
Hohenberg Kohn Teoremleri 14
Kohn Sham Denklemi 17
2.1.4. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi 21
Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) 22
Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) 23
2.1.5. Düzlem Dalga Yöntemi 23
2.1.6. Pseudopotansiyel Metot 24
2.2. Heteroyapıların Genel Teorisi 26
2.3. Sayısal Yaklaşım 27
2.3.1. Öz Uyumlu Hesaplamalarda İlk Yaklaşım 27

2.3.2. Süperhücreler ve Makroskobik Averaj Teknikleri 30
2.3.2. Potansiyel Bant Ayarları 32
2.3.3. Bant Kıyıları (Offsetleri) ve Schottky Engelleri 33
2.4. Örgü Sabiti Uyuşmayan Yarıiletken Arayüzeyler 34
2.4.1. İsovalent Arayüzeyler 37
2.4.2. Heterovalent Arayüzeyler 37

3. SONUÇLAR 39
3.1. Silisyum Bulk Yapının Birim Hücre Modellemesi 39
3.1.1. Örgü Sabiti Yakınsaması 41
3.1.2. Ecut Yakınsaması 42
3.1.3. k_{point} Yakınsaması 44
3.2. Germenyum Bulk Yapının Birim Hücre Modellemesi 47
3.2.1. Örgü Sabiti Yakınsaması 48
3.2.2. E_{cut} Yakınsaması 49
3.2.3. k_{point} Yakınsaması 51
3.3. Si/Ge Bulk Heteroyapısı 54
3.3.1. Tek Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapısı 54
Modelleme 54
Örgü Sabiti Yakınsaması 56
z-Yönünde Optimizasyon 56
Arayüzey Potansiyel Eğrileri 58

3.3.2. İkişer Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapısı 59
Modelleme 59
Örgü Sabiti Yakınsaması 61
z-Yönünde Optimizasyon 61
Arayüzey Potansiyel Eğrileri 63
3.4. Sonuç 64

KAYNAKLAR 65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Hohenberg Kohn Teoremlerinin Şematik Gösterimi 14

Şekil 2.2. Kohn-Sham Teoreminin Şematik Gösterimi 17

Şekil 2.3. Çekirdeğin Kor ve Valans Elektronları 24

Şekil 2.4. Pseudopotansiyel ve Pseudo Dalga Fonksiyonunun Şematik Gösterimi 25

Şekil 2.5. Yarıiletken-Yarıiletken ve Yarıiletken-Metal Eklem Bant Yapılarının Şematik Gösterimi 27

Şekil 3.1. Yüzey Merkezli Kübik Yapı 39

Şekil 3.2. Silisyum Bulk Yapı İçin Birim Hücre Modeli 40

Şekil 3.3. 3x3x3 Birim Hücreden Oluşan Silisyum Bulk Yapı 41

Şekil 3.4. Si Bulk Yapı İçin Taban Durumdaki Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 42

Şekil 3.5. Toplam Enerjinin Kesme Enerjisine Göre Değişimi 43

Şekil 3.6. Farklı Kesme Enerji Değerleri İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimleri 44

Şekil 3.7. Toplam Enerjinin k Nokta Sayılarına Göre Değişimi 45

Şekil 3.8. Farklı k Noktaları İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 46

Şekil 3.9. Germanyum Bulk Yapı İçin Birim Hücre Modeli 47

Şekil 3.10. 3x3x3 Birim Hücreden Oluşan Germanyum Bulk Yapı 48

Şekil 3.11. Ge Bulk Yapı İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 49

Şekil 3.12. Toplam Enerjinin Kesme Enerjisine Göre Değişimi 50

Şekil 3.13. Farklı E_{cut} Değerleri İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 51

Şekil 3.14. Toplam Enerjinin k Nokta Sayılarına Göre Değişimi 52

Şekil 3.15. Farklı k Noktaları İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 53

Şekil 3.16. Tek Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapı 54
Şekil 3.17. Tek Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapının Farklı Açı Görüntüleri 55
Şekil 3.18. Çoğaltılmış (3x3x3) Si/Ge Bulk Heteroyapısı 55
Şekil 3.19. Si/Ge Bulk Heteroyapı İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 56
Şekil 3.20. Toplam Enerjinin Konuma Göre Değişimi (z=0.98*a*) 57
Şekil 3.21. Tek Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapı İçin Efektif Potansiyel Eğrileri 58
Şekil 3.22. İkişer katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapı 59
Şekil 3.23. İkişer Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapının Farklı Açı Görüntüleri 60
Şekil 3.24. Çoğaltılmış (3x3x3) Si/Ge Bulk Heteroyapısı 60
Şekil 3.25. İkişer Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapı İçin Toplam Enerjinin Örgü Sabitine Göre Değişimi 61
Şekil 3.26. Toplam Enerjinin Konuma Göre Değişimi 62
Şekil 3.27. İkişer Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapı İçin Efektif Potansiyel Eğrileri 63

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 3.1. Tek Katmanlı Si/Ge için z-Yönünde Optimizasyon Parametreleri 58

Tablo 3.2. İkişer Katmanlı Si/Ge için z-Yönünde Optimizasyon Parametreleri 63

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bir yarıiletken heteroyapı, iki farklı yarıiletken yapının aralarında fiziksel temas olacak şekilde bir araya getirilip birleştirilmesiyle oluşur. Bant tekniği aracılığıyla elektron ve boşlukların hareketini kontrol etmek için bileşimdeki çeşitlilikler kullanılmaktadır. Heteroyapılar genellikle II-VI, III-V ve IV-IV grubu elementlerinden elde edilirler. Burada temel konu, iki farklı yarıiletken malzemenin birleştiği yüzey olan heterojoksiyon bölgesindeki bantların uyumunun bilgisidir. Fakat bu çok iyi çalışılmış heterojoksiyon GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ için bile bunu belirlemenin zorluğu kanıtlanmıştır. Başlangıçta çabalar örgü sabiti hemen hemen aynı uzunlukta olan materyaller üzerinde toplanmış olsa da son uygulamalarda sıkıştırılmış tabakalar veren, sadece örgü sabiti uyuşmayan materyaller tarafından sağlanabilen özellikler gerektirmektedir. Heteroyapıların bu özellikleri; alan etkili transistörler, bipolar transistörler, ışık yayan diyotlar ve lazerler gibi birçok aygıt için kritik öneme sahiptir. III-V materyallerinin sadece birkaçı heteroyapılarda kullanılmasına rağmen genellikle yarıiletkenlik özellikleri için geniş bir çoğunluğu çalışılmıştır. Bu konu üzerine yapılan çalışmalar kuantum kuyuları, kuantum telleri, kuantum noktaları gibi düşük boyutlu yarıiletken sistemlerin geliştirilmesine ve buna bağlı olarak elektronik ve opto-elektronik aygıtların ve lazerlerin üretilmesine olanak sağlamıştır.

Heteroyapıların üretimi, kristal büyütme teknikleri olarak bilinen yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlar "Moleküler Işın Epitaksisi" (MBE), ve "Metalorganik Kimyasal Buhar Depozisyonu" (MOCVD) olarak isimlendirilen yöntemlerdir. Heteroyapılar oluşturulurken özellikle ara yüzeylerin, yani heterojoksiyon bölgesindeki örgü yapısının çok nitelikli olması gerekir. Bir materyalden diğerine geçiş yapılırken ara yüzey bölgesinde atomik yapı bozulmamalıdır. Çünkü bu sistemin hem örgü sabitini, hem

potansiyelini hem de bant yapısını etkilemektedir. Örneğin bir heteroyapı sistemini oluşturan metaryallerin örgü sabitleri arasındaki ilişki bile, sistemin fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Örneğin heteroyapıların arayüzeyleri sistemin elektronik özelliklerini belirleyen önemli bir faktördür. Bazı yarıiletken bulk heteroyapılar üzerine teorik çalışmalar yapan araştırmacılar bu özellikleri ortaya koymaktadır (Peressi M., Binggeli N. and Baldereschi A., 1998). Örneğin Silisyumun ve Germenyumun oda sıcaklığındaki örgü sabitleri % 4'lük bir farkla sırasıyla 0.543 nm ve 0.564 nm'dir. Bu yüzden örgü sabiti uyuşmayan heteroyapılar olarak adlandırılırlar. Bu farkın getirmiş olduğu fiziksel etkiler daha sonraki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır.

Bu tez çalışmasında, Peressi ve arkadaşlarının bant tekniği çalışması baz alınmış, örgü sabitleri uyuşmayan (001) yönünde modellenen Si/Ge yarı iletken bulk heteroyapısının elektronik ve yapısal özellikleri teorik olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, temeli Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi' ne (DFT), düzlem dalgalara ve pseudopotansiyellere dayanan, Espresso Programı'nın temel bileşenlerinden biri olan Düzlem Dalga Öz Uyumlu Alan program seti (Plane-Wave Self Consistent Field (PWSCF) kullanılmıştır. Tezde Bölüm 1' de heteroyapılara kısa bir giriş yapılmış ve genel özellikleri verilmiştir. Bölüm 2' de hesaplamalarda kullanılan Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi ele alınmış ve heteroyapıların genel teorisi ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Bölüm 3' te Si ve Ge için örgü sabiti belirleme hesaplamaları yapılarak bu hesaplamalar için grafikler elde edilmiştir. Ayrıca yine bu bölümde, sırasıyla birer ve ikişer katmanlı Si/Ge yarıiletken bulk heteroyapı modellenmesi, bu yapıların örgü sabitleri ve atomik potansiyelleri hesaplanmıştır.

BÖLÜM 2

TEORİ

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Birçok fizikçi ve kimyacı, çok parçacıklı sistemlerin tanımlanması üzerine çalışmalar yapmaktadır. Bilgisayara dayalı nanobilimde atomların, moleküllerin, katıların ve bunların yapısal, kohesif özellikleri üzerine çalışmalar sürmektedir. Ayrıca birinin diğeri ile nasıl etkileştiğinin açıklanması üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Temel problem, çok parçacıklı sistemlerin yapısını veren toplam enerjiyi hesaplamaktır. Bu tür bir sistemin enerjisi Thomas ve Fermi'nin (Thomas L. H. 1926, Fermi E. 1928) öncülük ettiği çalışmalarına dayanan yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel prensibi, etkileşen çok parçacıklı bir sistemin herhangi bir özelliğini, taban durum yoğunluğu n(r)'nin bir fonksiyoneli olarak inceleyebilmektir.

Çok parçacıklı sistemlerde işlem yapmanın zorluğu tartışılmaz bir gerçektir. N parçacıklı bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü neredeyse imkansızdır. Bu nedenle sistemin dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğu kullanılarak çok büyük sistemlerde bile hesaplama yapmak mümkündür. Bu amaçla ilk adımlar Gombas, Dirac, Slater ve Gaspar tarafından atılmıştır (Gombas P.1949, Dirac P. A. M. 1930, Slater J. C. 1951, Gaspar R. 1954). Daha sonraları Hohenberg-Kohn (Hohenberg P. ve Kohn W., 1964) ve Kohn-Sham (Kohn W. ve Sham L. J.,1965) tarafından sağlam bir temele oturtulmuştur.

DFT, basit yapılı malzemelerin yanı sıra kompleks malzemelere de uygulanabilen başarılı bir teoridir. Malzemelerin elektronik yapı hesaplamalarındaki rolü büyüktür.

2.1.1. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Herhangi bir kristal sistemde bir molekül veya katıdaki elektronlar, davranışlarını tanımlayan Ψ çok cisim dalga fonksiyonlarını içerirler. Böyle sistemleri analitik veya nümerik olarak çözmek oldukça zor, fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamak ise karmaşıktır. Buna kolaylık sağlamak amacıyla sistemin tüm dalga fonksiyonlarını tek bir dalga fonksiyonu altında toplayan Born-Oppenheimer Yaklaşımıyla çözümü basite indirgemek mümkündür.

Elektronlar ve çekirdek tarafından oluşturulan bir sistemin Schrödinger denklemi,

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

formunda verilir. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisi, H ise Hamiltonyen operatörüdür. N parçacıklı bir sistemin Ψ dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \tag{2.2}$$

formunda gösterilmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımına göre sistemin Schrödinger denklemini,

$$H_e\Psi_\mathrm{e} = \mathrm{E_e}\Psi_\mathrm{e} \tag{2.3}$$

formunda düşünmek uygundur. Bunu açıklamak için öncelikle N parçacıklı bir sistemin Hamiltonyeni,

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i}\frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_I}\frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \sum_{I=1}^{N_e}\sum_{j>I}^{N_i}\frac{Z_I Z_j}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_j\right|} \tag{2.4}$$

formunda ifade edilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisi, üçüncü terim elektronlar ve çekirdek arasındaki, dördüncü terim elektronlar arasındaki, beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini gösteren ifadelerdir. Aynı zamanda M kütleyi, Z atom sayısını, $\vec{r}$ ve $\vec{R}$ ise

elektron ve çekirdeğin koordinatlarını ifade etmektedir. Çekirdeğin, elektrondan daha ağır olduğu bilinmektedir. Bu kütle farkından dolayı çekirdek, elektrondan daha yavaş hareket etmektedir (Born M. ve Oppenheimer R., 1927). Bu sistemin Schrödinger Denkleminin çözümüyle belirlenmek istenilen özelliklere ulaşmak mümkündür. Çekirdeği sabit olarak düşünüp, buradan gelen katkıları göz ardı ettiğimizde Hamiltonyen,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \qquad (2.5)$$

şeklini alır. Çözüme ulaşmak büyük ölçüde kolaylaşmasına rağmen yine de zorluk oluşturan durumlar söz konusudur. Burada ikinci terim elektronlar üzerine uygulanan dış potansiyelidir. Çözümü için kullanılan yöntemlerden birincisi Tüm –Elektron Yöntemi, ikincisi ise Pseudopotansiyel yöntemdir. Üçüncü terim, elektron-elektron etkileşme potansiyelidir. Bunun çözümü için kullanılan iki tür yaklaşımdan birincisi; dalga fonksiyonu yaklaşımı adı altında Hartree Yaklaşımı ve Hartree-Fock Yaklaşımı şeklinde iki teori olarak incelenmektedir. İkincisi ise; bu çalışmada kullandığımız yoğunluk fonksiyonu yaklaşımıdır.

2.1.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı

Temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanımına dayanmaktadır. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımları olarak iki başlık altında incelemek mümkündür.

Hartree Yaklaşımı

Sistemin Hamiltonyeni tek parçacıklı hale indirgendiği halde çözümündeki zorluktan kurtulamamıştır. Bunun için Hartree, öz-uyum alan yöntemini öne sürerek çözümde kolaylık sağlamayı amaçlamıştır (Hartree D. R., 1928). Hartree Yaklaşımı'na göre, sistemdeki etkileşen elektronlardan gelen terim çözümü zorlaştırmaktadır. Etkileşen terim $V_{e\text{-}e}$ sıfır alındığında elektronların etkileşimini hesaba katmak için öz uyumlu alan (self-consistent field) ortaya konulmuştur. Buna göre tüm sistemi bir ϕ dış potansiyel etkisinde farzedip seçilen n. elektronun potansiyelini ϕ_n şeklinde diğer

elektronlardan ayırırsak sadece n. elektronun potansiyel enerjisine bağlı koordinatlar elde edilecektir. Artık n. elektronun Hamiltonyeni,

$$H_n = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathrm{n}}^2 + \phi_{\mathrm{n}}(\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{n}}) + \mathrm{V}_{\mathrm{n}}(\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{n}}) \tag{2.6}$$

şeklindedir. Burada ilk terim n. elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim n. elektronun, diğer elektronlar tarafından oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisi ve üçüncü terim n. elektronun tüm iyonlar tarafından oluşturduğu alandaki potansiyel enerjisidir. Böylece çok cisim dalga fonksiyonu elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde, sistemin toplam enerjisi ise elektronların enerjilerinin toplamı,

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_n(\vec{r_i}) \tag{2.7}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\vec{r_i}$ elektronların koordinatlarını belirtmektedir.

Hartree Yöntemi, Pauli İlkesi'ne uymaz. Elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılması, elektronların yerdeğiştirmesi durumu simetriktir. Oysaki Pauli İlkesi'nde tüm kuantum sayıları aynı olan iki elektron, aynı enerji seviyesinde bulunamaz.

Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımına göre elektronlar, diğer elektronlar tarafından oluşturulan alan içerisinde bağımsız olarak hareket etmektedirler. Fakat Coulomb etkileşimi göz önüne alındığında, elektronların hareketlerinin birbirine bağlı olduğu görülmektedir. Ayrıca Pauli İlkesi'ne aykırı olan simetri durumunu da hesaba kattığımızda dalga fonksiyonunun antisimetrik yapıya sahip olması gerektiği göze çarpar.

Bu sorun Hartree-Fock (Fock V., 1930) ve Slater (Slater J. C., 1951) tarafından giderilerek antisimetri özelliğini sağlamış ve dalga fonksiyonu, Slater determinantı,

$$\Psi(\vec{\mathrm{r}}_1, \vec{\mathrm{r}}_2, \vec{\mathrm{r}}_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_1) & \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_2) & \dots & \phi_1(\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{N}}) \\ \phi_2(\vec{\mathrm{r}}_1) & \phi_2(\vec{\mathrm{r}}_2) & \dots & \phi_2(\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{N}}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(\vec{\mathrm{r}}_1) & \phi_N(\vec{\mathrm{r}}_2) & \dots & \phi_N(\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{N}}) \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

formunda temsil edilmiştir. Toplam enerji minimizasyonuna sahip bir deneme dalga fonksiyonu içeren Slater determinantının aynı zamanda tek elektron dalga fonksiyonuyla oluşturduğu denklemin çözümüyle Hartree-Fock eşitliğine ulaşmak mümkündür. Hamiltonyenin beklenen değerinin i. elektronun dalga fonksiyonuna göre minimize edilmesiyle Hartree-Fock eşitliği,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{ex}(\vec{r}_i)\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i^{HF}\Psi_i(\vec{r}) \tag{2.9}$$

formundadır. Bu eşitliğin Hartree yaklaşımından farkı olarak antisimetrik dalga fonksiyonları tarafından oluşan V_{ex} potansiyel terimi, değiş-tokuş potansiyeli olarak bilinmektedir. Hartree-Fock enerjisi, değiş-tokuş enerjisini de içermektedir. Bu durumda Hartree-Fock enerjisi,

$$E^{HF} = E_H + E_{ex} \tag{2.10}$$

şeklinde yazılabilir (Devreese J. T. ve Camp P. V. 1985). Burada E_H Hartree enerjisi, E_{ex} değiş-tokuş enerjisidir. Hartree-Fock yöntemi, elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal ettiğinden dolayı bu yöntemle hesaplanan enerji değeri, taban durum enerjisine göre daha büyük bir değere sahip olmaktadır. Bu durumda $E_{HF} \geq E$ eşitsizliği geçerli olur. Dolayısyla taban durum enerjisi ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi,

$$E_C = E - E^{HF} \tag{2.11}$$

formunda gösterilir (Löwdin P. O., 1959).

2.1.3. Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı

Temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğu kullanımı ile Schrödinger denkleminin çözümü amaçlanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, bu ana düşünce üzerine kurulmuştur.

Thomas-Fermi Teorisi

Bu teori ilk kez 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılmıştır. Temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine, $n(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğu kullanımı esasına dayanmaktadır. Thomas-Fermi modeline göre toplam kinetik enerji,

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} \tag{2.12}$$

şeklinde yazılabilir. Bu enerjiyi de içine alan Thomas-Fermi enerjisi,

$$E^{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})Z}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{2.13}$$

formunu alır. Burada kinetik enerji terimine ek olarak gelen ikinci terim çekirdek-elektron etkileşimesi, üçüncü terim ise Hartree terimidir.

Thomas-Fermi modeli, atomlarda sağladığı başarıların yanı sıra elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal ettiğinden dolayı yetersiz kalmaktadır. Dirac, değiş-tokuş için yerel yaklaşımı formüle etmesine rağmen teori pek çok uygulamada doğru sonuca ulaşamamıştır (Dirac P. A. M., 1930). Bu tip yaklaşımlar madde içindeki elektronların tanımlanmasında başarısız olurlar. Bunun nedeni ise moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel gerçeklerin göz ardı edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, materyallere uygulanan en popüler ve başarılı kuantum mekaniksel yaklaşımlardan biridir. Thomas ve Fermi'nin ortaya attığı teori, Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirilerek maddelerin temel durum özelliklerini belirlemede oldukça kullanılır bir hale gelmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin ana fikri, $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içerisinde etkileşen elektronlar için taban durum elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$'nin $V(\vec{r})$'yi belirleme düşüncesine dayanmaktadır.

$$n(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) \tag{2.14}$$

Böylece dalga fonksiyonu yerine taban durum elektron yük yoğunluğu fonksiyoneli ile tanımlanan ifadeden yola çıkılır.

Fonksiyonel ifadesi, bir fonksiyonu reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağlantılar olarak tanımlanmaktadır. Fonksiyonel, değişkene bağlı bir fonksiyon olarak örneklendiğinde,

f(x): x → y fonksiyon
F[f(x)]: f(x) → y fonksiyonel

formunda gösterilir.

Çok parçacıklı bir sistem için $n(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğu, çok cisim dalga fonksiyonu için tek parçacık elektron yük yoğunluğunun beklenen değerinin hesaplanmasıyla bulunmaktadır. Yoğunluk operatörü,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \qquad (2.15)$$

şeklindedir. Buradan, yoğunluğun beklenen değerini hesaplandığında,

$$n(\vec{r}) = < \Psi|\hat{n}(\vec{r})|\Psi > = \sum_{i=1,N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \, |\Psi(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N$$

$$= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \ldots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \ldots d\vec{r}_N + \ldots$$

$$= N \int |\Psi(\vec{r}, \ldots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N \qquad (2.16)$$

ifadeleri elde edilir. Burada $\vec{r}_i$, elektronların her birine etki eden bir değişkendir. Elektron yük yoğunluğunun normalize edilmiş şeklinin tüm uzay üzerinden integrali alındığında,

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N \qquad (2.17)$$

formuyla elektron sayısına ulaşılır.

DFT'de ki amaç, elektronik sistemin taban durumdaki toplam enerjisini, yoğunluk terimleri cinsinden ifade edip dalga fonksiyonunu yok etmektir. Bundan

dolayı elektronik enerjinin, uygun elektron yoğunluğu ve taban durum enerjisini sağlaması için yoğunluk cinsinden minimize edilmesi gerekmektedir.

Bilindiği gibi Hamiltonyenin çözümüyle belirlemek istediğimiz enerji ifadesine kolayca ulaşılır. Denklem (2.5)'teki Hamiltonyeni kullanarak çekirdek-elektron etkileşmesinin beklenen değeri,

$$< \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n)|\hat{V}_{ne}|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) >$$

$$= -\sum_{i=1}^{Ne}\sum_{I=1}^{Nn}\int \Psi^* (\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)\frac{Z_I}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|}\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.18)$$

şeklinde elde edilen operatör, herhangi bir türev içermemektedir. Bu denklemdeki dalga fonksiyonu ve konjugesi ortak bir norm kare altında toplandığında,

$$< \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n)|\hat{V}_{ne}|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) >$$

$$= -\sum_{i=1}^{Ne}\sum_{I=1}^{Nn}\int \Psi^* (\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)\frac{Z_I}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|}|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.19)$$

formunu alır. Denklem (2.19)'daki toplam, i indisi üzerinden açıldığında,

$$< \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n)\left|\hat{V}_{ne}\right|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) > = -\sum_{I=1}^{N_n}\left[\int \frac{Z_I}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|}|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|}|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \cdots\right] \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.20)'deki toplam terimlerinin her birinin, Coulomb terimlerindeki değişkenler üzerinden ayrı ayrı integrali alındığında,

$$< \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n)\left|\hat{V}_{ne}\right|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) >$$
$$= -\sum_{I=1}^{N_n}\left[\int \frac{Z_I}{|\vec{r}_1-\vec{R}_I|}d\vec{r}_1 \int|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \int \frac{Z_I}{|\vec{r}_2-\vec{R}_I|}d\vec{r}_2 \int|\Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N)|^2 \, d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \cdots\right] \quad (2.21)$$

formu elde edilir. Denklem (2.21)'deki her terimin içerisinde yer alan ikinci integral, $n(\vec{r})$ olarak bilinen yoğunluğu tanımlamaktadır. Buradan elektron-çekirdek etkileşim enerjisini,

$$E_{ne} = < \Psi(\vec{\mathrm{r}}_1, \dots \vec{\mathrm{r}}_\mathrm{n}) \left| \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{ne}} \right| \Psi(\vec{\mathrm{r}}_1, \dots \vec{\mathrm{r}}_\mathrm{n}) >$$

$$= -\frac{1}{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \left[\int \frac{\mathrm{Z_I}}{|\vec{\mathrm{r}}_1 - \vec{\mathrm{R}}_\mathrm{I}|} \mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}}_1) + \int \frac{\mathrm{Z_I}}{|\vec{\mathrm{r}}_2 - \vec{\mathrm{R}}_\mathrm{I}|} \mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}}_2) + \cdots \right] \quad (2.22)$$

yazılabilmesi mümkündür. Bu denklemdeki her terimin yoğunluk üzerinden integrali alındığında, elektron-çekirdek etkileşim enerjisi,

$$E_{ne} = -\sum_{I=1}^{N_n} \int n(\vec{r}) \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{\mathrm{R}}_\mathrm{I}|} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

şeklinde elektron-çekirdek etkileşmesinden elde edilen bir fonksiyonel meydana gelmektedir.

Elektron-elektron terimi için eştürev mümkün olduğu kadar sade değildir. Bunun tek parçacık yoğunluk teriminde yazılamayacağı fakat onun yerine sadece iki parçacık yoğunluk teriminde yazılabileceği kanıtlanabilmektedir. Elektron-elektron enerjisi,

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \mathrm{d}\vec{\mathrm{r}} \mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}' \frac{\mathrm{n}^{(2)}(\vec{\mathrm{r}}, \vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}} - \vec{\mathrm{r}}'|} \quad (2.24)$$

Formunu alır ve burada $\mathrm{n}^{(2)}$,

$$n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int d\vec{\mathrm{r}}_3 \, d\vec{\mathrm{r}}_4 \dots d\vec{\mathrm{r}}_\mathrm{N} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}', \dots \vec{\mathrm{r}}_\mathrm{N})|^2 \quad (2.25)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemi, $\vec{r}$ noktasında bir elektronun, $\vec{r}'$ noktasında ise ikinci bir elektronun var olması olasılığı olarak yorumlamak mümkündür. Denklem (2.24), E_{ne}'ye benzer bir şekilde türetilir. Çok cisim problemlerinin çözümünü epeyce zorlaştıran terim bu terimdir. Eğer bu iki çiftli şartlı olasılık bilinirse o zaman problem tam olarak çözülebilmektedir. Bununla birlikte geliştirmek üzere olunan metot, tek parçacık yoğunluğunun yerine çift parçacık yoğunluğunun koyulmasına izin

vermemektedir. Bu duruma göre bir yaklaşım yapmak gerekmektedir. Eğer iki elektron birbirleriyle hiç etkileşmeseydi o zaman denklem (2.24)'te verilen çift parçacık yoğunluğu sadece tek parçacık yoğunluğunun bir ürünü olurdu. Bu da $n^{(2)}$ terimine ek bir düzeltme getirir. Bu durumda $n^{(2)}$,

$$n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') + \Delta n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') \tag{2.26}$$

formunda olur. Denklem (2.24)'teki elektron-elektron enerjisi,

$$E_{ee} = \frac{1}{2}\iint \mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}' \frac{\mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}})\mathrm{n}(\vec{\mathrm{r}}')}{|\vec{\mathrm{r}}-\vec{\mathrm{r}}'|} + \Delta E_{ee} \tag{2.27}$$

formunu alır. Burada ikinci terimin Denklem (2.26)'dan geldiği görülür.

Kinetik enerji büyük bir problem ortaya çıkarır. Kinetik enerji operatörü bir türev terimi içerdiğinden dolayı dalga fonksiyonları ve konjugesini tek bir norm kare olarak toplamak imkansız olduğu için yoğunluk terimlerinde yazabilecek hiçbir yol yoktur. Bu durumda kinetik enerji,

$$T = -\frac{1}{2}\int dr\Psi^*(\vec{\mathrm{r}}_1, \ldots \vec{\mathrm{r}}_\mathrm{n})\nabla^2\Psi(\vec{\mathrm{r}}_1, \ldots \vec{\mathrm{r}}_\mathrm{n}) \tag{2.28}$$

formundadır. Bu enerjiyi ele almak için yoğunluk fonksiyonel teorisinin varsayımı olan yoğunluk, tek-parçacık orbitallerinin toplanmasıyla norm karelerin toplamı,

$$n(\vec{r}) = \sum_n^{N_e}|\phi_n(\vec{r})|^2 \tag{2.29}$$

formunu alır. Bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Bu denklem yoğunluğa olan eşitliği gösterir. Sistemin kinetik enerjisi de Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir. Bu kinetik enerji, gerçek çok parçacıklı sistemin kinetik enerjisine eşit değildir. Tek parçacıklı kinetik enerjiye ek olarak bir düzeltme terimi,

$$T = -\frac{1}{2}\sum_n^{N_e}\int d\vec{r}\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r}) + \Delta T \tag{2.30}$$

formunda verilir. Sonunda, toplam taban durum enerjisi için tüm değerler yerine konulursa,

$$E = -\frac{1}{2}\sum_n^{N_e} \int d\vec{r}\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r})V_{ne}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \Delta T + \Delta E_{ee} \quad (2.31)$$

şeklini alır.

Kinetik enerji, $n(\vec{r})$'ye göre türevlendirilememektedir fakat eşit olduğu orbitallere göre türevlendirmek mümkündür. Elde edilen enerji ifadesinde karşımıza çıkan ΔE_{ee} ve ΔT terimlerinin önemi büyüktür. Bu terimlerin toplamı değiştokuş-korelasyon enerjisi olarak adlandırılır ve bu enerji,

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.32)$$

formunu alır. Bu terimlerin orijini, etkileşmeyen parçacıkların ve N parçacıklı etkileşen bir sistemin arasındaki farktır. Daha belirgin bir şekilde, değiş-tokuş enerjisi, Hartree terimlerinin ihmal edildiği Pauli itmesidir. Korelasyon enerjisi, elektronlar arasındaki itmedir. Bu duruma uygun olarak geliştirilen birkaç yaklaşım bulunmaktadır. Malzemelerin elektronik yapılarının hesaplanmasında önemli bir yere sahip olan ve Kohn-Sham yaklaşımı olarak adlandırılan bu yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşım (GGA) olmak üzere iki kısımda incelenir. Kullanılan yerel yoğunluk yaklaşımı fonksiyoneli,

$$E_{xc} = \int d\vec{r}n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n) \quad (2.33)$$

şeklinde formalize edilir. Burada $\epsilon_{xc}(n)$, n'nin basit bir fonksiyonudur ve değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir. Belirlenen tüm terimler düzenlendiğinde toplam enerji,

$$E = -\frac{1}{2}\sum_n^{N_e} \int d\vec{r}\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r})d(\vec{r}) + \int n(\vec{r})V_{ne}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int d\vec{r}n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n) \quad (2.34)$$

formunda ifade edilir.

Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964) yaptığı çalışmalarda varyasyonel bir yöntem geliştirerek $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunu değişken fonksiyon olarak belirlemişlerdir. Buradan yola çıkarak temel durumlar için bir $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonelinin varlığına karar vermişlerdir. İşte bu fonksiyonelin tanımlanmasıyla, verilen bir dış potansiyel altında temel durum enerjisini bulmak kolaylaşmaktadır.

Yoğunluk fonksiyoneli, Hohenberg ve Kohn'un teoremlerine dayanmaktadır (Hohenberg P. ve Kohn W., 1964). Zamandan bağımsız bir dış potansiyelin etkisi altında hareket eden ve büyük bir alan içerisinde N elektron tarafından kuşatılmış olan bir sistem içermektedir. İki teoremden oluşan Hohenberg-Kohn Teoremlerinin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \overset{HK}{\Leftarrow} & n_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{r\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{r\}) \end{array}$$

Şekil 2.1 Hohenberg-Kohn Teoremlerinin Şematik Gösterimi

Şekil 2.1'de küçük oklar, $\Psi_0(\{r\})$ taban durumunu ve $n_0(r)$ taban durum yoğunluğunu içeren $\Psi_i(\{r\})$ sisteminin tüm durumlarını belirleyen $V_{ext}(r)$ dış potansiyelinin olduğu Schrödinger denkleminin genel çözümünü ifade etmektedir. HK olarak adlandırılan büyük ok ise çemberi tamamlayan Hohenberg-Kohn teoremini ifade etmektedir.

Teorem 1

Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyeli, taban durum parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ tarafından benzersiz bir şekilde tanımlanmaktadır.

Sonuç 1

Bu yüzden Hamiltonyen tamamıyla belirlendiği için taban ve uyarılmış tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonları belirlenmektedir. Bu nedenle sistemin tüm özellikleri sadece verilen taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ ile tamamıyla belirlenmektedir.

1. Hohenberg-Kohn teoremi, elektron yoğunluğu $n_0(r)$ tarafından belirlenen $V_{ext}(r)$'yi ifade etmektedir. Aynı $n(r)$ yoğunluğunda verilen fakat diğer potansiyelden bir sabit ile farklılaştırılan bir $V'_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinin var olduğu farzedildiğinde, bu durum iki farklı temel durum dalga fonksiyonları $\Psi^{(1)}_{ext}(\vec{r})$ ve $\Psi^{(2)}_{ext}(\vec{r})$'ye karşılık gelen iki farklı dış potansiyel $V^{(1)}_{ext}(\vec{r})$ ve $V^{(2)}_{ext}(\vec{r})$'ye sahip olunduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak temel durum enerjileri $\mathrm{E}^{(1)}$ ve $\mathrm{E}^{(2)}$ ile birlikte $\hat{H}^{(1)}$ ve $\hat{H}^{(2)}$ olmak üzere iki farklı Hamiltonyen meydana gelmektedir. $\mathrm{E}^{(1)}$,

$$\mathrm{E}^{(1)} = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle \tag{2.35}$$

formunda verilir. Burada $\mathrm{E}^{(1)}$,

$$\mathrm{E}^{(1)} = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle < \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle \tag{2.36}$$

olarak bilinmektedir. Varyasyonel ilkeye göre $\hat{H}^{(1)}$ Hamiltonyenine sahip olan $\Psi^{(1)}_{ext}(\vec{r})$ dalga fonksiyonunun enerjisi daha küçük olmaktadır.

Yukarıdaki ifadelerin beklenen değerleri yazıldığında,

$$\left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(2)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle + \int d\vec{r} \left[V^{(1)}_{ext}(\vec{r}) - V^{(2)}_{ext}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}) \tag{2.37}$$

$$\left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(2)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle + \int d\vec{r} \left[V^{(2)}_{ext}(\vec{r}) - V^{(1)}_{ext}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}) \tag{2.38}$$

formu oluşur. Buradan,

$$\mathrm{E}^{(1)} + \mathrm{E}^{(2)} < \mathrm{E}^{(2)} + \mathrm{E}^{(1)} \tag{2.39}$$

olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak Hamiltonyen ve sistemin tüm elektronik özellikleri, dış potansiyeli belirleyen yoğunluk tarafından belirlenmektedir.

Teorem 2

Herhangi bir dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ için geçerli olan $n(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı, enerji için evrensel bir fonksiyonel $E[n]$ tanımlanmaktadır. Herhangi bir özel $V_{ext}(\vec{r})$ için sistemin tam taban durum enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeridir ve fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$, sistemin taban durum parçacık yoğunluğu $n_0(\vec{r})$'dir.

Sonuç 2

Yalnız $E[n]$ fonksiyoneli, tam taban durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir.

2. Hohenberg-Kohn teoreminde dış potansiyel, yoğunluk tarafından belirlendiği için ve değişen potansiyel, taban durum dalga fonksiyonuyla belirlendiği için sistemin kinetik enerjisi gibi tüm değerlerini belirlemek mümkündür. Enerji, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazıldığında,

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} \equiv F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} \qquad (2.40)$$

şeklinde olduğu görülmektedir. Burada E_{II} çekirdekler arası etkileşim enerjisidir. $F[n]$ ise evrensel fonksiyoneldir. Çünkü kinetik ve iç potansiyel enerjilerin işleyişi tüm sistemler için aynıdır.

Taban durumda enerjisi, tek taban durum yoğunluğu $n^{(1)}(\vec{r})$ tarafından tanımlanmaktadır ve

$$E^{(1)} = E\left[n^{(1)}\right] = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle \qquad (2.41)$$

formundadır.

Varyasyonel ilkeye göre daha yüksek bir enerji vermesi açısından farklı bir $n^{(2)}(\vec{r})$ yoğunluğuna ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum,

$$E^{(1)} = E\left[n^{(1)}\right] = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle < \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle = E^{(2)} \qquad (2.42)$$

şeklinde ifade edilir.

$n(\vec{r})$'nin bir fonksiyoneli olarak yazılan sistemin toplam enerjisi $n(\vec{r})$'ye göre minimize edildiğinde taban durumun toplam enerjisi bulunmaktadır. Enerjinin minimize edilmesiyle oluşturulan doğru yoğunluk, taban durum yoğunluğudur.

Kohn-Sham Denklemi

Kohn-Sham yaklaşımı, çok parçacıklı, etkileşen zor bir sistemin yerine, Hamiltonyenleri uyuşan ve kolayca çözülebilen yardımcı bir sistemin koyulmasıdır (Kohn W. ve Sham L. J., 1965). Kohn ve Sham, etkileşen orijinal sistemin taban durum yoğunluğunu, seçilmiş olan etkileşmeyen sisteminki ile eşit olduğunu varsaymışlardır. Bu durum, etkileşmeyen sistem için yoğunluğun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok parçacık terimleri ile tam olarak çözülebilen bağımsız parçacık denklemlerine yol açmaktadır. Bu denklemler çözülerek orijinal etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu ve enerjisini belirlemek mümkündür. Kohn-Sham yaklaşımı, iki varsayım üzerinde durmaktadır.

1. Tam taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen parçacıklar içeren yardımcı bir sistemin taban durum yoğunluğu tarafından temsil edilmektedir.
2. Yardımcı Hamiltonyen, genel kinetik enerji operatörüne ve r noktasında elektron üzerine etkiyen etkin bir yerel potansiyel $V_{eff}(\vec{r})$'ye sahip olacak şekilde seçilmektedir.

$$
\begin{array}{ccccccc}
V_{ext}(r) & \overset{HK}{\Longleftarrow} & n_0(r) & \overset{KS}{\Leftrightarrow} & n_0(r) & \overset{HK_0}{\Longrightarrow} & V_{KS}(r) \\
\Psi_i(\{r\}) & \Rightarrow & \Psi_i(\{r\}) & & \Psi_{i=1\ldots N_e}(r) & \Leftarrow & \Psi_i(r)
\end{array}
$$

Şekil 2.2. Kohn-Sham teoreminin şematik gösterimi

Şekil 2.2'de HK_0 notasyonu Hohenberg-Kohn teoreminin etkileşmeyen probleme uygulanmış halini göstermektedir. KS olarak adlandırılan ok, çok parçacık ve bağımsız parçacık sistemleri arasındaki bağlantıyı göstermektedir. Bundan dolayı prensipte, bağımsız-parçacık Kohn-Sham probleminin çözümü tam olarak çok parçacık sisteminin tüm özelliklerini belirlemektedir.

Hesaplamalar, yardımcı sistem üzerinden gerçekleştirildiğinden dolayı, yardımcı Hamiltonyen ile tanımlanan bağımsız parçacıklar üzerinden Hamiltonyen,

$$\widehat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \tag{2.43}$$

formundadır.

Taban durum enerjisini oluşturan orbitalleri sağlamak amacıyla Hohenberg-Kohn teoremlerinden yararlanılarak toplam enerji, orbitallere göre minimize edilmektedir. Bu sırada ortanormalizasyon şartı,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.44}$$

sağlanarak, fonksiyonal türevler için zincir kuralı uygulandığında,

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})}\right]\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.45}$$

formu oluşur. Burada T_S, orbitallerin bir fonksiyoneli olarak açıklanabilmektedir. Diğer terimler, yoğunluğun fonksiyoneli olarak ifade edilmektedir. Yardımcı sistemin yoğunluğu, her bir orbitalin karelarinin toplamı olarak,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.46}$$

şeklindedir. Bağımsız parçacık kinetik enerjisi,

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_i \int \phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r})d\vec{r} \tag{2.47}$$

şeklinde verilir. $n(\vec{r})$ ve T_S ifadelerinin denklem (2.45)'e uygun olacak şekilde türevleri alındığında,

$$\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \phi(\vec{r}) \quad , \quad \frac{\delta T_S}{\delta \phi^*(\vec{r})} = -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) \tag{2.48}$$

formları elde edilirler. Sırasıyla dış enerji, Hartree enerjisi ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{ext} = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.49}$$

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r})} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \tag{2.50}$$

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \tag{2.51}$$

$$\frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r})} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) \tag{2.52}$$

$$E_{xc} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \tag{2.53}$$

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi^*(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.54}$$

formlarını alırlar.

Bu ifadeler denklem (2.45)'te yerlerine yazılırsa,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_H} + \underbrace{\varepsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{xc}} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.55}$$

ifadesi elde edilir. Burada yoğunluğa, dolaylı olarak da orbitallere bağlı olan V_{ext} , V_H ve V_{xc} terimlerinin toplamı etkin potansiyel V_{eff} olarak tanımlanmaktadır. Bu durumda,

$$\left[\hat{T} + V_{eff}\right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.56}$$

denklemi elde edilir. Burada ε_i, özdeğerlerdir. Denklem (2.55) düzenlenirse,

$$\widehat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.57)$$

formu Kohn-Sham denklemleri olarak tanımlanır. Bu denklemler, yoğunluk fonksiyonel teorisinin en önemli eşitliklerinden biridir. Fiziksel olarak ise, etkileşen elektronlarının hareketinin bağımsız parçacıkların bir sistemi olarak işleyebileceğini açıklamaktadır. Eğer elektronlar ortak bir etkin potansiyel V_{eff} de hareket ediyorsa, bu denklemlerin kendi içinde tutarlı olması gereken potansiyel ile çözümü sağlanarak taban durum yoğunluğu ve enerjisinin hesaplanması mümkündür. Şekil 2.2'de gösterilen yöntem kullanılarak enerji seviyelerindeki $|E_{N+1} - E_N| \leq$ eşik değeri oluştuğu durumda döngü sonlandırılarak işlem tamamlanmaktadır. Bu çözümler sırasında temel açılım,

$$\phi_i(\vec{r}) \cong \sum_{n=1}^{N_b} c_{in}\chi_n(\vec{r}) \quad (2.58)$$

ifadesi denklem (2.56) verilen Kohn-Sham eşitliğinde yerine koyulduğunda,

$$\widehat{H}_{KS}|\phi_i >= \varepsilon_i|\phi_i > \quad (2.59)$$

formu oluşmaktadır. Buradan,

$$\widehat{H}_{KS}\sum_n c_{in}|\chi_n > = \varepsilon_i|\chi_n > \quad (2.60)$$

İfadesinin sol tarafı $< \chi_m|$ ile çarpıldığında

$$\sum_n c_{in}\langle\chi_m|\widehat{H}_{KS}|\chi_n\rangle = \varepsilon_i\sum_n c_{in}\langle\chi_m|\chi_n\rangle \quad (2.61)$$

şeklini alır.

$\langle\chi_m|\chi_n\rangle = \delta_{mn}$ ortanormalizasyon şartı sağlanarak,

$$\sum_n H_{KS,mn}c_{in} = \varepsilon_i c_m \quad (2.62)$$

formunu alarak,

$$\bar{H}_{KS}\bar{C}_i = \varepsilon_i \bar{C}_i \tag{2.63}$$

denklemi oluşturur. Burada C_i, her bir Kohn-Sham orbitali için temel açılım katsayılarıdır. Elde edilen denklem (2.62), Kohn-Sham denklemlerinin matris gösterimi olarak ifade edilmiş şekli olup gerçek uzay çözümü, özdeğer eşitlikleri içinde yer almaktadır.

2.1.4. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlanmaktadır. Bu enerji,

$$E_{xc}[n] \cong \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) \tag{2.64}$$

formunda gösterilir. Burada $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$; yoğunluk $n(\vec{r})$'ye bağlı olan, $\vec{r}$ noktasında elektron başına düşen enerjidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,

$$V_{xc}(\vec{r}) \cong \varepsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.65}$$

Şeklinde E_{xc}'nin fonksiyonel türevi ile ifade edilir. Bu denklemde birinci terim, denklem (2.64) ile verilen form olarak tanımlanır. İkinci terim ise, değiş-tokuş korelasyon yoğunluğuna göre değişimden kaynaklanan bir ifadedir. Bir yalıtkan içerisinde, bu türev, n'nin bir fonksiyonu gibi kesikli olarak değişen durumların olduğu bir bant aralığında kesiklidir. Bu, bir kristal içindeki tüm elektronlar için olan Kohn-Sham potansiyelinin tek bir elektron eklendiğinde az bir miktar değişmesi sayesinde olan bir türev kesikliliğine sahip olmaktadır (Perdew J. P. ve Levy M. 1983, Sham L. J. ve Schlüter M., 1983). Böylece kesin Kohn-Sham teorisinde, en yüksek dolu ve en düşük dolu olmayan özdeğerler arasındaki fark gerçek bant aralığına eşit olmamalıdır. Benzer olarak bir molekülün durumlarının tam enerjileri içinde, başka bir molekülün uzakta olması nedeniyle kayma olabilmektedir (Almbladh C. ve Von Barth U., 1985).

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$, Kohn-Sham yaklaşımında önemli bir yere sahiptir. Sistemin taban durum özellikleri, taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edilmesine rağmen, sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisi

tam olarak bilinmemektedir. Kohn-Sham denkleminden görüldüğü gibi, bağımsız-parçacık kinetik enerji ve uzun-sıralı Hartree terimleri ayrılarak, kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{xc}[n]$, yoğunluğun yerel veya hemen hemen yerel bir fonksiyoneline yaklaştırılabilir. $E_{xc}[n]$, oldukça karmaşık olmasına rağmen, basit yaklaşımlar ile ifade edilir. $E_{xc}[n]$'yi ifade etmek için kullanılan iki yaklaşımdan birincisi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), ikincisi ise Geneleştirilmiş Gradient Yaklaşımı (GGA)'dır (Hohenberg and Kohn 1964, Kohn and Sham 1965).

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Pek çok uygulamada, yaklaşımlardan en önemlisinin yerel yoğunluk yaklaşımı olduğu görülür. Yerel yoğunluk yaklaşımında $E_{xc}[n]$, $n(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin bileşenleri iki kısımda incelendiğinde, homojen elektron gazının birim hacimdeki değiş-tokuş enerjisi tam olarak bilindiği için $E_x[n]$ enerjisini tanımlamak oldukça basittir (Dreizler R. M. ve Gross E. K. U. 1990, Parr R. G. ve Yang W. 1989). Homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisi,

$$\varepsilon_x^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \tag{2.66}$$

formunda tanımlanır. Burada $-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ sabiti yerel değiş-tokuştur. Bu değiş-tokuş kısmı Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir.

Etkileşen bir homojen elektron sisteminin korelasyon enerjisinin belirlenmesi tam olarak bilinmediğinden dolayı korelasyon enerjisi $E_c[n]$ için durum daha karmaşıktır. Korelasyon kısmında, elektron gazı için Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamaları olarak bilinen çalışmalar Ceperly ve Alder tarafından başarılı bir şekilde verilmiştir (Ceperley D. M. ve Alder B. J., 1980). $E_{xc}[n]$ için LDA formalizmi,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r}\, n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \tag{2.67}$$

şeklinde verilir. Burada $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$,

$$\varepsilon_{xc}^{hom}\big(n(\vec{r})\big) = \varepsilon_x^{hom}\big(n(\vec{r})\big) + \varepsilon_c^{hom}\big(n(\vec{r})\big) \tag{2.68}$$

şeklindedir.

Son yıllarda LDA, katı hal fiziğinde, toplam enerji ve bant yapısı hesaplamalarında uygulanmaktadır. Homojen sistemlerde çok iyi çalışmaktadır. Temel durum özelliklerini açıklama konusunda yüksek başarı göstermektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada kullanılan en basit ve en popüler metottur.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı, yoğunluk gradyentinin büyüklüğünün ($|\nabla^2|$) fonksiyoneli kullanılarak oluşturulan bir yaklaşım olarak bilinir. Bu yaklaşımda, homojen olmayan elektron gazı göz önüne alınarak hesaplanma yapılır. Buna bağlı olarak $n(\vec{r})$ durum yoğunluğu her yerde aynı değildir. Farklı yük yoğunluğu için değiş-tokuş korelasyon enerjisi, kesin sonuca göre farklılık gösterilir. Bu farklılığı ortadan kaldırmak amacıyla yük yoğunluğunun gradyenti kullanılmaktadır. $E_{xc}[n]$ için GGA formalizmi,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n, |\nabla^2|)$$

$$\equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla^2|) \quad (2.69)$$

formunda verilir. Burada F_{xc} boyutsuz ve $\varepsilon_x^{hom}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir.

GGA yaklaşımı ile atomların bağlanma enerjilerini, toplam enerjilerini, denge uzaklıklarını, zayıf bağlı moleküllerin titreşim frekanslarını belirlemek mümkündür. Ayrıca çoğu sonlu sistem için iyi sonuç verdiği bilinmektedir.

2.1.5. Düzlem Dalga Yöntemi

Periyodik katıların hesabında düzlem dalgalar kullanılmaktadır. Periyodik bir katının elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

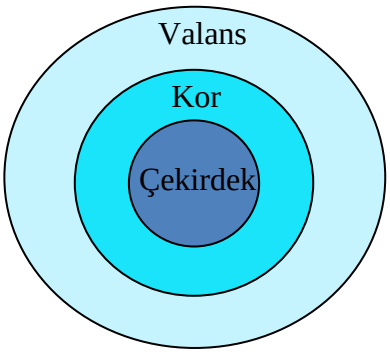
$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.70)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\vec{G}$, ters örgü vektörüdür. Bloch teoremi, her bir $\vec{k}$ noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının ayrık bir düzlem dalga baz seti tarafından açılabileceğini ifade eder. Hesaplamaların doğruluğu, kinetik enerjiye olan katkının maksimumu şeklinde tanımlanan E_{cut} kesme enerjisi ile yapılır. Sonsuz sayıda $\vec{G}$ ters örgü vektörünün varlığından dolayı bu vektörleri belirli bir değerde kesmek gerekir. Bu değer, kinetik enerjinin maksimum değeri ile sınırlandırılarak, $\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut}$ şartını sağlar. Böylece düzlem dalga baz seti, belirlenen kesme enerjisinden daha az kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgaları içerir.

2.1.6. Pseudopotansiyel Metot

Elektronik dalga fonksiyonlarının düzlem dalgalar kullanılarak açılması, sıkı bir şekilde bağlanmış olan kor orbitallerinin açılması ve kor bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının salınımlarını takip etmesi açısından fazla sayıda düzlem dalga baz setine ihtiyaç duyar. Bu durum bilgisayar hesaplamalarında çok zaman alacağından dolayı pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanımı ile elektronik dalga fonksiyonlarının açılması mümkündür (Philips, 1958; Cohen ve Heine, 1970; Yin ve Cohen, 1982).

Bir atom üç parçaya ayrılarak incelenmek istendiğinde; çekirdek, kor elektronları ve valans elektronları olacak şekilde kısımlara ayrıldığı görülür.

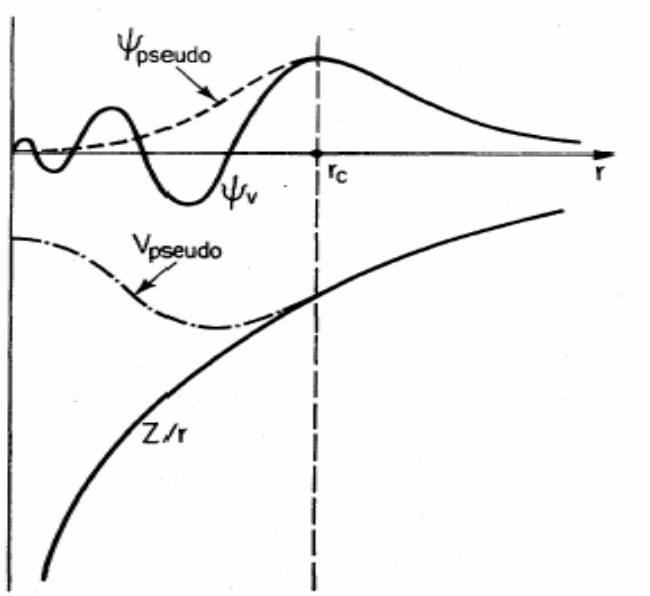


Şekil 2.3. Çekirdeğin kor ve valans elektronları

Çekirdeğin içteki yörüngelerine yerleşen orbitaller, kor elektronları olarak bilinen çekirdek elektronlarıdır ve orbitalleri doldurmuş olarak çekirdek etrafına yerleşmiş durumdadırlar. Valans elektronları ise son yörüngede bulunan orbitallere

yerleşmiş olan değerlik elektrolarıdır. Kor elektronları hareketsiz kabul edildiğinden dolayı, pseudopotansiyel yaklaşım, kor elektronlarını yok sayıp valans elektronları ile ilgilenmektedir. Burada, elektron sayısının azlığından dolayı daha az sayıda düzlem dalga ile hesaplama yapılması sağlanmaktadır.

Valans elektronlarının dalga fonksiyonları, kor elektronlarının dalga fonksiyonlarına karşı ortagonaldirler. Valans dalga fonksiyonları, ortagonalliği devam ettirmek için hızlı titreşirler. Bunun nedeni, Şekil 2.4'ten de görüldüğü gibi $r < r_c$ olan bölgede kor ve valans elektronları arasındaki etkileşme potansiyelinin çok büyük olmasıdır.



Şekil 2.4. Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonun şematik gösterimi

Burada r_c, kor yarıçapıdır. Düz çizgiler tüm elektronların, kesikli çizgiler pseudoelektron potansiyellerini temsil etmektedir. İfade etmek istenilen dalga fonksiyonu fazla sayıda baz fonksiyonu gerektirmektedir. Bu sebeple, Coulomb potansiyeli yerine pseudopotansiyel, hızlı titreşimler yapan valans elektronları dalga fonksiyonu yerine pseudo dalga fonksiyonu uygulanmaktadır. Böylece her iki potansiyel ve her iki dalga fonksiyonu aynı davranışa sahip olmaktadır.

Pseudopotansiyel seçilirken pseudo dalga fonksiyonları için saçılma özellikleri, faz kaymaları, valans dalga fonksiyonları için iyon ve kor elektronlarının saçılma özellikleri ile aynı olmalıdır. Kor bölgesinin dışında özdeş iki potansiyele karşılık

saçılma özellikleri de benzerlik göstermesine rağmen, kor bölgesi için iyon ve kor elektronları tarafından oluşturulan faz kayması, iyon ve valans elektronlarının oluşturduğu faz kaymasından daha büyüktür. Bu durum, açısal momentum bileşeni için farklılık göstermektedir. Bu sebeple, pseudopotansiyel tarafından oluşturulan saçılma açısal momentuma bağımlıdır. Pseudopotansiyel genel olarak,

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm > V_l < lm| \tag{2.71}$$

formunda verilmektedir. Burada $|lm >$ küresel harmonikler, V_l, l açısal momentum için pseudopotansiyeldir. Bu operatör, elektronik dalga fonksiyonu üzerine etki ederek, dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayırıp her birini uygun pseudopotansiyel V_l ile çarpmaktadır.

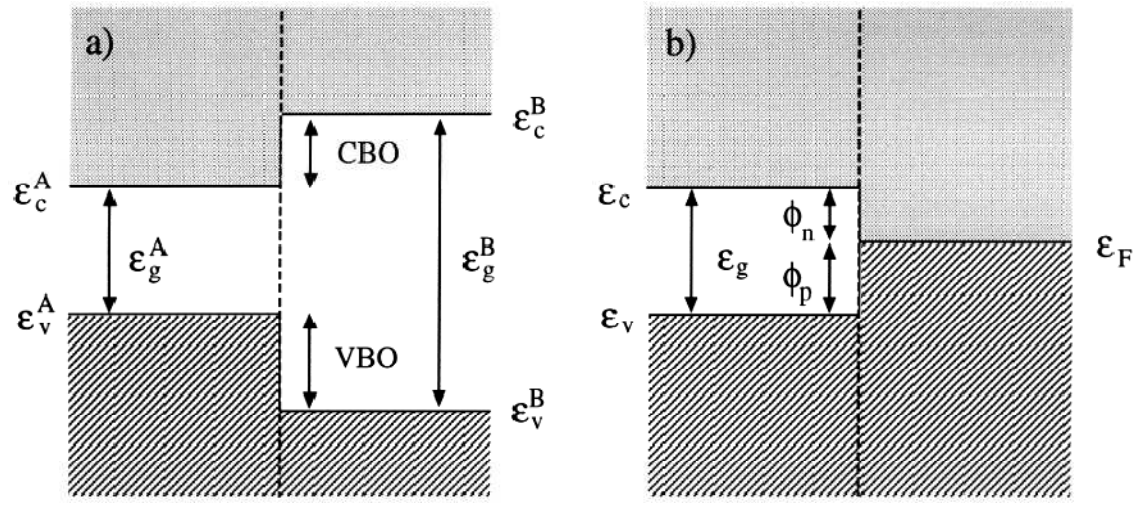
Pseudopotansiyel, açısal momentumdan bağımsız olduğunda diğer bir deyişle dalga fonksiyonunun tüm açısal momentum bileşenleri için aynı pseudopotansiyel kullanılırsa, bu, yerel pseudopotansiyel olarak adlandırılmaktadır. Kor bölgesinin dışında gerçek yük yoğunluğunu üreten pseudo potansiyeller norm koruyucu pseudopotansiyel olarak bilinmektedir. Kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunluklarının doğru yük yoğunluğu ile aynı olması norm korunumu şeklinde ifade edilmektedir. Daha sonra pseudodalga fonksiyonunun norm korunumu ortadan kaldırılarak, r_c içerisinde yumuşak bir hale getirilip, ultrasoft pseudopotansiyeller olarak adlandırılmışlardır.

2.2. Heteroyapıların Genel Teorisi

Heteroyapılar, iki farklı yarıiletken maddenin kendilerine özgü elektriksel ve elektro-optiksel karakteristikleri olan eklem bölgesinde temas etmesiyle oluşan yapılardır. Bir hetero-eklem, iki farklı yarıiletkenden oluşan bir kristaldeki arayüzeydir. İki yarıiletken arasındaki en önemli farklılıklar genel olarak enerji aralıkları ve kırılma indisleridir. Yarıiletken heteroyapılarda, kırılma indislerindeki farklılıklar optiksel dalga kılavuzu tarafından kullanılabilirken, enerji aralıklarındaki farklılıklar eklenen elektronların ve boşlukların uzaysal bağımlılığına izin vermektedir.

Yarıiletken-yarıiletken ve metal-yarıiletken arayüzeyleri elektronik ve opto-elektronik aygıtlarda büyük öneme sahiptir. Hetero-eklem mekanizmaların geçiş özellikleri arayüzeylerdeki bant profilleri tarafından kontrol edilmektedir. Daha belirgin

olarak açıklandığında bu durumun önemi, yarıiletken hetero-eklem durumunda valans ve iletim bant kıyıları (VBO ve CBO) olarak adlandırılan, materyaller arasındaki bant aralığı farkı ile metal-yarıiletken birleşimi durumunda p ve n tipi Schotky bariyerlerini (ϕ_p ve ϕ_n) gösteren valans ve iletim kesiklikleridir. Yarıiletken-yarıiletken ve yarıiletken-metal eklem bant yapılarının şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Yarıiletken-yarıiletken ve yarıiletken-metal eklem bant yapılarının şematik gösterimi

Bu şekilde büyüme yönü boyunca konumun bir fonksiyonu olarak (a) yarıiletken-yarıiletken, (b) yarıiletken-metal eklem bant yapılarıdır.

Bant kesikliliğinin, eklem bölgesinin bileşenlerinin bulk özellikleri tarafından temel olarak belirlenip belirlenemeyeceği veya bazı arayüzey-spesifik olayların önemli bir durumda etkili olup olmayacağı literatürde büyük ölçüde tartışma yaratan durumdur.

2.3. Sayısal Yaklaşım

2.3.1. Öz Uyumlu Hesaplamalarda İlk Yaklaşım

Günümüzde, ab initio hesaplarını kullanarak çok elektronlu sistemlerin enerjilerini ve elektronik yapılarını hesaplamak mümkündür. Yani deneysel olarak henüz ulaşılmamış niceliklerin doğru tahminleri için deneyle mantıklı bir karşılaştırmasını yapabilmek adına herhangi bir deneysel parametre kullanılmaksızın

oluşturulan sistem için kuantum mekanik eşitlikleri çözülerek üzerinde çalışma yapılabilmektedir. Var olan ab initio şemaları arasında yoğunluk fonksiyonel teorisi için (Hohenberg P. ve Kohn W., 1964, Kohn W. ve Sham L. J., 1965) yerel yoğunluk yaklaşımı, kompleks kristalimsi sistemlerin (Lundqvist S. ve March N. H., 1983, Cohen M .L., 1985) elektronik taban durum özelliklerinde kabul edilebilir bir sayısal değerde güvenilir sonuçlara ulaşmayı sağlamaktadır. DFT içinde, etkileşen elektronların çok cisim problemi öz uyumlu bir şekilde çözülebilen tek parçacıklı Schrödinger denklemlerinin (Kohn W. ve Sham L. J., 1965) bir sistemi haline getirilir. Elektron-elektron etkileşimleri yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olan bir değiş-tokuş korelasyon terimi, Hartree potansiyeline tamamıyla eklenerek elde edilir. LDA'da bu fonksiyonel (Kohn W. ve Sham L. J., 1965), doğru bir şekilde hesaplanmış yerel yük yoğunluğunun bir fonksiyonu haline getirilir ve parametreleştirilmiş bir form (Ceperley D. M. ve Alder B. J. 1980, Perdew J. ve Zunger A., 1981) kullanılarak ara değeri hesaplanır.

Arayüzey çalışmaları, metallerle ve yarıiletkenlerle ilgilenen LDA-SCF yapısı içinde etkili bir yöntem olan pseudopotansiyel metoduna dayanmaktadır. Pseudopotansiyel yaklaşımında, kimyasal bağların oluşumunda ve doğrudan fiziksel özellikleri belirlemede sorumlu olan sadece valans elektronları açıkça işleme tabi tutulmaktadır. Tüm elektron tekniğiyle izole edilmiş atom için LDA-SCF hesaplamalarından elde edilen pseudopotansiyel, valans elektronik durumlarda (Pickett W. E., 1989) kor elektronlarının ve atom çekirdeğinin etkilerini tanımlar. Periyodik katılar için düzlem dalga baz setleri, genellikle tek parçacıklı elektronik orbitalleri genişletmekte kullanılır. Belli bir kinetik enerjinin kesimine kadar olan düzlem dalgalar, hacim hesaplamalarının doğruluğunu belirleyen bileşenlerden birisi olan basis setlerde yer alır.

Düzlem dalga baz setlerinin seçimi, makroskopik gerilimler (Nielsen O. H. ve Martin R. M. 1983, Nielsen O. H. ve Martin R. M., 1985) ve atomlardaki kuvvet gibi sistemin toplam enerjisinin basit bir değerlendirmesini yapar ve uygun bir karşılıklı uzay formülasyonunu sağlar. Bu nicelikler daha sonra bir bulk kristalinin yapısal parametrelerinin dengesini belirlemeyi veya kompleks bir süper örgüde arayüzey geometrilerini optimize etmeyi sağlayan atomik yapıyı gevşetmede kullanılabilir. Yük yoğunluğu gibi nicelikleri belirtmek için gerekli olan Brillouin bölgesi (BZ) üzerinden alınan integraller, özel k noktalarının (Baldereschi A. 1973, Chadi D. J. ve Cohen M. L.

1973, Monkhorst H. J. ve Pack J. P. 1976, Froyen S. 1989) bir seti üzerine farklı toplam tarafından oluşturulur. Bazı k noktaları setleri, hesaplamaların doğruluğunu belirleyen ayrıca bir bileşen olan BZ yoğunluğunu çevreleyen benzer örgünün temsilcileridir. Metalik sistemler için çizelgeyi genişleten bir elektronik seviye, genellikle k-noktası (Fu C. L. ve Ho K. M., 1983) örneği ile ilgili konverjansı geliştirmek için kullanılır.

Bulk bant yapılarını değerlendirmek için kullanılan tek parçacıklı özdeğerler, LDA-SCF hesaplarından elde edilirler ve arayüzey bant ayarları (line ups) quasi-parçacık enerjileri olmadığından dolayı genelde daha büyük olan çok cisim etkileri için düzeltilmelidirler. Bu düzeltmeler normal olarak yarıiletkenlerdeki iletim bantlarında valans bantlarından daha az önemli olduğu için (genellikle valans bant kıyısı için 0.3 eV'tan daha az ve iletim bant kıyısı için 1 eV derecesine sahiptir) (Hybertsen M.S. ve Louie S. G. 1986, Hybertsen M. S. ve Louie S. G. 1987, Zhu X. ve Louie S. G. 1991) valans kısmı için bant hizalamalarını hesaplamak uygundur (VBO ve ϕ_p). Bu çok parçacıklı düzeltmeler, kristallerin bulk bant yapılarını etkilemekte ve yarıiletken hetero-eklemlerde VBO için dengeleme eğiliminde bulunmaktadır. Dahası, bu düzeltmeler yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olan arayüzey boyunca potansiyel bant ayarlamasını (line up) etkilemediği için bir DFT-LDA yaklaşımında tam olarak hesaplanabilir. Oryantasyon, kimyasal birleşim ve tutarsızlık gibi arayüzey özelliklerinde bant hizalanışının bağımlılıkları üzerinde etkileri yoktur.

Eğer alaşımın atomik boyutundaki yapısıyla ilgilenilmezse, yapısal olmayan basit teoriler uygulanabilir. Çoğunlukla kullanılan yaklaşım bir A_xB_{1-x} alaşımı olan (veya pseudo ikilisi $A_xB_{1-x}C$ alaşımı) gerçek kristal yaklaşım (VCA), AB örgüsünde tek tip atomlar kullanılarak modellenmiştir. Gerçek atomun atomik pseudopotansiyelleri doğru A ve B atomlarının ortalama ağırlığıdır.

Bu VCA yaklaşımı, açıkça, sadece mikroskobik skalada değil (bağ uzunluğu gevşemeleri ihmal edildiği için) ayrıca makroskobik skalada da gerçek alaşımlardaki yapısal gevşeme varlığını yeniden üretemez. Örneğin VCA'nın genellikle Vegard'ın yasasından (bileşenlerin örgü parametreleri arasında doğrusal aradeğer hesabı) (Peressi M. ve Baroni S., 1994) pozitif sapmalar veren alaşımların ortalama denge örgüsü tahmin edilenin üzerinde bulunmuştur. Alaşımların yapısal özelliklerini tanımlamada VCA'nın limitleri, anizotrop makroskobik basıncı yükselten iç gevşemeleri olan süperörgüler ve düzenlenmiş alaşımlar durumunda daha da önemlidir. Yine de, VCA, valans elektronları gerçek atomlardan ayrı ayrı ortaya çıkan potansiyellerin bir

ortalaması olan bir potansiyel denemesi ve oldukça bölgesizleşmiş olduğu için alaşımların elektronik özelliklerini tanımlamada oldukça mantıklıdır. Bu, özellikle pseudo-ikili alaşımlar için ($Ga_{1-x}Al_xAs$ ve $Ga_{1-x}In_xAs$ gibi) doğrudur. Alaşımın gerçek morfolojisini ve arayüzeyleri hakkındaki direk ve doğru bilgiyle birlikte bu değerlendirmeler, birçok açıdan varolan bağlamdaki VCA gibi basit bir yapısı olmayan teorinin kullanımını doğrular.

2.3.2. Süperhücreler ve Makroskopik Averaj Teknikleri

Arayüzeyler, problemin uygun bir karşılıklı uzay formülasyonuna yön veren, diğer bakımdan geçiş simetrilerinin kaybından dolayı mümkün olmayan, periyodik olarak tekrarlanan süperhücreler kullanılarak çalışılabilir. Süperhücreler aslında, izole edilmiş arayüzeylerden daha çok süperörgüleri tanımlamak için daha uygundur. Ancak şu ana kadar bant yapısı hizalamalarıyla ilgilenildiği için deneyler, küçük bir bölgede sınırlandırılan nötr bir arayüzeyin varlığından dolayı olan ilgili etkileri göstermektedir ve yük yoğunluğunun bulk özellikleri, arayüzeyden uzak birkaç atomik birim içinde tamamen yeniden elde edilebilir. Bu, arayüzeyle ilgili özelliklerin, atomların (her maddenin birkaç atomik düzlemi) mümkün olan küçük sayıda süperhücreleri kullanılarak çalışılabildiğini ifade eder. Genel olarak süperhücreler, dengesiz yüklerden dolayı elektrik alandan kaçınmak için schotkymetri ve geometri bakımından eşdeğer olan iki arayüzey içerir. Eğer bitişik arayüzeyler birbirini etkilemeyecek şekilde yeterince ayrılırsa izole edilmiş arayüzey konfigürasyonu iyi bir şekilde temsil edilir.

Geometri, arayüzeye (x,y düzlemi) paralel düzlemlerde periyodik olduğu için ilk belirgin basitleştirme yalnızca z koordinatının bir fonksiyonu olarak düzlemsel ortalamaları göz önüne aldığı için,

$$\bar{f}(z) = \frac{1}{S}\int_s f(x,y,z)dxdy \qquad (2.72)$$

şeklindedir. Üç boyutlu elektronik yük yoğunluğundan, tek boyutlu yük yoğunluğu n(z)'yi ve elektrostatik potansiyel V(z)'yi elde ederiz. Arayüzey boyunca düzenli bir şekilde yerleşen iki bulk maddesindeki periyodik fonksiyonlar çok benzer de olsa iki farklılık içermektedir. Örgü sabiti uyuşan bir sistemlerde n(z) ve V(z) periyodu, arayüzeyin her iki tarafında da aynıdır ve $a_0/2$'ye eşittir. Burada a_0, bulk örgü parametresidir. Arayüzey etkisi, bu periyodik fonksiyonlar arasındaki farkla ilgilidir.

Böyle bir fark makroskobik averaj tekniği kullanılarak (Baroni S., Resta R., Baldereschi A. ve Peressi M. 1989, Baldereschi A., Baroni S. ve Resta R. 1988) bulk benzeri osilasyonlardan kurtularak genişletilebilir. Makroskobik averaj, klasik elektromagnetizmada temel kavramdır (Jackson J. D., 1975). Herhangi bir mikroskobik nicelikten biri için makroskobik averaj,

$$f^{(makro)}(r) = \int w\,(r - r')f^{(mikro)}(r')dr' \tag{2.73}$$

olarak tanımlanır. Burada w(r), geometriye ve karakteristik uzunluk ölçüsü sorununa dayanan, uygun bir şekilde seçilen filtreleme fonksiyonudur. Uygulama, burada madde-bağımsız niceliğinin bulunduğu örgü sabiti uyuşan iki aynı yapılı madde arasındaki arayüzeyler için basittir. Düzlemsel averajda doğrudan aktif olan filtreleme fonksiyonu basit bir şekilde seçilebilir.

$$w(z) = \frac{1}{a}\Theta\left(\frac{a}{2} - |z|\right) \tag{2.74}$$

Burada Θ, tek boyutlu adım fonksiyonudur. $\bar{\bar{f}}(z)$,

$$\bar{\bar{f}}(z) = \frac{1}{a}\int_{\boldsymbol{z-a/2}}^{\boldsymbol{z+a/2}} \bar{f}(z')dz' \tag{2.75}$$

formunda ifade edilir. Makroskobik olarak ortalanmış olan nicelikler arayüzeyin her iki tarafında da hiçbir mikroskobik osilasyon sergilemez ve iki bulk içinde sabit makroskobik limiti kapsar. Diğer taraftan, makroskobik değerden sapmalar arayüzey bölgesini belirtir ve keyfi ‘ideal’ referans konfigürasyonları ile ilgili olmaksızın ‘arayüzey dipolü’nü tanımlamaya izin verir.

Makroskobik averaj tekniği, örgü sabiti uyuşmayan, hatta yapısal farklılıklardan dolayı farklı periyodiklikteki iki farklı A ve B maddeleri arasındaki bir arayüzeye de uygulanabilir. Her iki maddenin bulk bölgelerindeki makroskobik özelliklerini yeniden sağlamak amacıyla her madde için uygun olan, sırasıyla w_A ve w_B fonksiyonunu kullanarak ikili filtrelemeye sahip olunur. Bu double filtreleme, tek filtreleme fonksiyonunun terimlerinde yeniden biçimlendirilebilir ve

$$w(r) = \int w_A(r - r')w_B(r')dr' \tag{2.76}$$

formunda ifade edilir. Burada açıkça var olan yerdeğiştirilebilirliktir. Eğer w_A ve w_B mümkün olduğu kadar yerelleşmiş olsa bile double filtreleme, tek filtrelemeyle ilgili çözümleri gerektir ve özel durum w_A=w_B için w'nin kullanımı, w_A'nın kullanımına eşdeğer değildir. Filtreleme fonksiyonlarının farklı seçimleri farklı ayrıntılarla bir profil oluşturur fakat ilişkili bilgiler içeren fiziği aynıdır.

2.3.3. Potansiyel Bant Ayarları (Line Ups)

Coulomb etkileşiminin uzun-menzilli karakteri genelde düzensiz olarak tanımlanan (Baroni S., Resta R., Baldereschi A. ve Peressi M. 1989, Kleinman L. 1981) sonsuz bir sistemin ortalama elektrostatik potansiyelini <V> oluşturur. Sonuç olarak, iki yarı-sonsuz katı arasındaki arayüzey boyunca potansiyel bant ayarlaması, temelde arayüzeyin ayrıntılı yapısına dayanan farktan daha çok bulk nicelikleri arasındaki farktan dolayı basit bir şekilde hesaplanamaz. Bu, arayüzeylerdeki bant hizalaması problemini zorlaştırır ve temelde uygun elektrostatik potansiyel ve arayüzey yük dağılımının tam olarak hesaplanması için gereklidir. İki bulk bölgesindeki elektrostatik potansiyelin makroskobik averajları arasındaki fark kesinlikle elektrostatik potansiyel ayarlaması ΔV'dir. Poisson denkleminde meydana gelen uzamsal farklılaşmayla makroskobik ortalama değişmektedir ve potansiyel bant ayarlaması bu yüzden tam olarak yük profilinin dipol momentiyle ilgilidir.

$$\Delta V = 4\pi e^2 \int z\bar{\rho}(z)dz \tag{2.77}$$

Burada ρ bulk-benzeri bölgelerde ortalama sıfır olan toplam yük yoğunluğudur (iyonik artı elektronik). Denklem (2.77), herhangi bir yüzey yada arayüzey için dipol arayüzeyin konseptini kesin bir yolla tanımlamaya çalışır.

Formal olarak, sonlu bir sistemdeki ortalama potansiyel, yük dağılımının uzun-dalgaboyu limitiyle ilgilidir.

$$\langle V \rangle = \lim_{q\to 0} \tilde{V}(q) = \lim_{q\to 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} \tag{2.78}$$

buradaki ρ yük yoğunluğu olan sistemler yerelleşmiş atomik-benzeri dağılımlara ayrıştırılabilirler.

$$\rho(r) = \sum_R \rho_{loc}(r - R) \qquad (2.79)$$

Burada, dipol olmayan veya quadrapolü (yani $\rho_{loc}(q) \cong \alpha q^2 + Q(q^3)$) taşıyan örgü alanlarında bulunan R'deki ρ_{loc} yük dağılımları nötrdür. Denklem (2.79)'da limit oluşur ve ortalama potansiyel ayrıca sonsuz kristalde iyi tanımlanan katsayıdır. Bu, nötr ρ_{loc} engelleri yapısının dikliğinden oluşan katılar için ne yarı-sonsuz bir örneğin yüzeyi boyunca düşüş gösteren bir potansiyel ne de bir arayüzeydeki bant ayarlamasının yüzey veya arayüzey yapılarının (yönelim ve tutarsızlık olarak adlandırılır) ayrıntılarına dayandığı anlamına gelmektedir. Böyle sistemler için potansiyel ayarlaması denklem (2.79)'dan hesaplanan iki sonsuz katının ortalama potansiyelleri arasındaki farktır ve bulk özellikleri tarafından kontrol edilen bant ayarları karakteristikleri olan $\Delta V(A/C) = \Delta V(A/B) + \Delta V(B/C)$ geçişlilik ilişkisini doğrulamaktadır.

2.3.4. Bant Kıyıları (Offset) ve Schottky Engelleri

Teorik bakış açısından bant offsetleri (Schottky engelleri) uygun bir şekilde iki katkıya ayrılmaktadır: $VBO = \Delta E_v + \Delta V$ ($\phi_p = \Delta E_v + \Delta V$). Tek parçacık özdeğerleri, uygun bulk kristalindeki ortalama elektrostatik potansiyele bağlı olarak ölçüldüğünde, bant yapı terimi ΔE_v (ΔE_p), iki madde (bir metal-yarıiletken birleşimi için yarıiletkenin valans bant kıyısı ve metalin Fermi seviyeleri arasında) ile ilgili valans bant kenarı arasındaki farktır. Bant yapısı terimi ayrı ayrı bulkların karakteristikleridir. Bu terim, her kristal için standart bulk bant yapısı hesaplamalarından elde edilebilir ve geçişlilik tanımlamasıyla gösterilebilir. Bu, temelde arayüzeyin yapısal ve kimyasal detaylarına dayanan elektrostatik potansiyel bant ayarlaması ΔV için bir durum değildir. Yukarıdaki tanıma göre, quasiparçacık spektrumundaki (Hybertsen M. S. ve Louie S. G. 1986, Hybertsen M. S. ve Louie S. G. 1987, Zhu X. ve Louie S. G. 1991) çok cisim etkileri gibi mikroskobik kuantum etkileri tamamıyla bant yapı terimi ΔE_v (ΔE_p) içine koyulmaktadır.

Potansiyel bant aralığında ve bant teriminde VBO (ϕ_p)'nun dağılımının tek olmadığı vurgulanmaktadır. ΔV, elektronik ve iyonik yük dağılımlarından elde edilen

uzun-menzilli elektrostatik potansiyelin bant ayarlamasını içermelidir. Potansiyelin kısa-menzilli yerel bileşenleri ile ilgili tüm nicelikler (değiş-tokuş korelasyon, bir iyonik noktasal yük potansiyeli ve pseudopotansiyelin yerel kısmı arasındaki fark) bulk nicelikleridir ve iki terimden birinde isteğe bağlı olarak bulunabilir.

2.4. Örgü Sabiti Uyuşmayan (Strained) Yarıiletken Arayüzeyler

Bir yada iki yarıiletkende gerilimin tetiklemesi, kuantum-kuyu yapılarında bant süreksizlikleri tekniği için oldukça fazla kullanılan bir metottur. Örgü sabiti uyuşan hetero-eklemlerin durumuyla karşılaştırıldığında, örgü sabiti uyuşmayan sistemlerde daha az teorik çalışma yapılmaktadır.

Örgü sabiti uyuşmayan hetero-eklemlerde iki maddenin gerilim (stress) durumu, yapı üzerindeki (deformasyon potansiyeli) (Van de Walle C. G. 1989, de Walle C. G. ve Martin R. M. 1989, Resta R., Colombo L. ve Baroni S. 1990) bant kıyısı enerjilerinin farklı bağımlılıkları aracılığıyla VBO'yu etkileyen altmadde bileşenlerini (dolayısıyla düzlem örgü parametrelerinde) değiştirerek çeşitlendirilebilir. Pseudomorfolojik olarak, burada dikkate alınan kübik bir altmadde ve üst tabaka arasında örgü sabiti uyuşmayan, büyüyen süperörgülerin, temelde üst tabakanın elastik özelliklerine dayanan bir $a_\perp$ örgü sabitine denk büyüyen yön boyunca uygun bir gerilim tarafından uyumlandırılmasıdır. Deneysel bir bakış açısından, pseudomorfik üst tabakanın kalınlığı, uygun olmayan kaymalardan kaçınmak için yeteri kadar küçük olmak zorundadır.

Elastikliğin makroskobik teorisi, yapının belirlenmesi için ilk fikri vermektedir. Burada sadece (001) büyüme yönü,

$$a_\parallel^{epi} = a_\parallel^{subs} \equiv a^{subs}$$

$$a_\perp^{epi} = a^{epi}\left[1 - 2\left(\frac{c_{12}}{c_{11}}\right)^{epi} \epsilon_\parallel^{epi}\right]$$

$$\epsilon_\parallel^{epi} = \frac{a_\parallel^{epi}}{a^{epi}-1} \qquad \epsilon_\perp^{epi} = \frac{a_\perp^{epi}}{a^{epi}-1} \tag{2.80}$$

olarak verilmektedir. Burada ε strain tensörü, $c_{i,j}$ bulk üst tabakasının elastik sabitleridir. Kübik alt madde sub olarak, gerilimli üst tabaka ise epi olarak adlandırılmıştır. Daha genel olarak heterojo-eklemi meydana getiren her iki maddede oluşan gerilim olasılığının heteroyapının pseudomorfik büyümesini yöneten substratın bir ara örgü parametresine sahip olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Bağıl etkiler ihmal edilerek, gerilimsiz bir bulk yarıiletkendeki Γ noktasında valans bandının en üstü üç katlı dejeneredir. Tek eksenli (001) olarak yöneltilmiş gerilim, kristal simetrisini T_d'den, D_{2d}'ye düşürür, böylece tekli ve ikili valans bant kıyılarına ayrılır. Bir gerilme (basınçlı) durumunda tekli, çiftlinin altındadır. Spin dejenerasyonu hesabı ele alınarak, gerilimin bulunmadığı altı durum içeren valans bant kıyısı dallanışı bir dörtlü (quardruplet) ve bir ikili içinde olacak şekilde bant yeniden yapılandırılıp, spin-yörünge etkileşimi olarak bölünmektedir. Merkez bölgesinden uzağa hareket eden dörtlü, ağır-boşluk (hh) ve hafif boşluk (lh) olarak ikililerin bir çiftine bölünmektedir. Üstteki dejenerasyon, Γ' de hh ve lh seviyelerine bölünen bir (001) tek eksenli gerilim tarafından daha fazla düşürülür. Bölünme durumları, relativistik olmayan LDA-SCF hesaplarının sonuçları için spin-orbital etkileri eklenerek deneylerin sonucu olarak bulunmaktadır. Bunların durumları valans-bant kıyısının ağırlıklı ortalaması E_v^{ave}'ye göre,

$$E_v^{hh} = E_v^{ave} + \frac{1}{3}\Delta_0 - \frac{1}{2}\delta E_{001}$$

$$E_v^{lh,so} = E_v^{ave} - \frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{4}\delta E_{001}$$

$$\pm\frac{1}{2}\left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2\right]^{1/2} \qquad (2.81)$$

şeklindedir. Burada + (-) işaret lh'yi göstermektedir. Δ_0 spin-yörünge terimi, δE_{001}, spin-yörünge etkileşimsiz valans-bant dallanma hesabının iki en yüksek durumu arasındaki toplam bölünmenin $\frac{2}{3}$ 'üne eşit olan mutlak değerdir; işareti bir uzama için negatif, aksi durumda pozitiftir. Bu, tek eksenli basınç, hh bandı üzerine lh bandını değiştiriyorken, gerilim, lh bandı üzerine hh bandını değiştirtiğini belirtmektedir.

Referans elektrostatik potansiyeline göre hesaplanmış ortalama E_v^{ave}, bağıl bir hacim değişimi ΔΩ/ Ω'ya uygun olan gerilimin bileşeninden dolayı olan değişimine bağlıdır.

$$E_v^{ave} = E_v^0 + D_v^{(bs)} \frac{\Delta\Omega}{\Omega} \tag{2.82}$$

burada $D_v^{(bs)}$, mutlak deformasyon potansiyelindeki (Nicolini R., Vanzetti L., Mula G., Bratina G., Sorba L., Franciosi A., Peressi M., Baroni S., Resta R. ve Baldereschi A. 1994, Van de Walle C. G. 1989, de Walle C. G. ve Martin R. M. 1989) 'bant yapısı' terimidir (Resta R., Colombo L. ve Baroni S. 1990) ve E_v^0, kübik gerilimsiz maddenin dejenere valans bant kıyısıdır. E_v^{ave} de, gerilimli madde gibi aynı hacimli, yani etkin bir kübik örgü sabiti $\tilde{a} = \left(a_{\parallel}^2 a_{\perp}\right)^{1/3}$ ile (Colombo L., Resta R. ve Baroni S., 1991) bir kübik konfigürasyonda maddenin valans durumunun en üstü üçkatlı-dejenere olarak hesaplanabilir. $D_v^{(bs)}$, temelde tek eksenli gerilim ve polar olmayan örgüler için bulk özelliklerinin terimlerinde iyi tanımlanmış olan mutlak deformasyon potansiyeli değildir (Resta R., Colombo L. ve Baroni S. 1990).

Gerilimli VBO, potansiyel bant ayarlaması ΔV'nin varyasyonunu da içermektedir ve toplam mutlak deformasyon potansiyeli ile ilgilidir. $a_A \leq a_{\parallel} \leq a_B$ aralığında altmadde örgü parametresi $a_{\parallel}$'in bir fonksiyonu olarak, çeşitli prototip örgü sabiti uyuşmayan A/B hetero-eklemlerinde VBO çalışması için yol göstericidir. Sistemlerin tümü için $a_{\parallel}$ ile çok küçük değerler olan arayüzey-bağımlı potansiyel bant ayarlaması ΔV'den daha çok bant yapısı terimi ΔE_v'den kaynaklanan VBO'nun gerilim varyasyonu için en büyük katkı hesabı daha önce çalışılmıştır (Peressi M., Colombo L., Baldereschi A., Resta R. ve Baroni S. 1993, Di Ventra M., Peressi M. ve Baldereschi A. 1996). Gerilimli VBO'nun varyasyonu bu yüzden esas olarak bir bulk etkisidir. Dahası, bölünmüş valans bantlarının en üstü (VBO_{top}) ve valans-bant dallanmalarının (VBO_{ave}) averajı hesaplandığında varyasyon küçüktür. Aslında averajlardan (ΔE_v^{ave}) ölçülen bant yapısı teriminin varyasyonu çalışılmış tüm durumlarda en üst durumlardan (ΔE_v^{top}) ölçülen daha küçük büyüklüğün bir düzenidir. Bu yüzden genelde, gerilimli VBO'nun varyasyonu çoğunlukla ΔΩ/ Ω ile ilgili olan değişikliklerden (denklem 2.82) daha çok valans-bant dallanmasının gerilimli-uyarılmış bölünmeleri δE_{001}'den (denklem 2.81) dolayıdır.

2.4.1. İsovalent Arayüzeyler

Örgü sabiti uyuşmayan hetero-eklemlerin basit durumu isovalent homopolar bir arayüzey örneği olan Si/Ge'dir (Colombo L., Resta R. ve Baroni S., 1991). VBO_{ave} kıyısı, saf bir Si'a saf bir Ge substratından başlayan yaklaşık 0.06 eV bir tonlanabilirlikle %50-%50 alaşımdan yapılan bir substrata uygun konfigürasyon için yaklaşık 0.44eV'tur (Ge daha yüksek). VBO_{top} için, tersine tüm alan üzerinden uygun tonlanabilirlik, yaklaşık 0.5 eV'tan daha yüksek değerdedir. İki bulkın mutlak deformasyon potansiyeli ve VBO'nun gerilim potansiyeli arasındaki ilişki Si/Ge sistemi için tartışılmıştır (Colombo L., Resta R. ve Baroni S., 1991).

Bazı ortak-iyon örgü sabiti uyuşmayan hetero-eklemler, GaAs/InAs (Tit N., Peressi M. ve Baroni S., 1993), GaAs/GaP (Di Ventra M., Peressi M. ve Baldereschi A. 1996, Di Ventra M., Peressi M. ve Baldereschi A. 1996) ve ZnS/ZnSe (Di Ventra M., Peressi M. ve Baldereschi A. 1996) gibi ayrıntılı incelenmiştir. Potansiyel bant ayarları, VBO'nun LDA-SCF hesaplarındaki sayısal olarak en pahalı kısmıdır ve küçük olmalarına rağmen substratla varyasyonlara çaba sarfetmeden tahmin etmek ve anlamak önemli ve pratik kazandırmaktadır. Bu, son zamanlarda detaylı olarak tartışılan (Di Ventra M., Peressi M. ve Baldereschi A. 1996) geçerlilik limitlerinin kesinliği ile ve pseudomorfik büyüme şartları durumunda gösterilmektedir. Verilen bir substrat için ΔV'nin bilinmesinden önce (a_s^0) bir başka substrat a_s' için $\Delta V'$ değeri basit seviyelendirme kanunu tarafından tahmin edilebilir,

$$\Delta V' \cong (1 - 2\epsilon_{\parallel})\Delta V \tag{2.83}$$

Burada $\epsilon_{\parallel} = \frac{a_s'}{a_s^0} - 1$'dir. Yukarıda adı geçen sistemler için denklem (2.83)'ün tahminleri, tam LDA-SCF hesaplamaları ile mükemmel bir tartışmadır.

2.4.2. Heterovalent Arayüzeyler

İsovalent duruma göre, heterovalent örgü sabiti uyuşmayan arayüzeyler, heterovalent maddeler arasındaki bant hizalamasının alışılmışın dışında non-bulk karakteri yardımıyla VBO'nun tonlanabilirlik terimlerinde daha büyük olan esnekliği önermektedir. Si/GaAs hetero-eklemi kimyanın (yani farklı arayüzey bitimlerinin) ve

gerilimin (yani farklı substratların) VBO etkilerini tartışmak için (001) yönü boyunca pseudomorfik büyümeye uygun seçilmiş bazı konfigürasyonlarda çalışılmıştır. Bazı mümkün sabit arayüzey morfolojileri arasında, nötral arayüzeylere sebebiyet veren en basit bitimler ve göz önünde bulundurulmuş olanlar x=($Si_{1/2}As_{1/2}$) veya y=($Si_{1/2}Ga_{1/2}$) atomik düzlem karışımı olanlardan biridir. Bu sistemde özellikle göze çarpan, toplam enerji minimizasyonu tarafından tahmin edilen arayüzey bölgesindeki (Peressi M., Colombo L., Baldereschi A., Resta R. ve Baroni S., 1993) bağ uzunluklarının gevşemeleridir. Ayrıca, potansiyel bant ayarlaması, arayüzeydeki atomik pozisyonlar için InP/$Ga_{0,47}In_{0,53}As$ (Peressi M., Baroni S., Baldereschi A. ve Resta R., 1990), Si/Ge (Colombo L., Resta R. ve Baroni S., 1991) ve InAs/GaAs (Tit N., Peressi M. ve Baroni S., 1993) gibi isovalent sistemlerden daha fazla duyarlıdır.

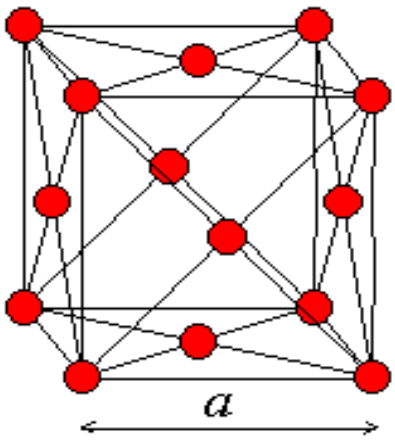
BÖLÜM 3

SONUÇLAR

Bu bölümde, öncelikle Si ve Ge bulk yapılar için ayrı ayrı birim hücre modellemeleri yapılmıştır. Daha sonra hem Si hem de Ge için yakınsama çalışmaları yapılıp örgü sabitleri belirlenmiştir. Bu yapıların örgü sabitleri belirlendikten sonra hetero-yapı oluşturmak amacıyla (001) yönünde bir birim hücrelik Si bulk tabakası ardından yine aynı yönde bir birimlik Ge tabakası eklenmiştir. Oluşan yeni yapının örgü sabiti ve z yönünde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bulunan en uygun parametreler kullanılarak Si/Ge bulk yapının ortalama efektif potansiyel ve elektronik bant yapı hesaplamaları yapılmıştır.

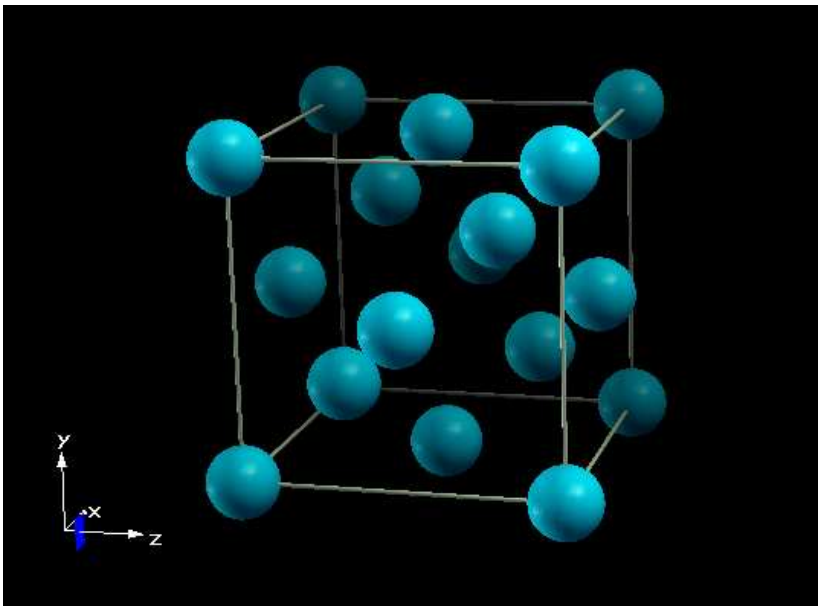
3.1. Silisyum Bulk Yapının Birim Hücre Modellemesi

Silisyum periyodik tablonun IV-A grubunda bulunan 14 elektrona sahip yarı iletken bir elementtir. Kristal yapıları iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan oluşmaktadır. Silisyum bulk yapının birim hücresi modellenirken Şekil (3.1)'de gösterilen fcc yapının geometrik özellikleri kullanılmış, Si atomları bu özelliklere göre birim hücre içine yerleştirilmiştir.



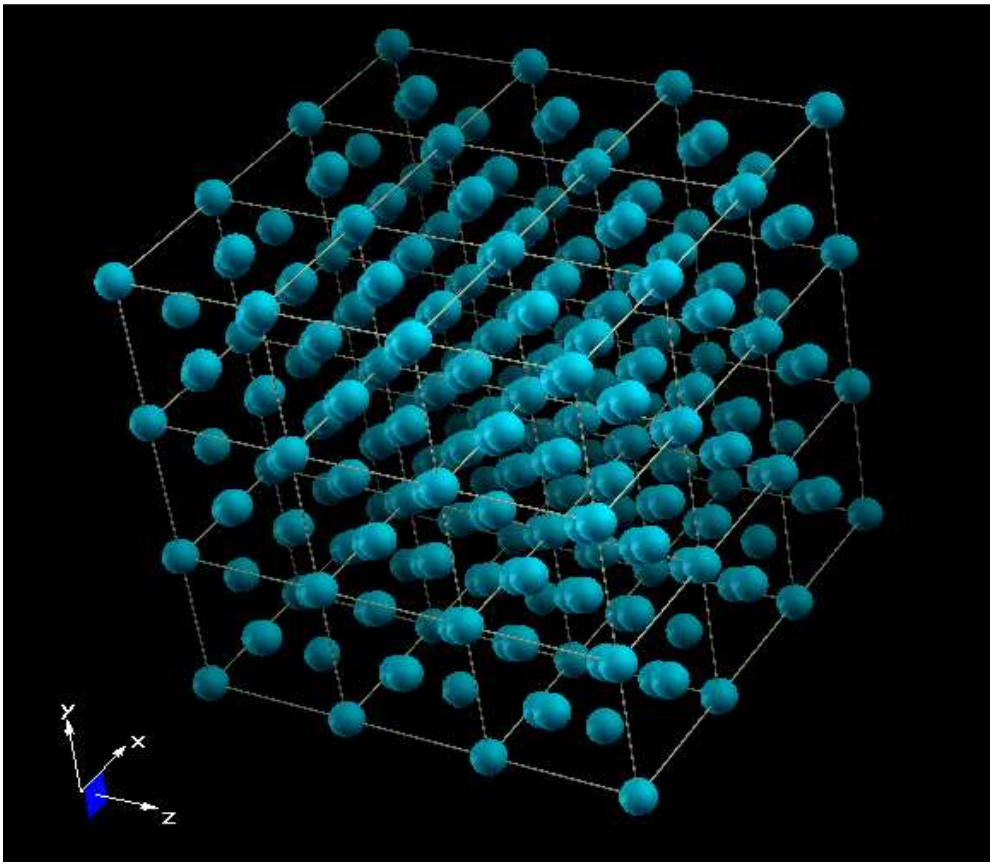
Şekil 3.1. Yüzey merkezli kübik yapı

Şekilde gösterilen *a*, birim hücrenin örgü sabiti olarak adlandırılır. fcc geometrisi baz alınarak oluşturulan silisyum bulk yapısının birim hücre modeli görüntüsü Şekil (3.2)'de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.2. Silisyum bulk yapı için birim hücre modeli

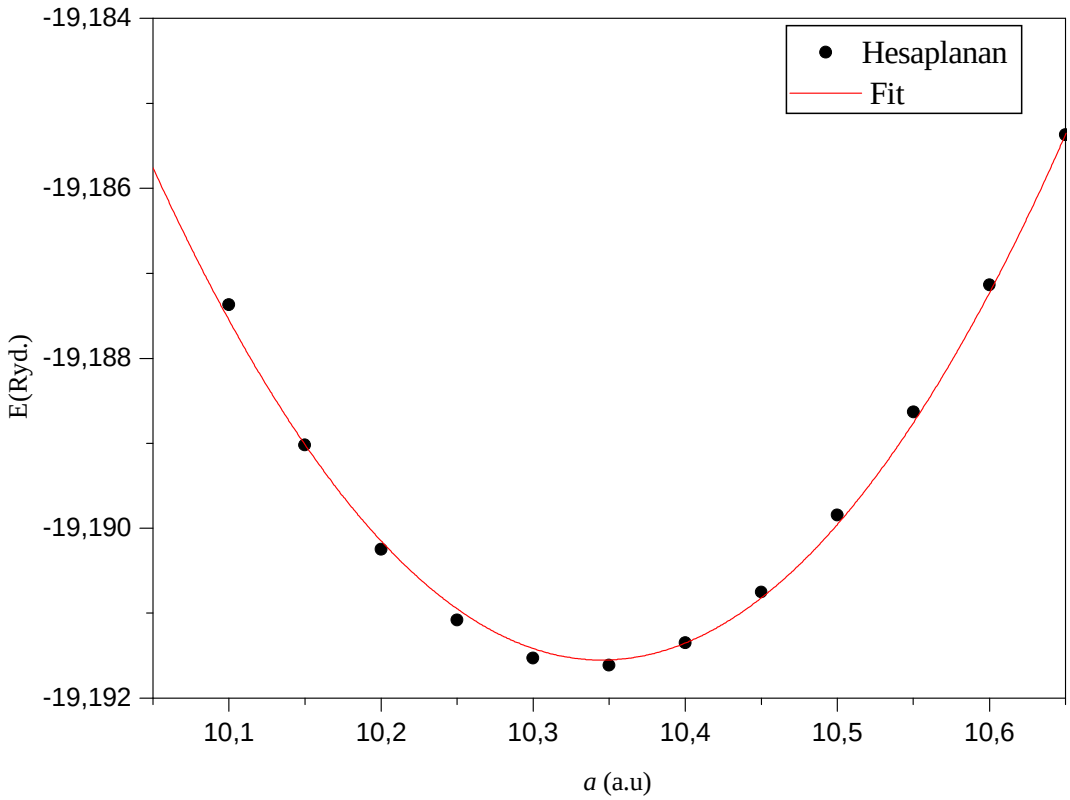
Bu birim hücre x, y ve z yönünde istenilen sayıda çoğaltılarak, istenilen büyüklükte bir bulk yapı oluşturulabilir. Bunun bir örneği olarak (3x3x3)'lük bir silisyum bulk yapısı Şekil (3.3)' te verilmiştir.



Şekil 3.3. (3x3x3) birim hücreden oluşan silisyum bulk yapısı

3.1.1. Örgü Sabiti Yakınsaması

Silisyum bulk yapının birim hücre modellemesi yapılırken, literatür çalışması yapılmış ve bunun sonucunda örgü sabiti a =5.430 A^o = 10.277a.u. olarak belirlenmiştir. Bu örgü sabitinin altında bir değerden başlanıp 0.05 arttırılarak, sistemin taban durumundaki minimum toplam enerjisini veren örgü sabiti değeri aranmıştır. Bu işlem için her bir örgü sabiti değeri için toplam enerjisi hesaplanmış, toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi Şekil (3.4)'te verilmiştir. Ayrıca eğriye polinomsal fit uygulanarak taban durumdaki toplam enerji ve buna karşılık gelen örgü sabiti değeri belirlenmiştir.

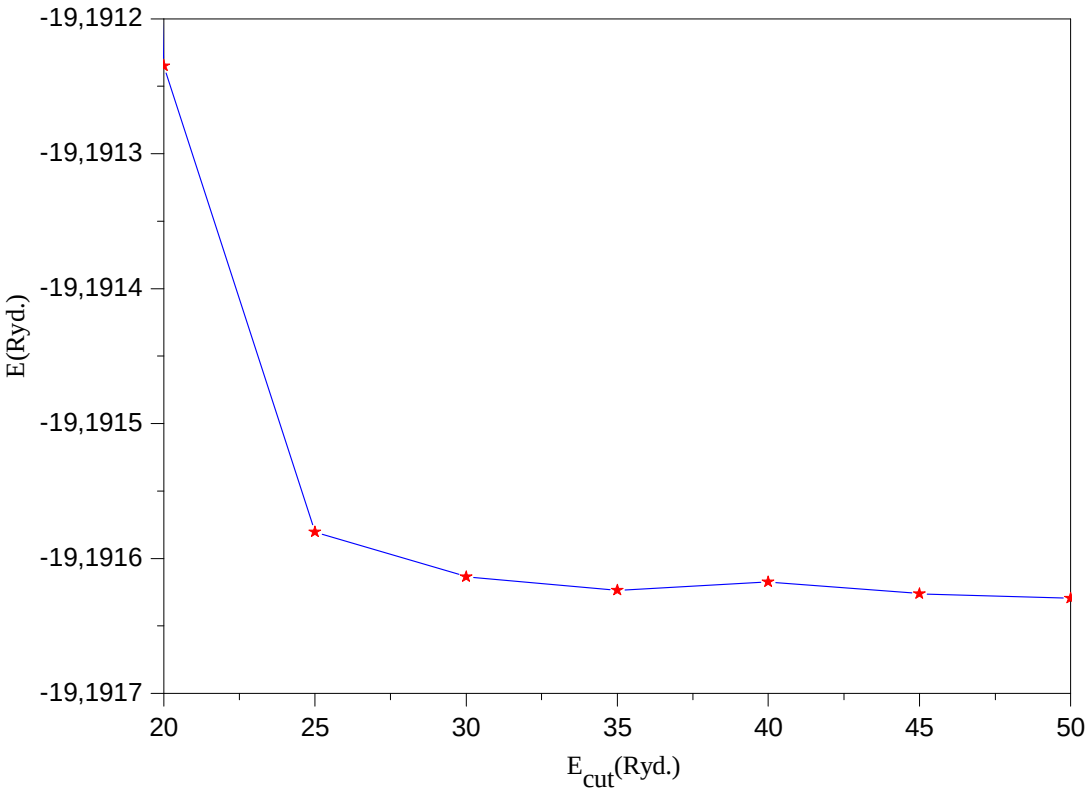


Şekil 3.4. Si bulk yapı için taban durumdaki toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, silisyum bulk yapı için minimum toplam enerji 19.19155 Ryd ve bu değere karşılık gelen örgü sabiti 10.341 a.u. bulunmuştur. Hesaplamalarda kesme enerjisi 35 Ryd, k noktaları ise (6x6x6) olarak alınmıştır. Alınan bu değerlerin sistem için uygun değerler olup olmadığını belirlemek amacıyla E_{cut} ve k_{point} yakınsama çalışmaları yapılmıştır.

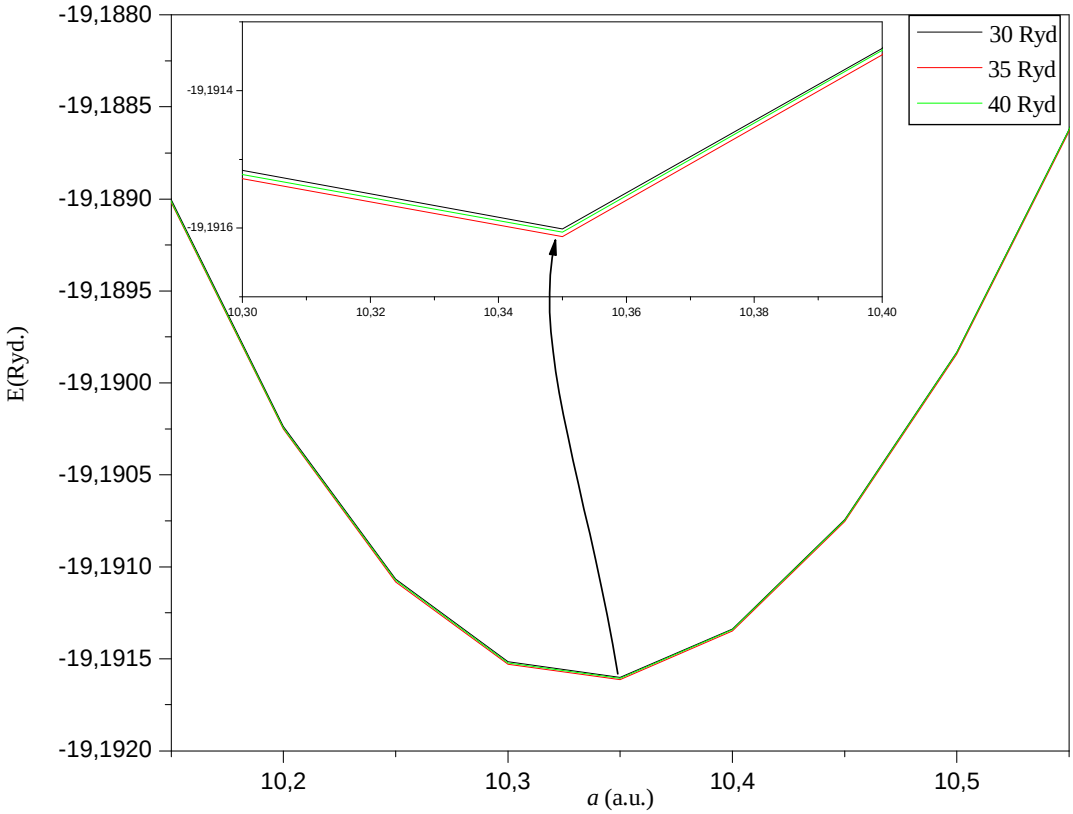
3.1.2. E_{cut} Yakınsaması

Modellenen sistem için en uygun kesme enerjisini belirlemek için E_{cut} değerlerine karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda sistemin örgü sabiti a=10.341 a.u. ve k nokta seti (6x6x6) değerlerinde sabit tutulmuştur. Toplam enerjinin, kesme enerjisine göre değişimi Şekil (3.5)'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi 25 Ryd den sonraki değerler için elde edilen enerji değerleri birbirine yakınsamıştır. Yakınsamaya başlanan kesme enerjileri için en uygun değerlerin E_{cut} = 30, 35 ve 40 olduğu kabul edilebilir. Bu üç değerin her biri ayrı ayrı ele alınmıştır. Her bir E_{cut} değeri için, örgü sabiti 10.10 a.u.'den başlayarak 0.05 aralıklarla 10.60 a.u. değerine kadar tüm örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tüm ayrıntılarıyla birlikte Şekil (3.6)'da verilmiştir.

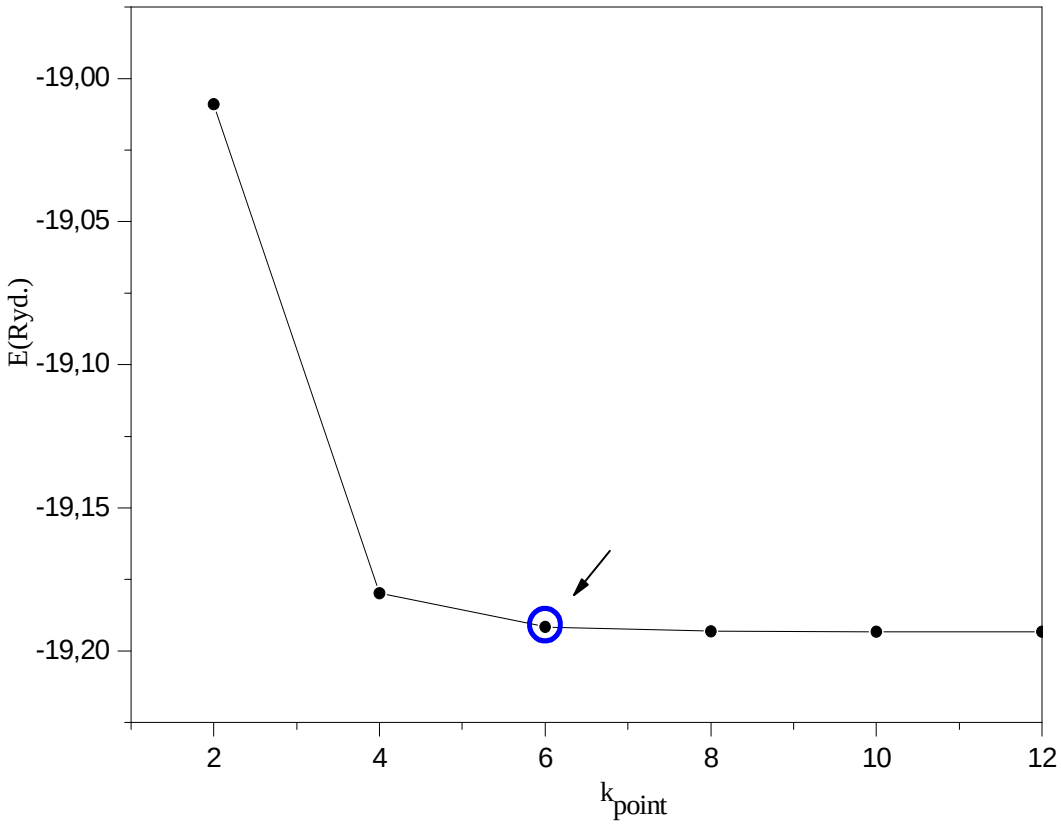


Şekil 3.6. Farklı kesme enerji değerleri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimleri

Şekil dikkatlice incelendiğinde üç farklı E_{cut} değeri için bulunan sonuçlardan en minimum enerjiyi veren değerin 35Ryd olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu üç değerin her biri için minimum enerjiyi veren örgü sabiti değerinin 10.341 a.u. olduğu belirlenmiştir. Böylece daha önce yapılan örgü sabiti hesaplamasının doğruluğunu bir derece daha arttırmış olmaktadır.

3.1.3. k_{point} Yakınsaması

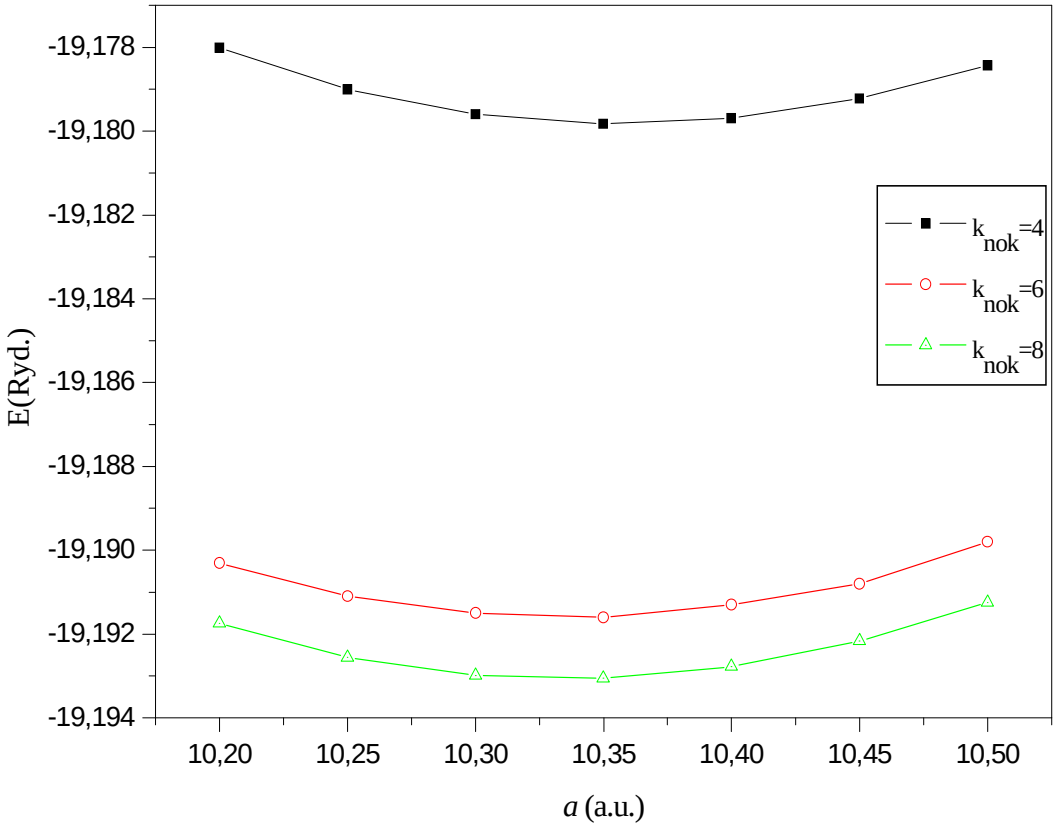
Hesaplamalarda kullanılacak olan k nokta sayısının en uygun değerini belirlemek bu çalışmanın amacını oluşturur. Bunun için bir önceki aşamada bulunan örgü sabiti (a≈10.34 a.u) ve kesme enerjisi (E_{cut}=35Ryd) alınarak, farklı k nokta setleri için toplam enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil (3.7)'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Toplam enerjinin k nokta sayılarına göre değişimi

Şekil dikkatlice incelendiğinde k noktasının 2 değerinden sonra ani bir düşüş gözlenmiştir. Bu yüzden bu değerin kullanılması tercih edilmemiştir. Bundan sonraki ilk üç değer hesaba katılarak 4, 6 ve 8 noktaları için elde edilen toplam enerji değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Yakınsama çalışmasının son aşaması olarak bu üç değer için örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil (3.8)'de gösterilmiştir.

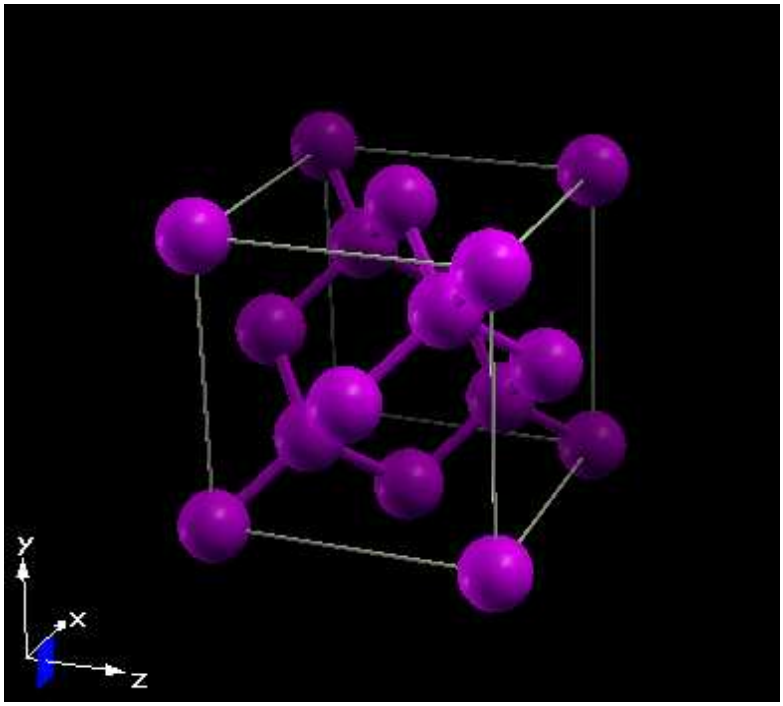


Şekil 3.8. Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, üç farklı k noktası için hesaplanan minimum toplam enerjinin sahip olduğu örgü sabitleri hemen hemen aynı değeri yani $a \approx 10.34$ a.u. göstermektedir. Bu da ilk yaptığımız örgü sabiti yakınsama çalışmalarının doğruluğunu bir derece daha arttırmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi 4 noktası için enerji değerleri 6 ve 8 noktalarına göre daha yukarıdadır. Bu yüzden 4 noktası tercih sebebi değildir. Altta bulunan değerler arasından sayısal değeri küçük olan 6 noktası tercih edilerek k_{point}=(6x6x6) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, yapılan bu yakınsama çalışmalarından elde edilen verilerde, örgü sabiti 10.34 a.u., kesme enerjisi 35Ryd, k noktaları (6x6x6) ve bu değerlere karşılık gelen toplam enerji 19.19155 Ryd olarak elde edilmiştir.

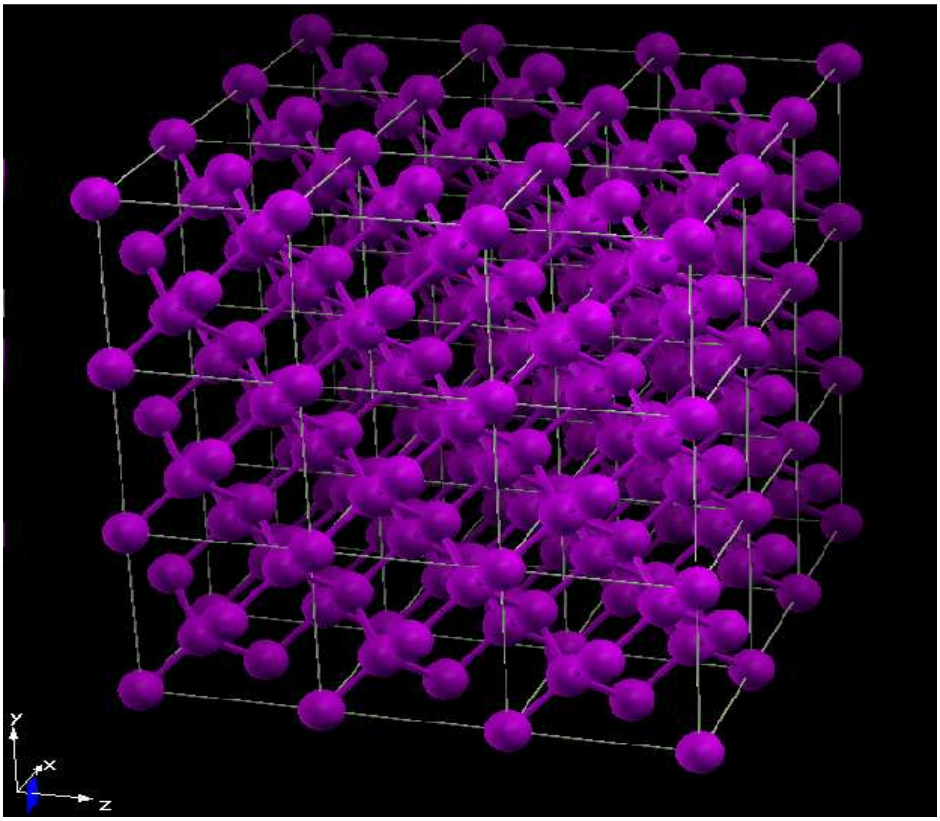
3.2. Germanyum Bulk Yapının Birim Hücre Modellemesi

Germanyum da silisyum gibi yarıieletken bir malzeme olup periyodik tablonun IV-A grubunda bulunur. 32 elektrona sahiptir ve son yörüngesinde 4 elektron bulundurur. Kristal yapıları iç içe geçmiş iki yüzey merkezli kübik yapıdan olur. Germanyum bulk yapı için birim hücre modellenirken yine Şekil (3.1)'deki fcc geometrisi göz önüne alınmış, bu geometriye göre atomlar yerlerine yerleştirilmiştir. Modellenen Germanyum bulk yapının birim hücre görüntüsü Şekil (3.9)'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Germanyum bulk yapı için birim hücre modeli

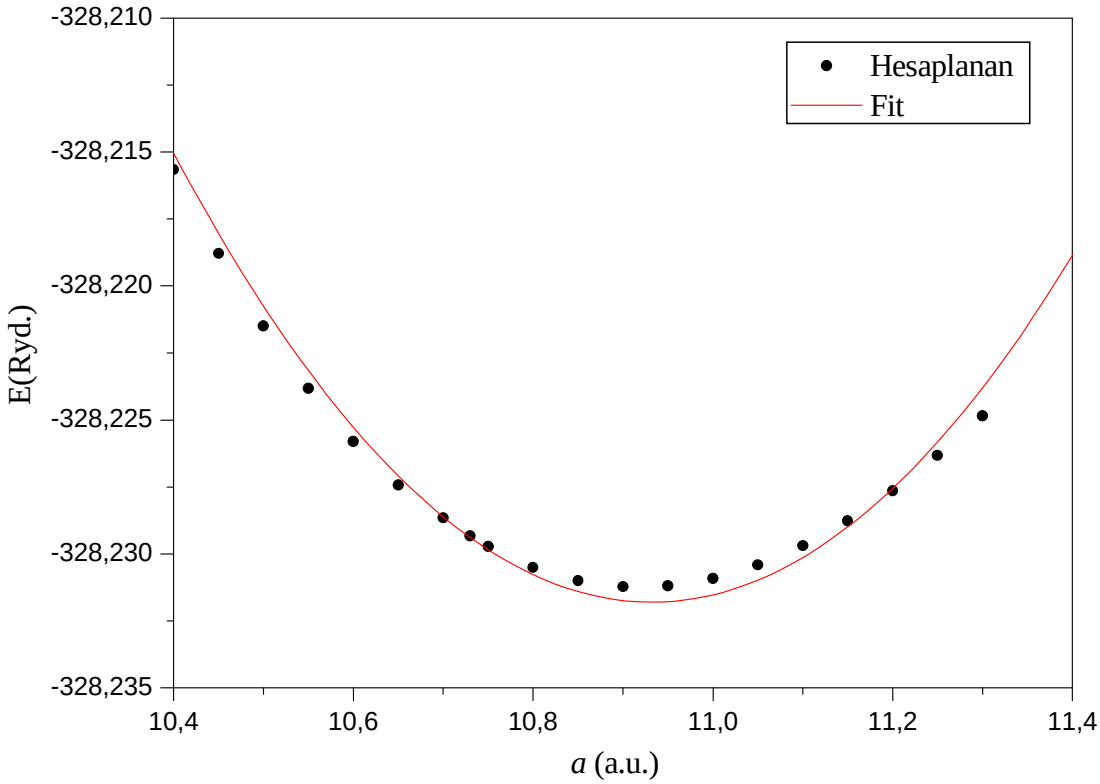
Şekilde görülen birim hücre kullanılarak elde edilen (3x3x3)'lük bir germanyum bulk yapısı Şekil (3.10)'da verilmiştir.



Şekil 3.10. (3x3x3) birim hücreden oluşan germanyum bulk yapı

3.2.1. Örgü Sabiti Yakınsaması

Bu aşamada silisyum bulk yapı için yapılan tüm çalışmalar, aynı şekilde germanyum için de tekrarlanmıştır. İlk olarak literatür incelenmiş, germanyum için örgü sabiti a= 5.677 A^o = 10.712 a.u. olarak belirlenmiştir. Bu örgü sabitinin altında bir değerden başlanıp 0.05 arttırılarak, silisyumda olduğu gibi sistemin minimum toplam enerjisini veren örgü sabiti değeri aranmıştır. Elde edilen veriler kullanılarak toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği çizilmiş ve Şekil. (3.11)'de verilmiştir.

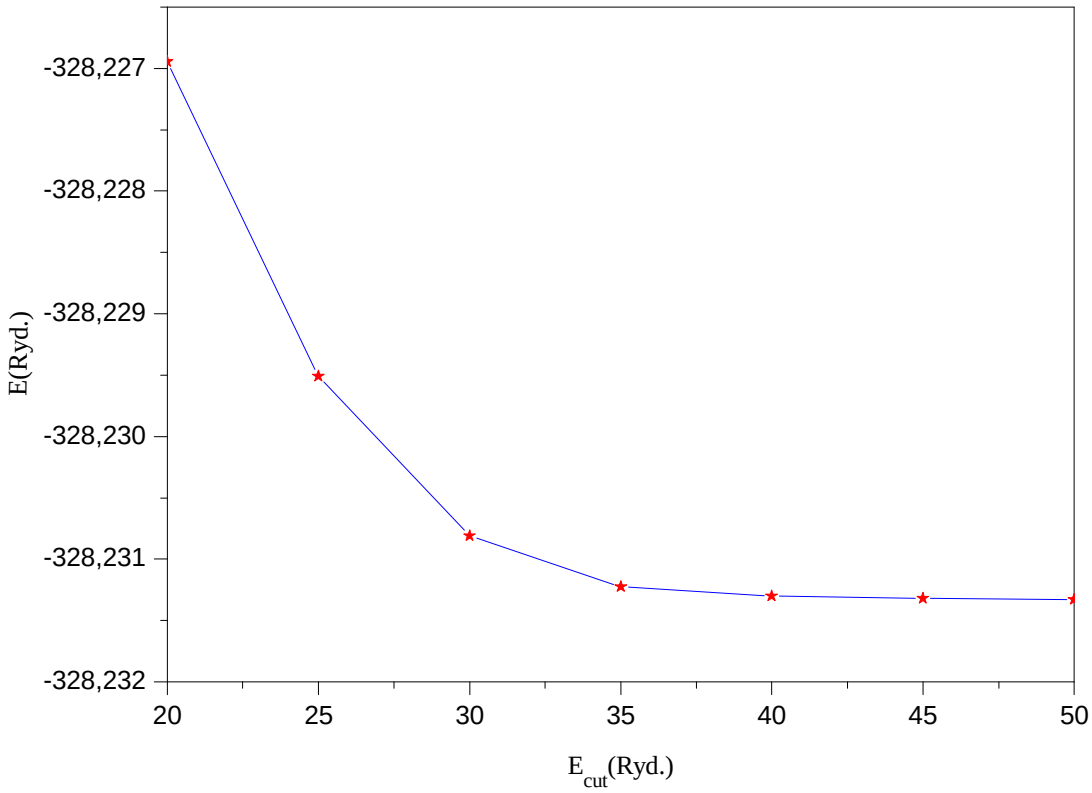


Şekil 3.11. Ge bulk yapı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Bu değerlere polinomsal fit uygulanarak minimum toplam enerji ve buna karşılık gelen örgü sabiti değeri belirlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi germanyum bulk yapı için minimum toplam enerji -328.232 Ryd ve bu değere karşılık gelen örgü sabiti 10.931 a.u. bulunmuştur. Hesaplamalarda kesme enerjisi 35 Ryd ve k noktaları ise (6x6x6) olarak alınmıştır.

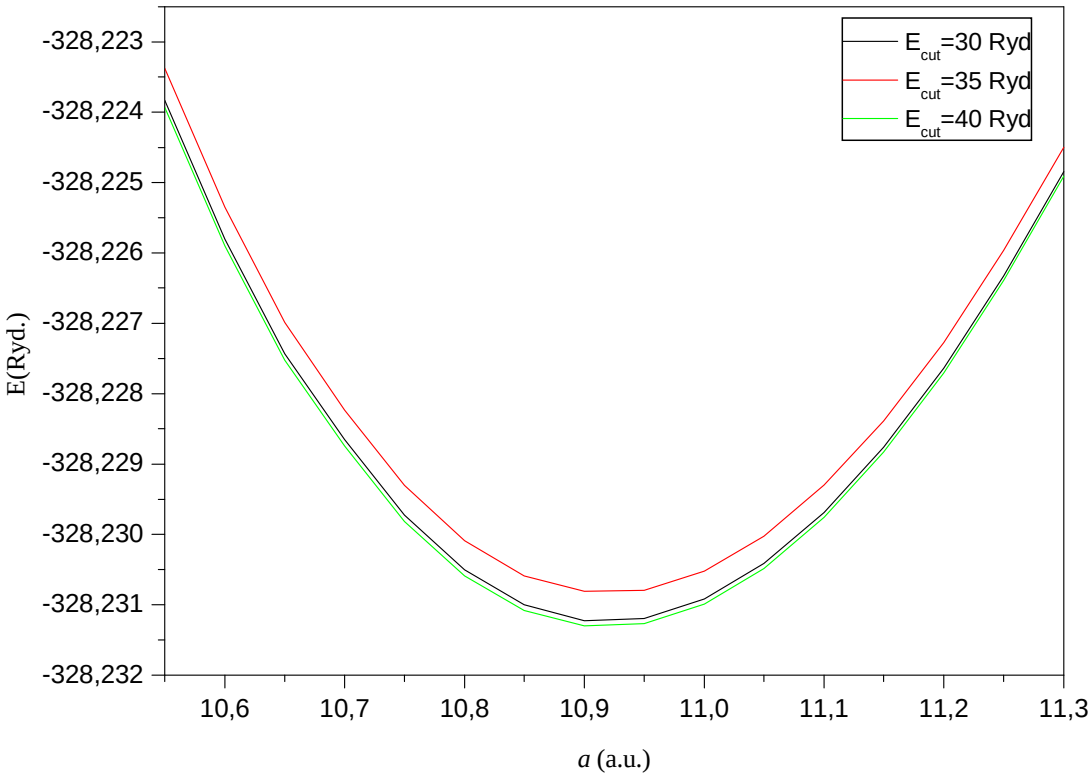
3.2.2. E_{cut} Yakınsaması

Ge için modellenen sistemin en uygun kesme enerjisini belirlemek için E_{cut} değerlerine karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda sistemin örgü sabiti *a*= 10.931 a.u ve k nokta seti (6x6x6) değerlerinde sabit tutulmuştur. Toplam enerjinin, kesme enerjisine göre değişimi Şekil (3.12)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi 25 Ryd den sonraki değerler için elde edilen enerji değerleri birbirine yakınsamıştır. Yakınsamaya başlanan kesme enerjileri için en uygun değerlerin E_{cut} = 30, 35 ve 40 olduğu kabul edilir. Bu üç değerin her biri ayrı ayrı ele alınmıştır. Her bir Ecut değeri için, örgü sabiti 10.50 a.u.'den başlayarak 0.05 aralıklarla 11.30 a.u. değerine kadar tüm örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar tüm ayrıntılarıyla birlikte Şekil (3.13)'te verilmektedir.

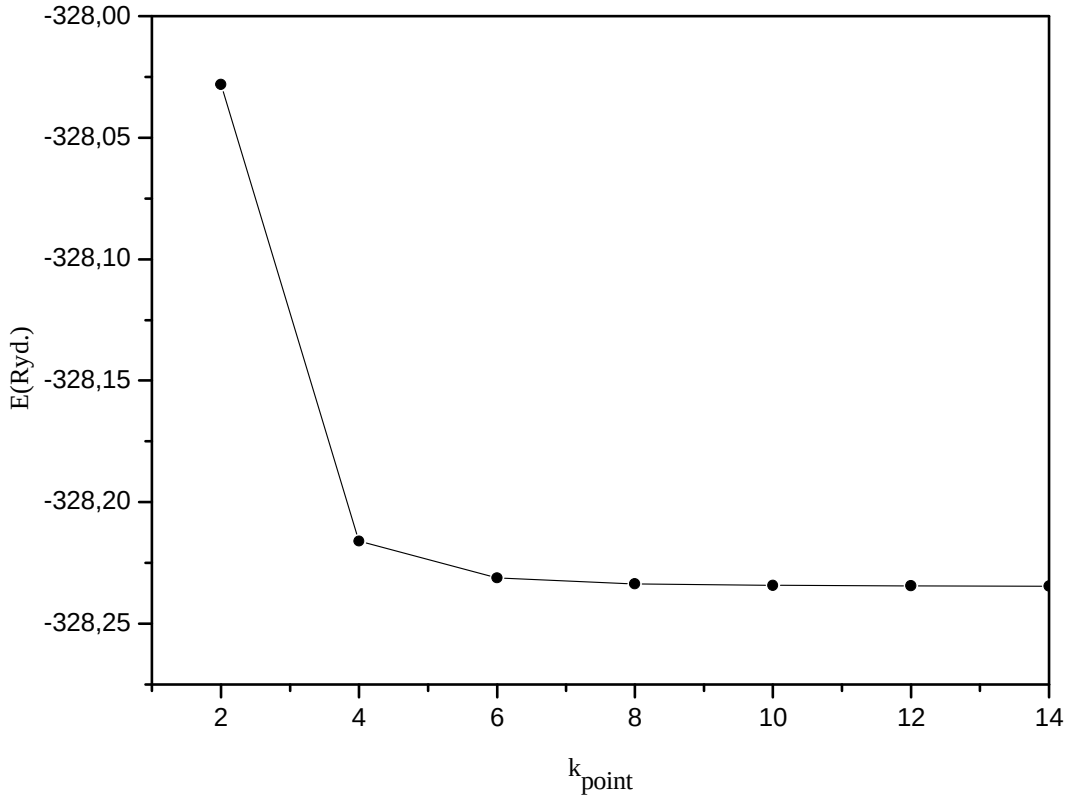


Şekil 3.13. Farklı E_{cut} değerleri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Görüldüğü gibi en minimum toplam enerjiyi veren E_{cut} değeri 40 Ryd tür. Ayrıca bu üç değerin her biri için minimum enerjiyi veren örgü sabiti değerinin 10.92 a.u. olduğu bulunarak daha önce yapılan örgü sabiti hesaplamasının doğruluğu bir derece daha değer kazanmıştır.

3.2.3. k_{point} Yakınsaması

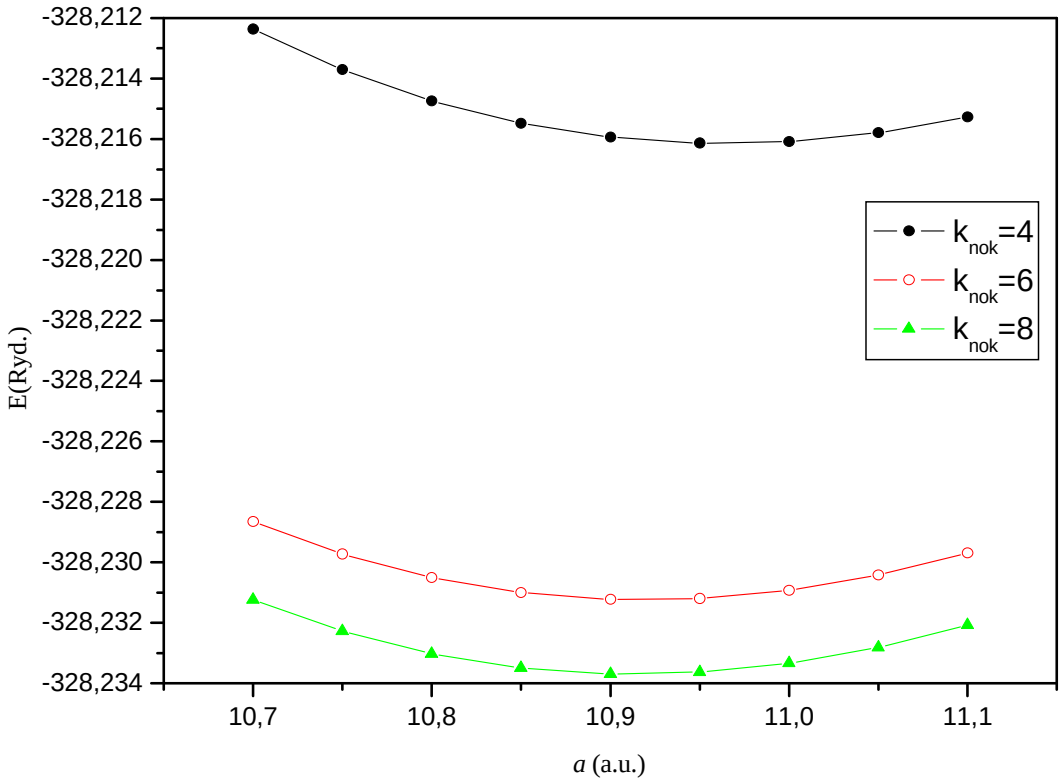
Bir önceki aşamada bulunan örgü sabiti ($a \approx 10.92$ a.u.) ve kesme enerjisi (E_{cut}=40Ryd) alınarak, farklı k nokta setleri için toplam enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil (3.14)'te verilmiştir.



Şekil 3.14. Toplam enerjinin k nokta sayılarına göre değişimi

Şekil dikkatlice incelendiğinde k noktasının 2 değerinden sonra ani bir düşüş gözlenmiştir. Bu yüzden bu değerin kullanılması tercih edilmemiştir. Bundan sonraki ilk üç değer hesaba katılarak 4, 6 ve 8 noktaları için elde edilen toplam enerji değerlerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir.

Yakınsama çalışmasının son kısmı olarak k_{point}=4,6 ve 8 değerleri için örgü sabitlerine karşılık toplam enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil (3.15)'de gösterilmiştir.



3.15. Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, üç farklı k noktası için hesaplanan toplam enerjilerinin sahip olduğu örgü sabitleri hemen hemen aynı değeri yani $a \approx 10.92$ a.u. göstermektedir. Bu da Ge için yapılan örgü sabiti yakınsama çalışmalarının doğruluğunu bir derece daha arttırmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi 4 noktası için enerji değerleri 6 ve 8 noktaları için daha yukarıdadır. Bu yüzden 4 noktası tercih sebebi değildir. Altta bulunan değerler arasından sayısal değeri küçük olan 6 noktası tercih edilerek (6x6x6) olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, yapılan bu yakınsama çalışmalarından elde edilen verilerde örgü sabiti 10.92 a.u,, kesme enerjisi 40Ryd., k noktaları (6x6x6) ve bu değerlere karşılık gelen toplam enerji -328.232 Ryd olarak elde edilmiştir.

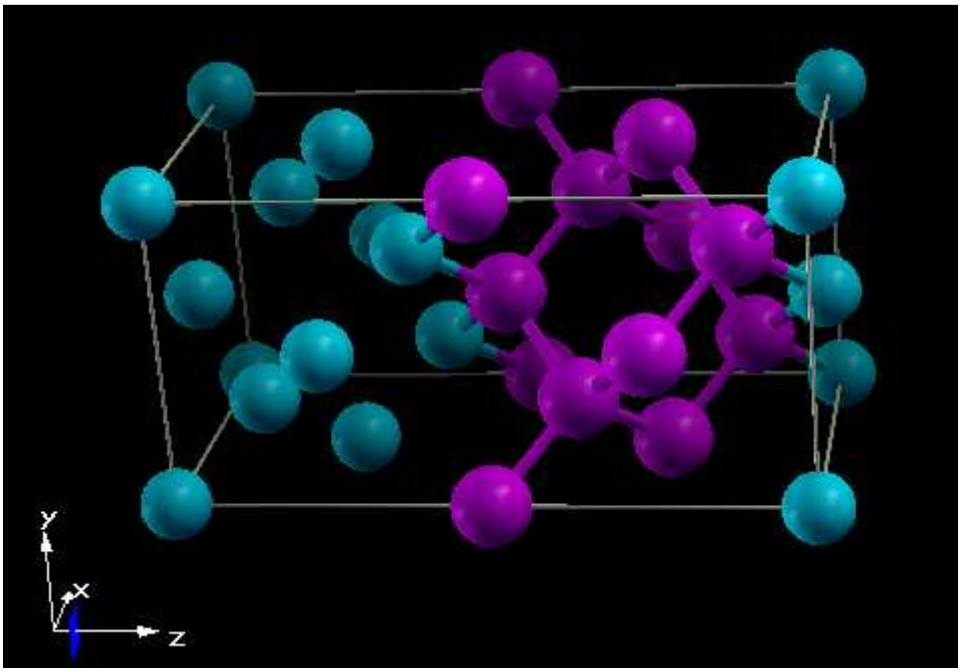
3.3. Si/Ge Bulk Heteroyapısı

Bu bölüm iki ana başlık altında incelenmiştir. İlk olarak (001) yönünde tek katman dizilerek oluşturulan Si/Ge bulk heteroyapı modeli ele alınmıştır. Bu modelin örgü sabiti belirlenmiş, z yönünde optimizasyonu yapılarak Poisson oranı hesaplanmıştır. Poisson oranı atom konumlarına etki ettirilerek sistem için gevşeme (relaxation) hesabı yapılmıştır. Bu hesabın sonucunda sistemin toplam enerjisi ve ortalama potansiyel eğrileri belirlenmiştir. İkinci ise (001) yönünde Si/Ge ikişer katman dizilerek bulk heteroyapı modeli oluşturulmuştur. Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı için yapılan tüm hesaplamalar, ikişer katmanlı bulk heteroyapı için de tekrarlanmıştır, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.3.1. Tek Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapısı

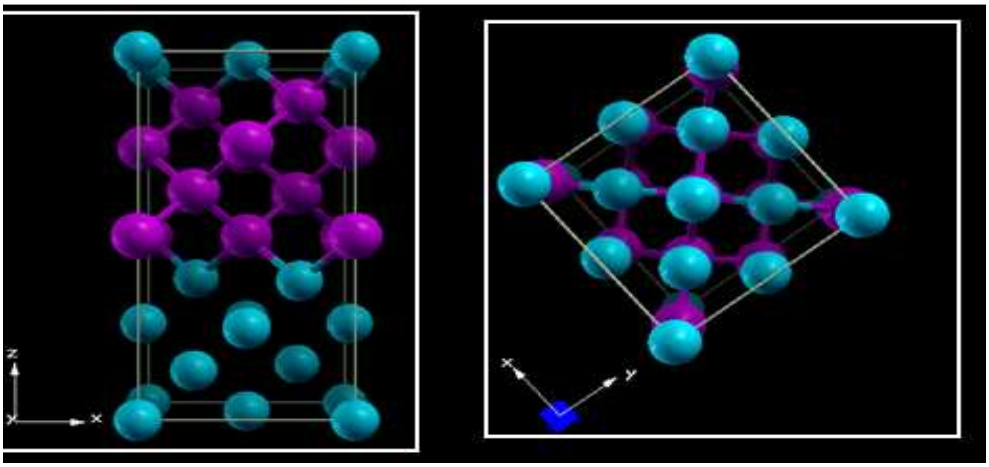
Modelleme

Sistemin atomik konumları tanımlanmış, atomlar bu konumlara yerleştirilmiş ve elde edilen yarıiletken bulk heteroyapı modeli Şekil (3.16)'da verilmiştir.



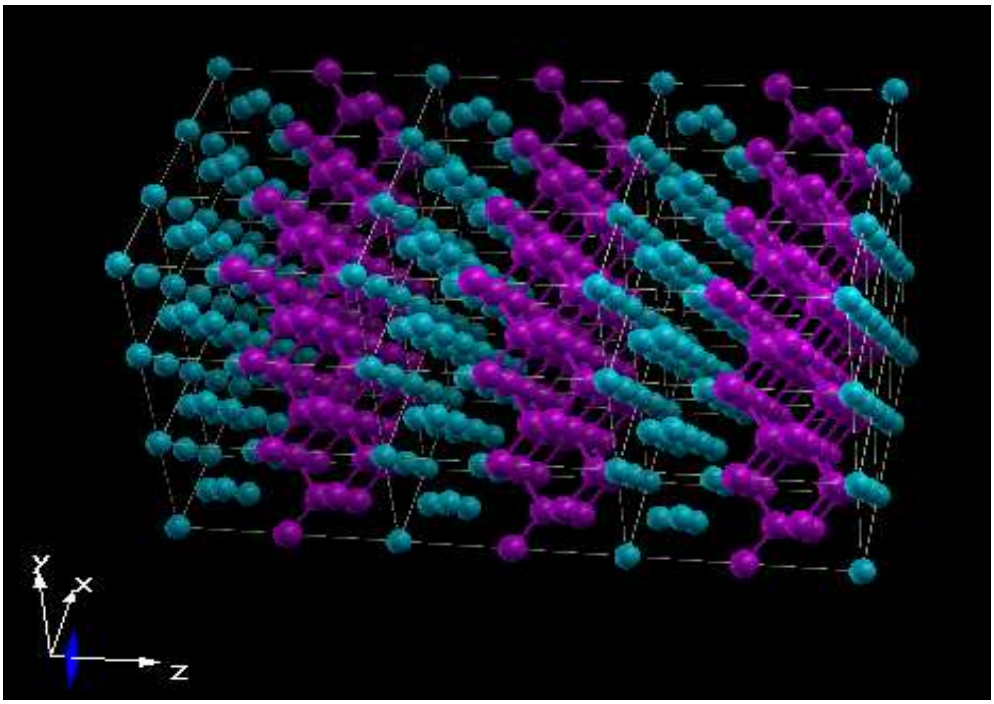
Şekil 3.16. Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı (maviler silisyum atomlarını, morlar germanyum atomlarını gösterir)

Görüldüğü gibi, ilk olarak Si atomlarından oluşan bir birimlik hücre (001) yönünde ve ardından da Ge atomlarından oluşan bir birimlik hücre dizilmiştir. Bu yapının farklı açı görüntüleri Şekil (3.17)'de verilmiştir.



Şekil. 3.17. Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapının farklı açı görüntüleri

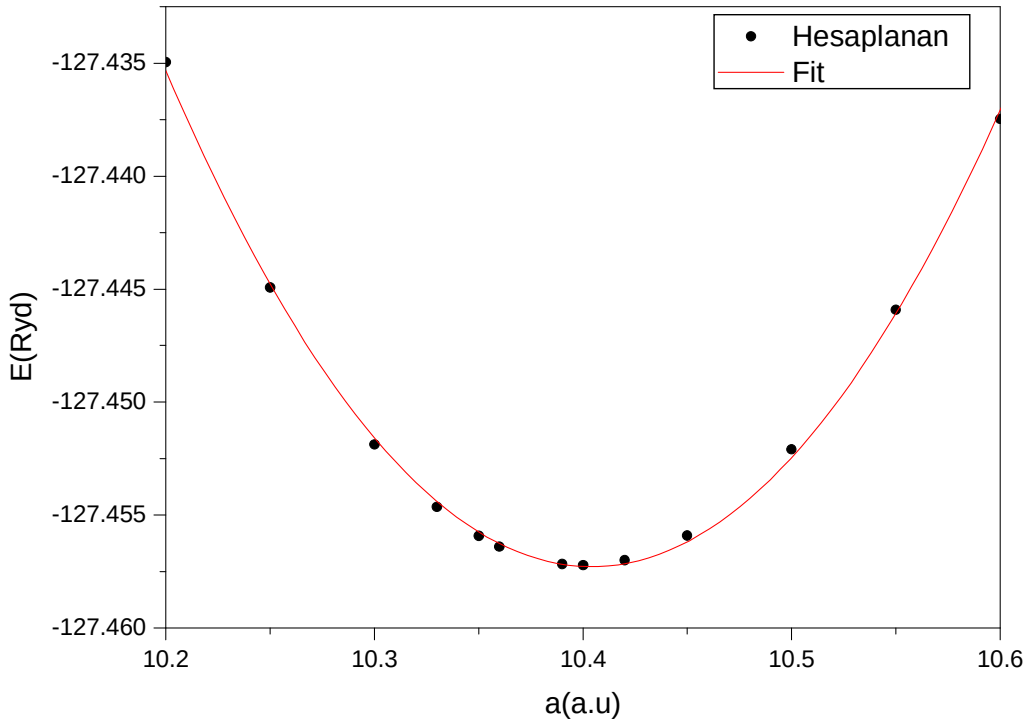
Bu yapı x, y, z eksenleri boyunca periyodik bir şekilde istenildiği kadar çoğaltılabilir. (3x3x3) oranında çoğaltılan Si/Ge heteroyapısının görüntüsü Şekil (3.18)'de gözlemlenebilir.



Şekil 3.18. Çoğaltılmış (3x3x3) Si/Ge bulk heteroyapısı

Örgü Sabiti Yakınsaması

Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapının örgü sabiti hesabı yapılırken, sistem için başlangıç örgü sabiti 10.20'den başlayıp 10.60'a kadar 0.05 değerinde artırılarak örgü sabiti belirli aralıklarla değiştirilmiş, bu değerlere karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Bu verilerden elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi Şekil (3.19)'da verilmiştir.



Şekil 3.19. Si/Ge bulk heteroyapı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

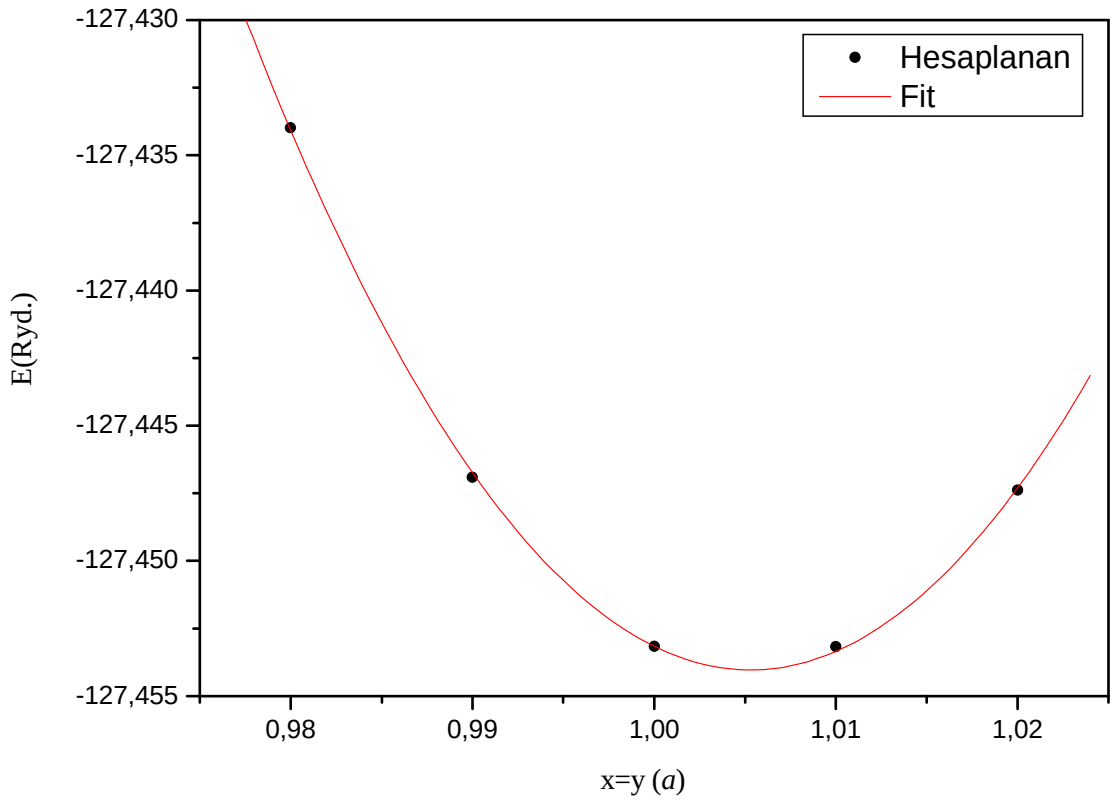
Minimum enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeri a=10.404 a.u. olarak belirlenmiş, sonraki hesaplamalarda bu örgü sabiti kullanılmıştır. Bu hesaplamalarda kesme enerjisi 35 Ryd, k nokta setleri (6x6x6) değerlerinde sabit tutulmuştur.

z-Yönünde Optimizasyon

Si/Ge yarıiletken bulk heteroyapısı, (001) yönünde büyütülen süper örgü olarak tanımlanabilen bir yapıdadır. Bu yapının z yönünde çekilip uzatıldığı varsayılarak x ve

y yönlerindeki sıkışma, z yönünde sıkıştırıldığı varsayılarak x ve y yönlerindeki uzama miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca bu verilerin sonucunda Poisson oranı belirlenmiştir. Poisson oranı atomik konumlara etki ettirilerek, sistemin gevşemeye bırakılmadan önceki konumları belirlenmiştir.

İlk aşama olarak z yönünde 0.02'lik bir sıkışmaya göre x ve y yönlerindeki uzama miktarlarına karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Sıkıştırılmış z değeri, z=0.98*a* için yapılan hesaplamaların sonucunda elde edilen verilerden toplam enerjinin konuma göre değişimi Şekil (3.20)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.20. Toplam enerjinin konuma göre değişimi (z =0.98*a*)

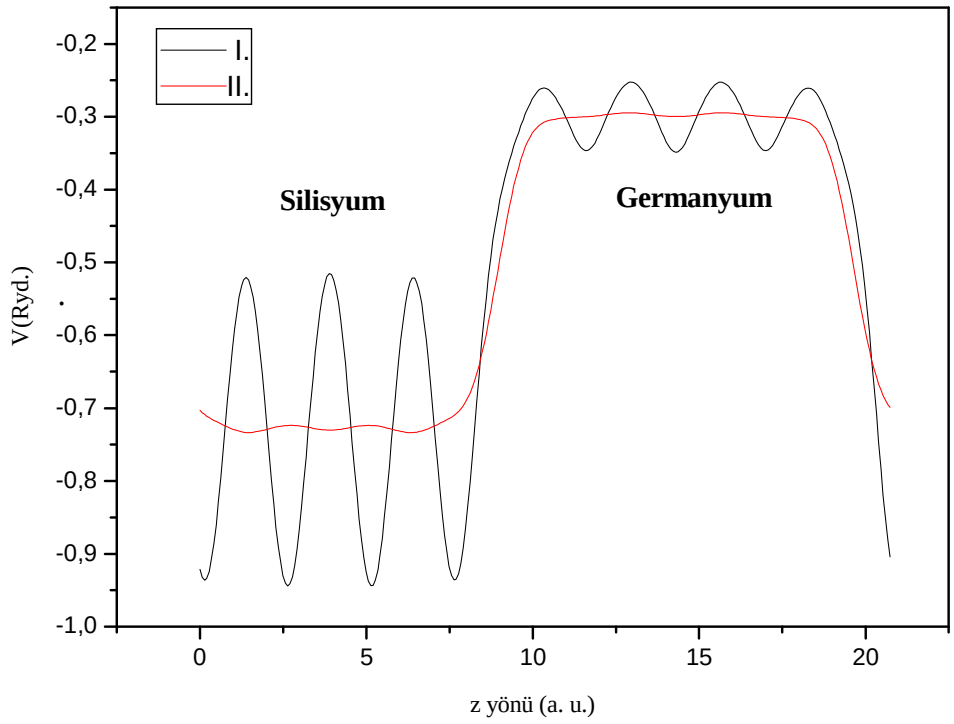
Buradan elde edilen minimum enerji değeri –127.45403 Ryd ve buna karşılık gelen konum değeri 1.00267*a* olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde z=0.99*a*, z=1.01*a* ve z=1.02*a* değerleri için de hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca Poisson oranı da hesaplanmış ve tüm bu veriler Tablo (3.1)'de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Tek katmanlı Si/Ge için z yönünde optimizasyon parametreleri

z (a)	**x=y(a)**	**E_{min}(Ryd)**	**Poisson Oranı**
1.02	0,99491	-127.45341	0.2545
1.01	0,99733	-127.45619	0.2670
0.99	1,00267	-127.45649	-0.2670
0.98	1,00509	- 127.45403	-0.2545

Arayüzey Potansiyel Eğrileri

Sistemin atomik konumları Poisson oranı ile çarptırılıp gevşemeye bırakılmadan hemen önceki atomik konumları hesaplanmıştır. Daha sonra sistem gevşeme hesabına sokulup ve bunun sonucunda elde edilen elektron yoğunluğundan yola çıkılan hesaplamalar sonucunda potansiyel verileri elde edilmiştir. Bu veriler üzerinde 1. ve 2. ortalama değerleri alınarak potansiyel eğrileri hesaplanmış ve Şekil (3.21)'de gösterilmiştir.



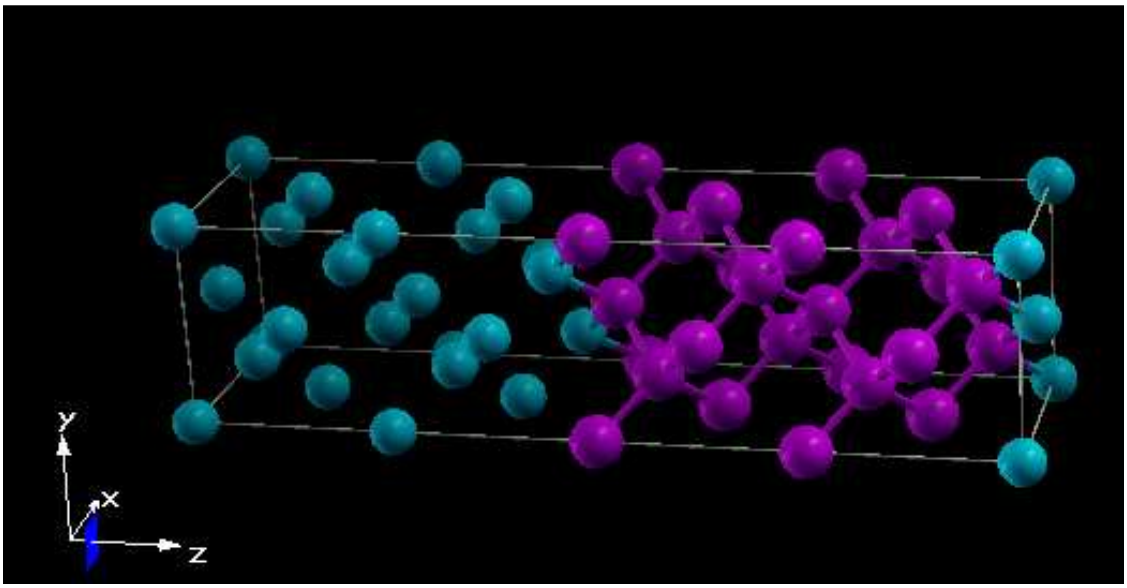
Şekil 3.21. Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı için efektif potansiyel eğrileri

Şekilden görüldüğü gibi, z yönü boyunca ilk malzeme (Si) ile ikinci malzeme (Ge) arasında bir potansiyel farkı bulunmaktadır. Bu özellik kullanılarak kuantum kuyuları elde edilebilir. Buradan Si ve Ge gibi iki yarıiletken malzemenin kuantum kuyuları gibi düşük boyutlu yarıiletken yapılar elde etmede kullanılabilecek malzemeler olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre bu malzemeler elektronik ve opto-elektronik aletlerde son derece kullanışlıdırlar.

3.3.2. İkişer Katmanlı Si/Ge Bulk Heteroyapısı

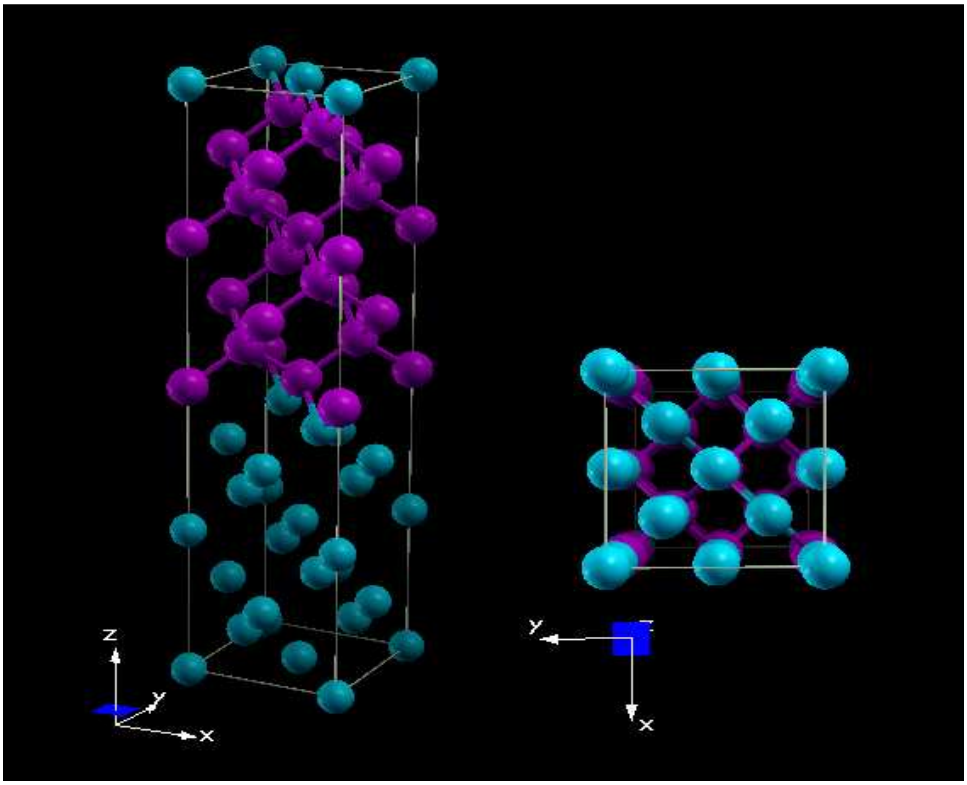
Modelleme

İki katman Silisyum ve ardına iki katman Germenyum tabakasının büyütülmesiyle elde edilen bu yapının atomik konumları belirlenmiş, model görüntüsü Şekil (3.22)'de verilmiştir.



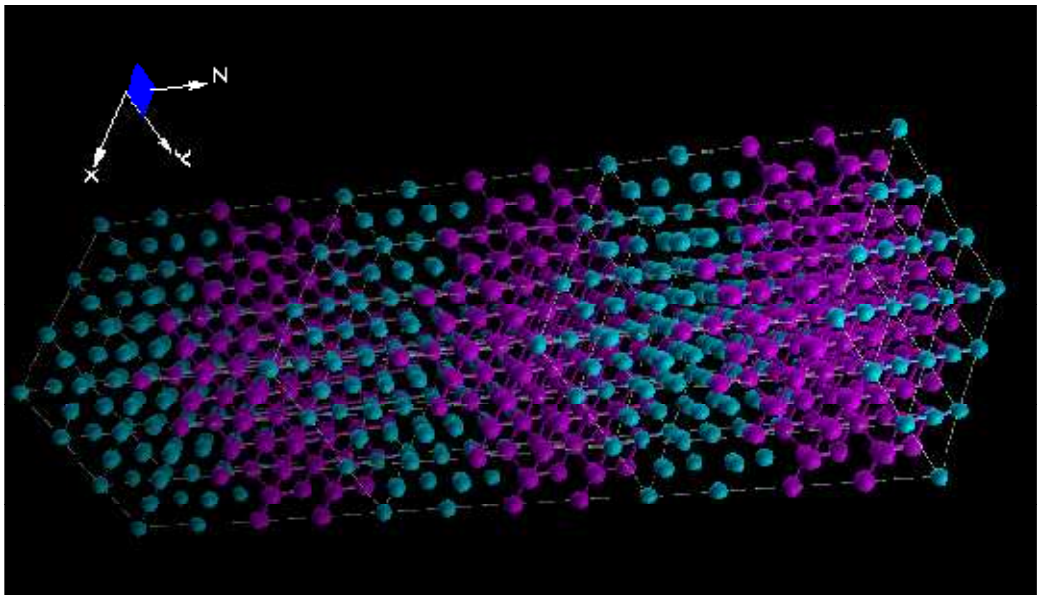
Şekil 3.22. İkişer katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı (maviler silisyum atomlarını, morlar germanyum atomlarını gösterir)

Şekilden de görüldüğü gibi ilk olarak iki katman silisyum ardına iki katman germanyum (001) yönünde büyütülmüştür. Bu yapının farklı açı görüntüleri ise Şekil (3.23)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23. İkişer katmanlı Si/Ge bulk heteroyapının farklı açı görüntüleri

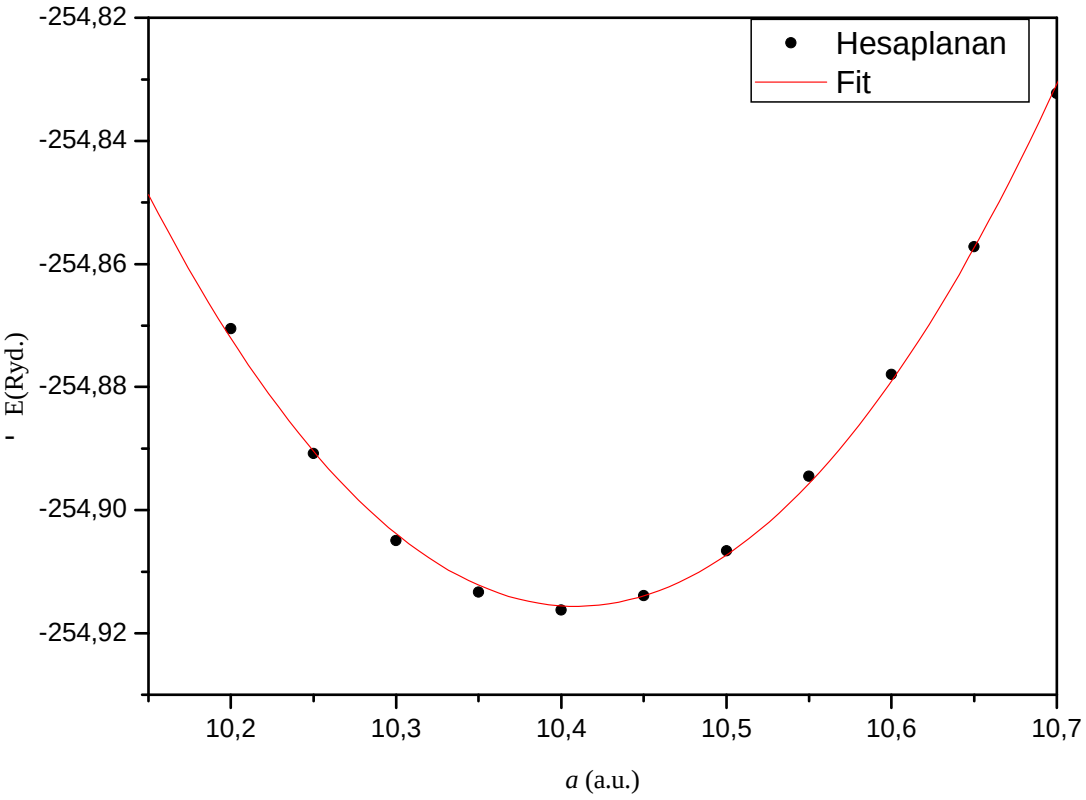
Bu yapının x, y, z eksenleri boyunca periyodik bir şekilde çoğaltılmış (3x3x3) yapısı Şekil (3.24)'te verilmiştir.



Şekil 3.24. Çoğaltılmış (3x3x3) Si/Ge bulk heteroyapısı

Örgü Sabiti Yakınsaması

Tek katmanlı Si/Ge bulk heteroyapının örgü sabiti hesabına benzer şekilde, sistem için başlangıç örgü sabiti 10.20'den başlayıp 10.60'a kadar 0.05 değerinde artırılarak belirli aralıklarla değiştirilmiş, bu değerlere karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi Şekil (3.35)'te verilmiştir.



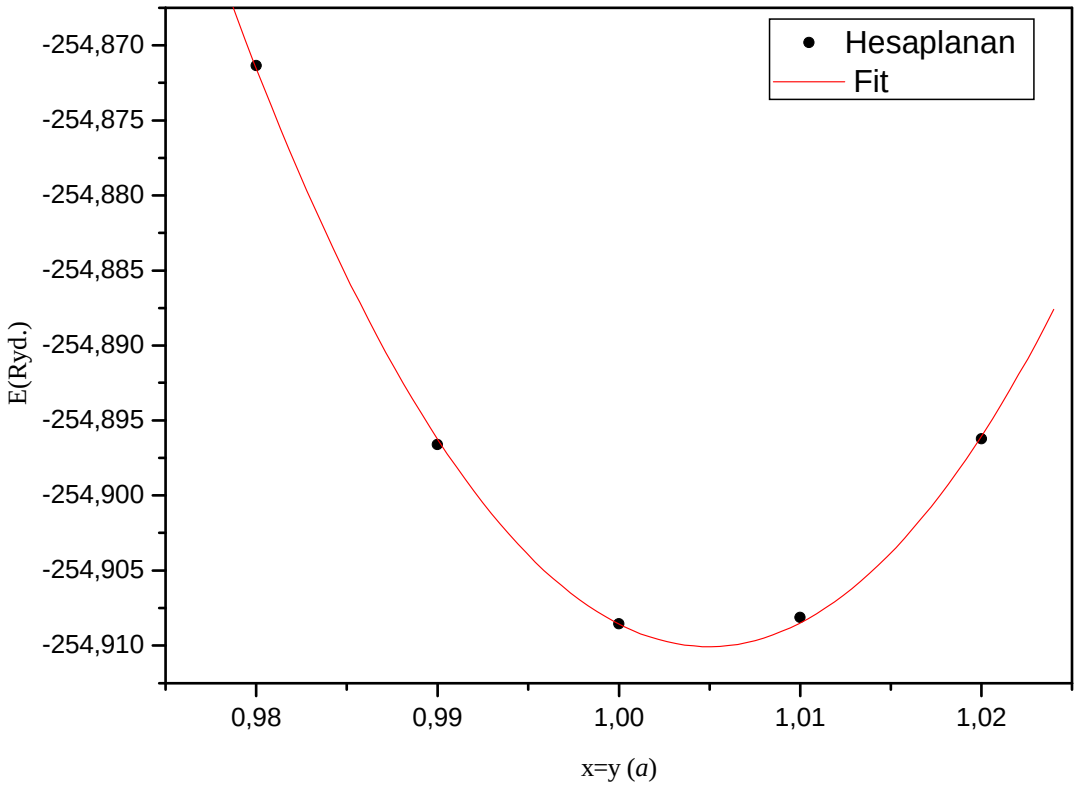
Şekil 3.25. İkişer katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi

Şekilden de gözlemlendiğine göre minimum toplam enerji -254.91562 Ryd ve bu değere karşılık gelen örgü sabiti 10.410 a.u. bulunmuştur.

z-Yönünde Optimizasyon

Tek katmanlı Si/Ge bulk yapıda yapılan hesaplamalar benzer şekilde ikişer katmanlı Si/Ge bulk yapısına uygulanmıştır. İlk olarak sistemin z-yönü boyunca sıkıştığı varsayılmış ve z=0.98*a* değeri için x=y(*a*)'ın 0.98, 0.99, 1.01 ve 1.02

değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu toplam enerjinin konuma göre değişimi Şekil (3.26)'da verilmiştir.



Şekil 3.26. Toplam enerjinin konuma göre değişimi (z=0.98*a*)

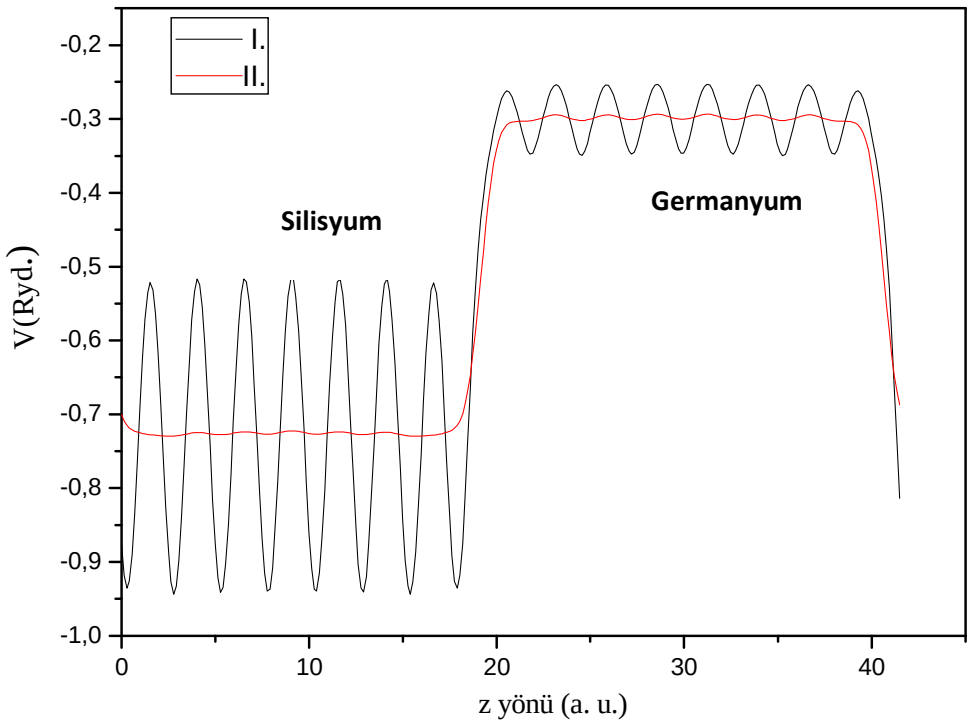
Şekil dikkatlice incelendiğinde minimum toplam enerji değeri -254.91008 Ryd ve buna karşılık gelen konum 1,00509*a* bulunmuştur. Benzer şekilde z=0.99*a*, z=1.01*a* ve z=1.02a değerleri için de hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo (3.2)'de listelenmiştir. Tabloda aynı zamanda Poisson oranı da yer almıştır.

Tablo 3.2. İkişer katmanlı Si/Ge için z yönünde optimizasyon parametreleri

z (a)	x=y(a)	E_{min}(Ryd)	Poisson Oranı
1.02	0,99442	-254,90844	0.2790
1.01	0,99685	-254,91406	0.3150
0.99	1,00218	-254,91484	-0.2180
0.98	1,00509	-254,91008	-0.2545

Arayüzey Potansiyel Eğrileri

Hesaplanmış Poisson oranı atomik konumlara etki ettirildikten sonra, sistem gevşeme hesabına tabi tutulmuştur. Daha sonra ikişer katmanlı Si/Ge bulk heteroyapının effektif potansiyel hesabı yapılmıştır. Bu potansiyelin z-yönüne göre değişimi Şekil (3.27)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.27. İkişer katmanlı Si/Ge bulk heteroyapı için efektif potansiyel eğrileri

3.4. Sonuç

Bu tez çalışmada (001) yönünde tekli ve ikişer katmanlı olarak modellenmiş Si/Ge bulk heteroyapının taban durumdaki örgü sabiti, toplam enerjisi ve ortalama efektif potansiyeli yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmiştir. Hesaplamalar, temeli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanan Düzlem Dalga Öz Uyum Alan Programı kullanılarak yapılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi bu tür hesaplamalarda her bakımdan başarılı olmuştur. Hesaplamaların sonucunda Si ve Ge'un efektif potansiyelleri arasında belirgin bir fark olduğu görülmüştür. Bu sonuç Si ve Ge gibi malzemelerin kuantum kuyularının üretilmesinde kullanılmasını sağlar. Bununla beraber, bu sistemlerin elektronik ve opto-elektronik aletlerin yapımında önemli olduğunu vurgulamak gerekir. Bundan sonraki çalışmalarımızda bu sistemin elektronik bant yapısını çalışmak olacaktır.

KAYNAKLAR

Akkuş H., SbSI Kristalinin Elektronik Ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması, ADANA, 113s., (2007).

Almbladh C. and Von Barth U., "Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues," Phys. Rev. B 31:3231, (1985).

Baldereschi A., *Phys. Rev.* B **12** 5212, (1973).

Baldereschi A., Baroni S. and Resta R., *Phys. Rev. Lett.* **61** 734, (1988).

Baldereschi A., Baroni S. and Resta R., "Band offset in lattice-matced heterojunctions: A model and first-principles calculations for GaAs/AlAs", Phys. Rev. Lett. **61**:734-737, (1988).

Baroni S, Resta R, Baldereschi A. and Peressi M., *Proc. NATO Advanced Research Workshop on Spectroscopy of Semiconductor Microstructures* ed G Fasol *et al* (New York: Plenum) p 251, (1989).

Born M. and Oppenheimer R., Ann. Phys. Fr. **84** 457 (1927).

Ceperley D.M. and Alder B.J., Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

Chadi D. J. and Cohen M. L., *Phys. Rev.* B **8** 4547, (1973).

Christensen N. E., "Dipole effects and band offsets at semiconductor interfaces", Phys. Rev. B **37**:4528, (1988).

Cohen M. L., *Int. School of Physics 'Enrico Fermi'(Course LXXXIX, Varenna, 1983): Highlights of Condensed–Matter Theory* ed F Bassani *et al* (Amsterdam: North-Holland) p 16, (1985).

Cohen M. L. and Heine V., The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. Solid State Physics, 24: 37-248 (1970).
Colombo L., Resta R. and Baroni S., *Phys. Rev.* B **44** 5572, (1991).

Devreese, J. T. and Camp, P. V., Electronic Structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter. Plenum Pres. 430s., New York (1985).

Dirac, P.A.M. "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom", *Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc.*, **26**: 376-385 (1930).

Dirac P.A.M., Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).

Di Ventra M., Peressi M. and Baldereschi A., *Phys. Rev.* B **54** 5691 Di Ventra M, Peressi M and Baldereschi A 1996 *J. Vac. Sci. Technol.* B **17** 2936, (1996).

Di Ventra M., Peressi M. and Baldereschi A., *Proc. 23rd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* ed M Scheffler and R Zimmermann (Singapore: World Scientific) p 987, (1996).

Dreizler R.M. and Gross E.K.U., Density Functional Theory (Springer, Berlin, 1990).

Erkişi A., Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi, ANKARA, 106 s., (2007).

Fermi E., Z. Phys. **48**, 73 (1928).

Fock V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. Z. Phys., **61**: 126-148 (1930).

Franciosi A. and Van de Walle C. G., "Heterojunction band offset engineering." Surf. Sci. Rep. **25**:1, (1996).

Froyen S., *Phys. Rev.* B **39** 3168, (1989).

Fu C. L. and Ho K. M., *Phys. Rev.* B **28** 5480, (1983).

Gaspar R., Acta. Phys. Hung. **3**, 263 (1954).

Gombas P., Die Statistische Theorie des Atoms und Ihre Anwendungen, Springer, Wien, (1949).

Gürünlü H., Kübik GaN (0 0 1) yüzeyinin elektronik yapısı, ANKARA, 84s., (2005).

Hartree D. R., The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central (1928).

Hoenberg P. and Kohn W., *Phys. Rev.* **136**B 864, 1964.Hybertsen M. S. and Louie S. G., *Phys. Rev.* B **34** 5390, (1986).

Hybertsen M. S. and Louie S. G. ,*Phys. Rev.* B **34** 5602, (1987).

Hybertsen M. S. and Louie S. G., *Phys. Rev.* B **35** 5585, (1987).

Jackson J. D., *Classical Electrodynamics* (New York: Wiley), (1975).

Kleinman L., *Phys. Rev.* B **24** 7412, (1981).

Kohn W. and Sham L. J., *Phys. Rev.* **140**A 1133, (1965).

Lambrecht W. R. L., Segall B. and Andersen O. K., "Self-consistent dipole theory of heterojunction band offsets", Phys. Rev. B **41**:2813, (1990).

Löwdin P. O., Correlation Problem in Many-Electronic Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. Adv. Chem. Phys., **2**: 207-322 (1959).

Lundqvist S. and March N. H., (eds) *Theory of Inhomogeneus Electron Gas* (New York: Plenum), (1983).

Martin, R.M., "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods", ***Cambridge University Press***, 119-159 (2004).

Monkhorst H. J. and Pack J. P., *Phys. Rev.* B **13** 5188, (1976).

Nicolini R., Vanzetti L., Mula G., Bratina G., Sorba L., Franciosi A., Peressi M., Baroni S., Resta R. and Baldereschi A., *Phys. Rev. Lett.* **72** 294, (1994).

Nielsen O. H. and Martin R. M., *Phys. Rev. Lett.* **50** 697, (1983).

Nielsen O. H. and Martin R. M., *Phys. Rev.* B **32** 3780, (1985).

Nielsen O. H. and Martin R. M., *Phys. Rev.* B **32** 3792, (1985).

Parr R.G. and Yang W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).

Perdew J.P. and Levy M., "Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuties." Phys. Rev. Lett. **51**:1884-1887, (1983).

Peressi M. and Baroni S., *Phys. Rev.* B **49** 7490, (1994).

Peressi M., Baroni S., Baldereschi A. and Resta R., *Phys. Rev.* B **41** 12 106, (1990).

Peressi M., Colombo L., Baldereschi A., Resta R. and Baroni S., *Phys. Rev.* B **48** 12 047, (1993).

Peressi M., Binggeli N. and Baldereschi A., J. Phys. D: Appl. Phys. **31,** 1273–1299, (1998).

Philips, J. C., Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential. Phys. Rev., **112**: 685-695 (1958).

Pickett W. E., *Computer Phys. Rep.* **9** 115 and references therein, (1989).

Resta R., Colombo L. and Baroni S., *Phys. Rev.* B **41** 12 358, (1990).

Sham L.J. and Schlüter M., "Density-functional theory of the energy gap," Phys. Rev. Lett. **51**:1888-1891, (1983).

Slater J.C., Phys. Rev. **81**, 381 (1951).

Slater J. C., A Simplification of the Hartree-Fock Method. Phys. Rev., **81**: 385-390 (1951).

Thomas L. H., Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1926).

Tit N., Peressi M. and Baroni S., *Phys. Rev.* B **48** 17 607, (1993).

Van de Walle C. G., *Phys. Rev.* B **39** 1871, (1989).

Van de Walle C. G. and Martin R. M., *Phys. Rev. Lett.* **62** 2028, (1989).

Van de Walle C. G. and Martin R. M., "Theoretical study of band offsets and semiconductor interfaces", Phys. Rev. B **35**:154-8165, (1987).

Van de Walle C. G. and Martin R. M., "Theoretical study of Si/Ge interfaces", J. Vac. Sci. Tech. B **3(4)**:1256-1259, (1985).

Yin M. T. and Cohen M. L., Theory of *ab initio* pseudopotential calculations. Phys. Rev.B, **25**: 7403-7412 (1982).

Zhu X. and Louie S. G., *Phys. Rev.* B **43** 14 142, (1991).