# ÖRGÜ SABİTLERİ UYUŞMAYAN III-V YARIİLETKEN NANOTELLERİNİN ELEKTRONİK VE GEOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Barış ÖZKAPI**

**I. Danışman: Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ**
**II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLİ**

**2012-EDİRNE**

**T.C.**
**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ÖRGÜ SABİTLERİ UYUŞMAYAN III-V YARIİLETKEN NANOTELLERİNİN ELEKTRONİK VE GEOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

**Barış ÖZKAPI**

**DOKTORA TEZİ**
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**I. Danışman: Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ**
**II. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLİ**

**EDİRNE –2012**

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# ÖRGÜ SABİTLERİ UYUŞMAYAN III-V YARIİLETKEN NANOTELLERİNİN ELEKTRONİK VE GEOMETRİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİYLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Barış ÖZKAPI

Bu tez 20.01.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serap DALGIÇ
Üye

Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ
Üye

Prof. Dr. Ş. Erol OKAN
Üye

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Tez Yöneticisi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ
Üye

**Doktora Tezi**
**Örgü Sabitleri Uyuşmayan III-V Yarıiletken Nanotellerinin Elektronik ve Geometrik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi**
**T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Fizik Anabilim Dalı**

# ÖZET

Bu tezde, örgü sabitleri uyuşmayan III-V yarıiletkenlerinden InAs ve GaAs ile oluşturulan InAs/GaAs nanotel heteroyapılarının elektronik ve geometrik özellikleri incelenmiştir. (001) yönünde büyütülen InAs/GaAs bulk heteroyapıları ve InAs/GaAs nanotel heteroyapıları çalışılmıştır. Bulk heteroyapılar ve nanotel heteroyapıların her ikisi içinde farklı katmanlar çalışılmıştır. İncelenen sistemlerin denge durumu örgü sabitleri, toplam enerjileri, elektrostatik potansiyel eğrileri ve elektronik bant yapıları hesaplanmıştır. Ayrıca bu fiziksel niceliklerin tel yarıçapı ve katman sayısıyla olan ilişkileri incelenmiştir. Nanotel heteroyapılarda yarıçap değerinin artmasıyla denge durumu örgü sabitlerinin artığı gözlenmiştir. Nanotel heteroyapıların 0.9 nanometrenin altındaki yarıçapa sahip olduğu durumlarda örgü yapısındaki bozulmalar dikkati çekmiştir. Buna bağlı olarak elektrostatik potansiyel eğrilerde, InAs ve GaAs farkı gözlenmemiştir. Ancak 0.9 nm ve üzeri yarıçap değerlerine sahip nanotel heteroyapılarda hem örgü yapısı daha düzenli hem de InAs ve GaAs arasındaki potansiyel farkı bulk yapı özelliklerine benzer bir özellik göstermesine karşın bulk yapıdan elde edilen potansiyel farkından daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Hesaplamalar, temeli yoğunluk fonsiyonel teorisine dayanan düzlem dalga öz uyum alan programı ile gerçekleştirilmiştir.

**Yıl** **:** 2012
**Sayfa Sayısı** **:** 124
**Anahtar Kelimeler** **:** Yoğunluk fonksiyonel teorisi, III-V yarıiletkenleri, nanoteller, nanotel heteroyapılar, elektrostatik potansiyel, elektronik bant yapısı.

**Ph.D. Thesis**

**Density Functional Theory Investigation of Electronic and Geometric Properties of The Lattice Mismatched III-V Semiconducting Nanowires**

**Trakya University Institute of Naturel Sciences**

**Physics Department**

## ABSTRACT

In this thesis, we have investigated electronic and geometric properties of InAs/GaAs nanowire heterostructure which made up InAs/GaAs from lattice mismatched III-V semiconductors. InAs/GaAs bulk heterostructures and InAs/GaAs nanowire heterostructures which are growth in the (001) direction have been investigated. We studied the different layers both of bulk heterostructures and nanowire heterostructures. Equilibrium lattice constants, total energies, electrostatic potential curves and electronic band structures of investigated systems have been calculated. Also, the relation between wire radius and layer number of this physical quantities have been carried out. We observed that with increasing of the radius value equilibrium state lattice constant increases. We have noticed that distortions of the lattice structure below the radius of 0.9 nanometers. We have not observed an obvious electrostatic potential difference between InAs and GaAs. Nanowire heterostructures which have 0.9 nm and high value of radius show similar feature both lattice structure which have more regular and between InAs and GaAs potential deference bulk structure properties. However the difference of potential from obtain bulk structure lower. Our calculations have been carried out using plane wave self consistent field program based on density functional theory.

**Year** **:** 2012

**Number of Pages** **:** 124

**Keywords** **:** Density functional theory, III-V semiconductors, nanowires, nanowire heterostructures, electrostatic potantial, electronic band structure.

# TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmayı hazırlama fırsatı sunan, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresi boyunca teorik hesaplamalarda ve bilgisayar programlarında bana her türlü desteği veren, Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde çalışma ortamı sağlayan, bilgilerini ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Hande TOFFOLİ' ye teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans üstü eğitimim sırasında bana her türlü fiziki imkanı sağlayan ve Fizik bölümü laboratuarlarının kapılarını bana açan, T. Ü. Fen Fakültesi Dekanı Sayın Hocam Prof. Dr. Ş. Erol OKAN' a, Fizik Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Hasan AKBAŞ'a ve Sayın Hocam Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Altı aylık dönemlerde beni sabırla dinleyip cesaretlendiren, Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde görev yapan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ' a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olup önemli katkılar sağlayan, her zaman desteğini hissettiğim Sena GÜLER' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

Bölümdeki bilgisayar sisteminin kurulumu konusundaki yardım ve desteklerinden dolayı arkadaşlarım Yrd. Doç Dr. Sedat ŞENGÜL' e, Arş. Gör. Dr. Mutlu ÇOLAKOĞULLARI, Arş. Gör. Dr. Ünal DÖMEKELİ ve Arş. Gör. Cem CANAN' a teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Ali İhsan MEŞE'ye, Yrd. Doç. Dr. Abdullah BİLEKKAYA' ya ve Deniz EKŞİ' ye teşekkür ederim.

Bilgisayar sistemlerini kullandığım Ulusal Akademik Ağ ve Bilgi Merkezine (TR-GRİD)'ne ve bu çalışmayı doktora projesi kapsamında 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*
SEMBOLLER VE KISALTMALAR……...*vii*
TABLOLARIN LİSTESİ…….…….....*ix*
ŞEKİLLERİN LİSTESİ…….....*x*

1.GİRİŞ…….…….....1

2.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ…….....4
2.1 Çok Cisim problemi ve Born-Opponheimer Yaklaşımı……....5
2.2 Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı…….....7
2.2.1. Hatree Yaklaşımı ……....8
2.2.2. Hatree –Fock Yaklaşımı …… ...9
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı …… .10
2.3.1. Thomas-Fermi Teorisi…… .11
2.3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi…… .11
2.3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri…… .17
2.3.4. Kohn-Sham Denklemleri……. .20
2.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)…… .24
2.3.6. Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA)……...25
2.3.7. Pseudopotansiyeller……...26
2.3.8. Düzlem Dalga Açılımı…… .28
2.3.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Uygulamaları…… .30
a) Yapısal Gevşeme (relaxation)……...31
b) Bant Yapı Hesaplamaları…….32
c) Mikroskobik Averaj Tekniği ve Elektrostatik Potansiyel Kaymaları…….. .32

3. III-V YARİİLETKEN NANOTELLER ve FABRİKASYONU……..……..36
3.1. III-V Nanotellerinin Fabrikasyonu……...…...37
3.1.1. Şablon Yönelimli Nanotel Büyütmesi……....38
3.1.2. Serbest Nanotel Büyütmesi…….....39
3.2. Au-destekli MOCVD ile III-V Nanoteli Büyütmenin Temel İlkeleri…… .41
3.2.1. Temel Büyütme Mekanizması ……...41
3.2.2. Büyütme İşlemi….……...42
3.2.3. Au Nanoparçacığının Alaşımlaması …… .43
3.2.4. Eksenel ve Radyal Büyütme Metotları……..45
3.3. Nanotel Morfolojisi ve Kristal Yapı……....46
3.4. Nanotel Heteroyapılar…… .48
3.4.1. Eksenel Nanotel Heteroyapılar…….48
3.4.2. Radyal Nanotel Heteroyapılar…….....52
3.4.3. Nanotel-Alttaş Heteroyapılar…… ..55

4.SONUÇLAR ve TARTIŞMA……....57
4.1. Bulk İndiyum Arsenik Yarıiletkeni ……...57
4.2. InAs Yarıiletkeninin Kristal Yapısı……....59
4.3. InAs Yarıiletkeni İçin Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları……...60
a) Kinetik Enerji Kesilim Değeri ($E_{cut}$) Yakınsaması…… .60
b) $k_{nokta}$ ($k_{point}$) Yakınsaması…… ..62
4.4. InAs Yarıiletkenin Elektronik Bant Yapısı ……....66
4.5. Bulk Galyum Arsenik Yarıiletkeni…….67
4.6. GaAs Yarıiletkeninin Kristal Yapısı……...68
4.7. GaAs Yarıiletkeni İçin Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları……...69
a) Kinetik Enerji Kesilim Değeri ($E_{cut}$) Yakınsaması……...69
b) $k_{nokta}$ ($k_{point}$) Yakınsaması…… .71
4.8. GaAs Yarıiletkenin Elektronik Bant Yapısı……...75
4.9. InAs/GaAs Bulk Heteroyapısı……....75
4.9.1.Örgü Sabiti Hesabı……...77
4.9.2. z yönünde Optimizasyon……..81
4.9.3. Elektrostatik Potansiyel Kaymaları (offsets)…….88

4.10. InAs/GaAs Nanotel Heteroyapısı ……..92
4.10.1. Örgü Sabiti Optimizasyonu……..92
a) Farklı yarıçaplardaki birer katmanlı nanotel heteroyapıları……..92
i) r=5.6Å ……..……...94
ii) r=8.8Å ……..……..95
iii) r=11.2Å ……..……...97
b) Farklı yarıçaplardaki ikişer katmanlı nanotel heteroyapıları…….98
i) r=5.6Å yarıçaplı nanotel heteroyapı……100
ii) r=7.8Å yarıçaplı nanotel heteroyapı ……101
iii) r=9.2Å yarıçaplı nanotel heteroyapı…….103
iv) r=9.8Å yarıçaplı nanotel heteroyapı……104
4.10.2. Elektrostatik Potansiyel Kaymaları (offsets)…….. 104
a) Farklı yarıçaplardaki birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için potansiyel kaymaları…….……..…105
b) Farklı yarıçaplardaki ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için potansiyel kaymaları……..107
4.10.3. Elektronik Bant Yapıları……..111
4.11. Sonuçlar…….…...114
KAYNAKLAR……115
ÖZGEÇMİŞ……124

# SEMBOLLER ve KISALTMALAR

## SEMBOLLER

$E_{cut}$ : Minimum enerji

$E_{cut}$ : Kinetik enerji kesilim değeri

$k_{point}$ : k nokta setleri

eV : Elektron volt

Ry : Rydberg

a.u. : Atomik birim

$a$ : Örgü sabiti

$\Delta V$ : Elektrostatik potansiyel farkı

$n(\mathbf{r})$ : Elektron yoğunluğu

$\varepsilon_{xc}(n)$ : Değiş tokuş korelasyon fonksiyonu

$\varepsilon_i$ : Enerji özdeğeri

$V_{exr}(r)$ : Dış potansiyel

$\Psi_0(\{r\})$ : Taban durum dalga fonksiyonu

$\hat{H}$ : Hamiltonyen operatörü

$\hat{T}$ : Kinetik enerji operatörü

$V_{eff}$ : Efektif potansiyel

$V_H$ : Hatree potansiyeli

$C_k(\vec{G})$ : Fourier sabiti

$\phi_i(\vec{r})$ : Khon-Sham orbitali

$F_{xc}$ : Artış faktörü

$r_b$ : Bohr yarıçapı

$r_c$ : Kor yarıçapı

$\vec{G}$ : Ters uzay dalga vektörü

$m^*$ : Efektif kütle

$m_0$ : Elektron kütlesi

$w(r)$ : Filtre fonksiyonu

# KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| DFT | : Yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| FESEM | : Alan emisyon tarama elektron mikroskobu |
| GaAs | : Galyum Arsenik |
| GGA | : Genel Gradyant yaklaşımı |
| HK | : Hohenberg ve Kohn |
| InAs | : Indiyum Arsenik |
| LDA | : Yerel yoğunluk yaklaşımı |
| LED | :Işık yayan diyot |
| MBE | : Moleküler ışın epitaksisi |
| MOCVD | : Metal organik kimyasal buhar çökeltimi |
| PWSCF | : Düzlem dalga öz uyum alan programı |
| SCF | : Öz uyumlu alan |
| VLS | : Buhar- katı-sıvı |
| VSS | :Buhar-katı-katı |
| WZ | : Wurtsize |
| ZB | : Zing Blende |

# TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 4.1.: Bulk InAs için bazı önemli fiziksel parametreler

Tablo 4.2.: Bulk InAs için teorik ve deneysel örgü sabiti değerleri

Tablo 4.3.: Bulk GaAs için diğer bazı fiziksel parametrele

Tablo 4.4.: Bulk GaAs için teorik ve deneysel örgü sabiti değerleri

Tablo 4.5.: Bazı bulk yapılar için hesaplanan örgü sabiti değerleri

Tablo 4.6.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

Tablo 4.7.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

Tablo 4.8.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

# ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1.: Hohenberg-Kohn teoremlerinin şematik gösterimi.

Şekil 2.2.: Kohn-Sham denklemlerinin çözüm döngüsü (öz uyum döngüsü).

Şekil 2.3.: Atomun genel yapısı.

Şekil 2.4.: Pseudodalga fonksiyonu ve Pseudopotansiyel.

Şekil 3.1.: Bir Au katalitik parçacığı kullanan Si tellerinin VSL büyütmesi.

Şekil 3.2.: Nanotel büyütme mekanizmasının şematik gösterimi.

Şekil 3.3.: Adatomların (a) eksenel büyütme (b) radyal büyütmeye katkıları.

Şekil 3.4.: (a) GaAs (111)B substratı üzerinde GaAs nanotelleri (b) InAs (111)B substratı. üzerinde InAs nanotellerinin FESEM görüntüleri.

Şekil 3.5.: Eksenel bir nanotel heteroyapının büyütme sürecinin şematik gösterimi.

Şekil 3.6.: Nanotel heteroyapıların (a) tabaka tabaka büyütme (b) ada büyütme olan iki farklı büyütme modunun şematik gösterimi.

Şekil 3.7.: Eksenel büyütme şemaları.

Şekil 3.8.: Eksenel nanotel heteroyapı etrafında kasıtsız kabuk büyütmesinde radial büyütmenin nasıl sonuçlandığının şematik diyagramı.

Şekil 3.9.: Radyal kabuk büyütmeyi izleyen eksenel kor büyütmeli radyal bir nanotel heteroyapının büyütme sürecinin şematik gösterimi.

Şekil 3.10.: Çeşitli GaAs kor bölgeleri.

Şekil 3.11.: GaAs (111)B substratı üzerindeki nanoteller ve InAs izlerinin büyütme sürecinin Gösterimi.

Şekil 4.1.: a) Zinc blende kristal örgü yapısı b) Katı InAs kristali .

Şekil 4.2.: InAs bulk yapısı için birim hücre örgüsü.

Şekil 4.3.: InAs bulk yapsı : a) 5x5x5 ebatlı b) 5x5x1 ebatlı.

Şekil 4.4.: InAs bulk için toplam enerjinin $E_{cut}$' a göre değişimi.

Şekil 4.5.: Farklı kinetik enerji kesme değerleri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimleri.

Şekil 4.6.: Toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

Şekil 4.7.: Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.8.: Toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi ($k_{point}$=6x6x6 ve $E_{cut}$=35 Ryd).

Şekil 4.9.: Bulk InAs yarıiletkeninin elektronik bant yapısı.

Şekil 4.10.: Katı GaAs kristali.

Şekil 4.11.: GaAs bulk yapısı için birim hücre örgüsü.

Şekil 4.12.: GaAs bulk yapsı : a) 5x5x5 ebatlı b) 5x5x1 ebatlı.

Şekil 4.13.: InAs bulk için toplam enerjinin $E_{cut}$' a göre değişimi.

Şekil 4.14.: Farklı kinetik enerji kesilim değerleri toplam enerjinin örgü sabitine göre Değişimi.

Şekil 4.15.: Toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

Şekil 4.16.: Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.17.: Toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi ($k_{nokta}$=6x6x6).

Şekil 4.18.: Bulk GaAs yarıiletkeninin elektronik bant yapısı.

Şekil 4.19.: (001) yönünde modellenmiş InAs/GaAs bulk heteroyapıları.

Şekil 4.20.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Şekil 4.21.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Şekil 4.22.: $(InAs)_4/(GaAs)_4$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Şekil 4.23.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ bulk heteroyapısının z=0.98a , z=0. 99a, z=1.01a ve z=1.02a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.24.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için toplam enerjinin z yönündeki değişimlere göre değişimi.

Şekil 4.25.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ bulk heteroyapısının z=1.003a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.26.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısının z=0.98a, z=0. 99a, z=1.01a ve z=1.02a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.27.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ için toplam enerjinin z yönündeki değişime göre değişimi.

Şekil 4.28.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısının z=1.009a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.29.: $(InAs)_1/(GaAs)_1$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.30.: $(InAs)_2/(GaAs)_2$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.31.: $(InAs)_4/(GaAs)_4$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.32.: Birer katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapısı farklı açılardan görüntüleri.

Şekil 4.33.: Farklı yarıçaplarda kesilen InAs/GaAs nanotel heteroyapılar.

Şekil 4.34.: r= 5.6 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.35.: Birer katmanlı, r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri : a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.36.: r=8.8 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.
Şekil 4.37.: Birer katmanlı, r=8.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.38.: r=11.2 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.
Şekil 4.39.: Birer katmanl, r=11.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.40.: İkişer katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapısının farklı açılardan görünümü.
Şekil 4.41.: Farklı yarıçaplarda kesilen ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapılar.
Şekil 4.42.: r= 5.6 Å yarıçaplı ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.
Şekil 4.43.: İkişer katmanlı, r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.44.: r= 7.8 Å yarıçaplı ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.
Şekil 4.45.: İkişer katmanlı, r=7.8Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.46.: İkişer katmanlı, r=9.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.47. :İkişer katmanlı, r=9.8Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.
Şekil 4.48.: Birer katmanlı r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.
Şekil 4.49.: Birer katmanlı r=8.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.
Şekil 4.50.: Birer katmanlı r=11.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.
Şekil 4.51.: İkişer katmanlı r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.52.: İkişer katmanlı r =7.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.53.: İkişer katmanlı r =9.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.54.: İkişer katmanlı r =9.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.55.: Birer katmanlı farklı yarıçaplardaki InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için elektronik bant yapıları a) r=5.6Å b) r=8.8Å ve c) r=11.2Å.

Şekil 4.56.: ikişer katmanlı farklı yarıçaplardaki InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için elektronik bant yapıları a) r=5.6Å b) r=7.8Å ve c) r=9.2Å.

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

Nanoteknoloji, maddeleri atomik ve moleküler düzeyde kontrol etme bilimi olarak tanımlanmaktadır. Bu teknolojinin temeli, atomları ve molekülleri tek tek ele alıp doğadaki atomik dizilimi taklit etme prensibine dayanır. Nanoboyutlu yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması, nanoölçekli aygıtların üretimi ve geliştirilmesi gibi nedenlerden dolayı nanoteknolojiye gereksinim duyulmuştur. Nanoteknoloji, insanoğlunun yıllardan beri ihtiyacını hissettiği bilim ve teknolojinin paralel olarak gelişmesiyle birlikte optoelektronik aygıtlar, lazer yapımı, bilgisayar teknolojisi, güneş pilleri, medikal, kozmetik ve ilaç sanayisi gibi birçok alanda etkin rol oynamaktadır. Bu teknolojinin gelişimine önemli bir katkı sağlayan nanoyapılardan biri de nanotellerdir.

Nanoteller yarıçapları nanometre mertebesinde ve boyları sınırsız uzunlukta olan tellerdir. Nanotellerin temel karakteristikleri boylarının enlerine oranının 1000 olmasıdır. Yalnızca birkaç nanometre çapında olan nanoteller pek çok önemli özelliklerinden dolayı araştırmalarda ilgi çekici olmayı başarmışlardır. Tek boyutlu olan bu yapıların fiziksel davranışları, normal sistemlere göre farklı özellikler taşımaktadır. Bunun en güzel örneği, silisyumun en çok çalışılan yarıiletken olmasına karşın, nanotel halindeyken yarımetal özellik göstermesidir (Durgun vd., 2007). Nanoboyuttaki bu yapıların, içinde barındırdığı kuantum mekaniği sayesinde, doğru olarak algılanıp hızlı bir şekilde geliştiği tartışmasız bir gerçektir. Bu sayede, elde edilen olağanüstü özellikleri teknolojinin yeni taleplerine cevap verebilmekte ve nanotellerin kontrollü bir şekilde üretilmesi teknolojiye büyük bir fayda sağlamaktadır.

Son yıllarda bu alanda kaydedilen önemli ilerlemelerden biri de nanotel fabrikasyonudur. Çeşitli yöntemlerle üretilme olanakları bulunan nanoteller değişik

türde kimyasal bileşimlere sahip olarak üretilebilirler. Bunlar, metalik, oksit, yarıiletken, nitrit ve kalkojen nanoteller olarak örneklendirilebilirler. Yarıiletken nanoteller II-VI, III-V ve IV. grup elementlerinden oluşan nanoteller olarak sınıflandırılırlar. Bu yarıiletken nanoteller çeşitli elementlerle katkılanarak kullanım alanları genişletilebilmektedirler. Önemli optik (Zhou vd., 2005; Yuhas vd., 2006; Kawaharazuka vd., 2007) ve manyetik (Byeun vd., 2007; Han vd., 2005; Choi vd., 2005; Yuhas vd., 2006; Clavel vd., 2007; Farvid vd., 2011 ) özelliklere sahip olup, kimyasal ve biyolojik sensör (Cui vd., 2001) ve spintronik gibi pek çok teknolojik uygulamanın temel yapıtaşları olmaya başlamıştır.

Nanotel teknolojisi açısından büyük bir öneme sahip olan, bir başka sistemler topluluğu da nanotel heteroyapılardır. Heteroyapılar deneysel katı hal fiziğinde eskiden beri bilinmekte olan sistemlerdir. Bant aralıkları birbirinden farklı büyüklükte ve konumda olan iki veya daha çok yarıiletkenin bir ara yüzeyde birleşmelerinden ve sırayla tekrarlanmalarından oluşur. Bant aralıkları arasındaki bu fark elektronların materyallerden birinde hapsolmasına neden olur. Böylece hapsolunan katmanda bir kuantum kuyusu oluşmuş olur. Son yıllarda bu prensibin nanotellere uygulanması konusunda birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Nanotellerin iç içe ve üst üste değişik katmanlar olarak büyütülmesiyle, nanotel heteroyapılar ve böylece kuantum noktaları oluşturulmuştur. Nanotel heteroyapılarıyla üretilen kuantum noktalarının birçok alanda kullanımı önerilmiştir. Bu çalışmalara örnek olarak Si/Ge (Lauhon vd., 2002), InAs/InP (Björk vd, 2007) ve GaAs/AlGaAs (Outtara vd., 2007 ) heteroyapıları verilebilir. Nanotel heteroyapılar üzerine yapılan teorik çalışmalar incelendiğinde ise, deneysel çalışmalara oranla birkaç çalışmayla sınırlı kaldığı literatürden görülmektedir. Bunlara örnek olarak, Si/Ge (Musin ve Wang., 2005; Akman vd., 2010; Peng vd., 2011), InAs/InP (Shu vd., 2010), InAs/GaAs (Niquet, 2007), GaN/InN ( Xiao vd., 2011) nanotel heteroyapıları üzerine yapılan çalışmalar verilebilir.

Makroskobik düzeydeki heteroyapılarda kullanılan malzemelerin örgü sabitleri birbirlerine yakın seçilmediği zaman, sistemin arayüzeyinde elastik bir gerilim oluşmaktadır. Ancak nanoteller bir boyutlu yapılar olduklarından dolayı bu gerilimi radyal olarak genişleyerek veya sıkışarak dağıtmaları mümkündür. Bu durumdan dolayı örgü sabitleri arasındaki uyumsuzluk, bu yapıların oluşturulmasında daha az kısıtlayıcılık göstermektedir. Bu çalışmada da örgü sabitleri arasında yaklaşık % 7.5

oranında uyumsuzluk bulunan III-V yarıiletkenlerinden InAs ve GaAs metaryalleri ile oluşturulan nanotel heteroyapılar ele alınmaktadır.

Nanoyapıların çalışılmasında bilgisayar hesaplamalarına dayanan simülasyon yöntemlerinin önemi pek çok kez ispatlanmıştır. Deneysel çalışmaların planlanması ve yorumlanmasında büyük fayda sağlamakta, araştırma maliyetlerini oldukça düşürmektedir. Nanoteknolojide vazgeçilmez haline gelen bu tür nümerik hesaplamaların içerisinde en çok tercih edilen metotlardan biri de Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi (DFT)' dir. DFT deneysel olarak sentezlenmemiş sistemlerin özelliklerini ve nanotel heteroyapı oluşturmak için kullanılan malzemelerin uygun olup olmadığını önceden belirlemede başarılı sonuçlar veren önemli bir metottur.

Bu tez çalışması dört bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde konuya genel bir giriş yapılmış ve önemi vurgulanmaya çalışılmıştır. İkinci bölümde hesaplamaların temel alındığı yoğunluk fonksiyonel teorisi ve uygulamaları ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır. Üçüncü bölümde III-V yarıiletken nanotelleri ve bunların üretimiyle ilgili teknik bilgiler tüm ayrıntılarıyla verilmiştir. Bölüm 4' te InAs/GaAs bulk heteroyapılar ve InAs/GaAs nanotel heteroyapılar olmak üzere iki sistem için de (001) yönlerinde teorik modellemeler yapılarak denge durumu örgü sabitleri, atomik konumları, toplam enerjileri ve elektrostatik potansiyelleri incelenmiştir. Ayrıca nanotel heteroyapıların elektronik bant yapıları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar yorumlanarak tez çalışması tamamlanmıştır.

# BÖLÜM 2

# YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Atomlar, moleküller ve katılar gibi çok parçacıklı sistemlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesini amaçlamak çok parçacıklı bir sistem için Schrödinger denkleminin çözülmesini gerektirmektedir. Çok elektronlu sistemlerin serbestlik dereceleri büyük olduğundan dolayı böyle sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü son derece zordur. Bu durumda dalga fonksiyonu yerine parçacık yoğunluğu üzerine odaklanan bir teorik yaklaşım kullanmanın birçok avantajı vardır. Maddelerin fiziksel özellikleri çoğunlukla sahip oldukları elektronların dağılımları ile belirlenir. Bu konuda ileri sürülen ilk yaklaşım yoğunluk fonksiyonel teorisinin (DFT) temellerini oluşturan Thomas-Fermi yaklaşımıdır (Thomas, 1926; Fermi, 1928). Bu yaklaşıma göre çok cisim probleminin temel değişkeninin elektron yoğunluğu olduğu fikri ileri sürülmüştür. Bu yaklaşımın öncülük ettiği yoğunluk fonksiyonel teorisinin temel prensibi ise "*etkileşen çok parçacıklı bir sistemin herhangi bir özelliğinin, taban durum yoğunluğu n(r)' nin bir fonksiyoneli olarak incelenebilmesi*" olarak tanımlanabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi üzerine yapılan ilk modern çalışmalar ise Hohenberg–Kohn ve ardından Kohn-Sham tarafından gerçekleiştirimiştir (Khon ve Sham, 1956). Bu çalışmaların getirmiş olduğu pratik çözüm ve doğruluk, teorik yaklaşımlar içinde yer alan DFT ye olan ilgiyi arttırmıştır (Martin, 2004). Yoğunluk fonksiyonel teorisinin katıların elektronik yapılarının hesaplanmasında temel bir teori olup, moleküller ve diğer sonlu sistemlerin özgün çalışmalarındaki önemi gittikçe artmaktadır. Son yıllarda nanoboyutlu metaryallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde de büyük bir rol oynamaktadır. DFT bazı yaklaşımlardan oluşmaktadır ve bu yaklaşımların sıra ile incelenmesi faydalı olacaktır.

## 2.1. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Herhangi bir kristal sistem, bir molekül veya katıdaki elektronlar, davranışlarını tanımlayan çok cisim dalga fonksiyonlarını içerirler. Elektronlar ve çekirdek tarafından oluşturulan bir sistemin Schrödinger denklemi,

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

formunda verilir. Burada $\psi$ çok parçacık dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisi, H ise Hamiltonyen operatörüdür. Çok parçacıklı bir sistemin dalga fonksiyonu çekirdeğin koordinatları $\vec{R}_I$ ve elektronların koordinatları $r_i$ konumlarına bağlıdır. Bu durumda sistemin dalga fonksiyonu,

$$\psi = \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \tag{2.2}$$

formuyla ifade edilirken hamiltonyeni ise,

$$\hat{H} = \hat{T}_{elek} + \hat{T}_{çek} + \hat{V}_{elek-elek} + \hat{V}_{çek-çek} + \hat{V}_{çek-elek} \tag{2.3}$$

formunda verilir. Schrödinger denlemi,

$$(\hat{T}_{elek} + \hat{T}_{çek} + \hat{V}_{elek-elek} + \hat{V}_{çek-çek} + \hat{V}_{çek-elek})\psi(R_I, r_i) = E\psi(R_I, r_i) \tag{2.4}$$

formunu alır. Burada atomik birimlerde ($\hbar = e = m_e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$) elektronların kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_{elek} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \tag{2.5}$$

çekirdeğin kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_{çek} = -\frac{1}{2M_I}\sum_{I=1}^{N_I}\nabla_I^2 \tag{2.6}$$

elektron-elektron etkileşme terimi,

$$\hat{V}_{elek-elek} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N_e}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \tag{2.7}$$

çekirdek-çekirdek etkileşme terimi,

$$\hat{V}_{çek-çek} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I Z_J}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_J\right|} \tag{2.8}$$

elektron-çekirdek etkileşme terimi ise,

$$\hat{V}_{elek-çek} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Ne}\sum_{I=1}^{N_I}\frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} \tag{2.9}$$

formlarında ifade edilirler. Böyle bir sistemin dış alan altında olduğu düşünülürse hamiltonyene bir ek terim daha gelmektedir. Bu terim ise,

$$\hat{V}_{ext} = V(\vec{r}_1, \vec{r}_{2,}, ...; \vec{R}_1, \vec{R}_2, ...) \tag{2.10}$$

formu ile ifade edilen tüm parçacıkların dış alan tarafından gördükleri enerji terimidir. Bu terimlerden oluşan bir hamiltonyene sahip sistemler için Schrödinger denklemini 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. Bilindiği gibi çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha büyük ve aynı zamanda bunun sonucu olarak hızları ise elektronun hızından daha küçüktür. Born ve Oppenheimer bu durumu göz önüne

alarak ağır çekirdeğin hareketsiz olduğu bir tasarı öne sürdüler (Born ve Oppenheimer, 1927). Bu yaklaşıma göre elektronlar çekirdeklere göre çok daha hafif ve çok daha hızlı olduklarından çekirdekler elektronların hareketlerinden etkilenmezler. Ancak elektronların hareketlerinin ortalamasından etkilenebilirler. Bu durumda çekirdekler sadece elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket ederler. Herhangi bir elektronun ani hareketi çekirdeğin konumunda herhangi bir değişiklik oluşturmaz ve çekirdeğin konumu sabit kalır. Bu yaklaşım göz önüne alındığında çekirdekler durağan olduğundan kinetik enerjileri sıfır olacaktır. Çekirdekler arasındaki etkileşme teriminden gelen katkıda sabit olacağından, bu terim uygun bir referans seçimiyle birlikte sıfır alınabilir. Sistemin bulunduğu dış alan terimi $V_{ext}$' de sıfır alınırsa sistemin denklem (2.3) ile verilen hamiltonyeni,

$$\hat{H} = \hat{T}_{elek} + \hat{V}_{elek-elek} + \hat{V}_{çek-elek} \tag{2.11}$$

formunu alır. Elektronik hamiltonyen olarak adlandırılan bu ifade

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Ne}\sum_{I=1}^{N_I}\frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N_e}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \tag{2.12}$$

formunda tekrar yazılabilir. Çözüme ulaşmak büyük ölçüde kolaylaşmasına rağmen yine de zorluk oluşturan durumlar söz konusudur. Burada üçüncü terim, elektron-elektron etkileşme potansiyeli olup bunun çözümü için kullanılan iki tür yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi; dalga fonksiyonu yaklaşımı adı altında Hartree Yaklaşımı ve Hartree-Fock Yaklaşımı, ikincisi ise; bu çalışmada kullandığımız yoğunluk fonksiyonu yaklaşımıdır.

### 2.2. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı

Bu yaklaşım, temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanımını esas almaktadır. Hatree Yaklaşımı ve Hatree-Fock yaklaşımı olmak üzere iki başlık altında verilebilir.

### 2.2.1. Hatree Yaklaşımı

Denklem 2.11' de verilen elektronik hamilyonyen için Schrödinger denkleminin çözümü hala çok zordur. Hatree çok elektron Schrödinger denklemini tek elektron Schrödinger denklemine dönüştürerek problemin çözümüne kolaylık sağlayacak bir yöntem ileri sürmüştür (Hatree, 1928 ). Öz uyum alan yöntemi olarak ta bilinen bu yönteme göre, denklem (2.11)' de verilen elektronların etkileşmelerinden gelen $\hat{V}_{elek-elek}$ potansiyel terimi Scrödinger denkleminin çözümünü zorlaştırmaktadır. Elektronların etkileşmediği varsayılıp, bu terim sıfır alınırsa elektronların etkileşimini hesaba katmak için ise Hatree tarafından ileri sürülen öz uyumlu alan kavramı ortaya çıkmıştır. Bu fikre göre tüm sistemin bir $\phi$ dış potansiyeli etkisinde olduğu varsayılıp seçilen herhangi bir i. elektronun potansiyel enerjisi $\phi_i$ ile gösterilerek, diğer elektronlardan ayrılırsa sadece n. elektronun potansiyel enerjisine bağlı koordinatlar elde edilir. Bu durumda i. elektron için Hamiltonyen ifadesi,

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \phi_i(\vec{r}_i) + V_{iyon}(\vec{r}_i) \tag{2.13}$$

formunda yazılır. Bu ifadedeki ilk terim i. elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim i. elektronun diğer elektronlar tarafından oluşturulan bir alan altındaki potansiyel enerjisini (Hatree potansiyeli ($V_H$)) ve üçüncü terim ise i. elektronun sistemdeki tüm iyonlar tarafından oluşturulan alan altındaki potansiyel enerjisini göstermektedir. Diğer taraftan bu yaklaşıma göre çok elektron sisteminin dalga fonsiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır. Bu durumda sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \tag{2.14}$$

formunda ifade edilir. Bu noktadan itibaren çok elektron Schrödinger denklemi öz-uyumlu alan kullanılarak tek elektron Schrödinger denklemine dönüşmüş olur.

Hatree yaklaşımına göre elektronlar, sistemdeki diğer elektronların oluşturduğu bir alan içinde bağımsız olarak hareket etmektedirler. Fakat Coulomb etkileşmeleri göz önüne alındığında elektronların hareketlerinin birbirlerine bağlı olduğu görülmektedir.

Ayrıca bu yaklaşıma göre elektronlar ayırt edilebilir parçacıklar olarak kabul edilmiştir ancak elektronlar ayır edilemezler ve Paulie dışarlama ilkesine uyarlar. Bu demektir ki Hatree yaklaşımı elektronların anti-simetrik dalga fonksiyonlarına sahip olduklarını hesaba katmaz (Martin, 2004). Bu durum Hatree yönteminin kusuru olup, Hatree-Fock yaklaşımını doğurmuştur.

### 2.2.2. Hatree –Fock Yaklaşımı

Bu yaklaşım Paulie dışarlama ilkesinin Hatree yaklaşımına dahil edilmesiyle geliştirilmiştir (Fock, 1930; Slater, 1951). Hatree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektron orbitallerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Sistemin dalga fonksiyonu antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Antisimetri özelliğini sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı olarak bilinen,

$$\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,...\vec{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N)\\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N)\\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots\\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N)\end{vmatrix} \tag{2.15}$$

ifadesi ile verilir (Slater, 1951 ). Bu determinant ta iki satır veya sütun yer değiştirirse determinantın işareti değişir ve böylece anti-simetrilik şartı sağlanmış olur. Denklem (2.15)'te verilen ifadeyi içeren bir dalga denkleminin çözümüyle Hatree-Fock denklemini elde etmek mümkündür. Hamiltonyenin beklenen değerinin i. elektronun dalga fonksiyonuna göre minimize edilmesiyle Hatree-Fock denklemi,

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i)+V_H(\vec{r}_i)+V_{ex}(\vec{r}_i)\right]\Psi_i(\vec{r}_i)=E_i^{HF}\Psi_i(\vec{r}_i) \tag{2.16}$$

ifadesiyle verilir. Bu eşitliğin Hatree yaklaşımındaki anti simetrik dalga fonksiyonları tarafından oluşturulan değiş tokuş potansiyeli olarak adlandırılan, $V_{ex}$ potansiyel terimini bulundurmasıdır. Bu terimden gelen katkı açık olarak yazılırsa,

$$V_{ex} = -\sum_{j} \Psi_j(\vec{r}) \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{2.17}$$

formunu alır. Hatree-Fock enerjisi Hatree enerjisine değiş tokuş enerjisinin ilave edilmesiyle,

$$E^{HF} = E_H + E_{ex} \tag{2.18}$$

formunda yazılabilir (Devreese ve Camp, 1985). Hartree-Fock yöntemi, elektronlar arasındaki korelasyonu ihmal eder. Bundan 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. Dolayısıyla taban durum enerjisi ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi,

$$E_C = E - E^{HF} \tag{2.19}$$

eşitliği ile ifade edilir (Löwdin, 1959).

Hatree-Fock yaklaşımının tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir slater determinantı kullanıp, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması bu yaklaşımı avantajlı kılmaktadır. Bu metot elektronlar arasındaki korelasyonu göz önünde bulundurmamaktadır. Aynı zamanda değiş-tokuş teriminin yerel olmaması Hatree-Fock denkleminin çözümünü zorlaştırır ve denklemin çözümü uzun zaman almaktadır.

### 2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı

Schrödinger denklemindeki elektron-elektron etkileşme potansiyelinden gelen problemin çözümünü sağlamak için kullanılan yaklaşımlardan biride temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğu kullanmaktır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi de bu düşünceler üzerine oturtulmuştur.

### 2.3.1. Thomas-Fermi Teorisi

Temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanımı fikri ilk olarak Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılmıştır (Thomas, 1926; Fermi, 1928). Bu modele göre $n(\vec{r})$ elektron yük yoğunluğu olmak üzere sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int d\vec{r}\, n(\vec{r})^{5/3} \tag{2.20}$$

olarak verilebilir. Bu enerji terimini de içinde bulunduran Thomas-Fermi enerjisi

$$E^{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int d\vec{r}\, n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r}\,\frac{n(\vec{r})Z}{\left|\vec{r}-\vec{R}\right|} + \int d\vec{r}\,d\vec{r}'\,\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} \tag{2.21}$$

formunu alır. Bu ifadede kinetik enerji terimine eklenen ikinci terim ve üçüncü terimler sırasıyla çekirdek-elektron etkileşmesi ve Hatree enerji terimleridir.

Thomas ve Fermi' nin her ikisi de elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu hesaba katmamışlardır. Buna karşılık Dirac, bir dış potansiyel altındaki elektronlar için enerji fonksiyoneli ortaya koyarak bu teoriyi genişletmesine rağmen teori pek çok uygulamada doğru sonuca ulaşamamıştır (Dirac, 1930). Madde içindeki elektronların davranışlarını açıklamak için bu tür yaklaşımlar yetersiz kalmaktadırlar. Çünkü moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk düzenleri gibi fiziksel gerçeklerin hesaba katılmaması sonuçların gerçekten uzaklaşmasına sebep olmaktadır.

### 2.3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi atomlar, moleküller ve katıların temel durum özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan popüler ve başarılı kuantum mekaniksel yaklaşımlardan biridir. Temelleri Thomas ve Fermi tarafından atılan bu teori, Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirilmiş ve maddelerin temel durum özelliklerinin belirlenmesinde oldukça başarılı olan bir yöntem olmuştur. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içerisinde bulunan etkileşim

halindeki elektronların taban durum elektron yük yoğunluğu olan $n(\vec{r})$' nin $V(\vec{r})$' yi belirleyebileceği düşüncesini temel almaktadır.

$$n(\vec{r}) \Leftrightarrow V(\vec{r}) \tag{2.22}$$

Böylece problemin çözümünde dalga fonksiyonu yerine taban durum yoğunluğu fonksiyoneli ile tanımlanan ifade kullanılır.

Fonksiyonel kavramı genel olarak, bir fonksiyonu reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılar olarak tanımlanır. Değişkene bağlı bir fonksiyon olarak fonksiyonel,

$f(x): x \to y$ *fonksiyon*

$F[f(x)]: f(x) \to y$ *fonksiyonel*

formunda örneklenebilir. Yoğunluk tanımına gelince çok parçacıklı bir sistem için elektron yük yoğunluğu, çok cisim dalga fonksiyonu için tek parçacık elektron yük yoğunluğunun beklenen değerinin hesaplanması ile bulunur. Bu durumda yoğunluk operatörü,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \tag{2.23}$$

formunda verilir. Yoğunluk operatörü ile birlikte elektron yoğunluğunun beklenen değeri hesaplanırsa,

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \left\langle \Psi \middle| \hat{n}(\vec{r}) \middle| \Psi \right\rangle = \sum_{i=1,N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \left|\Psi(\vec{r}_1, ...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_N \\ &= \int \left|\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, ...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 ... d\vec{r}_N + \int \left|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, ...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 ... d\vec{r}_N \\ &= N \int \left|\Psi(\vec{r}, ...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_2 ... d\vec{r}_N \end{aligned} \tag{2.24}$$

ifadesi elde edilir. Burada $\vec{r}_i$ elektronların her birine etki eden bir değişkendir. Elektron yük yoğunluğunun normalize edilmiş formunun tüm uzay üzerinden integrali alınırsa elektron sayısı için,

$$N = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \tag{2.25}$$

ifadesi elde edilir. Bu durumda enerji ifadesi yoğunluğa bağlı olarak yazılabilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin amacını oluşturan, elektronik sistemin taban durumundaki toplam enerjisini yoğunluk terimleri cinsinden ifade edip dalga fonksiyonu terimlerini ortadan kaldırmak fikride bu durumu ifade etmektedir. Bundan dolayı elektronik enerjinin, uygun elektron yoğunluğu ve taban durum enerjisini sağlaması için yoğunluk cinsinden minimize edilmesi gerekir.

Bilindiği gibi bir sistemin belirlenmek istenilen enerji ifadesine, Schrödinger denkleminin çözümüyle kolayca ulaşılabilir. Denklem (2.12) ile verilen hamiltonyen ifadesi kullanılarak çekirdek-elektron etkileşmesinin beklenen değeri,

$$\left\langle \Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\middle|\hat{V}_{ne}\middle|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\right\rangle = -\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\int \Psi^*(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)d\vec{r}_1..d\vec{r}_N \tag{2.26}$$

formunu alır. Bu ifadedeki dalga fonksiyonu ve konjügesi ortak bir norm kare altında toplandığında,

$$\left\langle \Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\middle|\hat{V}_{ne}\middle|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\right\rangle = -\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\int \Psi^*(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}\left|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1..d\vec{r}_N \tag{2.27}$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemdeki toplam, i indisi üzerinden açıldığında,

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\middle|\hat{V}_{ne}\middle|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\right\rangle = -\sum_{I=1}^{N_n}[&\int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}\left|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1..d\vec{r}_N + \\ &\int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i-\vec{R}_I\right|}\left|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1..d\vec{r}_N + ...]\end{aligned} \tag{2.28}$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemdeki toplam terimlerinin her birinin, Coulomb terimlerindeki değişkenler üzerinden ayrı ayrı integralleri alındığında,

$$\left\langle \Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\middle|\hat{V}_{ne}\middle|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\right\rangle = -\sum_{I=1}^{N_n}[\int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_1-\vec{R}_I\right|} d\vec{r}_1\left|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 ... d\vec{r}_N + \int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_2-\vec{R}_I\right|} d\vec{r}_2\left|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)\right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 .. d\vec{r}_N + ...] \quad (2.29)$$

formu elde edilir. Burada, her terimin içerisinde yer alan ikinci integral terimi, $n(\vec{r})$ olarak bilinen yoğunluğu tanımlamaktadır. Bu aşamadan sonra elektron-çekirdek etkileşim enerjisi,

$$\begin{aligned} E_{ne} &= \left\langle \Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\middle|\hat{V}_{ne}\middle|\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\right\rangle \\ &= -\frac{1}{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\left[\int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_1-\vec{R}_I\right|} n(\vec{r}_1) + \int \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_2-\vec{R}_I\right|} n(\vec{r}_2) + ...\right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

formunda yazılabilir. Bu ifadedeki her terimin yoğunluk üzerinden integrali alındığında elektron-çekirdek etkileşmesinden elde edilen,

$$E_{ne} = -\sum_{I=1}^{N_n}\int n(\vec{r})\frac{Z_I}{\left|\vec{r}-\vec{R}_I\right|} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

formunda bir fonksiyonel meydana gelir.

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

$$E_{ee} = \frac{1}{2}\iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} \quad (2.32)$$

formunu alır. Burada $n^{(2)}$ ile verilen ifade,

$$n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{N(N-1)}{2}\int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 ... d\vec{r}_N \left|\Psi(\vec{r},\vec{r}',...\vec{r}_N)\right|^2 \quad (2.33)$$

formundadır. Bu ifade, $\vec{r}$ noktasında bir elektronun, $\vec{r}'$ noktasında ise ikinci bir elektronun bulunma olasılığını veren bir ifade olarak yorumlanabilir. Denklem (2.32) çok cisim problemlerinin çözümünü epeyce zorlaştıran terim olup, $E_{ne}$ ifadesine benzer şekilde türerilir. Eğer bu olasılık bilinirse o zaman problemi tam olarak çözmek mümkün olur. Bununla birlikte geliştirilmek üzere olan metot, tek parçacık yoğunluğunun yerine çift parçacık yoğunluğunun koyulmasına izin vermemektedir. Bu duruma göre bir yaklaşım yapılması gerekmektedir. Eğer iki elektron birbirleriyle hiç etkileşmeseydi o zaman denklem (2.32) de verilen çift parçacık yoğunluğu sadece tek parçacık yoğunluğunun bir ürünü olurdu. Bu durumda $n^{(2)}$ terimine ek bir düzeltme terimi gelir ve

$$n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') + \Delta n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') \quad (2.34)$$

formunda yazılır. Denklem (2.32) deki elektron-elektron enerjisi ise,

$$E_{ee} = \frac{1}{2}\iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n^{(2)}(\vec{r},\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} + \Delta E_{ee} \quad (2.35)$$

formunu alır. Buradaki ikinci terimin denklem (2.34)' ten geldiği görülür. Kinetik enerji teriminden dolayı ortaya büyük bir problem çıkar. Kinetik enerji operatörü bir türev içerdiği için dalga fonksiyonları ve konjugesini tek bir norm kare altında toplamak imkansızdır. Bu nedenle de yoğunluk terimlerinde yazılamaz. Bu durumda kinetik enerji,

$$T = -\frac{1}{2}\int d\vec{r}\Psi^*(\vec{r}_1,...\vec{r}_n)\nabla^2\Psi(\vec{r}_1,...\vec{r}_n) \quad (2.36)$$

formunda olur. Bu enerjiyi ele almak için yoğunluk fonksiyonel teorisinin varsayımı olan yoğunluk, tek parçacık orbitallerinin toplanmasıyla norm karelerinin toplamı olarak,

$$n(\vec{r}) = \sum_{n}^{N_e} \left|\phi_n(\vec{r})\right|^2 \tag{2.37}$$

formunda yazılır. Bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Sistemin kinetik enerjisi de Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir. Ancak bu kinetik enerji ifadesi sistemin gerçek kinetik enerjisine eşit değildir. Bunun için tek parçacıklı kinetik enerjiye ek bir düzeltme terimiin eklenmesiyle,

$$T = -\frac{1}{2}\sum_{n}^{N_e} d\vec{r}\,\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r}) + \Delta T \tag{2.38}$$

formunu alır. Son olarak sistemin toplam taban durum enerjisi için tüm terimler yerine konursa,

$$E = -\frac{1}{2}\int\sum_{n}^{N_e} d\vec{r}\,\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r})V_{ne}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint d\vec{r}d\vec{r}'\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} + \Delta T + \Delta E_{ee} \tag{2.39}$$

formu elde edilir.

Kinetik enerji, doğrudan $n(\vec{r})$ yoğunluğuna göre türevlendirilemez ancak eşit olduğu orbitallere göre türevlendirmek mümkündür. Elde edilen enerji ifadesinde görünen $\Delta E_{ee}$ ve $\Delta T$ terimlerinin önemi büyüktür. Bu terimlerin toplamı,

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \tag{2.40}$$

formunda verilen, değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak adlandırılır. Değiş-tokuş enerjisi, Hatree terimlerinin ihmal edildiği Pauli itmesidir. Korelasyon enerjisi ise 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 ve (LDA) ve Genel Gradyent yaklaşımı (GGA) olmak üzere iki kısımda incelenir. Kullanılan yerel yoğunluk yaklaşımı fonksiyoneli

$$E_{xc} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) \tag{2.41}$$

formunda verilir. Burada $\varepsilon_{xc}(n)$, $n$' nin basit bir fonksiyonudur. Değiş tokuş korelasyon fonksiyonellerine sonraki kısımlarda ayrıntılı biçimde tekrar ele alınacaktır. Böylece bu yaklaşım ile birlikte toplam enerji,

$$E = -\frac{1}{2}\int \sum_{n}^{N_e} d\vec{r}\, \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}\, \varepsilon_{xc}(n) n(\vec{r}) \tag{2.42}$$

şeklinde yazılabilir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin en önemli teoremleri olan Hohenberg and Kohn teoremlerini çıkarmak için bu sonuçlar kullanılmaktadır.

### 2.3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisi iki teoreme dayanır. İlk teorem Hohenberg ve Kohn tarafından önerilmiştir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Hohenberg ve Kohn' un yaklaşımı çok parçacık sistemlerinin kesin bir teorisi olarak yoğunluk fonksiyonel teorisini formüle etmek için ve bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyelindeki parçacıkların herhangi sistemi için kullanılmaktadır (Martin, 2004). Bu teoremin şematik gösterimi Şekil 2.1.' de verilmektedir.

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

Şekil 2.1. Hohenberg-Kohn teoremlerinin şematik gösterimi

Şekilde gösterilen 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.

İlk Hohenberg-Kohn teoremi, yoğunluğun sistemi tanımlayan temel fonksiyon olarak potansiyelin yerine kullanılabileceğini göstermektedir. Keyfi bir sabite bağlı olan potansiyel taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ ile belirlenmektedir. Hohenberg-Kohn' un makalesinde bu teorem dejenere olmayan taban durumlu yoğunluklar için doğrulanmaktadır (Burke vd., 2007 ).

**Teorem I**

Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altındaki parçacıklar sistemi için bu dış potansiyel bir sabit ile $n(\vec{r})$ yoğunluğu tarafından benzersiz bir şekilde belirlenir.

**Kanıt I**

ilk olarak, dış potansiyelin yoğunluk tarafından benzersiz bir şekilde belirlenmediği varsayılır. Aynı $n(\vec{r})$ temel durum yoğunluğuna götüren fakat biri diğerinden bir sabit kadar daha fazla olan iki farklı $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ ve $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ dış potansiyellerinin var olduğu varsayılsın. İki dış potansiyel, aynı taban durum yoğunluğuna sahip olduğu varsayılan iki farklı $\Psi_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ ve $\Psi_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ temel durum dalga fonksiyonuna sahip iki farklı $\hat{H}^{(1)}$ ve $\hat{H}^{(2)}$ hamiltonyenlerini meydana getirir. Varyasyonel ilkeye göre hiçbir dalga fonksiyonu $\hat{H}^{(1)}$ için $\Psi_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ 'in enerjisinden daha az bir enerji getiremez. Bu durum,

$$E^{(1)} = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle < \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle \tag{2.43}$$

formunda verilir. Taban durumun dejenere olmadığı varsayılırsa, eşitsizlik kurallara bağlı kalarak değişmez. İki hamiltonyen için de aynı yoğunluğa sahip olunduğundan dolayı denklem (2.43)' deki beklenen değer,

$$\left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(2)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle + \int d\vec{r} \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}) \tag{2.44}$$

formunda tekrar yazılabilir. Denklem (2.44)' deki etiketler (1 ve 2 numaraları) yer değiştirilirse benzer şekilde beklenen değer için,

$$\left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(2)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle + \int d\vec{r} \left[ V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] n_0(\vec{r}) \tag{2.45}$$

formu elde edilir. Denklem (2.44) ve Denklem (2.45) toplanırsa açıkça bir tutarsızlığın görüldüğü,

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \tag{2.46}$$

eşitsizliği elde edilir. Bu nedenle önemsiz bir katkı sabitiyle ayrılmadıkça, taban durum için aynı elektronik yoğunluğa karşılık gelen iki farklı potansiyel elde etmek mümkün değildir (Kohanoff, 2006, Martin, 2004). Dış potansiyel sabit içindeki yoğunluk tarafından eşsiz bir şekilde belirlenir.

**Teorem II**

Geçerli herhangi bir dış potansiyel altındaki bir sistemin temel durum enerjisi $E[n]$ elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ' ye bağlı evrensel bir fonksiyonel olarak yazılabilir. Belirli bir dış potansiyel için sistemin gerçek taban durum enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeri olarak tanımlanır ve gerçek taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ de $n(\vec{r})$ ye bağlı bir fonksiyonel olarak tanımlanır.

**Kanıt II**

Bu teoreme göre, dış potansiyel yoğunluk tarafından eşsiz bir şekilde belirlendiğine ve potansiyel sırayla taban durum dalga fonksiyonunu (dejenere durumlar hariç ) belirlediğine göre, kinetik enerji gibi sistemin diğer tüm gözlenebilirleri de eşsiz bir şekilde belirlenir. O halde enerji yoğunluğun fonksiyoneli olarak,

$$E[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} \equiv F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{II} \quad (2.47)$$

formunda yazılabilir. Burada F[n], kinetik enerji ve iç potansiyel enerjilerinin davranışları tüm sistemlerde aynı olduğu için evrensel bir fonksiyoneldir.

Taban durumdaki enerji, tek taban durum yoğunluğu $n^{(1)}(\vec{r})$ tarafından tanımlanır. Burumda bu enerji,

$$E^{(1)} = E\left[n^{(1)}\right] = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle \quad (2.48)$$

verilir. Varyasyonel ilkeye göre farklı bir yoğunluk $n^{(2)}(\vec{r})$, muhakkak daha yüksek bir enerji verecektir. Bu durum,

$$E^{(1)} = E\left[n^{(1)}\right] = \left\langle \Psi^{(1)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(1)} \right\rangle < \left\langle \Psi^{(2)} \middle| \hat{H}^{(1)} \middle| \Psi^{(2)} \right\rangle = E^{(2)} \quad (2.49)$$

olarak verilir. Sistemin, $n(\vec{r})$'nin bir fonksiyoneli olarak yazılan toplam enerjisi, $n(\vec{r})$' ye göre minimize edildiğinde taban durum enerjisi bulunur. Enerji minimizasyonunda oluşturulan doğru yoğunluk taban durum yoğunluğudur.

### 2.3.4. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$' nin bir fonksiyoneli olarak toplam elektronik enerji *E*' yi hesaplama problemini yeniden ortaya koymaktadır. Bu yaklaşım, etkileşen elektronlardan oluşan bir sistem yerine etkileşmeyen elektronlardan oluşan yardımcı bir sistem tanımlanmaktadır (Kohn ve Sham, 1965).

İkinci Hohenberg-Kohn teoremine göre, enerjinin global minimumuna taban durum yoğunluğunda ulaşılır. Minimumda, enerji fonksiyonelindeki küçük değişimler yoğunluktaki küçük değişimlerden dolayı sıfır olmalıdır. Bu durum,

$$\delta E_e[n] \equiv E_e[n + \delta n] - E_e[n] = 0 \quad (2.50)$$

olarak ifade edilir. Enerji minimizasyonu, tek parçacık orbitallerinin ortonormal olması koşulu altında belirsiz Lagrange çarpanları metodu kullanılarak yapılır ve

$$\delta\left\{E_e[n(\vec{r})]-\sum_{i,j}\lambda_{i,j}\left(\left\langle\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle-\delta_{ij}\right)\right\}=0 \tag{2.51}$$

formunda verilir. $\phi_i(\vec{r})$ yerine $\phi_i^*(\vec{r})$' e göre varyasyon tercih edilir. Bu da hesaplamalarda hem aynı sonucu verir hem de avantaj sağlar. Buna göre denklem (2.51) ifadesi,

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}\left\{E_e[n(\vec{r})]-\sum_{i,j}\lambda_{i,j}\left(\left\langle\phi_i\middle|\phi_j\right\rangle-\delta_{ij}\right)\right\}=0 \tag{2.52}$$

formunda yazılabilir. Bu ifadedeki terimlerin açık ifadeleri yerlerine yazılırsa,

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}\left[-\frac{1}{2}\sum_n^{Ne}\int d\vec{r}\,\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r})\right]+\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}\left[\int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}+\frac{1}{2}\iint\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'\right.$$
$$\left.+\int d\vec{r}\,n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))\right]\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}=\varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{2.53}$$

eşitliği elde edilir. Burada $\varepsilon_{xc}$ değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelidir ve aynı zamanda yoğunluğun basit bir fonksiyonudur. Denklem (2.53) de görülen işlemler yapılıp düzenlenirse,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r})+\left[V_{ext}(\vec{r})+\underbrace{\int d\vec{r}'\frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}}_{V_H}+\underbrace{\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]+n(\vec{r})\frac{\delta\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{XC}}\right]\phi_i(\vec{r})=\varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{2.54}$$

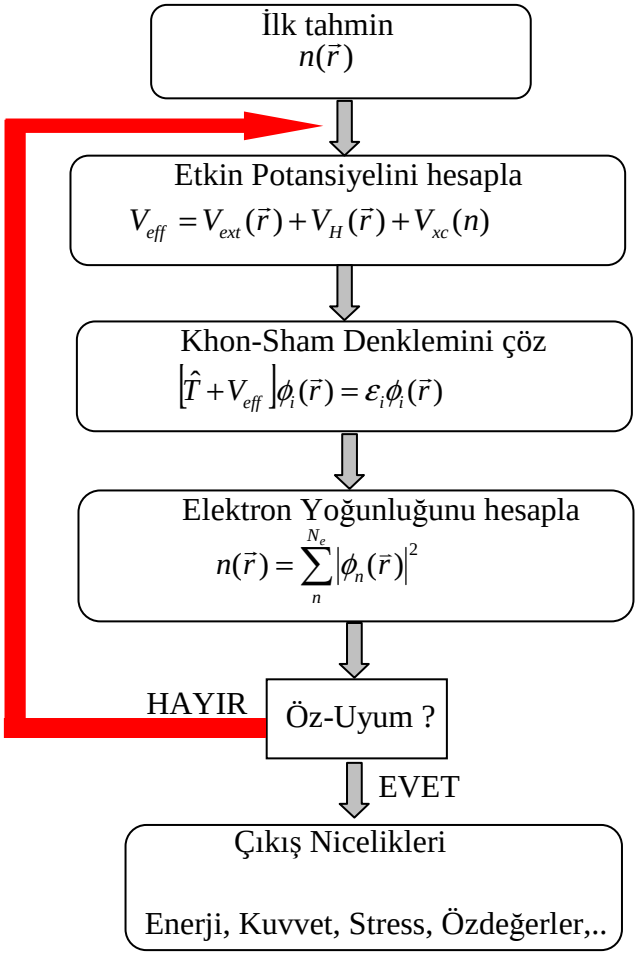
ifadesi elde edilir. Denklem (2.54) den de görüldüğü gibi $V_{ext}$, $V_H$ ve $V_{XC}$ yoğunluğa ve dolaylı olarak ta orbitallere bağlıdır. Bu üç terimin toplamı $V_{eff}$ ile gösterilir ve etkin potansiyel olarak adlandırılır. Bu durumda denklem (2.54)

$$\left[\hat{T} + V_{eff}\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.55}$$

formunda yazılır. Bu ifade Kohn-Sham denklemi olarak bilinir ve diğer bir eşitlik olarak,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \tag{2.56}$$

formunda da verilir. Burada $\varepsilon_i$ öz değerleri temsil etmektedir. Bu denklem yoğunluk fonksiyonel teorisinin en önemli eşitliklerinden biridir. Fiziksel olarak, etkileşen elektronların hareketinin bağımsız parçacıkların bir sistemi olarak işleyebileceği anlamını taşımaktadır. Kohn-Sham denklemini analitik olarak çözmek çok zordur. Buna karşılık, bu tezin gelecek bölümlerinde anlatılacak olan bazı methodlar ve yaklaşımlarla birlikte başarılı sonuçlara ulaşmak mümkündür. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için izlenen yol şematik olarak Şekil 2.2’ de verilmiştir.




Şekil 2.2. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünün şematik gösterimi (öz uyum döngüsü)

Hesaplamalara başlamadan önce enerji kesme parametrelerini belirlemek önemlidir. Periyodik bir potansiyel altındaki dalga fonksiyonu düzlem dalga baz setlerine genişletilebilir. Düzlem dalga genişlemesinde izinli $\vec{G}$ vektörleri, ters uzay örgü vektörleri olarak tanımlanır. Yüksek doğruluklu dalga fonksiyonlarını tanımlamak için sonsuz sayıda bu tür vektöre ihtiyaç duyulur. Diğer taraftan artan $\left|\vec{k} + \vec{G}\right|$ ile dalga fonksiyonlarının Fourier sabitleri $C_k(\vec{G})$ azalır. Böylece dalga fonksiyonlarının genişlemesi terimlerin sonlu bir sayısında kısaltılabilir. Örneğin

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k}^2 + \vec{G}^2\right| < E_{cut} \qquad (2.57)$$

eşitsizliğinde gösterilen kinetik enerjileri, enerji kesilim değeri $E_{cut}$' dan daha düşük olan tüm dalgalara sınırlandırılması gibi (Kohanoff, 2006).

Sistemin elektron dağılımını tanımlamada çoğunlukla iki tipik yaklaşım kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve Genel gradyent yaklaşımı (GGA)' dır.

### 2.3.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn-Sham ve Hatree denklemlerinin ikisi de varyasyonel metottan türemiş olup, tek elektron dalga fonksiyonu için öz-uyumlu denklemlerdir. Aralarındaki tek fark değiş-tokuş korelasyon terimidir. Yerel yaklaşım, türdeş elektronik sistemin özel bir durumu olarak, homojen olmayan sistemi tanımlar (Kohanoff, 2006; Burke, 2007). Bu yaklaşım homojen elektron gazına karşılık gelen değişim-korelasyon hol kullanır. Yerel yoğunluktaki enerji terimleri, elektronik yoğunluk $n(\vec{r})$ ile varsayılan değerde hesaplanan, enerji yoğunluğunun integrasyonu ile elde edilir (Kohanoff, 2006).

Değişim korelasyon enerjisi kesin olarak tahmin edilememektedir. Kohn ve Sham Yerel yoğunluk yaklaşımını ileri sürdüler. Bu yaklaşıma göre fonksiyonel, yerel yoğunluk $n(\vec{r})$' nin bir fonsiyonu olan bir fonksiyonele yaklaştırılır. Değişim korelasyon potansiyeli, değişim korelasyon enerjisinin yerel yoğunluğa göre fonksiyonel türevi olup, homojen elektron gazı için elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır. Bu durumda denklem (2.41) deki ifade dikkate alınarak,

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \left( \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))}{dn(\vec{r})} \right) \tag{2.58}$$

ifadesi yazılabilir. $\varepsilon_{xc}$' yi hesaplamak için literatürde farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar arasında en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder yaklaşımıdır. Cerpeley ve Adler Quantum Monte Carlo tekniklerinden elde ettikleri kesin sonuçlar bulmuşlardır (Ceperley ve Alder, 1980). Perdew ve Zunger de bunu basit bir form ile parametrize etmişlerdir (Perdew ve Zunger ). Bu form,

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \begin{cases} \dfrac{-0.9164}{r_b} - \dfrac{0.2846}{(1+1.0529\sqrt{r_b}+0.3334 r_s)} & , \quad r_b \geq 1 \\ \dfrac{-0.9164}{r_b} - 0.00960 + 0.00622 \ln r_b - 0.0232 r_s + 0.0040 r_b \ln r_b, & r_b < 1 \end{cases} \tag{2.59}$$

ifadesi ile verilir. Burada $r_b$ Bohr yarıçapı ve $\varepsilon_{xc}$ Rydberg olarak verilmiştir. İlk terim Hatree-Fock değişim katkısını vermektedir. Kalan terimler ise korelasyon enerjisini vermektedir.

Yerel yoğunluk yaklaşımının bazı sınırlamaları ve bazı sistemleri tanımlamak için yeterli olmayabilir. Birçok sistem için bu sınırlamaları ortadan kaldırabilmesi amacıyla Genel gradyent yaklaşımı ileri sürülmüştür.

### 2.3.6. Genel Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Elektron yoğunluğundaki homojen olmama sorununu çözmek için gradyent ve daha yüksek dereceli türevler cinsinden yoğunluğun bir açılımı yapılır (Kohanoff, 2006). Genel olarak değişim-korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla^2 n(\vec{r}) d\vec{r}, ...] \tag{2.60}$$

şeklindedir. Burada $F_{xc}$, Yerel yoğunluk yaklaşımı ifadesini değiştiren bir artış faktörüdür. İkinci dereceden gradyent açılımı,

$$E_{xc}[n] = \int A_{xc}[n] n(r^{4/3}) d\vec{r} + \int C_x[n] |\nabla n(\vec{r})|^2 n(r^{4/3}) d\vec{r} \tag{2.61}$$

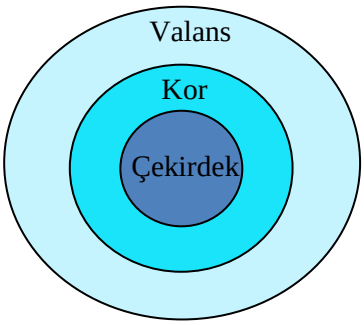
formunda verilir. Bu denklem asimtotik olarak, uzayda yavaş bir şekilde değişen yoğunluklar için geçerlidir. Ayrı ayrı normalizasyon koşullarını sağlayan boşluk değişim-korelasyonuna ek olarak birde izotropi koşulu da hesaba katılmaktadır. Bu tasarı birkaç farklı grup tarafından ileri sürülmüştür. Bunlar çok iyi bilinen fonsiyoneller olarak Perdew ve Wang tarafından 1986 ve 1991 yıllarında eleri sürülen PW86 ve PW91 (Perdew ve Wang 1986; Perdew, 1986 ; Wang ve Perdew, 1991), Becke, Lee, Yang ve Parr tarafından ileri sürülen BLYP (Becke, 1988; Lee vd., 1988) ve Perdew,

Burke ve Enzerhof tarafından ileri sürülen PBE (Perdew vd., 1996 ve 1997 ) fonsiyonelleridir. Bu fonksiyoneller genel gradyent yaklaşımının değişim-korelasyon fonkisyonelleri olarak adlandırılır. Bu fonksiyonellerin matematiksel formları literatürde bulunmaktadır.

### 2.3.7. Pseudopotansiyeller

Pseudopotasiyeller katıhal fiziğinde 1960’ lardan beri kullanılmakta olup çok önemli bir yere sahiptir. İlk pseudopotansiyel yaklaşımlar, iyonizasyon potansiyeli yada enerji aralığı gibi atomik özellikleri veya deneysel katı-durumları yeniden oluşturmak için geliştirilmiştir.

Elektronlar çekirdek etrafında kor ve valans elektronları olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Kor elektronları çekirdeğe sıkı şekilde bağlıdır ve kimyasal etkileşmelerden etkilenmezler. Bunun yanında valans elektronları ise kimyasal bağların yapımında ve metaryallerin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde büyük bir rol oynamaktadır. Çekirdek bölgesinden uzakta olan ve valans orbitallerini dolduran bu elektronlar çekirdek ve kor elektronlarının oluşturduğu bir alanda hareket ederler. Şekil 2.3.’ de bir atomun çekirdek, kor elektronları ve valans elektronlarından oluşan şematik gösterimi verilmiştir.

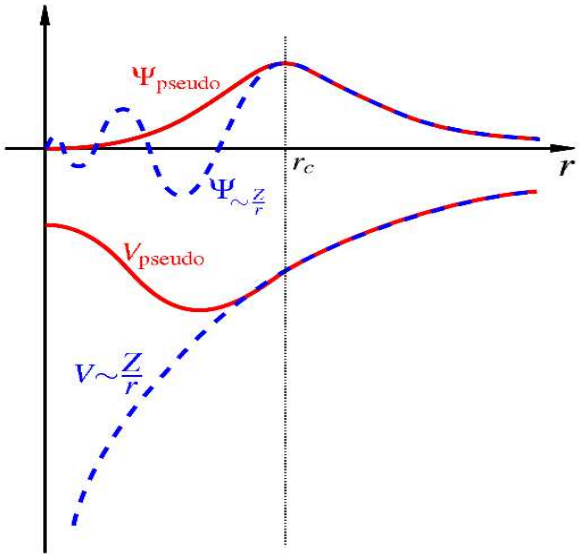



Şekil 2.3. Atomun genel yapısı

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 geliştirilmiş ve daha az sayıda

düzlem dalga baz seti kullanımı ile elektronik dalga fonksiyonlarının açılması mümkün hale getirilmiştir (Philips, 1958; Cohen ve Heine, 1970; Yin ve Cohen, 1982).

Pseudopotansiyel yaklaşım kor elektronlarını hareketsiz kabul edip yok sayarak, sadece valans elektronlarını ele almaktadır. Bu durum hesaba katılacak elektron sayısının azalmasına ve dolayısıyla daha az sayıda düzlem dalga için hesap yapılmasını sağlayacaktır. Valans elektronlarının dalga fonksiyonları kor elektronlarının dalga fonksiyonlarına göre ortagonaldirler. Valans elektronları bu ortagonalliği devam ettirmek ister ve bunun için hızlı titreşmeye başlarlar. Bu durum Şekil 2.4' den de görüldüğü gibi $r < r_c$ olan bölgede kor elektronları ile valans elektronları arasındaki etkileşme potansiyelinin oldukça büyük olmasından kaynaklanmaktadır.




Şekil 2.4. Pseudodalga fonksiyonu ve Pseudopotansiyel

Burada $r_c$ kor yarıçapını, kırmızı düz çizgiler pseudodalga fonksiyonu ile pseudopotansiyeli, mavi kesikli çizgiler ise gerçek dalga fonksiyonu ve gerçek potansiyeli göstermektedir.

Bir pseudopotansiyelin oluşturulması, izole edilmiş bir atom için tüm-elektron Kohn-Sham denkleminin çözümüyle başlamaktadır. Pseudodalga fonksiyonları, gerçek dalga fonksiyonunun kor bölgesi içindeki ($r < r_c$) salınım yapan kısmının yerine daha yumuşak bir fonksiyonun yerleştirilmesi ile elde edilirler. Bu dalga fonksiyonu kor

bölgesinin dışında gerçek dalga fonksiyonu ile uyumlu olmalı ve norm kareleri $r_c$ içindeki aynı değerle birleştirilmelidir (norm-koruyucu pseudopotansiyel (Hamann vd., 1979 )). Daha sonra kor bölgesi dışındaki gerçek potansiylelle aynı olması gereken pseudopotansiyeli elde etmek için Schrödinger denklemi ters çevrilir. Buna ek olarak, pseudopotansiyel oluşturmada, çok daha küçük düzlem dalga kesilimine gerek duyan daha yumuşak pseudodalga fonksiyonları elde etmek için norm koruma baskısı azaltılır (Vanderbilt, 1990). Çok daha az sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyduğundan dolayı 'ultrasoft pseudopotansiyel' olarak adlandırılırlar. Her orbital farklı bir pseudopotansiyele sahiptir ve pseudopotansiyelin niteliği dönüştürülebilirliği (farklı tipteki sistemlerde valans elektronlarını tanımlama yeteneği) ve etkinliği (küçük düzlem dalga açılımının gereksinimi ) ile belirlenir.

### 2.3.8. Düzlem Dalga Açılımı

Kohn-Sham yaklaşımı Pseudopotansiyel düşüncesiyle birlikte çok-parçacık Schrödinger denkleminin çözümümde birkaç avantaj sağlar. Bu problem etkileşmeyen tek parçacık sistemine dönüştürülmüştü ancak hala sonsuz sayıda çekirdek ile etkileşen sonsuz sayıda elektron için çözülmesi gerekmektedir. Bu durumda problemi basitleştirmek amacıyla, örgü periyodikliğine sahip efektif potansiyelin olduğu sistem üzerine yoğunlaşılır. Denklem (2.56)' da verilen Kohn-Sham denklemi daha da ileriye gidilerek bir matris özdeğer denklemine çevrilir. Bu da düzlem dalga bazındaki uygun bir bazın tüm terimlerin açılmasıyla gerçekleştirilir. Kohn-Sham orbitalleri düzlem dalga terimlerinde yazılırsa,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{q}.\vec{r}) \equiv \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \left|\vec{q}\right\rangle \tag{2.62}$$

formu elde edilir. Burada $c_{i,\vec{q}}$ açılım katsayısıdır ve $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ ise normalizasyonu sağlamak için koyulmuştur. Normalizasyon durumu,

$$\left\langle \vec{q}' \middle| \vec{q} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \exp(-i\vec{q}'.\vec{r}') \exp(i\vec{q}.\vec{r}) = \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \tag{2.63}$$

formunda gösterilir. Denklem (2.56) ’nın matris formunu elde etmek için denklem 2.62 de verilen ifadeyi Khon-Sham denkleminde yerine koyulup, sol taraftan $\langle \vec{q}' |$ eşleniği ile çarpılarak tüm uzay üzerinden integrali,

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \hat{H}_{KS} | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \varepsilon_i \sum \langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \varepsilon_i c_{i,\vec{q}} \tag{2.64}$$

formunu alır. Bu ifadenin matris gösterimi ise

$$\overline{H} C = \varepsilon_i C \tag{2.65}$$

ifadesi ile temsil edilir. Burada $\overline{H}$ hamiltonyen matrisi, $C$ ise katsayılar vektörüdür. Matris gösterimindeki kinetik enerji terimi,

$$\left\langle \vec{q}' \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \vec{q} \right\rangle = \frac{1}{2}|\vec{q}|^2 \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \tag{2.66}$$

ifadesinde verildiği gibi diagonal formdadır. Benzer eksponansiyel terimlere sahip olduğundan dolayı matris formundaki efektif potansiyeli açıklamak için Fourier transformu kullanılır. Efektif potansiyel örgü periyodikliğine sahiptir. Böylece sadece ters uzay dalga vektörü $\vec{G}$ ’ li terimlerinden katkı gelir ve

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \sum_m \hat{V}_{eff}(\vec{G}_m) \exp\left(i\vec{G}_m \vec{r}\right) \tag{2.67}$$

formunda tanımlanır. Burada,

$$\hat{V}_{eff}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \exp\left(i\vec{G}_m \vec{r}\right) d\vec{r} \tag{2.68}$$

formundadır. Bu durumda efektif potansiyelin beklenen değeri,

$$\left\langle \vec{q}' \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \vec{q} \right\rangle = \sum_m \left\langle \vec{q}' \middle| \hat{V}_{eff}(\vec{G}_m) \middle| \vec{q} \right\rangle \exp\left(i\vec{G}_m \vec{r}\right) \tag{2.69}$$

şeklindedir. Bu ifade açılırsa,

$$\begin{aligned} \left\langle \vec{q}' \middle| \hat{V}_{eff} \middle| \vec{q} \right\rangle &= \sum_m \left\langle \vec{q}' \middle| \hat{V}_{eff}(\vec{G}_m) \middle| \vec{q} + \vec{G}_m \right\rangle = \sum_m \hat{V}_{eff}(\vec{G}_m) \left\langle \vec{q}' \middle| \vec{q} + \vec{G}_m \right\rangle \\ &= \sum_m \hat{V}_{eff}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}'-\vec{q},\vec{G}_m} \end{aligned} \tag{2.70}$$

formu elde edilir. Efektif potansiyel terimine katkı sadece ters uzay vektör farkı ($\vec{q}' - \vec{q} = \vec{G}_m$) içeren temel bileşenlerden gelir. $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ ve $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$ olarak tanımlanırsa, efektif potansiyel tamamen $\vec{G}_m$' ye bağlı olur. Bu durumda Khon-Sham ifadesinin matris gösterimi,

$$\sum_m \left[ \frac{1}{2} \left| \vec{k} + \vec{G}_m \right|^2 \delta_{m'm} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}} = \varepsilon_i c_{i,m'} \tag{2.71}$$

formunu alır. Bu ifade, diyagonal formda bir kinetik enerji terimi, dış potansiyel, Hatree Potansiyeli ve değişim korelasyon potansiyel terimlerinin düzlem dalga gösterimlerini içeren efektif potansiyel $V_{eff}$' den oluşan bir matris denklemdir. Yapılan hesaplamaların doğruluğu, hesaplama süreleri ve maliyeti göz önüne alındığında, uygulama da düzlem dalga açılımları bazı kesilim değerlerinde yapılmaktadır.

### 2.3.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Uygulamaları

Bu çalışmada yapılan hesaplamalar, temeli yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan, düzlem dalga öz uyum alan yaklaşımını kullanan Quantum-Espresso program paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katıların ve moleküllerin bazı elektronik özelliklerinin hesaplanmasında oldukça başarılı bir metottur. Yoğunluk fonsiyonel teorisine dayanarak Kohn-Sahm denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülmesini amaçlar. Bu programın işleyişi özetlenirse; her hangi bir öz uyum hesabında olduğu gibi ilk olarak, atom türüne ve atomik konumlara bağlı ilk yoğunluk seçilir. Bunun ardından Kohn-Sham orbitalleri için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Bu denklemlerin çözümünden elde edilen yoğunluk önceki yoğunlukla karşılaştırılır. Eğer elde edilen

yoğunluk bir önceki döngüde elde edilen yoğunluk ile uyumlu ise hesaplama bitirilir. Ancak uyumlu değilse bu yoğunluk ile ikinci adımdan devam edilir. Bu işlem yoğunluklar arasında uyum olana kadar devam eder. Bu yüzden buna da öz uyum alan döngüsü denir.

**a) Yapısal gevşeme (relaxation)**

Eğer bir sistemin özellikleri Yoğunluk fonkisyonel teorisiyle hesaplanacaksa ilk olarak sistemin yapısal gevşeme hesabı yapılır. Yapısal gevşeme hesabı sistemin enerjsisini minimize eden birkaç öz-uyum alan döngüsünden oluşur. Her bir öz-uyum hesabından sonra atomlar üzerine etki eden kuvvetler, enerjinin çekirdek konumlarına göre 1. türevinin alınmasıyla elde edilir. Bu kuvvetler,

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial R_i} \tag{2.72}$$

formunda verilebilir. Kuvvetleri elde etme işlemi, pratikte Hellmann-Feymann teoremi ile gerçekleştirilir (Hellmann, 1937; Feynman, 1959 ). Bu teoreme göre, toplam enerjinin herhangi bir parametreye göre türevi, Hamiltonyen operatörünün aynı parametreye göre türevinin beklenen değerinin hesaplanmasıyla elde edilebilir. Burada bu parametrenin yerini atomik konumlar almaktadır. Bu durumda türev ifadeleri göz önüne alındığında kuvvet ifadesi için,

$$\begin{aligned} F_i &= -\frac{\partial}{\partial R_i}\left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle = -\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \middle| \hat{H} \middle| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \middle| \psi \right\rangle - \left\langle \psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \right\rangle \\ &= -E_{R_i}\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \middle| \psi \right\rangle - E_{R_i}\left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial R_i} \right\rangle - \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \middle| \psi \right\rangle \\ &= -E_{R_i}\frac{\partial}{\partial R_i}\langle \psi | \psi \rangle - \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \middle| \psi \right\rangle \\ &= -\left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_i} \middle| \psi \right\rangle \end{aligned} \tag{2.73}$$

formu elde edilir. Bu enerjideki değişimlerin sadece dalga fonksiyonuna bağlı olan değişimlere değil, aynı zamanda Hamiltonyendeki değişimlere de bağlı olduğunu gösteren çok önemli bir sonuçtur. Atomlar üzerine etki eden kuvvetler hesaplandıktan sonra, kuvveti azaltmak ve enerjiyi düşürmek için her bir atom hareket ettirilir. Bu adımlar her bir atomun üzerine etki eden kuvvet değerinin ayarlanmış bir hücre parametresi için belirlenen eşik değere ulaşana kadar devam etmektedir. Hesaplama bitirildikten sonra, sistemin toplam enerjisi ve atomların relax olmuş konumları output dosyasından alınabilmektedir. Aynı zamanda sistemin gerçek uzay dalga fonksiyonları, elektron yoğunluğu ve efektif potansiyeli gibi önemli nicelikleri geçici bir klasör içinde tutulmaktadır. Gerekli analizler için bu klasör kullanılmaktadır.

**b) Bant yapı hesaplamaları**

İzole edilmiş tek bir atomun elektronları, kesikli enerji seviyelerini oluşturan atomik orbitalleri doldururlar. Birçok atom bir araya geldiğinde, bunların atomik orbitalleri yarılarak atom sayıları ile orantılı bir şekilde moleküler orbitalleri oluştururlar. Bu durum da üst üste örtüşen dalga fonksiyonları ve band olarak adlandırılan sürekli enerji seviyeleri oluşur. Katı hal fiziğinde, incelen katının elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde band yapı hesaplamaları önemli bir yere sahiptir. Bu hesaplamalar ile katının valans bandı ile iletim bandı arasındaki band aralığına bakılarak katının iletken, yalıtkan veya yarı iletken olup olmadığı belirlenebilir. Gerçek bir band yapı hesaplaması üç boyutlu Brillouin bölgesi içerinde kalan her bir k noktası için enerji hesaplamalarını içermektedir (Snoke, 2008). Uygulamada ise bantlar Brillouin bölgesi içindeki belirli hassas noktalar arasındaki bir yol boyunca hesaplanmaktadır. Bu noktalar, genellikle Brilloun bölgesinin merkezi olan Gama noktasından başlanarak, sınırlardaki noktalara doğru şeçilir. Bant yapı hesaplamalarında kullanılan noktaların oluşturduğu yol belirlenirken, atomik yapı görselleştirmesini sağlayan XCrysDen programı gibi programlar kullanılabilir.

**c) Mikroskobik averaj tekniği ve elektrostatik potansiyel kaymaları**

Arayüzeyler, makul derecede küçük atom değerlerinde ve problemdeki ters uzay formülasyonuna uygunluğuna izin veren süper hücrelerin periyodik tekrarı şeklinde çalışılmaktadır. Genel anlamda süper hücreler sitekometri ve geometri bakımından eş

değer olan düzensiz etkiler yüzünden elektrik alandan kaçınmak amacıyla iki ara yüzeyi içermektedir. Eğer bitişik ara yüzeyler birbirlerini etkilemeyecek şekilde yeteri kadar ayrı olurlarsa bu izole edilmiş arayüzey komfügrasyonu iyi temsil edilmiş olacaktır. Aynı zamanda süperhücrelerde oluşan arayüzeylerin öz-uyum hesapları bize elektronik yük yoğunluğu dağılımlı ve buna bağlı olarak ta elektrostatik potansiyeli bulmaktadır. Arayüzeyler geometrik olarak x,y düzlemlerinde periyodik olduklarından, yalnızca z' nin fonksiyonu olacak bir şekilde,

$$\bar{f}(z) = \frac{1}{S}\int_s f(x,y,z)dxdy \tag{2.74}$$

formunda verilir. Bu ifade düzlemsel averaj olarak bilinir. Bu eşitlikten üç boyutlu elektronik yük yoğunluğundan tek boyutlu yük yoğunlu $\bar{n}(z)$' i ve buna bağlı olan ortalama potansiyel $\bar{V}(z)$' yi elde etmek mümkündür. Arayüzeydeki etki buradaki periyodik fonksiyonlar arasındaki farkla ilişkilidir. Bunun gibi bir farklılık makroskobik averaj tekniği yardımı bulk yapıdaki salınımdan kurtulunarak geliştirilebilir (Baldereschi vd., 1988; Baroni vd.,1989). Bu makroskobik averaj klasik elektromagnetizmanın temel bir kavramıdır ( Jackson, 1975 ). Microskobik değer $f^{(mikro)}(r)$ ve makroskobik averajda $f^{(makro)}(r)$ gösterildiği düşünülürse bu iki ifade,

$$f^{(makro)}(r) = \int w(r-r')\, f^{(makro)}(r')dr' \tag{2.75}$$

olarak birbirine bağlı bir şekilde yazılabilir. Burada $w(r)$ problemin geometrisine ve karakteristik uzunluk ölçüsüne bağlı özenle seçilmiş filtre fonksiyonudur. Bu uygulama iki eş yapılı örgüsü uyuşan materyaller arasındaki arayüzeyler için $w(r)$'nin materyallerden bağımsız bir değer olduğu bilinen açık bir uygulamadır. Burada düzlem averaja uygun olarak hareket eden filtre fonksiyon,

$$w(z) = \frac{1}{a}\Theta\left(\frac{a}{2} - |z|\right) \tag{2.76}$$

şeklindedir. Buradaki $\Theta$ tek boyutlu basamak fonksiyonunu temsil eder ve

$$\bar{\bar{f}}(z) = \frac{1}{a}\int_{z-a/2}^{z+a/2} \bar{f}(z')dz' \tag{2.77}$$

eşitliği ile ifade edilir. Makroskobik olarak averaj edilen sistemde ara yüzeyin her iki tarafında mikroskobik salınım sergilenmez ve bu karşı sabit bir sürekli değer olarak iyileştirilmiş iki hacim yapıda makroskobik bir limit olarak göründüğü bilinmektedir. Bu makroskobik değerdeki sapmalar arayüzey bölgesini gösterir ve keyfi 'ideal' referans konfigürasyonlarından bahsetmeksizin 'ara yüzey dipolü' olarak adlandırılabilir.

Coulomb etkileşiminin uzun menzilli karakteri genel kötü tanımlanmış bir sonsuz sistemin ortalama elektrostatik potansiyelini <*V*> yapar (Baroni vd., 1989, Baroni vd., 1993). Buna bağlı olarak, potansiyel bant kıyı kaymaları arayüzey üzerinden iki yarı-sonsuz katı arasında sadece bulk değerleri arasındaki fark olarak basit bir şekilde hesaplanmamaktadır. Bunun yanında ilke olarak arayüzeyin ayrıntılı yapısına bağlıdır. Bu durum arayüzeylerdeki bant hizalanmasını zor kılar ve ilke olarak arayüzey yük dağılımını ve ortak elektrostatik potansiyeli tam olarak hesaplamayı gerektirmektedir (Peressi vd., 1998). Buna göre iki bulk bölgesinde elektrostatik potansiyeli makroskopik ortalamaları arasındaki fark tam olarak elektrostatik potansiyel bant kıyı kayması $\Delta V$ olarak isimlendirilir ve

$$\nabla V = 4\pi e^2 \int z\bar{\bar{\rho}}(z)dz \tag{2.78}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\rho$ hacimsi bölgelerde sıfıra eşit olan dipol anındaki toplam yük yoğunluğu olarak bilinir. Denklem (2.77) herhangi bir yüzey ve ara yüzey için 'arayüzey dipol' kavramını açık bir şekilde tanımlamaktadır. Genellikle sınırlı bir sistemdeki ortalama potansiyel,

$$\langle V \rangle = \lim_{q\to 0} \tilde{V}(q) = \lim_{q\to 0} \frac{4\pi e^2}{q^2}\tilde{\rho}(q) \tag{2.79}$$

şeklinde yük dağılımının ortalama dalga boyu limitine bağlı olarak gösterilir. Burada $\rho$ yük yoğunluğu,

$$\rho(r) = \sum_{R} \rho_{loc}(r - R) \tag{2.80}$$

şeklinde yazılan kafesteki yük dağılımını nötr olan ve dipol veya quadrapol terim içermeyen bir ifadedir. Bu değer bölgesel atomsu dağılımlara ayrıştırılabilen sistemler için, denklem (2.78)' de bir sınırı vardır ve bu durumda ortalama potansiyel sınırsız kristallerde tanımlanabilir bir süreklilik durumun olur. Sert nötr yapılardan oluşan bir kristal için potansiyel ne yarı sınırsız bir örnek yüzeyin altına düşer, ne de bir ara yüzeydeki bant kıyı kaymaları yüzey veya ara yüzey yapısının detaylarına bağlıdır. Böyle sistemler için potansiyel bant kıyı kaymaları basitçe, denklem (2.79)' dan hesaplanan iki sınırsız katının ortalama potansiyelleri arasındaki farktır ve aynı zamanda bulk özellikleri tarafından kontrol edilen bant kıyı kaymalarını karakterize eden geçişlilik ilişkisini kanıtlamaktadır.

# BÖLÜM 3

# III-V YARIİLETKEN NANOTELLER ve FABRİKASYONU

Yarıiletken nanoteller son zamanlarda kuantum elektronik ve optoelektronik aygıtlardaki yeni uygulamaları ileri sürmek ve yeni temel fizikleri açığa çıkarmak için önemli potansiyele sahip yeni bir metaryal sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Yarıiletken nanoteller tek boyutlu nanotel aygıtlarda olduğu gibi kompleks geometrilerde ve indirgenmiş boyutlardaki fizikleri açıklamak için nanoyapılı maddeler olarak özel bir gelecek vaat etmektedir. Mevcut yarıiletken teknolojisiyle uyum içinde olup tek eksenli ve radyal heteroyapılar olarak oluşturulabilirler (Joyce vd., 2011).

III-V yarıiletken nanotelleri geleceğin aygıtlarının ve sistemlerinin üretilmesinde nanoyapı blokları olarak üstün bir potansiyel sergilemektedirler. Bu nanoteller elektronik ve optoelektronik uygulamalarda ara bağlantılarından fonksiyonel aygıt elemanlarına kadar uzanan geniş çeşitlilikteki uygulamalar için önerilmektedirler. Örneğin sensör tabanlı nanotellerin, tek DNA molekülleri ve tek virüs parçacıklarının direkt elektriksel olarak algılamasında önemli derecede duyarlı olduğu bildirilmiştir (Patolsky vd., 2004; Hahm vd., 2004). Nanotel dalga rehberlerinin azalan dalga alanında kullanılan nanotel tabanlı optik sensörler, literatürde ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir (Sirbuly vd., 2007). Bir nanotel içine gömülü kuantum-nokta bölümlerinden yararlanan nanotel tabanlı LED' lerin, oda sıcaklığında çalışan tek foton kaynakları olarak kullanım potansiyeli gösterilmiştir (Minot vd., 2007; Huang vd., 2005; Qian vd., 2005). Güneş pilleri olarak işleyen eş eksenel nanotel yapılar gelecek vaat etmektedir (Dong vd., 2009; Tian vd., 2007; Czaban vd., 2009). III-V nanoteller, Si tabanlı mikroelektroniklere kolayca entegre edilebilen mevcut yarıiletken teknolojisiyle uyumludur ve benzersiz eksensel ve radyal heteroyapılara uygun hale

getirilebilinmektedir. Kapasitelerine ek olarak, tek boyutlu nanotel aygıtlar olan yarıiletken nanoteller, kompleks geometrilerde ve indirgenmiş boyutlardaki fizikleri açıklamak için mükemmel nanoyapılı malzemelerdir.

Yeni özelliklere ve fonksiyonelliklere sahip yeni nanotel tabanlı yapıları görüntülemede nanotellerin dört esas özelliği hesaba katılmalıdır. Bunlar;

- ✓ mümkün kuantum sınırlaması içeren sınırlamanın derecesi,
- ✓ nanotele özgü olan geniş hacim yüzey oranı,
- ✓ nanotellerdeki elektronik durumların eksitasyonları ve emisyonları için dramatik sonuçlara sahip olan nanotel yarıçapıyla tanımlanan uzunluk ölçeği
- ✓ her başarılı nanotel aygıt yapısının temeli, olmazsa olmaz şart, nanotel büyütme kalitesidir.

Nanotelin başarılı bir şekilde büyütmesi dikkatli kalite kontrol, alaşım bileşimi, yarıçap ve elektronik özellikler içerir.

### 3.1. III-V Nanotellerinin Fabrikasyonu

İyi kontrol edilmiş ölçekli nanotellerin üretimdeki ilk zorluk, yönelim, yapı, faz saflığı ve kimyasal bileşimden kaynaklanan sorunlara dikkat etmektir. Nanotel büyüklüğü ve şekli çok önemlidir: Nanoölçekli sistemde, boyuttaki küçük değişimler bile aygıt performansının bütünü üzerinde büyük bir etkiye sebep olabilirler. Örneğin nanotel boyutları, sınırlamanın derecesiyle belirlenir ve sonuç olarak kuantum elektronik aygıtlardaki yük taşıyıcıların davranışını etkiler. Nanotel yarıçapını kontrol etmek önemlidir, çünkü birçok aygıt uygulamaları iyi tanımlanmış tek tip bir yarıçap gerektirmektedir. Örneğin, önerilen nanotel lazerlerde tek tip bir yarıçap, bir rezonans boşluğu olarak bir nanotelin performansı için çok önemlidir. Faz saflığı zorunludur çünkü kristalografik fazın, zinc-blende (ZB) veya wurtsize (WZ) olup olmadığı nanotelin elektronik özelliklerini ve bant yapısını doğrudan etkiler. Ek olarak, dizilim hataları ve ikiz düzlemler gibi kristalografik kusurlar, optoelektronik aygıt performansını olumsuz olarak etkileyen ışınımsız yeniden birleştirme merkezleri oluşturur. Saf ve katkılı nanoteller ile nanotel heteroyapılar gibi nanoyapıları elde etmek amacıyla yapılan kimyasal bileşim üzerindeki kontrol, yeni gelişen nanotel aygıt teknolojisi için gereklidir.

III-V nanotelleri birkaç yöntemle üretilebilir. Bunlar, yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı olarak iki geniş kategoride sınıflandırılır. Yukarıdan aşağı metotları, örneğin elektron ışın litografisi ve plazma aşındırma veya odaklanmış iyon ışın inceltmesi, kullanılan litografi ve aşındırma kombinasyonu ile örneklenen nanotellerden oluşan bulk maddesiyle başlar. Yukarıdan aşağı metotları bugüne kadar mikroelektronik endüstrisini desteklemektedir fakat Moore' un kanununa göre aygıtların uzunluk ölçekleri kısaldığı için yukarıdan aşağı metotları gitgide problemli hale gelmektedir. Litografik ve aşındırma teknikleri nanoyapıların kalitesini azaltan ve daha küçük özellikleri tanımlamayı zorlaştıran sınırlı çözümlerdir. Aşındırma ve örnekleme süreçleri nanoyapı özelliklerini olumsuz olarak etkileyerek yüzey kusurlarını ortaya çıkarır. Dahası, bu süreç aslında gereksizdir ve bu teknolojilerin, nanotel üretiminin uygun maliyetli ve yüksek verimlilikli olmasından önce üstesinden gelinmesi çok zor olan sorunları vardır.

Diğer taraftan aşağıdan yukarı metotları, büyütme boyunca dikkatlice kontrol edilebilen ve değiştirilebilen özelliği olan nanotellerin kimyasal sentezini içerirler. Bu nanoteller kendi kendilerine, daha kompleks nanoölçekli aygıtlarda ve mimarilerde sonradan birleştirilebilen blokları oluştururlar. Bu aşağıdan yukarı paradigması geleneksel yukarıdan aşağıya teknolojisiyle mümkün olmayan, atomik olarak kusursuz kompleks aygıtların üretimi için fırsatlar sunmaktadır. Sonuç olarak bu paradigmanın nanoölçekli elektronik ve optoelektroniklerin bundan sonraki üretimine öncülük etmesi beklenmektedir. Birçok yönden aşağıdan yukarı metotları, daha büyük ve daha karmaşık yapılarda bir araya gelen makro-moleküllerin olduğu yaşayan organizmaların büyütülmesine benzer. Nanotel üretme metotlarının geniş çeşitliliklerinin ayrıntılı bir tartışması Xia ve arkadaşlarının çalışmasında açıklanmıştır (Xia vd., 2003). Aşağıdan yukarı üretim sisteminde şablon-yönelimli ve serbest olmak üzere nanotel büyütme tekniklerinin iki alt kategorisi vardır.

### 3.1.1. Şablon Yönelimli Nanotel Büyütmesi

Şablon yönelimli metotlarda, diğer yönlerdeki büyüme fiziksel olarak kısıtlanırken, bir boyutlu nanotel şekli için kristal büyümesini sınırlamak amacıyla yalnızca tek boyutta uzamaya izin veren bir şablon kullanır. Şablonların örnekleri geçirgen anotlanmış alümina, V kanallı ve basamak kenarlı çift blok kopolimerlerdir.

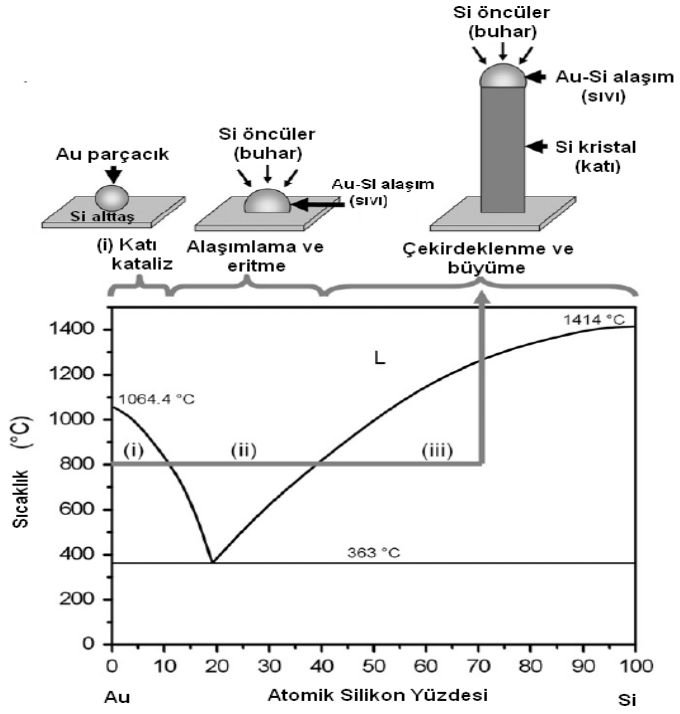
Bu şablonlar, ölçeklendirilebilir nanotellerin uzunluğu ve yarıçap üzerinden uygun kontrol sağlar ve mevcut aygıtla kolayca entegre edilebilen yapılar meydana getirir. Bununla birlikte bu tekniğin başarısı tamamıyla, uygun bir şablon üretme yeteneğine bağlıdır. Şablonun kalitesi, büyüyen nanotelin kalitesini doğrudan etkiler. V kanallı şablonlar gibi, şablonlu epitaksiyel büyütme durumlarında şablon materyalleri epitaksiyel olarak büyütülebilen nanotel materyal tiplerini sınırlar. Ayrıca nanoteller kompleks aygıt mimarisi içine monte edilmesini engelleyen alttaşlar üzerinde gömülü olarak kalırlar. Son olarak, nanotel büyüklüğünün kontrolü, şablonu örneklemek için kullanılan tekniğin çözünürlüğü ile sınırlanır.

### 3.1.2. Serbest Nanotel Büyütmesi

Serbest nanotel büyütme metodu büyütme oranlarının anizotropisine dayanır. Nanoteller genellikle tek bir noktada çekirdeklenir ve en yüksek büyütme oranıyla büyütme yönünde uzarlar. Diğer yönlerin daha yavaş büyütme oranları nanoteli bir boyutlu bir şekil olmaya zorlar. Serbest nanotel büyütmesi için birkaç isim saymak gerekirse self-katalizli büyütme, oksit-destekli büyütme, buhar-sıvı-katı (VLS) büyütmesi (Wagner vd., 1964) ve çözelti-sıvı-katı büyütmesi (Markowitz vd., 2001) içeren birkaç teknik vardır. Nanoteller bir çözeltiden veya bir buhar fazından büyütülebilir.

VSL mekanizması en yaygın olarak bahsedilen büyütme metodudur. VSL mekanizması, metalik Au parçacıklarıyla katalizlenen Si tellerinin anizotropik büyütmesini açıklamak amacıyla orijinal olarak 1964'te Wagner ve Ellis tarafından önerilmiştir (Wagner vd., 1964). Buhar, sıvı ve katı fazlar içerdiğinden dolayı VSL mekanizması adını alan mekanizma sistematik olarak Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Si öncü türleri buhar fazında temin edilmiştir. Büyütme sıcaklığında metalik Au parçacığı Si ile sıvı ötektik (maksimum erime yeteneği olan) bir alaşımı oluşturur. Daha fazla Si kaynaklı bu Au-Si alaşım parçacığı Si ile aşırı doyurulmuş hale gelir ve Si, parçacık-yarıiletken arayüzeyinde katı kristal bir Si teli oluşturmak için yoğunlaşır. Wagner ve Ellis nanotel büyütmesini açıklamak için iki olasılık önermişlerdir. İlki, sıvı fazın yüksek yerleşme katsayısından kaynaklanan sıvı parçacıklar, buhar fazı tepkime türleri için uygun birikme bölgeleridir ve bu nedenle nanotelin büyümesine yardımcı olurlar. İkinci olasılık ise, gaz-fazı öncüllerinin ayrışmasını arttırmak için aktivasyon enerjisi

bariyerlerini düşüren bir kimyasal katalizleme olan metalik parçacıktır (Verheijen vd., 2006).




Şekil 3.1. Au kataliz parçacık kullanılarak, Si tellerinin VLS büyütülmesi ve farklı sıcaklıklar altında ve farklı dizilim menzillerindeki Au-Si parçacık faz değişimi. 800 $^{o}$C de büyütülen nanotellerin farklı durumları, gri oklar ve (i), (ii) ve (iii) etiketleriyle gösterilmiştir (Hannah vd., 2011).

Si tel büyütmesi üzerine yapılan çalışmalardan sonra, Hiruma ve arkadaşları aynı yöntemleri uygulayarak III-V nanotellerini büyütme çalışmaları yapmışlardır (Hiruma vd., 1993). Hiruma ve arkadaşları VSL benzeri bir mekanizma yoluyla doğrudan III-V nanotel büyütmek için Au nanoparçacıklarını kullanmışlardır. Bu nanotel büyütme işlemi Dick ve arkadaşları tarafından, Au-destekli olarak isimlendirilmiştir. (Dick vd., 2005).

III-V nanoteller için bu Au-destekli nanotel büyütme mekanizması lazer-destekli katalitik büyütme (Duan vd., 2000), moleküler ışın epitaksisi (MBE) (Harmand vd., 2007), kimyasal ışın epitaksisi (CBE) (Persson vd., 2004) ve metalorganik kimyasal buhar çökeltimi (MOCVD) (Hiruma vd. 1996, W. Seifert vd. 2004) içeren standart birtakım endüstri ve laboratuar büyütme sistemine uygundur. Tüm bu teknikler, III-V

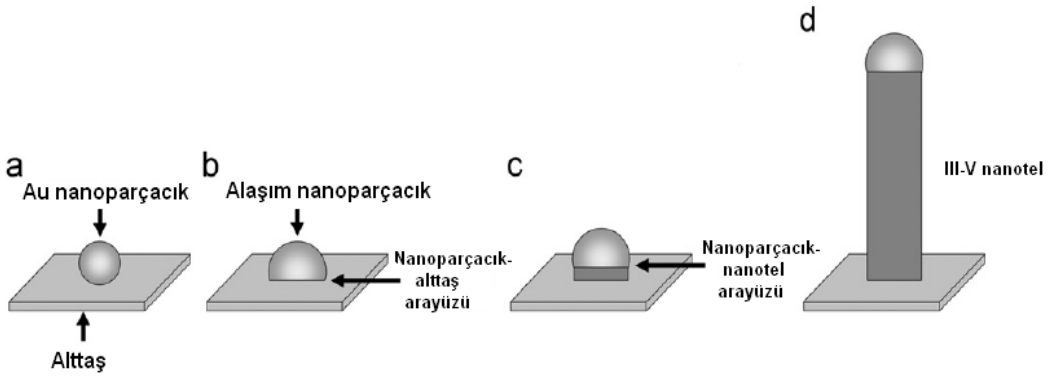
nanotel büyütmesi MOCVD için en göze çarpan ve en yaygın tekniklerdir. Bu yaklaşım, büyütme alttaşı üzerinde serbest büyüyen epitaksiyel nanotellerin elde edilmesini sağlar, nanotel dizaynında yüksek doğruluk ve mükemmel esneklik sunar ve endüstriyel kütle üretimi için kolayca ölçeklendirilebilir. Büyütme parametreleri, tasarlanmış metaryal özelliklerini elde etmek için sıkıca kontrol edilebilir. Yani, Au- destekli MOCVD büyütme tekniği, keskin heteroyapı arayüzeyli, yüksek saflıklı, kontrollü katkılanmış ve mükemmel faz saflığı olan nanotellerin üretilmesini sağlayan başarılı bir metodtur.

## 3.2. Au-destekli MOCVD ile III-V Nanoteli Büyütmenin Temel İlkeleri

### 3.2.1. Temel Büyütme Mekanizması

Au-destekli MOCVD büyütme mekanizması, yukarıda tartışılan VSL büyütme mekanizmasıyla, aynı olmasa da yakından ilişkilidir. Au-destekli MOCVD metodu ile III-V nanoteli büyütmesinin temel mekanizması şematik olarak Şekil 3.2' de verilmektedir. Başlangıçta Au nanoparçacıkları, Şekil 3.2.a' da görüldüğü gibi yarıiletken bir alttaş yüzeyi üzerine depolanır. Büyütmeye başlamak için, buhar fazı III ve V grubu öncülleri reaksiyon odasına konulur. Büyütme boyunca bu öncüller III ve V grubu elementlerini vermek için ayrışırlar.

Şekil 3.2.c' de yer alan nanotel çekirdeklenmesi için III-V materyallerin birikimi tercihli olarak nanoparçacık-alttaş arayüzeyinde meydana gelir. III ve V grup tepkiyenlerinin sürekli kaynağıyla birlikte nanoparçacık-nanotel arayüzeyinde III-V materyallerinin birikmesi devam eder. Böylece nanotelin büyüyen ucunda yer alan nanoparçacık, Şekil 3.2.d' de gösterildiği gibi yüksek derecede anizotropik nanotel büyütmesini sürdürür. Büyüyen nanotelin ucundaki yarıçap, Au parçacığının yarıçapıyla kontrol edilir. Bu, yukarıdan aşağı tekniğiyle mümkün olmayan nanoölçekli boyutlarda yüksek kontrol edilebilirlik sunan temel olarak bir aşağıdan yukarıya üretim tekniğidir.




Şekil 3.2. Nanotel büyütme mekanizması: a) Au nanoparçacıkların yarıiletken alttaş üzerinde biriktirilmesi b)buhar-faz tepkimelerinin sağlanması c) nanoparçacık-alttaş arayüzeyinde kor oluşumu d) nanoparçacık-nanotel arayüzeyinde süren büyütme.

### 3.2.2.Büyütme İşlemi

Joyce ve arkadaşlarının MOCVD büyütme çalışmalarında III. grup elementleri Ga, In, Al ve V. grup elementi Sb, sırasıyla $Ga(CH_3)_3$, TMGa, $In(CH_3)$, TMIn), $(Al(CH_3)_3$, TMAl) ve $(Sb(CH_3)_3$, TMSb) buhar fazı organometalik öncü türlerinden sağlanmakta V. grup elementlerinden As ve P ise buhar fazı hidritlerinden sırasıyla Arsin ($AsH_3$) ve fosfin ($PH_3$) den sağlanmakta olduğu bildirilmektedir (Joyce vd., 2011). Bu tepkiyenler ultra yüksek saflıklı $H_2$ gazı ile reaktöre taşınırlar. Büyütme boyunca bu öncüller III ve V. grup elementlerine ayrılmak için ayrışırlar. Öncül ayrışması bazı çalışmalarda ayrıntılı olarak tanımlanmaktadır ( Stringfellow vd., 1999; Dick 2008).

Tipik olarak nanoteller aynı maddenin alttaşları üzerinde büyürler, örneğin GaAs nanotelleri GaAs alttaşları üzerine büyür. Büyütmeden önce, Au nanoparçacıkları alttaş yüzeyi üzerinde toplanır. Au nanoparçacıklarının toplanıp barındırıldığı hazırlanmış alttaş grafit bir susceptor üzerindeki reaktöre yerleşir. Alttaş $600^0$C'ye kadar ısıtılır ve yüzey oksit içeren yüzey kirleticileri ayrıştırmak için tavlanır.

Tavlamadan sonra, alttaş, sıcaklık tipik olarak 350 ve 550 $^0$C arasında büyütmek için soğutulur. V. grup akış oranı büyütme için ayarlanır. Sonra, III. grup öncüleri, büyütmeyi başlatmak için reaksiyon odasına beslenir. Büyütme zamanları seçilen büyütme oranlarına ve istenen nanotel büyüklüğüne göre genellikle 30s ve 120dk arasındadır. Büyütmenin tamamlanmasıyla örnekler, aşırı basınç altındaki V. grup altına

soğutulur. Tüm örnekler 100mbar reaktör basıncıyla ve toplam gaz akış oranı 15 standart L/dak. ile büyütülütür.

### 3.2.3. Au Nanoparçacığının Alaşımlanması

Au nanoparçacığı büyütme işlemleri ve tavlama boyunca, Au-Ga gibi katı veya sıvı alaşım formu için özel III ve V. grup elementleriyle alaşım yapar. Alaşımlama davranışı Au-destekli Si nanotellerinden önemli derecede daha karmaşıktır. Çünkü, Au, bir tane III. Grup ve bir tanede V. grup olmak üzere en az üç tane farklı element içerir. Alaşım fazlarını gösteren ikili ve üçlü faz diyagramları (Hiscocks vd. 1964; Elliott vd., 1981; Okamoto vd., 1984; Murray vd. 1987; Okamoto 2004; Tsai vd., 1986; Chatillon vd., 2009) büyütme sıcaklığında, tavlama boyunca ve oda sıcaklığında sabittir. Genellikle nanotel büyütme sıcaklıklarında (350 ve $550^0$C arasında) Al, Ga, In ve Sb'nin her biri ötektik sıvı veya sabit katı alaşım oluşturmak amacıyla Au ile alaşım yapar (Hiscocks vd., 1964Elliott vd., 1981; Okamoto vd. 1984; Murray vd., 1987; Okamoto 2004;). Diğer taraftan P ve As' nin önemli derecede alaşım yaptığı düşünülmez. Au-As faz diyagramı herhangi bir metaller arası katı faz içermez, yalnızca katı Au-P fazı yarıkararlı olup, katı Au'daki As ve P çözünürlüğü düşüktür ve genellikle nanotel büyütme sıcaklıkları, ötektik sıvı Au-As veya Au-P alaşım formları için oldukça düşüktür (Okamoto 1984). Dick ve arkadaşları, büyütme boyunca nanoparçacığın mümkün alaşım fazlarını hesaba katan bir çalışma yayınlamışlardır (Dick vd., 2005).

İkili ve üçlü faz diyagramlarının yardımıyla bile büyütme boyunca nanoparçacığın gerçek fazını, sıvı veya katı olup olmadığını bulmak zordur. İlk olarak çoğu faz diyagramı, nanotel büyütmesi için tipik olarak kullanılan düşük reaktör basınçlarından ziyade atmosforik basınçtan elde edilmiştir. İkinci olarak, zamana bağlı erime etkileri bulk faz diyagramlarının uygulanabilirliğini sınırlamaktadırlar. Küçük ölçekli alaşımlı Au parçacıkları, Gibbs-Thomson bağıntısına göre onları boyuta-bağımlı erime etkilerine maruz bırakır. Bu yüzden alaşım nanoparçacıkların erime noktası, bulk erime noktasına göre azaltılabilir, böylece ötetik erime bulk faz diyagramları tahmininden daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelir. Başka bir faktör alaşımlı nanoparçacıklar için gözlemlenen erime-donma gecikmesidir (Tchernycheva vd., 2006; Chernycheva vd. 2007).

Üçüncü olarak büyütme sonrası yapılan analizlere göre parçacıkların bileşimi, büyütme boyunca genellikle farklıdır. Büyütme tamamlandıktan sonra, III. grup akışı

durur ve numune, V. grup aşırı basıncı altında soğutulur. Bu yüksek V. grup aşırı buhar doygunluğu, nanoparçacıkla alaşım yapan III. grup türlerini tüketen III-V büyütme reaksiyonunu yürütmeye devam eder. Böylece soğutma boyunca III-V materyalleri nanoparçacık-nanotel arayüzeyinde toplanmaya devam eder ve Au parçacığındaki III. grup türleri tükenir. Büyütme boyunca nanoparçacık fazını belirlemek için farklı soğutma prosedürlerinden sonra nanoparçacık bileşiminin karşılaştırılması birkaç çalışmada yapılmıştır ( Persson vd., 2004, Harmand vd., 2005).

Parçacıkların sıvı veya katı olup olmadığı gibi fiziksel durumuyla ilgili belirsizlik, büyütme mekanizmasının doğru VSL olup olmadığı hakkında kuşku yaratmıştır. Nanoparçacığın katı olduğu bir buhar-katı-katı (VSS) mekanizması önerilmiştir ( Dick vd., 2005, A.I.Persson vd. 2004, G.A.Bootsma vd. 1971). TEM büyütme çalışmalarının olduğu yerde VSL ve VSS mekanizmalarının her ikisi de gözlemlenmiştir ve nanoparçacık sıvı olduğunda büyütmenin daha hızlı olduğu gösterilmiştir ( Kodambaka vd., 2007). Geleneksel VSL ve VSS mekanizmalarına göre reaksiyon türleri nanoparçacığa çözünür ve nanoparçacık ile birlikte bulk difüzyon yoluyla büyütme arayüzeyine taşınır. Düşük çözünürlüklü elementlerin (As,P) nanoparçacığa çözünmeksizin buhar ile birlikte direkt olarak büyütme ara yüzeyine geldiği düşünülürken, Au' da yüksek çözünürlüklü elementlerin (Al, Ga, In, Sb) nanoparçacık vasıtasıyla bulk difüzyonla arayüzeye taşındığı varsayılır. Bu durumda As ve P üçlü faz bileşim çizgisinde, nanoparçacık ve nanotelin birleştiği buhar fazında toplanacaktır. Diğer güçlü olasılık ise tepkiyenlerin, nanoparçacık içi yayılmalarından ziyade nanoparçacık yüzeyi üzerinde yayılarak büyütme arayüzeyine taşındıkları fikridir (Cheyssac vd., 2006).

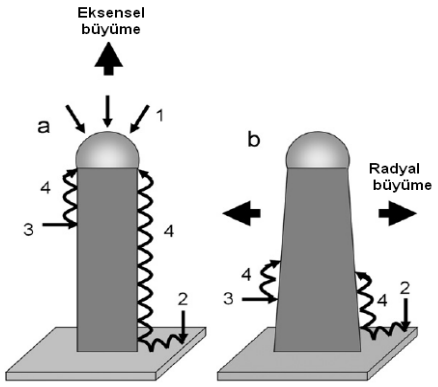
Son günlerde, tercihli arayüzey çekirdeklenme teorisi, VSL mekanizmasını ve VSS mekanizması ile çözelti-sıvı-katı mekanizması gibi varyasyonlarını temelden destekleyen temel mekanizma olarak önerilmektedir (Wacaser vd., 2009). PIN teorisine göre çekirdeklenme olasılığı nanoparçacık-yarıiletken arayüzeyinde en yüksek olup bu da nanotel büyütmesinin gerçekleşmesini sağlar. Au-destekli nanotel büyütme mekanizmasını anlamaya kadar olan son süreçleri, Dick tarafından yapılan kapsamlı bir araştırma çalışması açıklamaktadır (Dick 2008).

Bu tartışmalara rağmen, Au-destekli nanotel büyütmenin genel ilkesinden çıkan sonuç: Nanotel büyütmesini yapan Au nanoparçacık-yarıiletken arayüzeyinde çekirdeklenme oranının en yüksek olduğu sonucudur.

### 3.2.4. Eksenel ve Radyal Büyütme Metotları

MOCVD ile Au-destekli nanotel büyütme boyunca yer alan iki önemli büyütme modu vardır. Bunlar eksenel büyütme ve radyal büyütmedir.

Eksenel büyütme, Au-destekli boyuna uzatarak nanotel büyütme olarak tanımlanan bir terimdir. Şekil 3.3.a' da gösterilen eksenel nanotel büyütmesi için iki önemli katkı vardır. İlk katkı, nanoparçacığı doğrudan etkileyen reaksiyon türlerinden gelen katkıdır. İkinci katkı ise, nanotel yan duvarları veya alttaş üzerinde absorbe olan türlerden kaynaklanır. Bu adatomlar (absorbe olmuş atomlar) eksenel büyütmede birleşen Au nanoparçacığına doğru konsantrasyon gradyeni boyunca yayılırlar. Yüzey difüzyonu, V. grup adatomları çok daha küçük difüzyon uzunluğuna sahipken büyük difüzyon uzunluğuna sahip olan ($\lambda$) III. grup adatomları için çok daha önemlidir. V. grup türleri, önemli derecede daha düşük yayılma gücüne sahiptirler ve absorbsiyon konumlarının hemen yanında toplandığına inanılır.




Şekil 3.3. Adatomların (a) eksenel ve (b) radyal büyütmeye katkılarının şematik gösterimi.

Johansson ve arkadaşları alttaş üzerinde ($\lambda_s$) ve nanotel yan duvarlarındaki ($\lambda_w$) difüzyon uzunluğu ve eksenel büyütme oranının bağımlılığını tanımlayan teorik bir model geliştirdiler (Johansson vd., 2005). Adatomların difüzyonu bazı ilginç nanotel

büyütme sonuçlarına yol açar. Bu sonuçlardan biri yoğunluk bağımlılığıdır. Yüksek nanotel yoğunluklu bölgelerde, bir difüzyon uzunluğu $\lambda_s$ içindeki birbirlerine çok yakın ancak aralıklı nanoteller adatomları yaymak için birbirleriyle rekabet ederler. Sonuç olarak yüksek yoğunluk bölgelerindeki nanoteller düşük yoğunluk bölgelerindekilerden daha yavaş eksenel büyütme özelliği gösterebilirler (Borgstr vd., 2007). Dayeh ve arkadaşları tarafından diğer bir çalışmada zamanla değişen büyütme oranlarına öncülük eden $\lambda_s$ veya $\lambda_w$ 'nun daha büyük olup olmadığı ile belirtilen iki farklı büyütme sistemi tanımlanır ( Dayeh vd., 2009).

Lateral veya konformal büyütme olarak da bilinen radyal büyütme, nanotel yan duvarlarındaki maddelerin birikimidir. Bu, basit bir buhar-katı mekanizmasını izler ve doğrudan Au nanoparçacıkları içermez. Şekil 3.3.b' de görüldüğü gibi radyal büyütme, türlerin alttaş ve nanotel yanduvarlarında absorbe olduğunda meydana gelir, yayılırlar ve nanotel yan duvarlarında birleşirler. Bu şekilde, radyal büyütme, eksenel büyütmeyle rekabet eder.

Daha geniş temeller sergileyen, daha dar Au-şapkalı uçları incelten konik nanotel morfolojileri burada açıklandığı gibi radyal büyütmenin bir sonucudur. İlk olarak nanotel temelleri büyür ve böylece tepkiyenlere yakın yerlerdeki Au nanoparçacık-şapkalı uçların büyümesinden daha uzun tepkimeye maruz kalır. Aynı zamanda, alttaşa yakınlıklarından dolayı nanotel temeli, alttaştan yayılan ve öncül maddelerin büyük bir fraksiyon birikimini alır (Dick vd., 2006). Böylece nanotelin daha düşük kısımları, Şekil 3.3b'de gösterildiği gibi daha geniş temeller ve daraltılmış uçlarla konik nanotel morfolojilerine yol açan daha radyal büyümeyi meydana getirir.

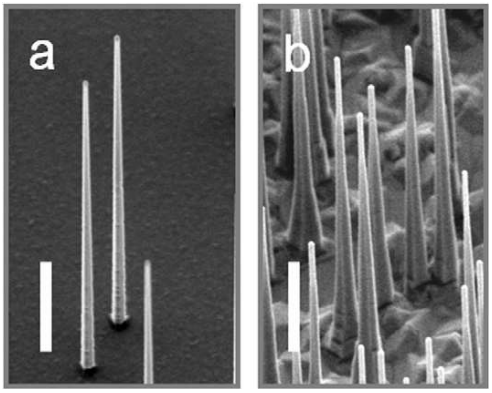
Daha ileri bir büyütme süreci, alttaş yüzeyi üzerindeki düzlemsel tabakaların birikimidir. Bu, adatomların nanotel yanduvarları veya nanotel ucu üzerinden ziyade alttaş üzerinde biriktiklerinde meydana gelir.

### 3.3. Nanotel Morfolojisi ve Kristal Yapı

Kristal yapı yüzeyi, yarıçap ve yükseklik içeren genel nanotel morfolojisini tanımlamak için, alan emisyon tarama elektron mikroskobu (FESEM) kullanılır. Tipik bir FESEM genel olarak 3kV lık düşük hızlandırma gerilimlerinde çalıştırılır. Şekil 3.4.a ve 3.4.b' de Au-destekli MOCVD ile büyütülmüş GaAs ve InAs nanotellerinin FESEM görüntüleri verilmiştir. Nanoteller, alttaş ile epitaksiyel ilişkilerini gösteren

(111)B sonlandırılmış alttaşlarına dikey olarak dizilirler. (111)B yönü, enerjik olarak tercihli büyütme yönüdür. Bu nanoteller geniş temeller ve dar uçlar ile gittikçe incelmektedir. Her nanotelin ucunda nanotel büyütmesini yürüten bir Au alaşımı bulunmaktadır.

Transmisyon elektron mikroskobu kristolografik özellikleri belirlemek için kullanılmaktadır ve ilerisi nanotel yapısını açıklamaktadır. III-V nanotelleri kübik zinc-blende (ZB) yapı veya hekzagonal wurtsize (WZ) yapıdan birini kabul ederler. WZ yapı, örneğin MOCVD ‘de büyütülmüş InP nanotelleri (Mattila vd., 2006) ve MBE’de büyütülmüş GaAs nanotellerini (Glas vd., 2007) açıklamaktadır. ZB yapısı MOCVD’de büyütülmüş GaAs ve GaP nanotellerinde yaygındır (Zou vd., 2007, Johansson vd., 2006).




Şekil 3.4. InAs ve GaAs nanotellerin FESEM görüntüleri: (a) GaAs (111)B alttaşı üzerine büyütülen GaAs nanotelleri (b) InAs (111)B alttaşı üzerinde büyütülern InAs nanotelleri.

ZB ve WZ kristal yapıları çok farklı optik ve elektriksel özelliklere sahip olabildiğinden dolayı bu ayırt edici özellik son derece önemlidir. ZB ve WZ kristalleri arasındaki fark çift katmanlı kristal bileşenlerinin diziliminden kaynaklanmaktadır. ZB örgüleri ABCABC dizilim serisini WZ örgüleri ABABAB dizilim serisini takip eder.

Nanotellerde yaygın olarak meydana gelen bazı düzlemsel kusur tipleri vardır. Bunlar ikiz düzlemler ve dizilim kusurlarıdır. Tek bir çift tabaka dizilim serisini ABC’ den, CBA’ ya tersine çeviren bir ZB kristalinde hatalı olarak dizildiğinde, ikiz düzlemler oluşurlar. Örneğin ABCACBA diziliminde C, ikiz düzlem oluşturan hatalı olarak dizilmiş çift tabakadır. C’ nin bir kenarındaki kristal karşı taraftaki kristale göre

[111]B büyütme ekseni çevresinde $60^o$ döndürülür. Tek bir çift katman yanlış yerleştirildiğinde, yani C çift katmanında bir dizilim hatası içeren ABACACA diziliminde, ZB yapılarında dizilim hataları oluşur. Bir WZ yapısı, her çift katmanlı ikiz bir düzlemle bir ZB yapısına eştir. Yoğun düzlemsel kristalografik kusurlar içeren nanotellerin kristal yapısı büyütme parametreleriyle belirlenmektedir.

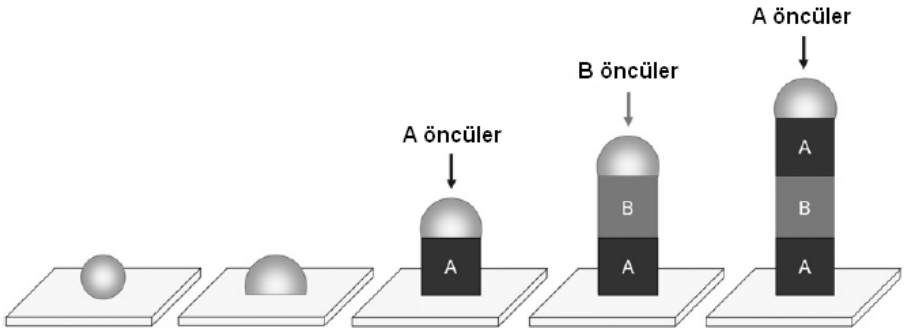
TEM ile nanotelin kristal yapısı, nanotelin $<1\bar{1}0>$ bölge eksenine yana yatırılmasıyla belirlenir. Bu, ZB ve WZ fazları, ikiz kusurları ve dizilim hatalarını ayırt etmeye olanak vermektedir.

### 3.4. Nanotel Heteroyapılar

Nanotellerin silindirik simetrileri heteroyapıların eksenel ve radyal olmak üzere iki tipini kabul eder. Yani nanotel heteroyapılar eksenel ve radyal olmak üzere iki farklı yapıda üretilir.

#### 3.4.1. Eksenel Nanotel Heteroyapılar

Eksenel nanotel heteroyapılar, nanotel büyütme ekseni boyunca bileşimsel modülasyonlu Au nanoparçacık-destekli büyütme sırasında öncül gazların faliyete geçirilmesiyle elde edilir. Şekil 3.5 eksenel bir nanotel heteroyapının büyütülmesini göstermektedir. Buhar türlerinin periyodik olarak değiştirilmesiyle süperhücre nanotelleri oluşur.




Şekil 3.5. Eksenel bir nanotel heteroyapının büyütme sürecinin şematik gösterimi.

Eksenel nanotel heteroyapılarda, dar nanotel yarıçapı, nanotel örgüsünün radyal olarak genişlemesine veya daralmasına izin verir ve böylece örgü sabiti uyuşmayan

materyaller arasında uyumsuz dislokasyonlar oluşmadan aradaki gerinim azaltılabilir (Guo vd. 2006; Ertekin vd. 2005). Bu da, örgü sabitleri uyuşmayan metaryallerden oluşan eksensel nanotel heteroyapılar için istenmeyen dislokasyonların hemen hemen olmadığı yüksek kaliteli heteroarayüzeylerinin oluşmasına olanak vermektedir. Böylece nanoteller, yüksek kalitede uyumlu heteroarayüzeylerin büyütülmesini engelleyen strain ve örgü uyumsuzluğunun olduğu düzlemsel ve bulk materyallere göre önemli derecede avantaj sunarlar.

Eksenel ve alttaş-nanotel heteroyapıları göreceli olarak örgü ve termal uyumsuzluk etkilerine bağışık olmalarına rağmen bu yapılar üzerinde sınırlamalar vardır. İlk sınırlama, heteroyapıları içeren farklı materyallerin arayüzey ve yüzeylerindeki enerji farklılıkları tarafından koyulmaktadır. Şekil 3.6.a' da bulunan bir B maddesi, A maddesinin üzerinde büyütülmektedir. Bu sistemde üç önemli arayüzey bulunmaktadır. Bunlar A ve B kısımları arasındaki heteroarayüzey (A-B arayüzeyi), büyütme yönü Au nanoparçacığı (NP) ile A maddesi arasındaki arayüzey (NP-A arayüzeyi) ve Au nanoparçacığı ile B maddesi arasındaki arayüzey (NP-B arayüzeyi) olarak sıralanabilir. Arayüzeysel enerjileri sırasıyla $\gamma_{A-B}$, $\gamma_{NP-A}$ ve $\gamma_{NP-B}$ ile gösterilmektedir.

Şekil 3.6.a' nın eksenel A-B heteroyapısını oluşturmak için yeni A-B oluşumu formasyonu ve NP-B arayüzeyleri termodinamik olarak uygun olmalıdır. Yani iki yeni arayüzeyin toplam arayüzey enerjisi,

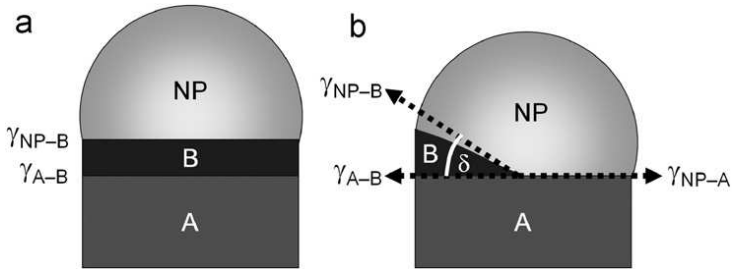
$$\gamma_{NP-B} + \gamma_{A-B} \leq \gamma_{NP-A} \tag{3.1}$$

ifadesinde olduğu gibi, orijinal arayüzey enerjisine eşit veya daha küçüktür. Bu durumda, A katmanı boyunca bir B katmanının biçimlendiği, katmanlı bir büyüme oluşur. Böylece düz bir nanotel hetero yapı ortaya çıkacaktır. Ayrıca eğer yeni toplam arayüzey enerjisi,

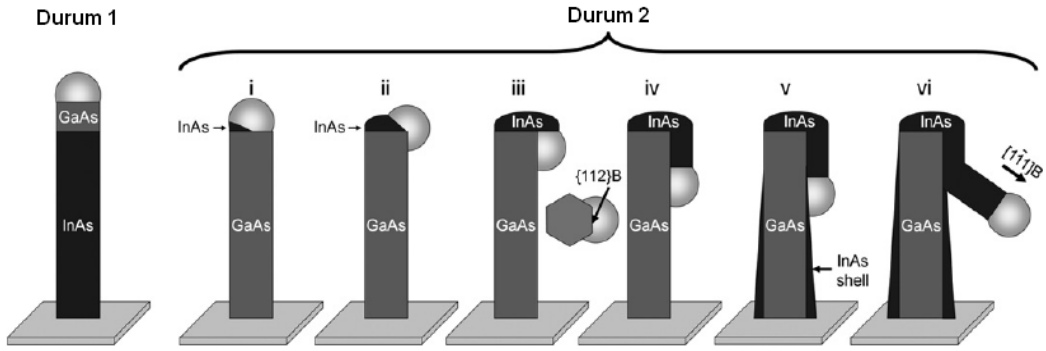
$$\gamma_{NP-B} + \gamma_{A-B} > \gamma_{NP-A} \tag{3.2}$$

ifadesindeki gibi, orijinal arayüzeyin enerjisini aşarsa tabaka tabaka büyütme enerjik olarak uygun değildir. Bunun yerine B metaryalinin bir adacığı biçimlenecektir (Şekil

3.6.b). NP-A arayüzeyi tutulurken, adacık geometrisi düşük arayüzey enerjili A-B ve NP-B arayüzeysel bölgeleri minimize eder. Adacık oluşumunun formasyonunun bu mekanizması Volmer-Weber büyütme modu olarak bilinmektedir.




Şekil 3.6. Nanotel heteroyapıların iki farklı büyütme modunun şematik gösterimi. (a) tabaka tabaka büyütme (b) ada büyütme.




Şekil 3.7. Eksenel büyütme şemaları: 1) InAs üzerine GaAs büyütülmesiyle oluşan katman katman büyütme. 2) GaAs üzerine büyütülen InAs kabuklanması ve dirseklenmesi süreci.

Şekil 3.7' de görüldüğü gibi GaAs-InAs nanotel heteroyapılı olgu örnekle açıklanmıştır. 1 no' lu durumunda, GaAs kısmı InAs kısmından sonra büyümektedir. Bu durumda GaAs'in eksenel büyütmesi dikey [111]B yönünde tabaka tabaka şeklinde devam etmektedir. Denklem 3. 1 kullanılarak $\gamma_{NP-GaAs} + \gamma_{GaAs-InAs} \leq \gamma_{NP-InAs}$ ifadesi yazılabilir. 2 no' lu durumunda ise InAs kısmı, GaAs kısmından sonra büyür. Bu durumda InAs bir adacık oluşturur. Burada da denklem 3.2 kullanılarak $\gamma_{NP-InAs} + \gamma_{GaAs-InAs} > \gamma_{NP-GaAs}$ ifadesi yazılabilir. İki durumu birleştirerek, $\gamma_{NP-InAs} > \gamma_{NP-GaAs}$ ifadesi elde edilir. Böylece NP-GaAs arayüzeyi, NP-InAs arayüzeyinden enerjik olarak daha uygundur.

Sonuç olarak Au nanoparçacığı, InAs büyütmesi devamında bile enerjik olarak uygun Au-GaAs arayüzeyini yerinde tutmak için taşınır. Au nanoparçacığı nanotelin ucundan dışarı çıkar ve göç ettiği gibi InAs büyütmesine katkı sağlayarak GaAs nanotel yan duvarlarına kayıp düşer. Au nanoparçacığı üç {112}A yan duvarlarında daha düşük arayüzeysel enerjiye sahip olan üç {112}B yan duvarlarından birine kayıp düşer (Paladugu vd., 2009). InAs, GaAs nanotellerinin üzerinde bir başlık şeklini alır ve sonra aşağı doğru [111]A yönünde büyür (Paladugu vd., 2007). 2 no' lu durum, Şekil 3.7 (v) ve (vi)' da gösterildiği gibi radyal büyütme ile daha fazla karmaşıklaştırılmıştır. InAs kısmının büyütmesiyle aynı zamanda oluşan InAs radyal büyütmesi GaAs kısmı etrafında bir InAs kabuğu meydana getirir. InAs kabuk büyütme yeterliliği ile Au nanoparçacığı, GaAs yanduvarlarına kayıyorken, devamlı bir InAs kabuğu nihayetinde karşılaşır. Bu noktada, Au nanoparçacığı, GaAs ile bir arayüzey sağlayamaz onun yerine InAs kabuğuyla temas eder. Enerjik olarak uygun arayüzey bir Au nanoparçacık-InAs [111]B arayüzeyi için sonradan değişir. Büyüme daha sonra bu [111]B yönünde ilerler. Sonuçta, Şekil 3.7(vi)' da görüldüğü gibi dallanmış veya dirsekli bir heteroyapı nanotel ortaya çıkar. (Paladugu vd. 2007).

İkinci sınırlama, atomik seviyede oluşan ani arayüzey sorunlarından kaynaklanmaktadır. Örneğin, InAs kısmı üzerine büyüyen bir GaAs kısmın oluşturduğu GaAs/InAs nanotel heteroyapıları gibi bazı heteroyapılar yaygın arayüzeyler oluştururlar (Paladugu vd., 2008). Daha aşağıda olan InAs kısmının büyümesi boyunca nanoparçacık bir Au-In alaşımıdır. Üstte olan GaAs kısmını büyütmek için In öncül gazı uzaklaştırılır ve Ga öncül gazı uygulanır. Bu noktada Au-In-Ga alaşımı oluşur. Nanoparçacık böylece, In öncül gazı uzaklaştırıldıktan sonra bile bir In deposu olarak davranır. Nominal olarak GaAs kısmının büyütülmesi boyunca nanoparçacık, GaAs kısmına eklenen In' u azar azar serbest bırakır. Sonuç olarak ta GaAs/InAs heteroarayüzeyi yayılım gösterir (Paladugu vd., 2008).

GaAs/InAs heteroarayüzeyinin yayılmasının aksine, InAs/GaAs arayüzeyi atomik olarak çok keskindir. Bu heteroyapılarda, InAs kısmı, GaAs kısmının üzerine büyütülür (Paladugu vd., 2008). Daha yüksek olan InAs segmentini büyütmek için Ga öncül gazı uzaklaştırılır ve In öncül gazı uygulanır. Bu durumda, Ga hızla In buharı altındaki nanoparçacıktan çıkartılır. In' un, keskin bir InAs/GaAs arayüzeyi fakat yaygın bir

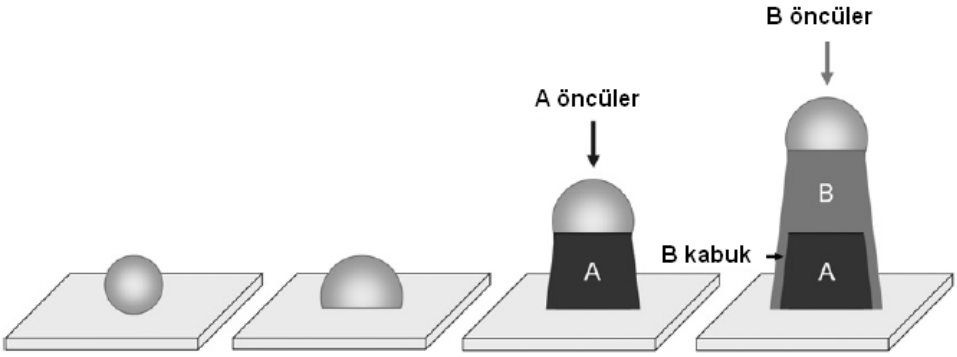
GaAs/InAs arayüzeyiyle sonuçlanan Ga'dan, Au nanoparçacığına karşı daha fazla termodinamik yeteneğe sahip olduğu önerilmektedir (Paladugu vd. 2008).

Arayüzeyin doğası (yaygınlık veya keskinlik) Au nanoparçacığı ile biçimlenen alaşıma bağlıdır. III. grup elementlerinden olan Ga, In ile Al ve V. grup elementlerinden Sb'nin tümü Au ile alaşım yapar. Bu elementler için, Au alaşım nanoparçacığı, elementin öncül gazı büyütme odasından uzaklaştırıldıktan sonra bile bir element deposu olarak davranabilir. Eğer heteroyapı, bu elementlerden birinin anahtarlamasını içerirse, GaAs/InAs nanotel heteroyapıları için tartışılmış olduğu gibi sonuçlanabilir. Aksine V. grup elementlerinden As, P ve N, Au ile gözle görülür derecede alaşım yapamaz. Au nanoparçacığı bu elementler için bir depo olarak davranmaz. Eğer heteroyapı bu elementlerin birinden diğerine bir anahtarlama içerirse, InAs/InP ve GaP/GaAs nanotel heteroyapılarında olduğu gibi. Bu arayüzey dikleşecektir.

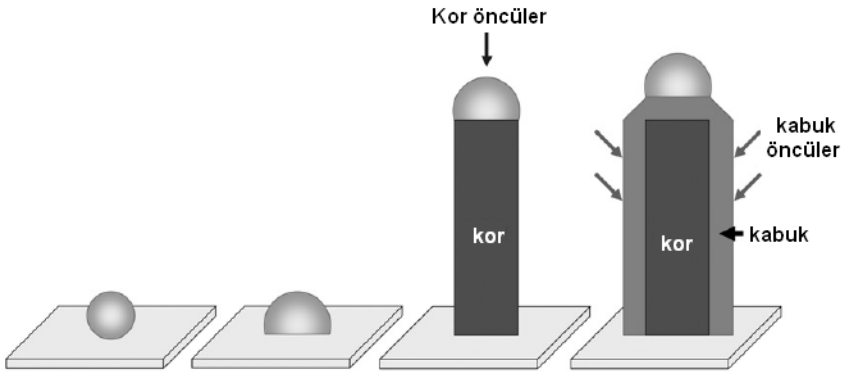
Üçüncü sınırlama, kasıtlı olmadan yapılan eş zamanlı radyal büyütmedir. A maddesinin daha düşük bir kısmı üzerine B maddesinin bir kısmının büyütüldüğü düşünülsün (Şekil 3.8). Daha yüksek olan B kısmının büyütülmesi boyunca bir miktar B maddesi, daha aşağıda olan A maddesinin yan duvarlarında radyal olarak birleşebilir. Bu radyal büyütme A maddesinin daha aşağıdaki kısmının etrafındaki B maddesinin bir kabuğunu oluşturur. Bu kasıtlı olmadan yapılan kabuk nanotel aygıt fonksiyonunu olumsuz olarak etkileyebilir. Minimize edilmiş radyal büyütme bu yüzden eksenel heteroyapıların gelişimi için önemlidir.

### 3.4.2. Radyal Nanotel Heteroyapılar

Radyal nanotel heteroyapılar aynı zamanda kor-kabuk nanotelleri olarak bilinmektedir. İlk olarak, Au nanoparçacık-destekli mekanizma ile nanotel koru büyütülür. Daha sonra öncül gazlar değiştirilir ve büyütme şartları, radyal büyütmeyi ilerletmek ve eksenel büyümeyi engellemek için değiştirilir. Daha sonraki aşamayla madde, bir kabuk olarak nanotel etrafında yanlamasına doğru depolanır. Bu süreç Şekil 3.9' da gösterilmektedir. Çoklu kabuk tabakaları, kor-çoklukabuk nanotelleri oluşturmak için depolanabilir.




Şekil 3.8. Eksenel nanotel heteroyapı etrafında kasıtsız oluşan kabuk büyütmesi ve radyal büyütme.




Şekil 3.9. Eksenel kor büyütmeli radyal bir nanotel heteroyapının büyütme sürecinin şematik gösterimi.

Tipik olarak, kabuk büyütmesi radyal büyütme için daha yüksek bir sıcaklık iletkenliğinde gerçekleştiriliyorken, kor büyütmesi eksenel Au-destekli büyütme için düşük büyütme sıcaklığı iletkenliğinde gerçekleştirilmektedir. GaAs-AlGaAs kor-kabuk nanotellerin büyütmesi bir örnektir. GaAs koru, düşük sıcaklıklarda örneğin $450^0$C'de büyütülmektedir. AlGaAs kabuğu, büyütme sıcaklığı $650^0$C'ye arttırılarak büyütülmektedir. İfade edilmelidir ki AlGaAs kabuksuz, GaAs korları yayılımsız yeniden şekillendiren taşıyıcılarda yüzey durumlarının yüksek yoğunluklarından dolayı yalnızca zayıf PL gösterirler. GaAs-AlGaAs kor-kabuk nanotellerde daha geniş bant aralığı, AlGaAs kabuklu GaAs nanotel korunda yüzey durumlarını pasifleştirir. AlGaAs tabakası fotolüminisansı önemli derecede geliştirir. AlGaAs kabuk

büyütmesinden sonra, son bir GaAs başlığı veya dış katman tabakası büyütülerek çekirdek-kabuk-dış katman nanotel heteroyapıları elde edilirler.

Metaryaller uyumsuz olduğunda, kor-kabuk ve kabuk-kabuk arayüzeyleri istenmeyen örgü bozukluklarına yatkındır (Paladugu vd., 2009). Radyal heteroyapıların örgüsü, eksenel heteroyapılardan farklı olarak gerinimi azaltmak için gevşeyemeyebilir. Kabuğun kristal yapısı, korun kristalografik yapısını takip etme eğilimindedir: ZB kabukları, ZB korları üzerinde büyür (yani ZB InAs kabukları, ZB GaAs korları üzerindedir) ( Paladugu vd., 2009) ve WZ kabukları WZ korları üzerinde büyür (yani WZ GaAs kabukları WZ InAs korları üzerindedir) (Paladugu vd., 2009).

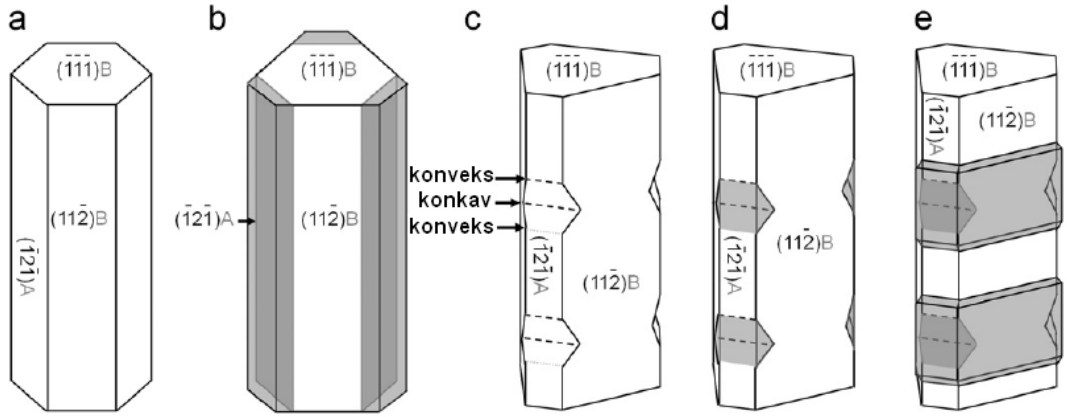
Kabuk büyütme, bazı ilginç olaylara öncülük edebilir. GaAs korlarının üç değişimli {112}A yüzleri üzerinde InAs şeritlerinin asimetrik radyal büyümesi buna bir örnektir (Paladugu vd., 2008). Bu, {112}B yüzeylerinden daha hızlı büyütme oranına sahip olan üçlü {112}A yüzeylerinden kaynaklanır. InAs şeritlerinin büyümesi şematik olarak Şekil 3.10.b' de gösterilmiştir. Diğer bir örnek GaAs çekirdeği konkav olduğunda InAs halkalarının radyal büyütülmesidir (Paladugu vd., 2009). Konkav ve konveks kısımlı GaAs koru Şekil 3.10.c' de gösterilmiştir. Halkaların birikimi, büyütme için kuvvetleri yürüten termodinamik kimyasal potansiyelden kaynaklanır, düzlemsel olmayan GaAs yüzeyi boyunca çeşitlenir. Düzlemsel olmayan bir yüzeyin kimyasal potansiyeli

$$\mu = \mu_o + \Omega E_s(x,y) + \Omega_{\gamma K}(x,y) \qquad (3.3)$$

ifadesi ile verilir. Burada $E_s(x,y)$ yüzeydeki yerel gerinim enerjisi, Ω, reaksiyon türlerinin atomik hacmi, κ(x,y) yüzey eğriliği ve γ yüzey enerjisidir. Böylece Ω $E_s(x,y)$ terimi gerinim etkisini, Ω γ κ(x,y) terimi yüzey eğriliğinin etkisini (veya kapilarite) tanımlar. Radyal InAs birikimi boyunca adatomlar daha düşük kimyasal potansiyel bölgelerine göç ederler ve kararlı çekirdek bu bölgelerde şekillenir. Büyütmenin başlangıç aşamalarında, InAs birikimi istenmeyen örgü kusurlarının oluşumunu minimize eden ve gerinimi etkin olarak gevşeten konkav bölgelerin iki konveks kenarında tercihli olarak yer alır. Konkav bölgeler, yüzey eğriliklerinden dolayı kimyasal potansiyelde yerel bir azalış gösterirler. Sonuç olarak adatomlar bu konkav

alanlara doğru yayılırlar ve burada bir araya gelirler (Şeki 3.10.d). Konkav bölgeler dolduğunda eklenen InAs büyütmesi, daha önceden var olan InAs kısımları üzerinde yer alır. Devam eden büyütmeyle, radyal olarak dağılmış üç InAs bölgesi InAs nanohalkaları oluşturmak için genişler ve birleşir (Şekil 3.10.e) ( Paladugu vd., 2009).

Nanoşeritleri ve nanohalkaları içeren bu hiyerarşik heteroyapılar, soy fiziksel özellikleri gösterirler ve yarıiletken nanotel uygulamalarını genişletmek için gelecek yapı blokları olarak kullanılabilirler.



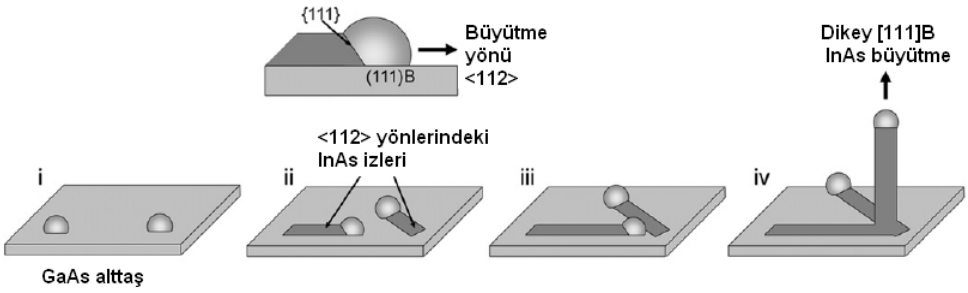

Şekil 3.10. a) Üç {1 1 2}A ve üç {1 1 2}B yüzeylerine sahip GaAs koru b) {1 1 2}A yüzeyi üzerine radyal olarak büyüyen InAs şeritli GaAs koru c) Konkav ve konveksli GaAs koru d) Konkavlı kesimlerde InAs büyütülen GaAs koru e) InAs' kısmının halka şeklini alarak üç konkav bölgeyi birbirne bağlaması.

### 3.4.3. Nanotel-Alttaş Heteroyapılar

Heteroyapının daha gelişmiş bir tipi nanotel-alttaş heteroyapısıdır. Eksenel nanotel heteroyapılar için açıklandığı gibi, dar nanotel yarıçapı, nanotel örgüsünün yanal olarak gevşemesine izin verir. Bu kavram, nanotellerin örgü sabiti uyuşmayan bir alttaş üzerinde, epitaksiyel olarak büyütülebildiği istenmeyen örgü kusurlarının olmadığı nanotel-alttaş heteroyapılara genişletir. Si elektroniklerini içeren III-V nanotellerinin integrasyonu gibi buna olanak sağlanır. Bu nanoteller, geniş örgü ve termal uyumsuzluklarına rağmen Si alttaşı üzerinde epitaksiyel olarak büyütülebilirler.

Eksenel heteroyapılarda olduğu gibi, nanotel-alttaş heteroyapılar aynı zamanda alttaş maddesi, farklı nanotelin arayüzey enerjileri ve yüzey tarafından etkilenebilir. Daha önce tartışıldığı gibi Au nanoparçacığı, Au nanoparçacık-alttaş arayüzeyinde bulunabilen daha düşük enerji arayüzeyini tutma eğilimindedir. Eğer durum buysa, Au

nanoparçacığı başlatma eksenel [111]B nanotel büyütmeden ziyade alttaş yüzeyi boyunca göç edecektir. GaAs (111)B alttaşları üzerinde InAs nanotellerinin Au-destekli büyütmesi açık bir örnektir. Bu durumda, Au nanoparçacık-GaAs arayüzeyi, Au nanoparçacığı-InAs arayüzeyinden enerjik olarak daha uygundur (Zhang vd., 2009). Bu sebep için, Au nanoparçacığı GaAs alttaşlı arayüzeye tutulur ve InAs büyütmeli bileşimi minimize eder. Sonuç olarak, Au nanoparçacığı, taşındığı için InAs büyütmeye yardımcı olurken GaAs alttaş yüzeyi boyunca göç eder. Böylece bir InAs izi (trace) Şekil 3.11'de gösterildiği gibi Au nanoparçacığının hareketini izler. Au nanoparçacığı iki arayüzey sağlar: GaAs (111)B alttaşlı bir arayüzey, InAs büyütmesinin {111} düzlemli bir arayüzeyidir. Bu, <112> yönleri boyunca uzatmak için izleri sınırlamaktadır.




Şekil 3.11. GaAs (111)B alttaşı üzerine büyütülen InAs nanotelleri ve izlerinin büyütme süreci.

Sonuç olarak, göç eden parçacık diğer InAs iziyle kesişir. Bu noktada, Au nanoparçacığı GaAs (111)B alttaşlı bir arayüzeyi artık koruyamaz. Arayüzeysel enerjiyi minimize etmek için yeni bir Au nanoparçacık-InAs (111)B arayüzeyi şekillenir. Bu arayüzey, alttaş düzlemine paraleldir. Bundan sonra, dikey [111]B InAs nanotel büyütmesinin oluşması için bu Au nanoparçacık-InAs (111)B arayüzeyinde InAs birikimi yer alarak nanotel büyütmesi gerçekleştirilir.

# BÖLÜM 4

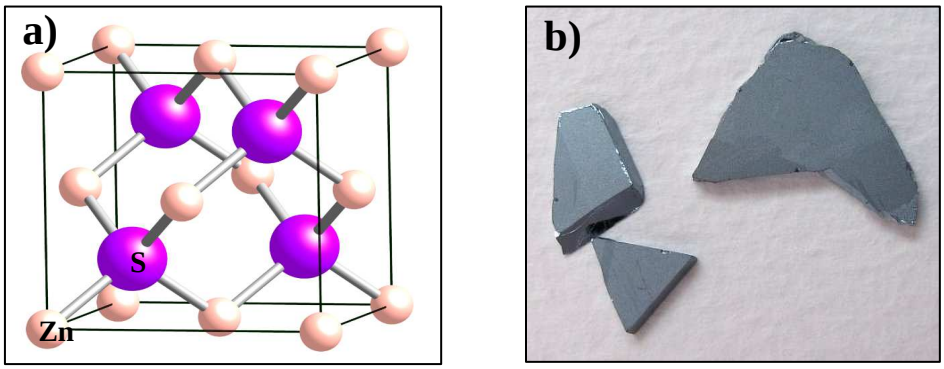
# SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak İndiyum Arsenik (InAs) ve Galyum Arsenik (GaAs) yarı iletkenlerinin bulk kristal özellikleri ve her birinin yakınsama çalışmaları ayrı ayrı verilmiştir. Daha sonra 001 yönünde büyütülmüş InAs/GaAs bulk heteroyapısının 1x1, 1x2 ve 1x4 katmalı yapıların geometrik optimizasyonları yapılarak, toplam enerjileri, örgü sabitleri ve elektrostatik potansiyel enerjileri hesaplanmıştır. Uygun bulk yapılar oluşturularak bunlardan farklı yarıçap ve farklı kalınlıklarda teller kesilmek suretiyle InAs/GaAs nanotel heteroyapıları oluşturulmuştur. Bulk yapıdan kesip çıkarılan bu nanotel heteroyapıların denge durumu örgü sabitleri, atomik konumları, toplam enerjileri, elektrostatik potansiyelleri ve elektronik bant yapıları incelenmiştir. Hesaplamalar, düzlem dalga açılımını kullanarak Khon-Sham denklemlerini çözen Quantum Esspreso paket programı ile gerçekleştirilmiştir (Baroni vd.,). Değişim korelasyon fonksiyoneli için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) yaklaşımı kullanılmıştır ( Perdew vd., 1996). Hesaplanan sistemlerdeki kor elektronlarının etkilerini tanımlamak için ultrasoft pseudo potansiyeller ele alınmıştır( Vanderbilt, 1990 ). Valans orbitalleri ise düzlem dalga baz setlerinde açılmıştır.

## 4.1. Bulk İndiyum Arsenik Yarıiletkeni

İndiyum arsenit, III-A grubundaki Indiyum (In) ve V-A grubundaki Arsenik (As) atomlarından oluşan, III-V yarıiletken ailesine ait bir malzemedir. En kararlı durumları Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi, Zinc Blende (ZB) kristal örgü yapısında olan gri renkli parlak bir malzemedir. Galyum arsenik (GaAs)' e benzer şekilde direkt bant aralığına sahiptir. Enerji bant aralığı dar ve yüksek elektron mobilitesinden dolayı iyi bilinen bir

malzemedir. 1.0-3.8μm dalga boylarına duyarlı kızılötesi dedektörlerin yapımında kullanılmakta ve bu dedektörler genellikle fotovoltaik fotodiyotlardır. Soğutulan dedektörlerin daha düşük gürültüye sahip olmalarına karşın InAs dedektörler oda sıcaklığındaki yüksek güçlü uygulamalarda bile rahatlıkla kullanılabilmektedirler. Bunlara ek olarak InAs bir de, diyod lazerlerin yapımında ve güçlü bir foto-dember yayıcı olarak, terahertz radyasyon kaynağı olarak kullanılmaktadır.




Şekil 4.1. a) Zinc Blende kristal örgü yapısı b) Katı InAs kristali

InAs yarı iletkeninin sahip olduğu diğer önemli fiziksel parametreler Tablo 4.1'de listelenmiştir(Lide, David R. 1998).

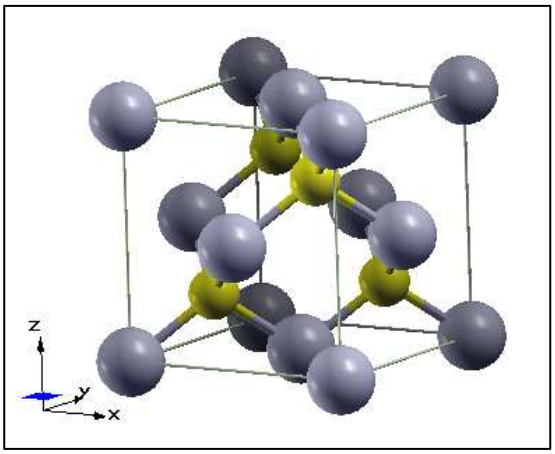
Tablo 4.1. Bulk InAs için bazı fiziksel parametreler

| **Fiziksel parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Kristal yapı | Zing Blende |
| Uzay grubu | F43m |
| Yoğunluk | 5.67 g/cm$^3$ |
| Bant aralığı | 0.354 eV (300 K) |
| Elektron mobilitesi | 40000 cm$^2$/(V*s) |
| Dielektrik sabiti | 15.15 |
| Termal iletkenlik | 0.27 W/(cm*K) (300 K) |
| Özgül ısı | 0.25 J/ g$^{-1}$ °C$^{-1}$ |
| Bulk modulü | 5.8 10$^{11}$ dyn cm$^{-2}$ |
| Erime noktası | 942°C |

Galyum arsenik veya indiyum fosfit (InP) üzerine tek katman InAs büyütülerek kuantum noktaları oluşturulabilmektedir.

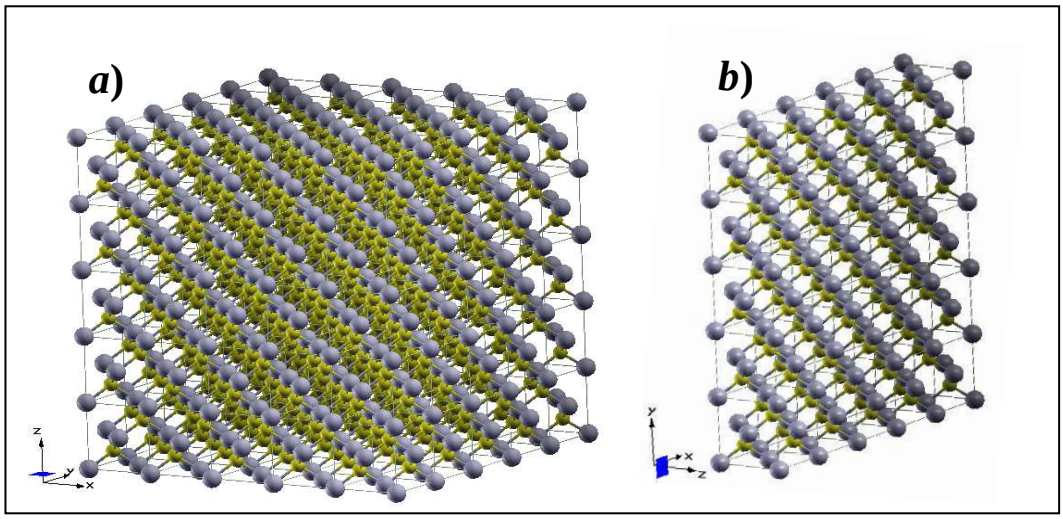
### 4.2. InAs Yarıiletkeninin Kristal Yapısı

InAs kristali en kararlı durumlarında ZB yapıdadır. ZB kristal yapısı aynı zamanda elmas kristal yapısıyla çok benzer olan "safir(sphalerite)" olarak ta adlandırılır. Elmas yapı ile aralarındaki tek fark, elmas yapıda tek tip atom bulunmasıdır. ZB yapı, bir atomu (A) (0,0,0) konumunda, diğer atomu (B) (1/4, 1/4, 1/4 ) konumunda olan iki atomlu fcc örgüdür. Atomlar her biri dört komşu atoma sahip olacak şekilde tetragonal olarak konumlanmıştır. Bu çalışmada ZB geometrisi temel alınarak InAs bulk kristali için In ve As atomları konumlandırılmıştır. Oluşturulan InAs bulk kristali için birim hücre yapısı Şekil 4.2' de gösterilmektedir.




Şekil 4.2. InAs bulk yapısı için birim hücre örgüsü :In :As

Atomların ilgili konumlara yerleştirilmesi OCTAVE kodu ile gerçekleştirilmiştir. Birim hücre x, y ve z yönlerinde periyodik olarak istenilen yönde dizilmesi ile istenilen büyüklükte bir InAs bulk yapısı oluşturulabilinir. Bunun iki farklı büyüklükteki bulk yapı için örneği Şekil 4.3'te verilmiştir.




Şekil 4.3. InAs bulk yapısı : a) (5x5x5) ebatlı b) (5x5x1) ebatlı

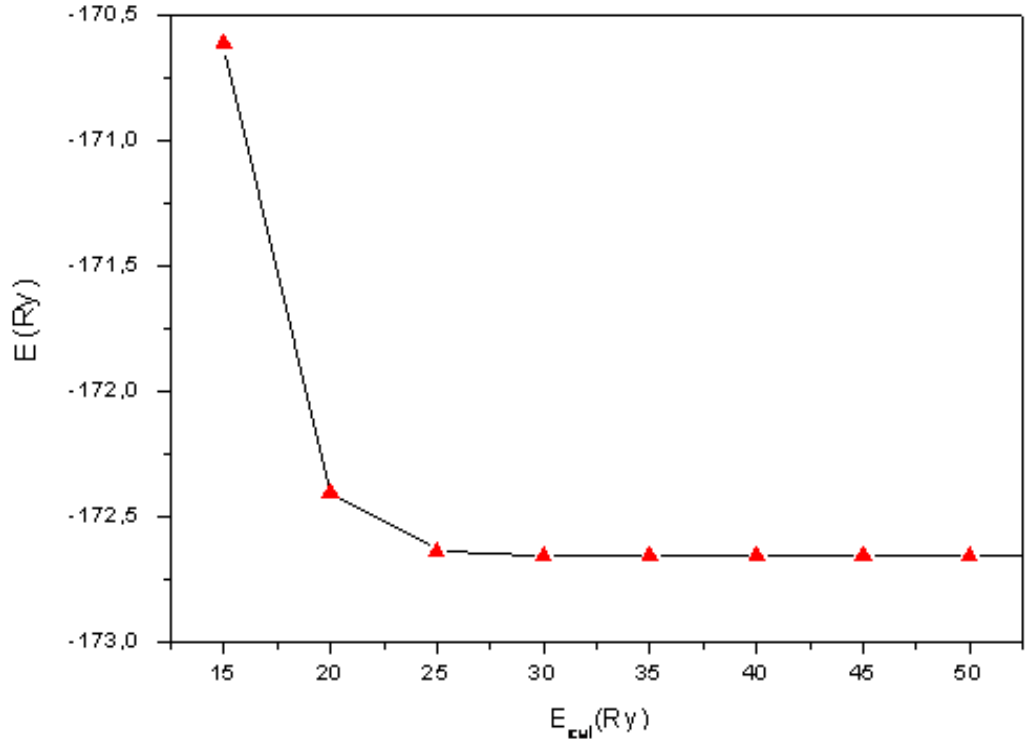
### 4.3. InAs Yarıiletkeni İçin Örgü Sabiti ve -Yakınsama Hesaplamaları

Hesaplamalara ilk adım olarak yoğunluk fonksiyonel teorisinin önemli parametreleri ve daha sonraki hesaplamaların doğruluğu açısından önemli olan kinetik enerji kesilim ($E_{cut}$) ve k noktası ($k_{point}$) parametrelerinin yakınsama çalışmalarıyla başlanmıştır.

#### a) Kinetik enerji kesilim değeri ($E_{cut}$) yakınsaması

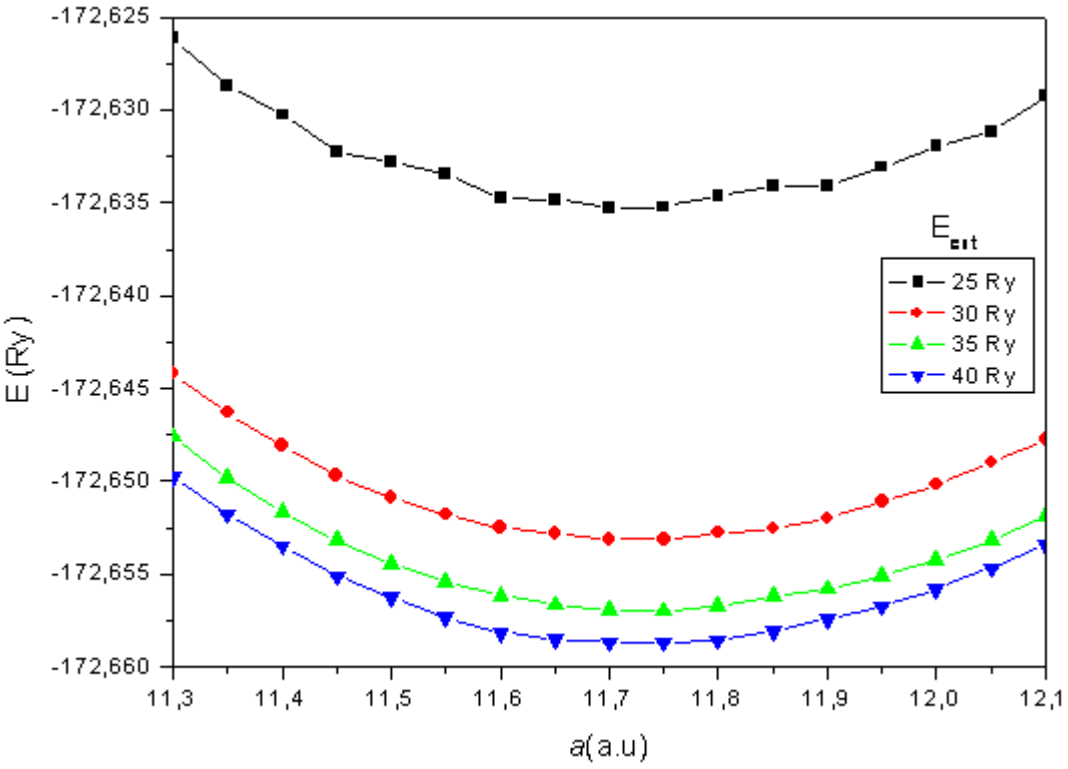
Elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga setine ihtiyaç vardır. Ancak hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilmektedir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir enerji değerinden küçük olan düzlem dalgalar dahil edilir. İşte bu değer kinetik enerji kesilim değeri olarak tanımlanır. Fakat düzlem dalgaları bu şekilde kesmek toplam enerjinin hesaplanmasında hataya yol açmaktadır. Kesme enerjisinin arttırılması hatayı azaltmaktadır. Ancak kesme enerjisini arttırmak demek nümerik hesaplama süresini arttırmak demektir. Bunun için farklı kesme enerji değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmaktadır. Sistemin toplam enerjisi belirli bir minimuma yakınsadığında kesme enerjisini arttırmanın bir anlamı yoktur. Yapılan bu işlem kinetik enerji kesilim değeri

($E_{cut}$ ) yakınsaması olarak adlandırılır. InAs için yapılan Ecut yakınsama çalışmasının sonuçları Şekil 4.4' te verilmektedir.




Şekil 4.4. InAs bulk için toplam enerjinin $E_{cut}$'a göre değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi kinetik enerji kesilim değerinin 20 Ry.' den sonraki değerler için elde edilen toplam enerji değerleri birbirine yakınsamaya başlamıştır. Bu kesme enerjileri için en uygun değerlerin $E_{cut}$ = 25, 30, 35 ve 40 Ry olduğu kabul edilebilir. Bu değerlerin her biri ayrı ayrı ele alınarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık toplam enerjiler hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlerle elde edilen sonuçlar Şekil 4.5.' te ayrıntılı olarak verilmiştir.




Şekil 4.5. Farklı kinetik enerji kesme değerleri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimleri.

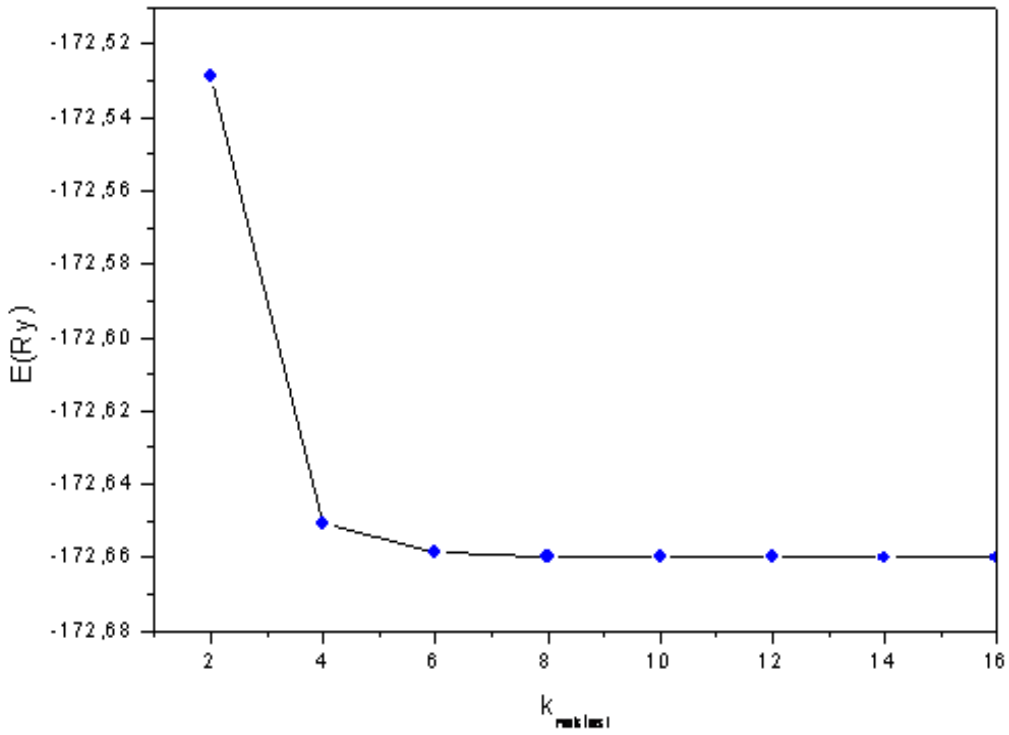
Şekil dikkatlice incelendiğinde; en minimum enerjiyi veren $E_{cut}$ değerlerinin 35 ve 40 Ry olduğu gözlenmektedir. Bu değerler için hesaplanan örgü sabitleri arasındaki fark önemsenmeyecek derece küçük olduğundan bu iki değerden biri sistem için uygun parametre olarak alınabilir. Hesaplamalarda zaman kazanmak açısından 35 Ry olan değeri sistemin en uygun $E_{cut}$ değeri olarak kabul edildi.

**b) $k_{nokta}$ ($k_{point}$) yakınsaması**

Hesaplamalarda dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integrelinin alınması gerekmekte ve bu da oldukça zor bir uygulamadır. Bu zorluk fonksiyonun her bir noktasındaki değerinin bilinmesi gerektiğinden kaynaklanmaktadır. Gerçek kristalde sonsuz sayıda elektron bulunmakta olup, sistemde sonsuz sayıda k noktası bulunacaktır. Buna karşılık elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın k noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda k noktasının yerine, sadece tek bir k noktası için integral almak daha kolaylık sağlar. Dolayısıyla Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli bir sayıdaki k

noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Chadi ve Cohen, 1973; Monkhorst, 1976). Bu işlem hem zaman hem de problemin çözümü açısından büyük bir fayda sağlamaktadır. Bunun yanında düzlem dalga baz setlerini kullanmanın getirdiği sorunlardan biri de baz durumlarının sayısının kesme enerjisine göre süreksiz olmasıdır. Bu süreksizlikler farklı noktaları için farklı kesme enerjilerinde olacaktır. Bu problem daha yoğun (kxkxk) nokta setleri kullanılarak hafifletilebilmektedir.

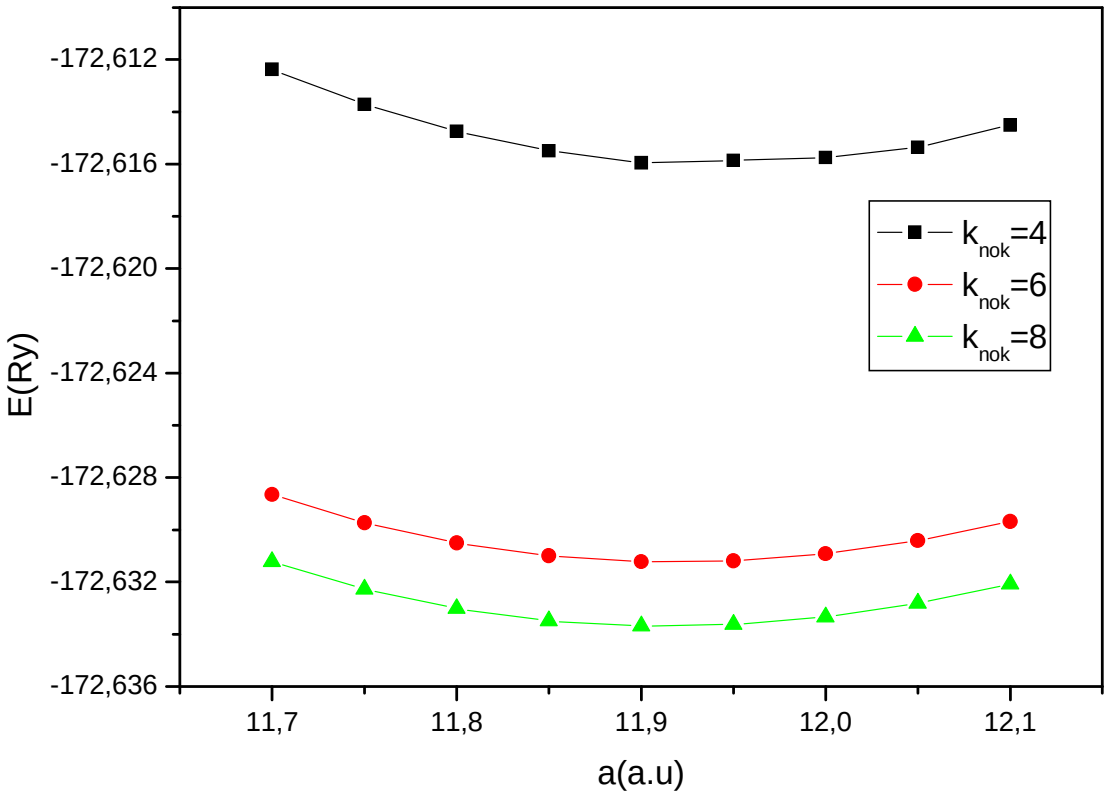
InAs için hesaplamalarda kullanılacak olan en uygun k nokta sayısını belirlemek amacıyla farklı k nokta setleri için toplam enerjiler hesaplanmış ve Şekil 4.6.'da verilmiştir.




Şekil 4.6. Toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

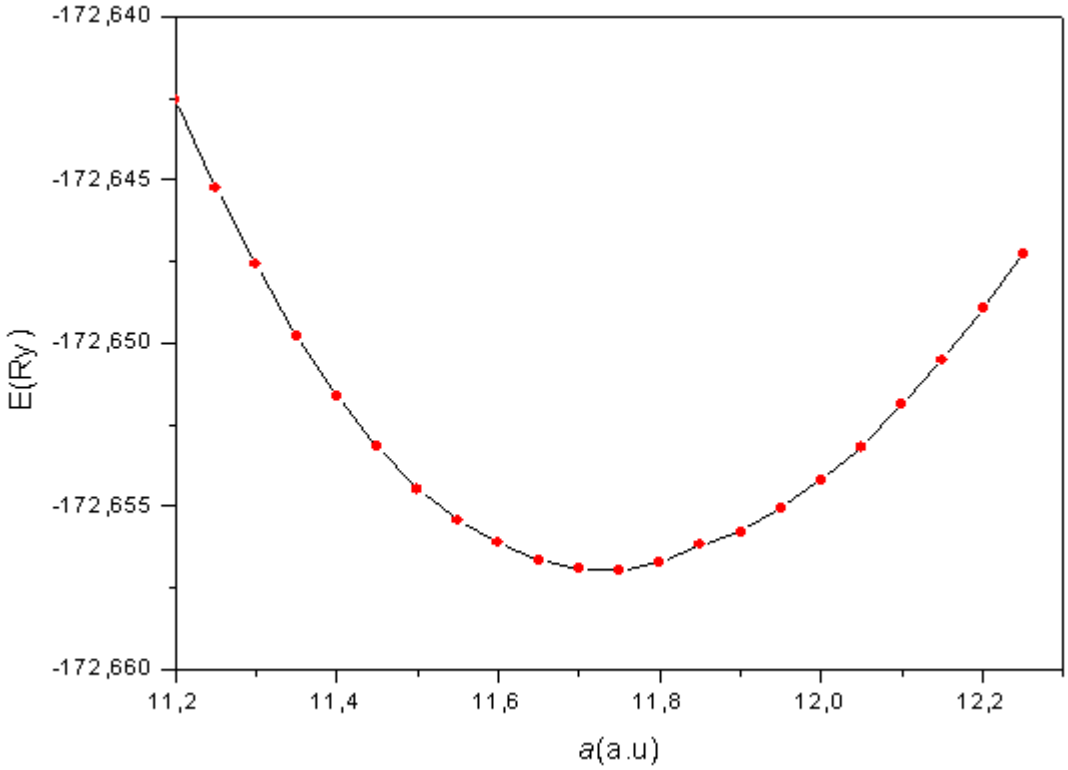
Bu hesaplama için bir önceki aşamada belirlenen $E_{cut}$=35 Ry' lik kinetik enerji kesilim değeri ve a=11.741a.u = 6.210 Å luk örgü sabiti değeri kullanılmıştır. Şekil 4.6. incelendiğinde k nokta setinin 2 değerinden sonra toplam enerji değerinde ani bir düşüş gözlenmektedir. k nokta setinin 4 ve ondan sonraki değerleri için ise toplam enerji değerleri birbirine çok yakın değerler almaktadır. Yakınsama çalışmasının son aşaması

olarak k nokta setinin 4, 6 ve 8 değerleri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi hesaplanarak Şekil 4.7.' de verilmiştir.




Şekil 4.7. Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi k noktalarının 4 değeri için bulunan minimum toplam enerji 6 ve 8 değerleri için bulunan minimum toplam enerji değerinden daha yukarıdadır. Bu nedenle 6 ve 8 değerlerinden birini almak daha uygun bir seçim olur. Hesaplama süresinin daha kısa sürmesi açısından k nokta seti için 6 değeri alınmıştır. Bu yakınsama çalışmalarının sonucu olarak, kesme enerjisi $E_{cut}$ = 35 Ry ve k nokta seti (6x6x6) alınarak toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi hesaplanmış ve Şekil 4.8.'de verilmiştir.




Şekil 4.8. Toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi ($k_{noktası}$=(6x6x6) ve $E_{cut}$=35 Ry).

Şekilden de görüldüğü gibi minimum toplam enerjiyi veren örgü sabiti, InAs bulk sistemin en kararlı durumunun sahip olduğu denge durumuna karşılık gelen örgü sabiti değeri $a_{InAs}$=11.741 a.u = 6.210 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer Tablo 4.2.'de literatürde bulunan diğer çalışmalar ile birlikte verilmiştir.

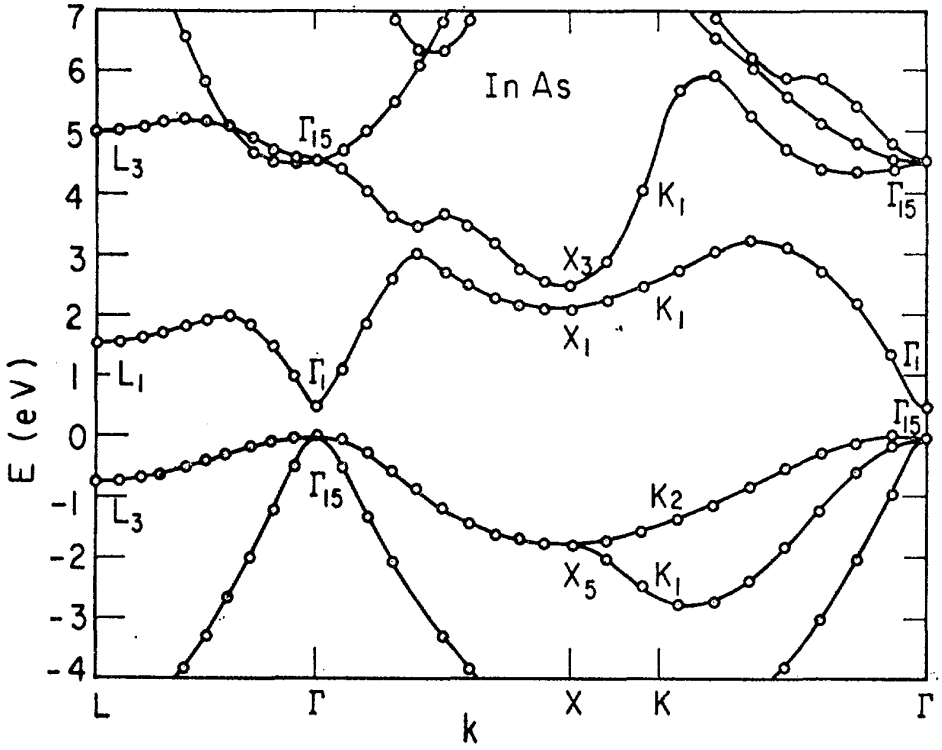
Tablo 4.2. Bulk InAs için teorik ve deneysel örgü sabiti değerleri

| $a_{teori}$ (Å) | $a_{deney}$ (Å) |
|---|---|
| 6.210[a] | 6.058[f] |
| 6.194[b] | 6.036[g] |
| 5.850[c] | 6.06[h] |
| 6.063[d] | |
| 5.940[d] | |
| 5.906[e] | |

[a] Bu çalışma, [b] Mohammad R. ve Katırcıoğlu Ş. 2008, [c] Remediakis IN ve Kaxiras E 1999, [d]Massidda S. ve ark. 1990, [e] Zhang SB ve Cohen ML 1987, [f] Ozolin'sh JV ve ark. 1963, Wyckoff RWG 1963, Lin CH ve ark. 2002[h],

### 4.4. InAs Yarıiletkenin Elektronik Bant Yapısı

InAs normal koşullar altında, direk ve dar bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Bunu gösteren çalışmalardan olan elektronik bant yapı hesabı Cohen ve Bergstresser tarafından yapılmıştır ve Şekil 4.9'da verilmiştir(Cohen ve Bergstresser , 1966).




Şekil 4.9. Bulk InAs yarıiletkeninin elektronik bant yapısı.

Şekilden de görüldüğü gibi InAs bulk yarıiletkeni Brillouin bölgesinin merkezinde ( Γ noktasına) dar ve direk bant aralığına sahiptir. Oda sıcaklığında, maksimum valans bandı ($\Gamma_{15}$) ve minimum iletim bandı ($\Gamma_1$) arasındaki bant aralığı 0.354 eV' tur.

### 4.5. Bulk Galyum Arsenik Yarıiletkeni

Galyum arsenik, III-A grubundaki Galyum (Ga) ve V-A grubundaki Arsenik (As) atomlarından oluşan, III-V yarıiletken ailesine ait teknolojik açıdan önemli bir malzemedir. En kararlı durumları Zinc Blende (ZB) kristal örgü yapısında olup, Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi koyu-gri metalik renkli bir malzemedir.



Şekil 4.10. Katı GaAs kristali.

GaAs yarıiletkeninin sahip olduğu diğer önemli fiziksel parametreler Tablo 4.3.'te listelenmiştir(Rössler ve Landolt-Börnstein, 2002; Wikipedia,2012).

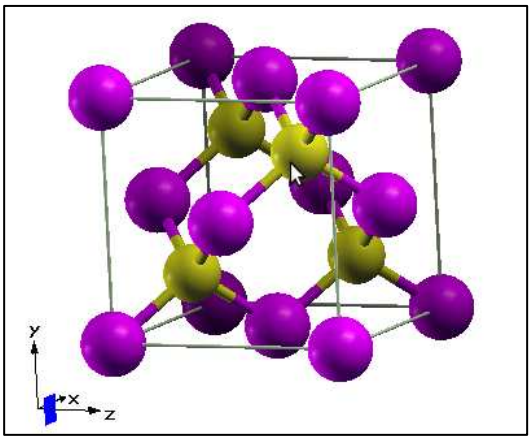
Tablo 4.3. Bulk GaAs için diğer bazı fiziksel parametreler

| **Fiziksel parametre** | **Değer** |
|---|---|
| Kristal yapı | Zing Blende |
| Uzay grubu | F43m |
| Yoğunluk | 5.3176 g/cm$^3$ |
| Bant aralığı | 1.43eV (300 K' deki) |
| Elektron mobilitesi | 8500 cm$^2$/(V·s) ( 300 K' deki) |
| Dielektrik sabiti | 12.8 |
| Termal iletkenlik | 0.54W/cm.K |
| Özgül ısı | 0.33 J /g °C |
| Bulk modulü | 75.4 GPa |
| Erime noktası | 1238 °C, 1511 K, 2260 °F |

InAs'e benzer şekilde direk bant aralığına sahiptir. Direk ve geniş bant aralığı, yüksek elektron mobiletesi gibi elektronik özelliğe sahip olmasından dolayı elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Özellikle lazer diyotlar, kızılötesi ışık yayan diyotlar (LED), monolitik mikrodalga entegre devreler, güneş pilleri, dedektörler ve optik pencereler gibi elektronik aygıtların yapımında kullanılmaktadır.

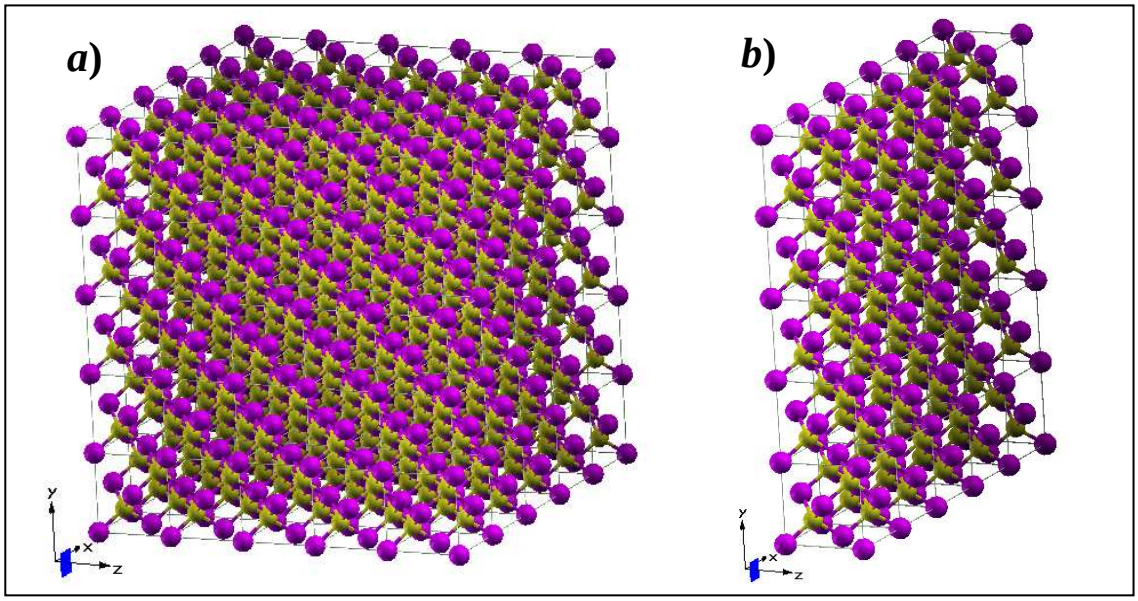
### 4.6. GaAs Yarıiletkeninin Kristal Yapısı

GaAs kristali en kararlı durumlarında InAs kristali gibi ZB yapıdadır. İleriki hesaplamalarda kullanılmak üzere ZB geometrisi temel alınarak GaAs bulk kristali için Ga ve As atomları konumlandırılmıştır. Oluşturulan GaAs bulk kristali için birim hücre yapısı Şekil 4.11' de gösterilmektedir.




Şekil 4.11. GaAs bulk yapısı için birim hücre örgüsü Ga , :As

InAs kristali için yapılan çalışmalara benzer şekilde GaAs kristalinin birim hücre örgüsü x, y ve z yönlerinde periyodik olarak istenilen yönde çoğaltılarak bir bulk yapı oluşturulabilmektedir. Buna örnek olarak (5x5x5) ve (5x5x1) için oluşturulan bulk yapı modelleri Şekil 4.12' de verilmiştir.



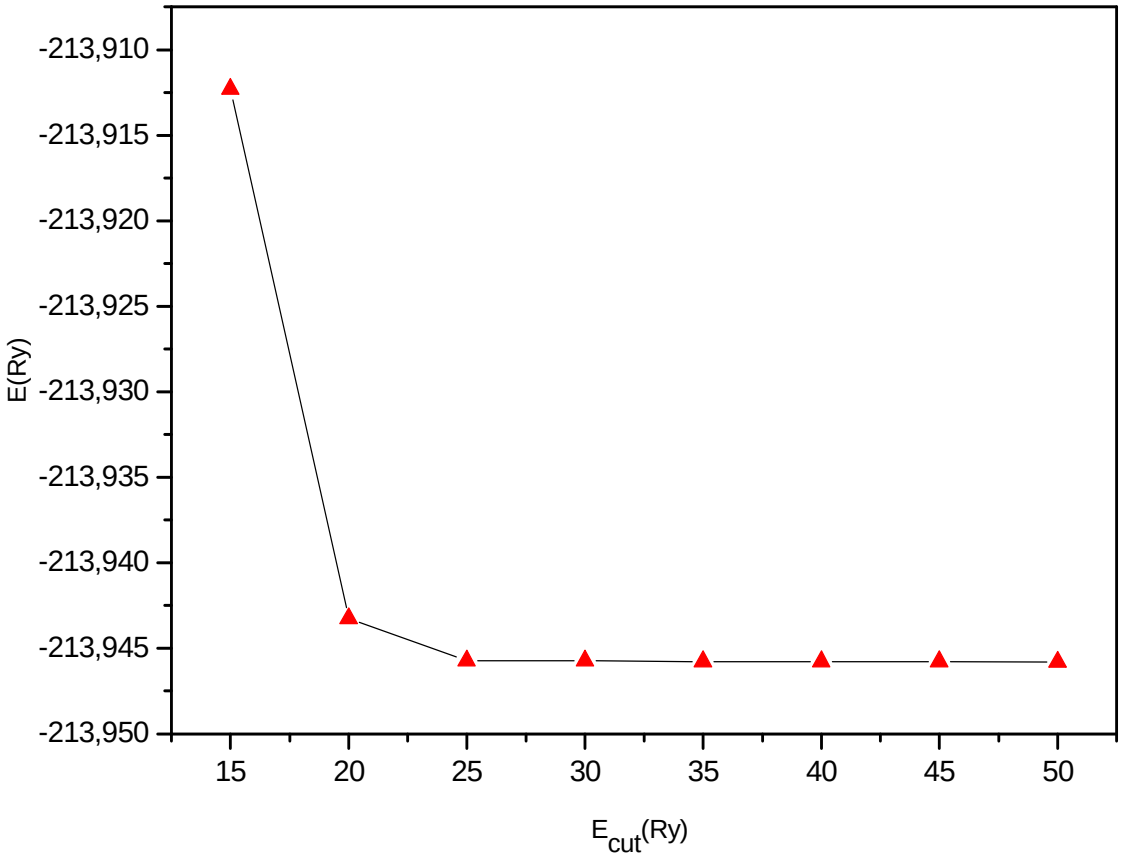

Şekil 4.12. GaAs bulk yapısı : a) (5x5x5) ebatlı b) (5x5x1) ebatlı Ga , :As

## 4.7. GaAs Yarıiletkeni İçin Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları

Kinetik enerji kesilim ($E_{cut}$) ve k noktası ($k_{point}$) parametrelerinin yakınsama hesaplamaları yapılarak Bulk GaAs için örgü sabiti belirlenmiştir.

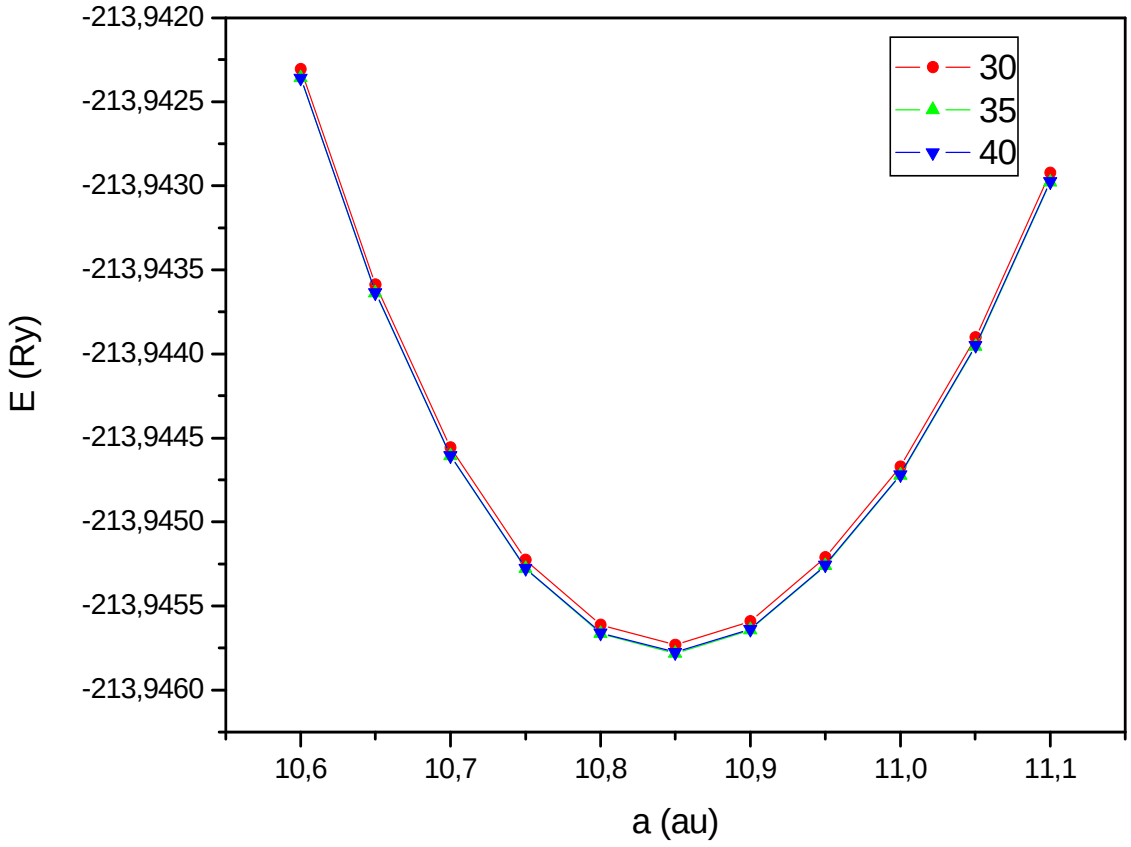
### a) Kinetik enerji kesilim değeri ($E_{cut}$) yakınsaması

Bu işlem için farklı kesme enerji değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Toplam enerji, belirli bir minimuma yakınsadığında kesme enerjisinin değerine bakılmıştır. GaAs için Ecut yakınsama çalışmasının sonuçları Şekil 4.13' te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kinetik enerji kesilim değerinin 20 Ry' den sonraki değerler için elde edilen toplam enerji değerleri birbirine yakınsamaya başlamıştır.




Şekil 4.13. InAs bulk için toplam enerjinin $E_{cut}$' a göre değişimi.

Kesme enerjileri için en uygun değerlerin $E_{cut}$ = 25, 30, 35 ve 40 Ry olduğu kabul edilebilir. Bu değerlerin her biri ayrı ayrı ele alınarak farklı örgü sabiti değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmış ve Şekil 4.14'te verilmiştir.

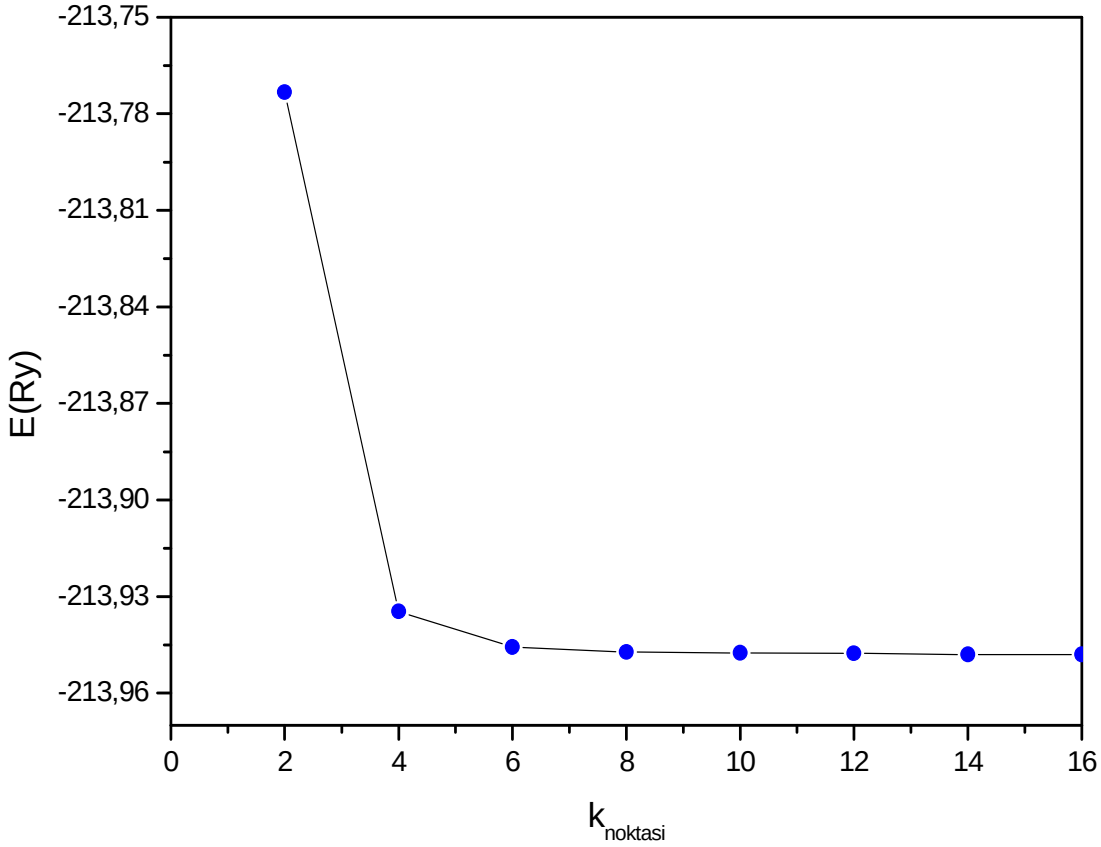



Şekil 4.14. Farklı kinetik enerji kesilim değerleri toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi kinetik enerji kesilim değeri 30 ve 35 ve 40 Ry değerleri minimum enerjiye en yakın durumdadır. 35 ve 40 Ry değerleri için hesaplanan örgü sabitleri arasındaki fark çok küçük olduğundan ikisinden biri sistem için uygun bir parametre olarak kabul edilebilir. Hesapların kolay olması ve zaman kazanmak açısından $E_{cut}$ =35 Ry olan değer sistem için uygun parametre olarak kabul edilmiştir.

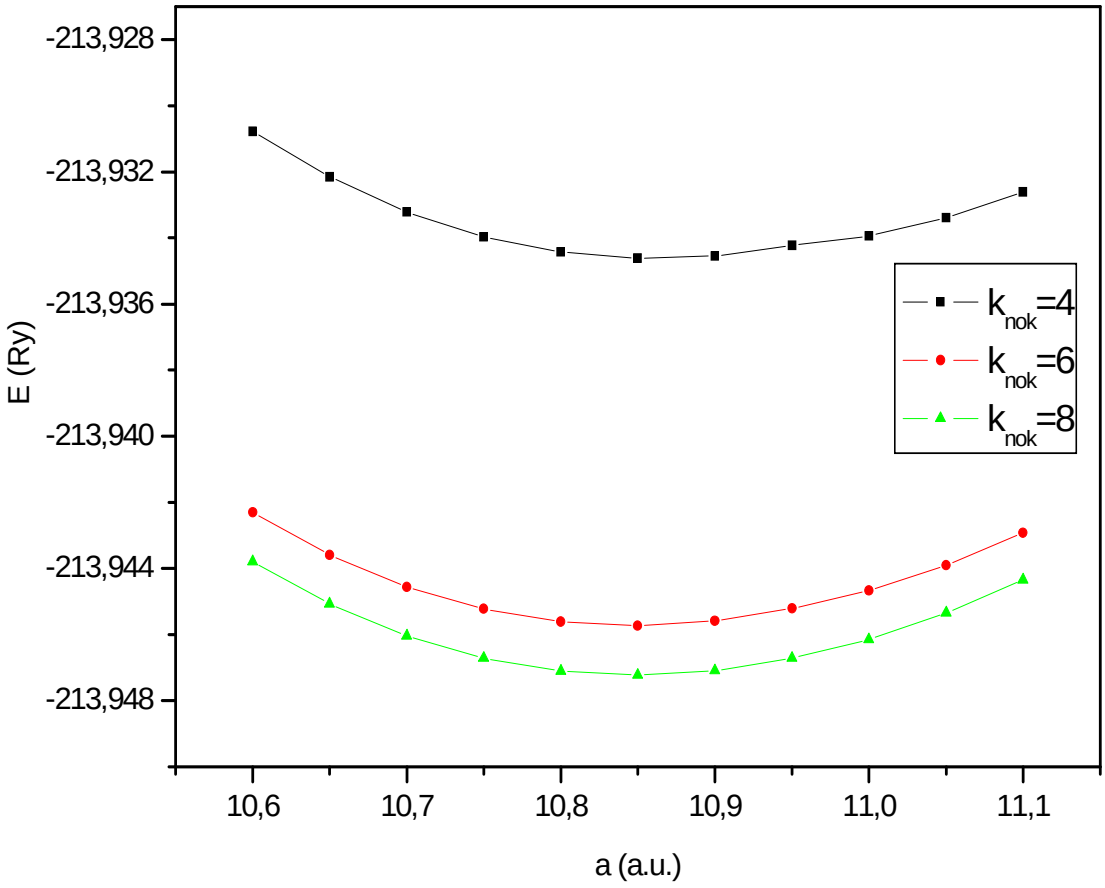
**b) $k_{nokta}$ ($k_{point}$) yakınsaması**

Hesaplamalardaki diğer bir önemli parametre olan k noktalarını belirlemek için farklı $k_{point}$ değerleri için toplam enerji hesabı yapılmıştır. Hesaplamalarda bir önceki aşamada belirlenilen kinetik enerji kesilim değeri $E_{cut}$ =35 Ry ve örgü sabiti değeri a=10.851 a.u = 5.740 Å kullanılmıştır. Bu aşamada elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



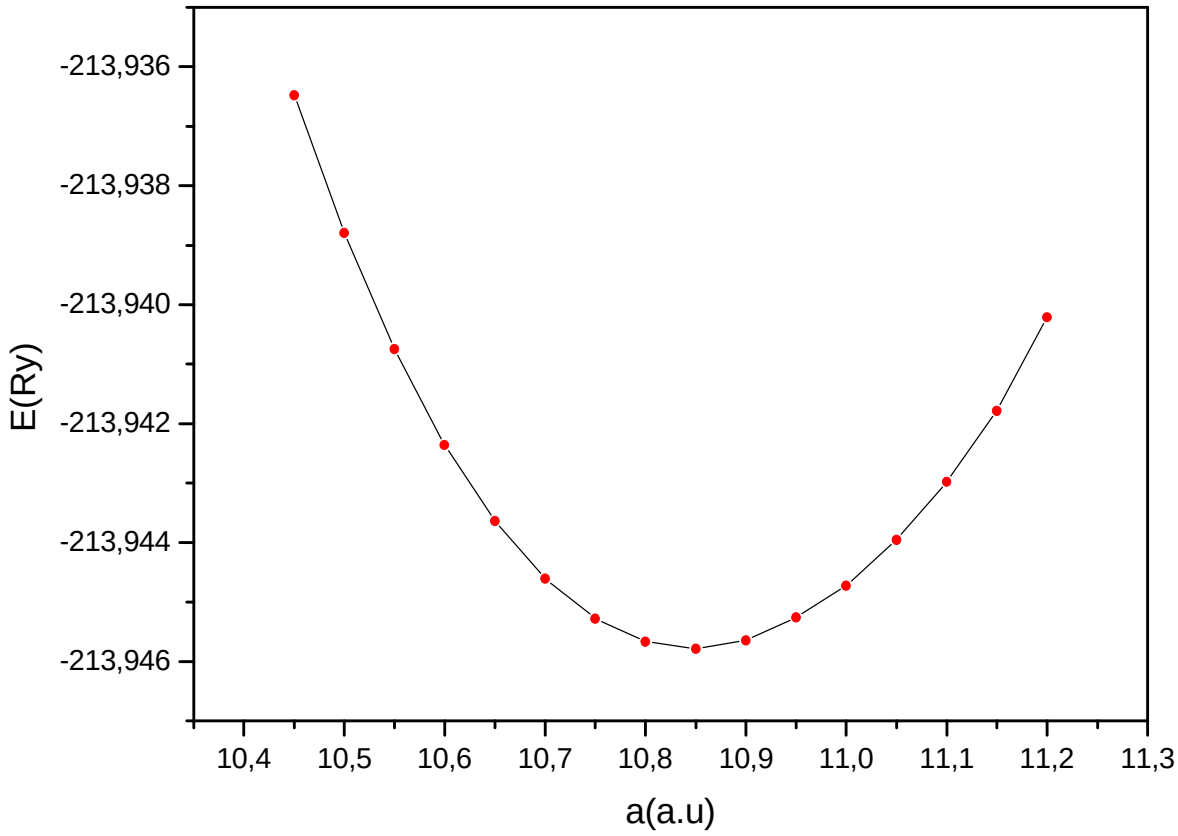

Şekil 4.15. Toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

Şekil incelendiğinde k noktaları için 4’ ten sonraki değerlere karşılık gelen toplam enerjiler hemen hemen aynı olacak şekilde birbirlerine yakın değerdedirler. 4, 6 ve 8 değerleri arasından en uygun olan değeri belirlemek amacıyla her biri için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16.’da verilmiştir.




Şekil 4.16. Farklı k noktaları için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil incelendiğinde, k noktalarının 4 değeri için bulunan minimum toplam enerji değerinin 6 ve 8 değerleri için bulunan minimum toplam enerji değerinden daha yukarıda olduğu görülmektedir. InAs için yapılan çalışmalara benzer şekilde hesaplama süresinin daha kısa sürmesi açısından k nokta seti 6 olarak alınmıştır. Bu yakınsama çalışmalarının sonucu olarak, GaAs bulk yapı için kesme enerjisi $E_{cut}$ = 35 Ry ve k nokta seti (6x6x6) alınarak toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi hesaplanmış ve Şekil 4.17'de verilmiştir.




Şekil 4.17. Toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi ($k_{nokta}$=6x6x6).

Minimum toplam enerjiyi veren örgü sabiti bulk GaAs sistemin en kararlı durumunun sahip olduğu denge durumu örgü sabiti değeri olup, şekildeki grafikten $a_{GaAs}$=10.851 a.u =5.747 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer Tablo 4.4.'de literatürdeki örgü sabitleri ile birlikte verilmiştir

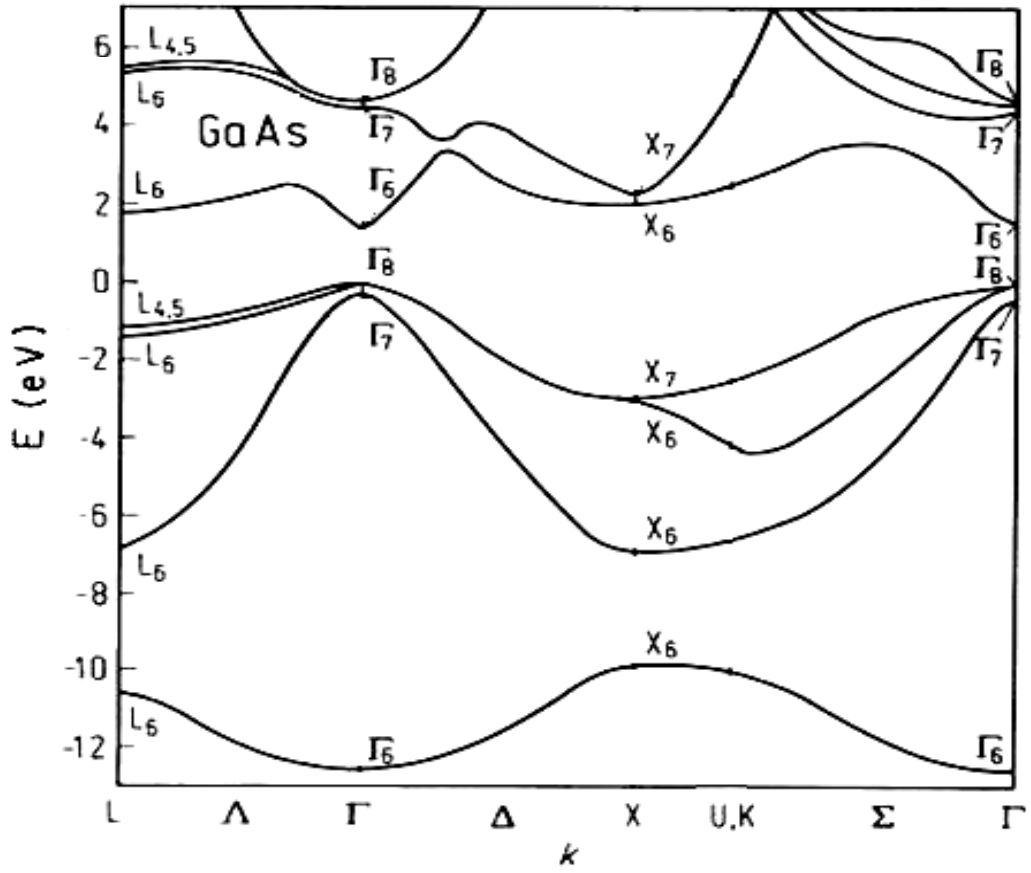
Tablo 4.4. Bulk GaAs için teorik ve deneysel örgü sabiti değerleri

| $a_{teori}$ (Å) | $a_{deney}$ (Å) |
|---|---|
| 5.747[a] | 5.650[e] |
| 5.721[b] | |
| 5.764[c] | |
| 5.654[d] | |

[a] Bu çalışma, [b]Galicka vd, 2008, [c] Madouri vd., 2008, [d]Jappor, 2011, [e] Madelung, 1982

### 4.8. GaAs Yarıiletkenin Elektronik Bant Yapısı

GaAs yarıiletkeni, minimum bant aralığı Brilouin bölgesinin merkezinde (Γ noktası) olan direkt bant aralığına sahip bir malzemedir. GaAs' in bu özelliği Şekil 4.18'de verilen, Chelikowski ve Cohen tarafından oda sıcaklığında hesaplanan bant yapısında görülmektedir (Chelikowsky ve Cohen,1976).



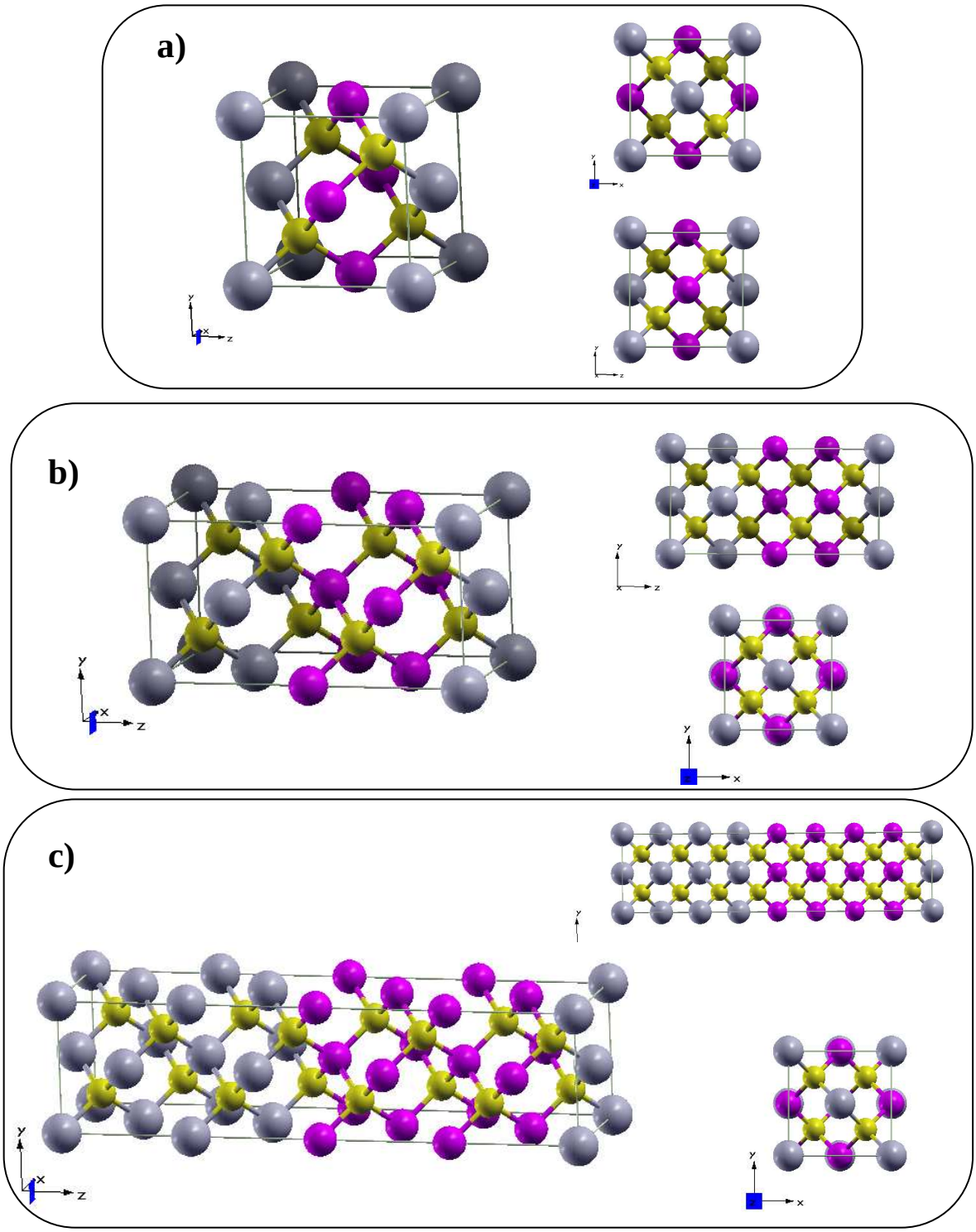

Şekil 4.18. Bulk GaAs yarıiletkeninin elektronik bant yapısı.

Oda sıcaklığındaki GaAs için hesaplanan elektronik bant yapısı formu incelendiğinde valans bandı $\Gamma_8$ ve iletim bandı $\Gamma_6$ arasındaki bant aralığı 1.43eV değerindedir.

### 4.9. InAs/GaAs Bulk Heteroyapısı

Bu bölümde üç farklı büyüklükteki InAs/GaAs bulk heteroyapısı incelenmiştir. İlk olarak (001) yönünde birer katmanlı ($(InAs)_1/(GaAs)_1$) , daha sonra ikişer katmanlı ($(InAs)_2/(GaAs)_2$) ve dörder katmanlı ($(InAs)_4/(GaAs)_4$) bulk heteroyapıları ele alınmıştır. InAs ve GaAs' in bir önceki kısımda bulunan örgü sabiti değerlerinin

ortalaması alınarak bulunan örgü sabiti değeri bulk heteroyapıların ilk örgü sabiti değeri olarak alınmıştır.




Şekil 4.19. (001) yönünde modellenmiş InAs/GaAs bulk heteroyapıları ; a) $(InAs)_1/(GaAs)_1$ b) $InAs)_2/(GaAs)_2$ c) $(InAs)_4/(GaAs)_4$ :In :Ga :As

Daha sonra her bir heteroyapı için minimum enerjiyi veren denge durumu örgü sabitleri belirlenmiş ve z yönünde optimizasyonları yapılarak Poisson oranları hesaplanmıştır. Poisson oranı atom konumlarına etki ettirilerek sistem için durulma (relaxation) hesabı yapılmıştır. Bu hesabın sonucunda her bir sistem için denge durumu toplam enerjileri ve ortalama potansiyel eğrileri belirlenmiştir. Birer, ikişer ve dörder katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapılarının modellenen yapıları moleküler görüntüleme programı Xcrysden ile gözlenmiş ve Şekil 4.19' da verilmiştir

### 4.9.1. Örgü Sabiti Hesabı

InAs ve GaAs için önceki kısımlarda belirlenen örgü sabiti değerleri $a_{\mathrm{InAs}}$ = 6.210 Å ve $a_{\mathrm{GaAs}}$=5.747 Å değerleri göz önüne alındığında iki yapı arasındaki örgü sabiti uyumsuzluğu,

$$\left|\frac{a_{InAs}-a_{GaAs}}{a_{GaAs}}\right| = \left|\frac{6.210-5.747}{5.747}\right| = \%8,$$

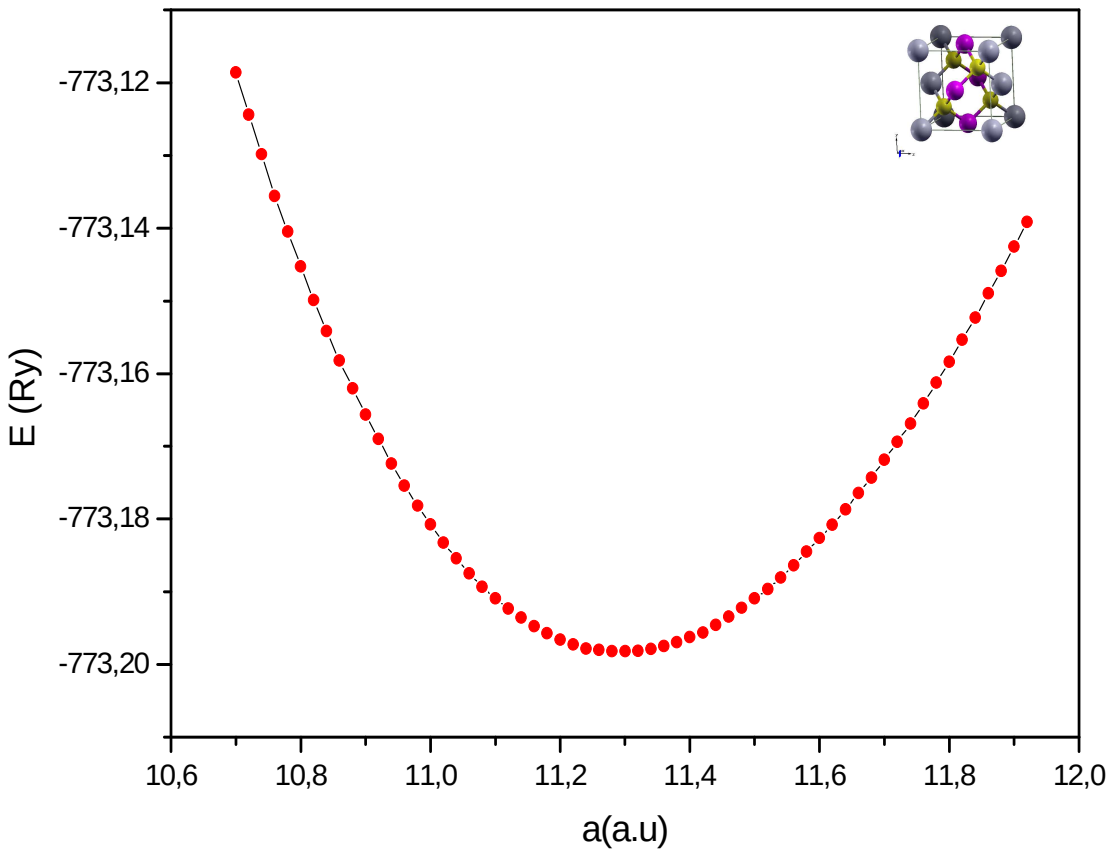
olarak bulunur. İki yapı arasındaki örgü sabiti uyumsuzluğu değeri %1' den büyük olduğu için InAs ve GaAs örgü sabitleri uyuşmayan yapılar olarak adlandırılır. Bu iki yapının arka arkaya büyütülmesiyle heteroyapı oluşturulabilir.

Bu çalışmada modellenen heteroyapılar için, InAs ve GaAs için belirlenen örgü sabiti değerleri kullanılarak alınan ilk örgü sabiti değeri,

$$\frac{a_{InAs}+a_{GaAs}}{2} = \frac{6.210+5.747}{2} = 5.979A = 11.302a.u$$

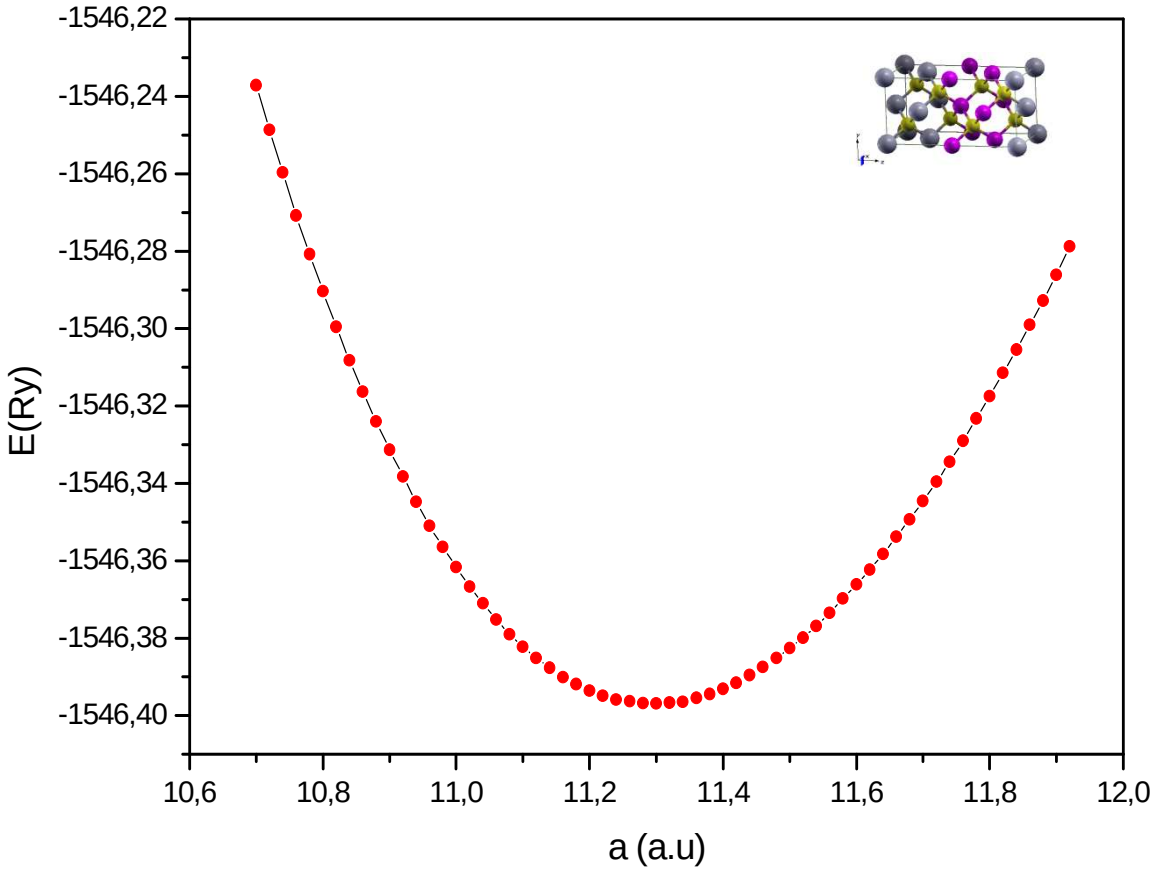
olarak bulunur. Bu değerin biraz altındaki bir değerden biraz üstündeki bir değere kadar farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanarak InAs/GaAs bulk heteroyapıları için minimum enerjiyi veren örgü sabiti değerleri bulunmuştur. Bu değer minimum enerjiyi veren değer olduğu için sistemin denge durumundaki örgü sabiti değeri olarak kabul edilir. Bu kısımda birer, ikişer ve dörder katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapıları için, minimum enerjide oldukları denge durumu örgü sabiti değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda, üç farklı yapı için kinetik enerji kesilim değeri

$E_{cut}$=35 Ry., k nokta setleri ise birer katmanlı için $k_{point}$=(6x6x6), ikişer katmanlı için $k_{point}$=(6x6x4) ve dörder katmanlı için $k_{point}$=(6x6x2) alınmıştır. Birer ikişer ve dörder katmanlı bulk heteroyapı için farklı örgü sabiti değerleri için hesaplanan toplam enerji değerleri sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



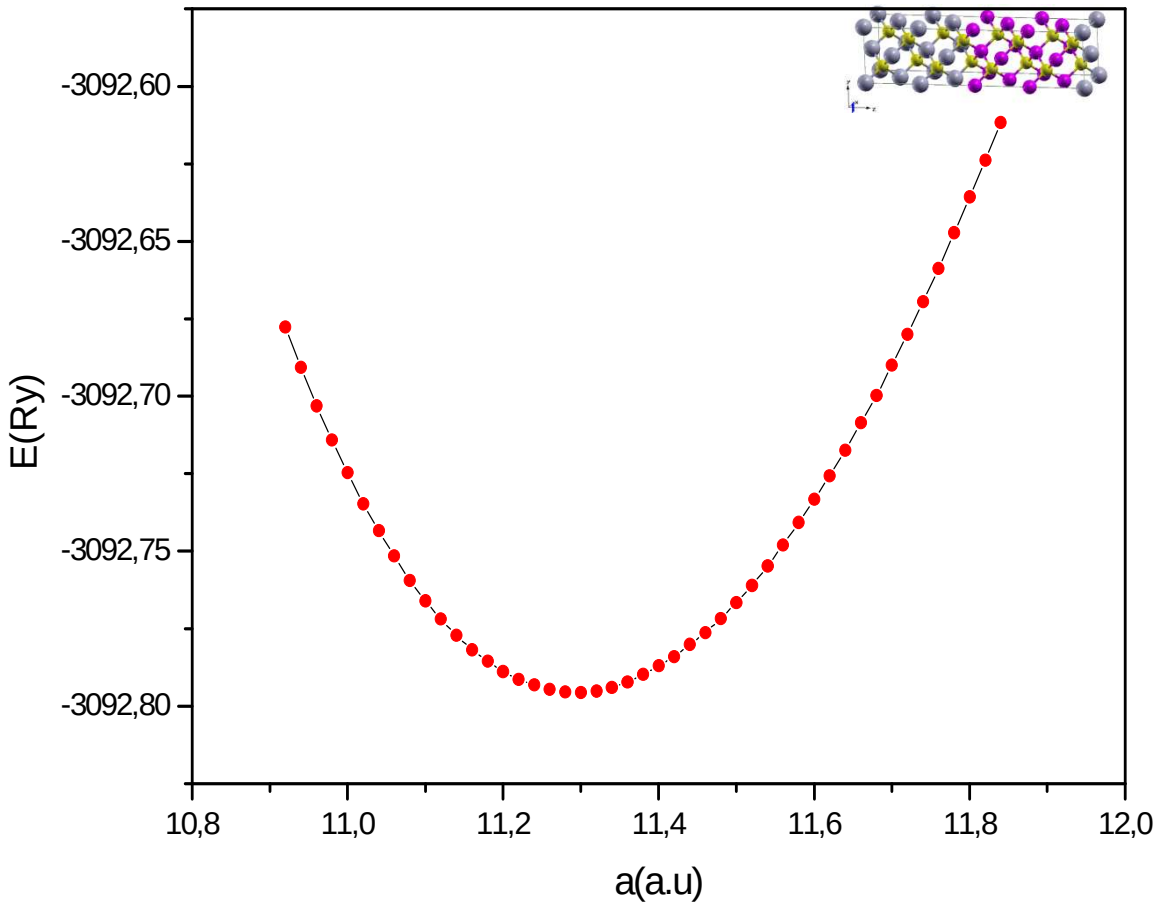

Şekil 4.20. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Şekil 4.20' deki eğriden minimum enerji değeri $E_{min}$= -773.199 Ry ve bu değere karşılık gelen örgü sabiti değeri a=11.334 a.u olarak bulunmuştur.




Şekil 4.21. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Benzer şekilde $(InAs)_4/(GaAs)_4$ heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim hesaplanmış ve Şekil 4.21' de verilmiştir. Bu grafikten minimum enerji değeri $E_{min}$= -1546.398 Ry olarak belirlenmiş ve buna karşı gelen örgü sabiti değeri a=11,330a.u. olarak bulunmuştur.




Şekil 4.22. $(InAs)_4/(GaAs)_4$ heteroyapısının örgü sabitine göre toplam enerji değişimi.

Son olarak aynı işlemler $(InAs)_4/(GaAs)_4$ heteroyapısı için de gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.22 de verilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği elde edilmiştir. Buradan minimum enerji $E_{min}$= -3092.79 Ry ve buna karşılık gelen örgü sabiti a=11.316 olarak bulunmuştur. Katman sayısı arttığında azda olsa örgü sabitinin azaldığı gözlenmektedir. InAs, GaAs ve $(InAs)_n/(GaAs)_n$ (n=katman sayısı) yapıları için bu çalışmada bulunan örgü sabiti değerleri Tablo 4.5' te verilmiştir.

Tablo 4.5. Bazı bulk yapılar için hesaplanan örgü sabiti değerleri

| **Bulk yapı** | **Örgü sabiti (a.u)** |
|---|---|
| InAs | 11.741 |
| GaAs | 10.851 |
| $(InAs)_1/(GaAs)_1$ | 11.334 |
| $(InAs)_2/(GaAs)_2$ | 11.330 |
| $(InAs)_4/(GaAs)_4$ | 11.316 |

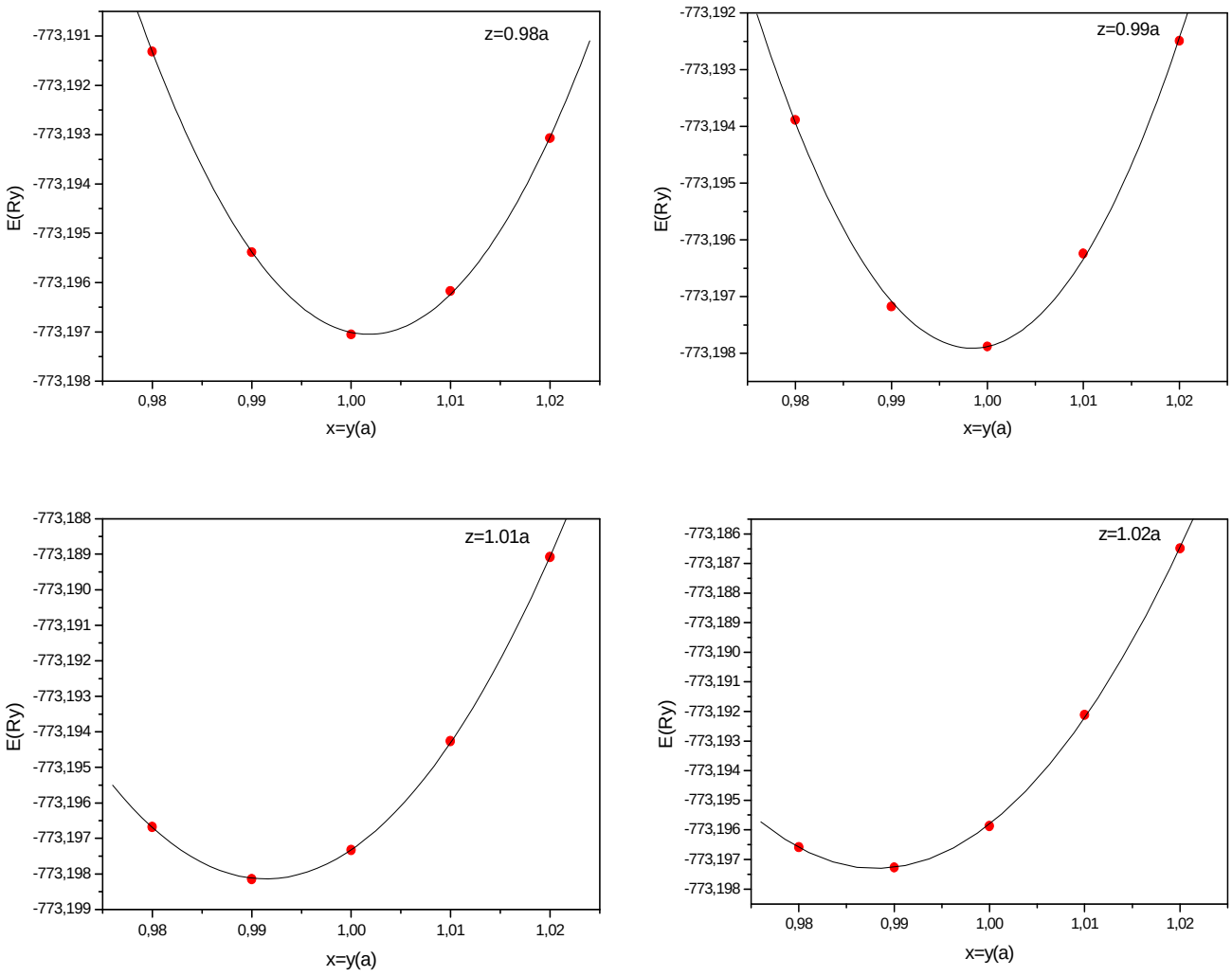
Tablodaki veriler incelendiğinde InAs/GaAs bulk heteroyapılarının üçünde de InAs örgü sabitinin 11.741a.u.' ten 11.33a.u.' lere sıkışmaya zorlanmakta olduğu, bunun yanında GaAs örgü sabiti de 10.851a.u. değerindeyken 11.33a.u.' lere genişlemeye zorlanmakta olduğu gözlenmektedir. Bu da bize örgü sabitleri arasında uyumsuzluk bulunan InAs ve GaAs'in oluşturduğu bulk heteroyapılarda InAs' in sıkışma etkisi altında GaAs' in ise gerilme etkisi altında olduğunu göstermektedir.

### 4.9.2. z Yönünde Optimizasyon

$(InAs)_n/(GaAs)_n$ bulk heteroyapının z yönünde bir kuvvet etkisinde çekilmesi sonucu bu yönde uzama ve diğer yönlerde de buna bağlı olarak kısalma olur. Bunun tersi yani bu yapının z yönünde bir kuvvet etkisinde sıkıştırılması sonucu bu yönde kısalma ve diğer yönlerde de buna bağlı olarak genişleme olacaktır. Bu olay Poisson etkisi olarak bilinir. Genel olarak bir yapının Poisson oranı -0.1 ile 0.5 arasında değişmektedir. Bu sabit her katı yapı için farklı bir değere sahip olduğundan bu özellik katılar için ayrıt edici bir özellik olarak ifade edilebilir. Esnek olan malzemeler için daha belirgin bir özellik olarak bilinir. Bu aşamada her üç yapı içinde z yönünde optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu aşamadaki hesaplamalarımız da sistemin minimum enerji değerini veren parametreleri belirleme hedefine dayanmaktadır.

İlk aşama olarak, $(InAs)_1/(GaAs)_1$ heteroyapısı ele alınmıştır. Örgü sabitinin belirli yüzdelik değerleri kadar z yönündeki (z=0.98a, z=0.99a ) sıkışmaya göre x ve y yönlerindeki uzama miktarları ve bunun yanında örgü sabitinin belirli yüzdelik değerleri kadar z yönünde (z=1.01a, z=1.02a ) çekilmeye göre x ve y yönlerindeki azalma

miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların temelinde yine minimum enerjiyi ve minimum enerji değerini veren atomik konumları belirleme amacı güdülmektedir. z yönünde örgü sabitinin %2 s i ve %1 i kadarlık bir sıkışmaya (z=98a ve z=99a) karşılık gelen x ve y yönlerindeki artış miktarı ve örgü sabitinin %2 s i ve %1 i kadarlık bir çekmeye (z=98a ve z=99a) karşılık gelen x ve y yönlerindeki azalma miktarlarının hesaplandığı, toplam enerjinin x ve y konumlarına göre değişim eğrileri şekil 4.23.'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

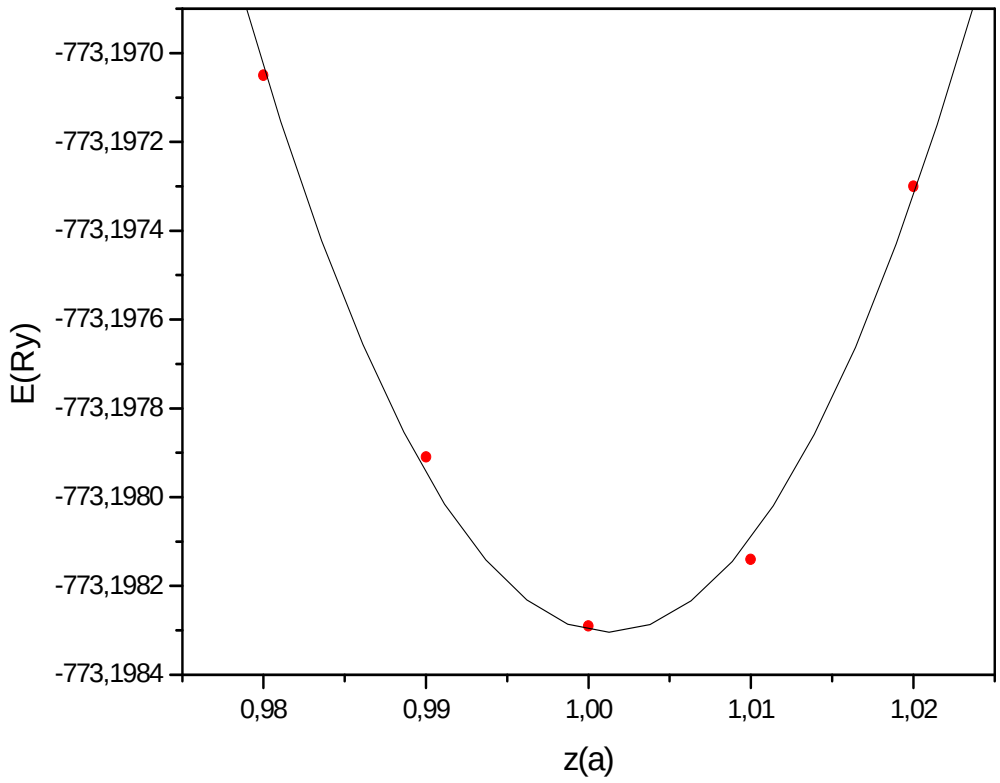



Şekil 4.23.$(InAs)_1/(GaAs)_1$ bulk heteroyapısının z=0.98a , z=0. 99a, z=1.01a ve z=1.02a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

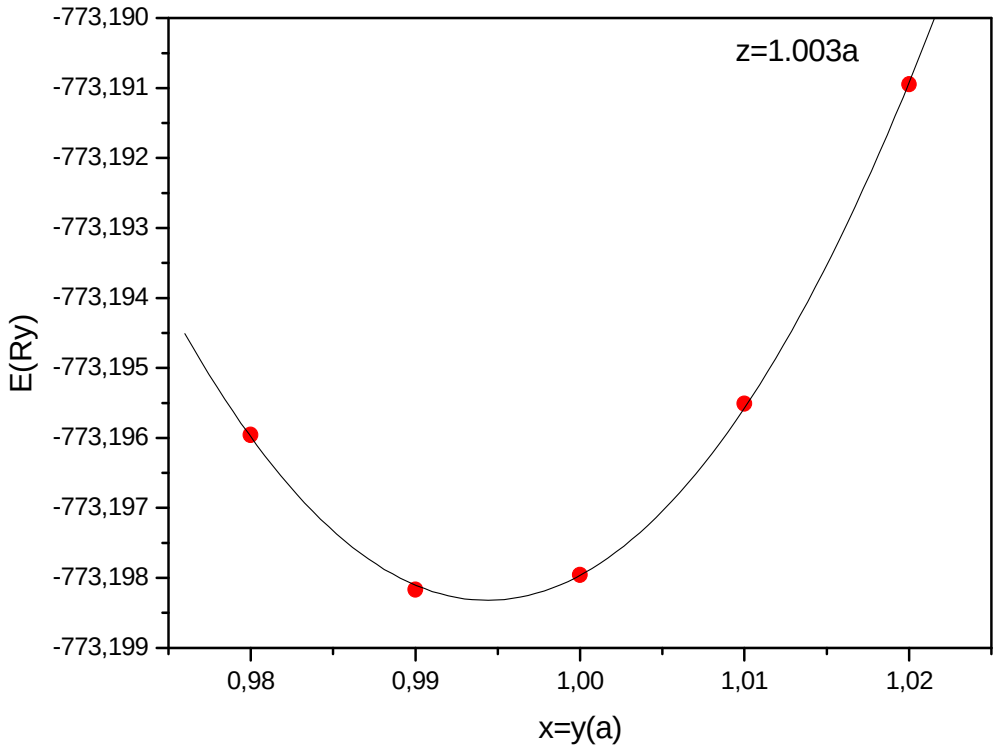
Tablo 4.6. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

| **z(a)** | **x=y(a)** | **$E_{min}$(Ry)** |
|---|---|---|
| 1.02 | 0,988 | -773.1973 |
| 1.01 | 0,991 | -773.1981 |
| 0.99 | 0,998 | -773.1979 |
| 0.98 | 1,002 | -773.1971 |

Tablo 4.6' daki veriler kullanılarak sistemin minimum enerjide olmasını sağlayan z değişimini belirlemek amacıyla, toplam enerjinin z yönündeki değişime göre grafiği Şekil 4.24'te verilmektedir.



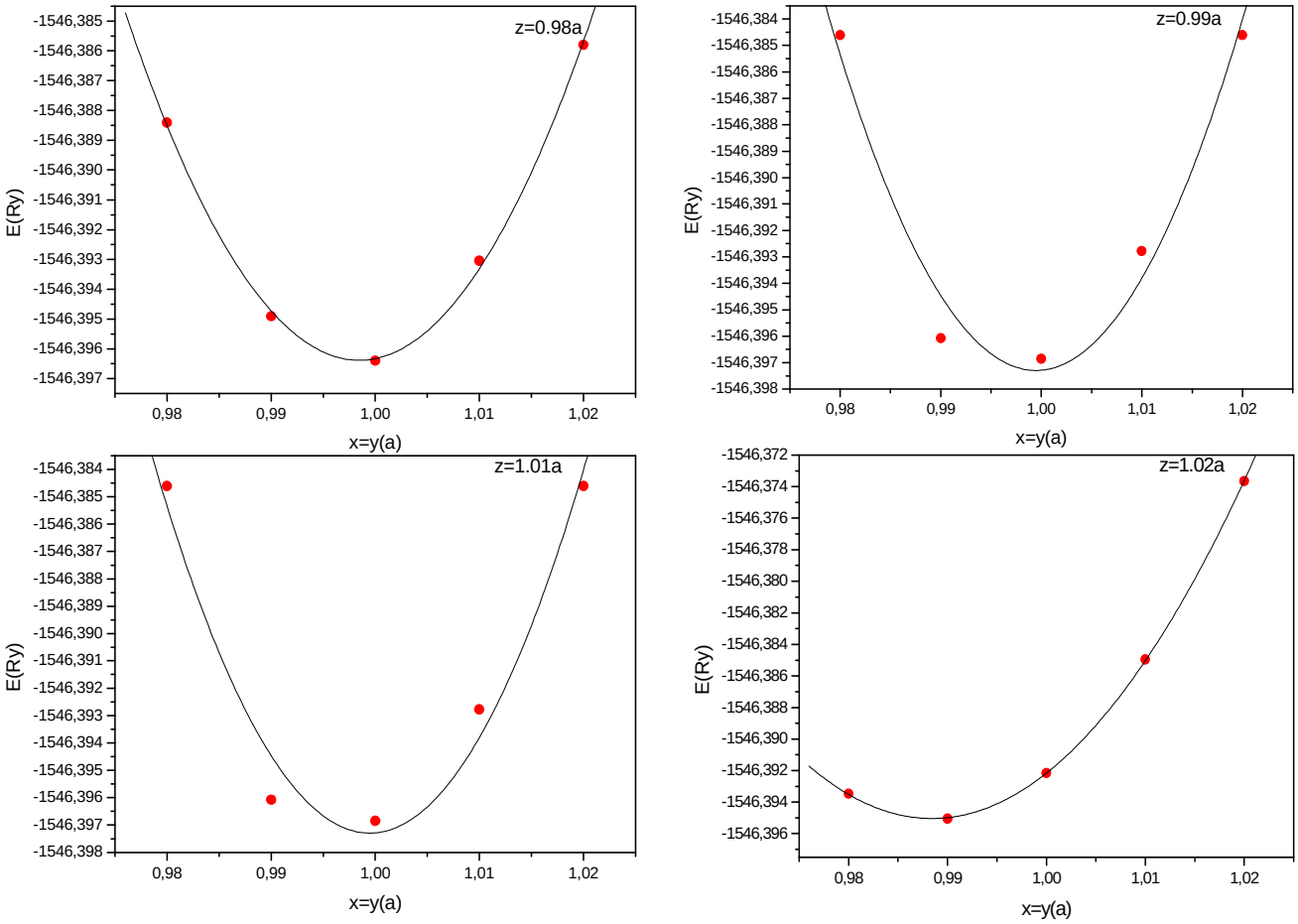

Şekil 4.24. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için toplam enerjinin z yönündeki değişimlere göre değişimi.




Şekil 4.25. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ bulk heteroyapısının z=1.003a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.25' teki eğriden minimum enerji değeri $E_{min}$=-773.19832 Ry ve bu enerji değerine karşılık gelen x ve y yönlerindeki değişim miktarı x=y(a)=0.994 olarak bulunmuştur.

Optimizasyon çalışmasının ikinci aşaması olarak $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısı ele alınmıştır. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ heteroyapısında yapılan tüm hesaplamalar sıra ile $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısı için de gerçekleştirilmiştir. z=0.98a, z=0.99a, z=1.01a ve z=1.02a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi ayrı ayrı hesaplanmış ve Şekil 4.26' da verilmiştir.



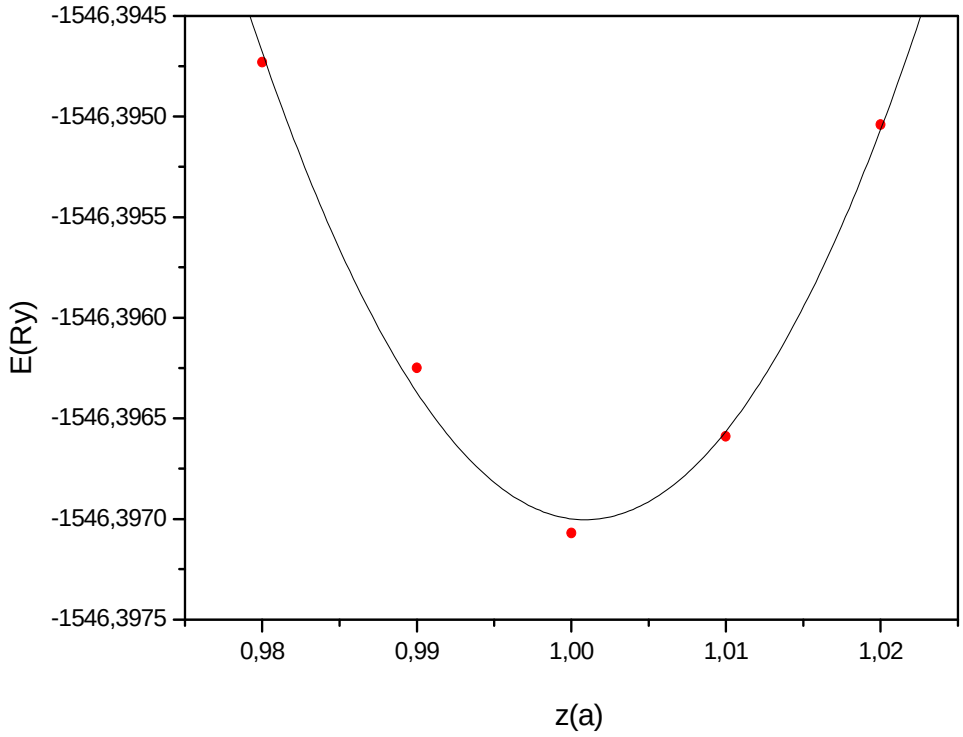

Şekil 4.26. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısının z=0.98a, z=0. 99a, z=1.01a ve z=1.02a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.26'daki veriler kullanılarak minimum enerjilere karşılık gelen x ve y konumları belirlenmiş ve Tablo 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.7. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

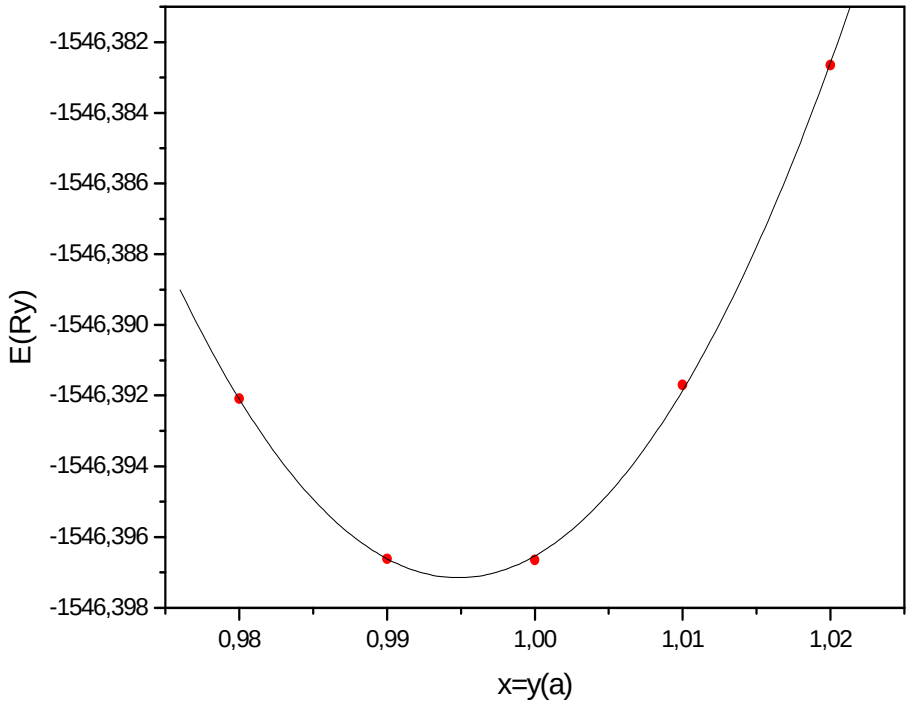
| **z(a)** | **x=y(a)** | **$E_{min}$(Ry)** |
|---|---|---|
| 1.02 | 0.999 | -1546.3950 |
| 1.01 | 0.991 | -1546.3966 |
| 0.99 | 0.999 | -1546.3963 |
| 0.98 | 1.002 | -1546.3947 |

Tablo 4.7’ deki veriler kullanılarak sistemin minimum enerjide olmasını sağlayan z değişimini belirlemek amacıyla, toplam enerjinin z yönündeki değişime göre toplam enerji değişimi grafiği Şekil 4.27’ de verilmektedir.




Şekil 4.27. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ için toplam enerjinin z yönündeki değişime göre değişimi.

Şekil 4.27’deki eğriden minimum enerji değeri $E_{min}$= 1546.3965 Ry ve bu enerji değerine karşılık gelen z yönündeki değişim miktarı z=1.0009a olarak bulunmuştur. Bu değere karşılık gelen x ve y yönlerinde olabilecek değişim miktarını hesaplamak amacıyla bu farklı xy konum değişim değerlerine karşı toplam enerji değişimi hesaplanmıştır. Bu işlem sonucu elde edilen veriler Şekil 4.28’ de verilmiştir.




Şekil 4.28. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısının z=1.009a değerleri için toplam enerjinin x=y(a) konumlarına göre değişimi.

Şekil 4.28' deki eğriden minimum enerji değeri $E_{min}$= -1546.3972Ry ve bu enerji değerine karşılık gelen x ve y yönlerindeki değişim miktarı x=y(a)= 0.995a olarak bulunmuştur.

Birer ve ikişer katmanlı bulk heteroyapılar için yapılan optimizasyon çalışmalarının tamamı $(InAs)_4/(GaAs)_4$ bulk heteroyapısı için de yerine getirilmiştir. Bu hesaplamaların sonunda minimum toplam enerji $E_{min}$= -3092.796Ry, z=1.001a' lık bir değişim için x ve y yönlerindeki değişim miktarı x=y(a)= 0.996a olarak bulunmuştur. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen konum değişimleri hesaplandıkları sistemin minimum enerjide olmasını sağlayan parametreler olarak kabul edilebilir. Bu nedenle sistemi oluşturan atom konumları, bulunan bu konum değişim miktarları kadar değiştirilirse oluşturdukları sistem minimum enerjiye optimize edilir. Bu parametreler Tablo 4.8' de verilmiştir.

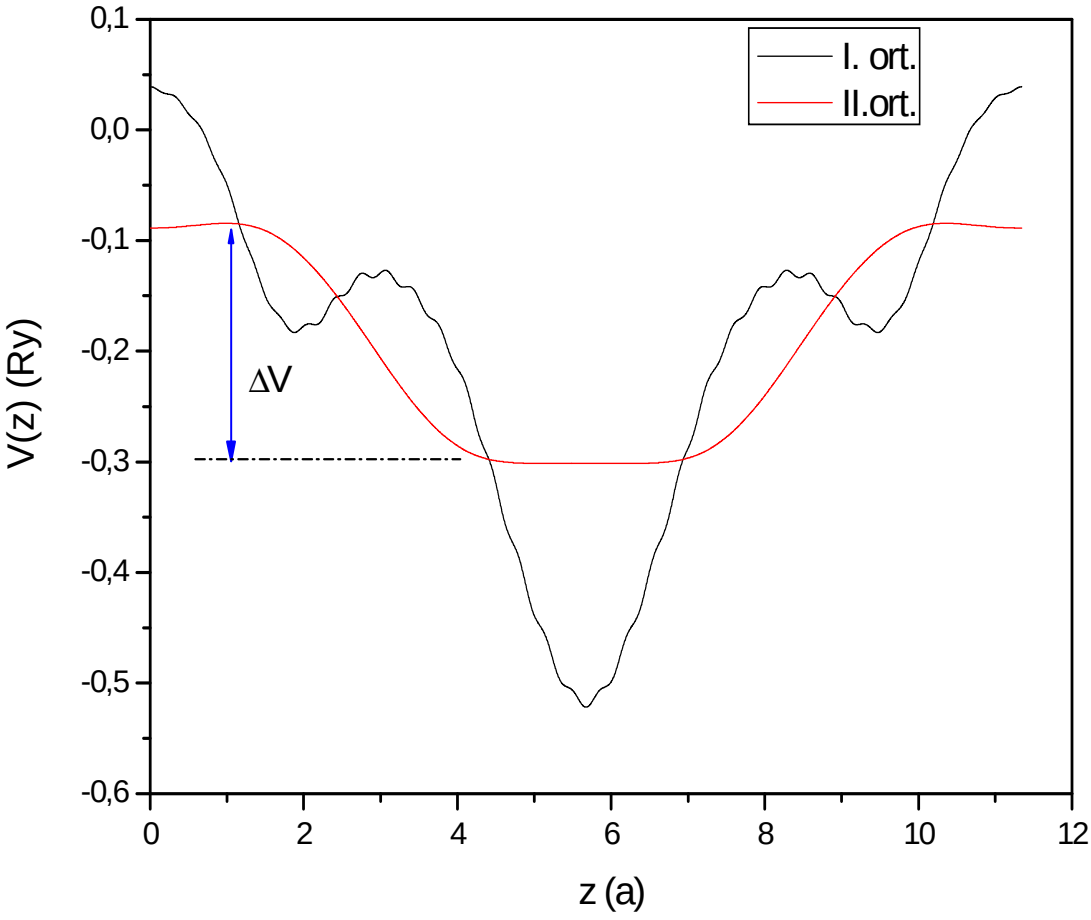
Tablo 4.8. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ için z yönünde optimizasyon parametreleri

| **Bulk yapı** | **z(a)** | **x=y(a)** |
|---|---|---|
| $(InAs)_1/(GaAs)_1$ | 1.003 | 0.994 |
| $(InAs)_2/(GaAs)_2$ | 1.001 | 0.995 |
| $(InAs)_4/(GaAs)_4$ | 1.001 | 0.996 |

### 4.9.3. Elektrostatik Potansiyel Kaymaları (offset)

Heteroyapılar, iki farklı yarıiletken maddenin kendilerine özgü elektriksel ve elektrooptiksel karakteristikleri olan jonksiyon bölgesinde temas etmesiyle oluşan yapılardır. Farklı iki yapıdan oluşan süper hücrelerin ara yüzeyleri arasında meydana gelecek olan elektrostatik potansiyel farkı düşük boyutlu kuantum yapılarının oluşturulması için son derece önemlidir. Bu nedenle $(InAs)_n/(GaAs)_n$ heteroyapıları (n=1,2 ve 4) arasındaki potansiyel kaymalarını incelemek önem arzetmektedir.

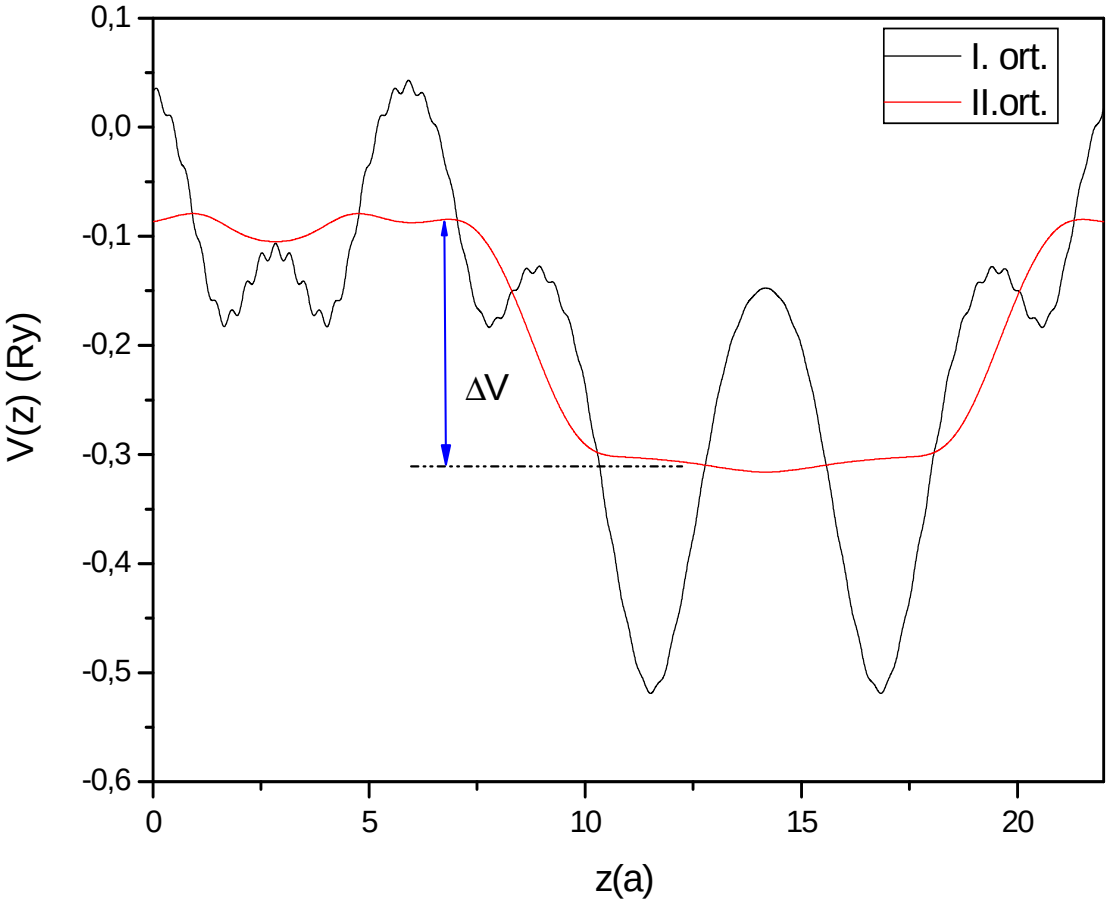
Bu aşamada optimize edilmiş olan sistemler için durulma (relax) hesabı yapılmıştır. Bu hesap ele alınan sistem için Khon Sham denklemlerinin çözümüne dayanır. Khon Sham denklemleri öz uyumlu olarak çözülmektedir. Aynı zamanda sistemin durulma halini almasına da dikkat edilir. Yani sistemdeki her bir atom üzerine etkiyen kuvvetin sıfır olması gerekmektedir. Eğer sıfır değilse atomların konumları belirli bir aralık kadar değiştirilir. Bu konumlar için tekrar Khom Sham denklemleri öz uyumlu olarak çözülür. Bu işlem atomlar üzerine etkiyen kuvvet sıfır olana kadar devam edilir. Bu hesaplamanın sonunda elektronik yük yoğunluğu ve elektrostatik potansiyeller elde edilir. Makroskobik averaj tekniği kullanılarak iki yapının ara yüzleri arasındaki elektrostatik potansiyel kaymaları gözlemlenebilir. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ heteroyapısı için hesaplanan I. ve II. ortalama potansiyel eğrileri Şekil 4.29’ da verilmiştir.




Şekil 4.29. $(InAs)_1/(GaAs)_1$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları

Şekilden de görüldüğü gibi z yönünde 2 ile 4 değerleri arası ve 8 ile 10 değerleri arası arayüzey bölgeleridir. İlki InAs/GaAs arayüzeyi ikincisi ise GaAs/InAs arayüzeyidir. Bir yapıdan diğerine geçerken elektrostatik potansiyeller önemli ölçüde değişim göstermektedir. Burada iki yapı arasında elektrostatik potansiyellerin ikinci ortalamaları arasındaki fark $\Delta V=0.216$ Ry değerinde bulunmuştur.

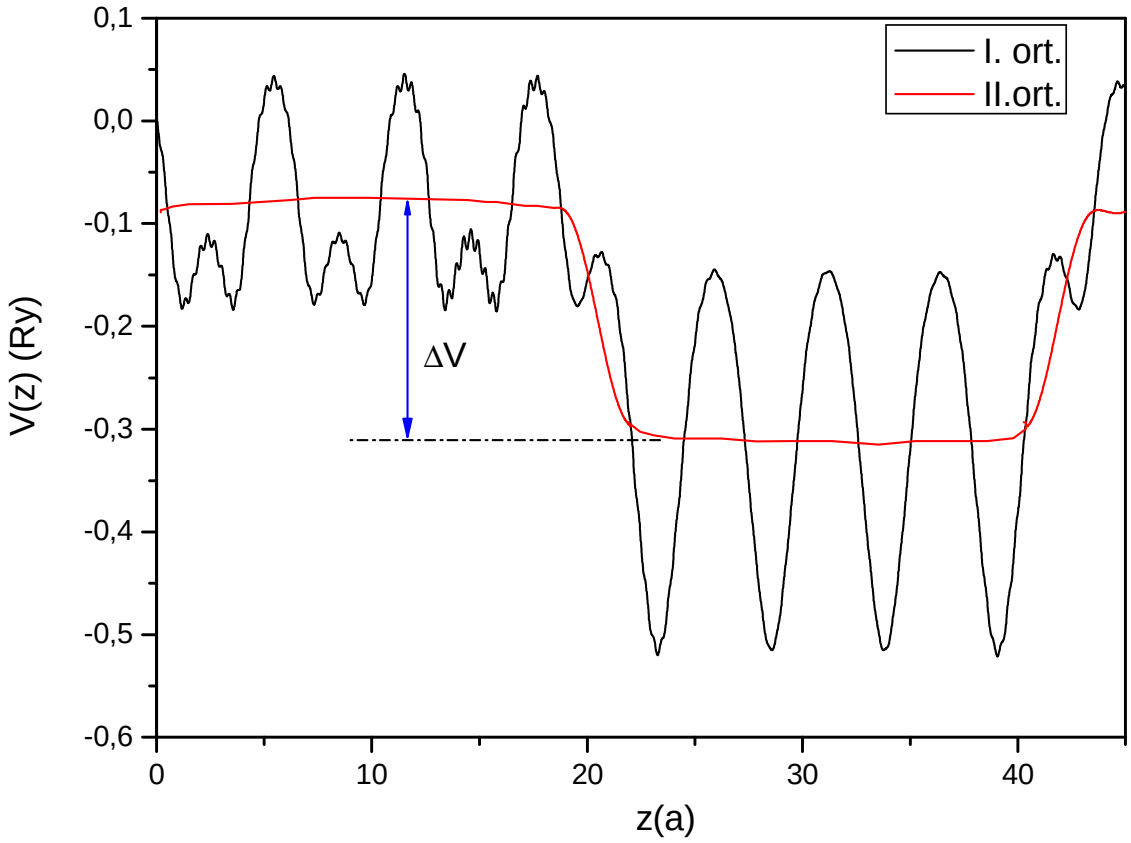
Benzer şekilde $(InAs)_2/(GaAs)_2$ bulk heteroyapısı için,aynı işlemler tekrarlanmış ve elektrostatik potansiyellerin ortalama değerleri hesaplanarak Şekil 4.30' da verilmiştir.




Şekil 4.30. $(InAs)_2/(GaAs)_2$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil incelendiğinde, z yönünde 7 ile 10 değerleri arası ve 17 ile 22 değerleri arası arayüzey bölgeleri olduğu görülmektedir. Birincisi InAs/GaAs arayüzeyi ikincisi ise GaAs/InAs arayüzeyi bölgeleridir. Şekilden de görüldüğü gibi bir yapıdan diğerine geçerken elektrostatik potansiyeller önemli ölçüde değişim göstermektedir. Burada iki yapı arasında elektrostatik potansiyel farkı, $(InAs)_1/(GaAs)_1$ bulk heteroyapısu için hesaplanan değer ile aynı değerde olarak $\Delta V=0.216Ry$ bulunmuştur.

Dörder katmanlı $(InAs)_4/(GaAs)_4$ için de aynı hesaplamalar yapılmış ve elde edilen ortalama elektrostatik potansiyeller Şekil 4.31' de verilmiştir.




Şekil 4.31. $(InAs)_4/(GaAs)_4$ elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekilden de görüldüğü gibi z yönünde 17 ile 25 değerleri arası ve 40 ile 43 değerleri arası arayüzey bölgeleridir. İlki InAs/GaAs arayüzeyi, ikincisi ise GaAs/InAs arayüzeyidir. Yine bu yapıda da bir yapıdan diğer yapıya geçerken elektrostatik potansiyel seviyeleri önemli ölçüde değişim göstermektedir. Burada iki yapı arasında elektrostatik potansiyel farkı diğer yapılarda bulunan değerle ile aynı olarak $\Delta V=0.216$ Ry değerinde bulunmuştur. Elde edilen sonuçların literatürde bulunan diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür (Taguchi ve Ohno,1988; Oloumi vd., 2004,).

InAs ve GaAs yarı iletkenleri arasında %8 civarında örgü uyuşmazlığı olmasına rağmen, yapılan bu teorik hesaplamalara göre bu iki malzeme bir araya getirilebilmekte ve InAs/GaAs veya GaAs/InAs arayüzeylerine sahip heteroyapılar oluşturulabilmektedir. Bu bulk heteroyapılarda gözlenen elektrostatik potansiyel davranışı, acaba aynı yarıiletkenlerden oluşturulan nanotel heteroyapılarda nasıl bir özellik gösterir?

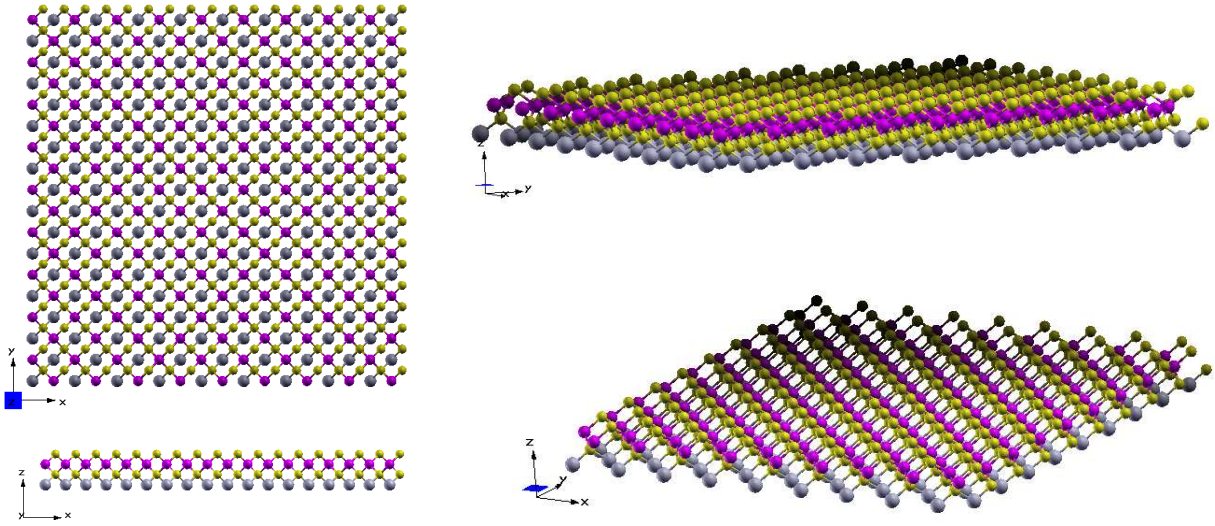
## 4.10. InAs/GaAs Nanotel Heteroyapısı

Bu bölümde ilk olarak, InAs ve GaAs metaryalleri (001) yönünde arka arkaya gelecek şekilde modellenmiş InAs/GaAs bulk heteroyapısı elde edilmiştir. Birer ve İkişer katmanlı olmak üzere iki farklı InAs/GaAs bulk heteroyapısı oluşturulmuştur. Bu iki farklı yapıdan ise farklı yarıçaplarda nanotellerin kesimi yapılmıştır.

### 4.10.1. Örgü Sabiti Optimizasyonu

**a) Farklı yarıçaplardaki birer katmanlı nanotel heteroyapıları**

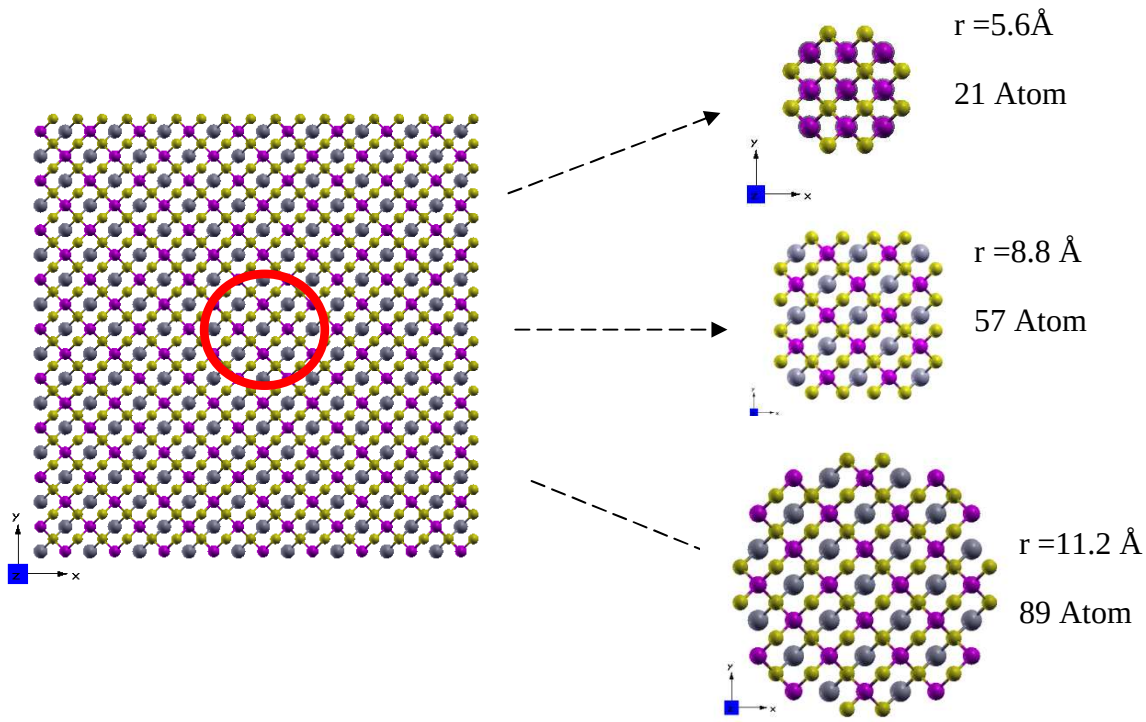
Kesilen nanotel heteroyapıların en kararlı durumlarındaki örgü sabitlerini belirlemek amacıyla farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmış ve minimum toplam enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeri bulunmuştur. Sırayla r=5.6Å, 8.8Å ve 11.2Å yarıçaptaki nanotel heteroyapılarının örgü sabitleri bulunmuştur. Nanotel heteroyapıların kesildiği birer katmanlı bulk heteroyapı Şekil 4.32’ de verilmektedir.



Şekil 4.32. Birer katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapısı farklı açılardan görüntüleri.

Oluşturulan birer katmanlı bulk heteroyapının (001) yüzeyi üzerinden nanotelin merkezinde olacak şekilde bir referans atomu seçilmiştir. Bu atomdan r kadar uzaklıkta olan atomlar alınıp diğer atomlar çıkarılarak InAs ve GaAs yarı iletkenlerinden oluşan r yarıçaplı bir nanotel oluşturulmuştur. Böylece farklı yarıçaplarda farklı nanotel

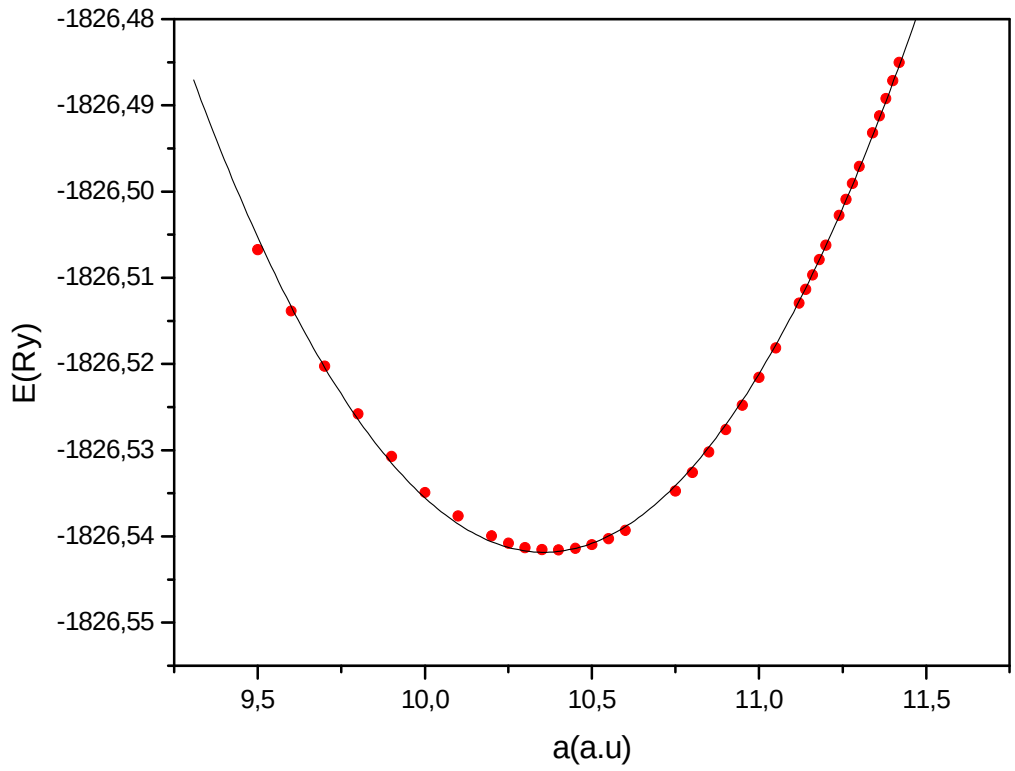
heteroyapılar oluşturulmuştur. Elde edilen ve çalışılan nanotel heteroyapılar Şekil 4.33' de verilmiştir.




Şekil 4.33. Farklı yarıçaplarda kesilen InAs/GaAs nanotel heteroyapılar.

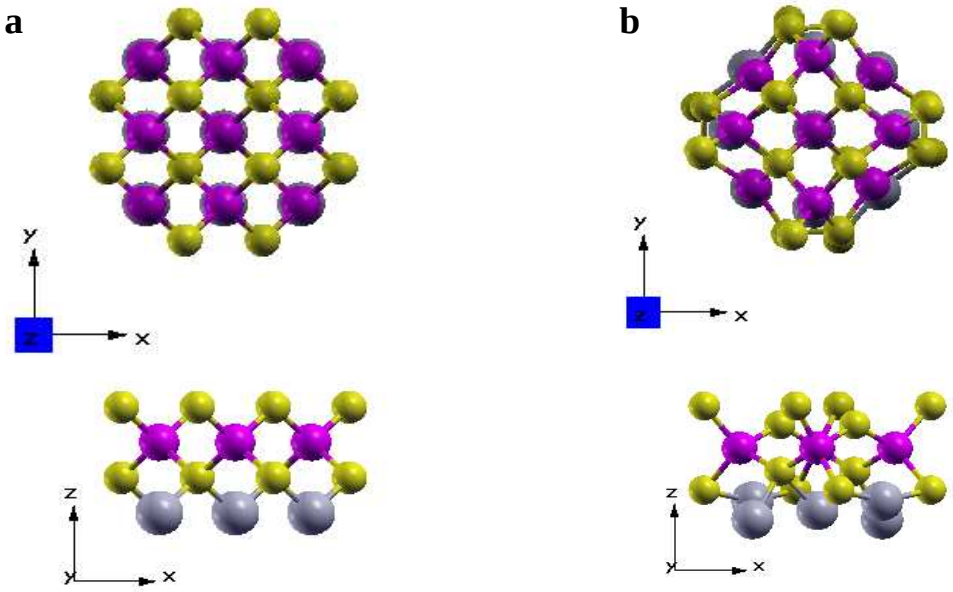
**i) r=5.6 Å**

Kesilen nanotel heteroyapı 21 atomdan oluşmaktadır. Bu nanotel için örgü sabiti optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği Şekil 4.34' te verilmiştir.




Şekil 4.34. r= 5.6 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

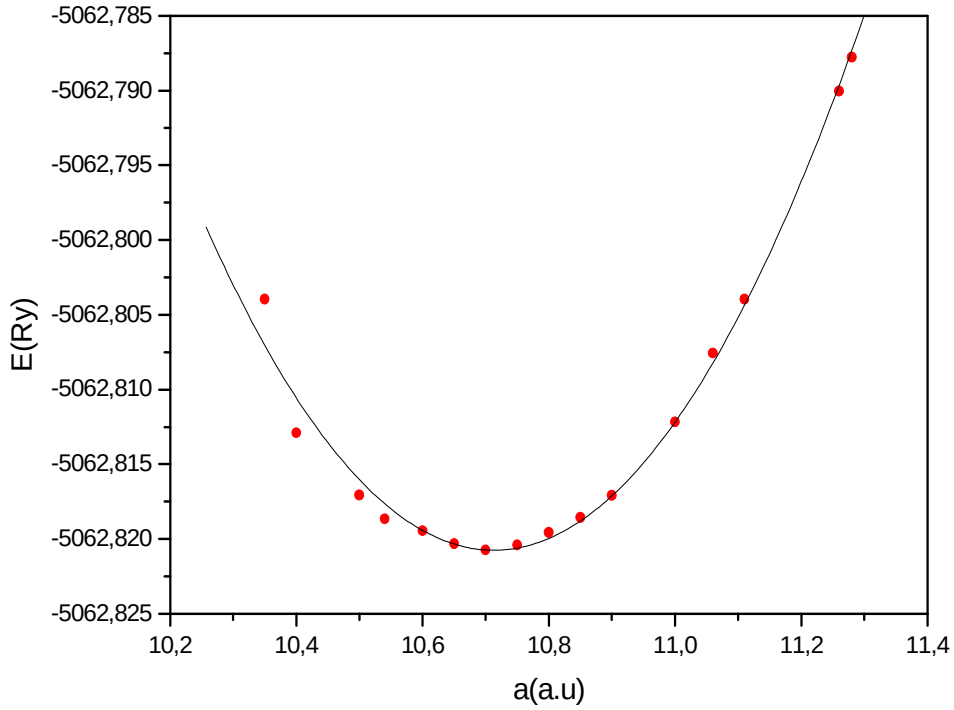
Şekil 4.34'deki grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen eksenel örgü sabiti değeri a=10.362 a.u bulunmuştur. Bu değerin InAs/GaAs bulk heteroyapısı için bulunan örgü sabiti değerinden oldukça küçük olduğu gözlenmiştir. 21 atomlu InAs/GaAs nanotel heteroyapının, atomlarının üzerine etki eden kuvvetlerin sıfır olduğu durumu belirleyen durulma (relax) hesabı sonucu elde edilmiş atomik konumları Şekil 4.35' de görülmektedir. Durulma sonrası elde edilen atomik yapı incelendiğinde kristal yapıda bozulmaların olduğu gözlenmiştir. Bu durumun örgü sabitleri arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir.




Şekil 4.35. Birer katmanlı, r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel hetero yapısının üst ve yan görünümleri : a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

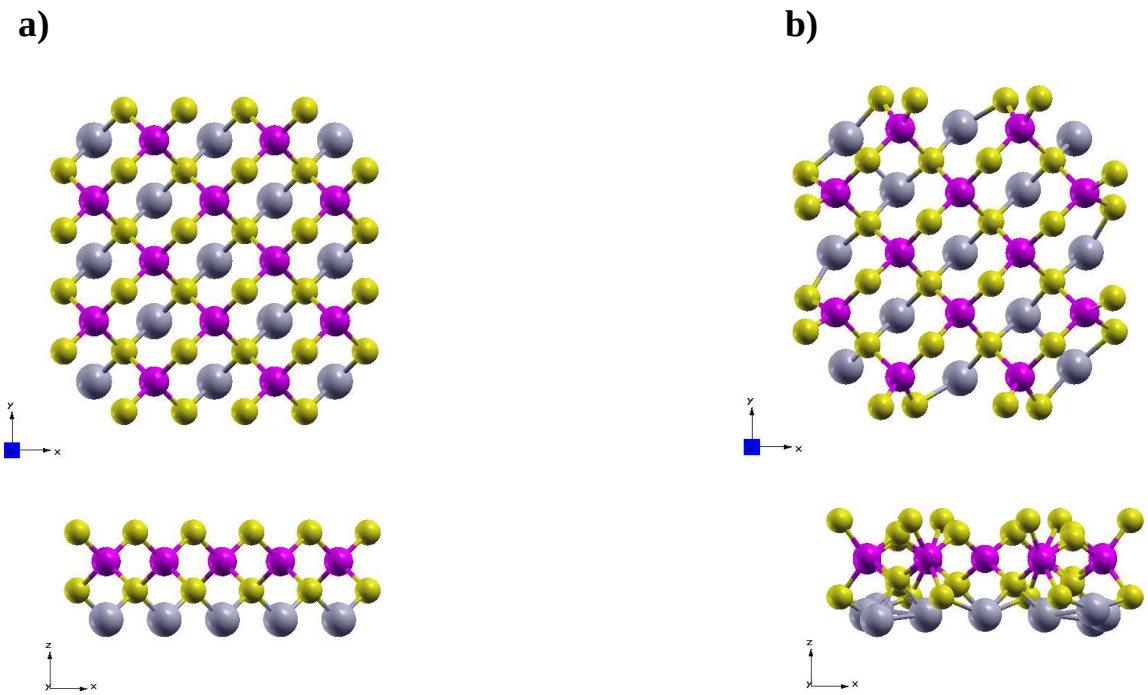
**ii) r=8.8 Å**

Kesilen nanotel heteroyapı 57 atomdan oluşmaktadır. Bu nanotel için örgü sabiti optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği Şekil 4.36' da verilmiştir.




Şekil 4.36. r=8.8 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.36’ daki grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen eksenel örgü sabiti değeri a=10.697 a.u. bulunmuştur. Bu değerin yine InAs/GaAs bulk heteroyapısı için bulunan örgü sabiti değerinden oldukça küçük olduğu ancak r=5.6Å yarıçaplı tel için hesaplanan örgü sabiti değerinden büyük olduğu gözlenmiştir. 57 atomlu InAs/GaAs nanotel heteroyapının, atomlarının üzerine etki eden kuvvetlerin sıfır olduğu durumu belirleyen durulma (relax) hesabı sonucu elde edilmiş atomik konumları Şekil 4.37’ de verilmiştir.

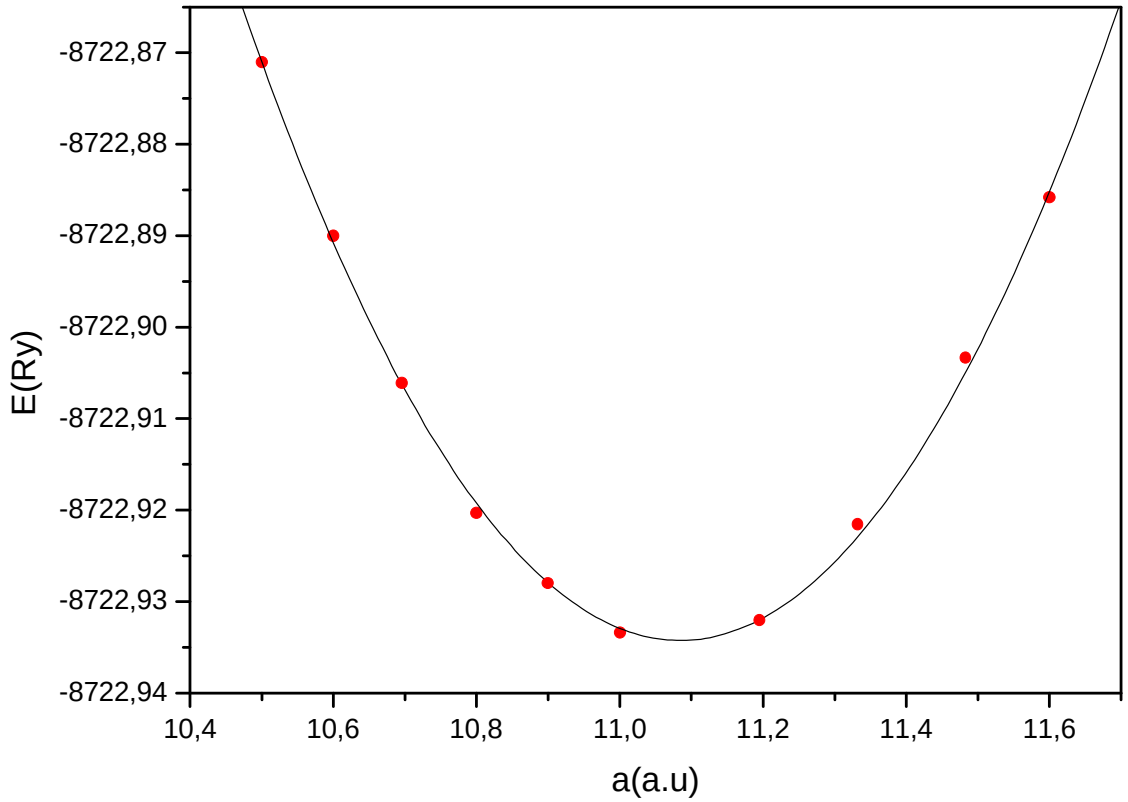



Şekil 4.37. Birer katmanlı, r=8.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

Durulma hesabı sonucunda elde edilen atomik konfigürasyona göre, 5.6 Å yarı çaplı nanotele göre daha düzgün bir kristal yapıya sahip olmasında karşılık, yine de ara yüzeyden kaynaklanan gerinim etkileri görülmektedir.

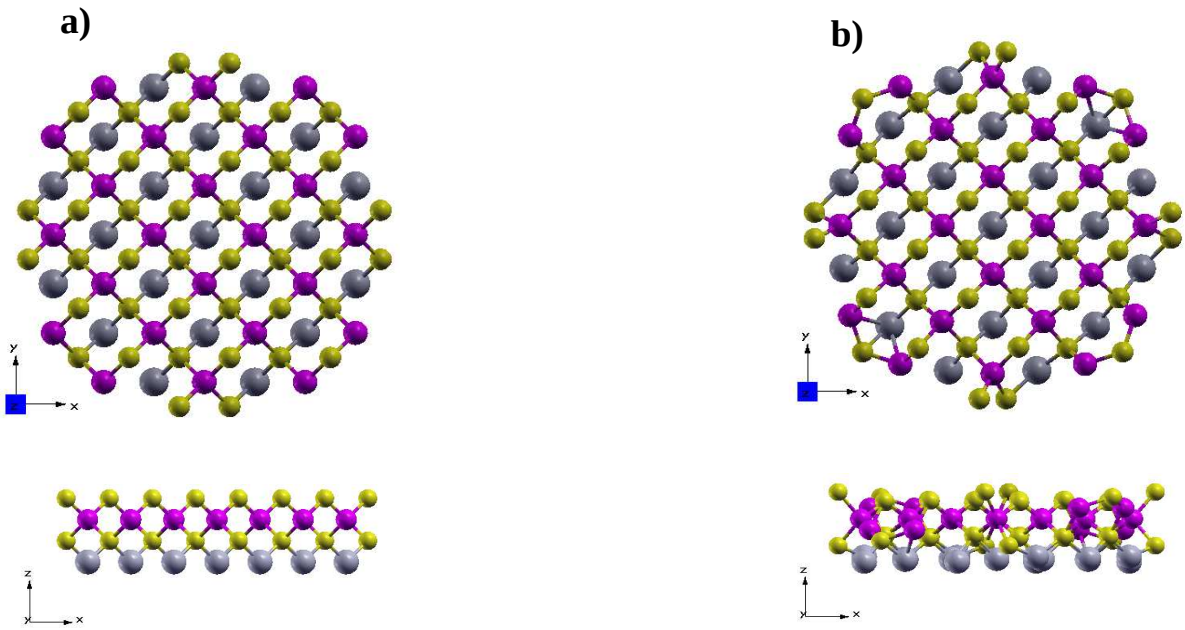
**iii) r=11.2** Å

Kesilen nanotel heteroyapı 89 atomdan oluşmaktadır. Bu nanotel için örgü sabiti optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği Şekil 4.38' de verilmiştir.




Şekil 4.38. r=11.2 Å yarıçaplı birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

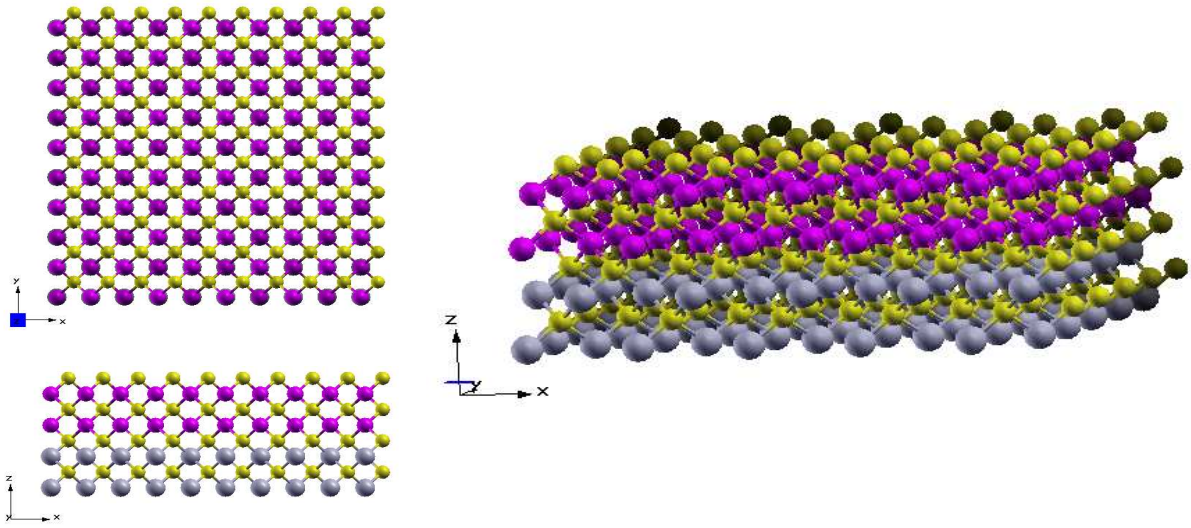
Şekil 4.38' deki grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen eksenel örgü sabiti değeri a=11.109 a.u. bulunmuştur. Bu değerin yine InAs/GaAs bulk heteroyapısı için bulunan örgü sabiti değerinden küçük olduğu ancak r=5.6Å ve r=8.8Å yarıçaplı tel için hesaplanan örgü sabiti değerinden büyük olduğu gözlenmiştir. 89 atomlu InAs/GaAs nanotel heteroyapının, atomlarının üzerine etki eden kuvvetlerin sıfır olduğu durumu belirleyen durulma (relax) hesabı sonucu elde edilmiş atomik konumları Şekil 4.39' da verilmiştir. Yarıçap değerinin artmasıyla birlikte daha düzgün yapıların elde edildiği görülmektedir.




Şekil 4.39. Birer katmanl, r=11.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

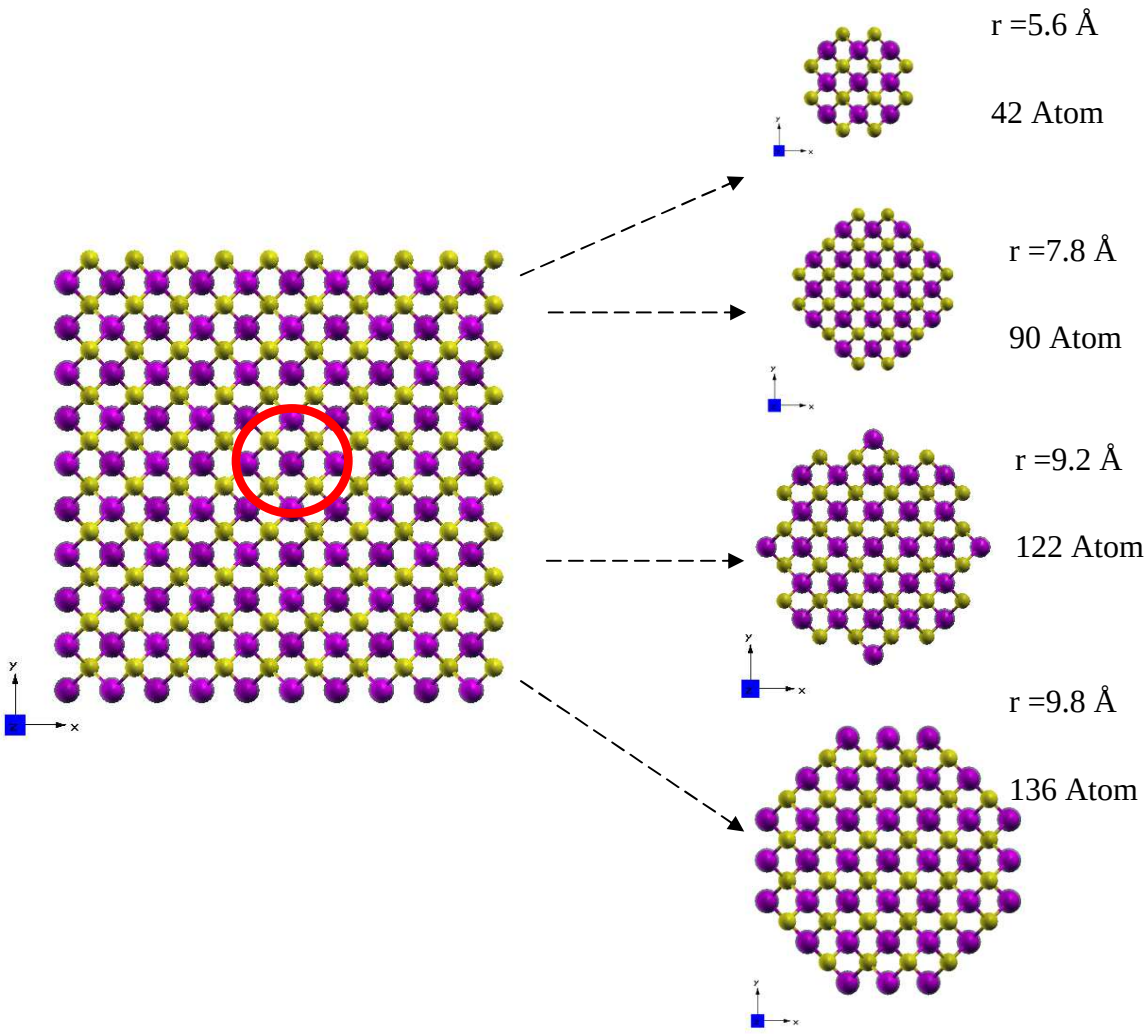
**b) Farklı yarıçaplardaki ikişer katmanlı nanotel heteroyapıları**

(001) yönünde iki katman InAs ve ardından iki katman GaAs gelecek şekilde nanotel bulk heteroyapı Şekil 4.40'daki gibi oluşturulmuştur.



Şekil 4.40. İkişer katmanlı InAs/GaAs bulk heteroyapısının farklı açılardan görünümü.

Oluşturulan ikişer katmanlı bulk heteroyapının (001) yüzeyi üzerinden nanotelin merkezinde olacak şekilde bir referans atomu seçilerek birer katmanlı nanotele benzer şekilde farklı yarıçaplarda farklı nanotel heteroyapılar oluşturulmuştur. Elde edilen ve çalışılan ikişer katmanlı nanotel heteroyapılar şekil 4.41' de gösterilmiştir.

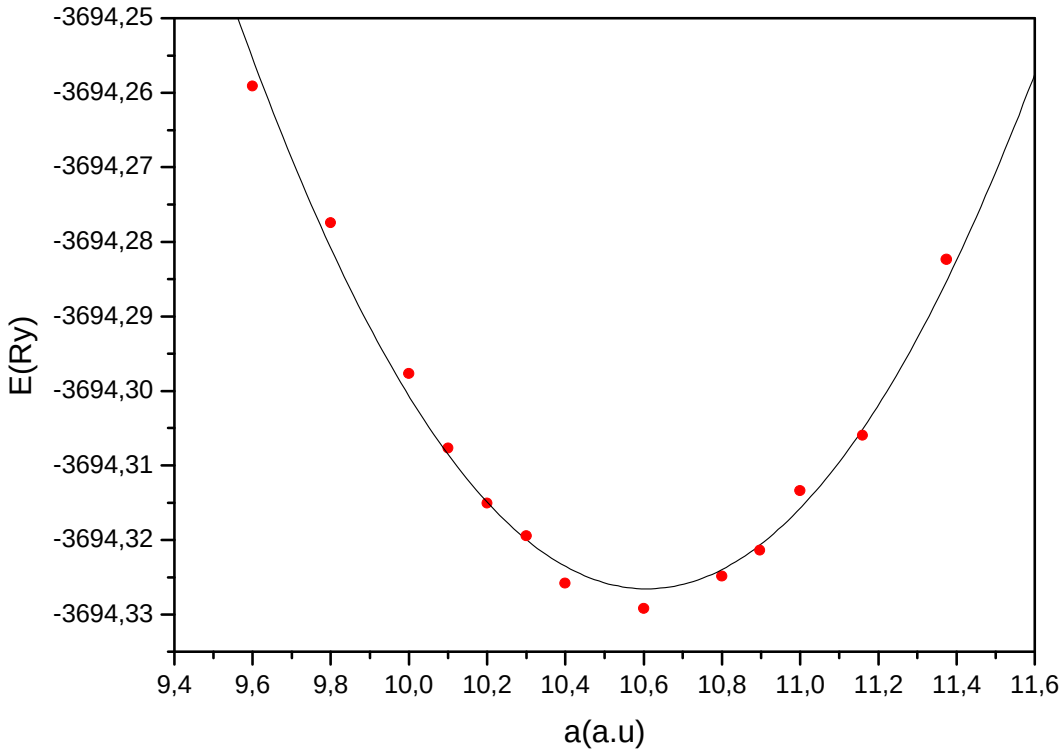



Şekil 4.41. Farklı yarıçaplarda kesilen ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapılar.

Bu nanotel heteroyapıların en kararlı durumlarındaki örgü sabitlerini belirlemek amacıyla farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmış ve minimum toplam enerjiye karşılık gelen örgü sabiti değeri bulunmuştur. Sırasıyla r=5.6Å, 7.8 Å, 9.2Å ve 9.8Å yarıçaplı nanotel heteroyapılarının denge durumu örgü sabitleri bulunmuştur.

**i) r=5.6 Å**

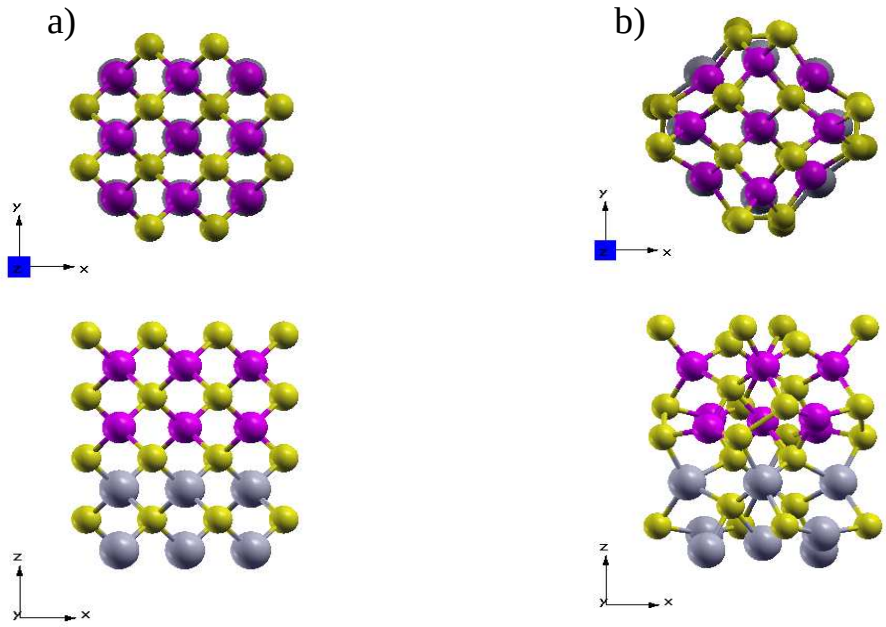
Kesilen nanotel heteroyapı 42 atomdan oluşmaktadır. Bu nanotel için örgü sabiti optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği Şekil 4.42' de verilmiştir.




Şekil 4.42. r= 5.6 Å yarıçaplı ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

Şekil 4.42' deki grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen eksenel örgü sabiti değeri a=10.606 a.u bulunmuştur. Bu değerin InAs/GaAs bulk heteroyapısı için bulunan örgü sabiti değerinden oldukça küçük olduğu gözlenmiştir. Ancak aynı yarıçap değerindeki birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapının örgü sabitine göre daha büyüktür.

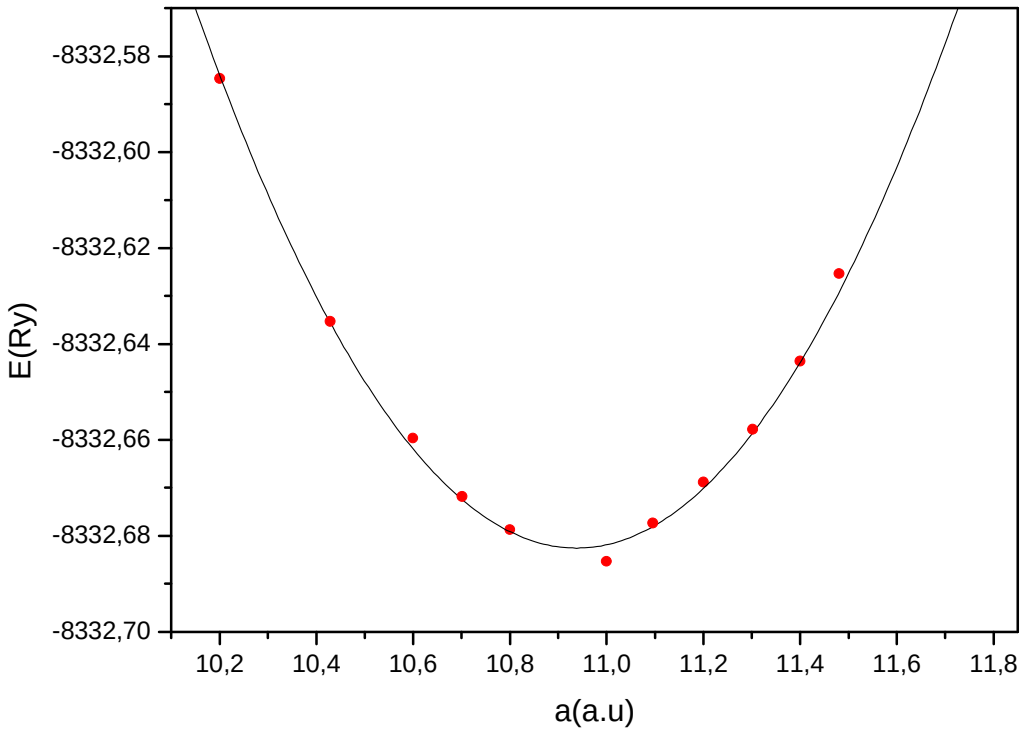
42 atomlu InAs/GaAs nanotel heteroyapının (ikişer katmanlı) , atomlarının üzerine etki eden kuvvetlerin sıfır olduğu durumu belirleyen durulma (relax) hesabı sonucu elde edilmiş atomik konumları Şekil 4.43' te verilmiştir. Yine kristal yapıdaki bozulmalar bu yapıda da gözlenmektedir.




Şekil 4.43. İkişer katmanlı, r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel hetero yapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

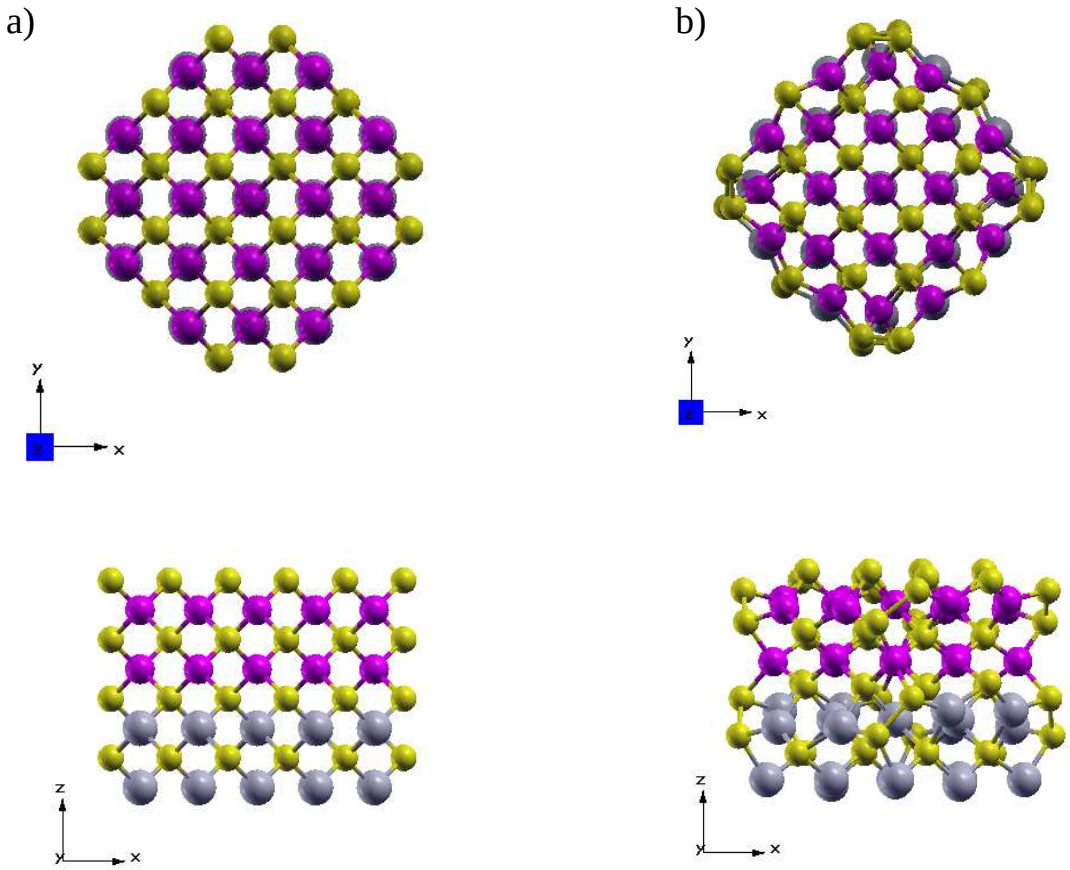
**ii) r=7.8 Å**

Kesilen nanotel heteroyapı 90 atomdan oluşmaktadır. Bu nanotel için örgü sabiti optimizasyonu sonucu elde edilen toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği Şekil 4.44' te verilmiştir.




Şekil 4.44. r= 7.8 Å yarıçaplı ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için toplam enerjinin örgü sabitine göre değişimi.

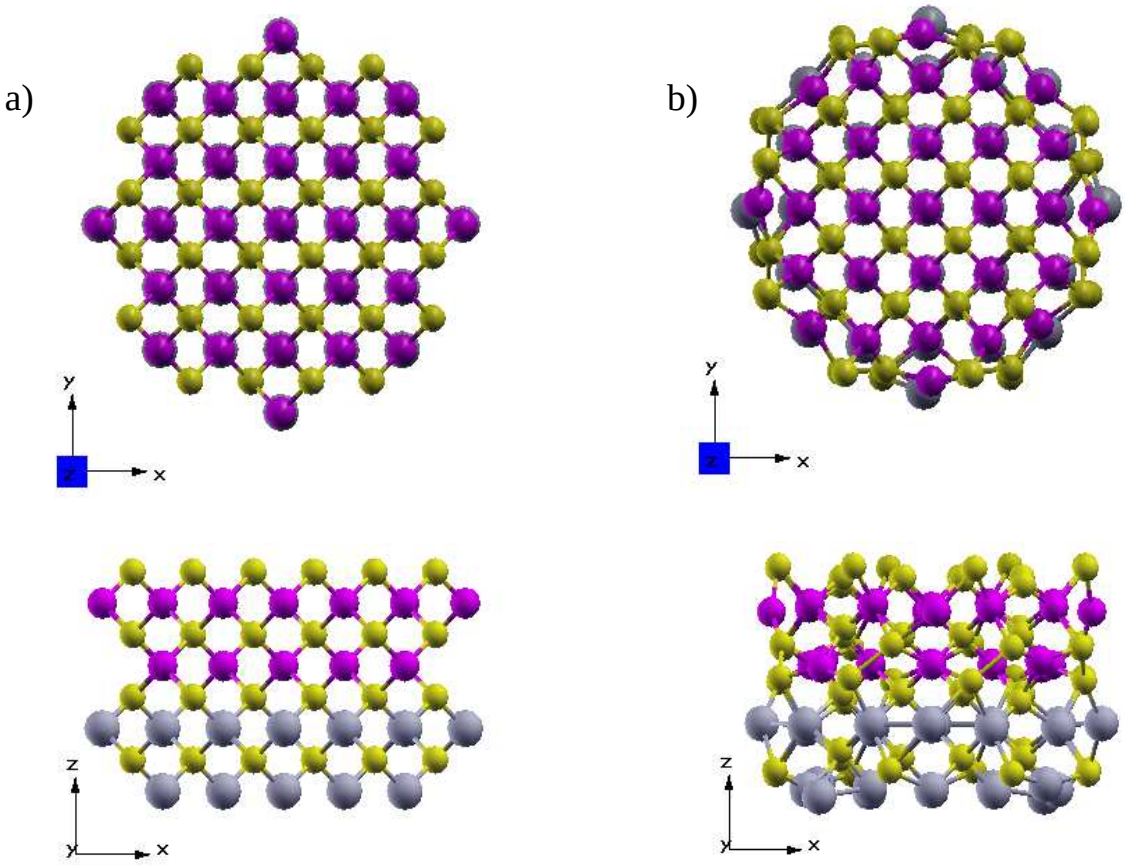
Şekil 4.44’ deki grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen eksenel örgü sabiti değeri a=10.927 a.u. bulunmuştur. Bu değerin InAs/GaAs bulk heteroyapısı için bulunan örgü sabiti değerinden oldukça küçük olduğu gözlenmiştir. Ancak r=5.6Å yarıçapına sahip ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapının örgü sabitine göre daha büyüktür. 90 atomlu InAs/GaAs nanotel heteroyapının (ikişer katmanlı), atomlarının üzerine etki eden kuvvetlerin sıfır olduğu durumu belirleyen durulma (relax) hesabı sonucu elde edilmiş atomik konumları Şekil 4.45’ te verilmiştir.




Şekil 4.45. İkişer katmanlı, r=7.8Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel hetero yapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

**iii) r=9.2 Å**

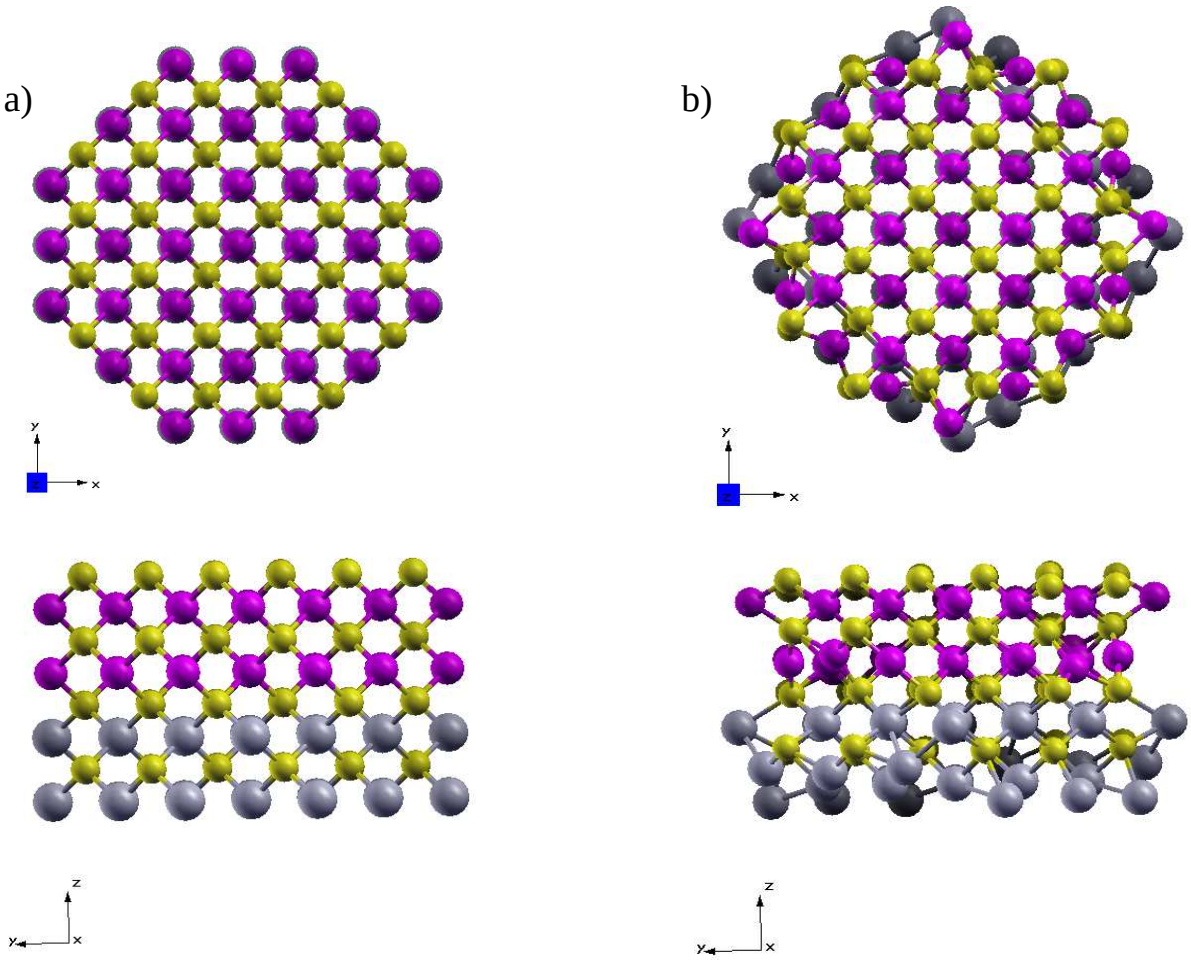
Kesilen nanotel heteroyapı 122 atomdan oluşmaktadır. Benzer şekilde bu nanotel için de örgü sabiti optimizasyonu yapılmış, toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim hesaplamaları sonucu eksenel örgü sabiti değeri a=11.124a.u. olarak bulunmuştur. Nanotel heteroyapının durulma hesabı sonucu elde edilen atomik yapısı Şekil 4.46' da verilmektedir.




Şekil 4.46. İkişer katmanlı, r=9.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel hetero yapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

**iv) r=9.8Å**

Kesilen nanotel heteroyapı 136 atomdan oluşmaktadır. Benzer şekilde bu nanotel için de örgü sabiti optimizasyonu yapılmış, toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim hesaplamaları sonucu eksenel örgü sabiti değeri a=11.201a.u. olarak bulunmuştur. Nanotel heteroyapının durulma hesabı sonucu elde edilen atomik yapısı Şekil 4.47'de verilmektedir.



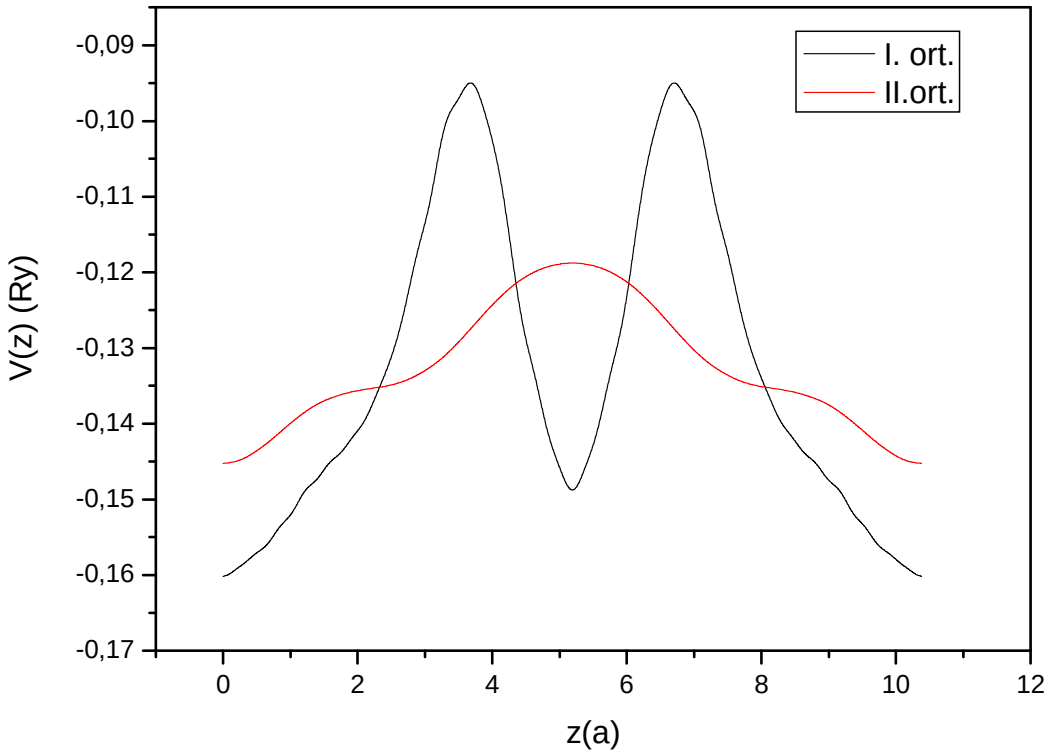

Şekil 4.47. İkişer katmanlı, r=9.8Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısının üst ve yan görünümleri: a) optimizasyondan önce b) optimizasyondan sonra.

### 4.10.2. Elektrostatik Potansiyel Kaymaları (offsets)

Bu aşamada optimize olmuş birer ve ikişer katmanlı nanotel heteroyapıların farklı yarıçap değerleri için hesaplanmış elektrostatik potansiyelleri incelenmiştir. İncelenen nanotel heteroyapıların InAs ve GaAs yapılarının ara yüzeylerindeki potansiyel kaymalar incelenmiştir. Bu inceleme, birer katmanlı ve ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapılar olmak üzere iki başlık altında toplanmıştır.

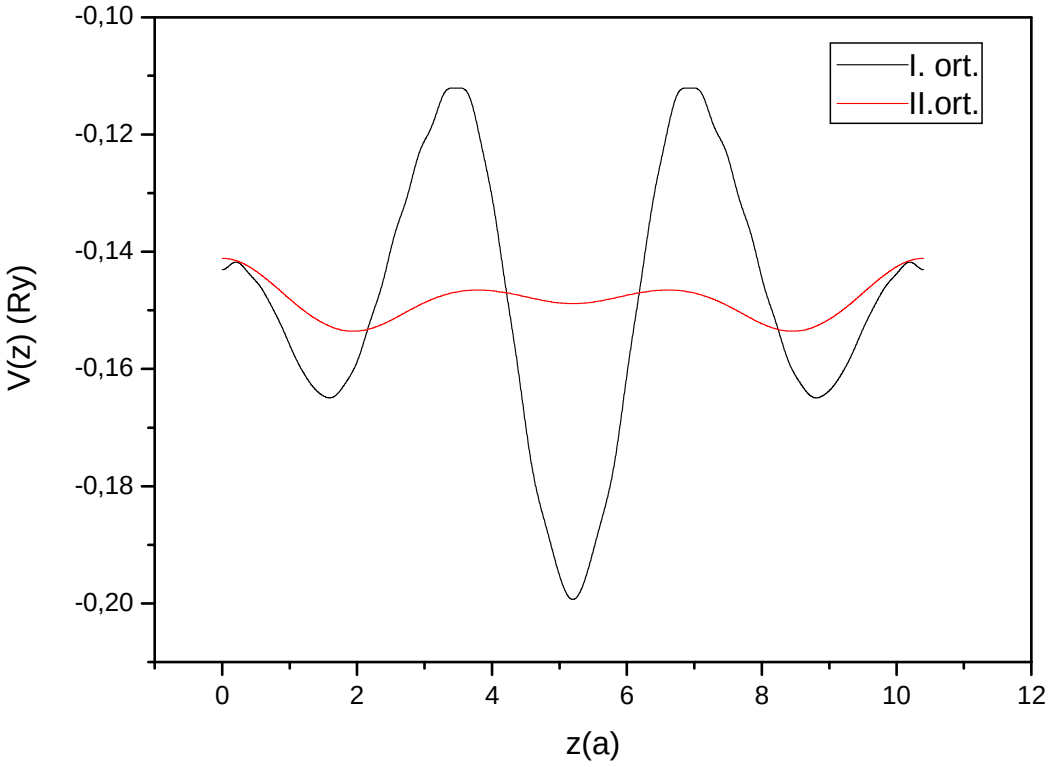
**a)Farklı yarıçaplardaki birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için potansiyel kaymaları**

Birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapılar r=5.6Å, r=8.8Å ve r=11.2Å olmak üzere üç farklı nanotel heteroyapı için çalışılmıştır. r=5.6Å için hesaplanan elektrostatik potansiyelin I ve II. ortalama Şekil 4.48'de gösterilmiştir.



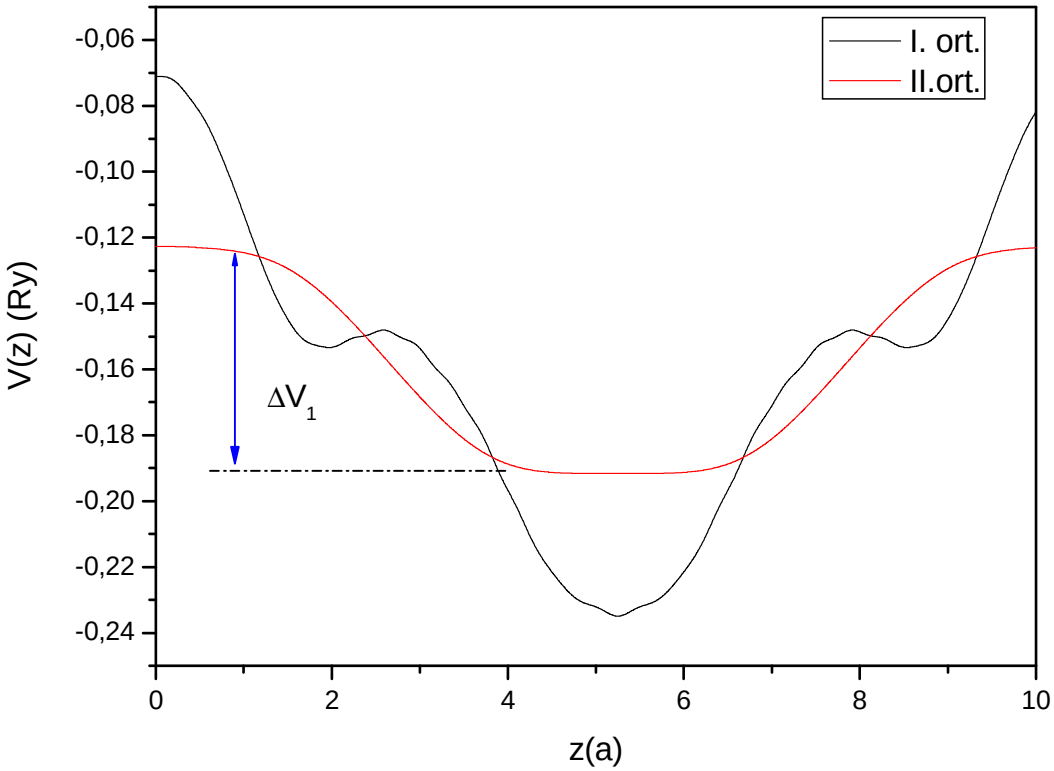

Şekil 4.48. Birer katmanlı r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.48' de görüldüğü gibi birer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteropısı için InAs ve GaAs arasında uygun bir potansiyel farkı gözlenmemiştir. I. ortalamaya bakıldığında bir birlerini takip eden iki pik salınım görülmekte arayüze ilişkin her hangi bir bilgi gözlenmemektedir. II. ortalama ise birinci ortalamanın ortalaması olduğundan bu yapıda arayüzeye ilişkin bir bilgi vermemektedir. Bu sonucun ardından yarıçap değeri biraz daha büyük olan r=8.8Å yarıçap değerine sahip nanotel heteroyapının elektrostatik potansiyelleri hesaplanmış ve şekil 4.49' da verilmiştir.




Şekil 4.49. Birer katmanlı r=8.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekilden de görüldüğü gibi r=8.8Å yarıçaplı nanotel heteroyapı içinde arayüzey bölgesinde düzgün bir potansiyel farkı gözlenmemiştir. Ancak z yönünde 4 ve 6 değerleri arasında çok az bir farklılaşma görülmektedir. Bunun ardından r=11.2Å yarıçaplı nanotel heteroyapı için hesaplanan elektrostatik potansiyel yapısı ise Şekil 4.50' de verilmiştir.

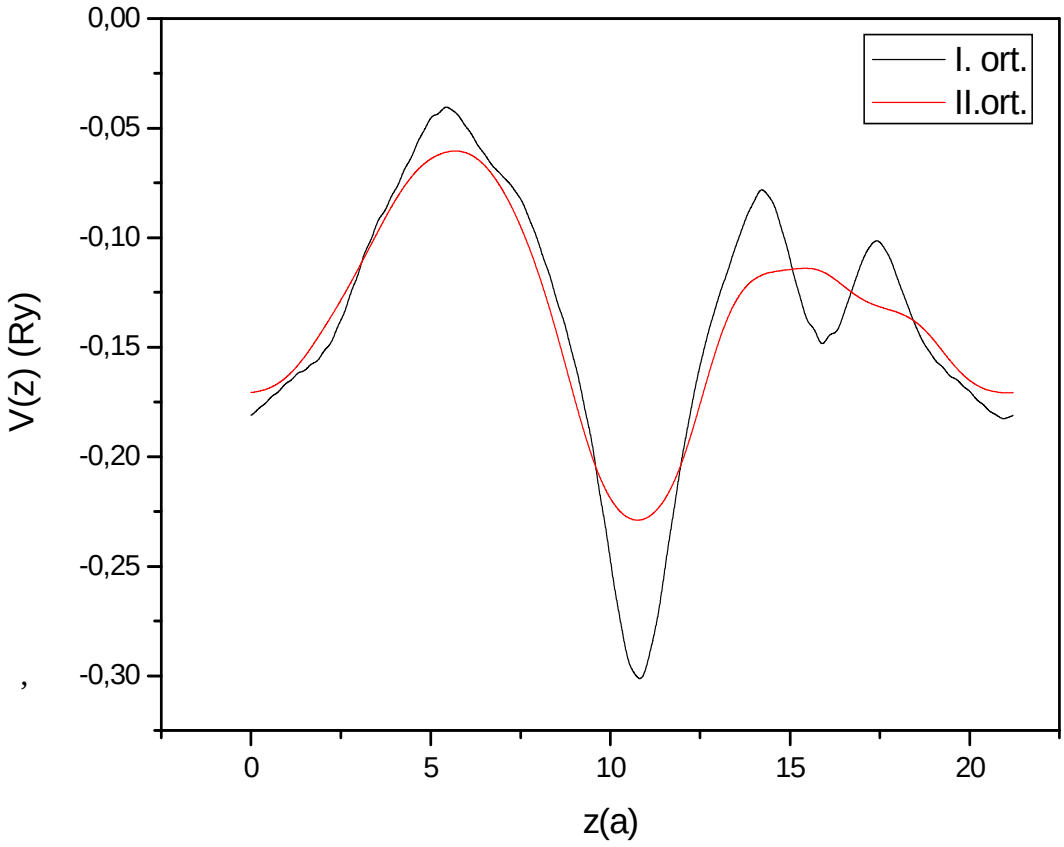



Şekil 4.50. Birer katmanlı r=11.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.50' de görüldüğü gibi, InAs/GaAs arayüzeyi (z yönünde 1 ile 4 arası) ve GaAs/InAs (z yönünde 6 ile 9 arası ) arayüzeyi hem birinci ortalamada hem de ikinci ortalamada açık bir şekilde görülmektedir. Bu potansiyel yapı, InAs/GaAs bulk heteroyapıları için hesaplanan potansiyel yapısına çok benzemektedir. Ancak potansiyel farkı $\Delta V_1$= 0.07Ry olup bulk yapılarda hesaplanan potansiyel farkından oldukça küçüktür.

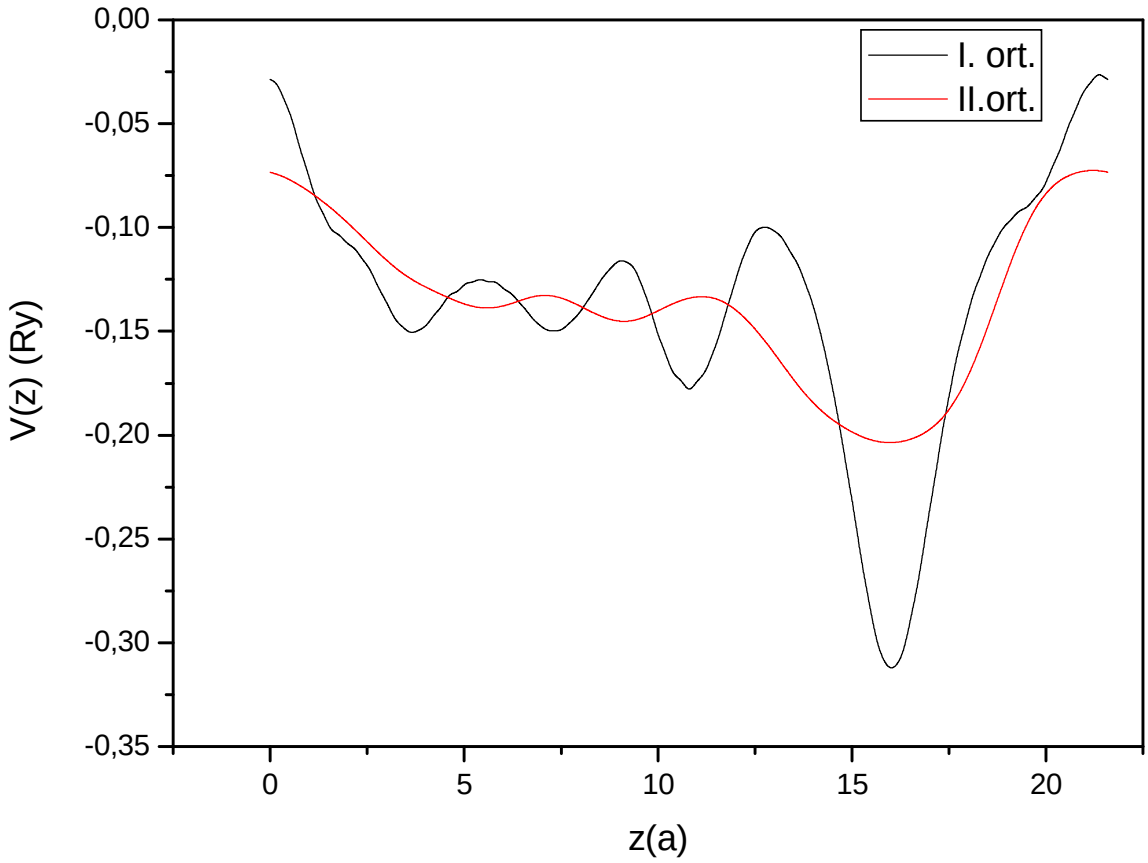
**b) Farklı yarıçaplardaki ikişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için potansiyel kaymaları**

İkişer katmanlı InAs/GaAs nanotel heteroyapılar r=5.6Å, r=7.8Å , r=9.2Å ve r=9.8Å olmak üzere dört farklı nanotel heteroyapı için çalışılmıştır. r =5.6Å için hesaplanan elektrostatik potansiyelin I ve II. ortalama Şekil 4.51' de gösterilmiştir.



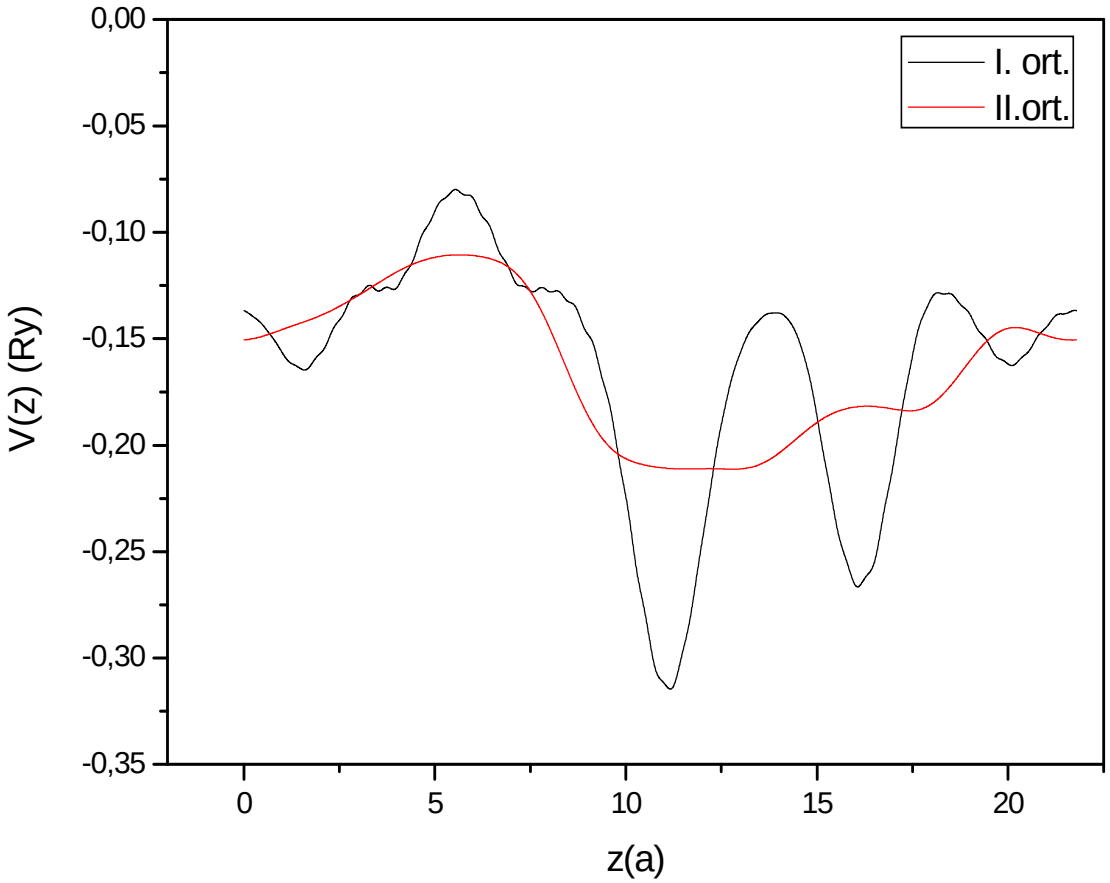

Şekil 4.51. İkişer katmanlı r=5.6 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.51 incelendiğinde hem I. ortalama hem de II. ortalama için ara yüzey bölgelerinde InAs/GaAs (z yönü 0 ile 10 arası ) ve GaAs/InAs (z yönünde 10 ile 20 arası) belirgin bir fark olan düzgün bir potansiyel yapısı gözlenememiştir. Bu sonucun ardından yarıçap değeri biraz daha büyük olan r=7.8Å yarıçap değerine sahip nanotel heteroyapısının elektrostatik potansiyelleri hesaplanmış ve Şekil 4.52' de verilmiştir.



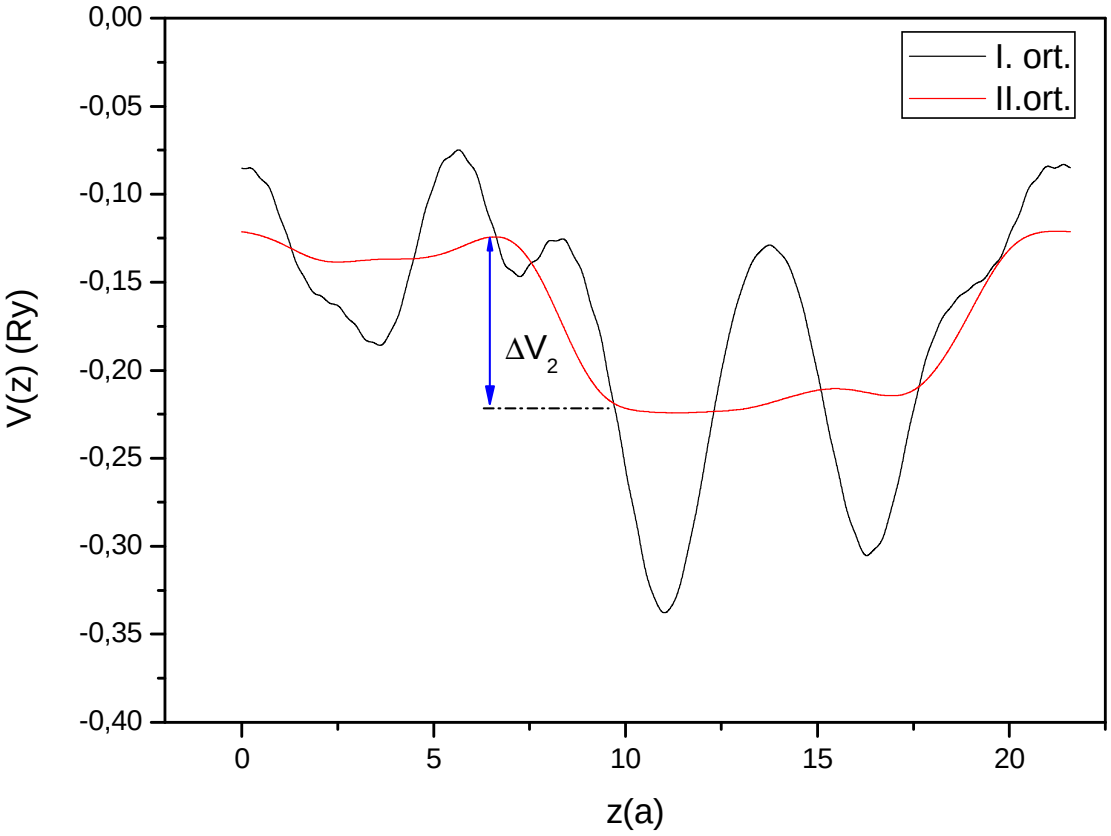

Şekil 4.52. İkişer katmanlı r =7.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.52 incelendiğinde hem I. ortalama hem de II. ortalama için ara yüzey bölgelerinde InAs/GaAs (10 ile 15 arası ) ve GaAs/InAs (15 ile 20 arası) bir fark olan düzgün bir potansiyel yapısı gözlenememiştir. Bu sonucun ardından yarıçap değeri biraz daha büyük olan r=9.2Å yarıçap değerine sahip nanotel heteroyapısının elektrostatik potansiyelleri hesaplanmış ve Şekil 4.53' de verilmiştir.




Şekil 4.53. İkişer katmanlı r =9.2 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.53 incelendiğinde InAs/GaAs (z yönü 7.5 ile 10 arası) ve GaAs/InAs (z yönünde15 ile 20 arası) ara yüzeyleri arasında potansiyel farkı düzgün bir yapı almaya başladığı görülmektedir. Bu sonucun ardından yarıçap değeri biraz daha büyük olan r=9.8Å yarıçap değerine sahip nanotel heteroyapısının elektrostatik potansiyelleri hesaplanmış ve Şekil 4.54'te verilmiştir.

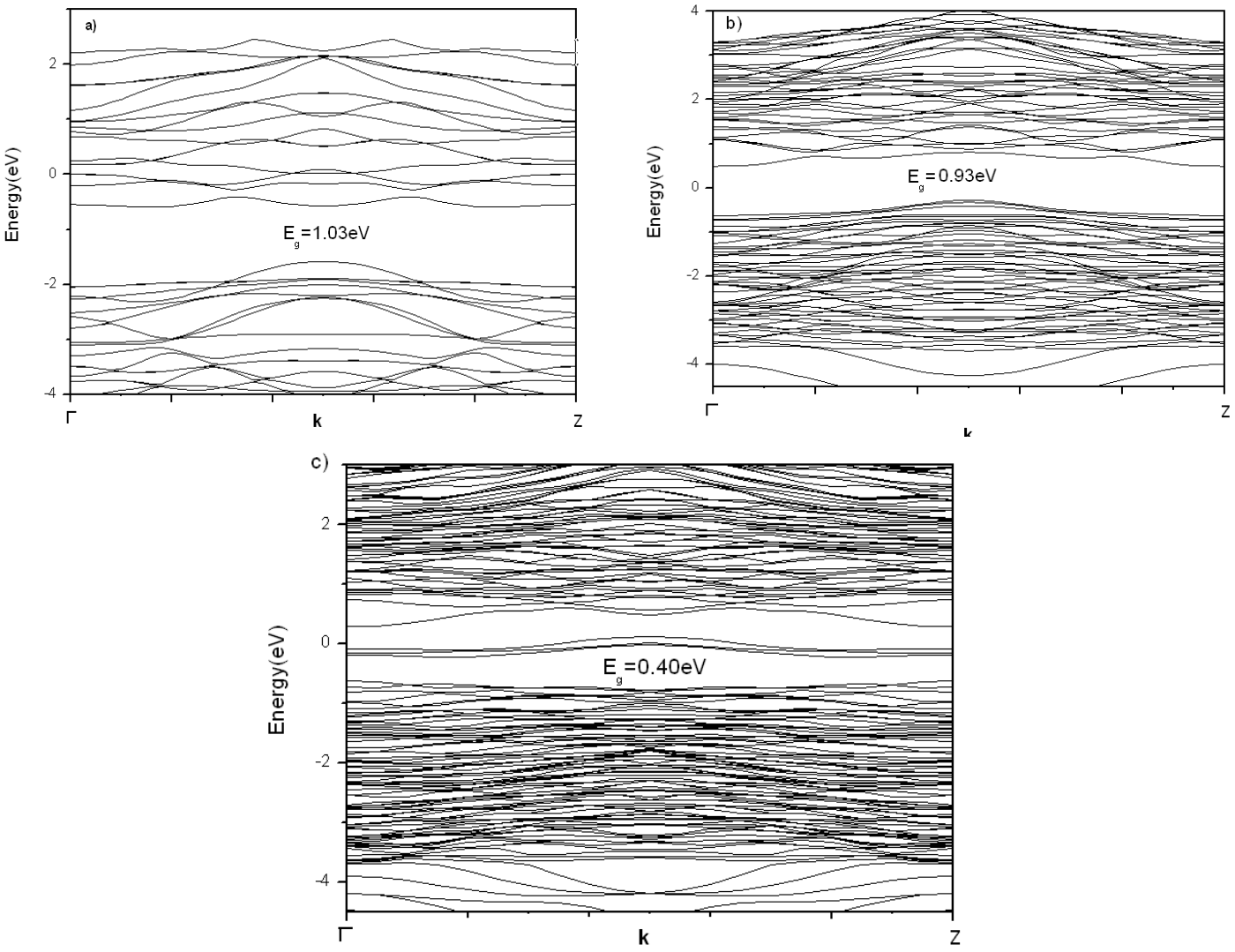



Şekil 4.54. İkişer katmanlı r =9.8 Å yarıçaplı InAs/GaAs nanotel heteroyapısı için elekrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları.

Şekil 4.54 incelendiğinde InAs/GaAs (z yönü 7.5 ile 10 arası) ve GaAs/InAs (z yönünde15 ile 20 arası) ara yüzeyleri arasında potansiyel farkı çok daha düzgün bir yapı aldığı görülmüştür. Iki yapı arasındaki ortalama potansiyel farkı $\Delta V_2$ = 0.09 eV olarak bulunmuştur.

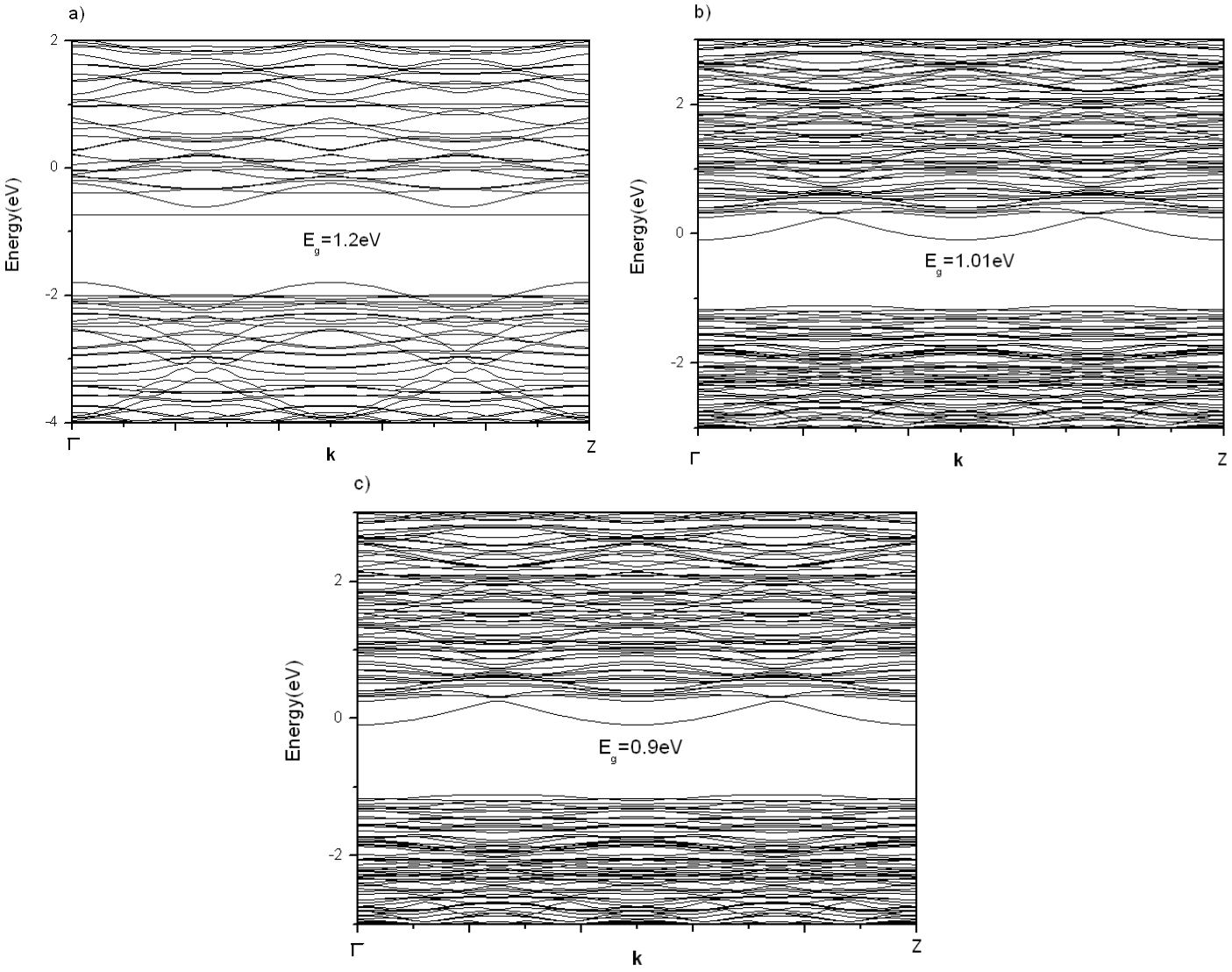
### 4.10.3. Elektronik Bant Yapıları

Birer ve ikişer katmanlı olmak üzere kesilen nanotel heteroyapılar için temel durumdaki elektronik bant yapıları hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda kullanılan k nokta setleri Γ noktasından Z noktası boyunca alınmıştır. Farklı yarıçap değerleri için hesaplanan elektronik bant yapıları birer ve ikişer katmanlı nanotel heteroyapıları için sırasıyla Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da verilmektedir.




Şekil 4.55. Birer katmanlı farklı yarıçaplardaki InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için elektronik bant yapıları a) r=5.6Å b) r=8.8Å ve c) r=11.2Å.

Şekilden incelendiğin r=5.6Å, r=8.8Å ve r=11.2Å yarıçaplı nanotel heteroyapılar için hesaplanan bant aralıklarının sırasıyla, 1.03, 0.93 ve 0.40 eV olduğu görülmektedir. Yarıçap değerinin artmasıyla birlikte bant aralıklarının azaldığı çok açıktır. Bu da bize nanotel yarıçapı ile bant aralığı arasındaki ilişkiyi göstermektedir.




Şekil 4.56. ikişer katmanlı farklı yarıçaplardaki InAs/GaAs nanotel heteroyapıları için elektronik bant yapıları a) r=5.6Å b) r=7.8Å ve c) r=9.2Å.

r=5.6Å, r=7.8Å ve r=9.2Å yarıçaplı nanotel heteroyapılar için bant aralıkları sırasıyla, 1.2, 1.01 ve 0.9 eV olarak hesaplanmıştır. Birer katmanlı nanotel heteroyapılarda görülen bant aralığı karakteristiğe benzer şekilde, yarıçap değerinin artmasıyla bant aralıklarının azaldığı gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak her iki katmanlı nanoteller için de yarıçap değerinin artmasıyla bant aralığının azaldığı söylenebilir.

## 4.12. Sonuçlar

ZB yapıdaki InAs ve GaAs yarıiletkenleri için denge durumu örgü sabitleri, temeli yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı öz uyum alan programı ile hesaplanmıştır. Hesaplamalarımızda InAs için bulunan örgü sabiti $a_{InAs}$=11.741a.u = 6.210Å, GaAs için bulunan örgü sabiti ise $a_{GaAs}$=10.851a.u =5.747Å değerlerine sahiptir. Bulunan bu değerlerin literatürdeki diğer çalışmlar ile ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

(001) yönünde büyütülen ZB yapıda InAs/GaAs bulk heteroyapıları ile nanotel heteroyapıların ayrı ayrı optimizasyonları yapılmış ve bu yapılar için elektrostatik potansiyel eğrileri hesaplanmıştır. InAs/GaAs arasındaki potansiyel farkı net bir şekilde gözlenmiş $\Delta V_b$=0.216 Ry bulunmuştur.

Hem birer hem de, ikişer katmanlı nanotel heteroyapıların geometrik optimizasyonları yapılarak, eksenel örgü sabitleri hesaplanmıştır. Bu örgü sabitlerin her iki katmanlı nanotel heteroyapılarda da artan yarıçap değeriyle arttığı gözlenmiştir.

Her iki katmanlı nanotel heteroyapılarda da 9 Å' dan küçük yarıçap değerleri için hesaplanan elektrostatik potansiyel ortalamaları arasında bir fark oluşturacak düzende çıkmamıştır. Ancak r=9Å'dan büyük yarıçaplardaki nanotel heteroyapılar için elektrostatik potansiyel ortalamaları bulk heteroyapılara benzer bir özellik göstermiş, InAs ve GaAs bölgeleri arasında belirgin bir potansiyel enerji farkı gözlenmiştir. Birer katmanlı nanotel heteroyapılar için uygun yarıçaptaki nanotel heteroyapının elektrostatik potansiyel farkı $\Delta V_1$=0.07 Ry, ikişer katmanlı nanotel heteroyapının potansiyel farkı ise $\Delta V_2$=0.09 Ry olarak bulunmuştur.

Farklı yarıçaplarda kesilen nanotel heteroyapılar için hesaplanan elektronik bant yapıları göz önüne alındığında, hem birer hem de ikişer katmanlı nanotel heteroyapıların artan yarıçap değerleriyle birlikte bant aralıklarının azaldığı gözlenmiştir. Bu da bize yarıçap bant aralığı ilişkisini vermektedir.

Bu sonuçlara göre, söz konusu materyallerin nanoboyutta kuantum kuyuları, kuantum telleri ve kuantum noktaları gibi düşük boyutlu yapıların oluşturulması ve böylece nanoelektronik aygıtların geliştirilmesine fayda sağlayacağı kanısındayız.

## KAYNAKLAR


Akman N., Durgun E., Cahangirov S., and Ciraci S., "Confined states in multiple quantum well structures of $Si_nGe_n$ nanowire superlattices" Phys. Rev. B 76, 24 1-7 (2010).

Baroni S., Dal Corso A., Gironcoli S., and Giannozzi P.: http://www.pwscf.org

Baldereschi A., Baroni S. ve Resta R., "*Band offsets in lattice-matched heterojunctions: a model and firstprinciples calculations for GaAs/AlAs"*, Phys. Rev. Lett. 61 734 (1988).

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

Baroni S., Peressi M., Resta R. ve Baldereschi A., Proc. 21th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors ed Ping Jiang ve Hou-Zhi Zheng (Singapore: World Scientific) p 689 (1993).

Becke A. D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", Phys. Rev. **A38** 3098 (1988).

Bootsma G.A., Gassen H.J., "A Quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane", J. Cryst. Growth **10** 223–234 (1971).

Borgström M.T., Immink G., Ketelaars B., Algra R.E., E.P.A.M. Bakkers, "*Synergetic nanowire growth*", Nat. Nano **2** 541–544 (2007).

Born M. and Oppenheimer R., "*Zur Quantentheorie der Molekeln*", Ann. Phys. Fr. **84** 457 (1927).

Burke K. and friends, "*The ABC of DFT*", (2007).

Byeun Y. K., Han K. S., Choi H. J., Choi S.C., *Mat Sci Eng A* **452-453** 499-502 (2007)

Ceperley, D. M., Alder, B. J., "*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*", Phys. Rev. Lett., **45**: 566-569 (1980).

Chatillon C., Hodaj F., Pisch A., "*Thermodynamics of GaAs nanowire MBE growth with gold droplets*", J. Cryst. Growth **311** 3598–3608 (2009).

Cheyssac P., Sacilotti M., Patriarche G., "Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials", J. Appl. Phys.**100** 044315 (2006).

Choi H. J., Seong H. K., Chang J., Lee K. I., Park Y. J., Kim J. J., Lee S. K., He R.,

Kuykendall T., Yang P., *Adv Mater* **17** 1351-1356 (2005)

Clavel G., Pinna N., Zitoun D., *Phys Stat Sol (a)* **204** 118-124(2007)

Cohen M. L. and Bergstresser T. K., "Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures", Physical Review, **141(2)**:789–796, January (1966).

Cui Y., Wei Q., Park H., Lieber C. M., "Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species" Science, **293** 1289-1292 (2001).

Czaban J.A., Thompson D.A., LaPierre R.R., "*GaAs core--shell nanowires for photovoltaic applications*", NanoLett.**9** 148–154 (2009).

Dayeh S.A., Yu E.T., Wang D., "*Surface Diffusion and Substrate−Nanowire Adatom Exchange in InAs Nanowire Growth*", Nano Lett. **9** 1967–1972 (2009).

Devreese, J. T. and Camp, P. V., "*Electronic Structure, Dynamics and Quantum Fermi E*"., Z. Phys. **48**, 73 (1928).

Devreese, J. and Camp., P.V "*Structural Properties of Condensed Matter*", Plenum Pres. 430s., New York (1985).

Dick K.A., Deppert K., Martensson T., Mandl B., Samuelson L., Seifert W., "*Failure of the Vapor−Liquid−Solid Mechanism in Au-Assisted MOVPE Growth of InAs Nanowires*", Nano Lett. **5** 761–764 (2005).

Dick K.A., Deppert K., Karlsson L.S., Wallenberg L.R., Samuelson L., Seifert W., "*New understanding of Au-assisted growth of III– V semiconductor nanowires*", Adv. Funct. Mater. **15** 1603–1610 (2005).

Dick K.A., Deppert K., Samuelson L., Seifert W., "*Optmization of Au-assisted InAs nanowires grown by MOVPE*", J. Cryst. Growth **297** 326–333 (2006).

Dick K.A., "*A review of nanowire growth promoted by alloys and non-alloying elements with emphasis on Au-assisted III–V nanowires*", Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **54** 138–173 (2008).

Dong Y., Tian B., Kempa T.J., Lieber C.M., "*Coaxial group III-nitride nanowire photovoltaics*", NanoLett.**9** 2183–2187 (2009).

Duan X., Wang J., Lieber C.M., "*Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires*", Appl. Phys. Lett.**76** 1116–1118 (2000).

Durgun E., Cakir D., Akman N. and Ciraci S., "H*alf-metallic silicon nanowires*"*Phys. Rev. Lett* **99**, 256806 (2007).

Elliott R., Shunk F., J., Phase Equilibria **2** 356–358 (1981).

Ertekin E., Greaney P.A., Chrzan D.C., Sands T.D., "*Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures*", J. Appl. Phys. **97** 114325 (2005).

Farvid S. S., Hegde M., Hosein I. D. and Radovanovic P.V. "*Electronic structure and magnetism of Mn dopants in GaN nanowires: Ensemble vs single nanowire measurements*" Appl. Phys. Lett. **99**, 222504 (2011).

Feynman R. P, Phys. Rev. **56**, 340 (1959).

Galicka M., Bukała M., Buczko R. and Kacman P.**, "***Modelling the structure of GaAs and InAs nanowires***"** J. Phys.: Condens. Matter **20** 454226 (2008).

Glas F., Harmand J.C., Patriarche G., "*Why does wurtzite form in nanowires of III-V zinc-blende semiconductors?*", Phys. Rev. Lett. **99** 146101 (2007).

Guo Y.N., Zou J., Paladugu M., Wang H., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., "*Structural characteristics of GaSb/GaAs nanowire heterostructures grown by metal-organic chemical vapor deposition*", Appl. Phys. Lett. **89** 231917 (2006).

Hahm J. I., Lieber C.M., "*Direct Ultrasensitive Electrical Detection of DNA and DNA Sequence Variations Using Nanowire Nanosensors*", Nano Lett. **4** 51–54 (2004).

Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C., "*Norm-conserving pseudopotentials*", Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

Harmand J.C., Patriarche G., N.Pere-Laperne, M.-N.Merat-Combes, Travers L., Glas F., "*Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth*", Appl. Phys. Lett.**87** 203101 (2005).

Harmand J.C., Tchernycheva M., Patriarche G., Travers L., Glas F., Cirlin G., "*GaAs nanowires formed by Au-assisted molecular beam epitaxy: Effect of growth temperature*", J.Cryst.Growth **301–302** 853–856 (2007).

Hellmann H., Einführung in die Quantenchemie **285** (1937).

Hiruma K., Yazawa M., Haraguchi K., Ogawa K., Katsuyama T., Koguchi M.,

Kakibayashi H., "*GaAs free-standing quantum-sizes wires*", J.Appl.Phys. **74** 3162–3171 (1993).

Han D. S., Bae S. Y., Seo H. W., Kang Y. J., Park J., Lee G., J.-P. Ahn, Kim S., Chang J., J. Chem. Phys. B **109** 9311-9316 (2005)

Hiruma K., Murakoshi H., Yazawa M., Katsuyama T., "*Self-organized growth of GaAs/InAs heterostructure nanocylinders by organometallic vapor phase epitaxy*", J. Cryst. Growth1**63** 226–231 (1996).

Hiscocks S.E.R., Hume W.- Rothery, Proc. R.Soc. London **A282** 318–330 (1964).

Hohenberg G, P., and Kohn W., "*Inhomogeneous Electron Gas*", Phys. Rev., **136**: A1133-A1138 (1964).

Huang Y., Duan X., CharlesM.Lieber, "*Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics"*, Small **1** 142–147 (2005).

Jappor H., R. "*Band-Structure Calculations of GaAs within Semiempirical Large Unit Cell Method*" European J. Sci Res. Vol.**59** No.**2** 264-275 (2011).

Johansson J., Svensson C.P.T., Martensson T., Samuelson L., Seifert W., "*Mass transport model for semiconductor nanowire growth"*, J. Phys. Chem. **B109** 13567–13571 (2005).

Johansson J., Karlsson L.S., Svensson C.P.T., Martensson T., Wacaser B.A., Deppert

K., Samuelson L., Seifert W., "*Structural properties of (111)B-oriented III-V Nanowires*", Nat. Mater. **5** 574–580 (2006).

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

Kawaharazuka A., Tanimoto T., Nagai K., Tanaka Y., Horikoshi Y., *J Cryst Growth* **301-302** 414-416(2007)

Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M., "*Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature*", Science **316** 729–732 (2007).

Kohannoff J., "*Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Methods "* , Cambridge University Press, (2006).

Kohn W. and Sham L. J., "*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*", Phys. Rev. **140A** 1133, (1965).

Lee C., Yang W., Parr R.G., "*Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*", Phys. Rev. **B37** 785 (1988)

Lin CH, Sun Y, Visbeck SB, Law DC, Hicks RF, "*Reflectance difference spectroscopy of an ultrathin indium arsenide layer on indium phosphide (001)*", Appl Phys Lett **81**:3939 (2002)

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).

Madouri D., Boukra A. , Zaoui A., Ferhat M. "*Bismuth alloying in GaAs: a first-principles study*" Comp. Mat. Sci. **43**, 818–822 (2008).

Madelung, O., (ed.), Landolt-Börnstein, "*Semiconductor, Physics of II-IV and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors, New Series, Group III*" V.**17**, Springer, Berlin, (1982).

Markowitz P.D., Zach M.P., Gibbons P.C., Penner R.M., Buhro W.E., "*Phase separation in $Al_xGa_{1-x}As$ nanowhiskers grown by the solution-liquid-solid mechanism*", J. Am. Chem. Soc.**123** 4502–4511 (2001).

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

Massidda S, Continenza A, Freeman AJ, Pascale de TM, Meloni F, Serra M., "*Structural and electronic properties of narrow-band-gap semiconductors: InP, InAs, and InSb*", Phys Rev **B41**:12079 (1990).

Mattila M., Hakkarainen T., Mulot M., Lipsanen H., "*Crystal-structure-dependent photoluminescence from InP nanowires*", Nanotechnology **17** 1580 (2006).

Minot E.D., Kelkensberg F., van Kouwen M., van Dam J.A., Kouwenhoven L.P.,

Zwiller V., Borgstrom M.T., Wunnicke O., Verheijen M.A., E.P.A.M. Bakkers, "*Single Quantum Dot Nanowire LEDs*", Nano Lett. **7** 367–371 (2007).

Murray J., Okamoto H., Massalski T., "*The Al−Au (Aluminum-gold) system*", J. Phase Equilibria **8** 20–30 (1987).

Musin R. N. and Wang Xiao-Qian "*Structural and electronic properties of epitaxial core-shell nanowire heterostructures*" Phys. Rev. B **71** 155318 (2005).

Niquet Y. M. "*Effects of a Shell on the Electronic Properties of Nanowire Superlattices*" Nano Lett. **7, 4** 1105-1109 (2007).

Okamoto H., Massalski T., "*The Au−Sb (Gold-Antimony) system*", J. Phase Equilibria **5** 166–171 (1984).

Okamoto H., Massalski T., "*The Au−P (Gold-phosphorus) system*", J. Phase Equilibria **5** 490–491 (1984).

Okamoto H., Massalski T., J. Phase Equilibria **5** 56–59 (1984).

Okamoto H., "*Au-In (gold-indium)*", J. Phase Equilibria **25** 197–198 (2004).

Ozolin'sh JV, Averkieva GK, Ilvin'sh AF, Goryunova NA, Sov Phys Cryst **7**:691 (1963)

Paladugu M., Zou J., Guo Y.N., Graeme J., Auchterlonie, Hannah J. Joyce, Gao Q., Tan

H. H., Jagadish C., Kim Y., "*Novel Growth Phenomena Observed in Axial InAs/GaAs Nanowire Heterostructures*", Small **3** 1873–1877 (2007).

Paladugu M., Zou J., Auchterlonie G.J., Guo Y.N., Kim Y., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.

H., Jagadish C., "*Evolution of InAs branches in InAs/GaAs nanowire heterostructures*", Appl. Phys. Lett. **91** 133115 (2007).

Paladugu M., Zou J., Guo Y.N., Zhang X., Kim Y., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H.,

Jagadish C., "*Nature of heterointerfaces in GaAs/InAs and InAs/GaAs axial nanowire heterostructures*", Appl. Phys. Lett. **93** 101911 (2008).

Paladugu M., Zou J., Guo Y.N., Zhang X., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C.,

Kim Y., "*Polarity driven formation of InAs/GaAs hierarchial nanowire heterostructures*", Appl. Phys. Lett. **93** 201908 (2008).

Paladugu M., Zou J., Guo Y.N., Zhang X., Hannah J. Joyce, Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., Kim Y., Angew. Chem.**121** 794–797 (2009).

Paladugu M., Zou J., Guo Y., Zhang X., Joyce H., Gao Q., Tan H., Jagadish C., Kim Y., "*Evolution of wurtzite structured GaAs shells around InAs nanowire cores*", Nanoscale Res. Lett. **4** 846–849 (2009).

Patolsky F., Zheng G., Hayden O., Lakadamyali M., Zhuang X., Lieber C.M., "*Electrical detection of single viruses*", Proc. Natl. Acad. Sci. USA **101** 14017–14022 (2004).

Peng X., Tang F., Logan P., "*Band structure of Si/Ge core-shell nanowires along the [110] direction modulated by external uniaxial strain.*" J. Phys.: Condens. Matter **23** 115502 (2011).

Perdew J.P. and Zunger A., "*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*", Phys. Rev. **B23**, 5048 (1981).

Perdew J.P. and Wang Y, Phys. Rev. **B33** 8800 (1986).

Perdew J.P., "*Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*", Phys. Rev. **B33** 8822 (1986).

Perdew J.P., Burke K., and Enzorhof, "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*", Phys. Rev. Lett. **77** 3865-3868 (1996).

Perdew J.P., Burke K., and Enzorhof, Phys. Rev. Lett. **78** 3865 (1997).

Peresi M., Binggeli N., ve Baldereschi A., "*Band engineering at interfaces: theory and numerical experiments*", J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 1273 (1998).

Persson A.I., Ohlsson B.J., Jeppesen S., Samuelson L., "*Growth mechanisms for GaAs nanowires grown in CBE"*, J.Cryst.Growth **272** 167–174 (2004).

Persson A.I., Larsson M.W., Stenström S., Ohlsson B.J., Samuelson L., Wallenberg

L.R., "*Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth",* Nat. Mater. **3** 677–681 (2004).

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

Qian F., Gradecak S., Li Y., Wen C.-Y., Lieber C.M., "*Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes*", NanoLett.**5** 2287–2291 (2005).

Oloumi M., Matthai C.C. and Shen T.H. "*Band offsets in strained layer superlattices*" I. J. Phys. Res. **4** 3 (2005).

Outtara L., Mikkelsen A., Sköld N., Erikson J., Knaapen T., Cavar E., Seifert W.,

Samuelson L., Lundgren E., *Nano Letters*, **7**, 2859-2864(2007)

Remediakis IN, Kaxiras E., "*Band structure calculations for semiconductors within the generalized density functional Theory*", Phys Rev **B59**:5536 (1999).

Rössler U., ed., Landolt-Börnstein, "*Group III: Condensed Matter, A1: Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2002).

Seifert W., Borgström M., Deppert K., Dick K.A., Johansson J., Larsson M.W.,

Martensson T., Sköld N., Svensson C.P.T., Wacaser B.A., Wallenberg L.R., Samuelson

L., "*Growth of one-dimensional nanostructures in MOVPE*", J.Cryst. Growth **272** 211–220 (2004).

Sirbuly D.J., Tao A., Law M., Fan R., Yang P., "*Multifunctional nanowire evanescent wave optical sensors*", Adv. Mater. **19** 61–66 (2007).

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

Stringfellow G.B., "*Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*", Academic Press, SanDiego, (1999).

Tan H. H., Jagadish C., "*Growth Mechanism of Truncated Triangular III–V Nanowires*", Small **3** 389–393 (2007).

Taguchi A. and Ohno T. "*Interface electronic structures in an InAs/GaAs lattice-mismatched system*" Phys. Rev. B **39** 11 (1988)

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

Tchernycheva M., Harmand J.C., Patriarche G., Travers L., Cirlin G.E., "*Temperatures conditions for GaAs nanowire formation by Au-assisted molecular beam epitaxy*", Nanotechnology **17** 4025 (2006).

Tchernycheva M., Travers L., Patriarche G.,Glas F., Harmand J.C., Cirlin G.E., Tian B.,

Tsai C.T., Williams R.S., "*Chemical reactions at the Au/InP interface*", J. Mater. Res. **1** 820–826 (1986).

Tsai C.T., Williams R.S., "*Solid Phase Equilibria in the Au-Ga-As, Au-Ga-Sb, Au-In-As and Au-In-Sb Ternaries*", J. Mater. Res. **1** 352–360 (1986).

Vanderbilt D., "*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*", Phys. Rev. **B41**, 7892 (1990).

Verheijen M.A., Immink G., de Smet T., Borgström M.T., E.P.A.M. Bakkers, "*Growth Kinetics of Heterostructured GaP−GaAs Nanowires*", J.Am. Chem. Soc. **128** 1353–1359 (2006).

Wacaser B.A., Dick K.A., Johansson J., Borgström M.T., Deppert K., Samuelson L., "*Preferential interface nucleation: an expansion of the VLS growth mechanism"*, Adv. Mater. **21** 153–165 (2009).

Wagner R.S., Ellis W.C., "*Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal. Growth*", Appl.Phys.Lett.**4** 89–90 (1964).

Wang Y., and Perdew J.P., "*Correlation hole of the spin-polarized electron-gas, with exact small-wave-vector and high density scaling*", Phys. Rev. **B44** 13298 (1991)

Wyckoff RWG, "Crystal structures", Wiley, New York (1963).

Xiao M. X., Zhao M. , Jiang Q. "*Effects of surface modifications on band gaps and electronic states of GaN/InN core shell nanowires*" Chem. Phys. Lett. **512** 251–254 (2011).

Xia Y., Yang P.,Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., "*One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications*", Adv. Mater. **15** 353–389 (2003).

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

Yu P. Y. and Cardona M., "*Fundamental of Semiconductors*", Springer-Verlag (1996).

Zhang SB, Cohen ML, Phys Rev **B35**:7604 (1987).

Yuhas B. D., Zitoun D. O., Pauzauskie P. J., Yang R. He, P., *Angew Chem Int Ed* **45** 420-423 (2006)

Zhang X.,.Zou J, Paladugu M., Guo Y., Wang Y., Kim Y., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., "*Evolution of epitaxial InAs nanowires on GaAs (111)B*", Small **5** 366–369 (2009).

Zheng X., Kempa T.J., Fang Y., Yu N., Yu G., Huang J., Lieber C.M., "*Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources*", Nature **449** 885–889 (2007).

Zhou S. M., Zhang X. H., Meng X.-M., Fan X., Wu S.K., Lee S.T. "*Preparation and photoluminescence of Sc-doped ZnO nanowires*" *Physica E,* **25** (2005) 587-591

Zou J., Paladugu M., Wang H., Auchterlonie G.J., Guo Y., Kim Y., Gao Q., Joyce H.J.,

Paladugu M., Zou J., Guo Y.N., Zhang X., Joyce H.J., Gao Q., Tan H.H., Jagadish C., Kim Y., J .Appl. Phys. **105** 073503 (2009).

# ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Kırlareli'nin Sütlüce köyü'nde doğdu. İlköğrenimini İstanbul Kuleli İlkokulu ve Yenibosna İlköğretim okullarında tamamladı. Lise öğrenimini Bahçelievler Necip Fazıl Kısakürek Lisesi'nde tamamladı. 1996' da Trakya Üniversitesi Fizik Bölümünde Lisans eğitimine başladı ve 2001 yılında mezun oldu. Ardından 2004 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı ve 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl doktora eğitimine başladı.