

T.C

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**InSe/GaSe YARIİLETKEN HETEROYAPISININ ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Ayça KIRAĞASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ

EDİRNE-2013

**InSe/GaSe YARIİLETKEN HETEROYAPISININ ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Ayça KIRAĞASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

EDİRNE-2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

Fizik Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ

Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ

.....

Doç. Dr. Nesrin BEYNEK

.....

Yrd. Doç. Dr. Hülya KES

.....

Tarih: 27 /12/2013

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

27/12/2013

Ayça KIRAĞASI

Yüksek Lisans Tezi

InSe/GaSe Yarıiletken Heteroyapısının Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tez kapsamında, InSe/GaSe yarıiletken heteroyapısının elektronik özelliklerini incelemek amacıyla yapılan çalışmalar sunulmaktadır. z yönünde InSe/GaSe bulk heteroyapısı, örgü sabitleri uyuşmayan III-VI yarıiletkenlerinden InSe ve GaSe ile oluşturulmuştur. Teorik olarak modellenmiş bu bulk heteroyapının, örgü sabiti, toplam enerjisi ve elektrostatik potansiyel eğrileri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan düzlem dalga öz uyum alan programı kullanılarak yapılmıştır.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 46

Anahtar Kelimeler : III-VI Yarıiletkenler, InSe/GaSe, Bulk Heteroyapı, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Master Thesis

The Theoretical Investigation of The Electronic Properties of InSe/GaSe Semiconductor Heterostructures

Trakya University Institute of Natural Sciences
Physics Department

ABSTRACT

In this thesis, in order to examine the electronic properties of InSe /GaSe semiconductor heterostructure studies are presented. The InSe/GaSe bulk heterostructure in z direction is created using InSe and GaSe from lattice mismatched III-VI semiconductor. We have calculated lattice constant, total energy and electrostatic potential curves of the system in the theoretically modelled. This calculations have been made using the plane wave self-consistent field program based on the density functional theory.

Year : 2013

Number of Pages : 46

Keywords : III-VI Semiconductor, InSe/GaSe, Bulk Heterostructure, Density Functional Theory

TEŞEKKÜR

Bu çalışmam boyunca bilgi ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fizik Bölümü simülasyon laboratuvarının kullanımını sağlayan, Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgileriyle bana katkı sağlayan arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Barış ÖZKAPI, Sena GÜLER ÖZKAPI ve Harun ÖZKİŞİ'ye tüm yardımları için teşekkür ederim.

Her konuda ve her zaman beni sonuna kadar destekleyen ve tez çalışmam boyunca bana gösterdikleri hoşgörü, sabır ve her türlü destekleri için değerli AİLEM'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
1 GİRİŞ	1
2 YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ	3
2.1 Çok Parçacık Problemi ve Schrödinger Denklemleri	3
2.2 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı	6
2.3 Yoğunluk Fonksiyon Yaklaşımı	7
2.3.1 Thomas-Fermi Teorisi	7
2.3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teori	8
2.3.3 Hohenberg-Kohn Teoremleri	12
2.3.4 Kohn-Sham Denklemleri	14
2.3.5 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli	15
a) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	15
b) Genel Gradyent Yaklaşımı	16
2.4 Düzlem-Dalga Metodu	16
2.5 Pseudopotansiyel Metodu	17
2.6 Öz Uyum-Alan Uygulamaları	18
2.7 Yapısal Gevşeme (Relaxation) ve Bant Yapı Hesaplamaları	19
2.8 Genişletilmiş Sistemler: Birim Hücreler ve SüperHücreler	21
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
3.1 GaSe Kristal Yapısı	23
3.2 GaSe Yarıiletkeni için Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları	25

a) E_{cut} Yakınsaması	25
b) k_{point} Yakınsaması	26
3.3 InSe Kristal Yapısı	29
3.4 InSe Yarıiletkeni için Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları	31
a) E_{cut} Yakınsaması	31
b) k_{point} Yakınsaması	32
3.5 InSe/GaSe Heteroyapısı	35
3.5.1 InSe/GaSe Örgü Sabiti Hesabı	36
3.5.2 Elektrostatik Potansiyel Kayması (Offset)	39
3.6 Sonuçlar	40
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER DİZİNİ

a	: Örgü sabiti
$a.u.$	: Atomik birim
E_{cut}	: Kinetik enerji kesme değeri
E_F	: Fermi enerjisi
E_{min}	: Minimum enerji
eV	: Elektron volt
ε_i	: Enerji özdeğeri
$\varepsilon_{xc}(n)$	: Değiş tokuş korelasyon fonksiyonu
$\vec{G}$	: Ters uzay dalga vektörü
$\hat{H}$	: Hamiltoniyen operatörü
k_{point}	: k nokta setleri
$n(r)$	: Elektron yoğunluğu
Ry	: Rydberg
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
V	: Elektrostatik potansiyel
$V_{ext}(r)$	: Dış potansiyel
V_{eff}	: Efektif potansiyel
V_H	: Hartree potansiyeli
$\phi_i(\vec{r})$	: Kohn-Sham dalga fonksiyonu
ΔV	: Elektrostatik potansiyel farkı
$\Psi_0(\{r\})$	: Taban durum dalga fonksiyonu

Kısaltmalar

DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Ga	: Galyum
GaS	: Galyum Sülfür
GaSe	: Galyum Selenyum
GaTe	: Galyum Tellür
GGA	: Genel Gradyent Yaklaşımı
HK	: Hohenberg ve Kohn
In	: Indiyum
InSe	: Indiyum Selenyum
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PW	: Düzlem Dalga
Se	: Selenyum
QMC	: Kuantum Monte Carlo

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Hohenberg ve Kohn teoremlerinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.2. Atomun yapısı.....	17
Şekil 2.3. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünün şematik gösterimi.....	19
Şekil 2.4. Yalıtkan, yariletken ve iletken band yapısının şematik gösterimi.....	20
Şekil 3.1. β -GaSe birim hücre örgüsü.....	24
Şekil 3.2. β -GaSe bulk yapısı: a) (1x1x4) ebatlı b) (4x4x4) ebatlı.....	24
Şekil 3.3. β -GaSe bulk için toplam enerjinin E_{cut} 'a göre değişimi.....	25
Şekil 3.4. β -GaSe bulk için toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.....	26
Şekil 3.5. β -GaSe bulk yapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	27
Şekil 3.6. β -GaSe bulk yapısının üç tane c/a değeri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	28
Şekil 3.7. β -GaSe bulk yapısının c/a=4.362 için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	29
Şekil 3.8. β -InSe birim hücre örgüsü.....	30
Şekil 3.9. β -InSe bulk yapısı: a) (1x1x4) ebatlı b) (4x4x4) ebatlı	30
Şekil 3.10. β -InSe bulk yapısı için toplam enerjinin E_{cut} 'a göre değişimi.....	31
Şekil 3.11. β -InSe bulk yapısı için toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi..	32
Şekil 3.12. β -InSe bulk yapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	33

Şekil 3.13. β -InSe bulk yapısının üç tane c/a değeri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	34
Şekil 3.14. β -InSe bulk yapısının $c/a=4.367$ için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	34
Şekil 3.15. InSe/GaSe birim hücre örgüsü.....	35
Şekil 3.16. InSe/GaSe sisteminin $(2 \times 2 \times 1)$ ebatlı heteroyapısı.....	36
Şekil 3.17. InSe/GaSe heteroyapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	37
Şekil 3.18. InSe/GaSe heteroyapısının $c/a=8.769$ için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi.....	38
Şekil 3.19. InSe/GaSe heteroyapısının elektrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamalar..	39

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi(DFT) son yıllarda malzemelerin dinamik, elektronik, optik, manyetik ve termo kimyasal özelliklerini hesaplamada başarılı ve doğru sonuçlar verdiği için pek çok teorik çalışan araştırmacının ilgi odağı olmuştur[1-3].

Maddelerin kuantum mekaniği yaklaşımları ile incelenmesinde, DFT en başarılı teorilerinden biridir. Bu konuda yapılan ilk uygulamalar, genel olarak kuantum mekaniğinden daha uzak düşünüldü. Daha sonraları süperiletkenlik, güçlü lazer atımlarının odağındaki atomlar, ağır elementlerdeki ve atom çekirdeğindeki rölativistik etkiler, klasik sıvılar ve alaşımların manyetik özelliklerinin tamamında kuantum mekaniğini içeren DFT ile çalışılmaktadır[4].

Bu teorinin çok yönlülüğü, temel kavramlarının genelliğine ve tamamlayıcı özelliklerinin esnekliğine bağlıdır. Bu genellik ve esnekliğe rağmen DFT tamamıyla katı bir kavramsal çerçeve üzerine kurulmuştur. Genelde, DFT'nin iki temel unsuru Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleridir[5,6]. Bu teoremler hakkında geniş bilgiler bölüm 2'de verilecektir.

Atomların, moleküllerin, kristallerin, yüzeylerin ve bunların etkileşimlerinin birçok özellikleri 'ab initio' için kullanışlı olan DFT ile hesaplanabilir[7]. Atomların ve moleküllerin yapısal ve elektronik özelliklerinin hesaplanmasında oldukça başarılıdır. Bundan dolayı, DFT yoğun madde sisteminin özelliklerinin bulunmasına ve tanımlanmasına yönelik ilk ilke hesaplamalarında(first-principles calculations) önemli bir teori olmuştur[8]. Bu özelliklerinin iyi bir tanımını, Genel Gradyent Yaklaşımında(GGA) değişim korelasyon potansiyeli olarak adlandırılan yaklaşımlar kullanılmaktadır[9].

Yarıiletken malzemelerden olan Galyum Selenyum(GaSe) ve İndiyum Selenyum(InSe) son yıllarda kendine elektronik ve optoelektronikte geniş uygulama alanları bulmuştur. Nonlineer optik özellikleri sebebiyle de büyük ilgi görmeye başlamıştır. Galyum Sülfür(GaS) ve Galyum Tellür(GaTe) gibi III-VI yarıiletken grubundadırlar. GaSe ve InSe yarıiletken bileşikleri tabakalı bir yapıya sahiptir. Her bir tabakada Se-X-X-Se dizilimindedirler. Tabakalı yapılarından dolayı kimyasal bağlarında güçlü bir anizotropi vardır. Tabakaların sıralanışına göre birkaç politipi bulunur[10]. Tabakalar zayıf Van Der Waals bağları ile bağlı iken tabakalardaki atomlar birbirlerine kovalent bağlarıyla bağlıdır. GaSe ve InSe'nin farklı politiplerinin özelliklerini incelemek amacıyla birçok araştırmacı tarafından farklı yöntemlerle teorik ve deneysel çalışmalar yapılmıştır[11-23]. Bunun yanında Lang ve arkadaşları InSe/GaSe heteroyapısının kuantum kuyusunun özelliklerini Van Der Waals epitaksi yöntemiyle araştırmışlardır[24]. Chen ve Kelley GaSe/InSe nanoparçacık heterojonksiyonunun fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir[25]. Erkoç ve arkadaşları InSe/GaSe süperörgüsünde katman kalınlıkları üzerinde optik geçişlerin ve enerji seviyelerinin bağıllığını ve InSe/GaSe süperörgüsünün elektronik yapısının kendisi ile uyumlu alan(self-consistent-field) hesaplamalarını yapmışlardır[26,27].

InSe/GaSe heteroyapısının ara yüzey potansiyeli hesaplanan bu tezde planlama şu şekilde yapılmıştır. Bölüm 1'de yoğunluk fonksiyonel teorisine kısa bir giriş yapılmış ve çalışılan malzemeler hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 2'de kullanılan DFT teorisi ele alınarak, bu teoride yaklaşımlar ve teoremler ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur. Son bölümde ise InSe ve GaSe yarıiletkenlerin örgü sabitleri ve toplam enerji hesapları yapılmıştır. Bu hesaplamalar kullanılarak InSe/GaSe bulk heteroyapısı incelenmiş ve heteroyapının teorik modellemesi yapılarak örgü sabiti ve toplam enerjisi bulunmuştur. Ayrıca heteroyapının ara yüzeyindeki atomik yapı ve potansiyeli hesaplanmıştır. 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 oldukça zordur. Bu durumda dalga fonksiyonu yerine parçacık yoğunluğu üzerine odaklanan teorik bir yaklaşım kullanmanın birçok avantajı vardır. Maddelerin fiziksel özellikleri yoğunlukla sahip oldukları elektronların dağılımları ile belirlenir. Bu konuda ileri sürülen ilk yaklaşım yoğunluk fonksiyonel teorisinin temellerini oluşturan Thomas-Fermi yaklaşımıdır[28,29]. 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 gerçekleştirilmiştir[30].

2.1 Çok Parçacık Problemi ve Schrödinger Denklemi

Çok parçacıklı sistemlerin (atomlar, moleküller ve katılar) özelliklerini tam olarak tanımlayabilmek için elektronik yapılarını belirlemek gerekir. Bunun için kuantum mekaniği yasalarından yararlanılır. Fakat sistemdeki elektron sayısı arttıkça çözüm karmaşık bir hal almaya başlar. Çok elektron problemini çözebilmek için genellikle kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar; dalga fonksiyonu yaklaşımı, Green fonksiyonları yöntemi ve elektronik yoğunluk yöntemidir. Dalga fonksiyonu yaklaşımında temel değişken dalga fonksiyonu iken elektronik yoğunluk yönteminde ise elektron yoğunluğudur.

Atomların elektronik yapıları, moleküller ve katılarda kullanılan elektronik yapı hesaplama yöntemleri kuantum mekaniği yasalarını temel alır. Bunun için öncelikle Schrödinger denklemini çözmek gerekmektedir. N tane elektrondan oluşan moleküler bir sistem için Schrödinger denklemi (zamandan bağımsız, rölativistik olmayan),

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada H Hamiltoniyen operatörü, Ψ dalga fonksiyonu, E ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjilerdir. Çok parçacıklı bir sistemde elektronların koordinatları $\vec{r}_i$, çekirdeğin koordinatları $\vec{R}_I$ konumlarına bağlı olduğu durumda sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.2)$$

iken dış alandaki hamiltoniyeni,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_\zeta + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-\zeta} + \hat{V}_{e-\zeta} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.3)$$

formundadır. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi(R_I, r_i) = E\Psi(R_I, r_i) \quad (2.4)$$

şeklindedir. Elektronların kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_e = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

çekirdeğin kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_\zeta = - \frac{1}{2M_I} \sum_{I=1}^{N_I} \nabla_I^2 \quad (2.6)$$

elektron-elektron etkileşme enerjisi,

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.7)$$

çekirdek-çekirdek etkileşme enerjisi,

$$\hat{V}_{\zeta-\zeta} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.8)$$

elektron-çekirdek etkileşme enerjisi,

$$\hat{V}_{e-\zeta} = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.9)$$

tüm parçacıkların dış alandaki enerjileri,

$$\hat{V}_{\text{ext}} = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (2.10)$$

formundadır. ($\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) buradaki atomik birimlerdir.

Çoğu zaman bu sistem içindeki elektronların oluşturduğu çok parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Çekirdek topluluğunun alanında hareket eden elektron topluluğundaki elektronların, taban durumu olarak bilinen, en düşük enerji konfigürasyonu bulunmalıdır. Çekirdek ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrıldığı yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda elektronların kütesinin çekirdeğin kütesinden daha hafif ve hızlı olması sebebiyle -çekirdeğin hareketsiz olduğu kabul edilerek- elektronların hareketinden etkilenmediği varsayılır[31]. Çekirdekler elektronların hareketinin ortalamasından etkilenebilirler ve elektronların oluşturduğu ortalama alanda hareket ederler. Çekirdeğin konumu elektronun ani hareketi ile değişmez. Bu nedenle çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır olacaktır. Çekirdeğin etkileşme terimi -sabit olduğundan dolayı- ve V_{ext} sıfır alınırsa sistemin hamiltoniyeni,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\zeta-e} \quad (2.11)$$

olur. Elektronik hamiltoniyen,

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

şeklinde yazılabilir. Burada elektron-elektron etkileşme potansiyeli olan üçüncü terimi çözebilmek için kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlar: Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı ve tez çalışmasında kullanılan yoğunluk fonksiyon yaklaşımıdır.

2.2 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı[32], çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu tek elektron dalga fonksiyonlarının (orbitallerin) çarpımı olarak yazmaya dayanır. Sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.13)$$

formundadır. i. elektrona etki eden potansiyel,

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (2.14)$$

ile verilebilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Hartree yaklaşımı elektronların, sistemdeki diğer elektronların oluşturduğu alan içinde bağımsız olarak hareket ettiğini söyler, ancak Coulomb etkileşimleri dikkate alındığında elektronların hareketlerinin birbirine bağlı olduğu görülür. Burada elektronlar ayırtedilebilir parçacıklar olarak alınmıştır, fakat ayırtedilemezler ve Paulie dışarlama ilkesine uyarlar. Bu da Hartree yaklaşımının, elektronların antisimetrik dalga fonksiyonlarına sahip olduklarını dahil etmediğini gösterir[33].

Öz-uyumlu alan metodu(self-consistent field) olarak da bilinen Hartree-Fock yaklaşımında ise Paulie dışarlama ilkesi Hartree yaklaşımına dahil edilerek (1930'da Fock ve Slater tarafından) sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmiştir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Paulie dışarlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (2.15)$$

(2.15)'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinatı,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

ifadesi ile verilir[34]. Bu yaklaşımın önemli özellikleri denklem (2.16)'daki gibi tek elektron dalga fonksiyonu içeren slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanıyor olmasıdır. Yine de Hartree-Fock denkleminin çözümü çok zordur ve elektronlar arasındaki korelasyonu dikkate almaz, bu yüzden elektron sistemlerinin tanımlanmasında elektron yoğunluğu kullanılır.

2.3 Yoğunluk Fonksiyon Yaklaşımı

Özellikle metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'yi temel değişken kabul eder ve ilk çalışmaları 1920'lerde Thomas ve Fermi modeli ile başlar. [28,29]

2.3.1 Thomas-Fermi Teorisi

Thomas ve Fermi bu teoride elektronların toplam kinetik enerjisini çok elektron dalga fonksiyonu ile değil, elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} \quad (2.17)$$

formunda verilebilir.

Thomas-Fermi enerjisi ise,

$$E^{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})Z}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.18)$$

formundadır. Denklem (2.18)'deki birinci terim toplam kinetik enerji, ikinci terimi çekirdek-elektron etkileşmesi, üçüncü terimde Hartree enerji terimidir. Thomas ve Fermi bu teoriye elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyonu katmamıştır. Dirac[35] bu teoriye bir değişim terimi eklemesine rağmen elektronların davranışlarını açıklamada yetersiz kalmaktadır.

2.3.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teori

İlk DFT çalışmaları Thomas ve Fermi ile başlayıp Hohenberg-Kohn[5] ve Kohn-Sham[6] tarafından geliştirilmiştir. Bu teorinin temel düşüncesi, $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içerisinde bulunan etkileşim halindeki elektronların taban durum elektron yoğunluğunun dış potansiyeli belirlemesi,

$$n(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (2.19)$$

şeklinde gösterilir. Bundan böyle dalga fonksiyonu yerine taban durum yoğunluğu fonksiyoneli ile tanımlanan ifade kullanılır.

Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem, Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisinin elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli olmasıdır. Fonksiyonel, bir fonksiyonu reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır. Değişkene bağlı bir fonksiyon olarak fonksiyonel,

$$\begin{aligned} f(x) &: x \rightarrow y && \text{fonksiyon} \\ F[f(x)] &: f(x) \rightarrow y && \text{fonksiyonel} \end{aligned}$$

şeklinde gösterilebilir. Bu durumda elektron yoğunluğu $n(r)$ olmak üzere, taban durum enerjisi E , $E[n(r)]$ olarak yazılabilir. Çok parçacıklı bir sistem için, çok cisim dalga fonksiyonu için tek parçacık elektron yük yoğunluğunun beklenen değerinin hesaplanması ile bulunur.

Yoğunluk operatörü,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.20)$$

formundadır. Yoğunluk operatörü ile elektron yoğunluğunun beklenen değeri hesaplanırsa,

$$\begin{aligned} N(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1,N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ &= N \int |\Psi(\vec{r}, \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

$$N = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \quad (2.22)$$

ifadesine ulaşılır. Böylece enerji terimi yoğunluğa bağlı olarak yazılabilir. Yoğunluk fonksiyonel teori, taban durumdaki toplam enerjiyi dalga fonksiyonu terimleri yerine yoğunluk terimleri cinsinden ifade etmeyi amaçlar. Bu yüzden elektronik enerjinin, uygun elektron yoğunluğu ve taban durum enerjisini sağlayabilmesi için yoğunluk cinsinden minimize edilmesi gerekir.

Schrödinger denkleminin çözümüyle bir sistemin enerjisine kolayca ulaşılabilir. Denklem (2.12)'de verilen hamiltoniyen kullanılarak çekirdek-elektron etkileşmesi için beklenen değer,

$$\langle \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) | \hat{V}_{ne} | \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_n) \rangle = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_n} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} \Psi(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.23)$$

formundadır. Bu denklemdeki dalga fonksiyonu ve eşleniği ortak bir norm kare altında toplanırsa,

$$\langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) | \hat{V}_{ne} | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \rangle = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_n} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.24)$$

formunu alır. Denklem (2.24)'deki toplam, i indisi üzerinden açılırsa,

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) | \hat{V}_{ne} | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \rangle = & - \sum_{i=1}^{N_e} \left[\int \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \right. \\ & \left. \int \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemdeki terimlerin ayrı ayrı integralleri alındıktan sonra her terimin içindeki ikinci integral terimi, $n(\vec{r})$ 'yi yani yoğunluğu verir.

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) | \hat{V}_{ne} | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \rangle = & - \sum_{l=1}^{N_n} \left[\int \frac{Z_l}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_l|} d\vec{r}_1 |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2, d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \right. \\ & \left. \int \frac{Z_l}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_l|} d\vec{r}_2 |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Elektron-çekirdek etkileşmesinden elde edilen fonksiyonel,

$$E_{ne} = - \sum_{l=1}^{N_n} \int n(\vec{r}) \frac{Z_l}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_l|} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

formunda olur.

Elektron-elektron enerjisi, iki parçacık yoğunluk teriminde yazıldığında,

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.28)$$

formunda olur.

$$n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}' \dots \vec{r}_N)|^2 \quad (2.29)$$

Denklem (2.29)'daki $n^{(2)}$ ifadesi, bir elektronun $\vec{r}$ noktasında, ikinci bir elektronunda $\vec{r}'$ noktasında bulunma olasılığını verir. Denklem (2.28)'deki elektron-elektron enerjisi,

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta E_{ee} \quad (2.30)$$

formunda olur. Kinetik enerji operatörü türev içerdiğinden dolayı dalga fonksiyonları ve eşleniği tek bir norm kare altında toplanamaz. Bu sebepten ötürü yoğunluk terimleriyle yazılamaz. Böylece kinetik enerji,

$$T = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \nabla^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.31)$$

formunda olur. Tek parçacık orbitallerinin toplanmasıyla norm karelerinin toplamı alınarak yoğunluk,

$$n(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2 \quad (2.32)$$

formunda yazılır. Bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleridir. Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerjilerinin toplamı sistemin kinetik enerjisidir. Bu enerji sistemin gerçek kinetik enerjisine eşit değildir. Tek parçacıklı kinetik enerjiye bir düzeltme terimi eklenerek enerji,

$$T = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \Delta T \quad (2.33)$$

formunu alır. Sistemin toplam taban durum enerjisi için tüm terimler yerine yazılırsa enerji,

$$E = -\frac{1}{2} \int \sum_n^{N_e} d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta T + \Delta E_{ee} \quad (2.34)$$

şeklinde elde edilir. Elde edilen enerji ifadesindeki ΔE_{ee} ve ΔT terimlerinin toplamı değiş-tokuş korelasyon enerjisini verir;

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.35)$$

Bu enerji, Hartree terimlerinin ihmal edildiği Pauli itmesidir. Korelasyon enerjisi de elektronlar arasındaki itmedir. Bu duruma uygun birkaç yaklaşım geliştirilmiştir. Kohn-Sham yaklaşımı olarak bilinen bu yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı(LDA) ve GGA olmak üzere iki kısımda incelenir. Yerel yoğunluk yaklaşımı fonksiyoneli,

$$E_{xc} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) \quad (2.36)$$

formundadır. Burada ki $\varepsilon_{xc}(n)$, n 'nin bir fonksiyonudur. Toplam enerjiyle birlikte bu yaklaşım,

$$E = -\frac{1}{2} \int \sum_n^N d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) \quad (2.37)$$

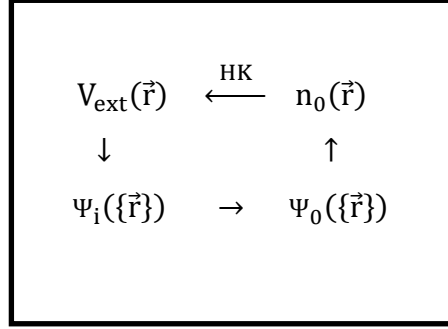
formunda yazılır. Hohenberg ve Kohn teoremlerini bulmak için de bu sonuçlar kullanılmaktadır.

2.3.3 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında çok parçacık sistemini çözen yoğunluk fonksiyonel teorisini formüle etmişlerdir. Bir $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli altındaki parçacıkların etkileştiği herhangi bir sisteme uygulanabilmektedir[33]. Bu durumda sistemin hamiltoniyeni,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.38)$$

formunda olur. Hohenberg ve Kohn tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi iki teorem olarak incelenmiştir. Teoremler arasındaki ilişki Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Hohenberg ve Kohn teoremlerinin şematik gösterimi

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

I.Teorem: Bir $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için bir sabit ile bu dış potansiyel, $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğu tarafından belirlenir.

I.Teorem Sonucu: Sistemin hamiltoniyeni tamamen belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlarda sistemin çok-cisim dalga fonksiyonları belirlenebilir. Bu sebeple sistemin tüm özellikleri, sadece verilen $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğu ile bütünüyle belirlenir.

II.Teorem: Herhangi bir $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyel altında enerji için , $n(\vec{r})$ yoğunluğunun fonksiyoneli olarak bir $E[n]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir. Taban durum enerjisi, herhangi bir $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyel için bu fonksiyonelin global minimum değeridir. Enerji fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ yoğunluğu sistemin taban durum yoğunluğudur.

II.Teoremin Sonucu: Tek başına $E[n]$ fonksiyoneli taban durum enerjisini ve taban durum yoğunluğunu belirlemede yeterlidir. Uyarılmış olan elektronların durumları başka yollarla belirlenmelidir.

2.3.4 Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham toplam elektronik enerji E 'yi, elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak hesaplamada yeni çözümler önermişlerdir. Kohn-Sham yaklaşımında etkileşen elektronlardan oluşan bir sistem yerine etkileşmeyen elektronlardan oluşan yardımcı bir sistem daha tanımlamaktadır[6]. Bu sistemlerin taban durum yoğunluklarını birbirine eşit kabul eder. Bu durum da etkileşmeyen sistem için bağımsız parçacık denklemlerini doğurur. Bu denklemler çok-cisim terimlerini içeren, yoğunluğun bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile tam olarak çözülebilir.

Hohenberg-Kohn'nun ikinci teoreminde, enerjinin global minimum değeri taban durum yoğunluğunda elde edilir. Minimum değerde, yoğunluktaki küçük değişimler sebebiyle enerji fonksiyonelindeki küçük değişimlerde sıfır olmalıdır. Bu denklem,

$$\delta E_e[n] \equiv E_e[n + \delta n] - E_e[n] = 0 \quad (2.39)$$

formunda olur. Enerji minimizasyonu, tek parçacık orbitallerinin ortonormal olması koşulunda belirsiz Lagrange çarpanları metodu ile yapılır,

$$\delta \{E_e[n(\vec{r})] - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})\} = 0 \quad (2.40)$$

formunda verilir. $\phi_i(\vec{r})$ yerine $\phi_i^*(\vec{r})$ 'ye varyasyon tercih edildiğinde hem hesaplamalarda aynı sonucu verir hem de avantaj sağlar. Bu durumda denklem (2.40),

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \{E_e[n(\vec{r})] - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})\} = 0 \quad (2.41)$$

formunda yazılır. Bu denklemdeki terimler açık ifadeleriyle yazıldığında,

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[-\frac{1}{2} \sum_n^{\text{Ne}} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) \right] + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} \left[\int n(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \right. \\ \left. \int n(\vec{r}) d\vec{r} \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) \right] \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

eşitliği sağlanır. Denklem (2.42)'deki ε_{xc} değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelidir. Bu denklem düzenlendiğinde,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \left[V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \underbrace{\int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'}_{V_{\text{Hartree}}} + \underbrace{\epsilon_{\text{xc}}[n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\delta\epsilon_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{\text{xc}}} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.43)$$

eşitliği elde edilir. V_{ext} , V_{Hartree} ve V_{xc} yoğunluğa ve de orbitallere bağlıdır. Bu terimlerin toplamı V_{eff} etkin potansiyelini verir. Bu durumda

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{\text{xc}}[n] \quad (2.44)$$

formunda olur. Denklem (2.44) Kohn-Sham denklemi olarak bilinir. Diğer Kohn-Sham denklemi de,

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.45)$$

formundadır. ϵ_i öz değerleri gösterir.

2.3.5 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

Kohn-Sham yaklaşımında ki önemli niceliklerden biri yoğunluğun fonksiyoneli olan değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{\text{xc}}[n]$ 'dir. Kohn-Sham yaklaşımı bağımsız parçacık denklemlerini çözmektense etkileşen çok-cisim problemini çözmeyi daha çok kolaylaştırır. Ayrıca bağımsız parçacık kinetik enerjisi ve hartree terimlerini ayırdıktan sonra değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{\text{xc}}[n]$ 'yi yerel bir fonksiyonele yaklaştırmak bu yaklaşımı üstün kılar. Kohn ve Sham $E_{\text{xc}}[n]$ için birçok yaklaşım da önermiştir. Bunlar LDA ve GGA'dır. Şimdi bu yaklaşımları ele almak faydalı olacaktır.

a) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

LDA'da değişim korelasyon potansiyeli, değişim korelasyon enerjisinin yerel yoğunluğa göre fonksiyonel türevidir. Ayrıca homojen elektron gazı için elektron yoğunluğuna bağlıdır. LDA fonksiyonelleri genel olarak,

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n) \quad (2.46)$$

formundadır. Burada ki $\epsilon_{xc}(n)$ elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir, $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonudur ve

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n) = \epsilon_x^{hom}(n) + \epsilon_c^{hom}(n) \quad (2.47)$$

formundadır. Burada ϵ_x^{hom} değiş-tokuş, ϵ_c^{hom} korelasyon kısmıdır. ϵ_{xc} 'yi hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder yaklaşımıdır ve Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamaları ile kesin sonuçlar bulmuşlardır[36].

b) Genel Gradyent Yaklaşımı

LDA'nın bazı sınırlamalarını gidermek için GGA geliştirilmiştir. LDA'nın üzerine yoğunluğun gradiyenti $|\nabla n(\vec{r})|$ eklenerek GGA'nın genel formu,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r})|\nabla n(\vec{r})|]d\vec{r} \quad (2.48)$$

ifadesi ile verilir. Yerel yoğunluk yaklaşımına artış ifadesi F_{xc} eklenerek GGA'nın değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r})\epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(r_s, s) \quad (2.49)$$

formunu alır.

Genel gradiyent yaklaşımı için farklı değişim-korelasyon fonksiyonelleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bunlar arasında, Perdew ve Wang [37-39], Becke [40], Becke ve ark.[41,42] ve Perdew ve ark.[43,44] tarafından önerilen fonksiyoneller örnek gösterilebilir.

2.4 Düzlem-Dalga Metodu

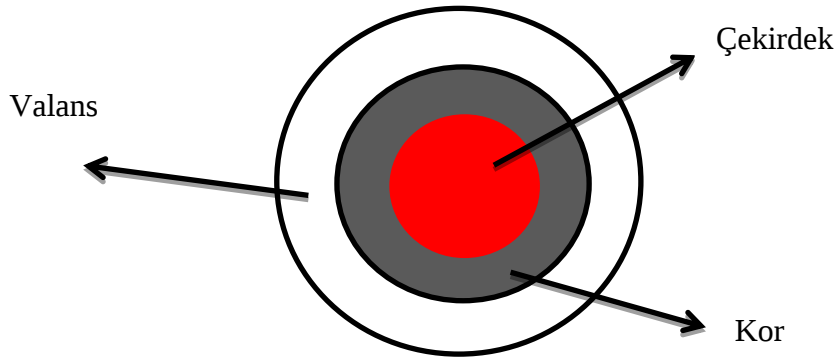
Düzlem dalgalar periyodik yapıda olan katıların hesabında kullanılmaktadır. Bloch teoremine göre periyodik yapıdaki katı içerisinde her bir elektronik dalga fonksiyonu,

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.50)$$

formundadır. Bu denklemdeki $\vec{G}$, ters örgü vektörüdür. Bloch teoremi her bir $\vec{k}$ noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının ayrık düzlem-dalga baz seti şeklinde açılabilceğini anlatır[45]. Bunun için sonsuz sayıda düzlem-dalga baz setine ihtiyaç vardır. Ayrık düzlem-dalga baz setine kesme enerjisi girdiğinde sonlu bir baz seti elde edilir. E_{cut} kesme enerjisi kinetik enerjiye olan maksimum katkı olarak tanımlanır ve hesaplamaların doğruluğu kesme enerjisi ile sağlanır. Sonsuz sayıda ki $\vec{G}$ vektörü belli bir değerde kesilmelidir. Böylece bu değer, $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$ şartını kinetik enerjinin maksimum değeri ile sınırlandırılarak sağlar. Bu durumda düzlem-dalga baz seti, bu enerji şartını sağlayan düzlem dalgaları içerir.

2.5 Pseudopotansiyel Metodu

Pseudopotansiyel metodunun temeli 1960'lı yıllarda atılmıştır. Bütün elektron hesaplamalarını yapabilmek için geniş bir düzlem-dalga baz setine ihtiyaç vardır ve dalga fonksiyonlarını hesaplamak fazla zaman alacaktır. Pseudopotansiyel metodu, daha az düzlem-dalga baz seti kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplanmasını sağlar. Bu metotta baz setini küçültmek hesaplamayı hızlandırmaktadır.



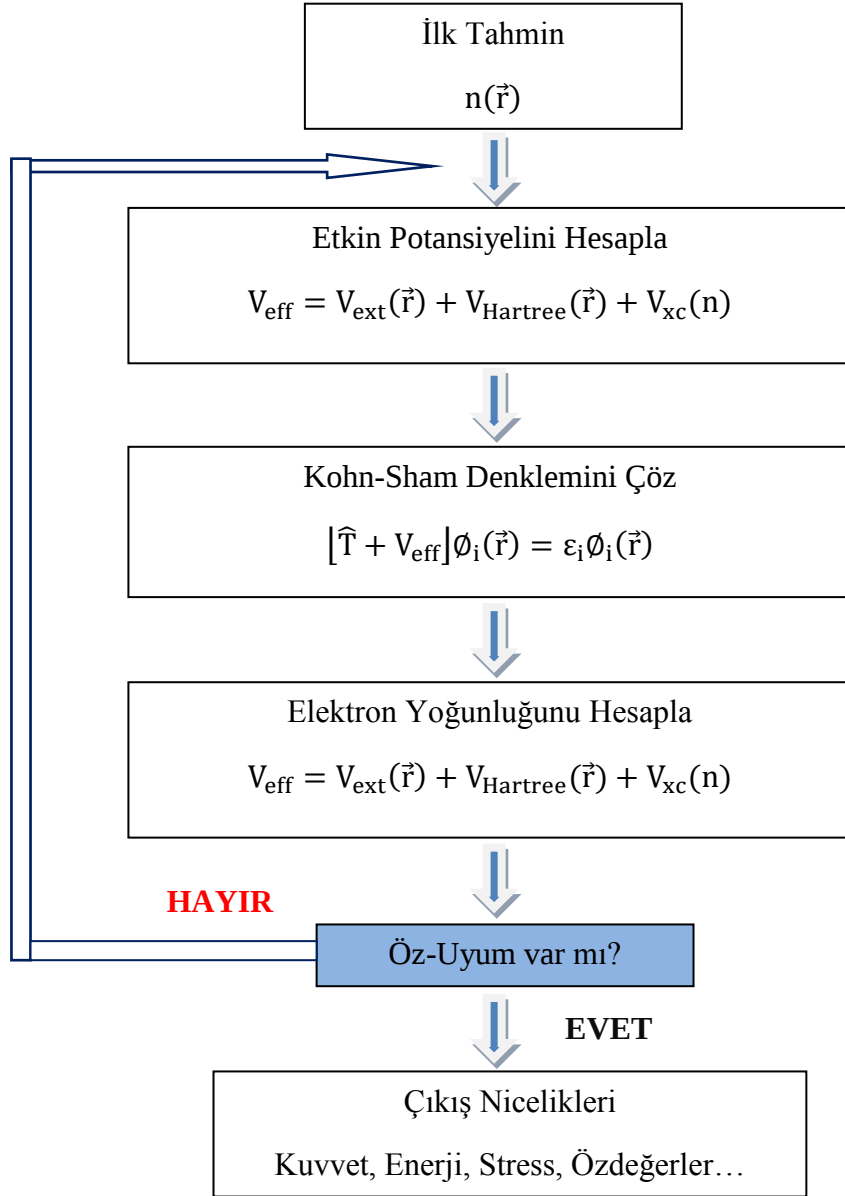
Şekil 2.2. Atomun yapısı

Atom çekirdek, kor elektronları ve valans elektronlarından oluşur. Bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde valans elektronları etkili olur. Pseudopotansiyel yaklaşımı kor elektronlarını hareketsiz sayarak valans elektronlarını ele alır. Hesaba katılan elektron sayısı azaldığından dolayı daha az sayıda düzlem dalga

için hesap yapılacaktır. Elektron dalga fonksiyonlarını bulabilmek için Kohn-Sham denklemlerini pseudopotansiyeller ile çözmek pratik bir yaklaşımdır.

2.6 Öz Uyum Alan Uygulamaları

Bu tez çalışmasının hesaplamalarında, düzlem dalga öz uyum alan yaklaşımını baz alan Quantum Espresso programı kullanılmıştır. Bu program Kohn-Sham(KS) denklemlerinin öz-uyumlu olarak çözülmesini amaçlamaktadır. Öncelikle moleküllerde atom türüne ve atomik konuma bağlı olarak bir ilk yoğunluk seçilir. Daha sonra bazı uygun temel durumlar için KS denklemleri, genellikle geliştirilen KS orbitalleri tarafından çözülür. KS denklemlerinin çözümünden elde edilen yoğunluk bir önceki yoğunlukla karşılaştırılır. Bu iki yoğunluk birbiriyle uyuyorsa hesap bitirilir. Yoğunluklar uyuşmadığı takdirde bu yoğunluk ile ikinci adıma geçilir. Yoğunluklar arasında uyum sağlanana kadar bu işlemlere devam edilir. Bu döngüye öz uyum alan döngüsü denir. Şekil 2.3’de bu döngünün şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünün şematik gösterimi (Öz-Uyum Alan Döngüsü)

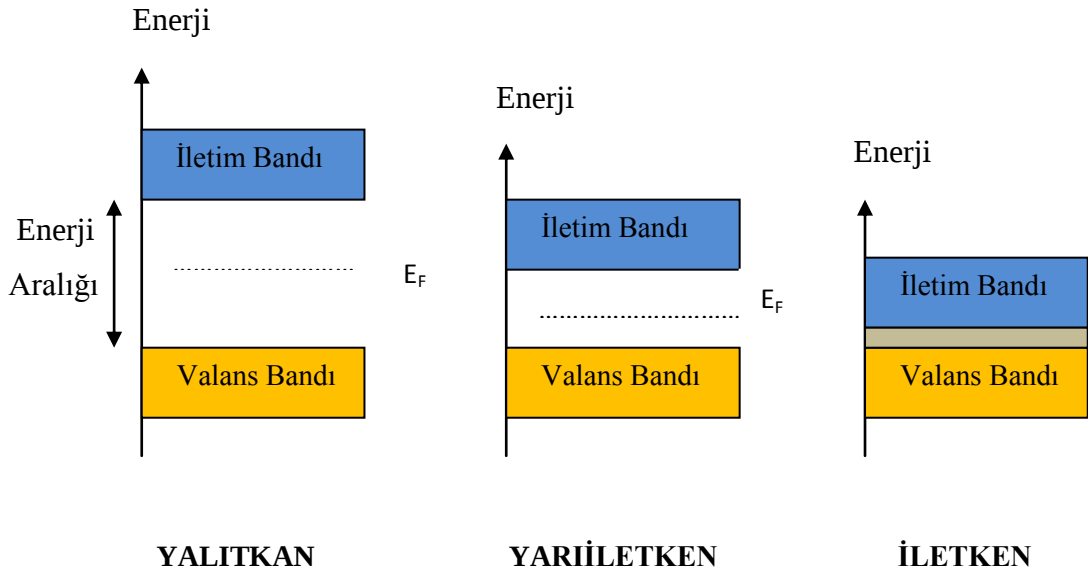
2.7 Yapısal Gevşeme (Relaxation) ve Bant Yapı Hesaplamaları

Sistemin enerjisini minimize eden birkaç öz-uyum alan döngüsü yapısal gevşeme hesabını oluşturur. Sistemin özellikleri DFT ile belirlenmek isteniyorsa öncelikle yapısal gevşeme hesabı yapılmalıdır. Yapılan her öz-uyum hesabından sonra atomlar üzerine etki eden kuvvetler, enerjinin çekirdek konumuna göre birinci türevi alınarak elde edilir ve

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (2.51)$$

formundadır. Kuvvetleri elde etmek için Hellmann-Feynman teoremi kullanılır[46, 47].

Atomlar yakınlıklaştıkça atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar. Böyle bir durumda üstüste örtüşen dalga fonksiyonları ve band dediğimiz sürekli enerji seviyeleri oluşur. Bir katı farklı atomik enerji seviyelerinden doğan çok sayıda izinli enerji bantlarına sahiptir. İzinli enerji bantlarının dolum şekline göre yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin band yapıları şekil 2.4’de gösterilmektedir. Katıların optik ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde band yapı hesaplamalarının yeri büyüktür. Band aralıklarına bakılarak katının iletken, yarıiletken veya yalıtkan olup olmadığı anlaşılır.



Şekil 2.4. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken band yapısının şematik gösterimi

2.8 Genişletilmiş Sistemler: Birim Hücreler ve SperHcreler

Mükemmel kristallerin atom dizilişi periyodik olarak tekrarlanan birim hücre tarafından tarif edilir. Ancak birçok ilginç fiziksel sistemler için mükemmel periyodiklik yoktur, fakat sistem küçük bir bölümü dışında bir veya iki yönde ya yaklaşık periyodik ya da periyodiktir. Bu sistemlerin örneklerine dahil olan yüzeyler kristallerin kusurlu noktaları yerine konan alaşımlar, heteroyapılardır(sperrgler ve kuantum kuyuları). Bu tür durumlarda hayali sperhcre periyodik olarak tekrarlanmakla birlikte sistem simülasyonu buna uygundur. Sperhcrenin formu ve boyutu incelenen fiziksel sisteme bağlıdır.

Sonlu sistemler (moleküller) sperhcre kullanılarak araştırılabilir. Sonlu sistemlerin periyodik kopyaları arasında yeterli boş alan vardır böylece aralarındaki etkileşim zayıftır. Moleküllerin ya da tamamen periyodik olmayan sistemlerin simülasyonu için sperhcrelerin kullanımı son yıllarda oldukça yaygın hale gelmiştir ve kullanılan PW (Düzlem Dalga) temel düzeni ilk simülasyon ilkeleri ile bağlantılıdır (zellikle moleküler dinamik simülasyonları). Aslında burada PW'nin kullanımının önemli avantajları vardır. Kohn-Sham dalga fonksiyonlarının düzlem-dalga açılımı, kristalin periyodikliğinin getirdiği bir avantajdan dolayı katıların toplam enerjisini hesaplamak için çok kullanışlıdır[48-50].

Birim hücrenin boyutu, atomların sayısı ve hacmi çok önemlidir. Atomların tipi ile birlikte onu hesaplamaların zorluğu belirler. Büyük birim hücreler büyük hesaplamalar demektir ve ilginç olan da fiziksel sistemlerin tam veya yaklaşık olarak büyük birim hücreler tarafından açıklanır olmasıdır[51].

Sperhcrelerde meydana gelen ara yüzeylerin yapılan öz-uyum hesapları ile elektronik yük yoğunluğu dağılımlı ve buna bağlı olarak elektrostatik potansiyel bulunmaktadır. Geometrik olarak ara yüzeyler (x, y düzlemi) paralel düzlemlerde periyodik olduğundan sadece z koordinatının fonksiyonu olarak,

$$\bar{f}(z) = \frac{1}{S} \int_S f(x, y, z) dx dy \quad (2.52)$$

şeklinde verilir. Denklem (2.52) düzlemsel averaj olarak bilinmektedir. Üç boyutlu elektronik yük yoğunluğundan, tek boyutlu olan yük yoğunluğu $\bar{n}(z)$ ve ortalama

elektrostatik potansiyel $\bar{V}(z)$ elde edilmektedir. Ara yüzey etkisi buradaki periyodik fonksiyonlar arasındaki farkla ilişkilidir. Böyle bir farklılık makroskobik averaj tekniği ile bulk yapıdaki salınımdan kurtularak geliştirilebilir[52,53]. Bu makroskobik averaj klasik elektromagnetizmanın temel bir kavramıdır[54].

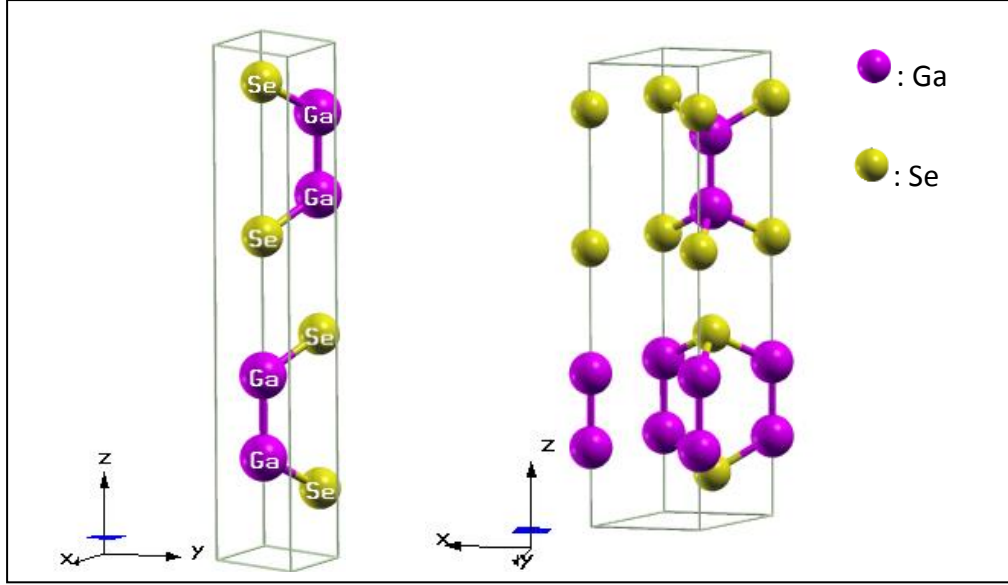
BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, ele alınan sistemlerin hesaplamaları Quantum Espresso paket programı kullanılarak yapılmıştır[55]. Başlangıçta, GaSe ve InSe yarıiletkenlerinin kristal özellikleri ve yakınsama çalışmaları verilmiştir. Daha sonra bu sistemlerin z yönünde InSe/GaSe bulk heteroyapısı oluşturulmuş ve bu heteroyapının örgü sabiti ve toplam enerjisi hesaplanmıştır. Son durumda ise heteroyapının ara yüzeyindeki potansiyeli hesaplanmıştır.

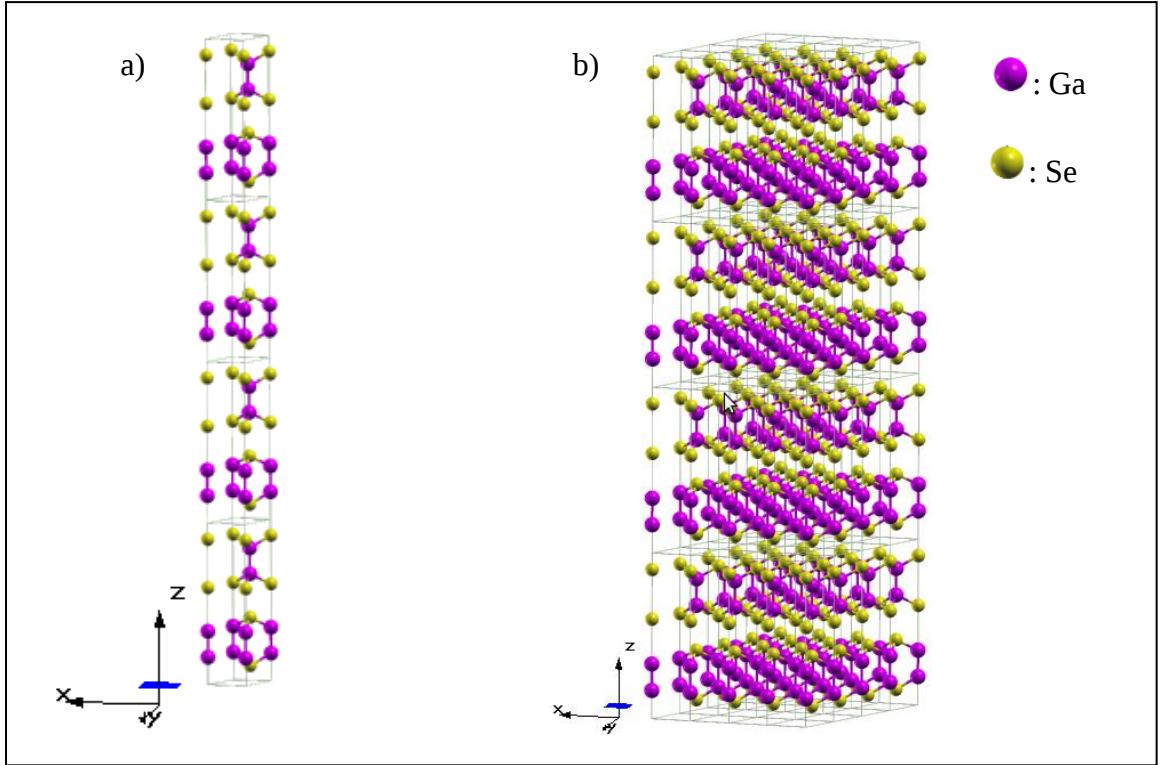
3.1 GaSe Kristal Yapısı

GaSe, III-A grubundaki Ga ve VI-A grubundaki Se atomlarından oluşur. III-VI grubundaki InSe ve GaS bileşikler gibi tabakalı yapıya sahiptir ve bir tabakası Se-Ga-Ga-Se dizilimindedir. Bu sistemin birim hücresi, 4 Ga ve 4 Se atomu olmak üzere 8 atoma sahiptir. Kimyasal bağlarında güçlü anizotropi vardır[56,57]. Bu gruptaki ikili tabakaların sıralanışı bakımından birbirinden farklı politipleri vardır. GaSe'nin tüm politipleri (β , γ , ε ve δ) geniş band aralıklı yarıiletkenlerdir. Bu tez çalışmasında β -GaSe politipi ile çalışılmıştır. β -GaSe yüksek simetriye sahiptir. Uzak grubu D_{6h}^4 olup, $a=3.730\text{\AA}=7.051$ a.u. ve $c=15.90\text{\AA}=30.06$ a.u. örgü parametrelerine sahip hekzagonal yapıdadır[11]. Ga ve Se atomlarından oluşan β -GaSe kristalinin birim hücre yapısı şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. β -GaSe birim hücre örgüsü

Atomların konumlarına göre yerleştirilmesi Octave kodu ile yapılmıştır. Birim hücre x, y ve z yönlerinde istenildiği şekilde periyodik olarak dizilirse o boyutlarda β -GaSe bulk yapısı elde edilebilir. Bunun örnekleri şekil 3.2’de verilmiştir.



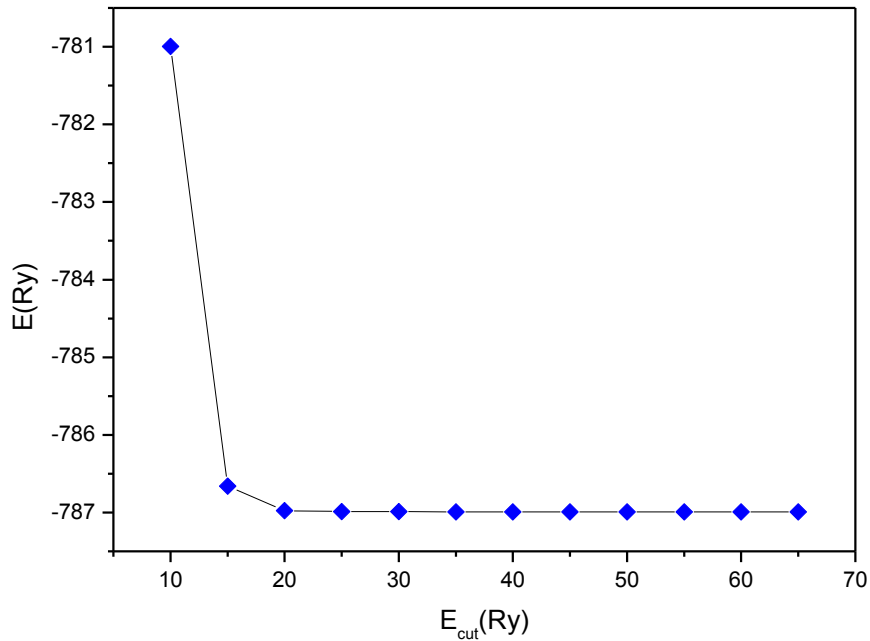
Şekil 3.2. β -GaSe bulk yapısı: a) (1x1x4) ebatlı b) (4x4x4) ebatlı

3.2 GaSe Yarıiletkeni için Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları

Hesaplamalarda öncelikle DFT'nin önemli parametreleri olan kinetik enerji kesme değeri(E_{cut}) ve k noktası(k_{point}) yakınsama hesapları yapılmıştır. Bu parametreler daha sonra ki hesaplamalar içinde önemlidir.

a) E_{cut} Yakınsaması

Burada farklı kesme enerji değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Sistemin toplam enerjisi belirli bir minimum değere yakınsandığında kesme enerjisini daha fazla arttırmaya gerek yoktur. Bu işleme kinetik enerji kesme değeri yakınsaması denir. Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi şekil 3.3'de gösterilmiştir.

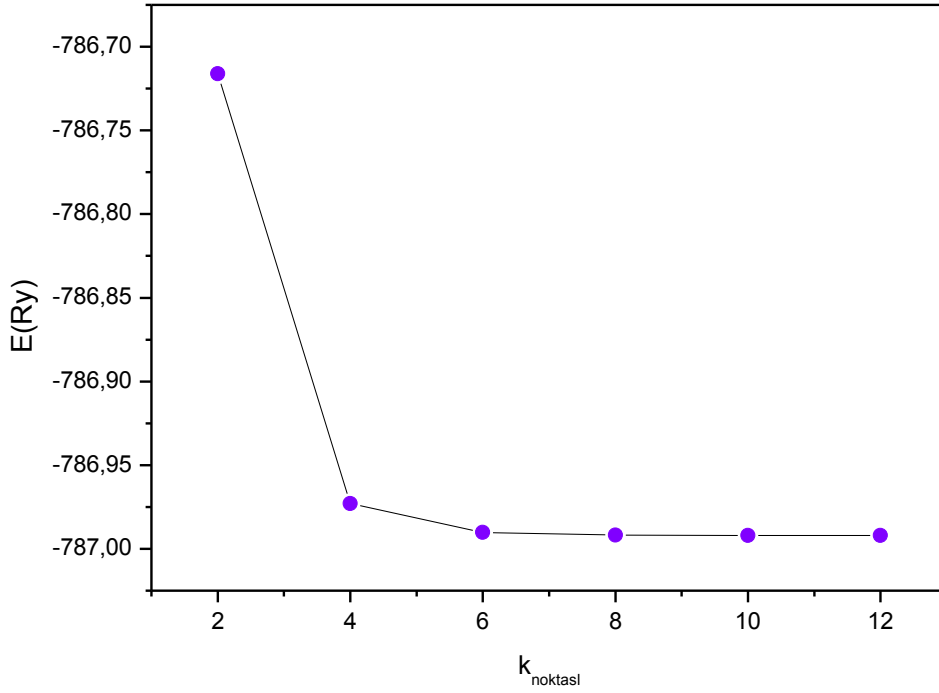


Şekil 3.3. β -GaSe bulk için toplam enerjinin E_{cut} 'a göre değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi E_{cut} değerinin 15 Ry'den sonraki değerlerinde toplam enerji değerleri iyi bir şekilde yakınsamaya başlamıştır. Bu değerler arasında uygun E_{cut} değeri 35Ry olarak seçilmiştir.

b) k_{point} Yakınsaması

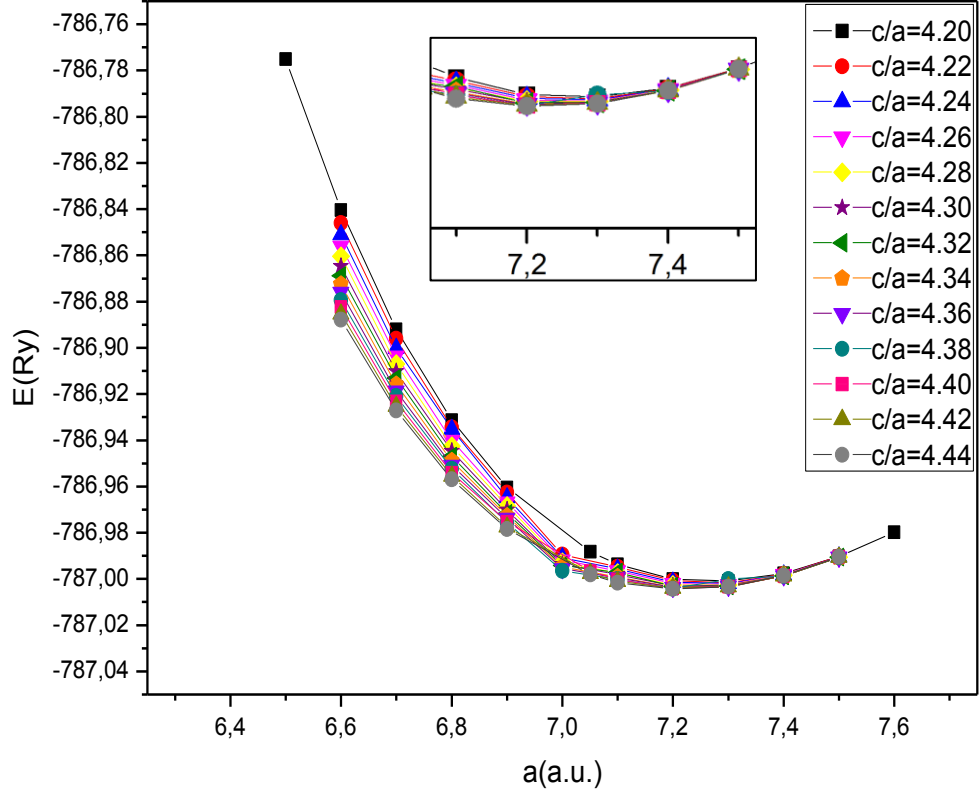
Burada farklı k nokta setleri için toplam enerjiler hesaplanarak şekil 3.4’de verilmiştir. Bu hesaplama da örgü sabiti $a=3.730\text{\AA} = 7.051$ a.u. ve $c=15.90\text{\AA} = 30.06$ a.u. bir önceki aşamada bulunan kesme enerjisi 35Ry kullanılmıştır.



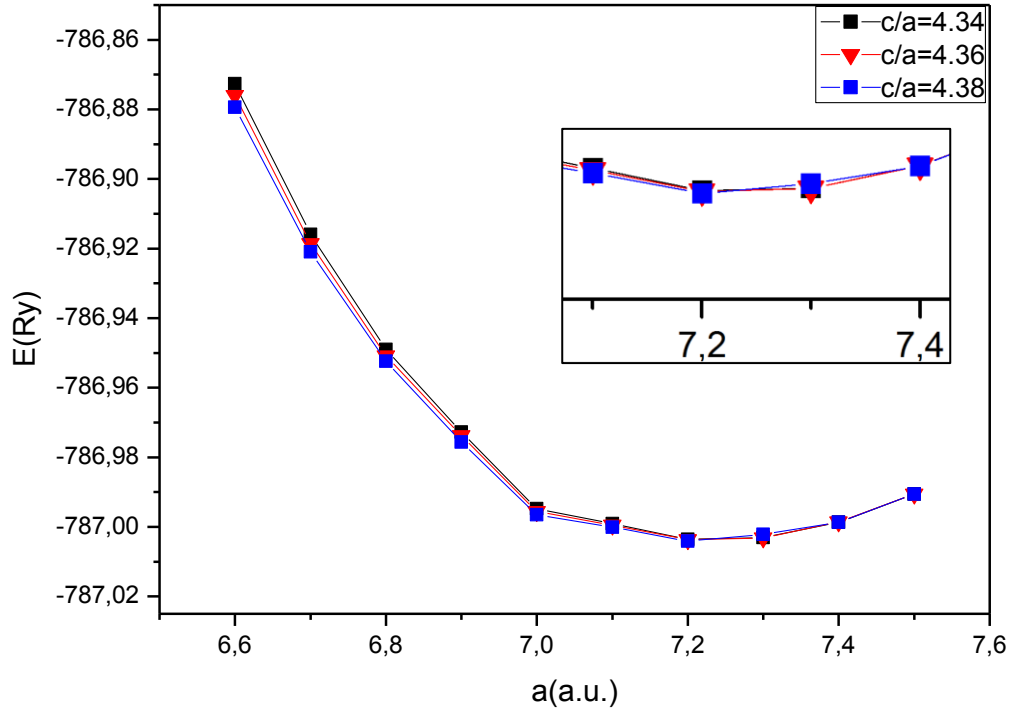
Şekil 3.4. β -GaSe bulk için toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

Şekil 3.4 incelendiğinde k noktasının 2’den sonraki değerlerinde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. 4 ve 4’den sonraki değerler içinde toplam enerji değerleri birbirine çok yakındır. Bu k nokta setleri arasından 6 ya da 8 değerlerinden birini almak uygun bir seçim olacaktır. Bu yakınsama çalışmalarından sonra k nokta seti ($8 \times 8 \times 8$) ve kesme enerjisi $E_{\text{cut}} = 35\text{Ry}$ alınarak toplam enerjinin örgü sabiti a ve c ’ye göre değişimi hesaplanmıştır.

Şekil 3.5’de β -GaSe bulk yapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi verilmiştir. Yakınsamanın daha iyi görülebilmesi için 7-7.6 değerleri arasında küçük bir grafik eklenmiştir. Buna rağmen karmaşıklığı gidermek için yakınsamaya yakın üç c/a değeri grafikleri Şekil 3.6.’da gösterilmiştir.

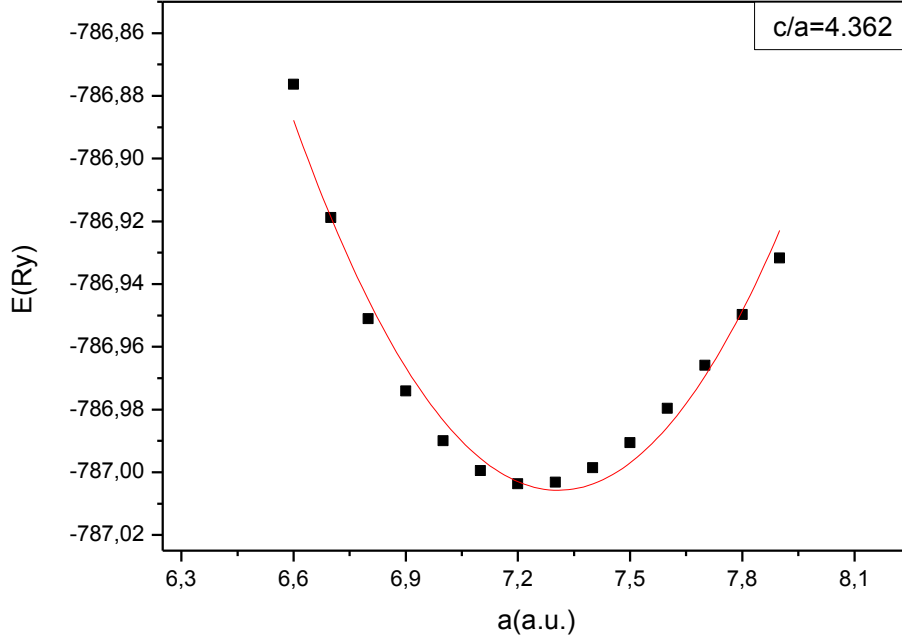


Şekil 3.5. β -GaSe bulk yapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi



Şekil 3.6. β -GaSe bulk yapısının üç tane c/a değeri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

Şekil 3.6 dikkatlice incelendiğinde c/a değeri 4.362 olarak bulunmuştur. Bu değer için sistemin toplam enerjisinin a örgü sabitine göre değişimi hesaplanmış ve Şekil 3.7’de verilmiştir.

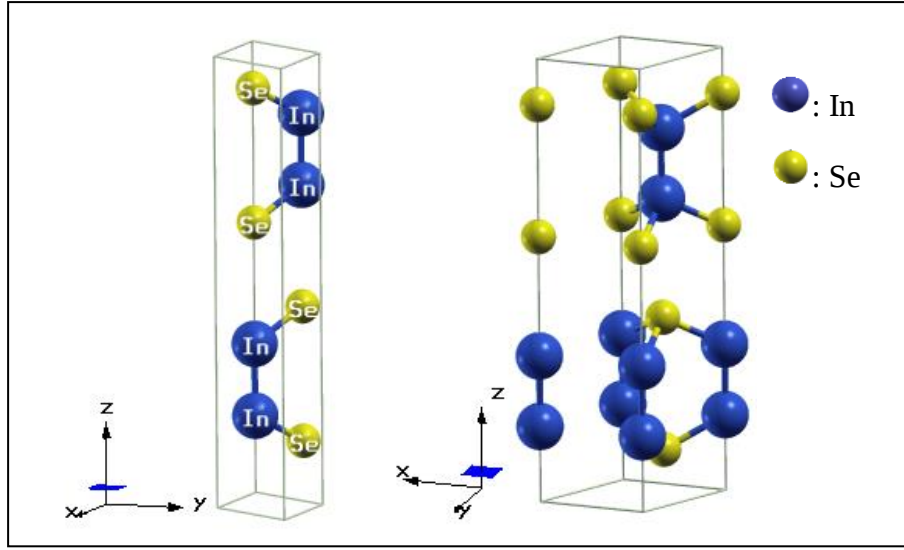


Şekil 3.7. β -GaSe bulk yapısının $c/a=4.362$ için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

Sonuç olarak $c/a=4.362$ değeri için minimum enerjiyi veren a örgü sabiti Şekil 3.7’de 7.309 a.u. olarak belirlenmiştir.

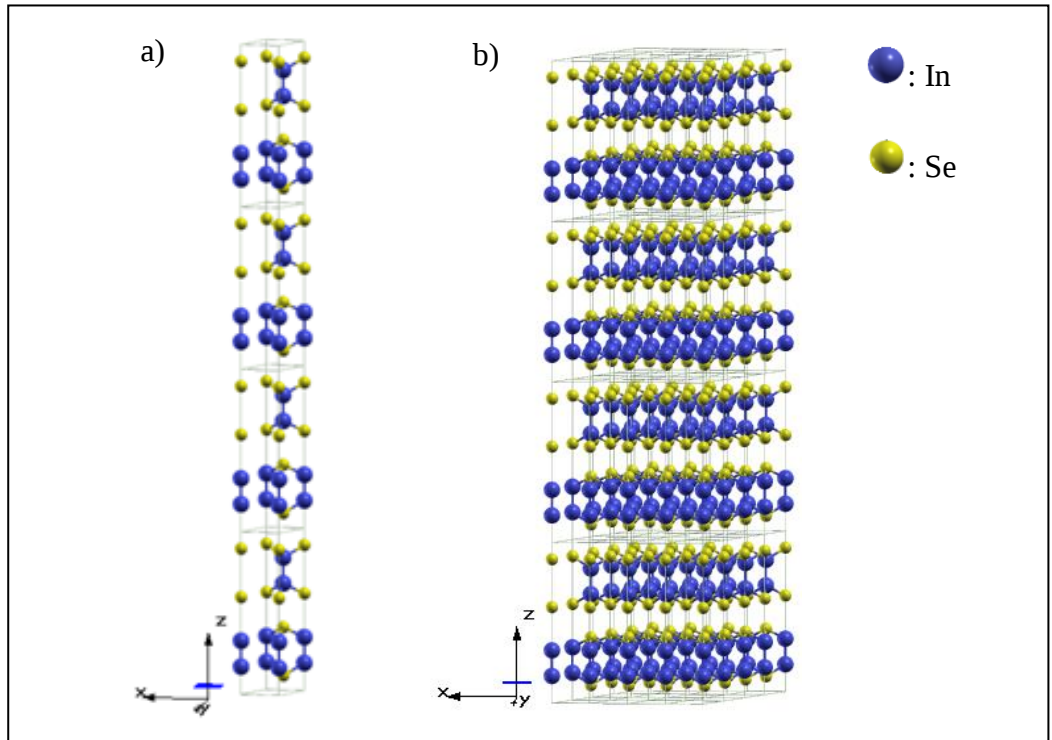
3.3 InSe Kristal Yapısı

InSe, III-A grubundaki In ve VI-A grubundaki Se atomlarından oluşur. III-VI grubundaki GaSe ve GaS bileşikler gibi tabakalı yapıya sahiptir. Bir tabaka Se-In-In-Se dizilimindedir[58]. Kimyasal bağlarında güçlü anizotropi vardır[20,21]. Birim hücresinde 4 adet In atomu, 4 adet Se atomu olmak üzere toplam 8 atom vardır. Bu gruptaki ikili tabakaların sıralanışı bakımından birbirinden farklı politipleri vardır. InSe’nin politipleri β , γ , ε ve δ oluşur. Bu tez çalışmasında β -InSe politipi ile çalışılmıştır. β -InSe yüksek simetriye sahiptir. InSe kristali rombohedral ya da hekzagonal yapıda olabilir. Bu çalışmada uzay grubu D_{6h}^4 olup, $a=4.050\text{\AA}=7.655$ a.u. ve $c=16.929\text{\AA}=32.003$ a.u. örgü parametrelerine sahip hekzagonal yapıdadır[59,60]. In ve Se atomlarından oluşan β -InSe kristalinin birim hücre yapısı Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. β -InSe birim hücre örgüsü

Atomların konumlarına göre yerleştirilmesi Octave kodu ile yapılmıştır. Birim hücre x, y ve z yönlerinde istenildiği şekilde periyodik olarak dizilirse o boyutlarda InSe bulk yapısı elde edilebilir. Bunun örnekleri şekil 3.9’da verilmiştir.



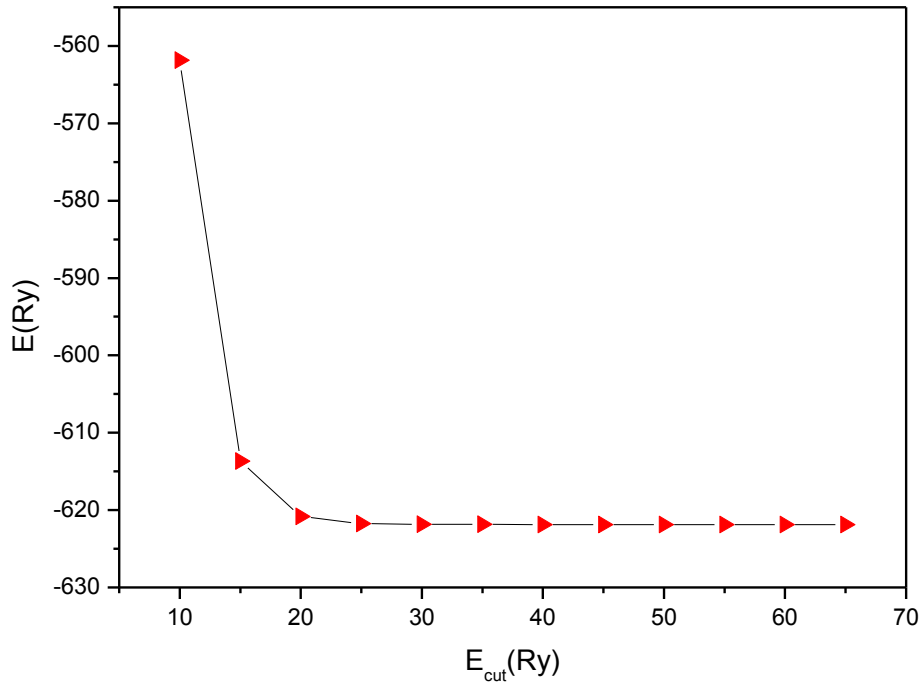
Şekil 3.9. β -InSe bulk yapısı: a) (1x1x4) ebatlı b) (4x4x4) ebatlı

3.4 InSe Yarıiletkeni için Örgü Sabiti ve Yakınsama Hesaplamaları

Hesaplamalarda öncelikle DFT'nin önemli parametreleri olan E_{cut} ve k noktası yakınsama hesapları yapılmıştır. Bu parametreler daha sonra ki hesaplamalar içinde önemlidir.

a) E_{cut} Yakınsaması

Burada farklı kesme enerji değerlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanmıştır. Sistemin toplam enerjisi belirli bir minimum değere yakınsandığında kesme enerjisini daha fazla arttırmaya gerek yoktur. Bu işleme kinetik enerji kesme değeri yakınsaması denir. Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi şekil 3.10'da gösterilmiştir.

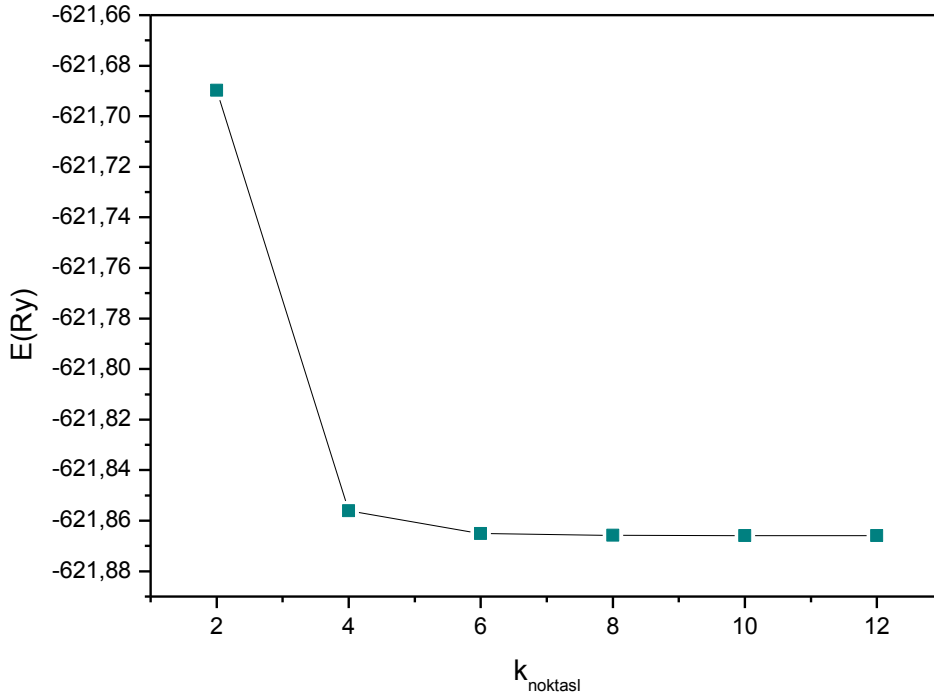


Şekil 3.10. β -InSe bulk yapısı için toplam enerjinin E_{cut} 'a göre değişimi.

Şekil 3.10'da görüldüğü gibi E_{cut} değerinin 15 Ry'den sonraki değerlerinde toplam enerji değerleri iyi bir şekilde yakınsamaya başlamıştır. Bu değerler arasında uygun E_{cut} değeri 40 Ry olarak seçilmiştir.

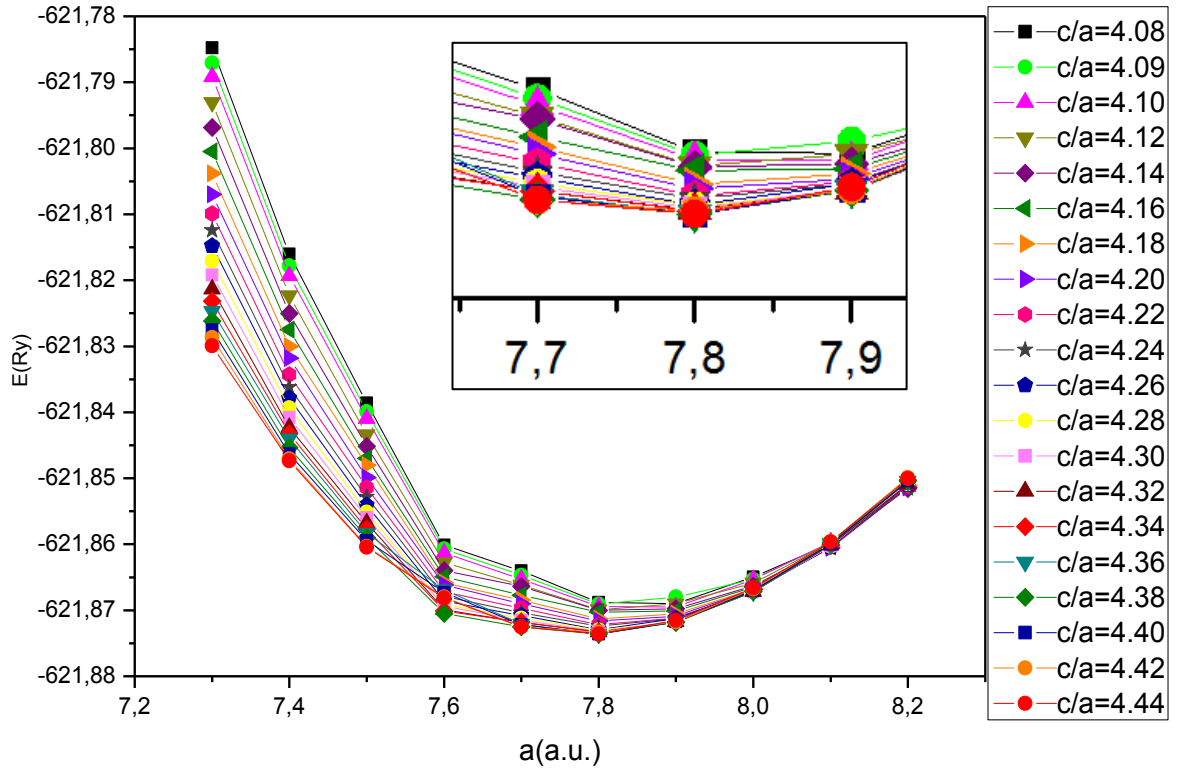
b) k_{point} Yakınsaması

Burada farklı k nokta setleri için toplam enerjiler hesaplanarak şekil 3.10'da verilmiştir. Bu hesaplama da örgü sabiti $a=4.050\text{\AA} = 7.655$ a.u. ve $c=16.929\text{\AA} = 32.003$ a.u. bir önceki aşamada bulunan kesme enerjisi $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ kullanılmıştır.



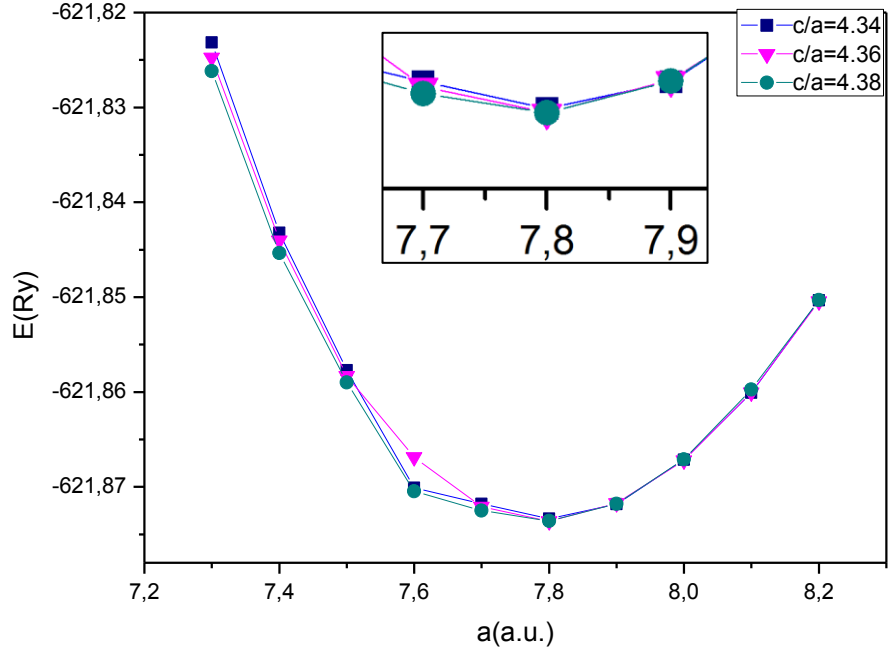
Şekil 3.11. β -InSe bulk yapısı için toplam enerjinin farklı k noktalarına göre değişimi.

Şekil 3.11 incelendiğinde k noktasının 2'den sonraki değerlerinde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. 4 ve 4'den sonraki değerler içinde toplam enerji değerleri birbirine çok yakındır. Bu k nokta setleri arasından 6 ya da 8 değerlerinden birini almak uygun bir seçim olacaktır. Bu yakınsama çalışmalarından sonra k nokta seti $(8 \times 8 \times 8)$ ve kesme enerjisi $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ alınarak farklı c/a değerleri için toplam enerjinin örgü sabiti a' ya göre değişimi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen değerler şekil 3.12'de verilmiştir. GaSe sisteminde yapılan yakınsama hesapları bu sistem içinde tekrarlanmıştır.

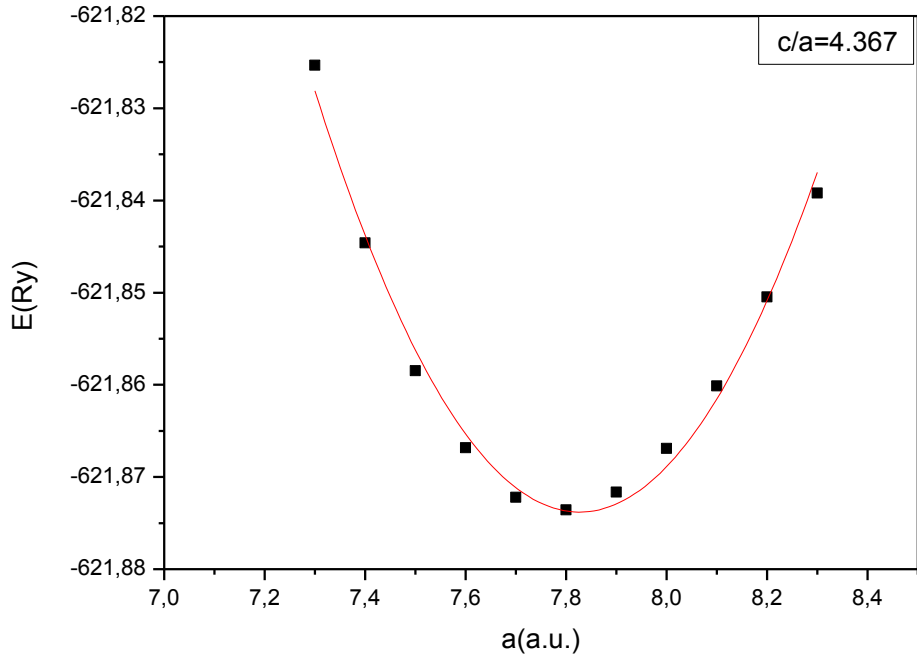


Şekil 3.12. β -InSe bulk yapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

Benzer şekilde farklı üç c/a değeri için yapılan hesaplamalar şekil 3.13’de verilmiştir. Bu şekilden minimum enerjiyi veren c/a değeri 4.367 olarak belirlenmiştir. Bu değer kullanılarak sistemin toplam enerjisinin örgü sabiti a ’ya göre değişim hesaplanmış ve şekil 3.14’de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde bu değeri karşılık gelen minimum enerjiyi veren a örgü sabiti değeri 7.825 a.u. olarak belirlenmiştir.



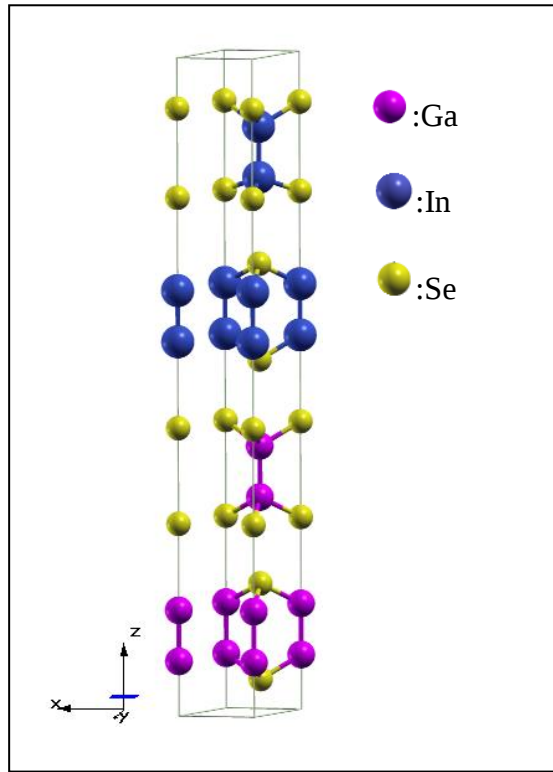
Şekil 3.13. β -InSe bulk yapısının üç tane c/a değeri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi



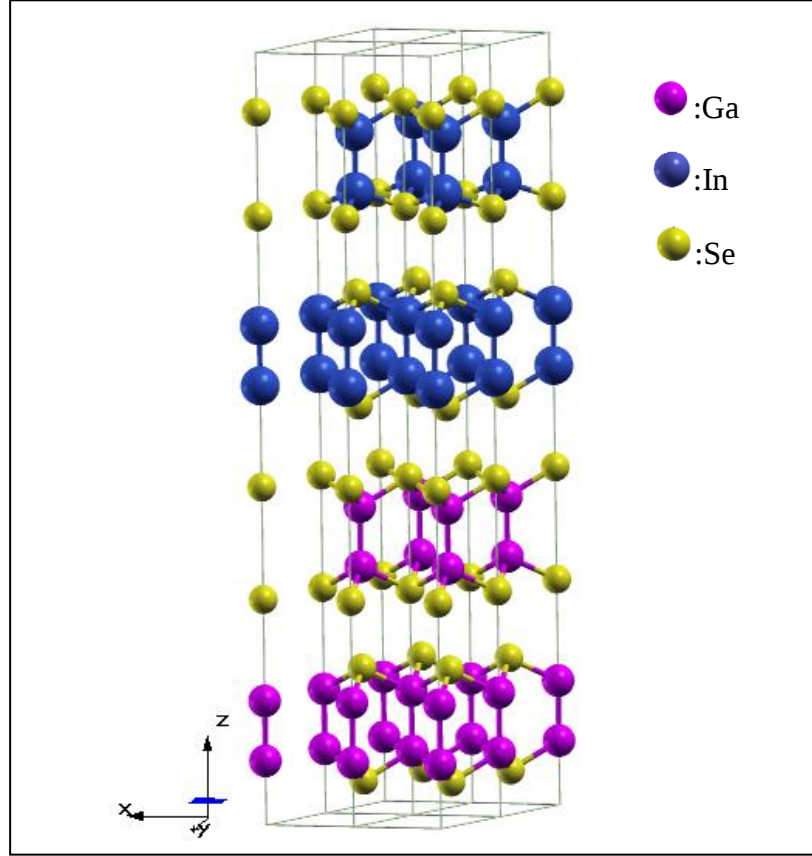
Şekil 3.14. β -InSe bulk yapısının $c/a=4.367$ için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

3.5 InSe/GaSe Heteroyapısı

z yönünde genişletilmiş InSe/GaSe bulk heteroyapısı ele alınmıştır. Bu sistemin örgü sabiti olarak InSe ve GaSe'nin hesaplanarak bulunan örgü sabitlerinin ortalaması alınmıştır. Bu örgü sabiti heteroyapının ilk örgü sabiti olarak alınmıştır. Bu heteroyapının birim hücre örgüsü ve (2x2x1) ebatlı örgü yapısı sırası ile Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilmişlerdir.



3.15. InSe/GaSe birim hücre örgüsü



3.16. InSe/GaSe sisteminin (2x2x1) ebatlı heteroyapısı

3.5.1 InSe/GaSe Örgü Sabiti Hesabı

InSe ve GaSe sistemleri için belirlenen örgü sabiti değerleri $a_{\text{InSe}}=7.825$ a.u. ve $a_{\text{GaSe}}=7.309$ a.u. hesaplanmıştı. Bu iki sistem arasındaki örgü sabiti uyumsuzluğu,

$$\left| \frac{a_{\text{InSe}} - a_{\text{GaSe}}}{a_{\text{GaSe}}} \right| = \left| \frac{7.825 - 7.309}{7.309} \right| = 0.07 = \%7 \quad (3.1)$$

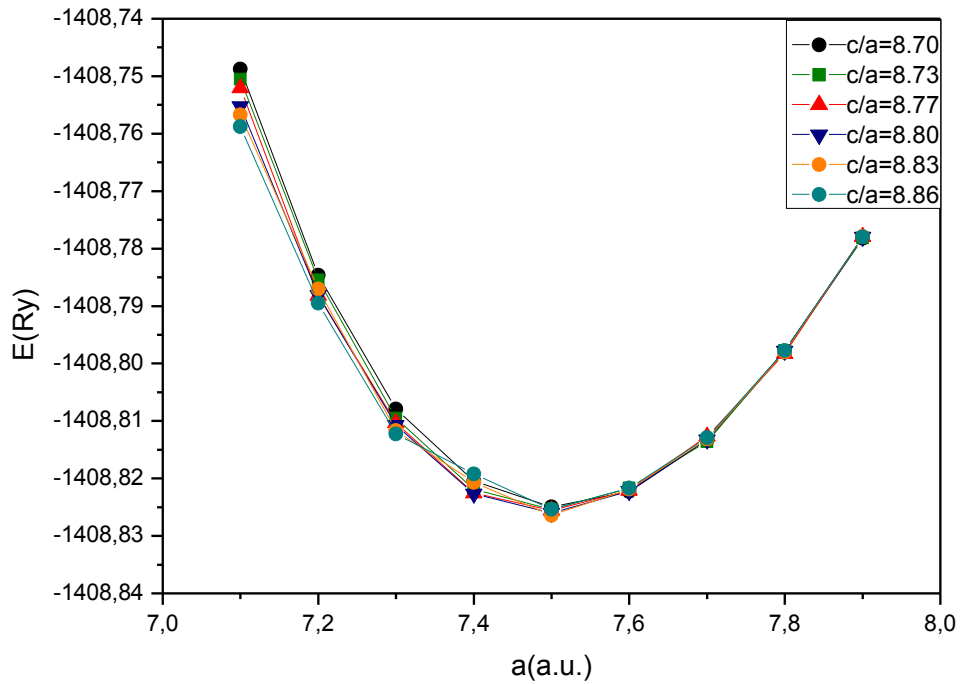
olarak bulunur. İki yapının arasındaki örgü sabiti uyumsuzluğu %1'den büyük olduğu durumlarda InSe ve GaSe örgü sabiti uyuşmayan yapılar olarak adlandırılır. Bu yapıların arka arkaya büyütülmesiyle heteroyapı oluşturulabilir.

Bu tez çalışmasında InSe ve GaSe yapılarının örgü sabitleri ele alınarak modellenen heteroyapı için alınan ilk a örgü sabiti değeri,

$$\frac{a_{\text{InSe}} + a_{\text{GaSe}}}{2} = \frac{7.825 + 7.309}{2} = 7.567 \text{ a. u.} = 4.003 \text{ Å} \quad (3.2)$$

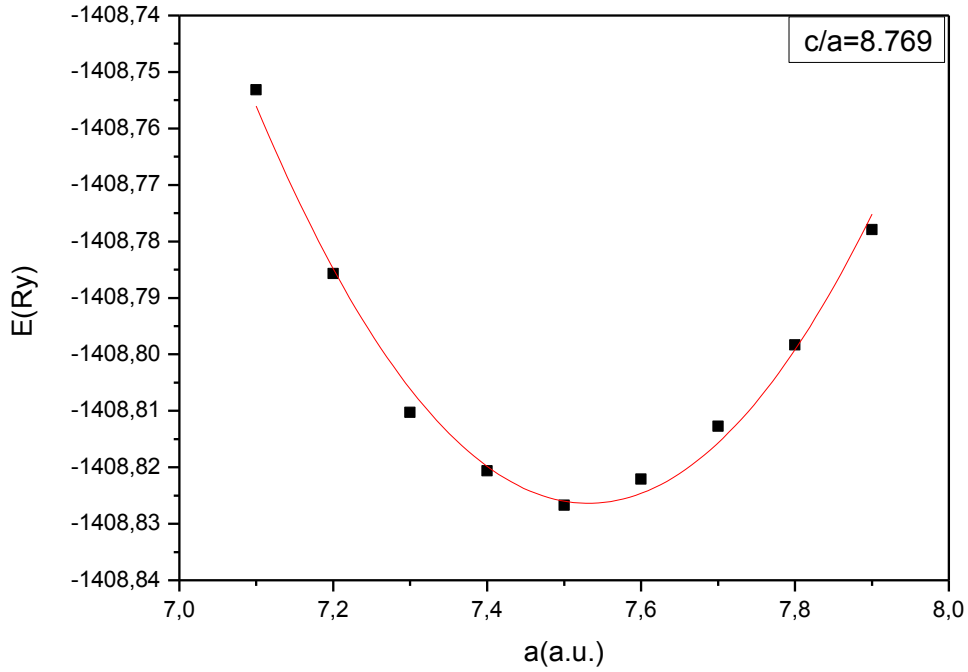
bulunur. Ayrıca bu sistemlerin ortalama c değeri 33.026 a.u. hesaplandı ve heteroyapının c/a değeri ise 8.729 olarak hesaplandı.

Yukarıda hesaplanan a ve c örgü sabiti değerlerinin yakınlarında değerler alınarak yapılan optimizasyonda, farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanarak InSe/GaSe heteroyapısı için minimum enerjiyi veren a örgü sabiti ve c değerleri bulunmuştur. Bulunan a ve c değerleri minimum enerjiyi veren değerler olduğu için sistemin denge durumundaki değerleri olarak kabul edilir. Heteroyapı için yapılan hesaplamalarda kinetik enerji kesme değeri $E_{\text{cut}}=30$ Ry, k nokta seti $k_{\text{point}}=(6 \times 6 \times 3)$ olarak alınmıştır.



Şekil 3.17. InSe/GaSe heteroyapısının farklı c/a değerleri için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

Şekil 3.17'den minimum enerjiyi veren c/a değeri 8.769 olarak bulunmuştur. Bu c/a değeri kullanılarak sistemin toplam enerjisinin örgü sabiti a ya göre değişimi hesaplanmış ve elde edilen veriler şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.18. InSe/GaSe heteroyapısının $c/a=8.769$ için toplam enerjinin a örgü sabitine göre değişimi

Buradan $c/a=8.769$ değeri kullanılarak minimum enerji değeri $E_{\min}=-1408,826$ Ry ve bu değere karşılık gelen örgü sabiti değeri $a=7.528$ a.u. olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.1. Bulk yapılar için hesaplanan parametreler

Bulk Yapı	Örgü Sabiti (a.u.)	c (a.u.)	c/a
InSe	7.825	34.172	4.367
GaSe	7.309	31.882	4.362
InSe/GaSe	7.528	33.026	8.769

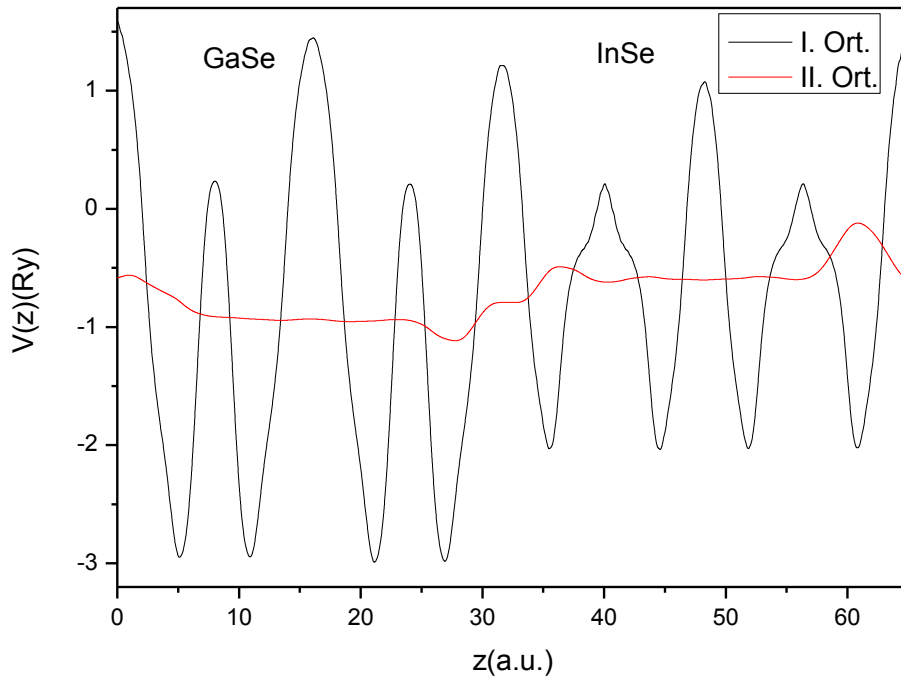
Tablodaki verilere bakıldığında InSe/GaSe bulk heteroyapısında InSe örgü sabiti 7.825 a.u. değerinden 7.528 a.u. değerine sıkışmaya zorlanmaktadır. GaSe örgü sabitinin 7.309 a.u. değerinden 7.528 a.u. değerine genişlemeye zorlanmakta olduğu

görülmektedir. InSe ve GaSe'un oluşturduğu InSe/GaSe bulk heteroyapısında InSe'nin sıkışma etkisi, GaSe'nin ise genişleme etkisi altında olduğu söylenebilir.

3.5.2 Elektrostatik Potansiyel Kayması (Offset)

Bir heteroyapı, farklı iki yarıiletken maddenin kendi elektriksel ve elektro-optiksel karakteristikleri olan heterojonksiyon bölgesinde birbirlerine temas etmesiyle oluşur. Makroskobik averaj tekniği ile iki yapının ara yüzeyindeki elektrostatik potansiyel kaymaları gözlemlenebilir.

Sistemin elektrostatik potansiyellerini ve elektronik yük yoğunluğunu hesaplamak için öncelikle optimize edilmiş sistemler için relax(gevşeme) hesabı yapılır. Bu Kohn-Sham denklemlerinin çözümüne dayanmaktadır. Gevşeme haline dikkat edilerek, sistemdeki her bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olana kadar, atomların konumları değiştirilir ve Kohn-Sham denklemleriyle öz uyumlu olarak çözülür. Daha sonra makroskobik averaj tekniği uygulanır. InSe/GaSe heteroyapısının elektrostatik potansiyellerinin ortalama değerleri hesaplanarak şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.19. InSe/GaSe heteroyapısının elektrostatik potansiyelinin I. ve II. ortalamaları

Şekilde z yönünde modellenmiş InSe/GaSe yarıiletken heteroyapısının II. potansiyel eğrisinde ara yüzeydeki fark $\Delta V=0.365$ Ry bulunmuştur. Ara yüzeydeki potansiyel farktan dolayı bu heteroyapılar düşük boyutta kuantum kuyuları oluşturmaktadır. Yarıiletken heteroyapının I. ortalaması ara yüzeye ilgili bilgi vermektedir. II. ortalama ise birinci ortalamanın ortalaması olduğundan ara yüzeyde oluşan potansiyel farkı göstermekte ve ara yüzey bilgisinin detayını vermektedir.

3.6 Sonuçlar

Öz uyum alan programı kullanılarak yapılan hesaplamalarda hekzagonal yapıdaki β -GaSe ve β -InSe sistemleri incelendi. Bu yapılar için a örgü sabitleri sıra ile 7.309 a.u. ve 7.825 a.u. bulundu. Ayrıca hekzagonal yapıyı oluşturan c/a değerleri sırasıyla 4.362 ve 4.367 olarak hesaplandı. Bunların hesaplanması yoğun bilgisayar kullanımı ve simülasyon hesaplamalarına dayanmaktadır.

Bu hesaplamalardan elde edilen bilgiler kullanılarak, z yönündeki InSe/GaSe bulk heteroyapısı oluşturuldu. Ayrıca tezin özgün değeri olan bu sistemde yapılan optimizasyon hesaplamalar sonucunda a örgü sabiti 7.528 a.u. ve c/a değeri 8.769 bulundu. Bu yapının elektrostatik potansiyel eğrilerinin I. ve II. ortalamaları hesaplanmıştır. II. potansiyel eğrileri arasındaki fark $\Delta V=0.365$ Ry bulunmuştur. Bu potansiyel farktan dolayı bu heteroyapılar, düşük boyutta kuantum kuyuların oluşturmaya elverişlidir. Böylece bu sistemler opto-elektronik ve nano-elektronik aletlerin yapımında kullanılacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Laird B. B., Ross R. B. and Ziegler T. (Eds.), ***Chemical Applications of Density Functional Theory***, (American Chem. Soc., Washington D.C., 1996).
- [2] Joulbert D. (Ed.), ***Density Functionals: Theory and Applications***, Springer Lecture Notes in Phys. 500, 196, (1998).
- [3] March N. H., ***Electron Density Theory of Atoms and Molecules***, (Academic Press, London, 1992).
- [4] Capelle K., ***A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory***, Brazilian J. of Phys., 36, 4A, (2006).
- [5] Hohenberg P. and Kohn W., ***Inhomogeneous Electron Gas***, Phys. Rev., 136 B, 864, (1964).
- [6] Kohn W. and Sham L.J., ***Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects***, Phys. Rev., 140 A, 1133, (1965).
- [7] Parr R. G. and Yang W., ***Density Functional Theory of Atoms and Molecules***, (Oxford Uni. Press, Newyork, 1989).
- [8] Katsnelson M. I. and Edwards D.M., ***Correlation Effects At The Surface of An Itinerant Electron Ferromagnet***, J. Phys.: Condens. Matter, 4, 3289, (1992).
- [9] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J. and Fiolhais C., ***Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation***, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [10] Hulliger F., ***Structural Chemistry of Layer-Type Phases ed Levy F.***, (Dordrecht: Reidel Publishing Company) Ch IV 5b, (1976).
- [11] Nagel S., Baldereschi A. and Maschke K., ***Tight-Binding Study of The Electronic States in GaSe polytypes***, J. Phys. C: Solid St. Phys., 12, (1979).
- [12] Bassani F., Pastori Parravicini G., ***Band Structure and Optical Properties of Graphite and of The Layer Compounds GaS and GaSe***, Nuovo Cim., 50B, 95, (1967).
- [13] McCanny J. V. and Murray R. B., ***The Band Structures of Gallium and Indium Selenide***, J. Phys. C: Solid St. Phys. 10, 1211, (1977).
- [14] Balzarotti A., Piacentrini M., Burattirii E. and Piacentini P., ***Electroreflectance and Band Structure of Gallium Selenide***, J. Phys. C: Solid St. Phys. 4 L273, (1971).

- [15] Doni E., Girlanda R., Grasso V., Balzarotti A. and Piacentini M., ***Electronic Properties of The III-VI Layer Compounds GaS, GaSe and InSe. I: Band Structure***, II Nuovo Cim., 51B, 154, (1979).
- [16] Schlüter M., ***The electronic structure of GaSe***, Nuovo Cim., B 13, 313, (1973).
- [17] Liang W. Y., ***Optical Anisotropy in GaSe***, J. Phys. C: Solid St. Phys., 8, 1763, (1975).
- [18] Williams R. H., McCanny J. V., Murray R. B., Ley L. and Kemeny P. C., ***The Electronic Band Structure of Indium Selenide: Photoemission and Theory***, J. Phys. C: Solid State Phys., 10, 1223, (1977).
- [19] Olguin D., Cantarero A., Ulrch C. and Syassen K., ***Effect of Pressure on Structural Properties and Energy Band Gaps of γ -InSe***, Phys. Stat. Sol. (b) 235, 2, 456, (2003).
- [20] Gatulle M., Fischer M. and Chevy A., ***Elastic constants of the layered compounds GaS, GaSe, InSe and their pressure dependence I. Experimental part***, Phys. Stat. Sol. B 119, 327, (1983).
- [21] Schwarz U., Goni A. R., Syassen K., Cantarero A., and Chevy A., ***Structural and Optical Properties of InSe Under Pressure***, High Press. Res., 8, 396, (1992).
- [22] Robertson J., ***Electronic Structure of GaSe, GaS, InSe and GaTe***, J. Phys. C, Solid State Phys. 12, 4777, (1979).
- [23] Comes da Costa P., Dandrea R. G., Wallis R. F. and Balkanski M., ***First-principles study of the electronic structure of gamma -InSe and beta -InSe***, Phys. Rev. B 48, 14135, (1993).
- [24] Lang O., Klein A., Pettenkofer C. and Jaegermann, ***Band lineup of lattice mismatched InSe/GaSe quantum well structures prepared by van der Waals epitaxy: Absence of interfacial dipoles***, J. Appl. Phys. 80 (7), 3817, (1996).
- [25] Chen Xiang-Bai and Kelley D. F., ***Photophysics of GaSe/InSe Nanoparticle Heterojunctions***, J. Phys. Chem., B 110, 25259, (2006).
- [26] Erkoç Ş. and Katircioğlu Ş., ***Dependence of energy levels and optical transitions on layer thicknesses in InSe/GaSe superlattices***, J. Crystal Growth, 194, 331, (1998).
- [27] Katircioğlu Ş., Erkoç Ş. and Allahverdi K., ***Optical transitions in InSe/GaSe superlattices***, Thin Solid Films, 323, 194, (1998).
- [28] Thomas L.H., Proc. Cambridge Phil. Soc., 23, 542, (1926).
- [29] Fermi E., Z. Phys., 48, 73, (1928).

- [30] Özkapı B., **Örgü Sabitleri Uyuşmayan III-V Yarıiletken Nanotellerinin Elektronik ve Geometrik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi**, (Trakya Üni. Fen Bilimleri Enst., Edirne, 2012).
- [31] Born M. And Oppenheimer R., **Zur Quantentheorie der Molekeln**, Ann. Phys. Fr., 84, 457, (1927).
- [32] Hartree D.R., **The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central**, Proc. Cam.Phil. Soc., 24, 89, (1928).
- [33] Martin R.M., **Electronic Structure: Basic Theory and Pratical Methods**, (Cambridge Uni. Press, New York, 2004).
- [34] Slater J.C., **A Simplification of The Hartree-Fock Method**, Phys. Rev., 81, 381, (1951).
- [35] Dirac P.A.M., **Note on Exchange Phenomena in The Thomas-Fermi Atom**, Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 376, (1930).
- [36] Ceperley D.M. and Alder B.J., **Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method**, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [37] Perdew, J.P., **Density-functional approximation for the correction energy of the inhomogeneous electron gas**. Phys. Rev. B, 33, 8822, (1986)
- [38] Perdew, J. P. and Yue W., **Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradientapproximation**. Phys. Rev. B, 33, 8800, (1986).
- [39] 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).
- [40] Becke A. D., **Density-Functional Thermochemistry IV: A New Dynamical Correlation Functional and Implications for Exact-Exchange Mixing**, J. Chem. Phys. 104, 1040, (1996).
- [41] Becke A. D., **Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behaviour**, Phys. Rev. A38, 3098, (1988).
- [42] 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).
- [43] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M., **Generalized Gradient Approximation Made Simple**, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996).

- [44] Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M., ***Generalized Gradient Approximation Made Simple***, Phys. Rev. Lett. 78, 1396, (1997).
- [45] Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Arias T. A. and Joannopoulos, ***Iterative Minimization Techniques For Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients***, Reviews of Modern Physics, 64 (4), 1052, (1992).
- [46] Hellmann H., ***Einführung in die Quantenchemie***, (Franz Deuticke, Leipzig, 1937).
- [47] Feynman R. P., ***Forces in molecules***, Phys. Rev. 56, 340, (1939).
- [48] Ihm J., Zunger A. and Cohen M. L., ***Momentum-Space Formalism for the Total Energy Solids***, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 4409, (1979); (E) *ibid.*, 13, 3095, (1980).
- [49] Ihm J., ***Total Energy Calculations in Solid State Physics***, Rep. Prog. Phys. 51, 105, (1988).
- [50] Pickett W. E., ***Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications***, Comp. Phys. Rep. 9, 115, (1989).
- [51] Paolo Giannozzi, ***Density Functional Theory For Electronic Structure Calculations***, (Universita di Pisa, Italy, 2005).
- [52] Baroni S., Resta R., Baldereschi A. and Peressi M., ***Proc. NATO Advanced Research Workshop on Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*** ed G Fasol et al (New York: Plenum) 251, (1989).
- [53] Baldereschi A., Baroni S. and Resta R., ***“Band offset in lattice-matched heterojunctions: A model and first-principles calculations for GaAs/AlAs”***, Phys. Rev. Lett. 61, (1988).
- [54] Jackson J. D., ***Classical Electrodynamics***, (Wiley, New York, 1975).
- [55] Baroni S., Dal Corso A., Gironcoli S. and Giannozzi P. : <http://www.pwscf.org>
- [56] Emery J. Y., Brahim-Ostmane L., Hirlimann C. and Chevy A., ***Reflection high-energy electron diffraction studies of InSe and GaSe layered compounds grown by molecular beam epitaxy***, J. Appl. Phys. 71, 3256, (1992).
- [57] Ottaviani G., Canali C. and Nava F., ***GaSe: A layer compound with anomalous valence band anisotropy***, Solid State Commun., 14, 933, (1974).
- [58] Blasi C. De., Micocci G., Mongelli S. and Tepore A., ***Large InSe Single Crystals Grown from Stoichiometric and Non-stoichiometric Melts***, J. of Cryst. Growth, 57, 482, (1982).

- [59] Glukhov K. E. and Tovstyuk N. K., ***Elementary Energy Bands Concept, Band Structure, and Peculiarities of Bonding in β -InSe Crystal***, Phys. Status Sol. B 247, 318, (2010).
- [60] Rigoult J., Rimsky A. and Kuhn A., ***Refinement of the 3R γ -Indium Monoselenide Structure Type***, Acta Crystallogr. B 36, 916, (1980).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayça KIRAĞASI

Doğum Yeri : EDİRNE

Doğum Tarihi : 18.09.1985

Eğitim Durumu

Lise : Edirne Anadolu Öğretmen Lisesi (1999-2003)

Lisans : Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fak. Fizik Eğitimi (2004-2009)