

**III-V YARIİLETKEN YÜZEYLERİNE ATOM TUTUNMASININ YAPISAL
VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ**

Demet USANMAZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2009
ANKARA**

Demet USANMAZ tarafından hazırlanan “III-V YARIİLETKEN YÜZEYLERİNE ATOM TUTUNMASININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu
Fizik, ODTÜ

Üye : Prof. Dr. Mehmet Çakmak
Fizik Anabilim dalı, Gazi Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Bora Alkan
Fizik Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Süleyman Özçelik
Fizik Anabilim dalı, Gazi Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Mehmet Kasap
Fizik Anabilim dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih : 25/07/2009

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

Prof. Dr. Nail Ünsal
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Demet USANMAZ

**III-V YARIİLETKEN YÜZEYLERİNE ATOM TUTUNMASININ
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ**

(Doktora Tezi)

Demet USANMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2009

ÖZET

Bu çalışmada, bazı III-V(001) yüzeylerinin atomik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ab initio methodla hesaplandı. İlgili yüzeylerin kararlı bulunan yapıları için ayrıntılı olarak bant yapıları, kimyasal bağ yapıları ve bazı önemli parametreleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslandı.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, III-V bileşik yarıiletkenler, LDA, DFT, kopuk bağ, potansiyelimsi
Sayfa Adedi : 135
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

**STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ADSORBATE
ON III-V SEMICONDUCTORS**

(Ph. D. Thesis)

Demet USANMAZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2009

ABSTRACT

In this work, atomic and electronic structure of some III-V(001) compound semiconductores are calculated by using ab initio calculations and density functional theory. The relaxed geometries are obtained and the key structural parameters are listed. We have also calculated the band structures and chemical bonds for stable structures. The results are compared to other experimental and theoretical results.

Science Code : 202.1.147
Key Words : Ab initio method, III-V compound semiconductors, LDA, DFT, dangling bond, pseudopotential
Page Number : 135
Adviser : Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK' a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen ve çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan Prof. Dr. Şinasi Ellialtıoğlu' na teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını benden esirgemeyen sevgili aileme ve nişanlım Hamit Doğaç' a sonsuz teşekkürü borç bilirim. Bu süreçte her zaman yanımda olan sevgili dostlarıma teşekkür ederim.

Bu tez, Prof. Dr. Süleyman Özçelik'in yürütücülüğünü yaptığı DPT-2001K120590 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Balk Yarıiletkenler.....	4
1.1.1. Elmas/Çinko-sülfür Kristal Yapıları.....	4
1.1.2. Balk Elektronik Seviyeleri.....	6
1.2. Yarıiletken Yüzeyleri.....	7
1.2.1. Tekrar Eden Katmanlarla Yüzey Modelleme.....	11
1.2.2. Yüzey Durumları.....	13
1.2.3. Enerji Bandı.....	13
1.3. Yüzey Durumlarının Passivasyonu.....	14
1.4. III-V Grubu Bileşik Yarıiletkenleri.....	18
1.5. Sonuçların Hassaslığı.....	18
1.6. Tez Yapısının Özet Sunumu.....	20
2. METOD.....	21
2.1. Giriş.....	21
2.2. Çok Cisim Problemi.....	21

Sayfa

2.3. Elektron-Elektron Etkileşmesi.....	24
2.3.1. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımı.....	24
2.3.2 .Yoğunluk Fonksiyonu Yaklaşımı.....	28
2.4. Elektron İyon Etkileşmesi.....	40
2.4.1. Tüm elektron (all-electron) metodları.....	41
2.4.2. Potansiyelimsi (Pseudopotansiyel) Metod.....	42
2.5. Elektronik Khon-Sham Eşitliğinin Momentum Uzayına Çevirisi.....	44
2.6. İyonik Pozisyona Göre Enerjinin Türevi.....	47
2.7. Brillouin Bölgesi.....	48
2.7.1. Yüzey Brillouin Bölgesi.....	50
2.7.2. (001), (110) ve (111) Yüzeyleri İçin Yüzey Brillouin Bölgesi.....	53
2.8. Özet.....	56
3. YÜZEY ANALİZİNDE KULLANILAN DENEYSEL METOTLAR.....	57
3.1. Giriş.....	57
3.2. Kırınım Metotları.....	57
3.2.1. Düşük-Enerjili Elektron Kırınımı (Low Energy Electron Diffraction: LEED).....	58
3.2.2. Yansıma yüksek-enerjili elektron kırınımı (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED).....	59
3.2.3. Sürekli x-ışını dalgası (X-ray Standing Wave: XSW).....	61
3.3. Elektron Spektroskopi Metotları.....	63
3.3.1. Fotoelektron Spektroskopisi (Photoelectron Spectroscopy: PES).....	63
3.4. İyonlarla Yüzeyleri Araştırma.....	64

	Sayfa
3.5. Yüzeý Analizinde Kullanılan Mikroskop Teknikleri.....	65
3.5.1. Tarama Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunneling Microscopy:STM).....	65
3.5.2 Sonuç.....	66
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
4.1. Giriş.....	67
4.2. İzdüşümlemiş (Projected) Balk Bant Yapısı.....	70
4.3. Bazı temiz(clean) III-V(001)- $\alpha 2$ (2x4) Yüzeýlerinin Atomik ve Elektronik Yapısı.....	70
4.3.1. Giriş.....	70
4.3.2. Temiz InP(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	73
4.3.3. Temiz GaAs(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	76
4.3.4. Temiz GaP(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	79
4.3.5. Temiz InAs(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	81
4.3.6. Temiz InSb(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	83
4.3.7. Özet.....	85
4.4. Bi Adsorblamış Bazı III-V(001)- $\alpha 2$ (2x4) Yüzeýlerinin Atomik ve Elektronik Yapısı.....	85
4.4.1. Giriş.....	85
4.4.2. Bi/InP(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	86
4.4.3. Bi/GaAs(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	96
4.4.4. Bi/GaP(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	102
4.4.5. Bi/InAs(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	105
4.4.6. Bi/InSb(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeýi.....	108

	Sayfa
4.5. Grup-IV adsorblamış GaAs(001)-(1x2) Yüzeylerinin Atomik ve Elektronik Yapıları.....	111
4.5.1. Giriş.....	111
4.5.2. GaAs(001)-(2x1) yüzeyindeki C, Si ve Ge.....	115
4.5.3. GaAs(001)-(2x1) yüzeyindeki Sn veya Pb atomu.....	119
4.5.4. Sonuç.....	120
KAYNAKLAR.....	122
ÖZGEÇMİŞ.....	134

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. GaAs için hesaplanan örgü parametresi kullanılarak farklı kesilim kinetik enerjileri için enerji aralığı (E_g) değerleri. Hesaplanan örgü parametresi değeri 5.60 Å olarak alındı.....	19
Çizelge 1.2. Bazı III-V yarıiletkenler için deneysel ve hesaplanan örgü parametresi a ve enerji aralığı E_g değerleri.....	20
Çizelge 4.1. Bazı temiz(clean) III-V(001)- $\alpha 2$ (2x4) yüzeyleri için bazı önemli parametreler.....	73
Çizelge 4.2. Şekil-4.8' de gösterilen model için ilgili enerjiler ve hesaplanan önemli atomik parametreler.....	88
Çizelge 4.3. Şekil-4.1 ve Şekil-4.13' da verilen modeller için hesaplanan bağ uzunlukları(Å) ve enerji farkları (eV).....	98
Çizelge 4.4. Şekil-4.1 ve Şekil-4.13' de verilen modeller için GaP(001)- $\alpha 2$ (2x4) yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları(Å) ve enerji farkları (eV).....	102
Çizelge 4.5. Şekil 4.1 ve Şekil 4.13' da verilen modeller için InAs(001) - $\alpha 2$ (2x4) yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları(Å) ve enerji farkları (eV).....	106
Çizelge 4.6. Şekil 4.1 ve Şekil 4.13' da verilen modeller için InSb(001) - $\alpha 2$ (2x4) yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve enerji farkları (eV).....	109
Çizelge 4.7. Şekil 4.20' de gösterilen modeller için ilgili enerji farkları ve hesaplananatomikparametreler.....	115

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şeki 1.1:(a) ZnS yapı ve (b) fcc örgü vektörlerinin gösterimi.....	5
Şekil 1.2.(a) Si ve (b) GaAs'un elektronik balk bant yapıları. Kalın çizgiler dolu enerji seviyelerini, ince çizgiler boş enerji seviyelerini gösterir.....	7
Şekil 1.3:InP(001) yüzeyinin atomik yapısı. Balk, yüzey, boşluk (vakum) ve danglingbağlar şematik olarak gösterilmiştir.....	8
Şekil 1.4.Yeniden-yapılanmamış GaAs(100) yüzeyi.....	10
Şekil 1.5.Yeniden yapılanmış GaAs(100) yüzeyi.....	11
Şekil 1.6.Yüzey süper hücre modeli.....	12
Şekil 1.7.Metal/n-tipi yarıiletken kontak için termal denge enerji–bant diyagramı(doğrultucukontak).....	16
Şekil 1.8.Metal/p-tipi yarıiletken kontak için termal denge enerji–bant diyagramı (Omik kontak).....	17
Şekil 2.1.Değiş tokuş iyileştirme faktörü F_x ' in boyutsuz yoğunluk gradyenti s' e göre çeşitli GGA' ler için gösterimi.....	39
Şekil 2.2.Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	52
Şekil 2.3.1x1 örgü deseni ile (a) (001), (b) (110) ve (c) (111)' de sonlandırılmış zinc-blende yapıdaki yüzey ilkel birim hücreleri. Dikkat edilirse (100) ve (111) yüzey birim hücresinde yalnızca bir atom (ya anyon yada katyon) ve (110) birim hücresinde iki atom (bir anyon ve bir katyon) vardır. Aynı durum elmas yapı için de geçerlidir fakat orada anyon ve katyonun yerini aynı cins atom alır.....	54
Şekil 2.4.Elmas/zinc-blende yapıdaki yeniden yapılanmamış (a) (001), (b) (110) ve (c) (111) yüzeyleri için yüzey Brillouin bölgeleri. (d) (001) ve (e)(111) yüzeyleri için yeniden yapılanmış 2x1 yüzey Brillouin bölgeleri.....	55
Şekil 3.1. LEED sisteminin şematik diyagramı.....	59
Şekil 3.2. RHEED sisteminin şematik diyagramı.....	60
Şekil 3.3. Kristalden kırılan demetlerin basit şeması.....	62

Sayfa	Şekil
66	Şekil 3.4. STM cihazının şematik diyagramı.....
71	Şekil 4.1. Temiz III-V(001) yüzeyi için şematik yan ve üst görünüş ve ilgilidüzlemler.....
75	Şekil 4.2. (a) Temiz InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için, bant yapısı ve (b) bazı dolu ve boş yüzey durumları için kısmi yük yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....
77	Şekil 4.3. Şekil 4.1’de tanımlanan üç düzlem için temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin toplam elektronik yük yoğunluk çizimleri.....
78	Şekil 4.4. (a) Temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Kalın çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölgede GaAs için (2×4) -projected bant yapısını göstermektedir).....
80	Şekil 4.5. (a) Temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....
82	Şekil 4.6. (a) Temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....
84	Şekil 4.7. (a) Temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InSb için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....
88	Şekil 4.8. Bi-tutunmuş InP(001) yüzeyleri için üst görünüşler: (a) $\theta=0.5$, (b, c) $\theta=0.375$, (d, e, f) $\theta=0.25$, (g, h) $\theta=0.125$.(Büyük koyu (mavi) toplar Bi atomudur).....
89	Şekil 4.9. Bi-tutunmuş InP(001) yüzeyleri için üst görünüşler: (a) $\theta=0.5$, (b, c) $\theta=0.375$, (d, e, f) $\theta=0.25$, (g, h) $\theta=0.125$.(Büyük koyu (mavi) toplar Bi atomudur).....

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. (a) $\theta=0.375$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model II) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	91
Şekil 4.11. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model VI) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	93
Şekil 4.12. (a) $\theta=0.125$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model VII) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri.(Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	95
Şekil 4.13. 0.25 ML Bi-tutunmuş III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin şematik olarak yandan ve üstten görünüşü: (a) Model I, (b) Model II, ve (c) Model III.....	97
Şekil 4.14. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	99
Şekil 4.15. Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ Model I için 3d-kor(düz çizgi) ve 3d- valans (kesikli çizgi) potansiyelleri kullanılarak çizilen durum yoğunluğu (DOS) eğrisi. Karşılaştırmak için noktalı çizgiler ile temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi de gösterilmiştir.....	100
Şekil 4.16. Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için hesaplanmış STM görüntüsü.....	101
Şekil 4.17. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant	

yapısını göstermektedir).....	104
Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	107
Şekil 4.19. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model III) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InSb için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	110
Şekil 4.20. Grup IV/GaAs(001)- (1×2) yüzeyinin şematik yan ve üst görüntüleri, (a) Model I, (b) Model II.....	114
Şekil 4.21. C/GaAs(001)- (1×2) yüzeyi elektronik bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1×2) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	116
Şekil 4.22. Ge/GaAs(001)- (1×2) yüzeyi için \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1×2) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	117
Şekil 4.23. Sn/GaAs(001)- (1×2) yüzeyi için \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1×2) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).....	120

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔE	Enerji Farkı
σ	sigma bağı moleküler orbitali
σ^*	sigma antibağı moleküler orbitali
π	pi bağı moleküler orbitali
π^*	pi antibağı moleküler orbitali
$d_{12,\perp}$	1 ve 2 düzlemleri arasındaki dik uzaklık
$d_{13,\perp}$	1 ve 3 düzlemleri arasındaki dik uzaklık
$d_{34,\perp}$	3 ve 4 düzlemleri arasındaki dik uzaklık
Kısaltmalar	Açıklama
VASP	Viana Ab-initio Simulation Package
BZ	Brillouin bölgesi
SBZ	Yüzey Brillouin bölgesi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin bölgesi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
OPW	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
LCAO	Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi
LMTO	Lineer Muffin-tin orbital teori
LEED	Düşük-Enerjili Elektron Kırınımı
RHEED	Yansımali Yüksek-Enerjili Elektron Kırınımı
XSW	Sürekli X-ışını Dalgası
PES	Fotoelektron Spektroskopisi
STM	Tarama Tünelleme Mikroskobu
MBE	Moleküler demet Epitaksi
MOVPE	Metal Organik Buhar Faz Epitaksi

1. GİRİŞ

Katıhal fiziğinde önemli bir yere sahip yarıiletken balk materyaller 1940'tan beri teorik ve deneysel olarak çalışılmaktadır. Bunun en temel nedeni, bu malzemelerin ilginç elektronik ve optiksel özellikler göstermesidir. En az balk yarıiletkenler kadar önemli olan yarıiletken yüzey ve arayüzeyleri ise önemli cihaz uygulamaları gibi birçok teknolojik uygulamada önemli rol oynamaktadır. Son yıllarda yarıiletken yüzey ve arayüzeyleri ve kuantum kuyusu, kuantum teller ve kuantum noktaları gibi düşük-boyutlu yapılarla ilgili önemli araştırma konuları ortaya çıkmıştır [1]. Bundan dolayı katıların yüzey özelliklerini ve atom ve moleküllerin yüzeye olan etkileşimini anlamak teknolojik ve akademik bakış açısı için çok önemlidir. Çok yüksek vakum (Ultra High Vacuum: UHV) teknolojisinin ortaya çıkmasıyla beraber de, iyi karakterize edilmiş yüzey sistemleri için mikroskopik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Yüzeydeki atomlar, yüzeydeki enerjiyi azaltmak için hareket eder, elektronik ve titreşimsel durumlar bu hareketlerin sonucudur. En dıştaki yüzey tabakalarının son hali, temiz yüzeylerin, kimyasal tutunma süreçlerinin ve arayüzeyin ilk durum bilgisinin esas ve mikroskopik doğasını anlamak için, oldukça önemlidir [2].

Temiz katı yüzeylerini atomik olarak oluşturmak için birçok metod mevcuttur. 1960'lar ve 1970'lerde yarıiletken yüzeyleri kesilerek oluşturulmaktaydı. Silisyum (Si) gibi elmas yapıdaki yarıiletkenlerin doğal kesme düzlemleri (111), III-V ve II-VI çinko-sülfür yapıdaki yarıiletkenler için ise (110) ve (100) yönelimlerindeydi. 1970'li yıllardan beri atom tutunmuş yarıiletken yüzeylerin ve genellikle kuantum kuyular, teller ve noktalar gibi düşük-boyutlu sistemlerin oluşturulması için birtakım epitaksiyel büyütme teknikleri geliştirildi. Bu tekniklerden en çok kullanılan iki tanesi Moleküler Demet Epitaksi (Molecular Beam Epitaxy: MBE) ve Metal Organik Buhar Faz Epitaksi (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy: MOVPE)'dir. Bu teknikler kullanılarak iyi kalitede (100), (110), (111) ve (311) gibi grup-IV ve III-V yarıiletken yüzeyleri başarılı şekilde elde edilir [1]. Yüzey yapılarını araştırmak için birçok deneysel metod vardır. Bu metodlardan bazıları Bölüm 3'te sunulacaktır.

Yarıiletkenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için bir çok deneysel tekniğin yanında teorik modeller de kullanılmaktadır. Son teorik çalışmaların bir çoğu temelde ilk kez Bloch tarafından yapılan *enerji bant teorisine* dayanmaktadır. Tek-elektron yaklaşımına dayanan bu teori, kuantum mekaniksel olarak düzgün kristallerin elektronik bant yapısını hesaplamakta kullanılmıştır. Burada bir periyodik potansiyel tanımlanır ve bu potansiyeldeki tek-elektronun tüm elektronlar ve katıdaki iyonlarla etkileştiği kabul edilir. Ancak elektron-elektron etkileşmesi hesaba alınmamıştır. En gerçekçi yaklaşım, Kohn-Sham-Hohenberg [3,4] tarafından ileri sürülen yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory: DFT) olmuştur (Hohenberg 1964 ve Kohn 1965) [5]. Bu konuyla ilgili geniş kapsamlı bir açıklama bölüm 2’de sunulacaktır.

Günümüzde cihaz boyutlarındaki ciddi küçülmeden dolayı, tek tabaka (monolayer) ve alt-tabakaların (sub-mono-layer) atom tutma (adsorption) kontrolünü, denge atomik geometrisi ve elektronik bant yapısını anlamak önemlidir. Birçok teorik ve deneysel çalışma yarıiletkenlerin atomik geometrisini, elektronik yapısını ve kimyasal bağ yapısını incelemektedir. Son zamanlarda özellikle, polar III-V(001) yüzeyleri üzerindeki atom tutunması büyük ilgi çekmektedir. Örneğin, kablosuz (wireless) ve optik-fiber data iletim teknolojilerindeki gelişim, III-V bileşik yarıiletkenlerle ilgili araştırmaları oldukça canlı tutmaktadır, çünkü bunların yüksek hız teknolojilerinde ve optoelektronikte çok etkili materyaller olduklarına inanılmaktadır.

III-V bileşiklerinin en ilgi çekici yanları ise (001) yüzeyinin atomik yapısıdır. İlk olarak kırınım metodlarıyla [6,7] yapılan birçok çalışma, bu yüzeylerin çok kompleks yapıya sahip olduğu ve yüzeydeki iki tabakadaki III ve V atomik oranına bağlı olarak farklı fazların oluştuğunu göstermiştir. Daha sonraları, bu yüzeyler yaygın olarak STM ile çalışılmış ve bu yüzeyler için birçok model önerilmiştir [8]. Grup-V atomlarını tutarak kararlı hale getirilmiş III-V(001) yüzeyleri heteroepitaksiyel cihaz yapılarının büyütülmesinde önemli rol oynar [9,10]. Bu durum (As, Sb, Bi)/III-As(001) yüzeylerinin atomik geometrileri ve elektronik yapılarının geniş oranda araştırılmasına yol açar. Grup V atomlarından özellikle

Bizmut (Bi) içeren III-V alaşımları çok dikkat çekmektedir. Çünkü sıcaklığa duyarsız lazer dalga boyları elde edilirken yarıiletken lazerlerdeki aktif tabakalarda Bi kullanılabilir. GaAs'de %1-2 Bi olmasının, iletişim ağı uygulamaları için gerekli olan sıcaklığa duyarsız bant aralığı için yeterli olduğu bulundu [11]. Son zamanlarda yapılan STM ve CLS'ye (kor-seviyesi fotoelektron spektroskopisi) göre Ahola-Tuomi ve arkadaşları 0.25 ML kaplama oranında Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanmasının sıradışı (2×1) fazına geçtiğini buldu [12]. Laukkanen ve arkadaşları tarafından bir başka çalışmada, STM, CLS ve LEED yardımıyla, azalan kaplama oranı ile Bi/InAs(001) yüzeyinin (2×4) , (2×6) ve (2×8) yeniden-yapılanması gösterdiğini ortaya çıkarıldı [13]. Benzer çalışmalar InP(001) yüzeyi için de yapıldı [14]. 1.5 ML Bi'un oda sıcaklığında temiz (clean) InP(001) yüzeyine birikmesiyle ve 440°C civarına tavlama ile Bi/InP(001)- (2×4) yeniden-yapılanmasının LEED desenini gözledi. Bi elementi yüzeyden uzaklaştırmak için malzeme $\sim 500^\circ\text{C}$ 'de tavlama yapıldı. Sonuç olarak, alt tabakaların Bi ile kaplanmasıyla Bi/InP(001) yüzeyi oluşturulmuştur. Fakat Bi'un tam kaplanması ve (2×4) birim hücresi ile detaylı atomik geometrisi için olası bazı tanımlamalar yapılmıştır. Yani, STM ve kor-seviyesi spektrum analiziyle açıkça Bi-Bi dimeri ve karma Bi-P dimeri veya ikisinin de gözlemlendiği açıkça belirtilememiştir [14,15]. Fakat Laukkanen ve arkadaşları tarafından yapılan kor-seviyesi analizleri Bi-Bi dimerinin veya Bi-P dimerinin olup olmadığının açıkça göstermedi. Bundan dolayı V/InP(001) yüzeyleri için şimdiye kadar atomik geometrilerinin ve elektronik özelliklerinin tam olarak tanımlanamamasından dolayı bu yüzeyler için *kesin olmayan yapısal modeller* öne sürüldü [13,14,15].

Günümüzde dikkat çeken bir başka konu ise yarıiletken çokluyapılarda (heteroyapı) farklı bant aralığına sahip farklı iki yarıiletken birleştirildiğinde, yeni oluşan çokluyapının bu iki yarıiletkenin ikisinden de farklı bir bant aralığına sahip olmasıdır. Bu yeni özellikteki çoklu yapılar, çoklu yapı cihazlarının geniş uygulamalarında oldukça büyük öneme sahiptirler [16,17]. Örneğin son zamanlarda Ohtake ve arkadaşları [18] tarafından yapılan bir çalışmada 0,5 monolayer (ML) Ge, GaAs(001)- (2×1) yüzeyine yerleştirilip STM ile incelendi. Bu çalışmanın

sonucunda Ge atomlarının üçüncü tabakayı işgal ettiği ve As atomlarının yüzeye çıkıp burada Ga-As dimeri oluşturduğu gözlemlendi. Ohtake ve arkadaşları ilk-ilke DFT kullanılarak teorik olarak da bu sonuçları doğruladı. Ancak, tüm grup-IV elementlerinin aynı davranışı sergileyip sergilemediği literatürde açık bir problem olarak gözlenmiştir. *Gerçekte sadece bu davranışın Ge elementine mi has olduğu tam olarak anlaşılamamıştır.*

Bu tezde, kısaca yarıiletkenlerin temel kavramları, kullanılan metod ve bu metod kullanılarak elde edilen sonuçlar sunulacaktır. Daha sonra bazı III-V yarıiletken yüzeylerinin atomik yapısı, elektronik yapısı ve kimyasal bağ yapıları yardımı ile yukarıda bahsi geçen problemlere açıklık getirilecektir.

1.1. Balk Yarıiletkenler

1.1.1. Elmas/çinko-sülfür kristal yapıları

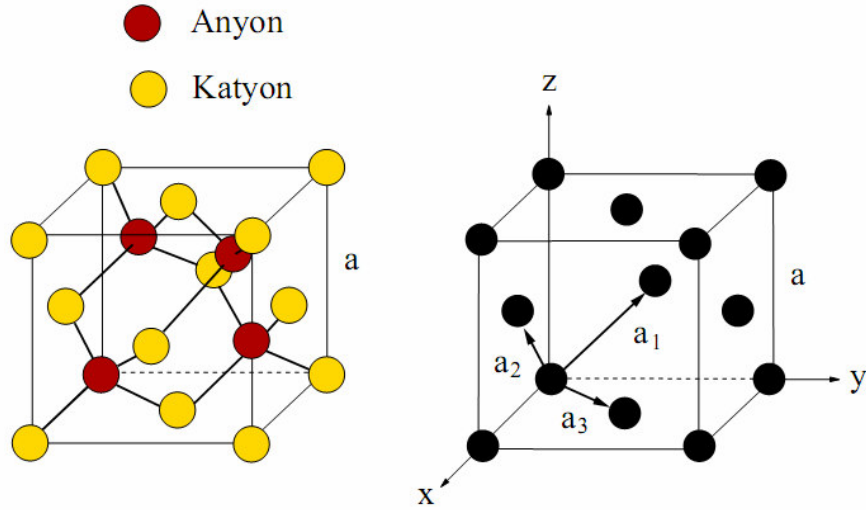
Bir kristal dışardan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görünse de, deneyler katıların atomlar veya atom gruplarının düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler, katının içerisinde rastgele değil, birbirine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere *kristal* denir. Kısaca kristal atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir [19]. Yani kristal, uzayda periyodik olarak tekrar eden, atomların pozisyonlarını içeren, maddenin düzenli halidir. Bir kristal tekrar eden bir hücredeki (ilkel birim hücre) atomların konumları ve tipiyle tamamen tanımlanabilir; birim hücrenin tekrarlanmaları (ötelenmeleri) belirli kurallara dayanır. İlkel hücredeki atomların konumları ve türlerine *temel (basis)* denir. Tekrar eden temel tarafından bütün periyodik kristali oluşturulan dönüşüm setleri, uzayda Bravais örgüsü olarak adlandırılan noktaların örgüsüdür.

Kristal yapı = Bravais örgüsü + basis(temel taşı)

Yarıiletkenlerin çoğu elmas yapıda kristalleşirler. Elmas yapı birbirinden [111] yönünde ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) oranında ötelenmiş iki adet yüzey merkezli kübik (fcc) yapının iç

içe geçmesinden oluşur. Bu yapıda her bir atom, yakındaki 4 atom ile komşuluk kurar. Grup-IV elementleri, örneğin Si ve Ge, dört elektronunu komşuları ile paylaşmak sureti ile kovalent bir yapı oluşturur. Elmas yapının birim hücresinde $(0,0,0)$ ve $a(1/4, 1/4, 1/4)$ noktalarına yerleşmiş a örgü sabitli iki atom bulunur. Çinko-sülfür (ZnS) yapısında ise bu koordinatlar baz alındığında farklı atom cinsleri yerleştiği görülmektedir. Şekil 1.1(a)'da ZnS şematik olarak gösterilirken, Şekil 1.1(b)'de fcc örgü için örgü vektörleri çizilmiştir. Elmas ve çinko-sülfür yapılar için Şekil 1(b)'de gösterilen örgü vektörleri aşağıda verildiği şekildedir.

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(0,1,1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,0,1) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(1,1,0)\end{aligned}\tag{1.1}$$



Şeki 1.1. (a) ZnS yapı ve (b) fcc örgü vektörlerinin gösterimi.

1.1.2. Balk elektronik seviyeleri

Mükemmel 3-boyutlu (3D) kristaldeki izinli elektronik enerji seviyelerine “*enerji bantları*” denir. Daha ayrıntılı olarak, gerekli olan kristal potansiyeli $V(\vec{r})$ tüm doğrultularda değişmezdir ve ideal olarak mükemmel periyodik potansiyelde yer alan elektronlar “Bloch elektronu” olarak adlandırılır. Bu durumda Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen özdeğerler, Brillouin bölgesi içinde sınırlandırılmış \vec{k} dalga vektörüne bağlıdır ve dalga vektörü ile sürekli değişen E_k özdeğerleri beklenmektedir. Kristalin her ilkel hücresi için bant indeksi n 'in özel enerji çözümlerine bağlı Schrödinger denkleminin çözümü vardır. Periyodik potansiyel için Schrödinger denkleminin çözümü için gerekli olan Bloch fonksiyonu aşağıdaki gibi özel bir durumda olmalıdır:

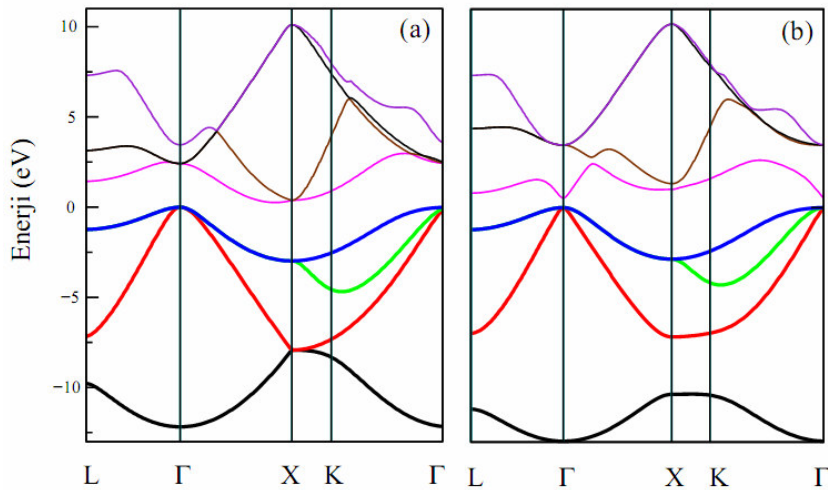
$$\psi(r) = u_k(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.2)$$

Burada $u_k(\vec{r})$, $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ (\vec{T} dönüşüm vektörüdür) denkleminde de görüldüğü gibi kristal örgünün periyodikliğini gösterir. Periyodik bir potansiyelde dalga denkleminin öz fonksiyonları, $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ düzlem dalgası ile kristal örgünün periyoduna sahip bir $u_k(\vec{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilirler. Schrödinger denklemine bunu koyduğumuzda

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})\right) \psi(\vec{r}) = E_k(\vec{k}) \psi(\vec{r}) \quad (1.3)$$

\vec{k} dalga vektörü için enerji bantlarını elde ederiz. Yapının her ilkel hücresi için mükemmel dönüşüm simetrisi altında çözüm vardır. Enerji bantları aslında, bir enerji seviyesindeki elektronlar ile kor iyonlarının etkileşmesinin bir sonucudur. İşte sistemin toplam enerjisi bu etkileşmeleri içermektedir. Fiziksel ve kimyasal özelliklerin hemen hemen hepsi valans elektronları tarafından tanımlanır. Bu yaklaşım, kor elektronlarını, valans elektronları gibi hesaba katmaya ihtiyaç duymayan çok kullanışlı bir yaklaşımdır.

Denklem 1.3'deki potansiyel, bant yapısının özelliklerini belirlemede çok önemlidir. Potansiyelin olmadığı durumda elektron Bragg düzlemini kolayca geçip bir enerji-bant çözümünden daha yüksek enerji-bant çözümüne transfer olabilir. Potansiyelin hareketi, Brillouin bölge sınırındaki çözümleri bozabilir. Bir sonraki bölümde, uygun simetri noktaları için fcc örgünün Brillouin bölgeleri gösterilecektir. Şekil 1.2'de gösterilen bant yapıları USPP (Ultra Soft Potansiyelimsi) metodu kullanılarak hesaplandı.

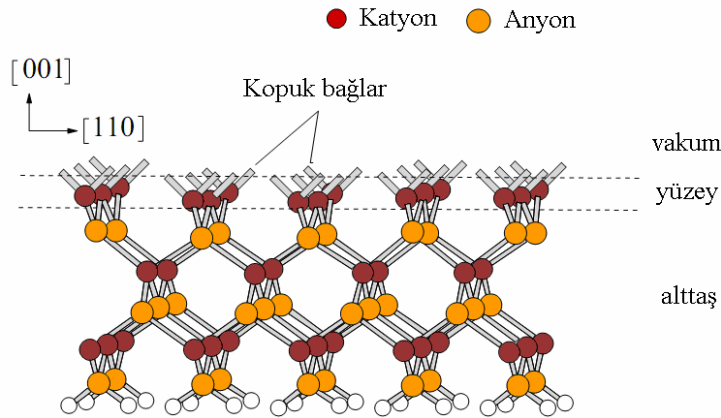


Şekil 1.2. (a) Si ve (b) GaAs'un elektronik balk bant yapıları. Kalın çizgiler dolu enerji seviyelerini, ince çizgiler boş enerji seviyelerini gösterir.

1.2. Yarıiletken Yüzeyleri

Balk, çok sayıda atomik tabakadan oluşan 3-boyutlu bir yapıdır. Balktaki atomlar belirli bir düzen içerisinde ve balk büyütme yoluyla elde edilir. Yüzey ise birbirleriyle sıkı temasta olan iki katıyı birbirinden ayıran ve böylece katıdan farklılaşan az sayıdaki atomik tabakadır ve yüzey iki boyutludur. Balkta gözlenen periyodik yapı yüzeydeki elektronik düzenin değişmesinden dolayı yüzeyde yoktur. Yüzey kesilerek ve büyütülerek elde edilir. Katıyı bölüp yüzeyi oluşturmak için atomlar arasındaki bağların kırılması gerekir. Bu da fazla bir enerji gerektirir ve bu gerekli enerjiye *yüzey serbest enerjisi* denir [5].

Bu tezde yalnızca tetrahedral (sp^3 gibi) bağlı yarıiletkenlerin yüzeyleri incelenecektir. Burada tam kovalent bağla karakterize edilen elmas yapıdaki yarıiletkenleri değil, kısmen iyonik, kısmen kovalent bağla karakterize edilen çinko sülfür (zinc-blende) yapıdaki yarıiletkenler hesaba katılacaktır. Her bağ spin-yukarı (\uparrow) ve spin-aşağı (\downarrow) olmak üzere iki elektron içerir. Yarıiletken malzeme büyütüldüğünde veya kesildiğinde yüzeyde Pauli ilkesine göre eşleşmemiş boş bağlardan oluşan orbitaller bulunur. Bu orbitallere *kopuk (dangling) orbitaller* ya da *kopuk bağlar* adı verilir. Şematik olarak bu Şekil 1.3’de gösterilmiştir. Kopuk bağ bu spin çiftinden en az bir elektronu içerir. Bu elektron çiftlerinden birinin eksikliği bu kopuk bağı kararsız yapar. Bundan dolayı sistemin serbest enerjisini azaltmak için kopuk bağlar yeni bir kordinat arar. Ne zaman ki kopuk bağ sistemin serbest enerjisini minimum yapacak kordinatı bulur yüzey “*durulmuş (relaxed)*” veya “*yeniden yapılanmış (reconstructed)*” olur. [5,20].



Şekil 1.3. InP(001) yüzeyinin atomik yapısı. Balk, yüzey, boşluk (vakum) ve kopuk bağlar şematik olarak gösterilmiştir.

Yüzeydeki atomların yüzey tarafındaki bağ kuvvetlerinin yokluğu nedeniyle oluşan bozulma, yüzey ve yüzey yakınındaki atomların toplam serbest enerjiyi azaltacak şekilde yeni denge konumları oluşturması *durulma (relax)* olarak adlandırılır. Bu durumda yüzey atomları balk pozisyonlarını değiştirir fakat yüzey periyodisi

değişmez. Atomik yapıların üst katmanlarının yeniden düzenlendiği ve durulmanın ikisinde var olduğu duruma, yani yüzeyde balktan daha farklı bir yapılanma olmasına *yeniden-yapılanma (reconstruction)* denir. Bu gözlenen yüzey geometrisi, serbest enerjinin lokal minimumuna uymalıdır. Elektriksel olarak yüklenmemiş sistemlerde yüzey durulması ve yeniden-yapılanması yüzey serbest enerjisinin minimumu ile uyumlu üç temel özellikte açıklanabilir. Duke [21] bu özelliklerin detaylı tartışmasını sundu.

- Yüzey enerjisi, sistemin yarıiletken doğasının yol açtığı atomik durulma (relaxation) ile düşürülmeli.

Bu özelliğe göre, kopuk bağdaki çiftlenmemiş elektronlar atomik durulma sonucunda dolu çiftlenmemiş duruma geçebilirler. Bunun sonucunda da atom balkta doğru durulmuş (relaxed) olur. Böylece kopuk bağdaki elektronik yük komşu atomun kopuk bağına aktarılır ve balktan uzağa itilir.

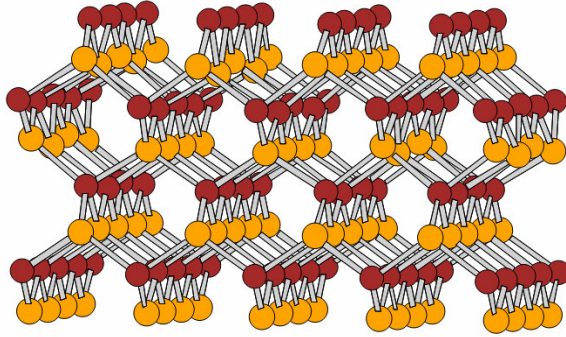
- Yüzey enerjisi, yarıiletken doğasına yol açan yeni bağların yeniden-yapılanması ile düşebilir.

Komşu yüzey atomlarından gelen kopuk bağlar yeni bağlar yaratır, böylece tam dolu veya tam boş enerji durumlarına yol açar ve böylece yarıiletkenlik oluşur.

- Yüzey durulması veya yeniden-yapılanması elektron sayma kanununa (electron counting rule) uyar.

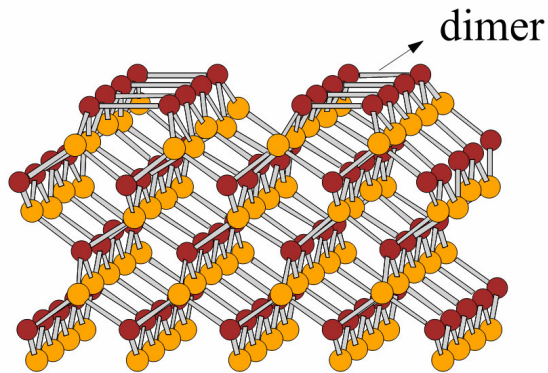
Bu özellik III-V ve II-VI gibi bileşik yarıiletkenlerin durulması/yeniden-yapılanması için çok kullanışlıdır ve anyonlar ve katyonların varlığıyla karakterize edilir. Ne zaman ki anyonlar (sistemin katyonlarından daha elektronegatif olan) tam çiftlenmiş kopuk bağlara sahiptir, bu kopuk bağlar tam boş katyonlarla birleşirler ve yüzeyin elektronik enerjisi düşer. Bu “*elektron sayma kanunu (ECR)*” [22,23] olarak bilinir. Bu basit özellikler, detaylı mikroskopik teorik hesaplamalar sonucunda elde edildi.

Serbest yüzey enerjisini daha da minimize etmek için, durulma ve yeniden-yapılanmaya ek olarak kalan doymamış bağlar kendi aralarında elektrik yük transferi, bazılarının boşaltılarak diğerlerinin de doldurarak, yaparlar. Bu mekanizma otomatik yerini doldurma olarak tanımlanır [20].



Şekil 1.4. Yeniden-yapılanmamış GaAs(100) yüzeyi.

En üst tabakadaki Ga atomları (kırmızı) sadece alt tabakada bulunan iki As atomuna (sarı) bağlanmıştır.

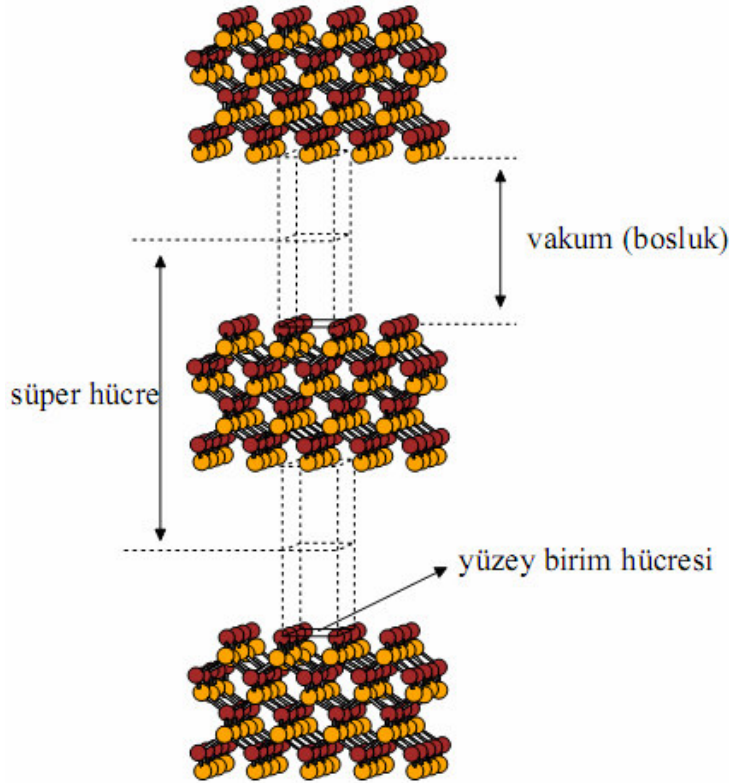


Şekil 1.5. Yeniden-yapılanmış GaAs(100) yüzeyi.

En üst tabakadaki Ga atomları bitişik yüzeydeki atomlarla kovalent bağ oluştururlar ve birer çift olarak çizilmişlerdir. Bu yapıya *dimer yapı* adı verilmektedir.

1.2.1. Tekrar eden katmanlarla yüzey modelleme

Yüzey çalışmaları için, süper-hücre (supercell) [24] tanımı kullanılarak yüzey normali boyunca periyodik olduğu düşünülecek. Yani yüzey, vakum-material-vakum sandviçini içeren süper-hücre iskeletiyle oluşturulabilir.



Şekil 1.6. Yüzey süper-hücre modeli.

Bu süper-hücre tekniği yüzeye dik yapay periyodikliğe izin verir. Böylece de düzlem dalgalar ve üç-boyutlu periyodik sınır koşulları kullanılabilir. Eğer periyodik sınır koşulları bu hücreye uygulanırsa, daha sonra açıkça bu etkiler herbiri birbirinden

sonsuz vakum bölgeleriyle ayrılmış yarıiletken katların sonsuz yığından oluşan sistemle tanımlanabilir. Böylece, eğer bu katlar yeterince kalınsa, aynı katın iki yüzeyi de bir diğeri ile etkileşmez. Benzer olarak eğer vakum tabakaları yeterince genişse, komşu katların yüzeyleri birbiriyle etkileşmez. Bu durumda her yüzeyin izole edilmiş yüzey biçiminde olduğunu söylemek doğru değildir. Ne yazık ki çok büyük süper-hücreler çok faza hesaplama gerektirir. Şematik süper-hücre Şekil 1.6'da gösterilmiştir.

1.2.2. Yüzey durumları

Bloch teoremi yalnızca sonsuz kristallere uygulanabilir, fakat gerçekte sonsuz kristal yoktur ve bu yaklaşım özellikle yüzey yakınında sorun yaratır. Yüzeyle ilgili bu ekstra elektronik durumlar Bloch teoremine uymaz ve bant aralığının içinde yer alabilirler. Bu yüzey durumları genellikle yüzeyin yeniden-yapılanmasından, bazen de kusurlardan (defect) gelebilirler. Bazı durumlarda ise nereden geldikleri anlaşılabilir [25]. Eğer bu bantlar, dolu veya boş balk durumlarından biriyle üstüste binerse, balk durumlarıyla etkileşirler ve bunlar yüzey rezonans durumları olarak adlandırılırlar. Fakat bu bantlar yasak enerji aralığının en az bir bölümüne uzanabilirler. Bu durumda bunlar yüzey durumları olarak adlandırılır.

1.2.3. Enerji bandı

Bant teorisi, bir katıdaki [elektronların](#) davranışını tanımlar. Bu teoriye göre, katıda elektronlar tarafından doldurulacak sürekli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı enerji aralıkları bulunur. Eş atomlar birbirlerini etkilemeyecek kadar uzak mesafelerde ise, elektronik enerji düzeyleri birbirlerinin aynısı olur. Bu atomlar birbirlerine yaklaştırıldıklarında etkileşmeye başlarlar. Yani, atomlardaki elektronların yerleşmeleri için kullanılan Pauli dışarlama ilkesi etkisini göstermeye başlar. Bu ilkeye göre nasıl bir atomda aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz ise, katı içindeki elektronlardan da aynı kuantum sayılarına sahip iki

elektron bulunamaz. Öyle ki; katı ne kadar büyük olursa olsun bu kural geçerlidir. Dolayısıyla, atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştıklarında atomik enerji düzeyleri bir birine o kadar yakın olacak ki bir bant oluşturacaklardır [19].

[Moleküler orbital teorisine](#) göre eğer iki atom bir araya gelirse farklı enerjilerdeki bağ ve anti-bağ orbitalleri oluşur. Bu moleküler orbitaller dalga fonksiyonları ile tanımlanır. Bu teorideki en önemli nokta; moleküldeki N atomik orbitalden dolayı N tane moleküler orbitalin oluşacağıdır. Örneğin N atomdan oluşan bir molekülü ele alalım. Bu N moleküler orbital meydana getirir: N/2 bağ ve N/2 anti-bağ. Maddelerin moleküler orbitallerini bant olarak isimlendirerek [metallerin](#) ve [yarı-metallerin](#) özelliklerini daha rahat anlayabiliriz.

İzinli enerji bantları tamamen boş ise kristal, bir yalıtkan gibi davranır, çünkü elektronlar bir elektrik alanda hareket edemezler. Bir veya daha çok bant yarı dolu ise kristal, bir metal gibi davranır. Bir veya daha çok bant zayıf oranlarda dolu veya boş ise kristal bir yarımetal veya yarıiletken olur. Ne zaman ki ek enerji elektronun bir bantdan diğerine geçmesi için uygundur elektron Bragg düzlemini geçer. Bu enerji aralığı, yarıiletken yapılardan elektronik cihazlar üretilmesine olanak verir. Bant aralığındaki en önemli şey ise Fermi enerji çizgisidir. Fermi enerjisinin altındaki tüm elektronik durumlar dolu, üstündekiler ise boştur ($T=0$ K). Eğer bant tamamen doluyorsa ve iletim bandına geçecek kadar kuvvet kaynağı yoksa yarıiletken yalıtkan gibi davranır. Elektron üst banta transfer olduğunda valans bantda boş bir bant bırakır ve bu deşik (hole) olarak bilinir [19,52].

Yarıiletkenler arasındaki önemli fark, valans bandının (E_v) üstündeki ve iletim bandının (E_c) en altındaki enerjiden sorumlu esas bant aralığında yatar. Bu bize materyallerin elektronik özelliklerini hassas şekilde kontrol etmemize izin verir. Eğer valans ve iletim bant kenarları aynı k-değerinde ise buna direk bant aralığı denir (örneğin GaAs, şekil 1.2(b)). Eğer onların kenarları farklı k değerlerinde ise buna da indirek bant aralığı denir (örneğin Si Şekil 1.2(a)). Örneğin Si için valans bant kenarı Γ 'da meydana gelir fakat iletim bandı ΓX doğrultusunda kenarı X'e yakın bir noktada meydana gelir [5,19].

1.3. Yüzey Durumlarının Passivasyonu

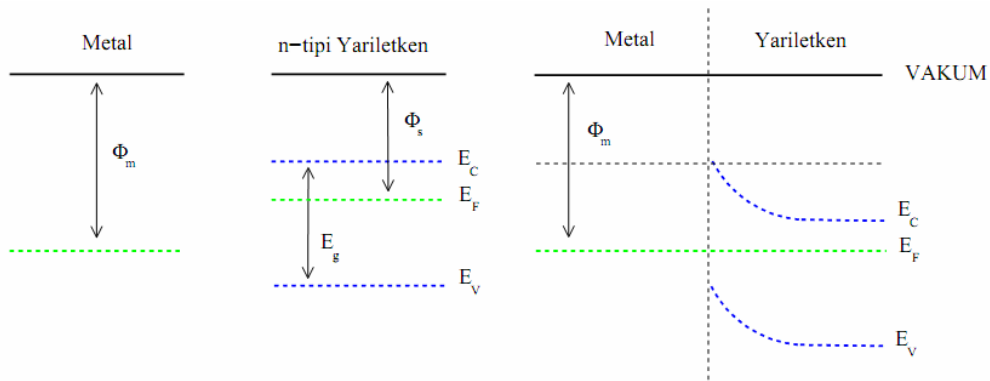
Yarıiletken teknolojisinde yüzey ve arayüzeyler çok büyük öneme sahiptirler. Çünkü kontaklar yüzey ve arayüzeylerdedir. Yüzeydeki kopuk bağlar, bant yapısında yeni enerji seviyelerine neden olabilir. Bu seviyeler yarıiletken malzemenin temel bant aralığında yer alabilir ve bu bant aralığını azaltır veya yarıiletken malzemenin yarıiletkenlik özelliğini kaybetmesine neden olabilir. Bundan dolayı yarıiletkenler, yarıiletkenlik özelliğini koruyacak şekilde, başka atomlar veya moleküller tutabilirler. Bu işlemler, temel bant aralığında oluşan enerji seviyelerini baskı bant yapısına iterek temel bant aralığını bu yüzey durumlarından arındırmış olabilir. Bu olay, *yüzey pasivasyonu* olarak bilinir.

Yukarıda bahsi geçen yüzey durumları, yasak bölgedeki elektronik durumlarından dolayı probleme yol açabilir. Band aralığındaki boş yüzey durumları elektron kapabilirler fakat bu yüzey durumlarının yeri enerji olarak belirli atom veya molekülleri tutması ile belirlenebilir. Pauli'ye göre boş olan bu yüzey seviyeleri elektron yakalamaya hazır değildir. Bu da yarıiletken cihazın elektronik özelliğini etkiler. İstenmeyen atomlar yarıiletken malzemeleri metalik bir malzeme haline getirebilir. Ancak yüzeyler uygun element ya da molekülleri soğurduğunda, yasak enerji aralığında bulunan yüzey elektronik enerji seviyeleri temel bant aralığından baskı elektronik seviyelerine çekilir. 1980'lerden önce de yarıiletken malzemeler ile çeşitli cihazlar yapılmasına rağmen, bu yapılan cihazların hem hız hem de kapasite olarak çok zayıf olmasının nedeni yüzeyden kaynaklanan istenmeyen etkilerdir. Özellikle cihaz boyutlarının küçülmesi ile yüzey etkileri daha önemli olmuştur. Yüzeylerin bazı atom ve moleküllerin soğurması sonucu bu etkilerin azatılması ile hız, kapasite ve buna ek olarak da daha küçük cihaz üretimi mümkün olabilmektedir.

Yarıiletken yüzeylerindeki istenmeyen kopuk bağların varlığı, Fermi seviyesi mihlanması (Fermi level pinning) olgusuna yol açar. Örneğin metal/n-tipi yarıiletken kontakta ele alırsak, Fermi seviyesi mihlanması, yarıiletkendeki elektronların tüketimi (yada eklenmesi) nedeniyle yüzeydeki Fermi seviyesinin pozisyonunu

değiştirmemesi olarak adlandırılır. Fermi seviyesinin mihlanması ve bant bükülmesine örnek Şekil 1.7 ve Şekil 1.8’de verilmiştir.

Metal-yarıiletken (MS) kontak yapıldığında her iki malzemeye ait Fermi seviyelerinin dengelenebilmesi için bantlarda bir miktar bükülme meydana gelir ve elektron akışının yönü metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonları arasındaki farka bağlıdır. *Metal/n-tipi* yarıiletken kontak yapıldığını varsayalım. Eğer $\Phi_m > \Phi_s$ (doğrultucu kontak) durumu söz konusu ise yani yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronlar metaldeki elektronlardan daha yüksek enerjiye sahiplerse, elektron akışı yarıiletkenin Fermi seviyesi, metalin Fermi seviyesine eşit olana kadar devam eder. Metale geçen elektronlar yarıiletkende pozitif yüklü donör safsızlık atomları bırakırlar ve böylece yarıiletkenin arayüzeye yakın bölgesinde serbest elektron konsantrasyonu (hareketli yükler) azalır. İletkenlik bant kenarı E_c ile Fermi seviyesi E_F arasındaki fark, azalan elektron konsantrasyonu ile arttığı ve termal dengede E_F tamamen serbest kaldığı için iletkenlik ve valans bant kenarları aşağıya doğru bükülür (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Metal/n-tipi yarıiletken kontak için termal denge enerji–bant diyagramı (doğrultucu kontak).

Metal/p-tipi yarıiletken kontaklar metal/n-tipi yarıiletken kontaklarla benzer şekilde açıklanabilir. Fakat aralarında çok önemli bir fark bulunmaktadır. p-tipi yarıiletkenler için elektronlar azınlık taşıyıcılarıdır ve akım deşikler tarafından yaratılır. *Metal/p-tipi* metal-yarıiletken (MS) kontak yapıldığında, termal denge kurulup, her iki malzemenin Fermi seviyeleri eşit oluncaya kadar, metalden yarıiletkene bir elektron

akışı olur. Yarıiletkenin Fermi seviyesi, metalin Fermi seviyesi ile dengelenmek için metalden yarıiletkene elektron akışından dolayı ($\Phi_s - \Phi_m$) kadar yükselir. Yasak bant aralığı (E_g) kontak sebebiyle değişmediği için E_v valans bant kenarı E_c iletkenlik bant kenarına paralel olarak yukarıya doğru kayacaktır. Yarıiletkenin elektron ilgisi de kontak sebebiyle değişmediği için yarıiletkenin vakum seviyesi de E_v valans bant kenarı ve E_c iletkenlik bant kenarına paralel olarak kayacaktır. Böylece termal dengedeki metal-yarıiletken sistemde, engel yüksekliğini belirlemek için önemli bir nokta olan geçiş bölgesinde vakum seviyesinin sürekli olması sağlanmış olur (Şekil 1.8). Metal ve yarıiletken malzemelerin Fermi seviyelerinin aynı hizada olmasından ve tüketim bölgesinin ortaya çıkmasından dolayı bantlarda yukarıya doğru bir bükülme meydana gelir (Şekil 1.8). Yarıiletkene geçen elektronlar, metal-yarıiletken arayüzeyinde metal tarafında pozitif yüklü bir tabaka oluştururlar ve yarıiletkenin metale bakan sınırındadeşiklerle birleşirler.

Şekil 1.8. Metal/p-tipi yarıiletken kontak için termal denge enerji–bant diyagramı (Omik kontak).

Metal-yarıiletken kantağı ile düzenlenen özellikler Schottky bariyer olarak adlandırılır [26]. Bant bükülmesi iki şekilde meydana gelebilir.

- Eğer n-tipi yarıiletkenle kontakt yapılırsa, bant bükülme etkileri şekil 1.7'deki gibi görünür ve buna *Doğrultucu Kontak* denir.
- Eğer p-tipi yarıiletkenle kontakt yapılırsa bant bükülme etkileri şekil 1.8'deki gibi görünür ve buna *Omik Kontak* denir.

Birçok yeniden-yapılanma, istenmeyen kopuk bağların etkilerini azaltır. Bu bağların istenmeyen etkilerini azaltmanın bir diğer yolu da bu bağlarla yarıiletkenler arasında etkileşme ve tutunmadır. Temel olarak pasivasyon, Fermi seviyesi mihlanması ve bant bükülmelerini ortadan kaldırır. Bundan dolayı yarıiletken yüzeylerindeki atom tutunması (adsorption) önemli bir konudur. Yüzeşte atomların birikmesi sonucunda (deposition) yüzey morfolojisi, yeniden-yapılanma ve balk durulması hemen hemen değişir.

1.4. III-V Grubu Bileşik Yarıiletkenleri

III-V grup bileşikleri, yarıiletkenlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu grubun en iyi bilinen bileşikleri GaAs, InSb, GaP, InAs, GaSb vs. dir. Bunlar ZnS yapısında kristalleşirler (Şekil 1.1(a)). ZnS yapı bazı oluşturan iki atomun farklı olması dışında, elmas yapı ile aynıdır. Ga atomu üç, As atomu beş valans elektronuna sahiptir. Ga atomu üç elektronunu, As atomu da beş elektronunu tetrahedral kovalent bağa katar. Bu gruptaki bağlanma tam olarak kovalent değildir. Bileşikteki iki element farklı olduğundan, bağ boyunca elektronların dağılımı simetrik değildir. Bundan dolayı yük yoğunluğu atomların büyüğüne doğru kaymış vaziyettedir ve dolayısıyla atomlardan biri net bir elektrik yükü fazlalığı taşımaktadır. Böyle bir bağ "*heteropolar*" olarak adlandırılır. Bağdaki elektronların dağılımı, negatifliği fazla olan atoma doğru kayar. GaAs da; As atomu Ga dan daha büyük bir negatifliğe sahiptir ve atom başına eksi yük fazlalığı taşır. Ga ise pozitif yük fazlalığına sahip olur. Atom başına aktarılan yük 'etkin yük' olarak bilinir [18]. Bu yük aktarması, III-V grubundaki bağlanmaya iyonik bir görünüm kazandırır. Bu yüzden onların bağlanmaları, kovalent ve iyonik bileşenlerin karışımıdır. Fakat bu atomların çoğunda kovalent bağ baskındır. III-V grubu bileşikleri, polar kovalent karaktere sahiptir.

1.5. Sonuçların Hassaslığı

Çizelge 1.1’de ilk-ilke tekniği kullanılarak GaAs yarıiletkeni için farklı kesilim enerjileri (E_{cut}) için deneysel ve hesaplanan örgü parametreleri kullanılarak hesaplanan bant aralıkları sunulmaktadır.

Çizelge 1.1. GaAs için hesaplanan örgü parametresi kullanılarak farklı kesilim kinetik enerjileri için enerji aralığı (E_g) değerleri. Hesaplanan örgü parametresi değeri 5.60 Å olarak alındı.

$E_{cut}(Ry)$	$E_g(eV)$
10	0.4819
20	0.5137
30	0.5146
40	0.5145
50	0.5146
60	0.5146

Bu tez çalışmasında kullanılan E_{cut} 40 Ry’dir. Fakat Çizelge1.1’den de görüldüğü gibi hesaplanan bant aralığı 1.52 eV’luk deneysel değeriden küçüktür. Bunun sebebi metot bölümünde sunulacaktır. Bant aralığı hesabındaki bu uyumsuzluk bir taban durum teorisi olan DFT’nin teorisinden ve kısmen de potansiyelimsinin seçiminden gelmektedir.

Çizelge 1.2’de ise bu tezde kullanılacak olan III-V yarı iletkenlerin deneysel ve hesaplanmış örgü parametreleri ve enerji aralıkları sunulmuştur. Hesaplanan örgü parametreleri genellikle deneysel değerlerden küçük çıkmıştır. Genellikle teorik örgü parametreleri deneysel örgü parametrelerine göre daha küçüktür ve bu literatürle uyumludur. Örneğin GaAs, InP, GaP, InAs, InSb için hesaplanan örgü parametreleri deneysel örgü parametrelerinden sırasıyla ~0,9% , ~5%, ~0.9%, ~0,3%, ~0,6% daha küçüktür.

Çizelge 1.2. Bazı III-V yarıiletkenler için deneysel ve hesaplanan örgü parametresi a ve enerji aralığı E_g değerleri.

	<i>GaAs</i>	<i>GaP</i>	<i>InP</i>	<i>InAs</i>	<i>InSb</i>	<i>Referanslar</i>
$a(\text{Å})$	5.65	5.45	5.87	6.06	6.48	(Deneysel) [25]
$E_g(eV)$	1.42	2.27	1.34	0.35	0.18	(Deneysel) [25]
$a(\text{Å})$	5.60	5.40	5.83	6.04	6.44	(Bu çalışma)
$E_g(eV)$	0.58	1.31	0.58	0.00	0.00	(Bu çalışma)

1.6. Tez Yapısının Özet Sunumu

Bu tezde, Bölüm 2’de teorik yaklaşımlar ve hesaplama (computational) prosedürünün özeti sunulacaktır. Bölüm 3’te ise yüzey çalışmaları için önemli olan LEED, RHEED, PES, STM, XSW gibi bazı deneysel teknikler sunulacaktır. Bölüm 4’teki sonuç bölümünde ise yapılan teorik çalışmalar alt başlıklar halinde sunulacaktır. Bu alt başlıkların birincisinde bazı temiz III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri için atomik ve elektronik yapı hesapları sunulmuştur. İkinci bölümde ise farklı θ -oranları için III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri tarafından tutulan Bi atomu için atomik ve elektronik yapılar deneysel verilerle kıyaslanarak teorik olarak sunulmuştur. Üçüncü bölümde ise grup-IV atomlarının GaAs-(1 \times 2) yüzeyindeki davranışları incelenmiştir ve bu yapılar için de atomik ve elektronik yapılar sunulmuştur.

2. METOD

2.1. Giriş

Bu bölümde çok-cisim Hamiltoniyeni tanımlanacak ve bu Hamiltoniyende elektron-elektron, elektron-iyon etkileşmeleri hesaba katılacak ve bu etkileşmenin oluşturduğu potansiyellerin Schrödinger denkleminde nasıl kullanılacağı görülecektir.

2.2. Çok Cisim Problemi

Bir kristal sistemdeki elektron ve iyonların davranışları çok cisim dalga fonksiyonu (ψ) ile ifade edilir. **Hata! Düzenleme alan kodlarından nesnel oluşturulamaz.** dalga fonksiyonu fiziksel bir sistemde bulunan bütün taneciklerin konumlarına ve zamana bağlıdır. Bu sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir ve bu dalga fonksiyonu Schrödinger denklemini sağlamak zorundadır. Schrödinger dalga denklemi şu şekilde yazılır:

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

Burada \hat{H} Hamiltoniyeni, $\psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ 'de sistemdeki \vec{R} konumundaki tüm iyonlar ve \vec{r} konumundaki elektronlar için dalga fonksiyonunu temsil eder. Spin-orbit göz ardı edilerek Hamiltonyen şu şekilde yazılabilir [27].

$$\hat{H} = T_{el} + T_{iyon} + V_{el-iyon} + V_{el-el} + V_{iyon-iyon} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_i} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_I} \sum_{J \neq I}^{N_I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

- İyonların aynı Z 'ye sahip olması gerekli değildir.
- Tüm Coulomb tipi etkileşimler farklı bileşenler için üzerinden çifte toplama sahiptirler, bundan dolayı $\frac{1}{2}$ terimi ile çarpılırlar (2.3 denklemindeki 4. ve 5. terimler için).
- Son iki terimdeki iç toplamda $i=j$ ($I=J$) terimleri hesaba katılmamalı, böylece de elektronlar (iyonlar) kendi kendileriyle etkileşmezler. Bu elektron iyon terimi için gerekli değildir (2.3 denklemindeki 3.terim).

Atomik birimler ($\hbar=m_e=e^2=4\pi\epsilon_0$) göz önüne alınırsa 2.3 denklemini

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_{i=1}^{N_i} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j \neq i}^{N_j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_I} \sum_{J \neq I}^{N_J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.4)$$

şekline dönüşür. Burada M_I kütle, Z_I atom sayısı, \vec{r}_i ve \vec{R}_I ise elektron ve iyonların kordinatlarıdır. Denklem 2.4'deki birinci terim elektronun, ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerji operatörüdür. Üçüncü terim iyon ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında, beşinci terim ise iyonlar arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir.

Denklem 2.4'ün çözümü oldukça karmaşıktır. Bu karmaşıklığı ortadan kaldırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi sıkça kullanılan Born-Oppenheimer Yaklaşımı'dır. Born-Oppenheimer yaklaşımı (adiyabatik yaklaşım) bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşıma göre elektron ve iyonların hareketleri ayrı ayrı incelenir, çünkü elektron ve çekirdeğin kütleleri karşılaştırıldığında çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden çok daha ağırdır ($M_{\text{çekirdek}} \approx 1836 \times m_{\text{elektron}}$). Bu durumda çekirdeği sabit, elektronları

hareketli kabul edebiliriz. Böylece çekirdeğin kinetik enerjisi (T_{iyon}) ve iyonlar arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimi terimi ($V_{iyon-iyon}$) ihmal edilebilir.

Bu durumda 2.2 denklemini

$$\hat{H}_{el} = T_{el} + V_{el-iyon} + V_{el-el} \quad (2.5)$$

şekline dönüşür. Bu ifade N_e tane elektronun, N_i tane iyon alanındaki hareketini tanımlayan ‘*elektronik Hamiltoniyen*’ ifadesidir.

Born-Oppenheimer yaklaşıklığında atomun her yerdeğiştirme anında elektronların aniden taban duruma geçtiği varsayılır. Bu da bize sabit bir iyon sistemindeki kuantum mekanik problemlerini inceleme olanağı verir. İyonların konumu da taban-durumu elektronik dalga fonksiyonunu belirler. Bir sonraki adım elektronik Schrödinger denklemini çözerek enerjiyi hesaplamaktır [28]. Toplam dalga fonksiyonunda Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak iyonik ve elektronik dalga fonksiyonlarının çarpımı şu şekilde yazılabilir:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.6)$$

Burada \vec{R} iyonların konumlarını ($\vec{R}_i : i=1, \dots, N$) ve \vec{r} ‘de elektronların koordinatlarını ($\vec{r}_i : i=1, \dots, M$) temsil eder. $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ iyonik dalga fonksiyonu olup sadece elektronların koordinatlarına ve iyonların konumlarına bağlıdır. Ayrıca buradaki elektronik dalga fonksiyonunu $\chi(\vec{R})$ de \vec{R} ‘nin iyonik dağılımına bağlıdır. Denklem 2.1 ve denklem 2.6 birleştirilerek iki yeni denklem elde edilir.

İyonlar için,

$$\left[\hat{H}_{iyon} + E_{el}(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}) = E \chi(\vec{R}) \quad (2.7)$$

Elektronlar için,

$$\left[\hat{H}_{el} \right] \Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el} \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Hamiltonyen elektronlar için aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\hat{H}_{el} = T_{el} + V_{el-iyon} + V_{el-el} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_i} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_{e-e}(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

Burada V_{ext} dış potansiyel, V_{e-e} elektron-elektron etkileşmesidir. Elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşme terimi V_{ext} , *tüm-elektron metodu* veya *potansiyelimsi metodu* gibi iki metodla incelenebilir.

2.3. Elektron-Elektron Etkileşmesi

Denklem 2.9 oldukça karışık pek çok parçacık öz değer problemi içerdiğinden hala çözümü çok zordur. Schrödinger denkleminin büyük bir kısmının çözümü için günümüzde yaygınca kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlar;

- dalga fonksiyonu yaklaşımı
- yoğunluk fonksiyonu yaklaşımıdır

Bu iki yaklaşım Schrödinger denklemini tek parçacıklı denkleme indirgeyen değişik tekniklerdir.

2.3.1. Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Bir kristal sistemdeki elektronların kuantum mekaniksel hareketlerini tanımlamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonu hesaplanmalıdır. Bu hesaplama için de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılmalıdır. Schrödinger denklemini çözmek için ise sistemin potansiyelini tanımlamamız gerekmektedir ve bu potansiyel

katı içindeki elektronların davranışlarıyla belirlenebilir. Eğer sistemde var olan tüm potansiyeller hesaba katılarak hesaplama yapılmak istenirse yaklaşık olarak 10^{23} civarında diferansiyel denklemi aynı anda çözmemiz gerekecektir. Fakat bu günümüzdeki bilgisayarlarla pek mümkün değildir. Bu problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından ortaya atıldı. Hartree teoremi Pauli Dışarlama ilkesini ihmal ettiği için öne sürdüğü teori kabul görmedi. Bunun üzerine Hartree-Fock Teorisi öne sürüldü.

Hartree teorisi

Bu yaklaşım 1930'lerde Gouglas R. Hartree tarafından ortaya atıldı [29]. Hartree yaklaşımı, bağımsız elektron yaklaşımı veya öz uyumlu alan metodu (self-consistent field: SCF) olarak da adlandırılır ve bu yaklaşımda elektronların etkileşmediği varsayılır. Hartree teorisi pratik hesaplamalarda kullanılmamasına rağmen incelenmesinin tek sebebi Hartree-Fock ve Kohn-Sham metotlarının çıkış noktası olmasıdır.

Bağımsız-parçacık yaklaşımı kullanılarak çoklu elektron dalga fonksiyonu, tek parçacıklı dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılabilir:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.10)$$

Hartree'nin önerdiği tek parçacık eşitliği,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i^H \phi_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Ve Hartree'nin önerdiği potansiyel

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.12)$$

Şeklindedir. Öyleyse Hartree yaklaşımına göre toplam enerji şöyledir:

$$E^H = \sum_i \langle \phi_i | \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) \right] \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \phi_i \phi_j | \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.13)$$

Denklem 2.11 öz uyumlu çözülebilen tek parçacıklı eşitliklerdir. Fakat, Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesini ihmal ettiği için doğru bir yaklaşım değildir. Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında *antisimetrik* olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir, yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder. Fakat bu ihmale rağmen Hartree metodu atomların kabuk yapısını yeniden üretebildiği gibi yarı nicel olarak atomik elektron yoğunluklarını da doğru tahmin eder. Bütün bunlar kinetik enerji için verilen bağımsız parçacık yaklaşımının başarısıdır [28].

Hartree-Fock teorisi

Hartree Yaklaşımının ihmal ettiği antisimetrikliği sağlamak için en iyi yaklaşım Slater determinantıdır. Orbitaleri $\phi_1(\vec{r}_1)$ ve $\phi_2(\vec{r}_2)$ olan iki elektronlu bir sisteme sahip olduğumuzu varsayalım, bu dalgafonksiyonları antisimetrikliği sağladığı koşullarda

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c[\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)] \quad (2.14)$$

olmalı. Burada c normalizasyon sabitidir. Bunu N -elektronlu sistemlere genişletirsek;

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_2) \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Burada iki sütun yada iki satır yer değiştirirse, determinant işaret değiştirecektir. Böylece antisimetriklik koşulu sağlanmış olur [30].

Fock, elektronun değiş-tokuş (exchange) enerjisini ve dalga fonksiyonunun antisimetrisini (Pauli Dışarlama İlkesi) hesaba katarak Hartree Teorisi'ni geliştirip Hartree-Fock (HF) Teorisi'ni ortaya attı. Değiş-tokuş katkısı, deneyle olan uyumu oldukça iyileştirir ve Hartree teorisinde var olan kendiyle-etkileşmeyi (self-interaction) ortadan kaldırır [28].

$$E^{HF} = E^H + E^{ex} \quad (2.16)$$

Tek parçacıklı dalga fonksiyonu için HF denklemi, Hartree denklemine değiş-tokuş potansiyeli eklenmesiyle elde edilir ve bunun sonucunda elde edilen denklem aşağıdaki gibidir.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{ex}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i^{HF} \phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Bu ifadedeki değiş-tokuş potansiyeli;

$$V_{ex} \phi_i(\vec{r}) = -e^2 \sum_j \phi_j(\vec{r}) \int \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.18)$$

Şeklinde ifade edildi. Bu denklem lokal olmayan değiş-tokuş potansiyelinin temsil eder. HF metodu toplam enerji ve elektron yoğunluklarını oldukça doğru tahmin eder [28]. Ayrıca HF hesaplamaları atomların temel enerji durumu için kullanıldı fakat katılar için bu hesaplamalar çok karmaşıktır. Bu teori yalıtkanlar ve yarıiletkenlerin elektronik durumlarını ve temel durum enerjilerini hesaplamada yetersiz kalmıştır. Bu yetersizlik, teoride değiş-tokuş etkileşmesinin perdelemesinin (kolerasyon etkisi) ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır.

2.3.2. Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

Thomas-Fermi teorisi

Etkileşen elektron sistemlerinde dalgafonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullanmak ilk olarak Llewellyn Hilleth Thomas (1927) ve Erico Fermi (1928) tarafından önerildi. Bu teori Thomas-Fermi (TF) Yaklaşımı olarak bilinir. Bu yaklaşımda, Hartree Teorisinde olduğu gibi, elektronlar birbirinden bağımsız ve aralarında sadece elektrostatik etkileşim olduğu varsayılır. Bu varsayıma göre sistemin kinetik enerjisinin aşağıdaki gibi olduğu varsayıldı [31]:

$$T[n] = \int t[n(\vec{r})] dr \quad (2.19)$$

Burada $t[n(\vec{r})]$, sistemdeki etkileşmeyen elelektronların yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Bu eğer yoğunluk homojen veya homojenliğe yakın ise iyi bir yaklaşımdır. TF metodu yük yoğunluklarını ve elektrostatik potansiyelleri hesaplamada kullanılabilir fakat bu bazı kusurlar içerir: yük yoğunluğu çekirdekte sonsuzdur ve çekirdekten uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalmaz. Ayrıca bu yaklaşım oldukça basittir ve atomlar için nitel olarak doğrudur. Buna rağmen moleküller için iyi bir bağ enerjisi vermez. Thomas-Fermi metodunun Hartree

metodundan tek farkı kinetik enerji için elektron gazı ifadesi kullanmasıdır ve böylece atomların kabuk modelini üretmede başarısızdır [28]. Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisince öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), 1960'lı yıllarda Hohenberg ve Kohn (1964) [3], daha sonra Kohn ve Sham (1965) [4] tarafından geliştirildi. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir. Geleneksel elektronik yapı metodları, atom iyonları tarafından oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir *dış potansiyel* alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır. Fakat bu yaklaşıklara rağmen sonuca ulaşmak oldukça zordur. Çünkü N sayısı çok küçük olsa bile problemi çözmek çok zordur, bileşke dalga fonksiyonları da karmakarışık olur. Birde hesaplama süresi, N arttıkça çok hızlı artar [32].

Yoğunluk Fonsiyonel Teorisinin amacı, elektronik sistemin toplam taban durum enerjisinin tüm terimlerini dalga fonksiyonunu elimine ederek yoğunluk fonksiyonuna bağlı olarak yazmaktır. Bunun için ilk olarak yoğunlukla ilgili olan elektronik enerji minimize edilip taban durum enerjisi ve bununla ilgili yoğunluk elde edilecek. Bu sonuçlar ise Hohenberg-Kohn Teoreminde tartışılacak.

İlk olarak elektronik Hamiltoniyendeki (2.5) terimleri yoğunluk cinsinden yazalım. Bu ifadedeki $\hat{V}_{el-iyon}$ ve \hat{V}_{el-el} terimlerini yoğunluğun fonksiyonu olarak yazmak için ilk olarak yoğunluğun tanımını yapmamız gerekmektedir. Çok-cisim sistemlerinde yoğunluk, $n(\vec{r})$, çok-cisim dalgafonksiyonları için tek-parçacık yoğunluk operatörünün beklenen değeri hesaplanarak bulunabilir ve sonuç olarak yoğunluk aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. Beklendiği gibi dalgafonksiyonunun normalize

olduğu varsayılır ve tüm uzaydaki elektronlar üzerinden elektron yoğunluğunun integrali alınır.

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (2.20)$$

Bu ifadenin kullanılması elektron-iyon ve elektron-elektron enerjilerinin yoğunluğun fonksiyonu olarak yazılmasında kolaylık sağlar. Bu ifadeler aşağıda sırası ile verilmiştir.

$$E_{el-iyon} = \sum_I^{N_n} \int n(\vec{r}) \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) V_{el-iyon}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.21)$$

$$E_{el-el} = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta E_{el-el} \quad (2.22)$$

Buradaki ΔE_{el-el} terimi düzeltme terimidir. Kinetik enerji operatörü ise türev terimi içerdiği için bunu yoğunluğun fonksiyonu cinsinden yazmanın bir yolu yoktur. Çünkü dalga fonksiyonu toplamak ve tek ortalama karesi cinsinden yazmak imkansızdır.

$$T = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \nabla^2 \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.23)$$

Bu zorluğun üstesinden gelmek için, yoğunluk fonksiyonel teorisinde bir kilit varsayım yapıldı ve yoğunluğun tek parçacık orbitallerinin ortalama karesinin toplamına eşit olduğu varsayıldı.

$$n(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2 \quad (2.24)$$

Bu orbitaller *Kohn-Sham Orbitalleri* olarak adlandırılır ve bunlar ilk olarak tamamen tamamlanmamış HF formalizimindeki Slater determinantındaki orbitallerle benzerdir.

Burada çok-cisim sistemleri yerine gerçek sistemlerdeki gibi aynı taban durum yoğunluğuna sahip tek-parçacık orbitallerini içeren yardımcı sistemleri hesaba katabiliriz. 2.24 denklemine göre kinetik enerji Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerjilerinin toplamı olarak yazılabilir. Tabi ki bu gerçek çok-cisim sistemindeki kinetik enerjiye eşit olmayacak. O zaman kinetik enerjiyi tek-parçacık kinetik enerjisi artı düzeltme terimi olarak yazabiliriz.

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \Delta T \quad (2.25)$$

Sonuç olarak toplam taban durum enerjisi;

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{el-iyon}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta T + \Delta E_{el-el} \quad (2.26)$$

Olarak yazılabilir. Kinetik enerji, direkt olarak $n(\vec{r})$ 'ye bağlı yazılmayabilir fakat $n(\vec{r})$ ile minimize edilen eşdeğerdeki orbitallere minimize edilebilir. Denklem 2.26'daki son iki terim hariç diğer tüm terimler dalgafonksiyonundan, yoğunluğa tam olarak dönüştürüldü. Burdaki son iki terim *değiş tokuş-korelasyon (exchange-correlation) enerjisi* olarak adlandırılır.

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.27)$$

Bu terimin esas kaynağı N tane etkileşen ve etkileşmeyen parçacıklı sistemin arasındaki farktır. Daha özel olarak;

- Değiş-tokuş enerjisi, Hartree'nin ihmal ettiği Pauli itmesidir.
- Korelasyon enerjisi, iki elektron arasındaki itmedir.

DFT yaklaşık bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin nasıl kurulabileceği hakkında bir ipucu vermez. Fakat doğru bir E_{xc} , yoğunluğun evrensel bir fonksiyonelidir, yani her türlü sisteme ve farklı fiziksel durumlara kolaylıkla uygulanabilir. Bu terimi açıklamak için de birçok iyi geliştirilmiş yaklaşım vardır. Fakat burada sadece Yerel yoğunluk (Local Density Approximation: LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent (Generalized Gradient Approximation: GGA) yaklaşımlarını incelenecektir.

Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg-Kohn 1964 yılında iki önemli teorem öne sürdü [3]. Bu teoremler [27]:

Teorem I: $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyelindeki etkileşen elektronların oluşturduğu her sistemde, bu potansiyel taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ tarafından, sabit hariç tutularak, tam olarak tanımlanabilir.

Sonuç I: Böylece Hamiltoniyen, enerjideki değişim sabiti hariç tutularak, tam olarak tanımlanabilir. Böylece tüm durumlar için (uyarılmış ve taban durumu) çok cisim dalgafonksiyonu ve sistemin diğer tüm özellikleri taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ verilmesi, ile tamamen tanımlanmış olacak!

Teorem II: Genel bir fonksiyonel olan $E[n]$, uygun her dış potansiyelde ($V_{ext}(\vec{r})$), $n(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanabilir. Her belirli dış potansiyelde, sistemin taban durum enerjisi bu fonksiyonelin evrensel minimum değeri olur ve fonksiyoneli minimum yapan $n(\vec{r})$ yoğunluğu, tam taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ 'dir.

Sonuç II: $E[n]$ fonksiyoneli, taban durum enerjisi ve yoğunluğunu tanımlamak için yeterlidir. Genel olarak elektronların uyarılmış olduğu durumlar diğer anlamda tanımlanmış olur.

Kohn-Sham Denklemleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, elektronik yapı hesaplamalarında Kohn-Sham tarafından 1965’de öne sürülen bir yaklaşımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşıma göre gerçek çok-cisim problemi yerine, çok-cisim sistemlerinin özelliklerini tam olarak hesaplamak için pratikte yaklaşık formülasyonları başarılı şekilde ispatlayabilen *bağımsız parçacık modeli* kullanılmaktadır [27]. Yani genel olarak KS denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar ve bu KS denklemlerinin çözümünü kolaylaştırır. Ancak KS elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri KS denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla KS denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına imkan verir.

Kohn-Sham teoremine göre enerji ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{el-iyon}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc} \quad (2.28)$$

Bu denklemden de etkin potansiyel aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$V_{etkin} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Böylece Schrödinger-benzeri bir denklem elde edilir.

$$\left[\hat{T} + V_{etkin} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Buradaki önemli bir fark V_{etkin} 'dir ki bu da yoğunluğa ve dolaylı olarak orbitallere bağlı olan V_H , V_{xc} ve V_{ext} terimlerinin toplamı olarak tanımlanabilir. Sonuç olarak bu tuhaf bir durumdur çünkü orbitallerdeki her değişim potansiyeli etkiler. Denklem öz uyumlu çözülmelidir.

- 1- Verilen başlangıç yoğunluğundan V_{etkin} hesaplanır.
- 2- V_{etkin} Schrödinger benzeri $[\hat{T} + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi(\vec{r})$ denkleminde yerine yazılıp $\phi_i(\vec{r})$ 'ler elde edilecek.
- 3- Elde edilen $\phi_i(\vec{r})$ 'ler $n(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2$ 'de yerine yazılarak yeni yoğunluk elde edilecek.
- 4- Belirlenen hassasiyet sağlanmıyorsa 1-3 arası işlemler bulunan yeni yoğunlukla tekrar edilecek.
- 5- Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk 2.28 denkleminde yerine yazılıp sistemin taban durum enerjisi elde edilmiş olacak.

Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem (2.30) zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Schrödinger benzeri bu denklemin Schrödinger denkleminin farkı, potansiyelin elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılmasıdır. Burada elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli, Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyeli olmak üzere başlıca 2 parçaya verilir. Değiş-tokuş-korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Değiş-tokuş ve Korelasyon enerjisini çözümlen bir çok yolu vardır. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent (GGA) yaklaşımı bunların en önemlileridir.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Değiştokuş-korelasyon hesaplamalarında kullanılan bir yaklaşım olan LDA'da, bir molekül veya katıdaki herbir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır [34].

Değiştokuş-korelasyon enerjisi iki terim içerir.

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.31)$$

$E_x[n]$ değiştokuş ve $E_c[n]$ korelasyon enerjileridir. DFT'deki LDA'da \vec{r} noktasındaki homojen olmayan elektron yoğunluğu, ϵ_{xc} , aynı yoğunluklu homojen elektron gazı ile yer değiştirir.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.32)$$

Literatürde ϵ_{xc} 'yi açıklamak için birçok öneri vardır. Ceperley-Alder [35] yaklaşımı en kesin olanıdır ve Perdew ve Zunger [36] tarafından yapılan parametrizasyonu kullanmayı kolaylaştırır.

$$\epsilon_{xc}^{\text{hom}}[n(\vec{r})] = \epsilon_x^{\text{hom}}[n(\vec{r})] + \epsilon_c^{\text{hom}}[n(\vec{r})] \quad (2.33)$$

\vec{r} noktasındaki değiştokuş enerjisi, düzgün (uniform) elektron gazının analitik Hartree-Fock davranışı aracılığıyla hesaplanabilir.

$$\epsilon_x [n(\bar{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n(\bar{r})]^{\frac{1}{3}} \quad (2.34)$$

Korelasyon enerjisi, analitik davranışlar ve Monte-Carlo Simulasyonunun karışımıyla tanımlanırlar. Bu nümerik sonuçlar Perdew-Wang (PW) [37] parametrize formuna fit edilir. Genellikle ulaşılabilir diğer parametrizasyonlar Perdew-Zunger (PZ) [36] ve Visko-Wilk-Nusair (V-W-N) [38]'dir. Perdew-Zunger (PZ) parametrizasyonuna göre ϵ_x ve ϵ_c Hartree biriminde,

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= -\frac{0.4582}{r_s} \\ \epsilon_c &= -\frac{0.1423}{(1+1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)} \quad r_s \geq 1 \\ \epsilon_c &= -0.0480 + 0.0311\ell nr_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ell nr_s \quad r_s < 1 \end{aligned} \quad (2.35)$$

olarak ifade edilir Buradaki r_s terimi ise aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \Rightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli de;

$$V_{xc} = \epsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s} \quad (2.37)$$

olarak elde edilir [39]. LDA'ya göre yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü DFT temel durum seviyesini baz alır. Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.

Genelleştirilmiş Gradient yaklaşımı (GGA)

GGA yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan bir yaklaşımdır. GGA'ya göre, spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi aşağıdaki gibi verilir [27].

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\vec{r}) \in_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d^3r n(\vec{r}) \in_x^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Burada F_{xc} boyutsuzdur ve $\in_x^{\text{hom}}(n)$ ise polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir.

Değiş-tokuş, “spin-ölçme ilişkisi” (spin-scaling relation) ile aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]] \quad (2.39)$$

$E_x[n]$, $n(\vec{r})$ yoğunluğunun polarize olmamış sistemi için değiş-tokuş enerjisidir. Böylece değiş-tokuş için yalnızca spin-polarizesiz $F_x(n, |\nabla n|)$ 'i hesaba katmalıyız. m'inci durumun boyutsuz indirgenmiş gradyentine göre,

$$s_m = \frac{\nabla^m n}{(2k_r)^m n} = \frac{\nabla^m n}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (2.40)$$

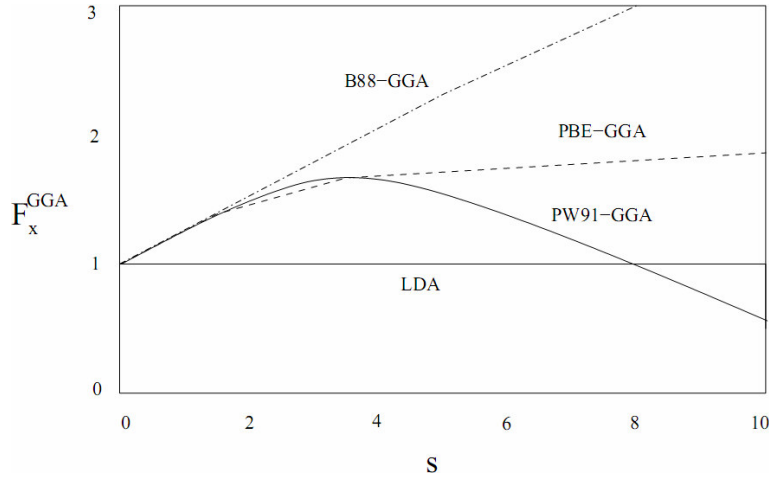
tanımlanabilir. $k_F = 3\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} r_s^{-1}$ 'dir. s_m , elektronlar arası ortalama r_s uzaklığına göre normalize edilmiş yoğunluğun m'inci dereceden kesirli değişimi ile orantılıdır. Birinci gardiyent açıkça

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} r_s} \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilebilir. F_x 'in genişlemesindeki en düşük durum terimleri analitiksel olarak hesaplanabilir.

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.42)$$

$F_x(n, s)$ için $s = s_1$ durumunda birçok form önerildi. Bunlardan en çok kullanılan üç tanesi Becke (B88) [40], Perdew ve Wang (PW91) [41] ve Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE)'dir [42]. Şekil 2.1'de F_x için bu üç yaklaşımın karşılaştırılması görülmektedir. Birçok diğer yaklaşımlar ise F_x 'in B88 ve PBE arasına düşmesine yol açar. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere GGA'yı iki bölümde ele alacağız. (i) küçük s ($0 < s \lesssim 3$) ve (ii) büyük s ($s \gtrsim 3$).



Şekil 2.1 Değiş tokuş iyileştirme faktörü F_x 'in boyutsuz yoğunluk gradyenti s 'e göre çeşitli GGA'ler için gösterimi [27].

Birinci bölgede birçok fiziksel uygulamada farklı $F_x(s)$ yaklaşık olarak aynı şekillere sahiptir. Küçük yoğunluk gradiyent dağılımlı birçok geleneksel sistemler için GGAs benzer ilerleme gösterir. En önemlisi $F_x \geq 1$ için tüm GGAs için değiştokuş LDA'dan küçüktür. Tipik olarak katı hale göre atom bölgelerinde yoğunluk çok hızlı değişir ki bu da değiştokuş enerjisinin atomdam, molekül ve katılara kadar belirgin düşüşüne sebep olur.

İkinci bölgede $F_x(s)$ 'nin farklı limitleme davranışları $s \rightarrow \infty$ 'a gitmesi için seçilen farklı fiziksel koşullardan kaynaklanmaktadır.

- B-88 GGA'da $F_x^{B88-GGA}(s) \sim s/\ln(s)$ doğru değiştokuş enerji yoğunluğu ($\epsilon_x \rightarrow -\frac{1}{2}r$) vermesi için seçilmiştir.
- PW-91 GGA'da $F_x^{PW91-GGA}(s) \sim s^{-1/2}$ seçimi Lieb-Oxford koşulunu sağlar ve eğer fonksiyonel ince tabaka yada çizgi için düzenli bir limite sahipse düzenli olmayan ölçeklendirme (scaling) koşulu sağlanmalıdır.
- PBE GGA'da düzenli olmayan ölçeklendirme koşulu $F_x^{PBE-}(s) \sim \text{sabit}$ basitleştirilmiş parametrizasyon seçimine indirgenir.

LDA'dakinin tersine GGA'daki F fonksiyonu tek değildir ve pek çok önerilmiş formu vardır. GGA'yı kurarken tam fonksiyonelin bilinen birçok özelliği, yaklaşımın limitli fonksiyoneline dahil edilmeye çalışılır. GGA kuantum kimyasında doğruluk bakımından öteki geleneksel metodlarla yarış halindedir ve maliyeti düşüktür. Literatürde bir tane LDA fonksiyoneli mevcut olduğu halde birçok GGA ve meta-GGA veya hibrid fonksiyonel üretilmiştir. LDA örgü sabitlerini genellikle %1-2 doğrulukla tahmin eder. GGA ve meta-GGA deneysel değere daha çok yaklaşır ve bunlarda da balk modülü için bağıl hata biraz daha büyük olur. Fakat kohesif (bağlanma) enerji hesaplamalarındaki doğruluk GGA'da LDA'dan daha iyidir.

DFT'nin katıhal fiziğinde esas kullanım alanı bant yapılarının hesaplanması üzerinedir. Genellikle Kohn-Sham bant yapısı deneysel bant yapısı ile doğrudan kıyaslanarak açıklanır. LDA ve GGA basit metallerin bant yapılarını deneylere çok yakın bulur fakat yarıiletkenlerle yalıtkanların yasak enerji aralıklarını deneylerden oldukça küçük tahmin eder.

DFT, elektronik yapı hesaplamaları için olgun bir teori haline gelmiştir. DFT'nin başarısı değiştokuş-korelasyon enerjisinin doğruluk derecesine bağlıdır. Daha doğru bir yaklaşım elde etmek için çalışmalar devam etmektedir. Katıhal fiziği açısından DFT, ilk-ilke bazından (first-principles) yola çıkarak malzeme özelliklerini hesaplamak için seçilen bir yöntemdir. Geleneksel DFT hesaplamaları örgü parametreleri gibi yapısal taban-durum özellikleri üzerine yoğunlaşırken, zamana bağlı DFT (Time Dependend Density Functional Theory: TDDFT) soğurma spektrumları gibi uyarılmış durum özelliklerini hesaplamaya olanak verir.

2.4. Elektron-İyon Etkileşmesi

Denklem 2.5'deki V_{ext} terimi iyon merkezleriyle elektron valansları arasındaki potansiyeli tanımlar. Denklem 2.5'nin özdeğer çözümlerinin sayısal hesaplamasında iki alternatif temsil önemli olmuştur. “Gerçek uzay temsili” ve “momentum uzay temsili”. Farklılıklara rağmen her iki metod da tekillığe bağlı olan uygulama

zorlukları içerir. Coulomb potansiyeline bağlı olarak elektron-iyon alışverişi her atomik alanda yük toplar. Elektron-iyon potansiyeli (-) sonsuzluğa yöneldiğinde, her bir iyonik alanda tekilliğe sahiptir. V_{ext} 'i incelemek için kullanılan iki yaygın yaklaşım vardır: “Tüm-elektron” ve “potansiyelimsi” yaklaşımları.

2.4.1. Tüm-elektron (all-electron) metodları

Tüm-elektron metodları iki gruba ayrılabilir. Lineer Muffin-Tin Orbital (LMTO) ve Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FLAPW. Her iki metotta da elektron-elektron ilişkisi Coulomb potansiyeli olarak düşünülebilir. Bundan dolayı bu metotlarda, dalga fonksiyonları farklı olarak alınmıştır.

Lineer Muffin-Tin Orbital (LMTO) Metodu

Lineer Muffin-Tin Orbital metodunda atomik küre yaklaşımı kullanılır. Bu metoda göre Wigner-Seitz hücresi S_{ws} yarıçaplı küreyle yer değiştirir ve atomik potansiyelin ($V(r)$) küresel simetrik olduğu ve küre dışındaki bölgelerde ise $V(r)$ 'nin sabit olduğu varsayılır. Burada küre yarıçapı $\sum_t S_t^3 = NS_{ws}^3$ şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki N atom üzerinden toplam alınır. Bu küre içindeki küresel potansiyel ara yer hacmini sıfır yapacak şekilde tüm atomik hacmi kaplar yani atomik küre yaklaşımında küreler uzayı bütünüyle doldururlar. LMTO tek elektron Schrödinger denkleminin çözümüyle tanımlanır. Yaklaşım özellikle düzensiz sistemler için oldukça başarılıdır ve bu metod DFT'nin LDA yaklaşımına dayanır [43]. Bu metotta kullanan kuvvetlerin hesaplanmasında zorluklara yol açan boş kürelerin nereye konulacağıdır.

Tam-Potansiyel Lineer Augmented Düzlem Dalgaları (FLAPW)

FLAPW metodu Wimmer ve arkadaşları tarafından çok iyi tanımlanmıştır [44]. Aslında bu metot atomik küre içinde şeklin potansiyele yaklaşımıyla genelleştirildi. Kürenin içindeki atomik orbitaller birçok küresel harmonikler olarak kullanıldı.

Diğer yanda küreler dışında pek çok düzlem dalgalar kullanıldı. Böylece kürenin sınırında eşleşme çok dikkatli yapılmış olmalıydı. Wei ve arkadaşları [45] bu metodu kullanarak enerji bantlarını, denge örgü sabitini, balk modülünü ve Tungsten'in kohesif enerjisini hesaplamışlardır ve deneysel sonuçlarla mükemmel bir uyum içinde olduğunu görmüşlerdir. Fakat LMTO durumundaki gibi bu metot oldukça hatalı kuvvet hesabıyla değer kaybeder.

FLAPW yöntemi ile 3-boyutta Poission denklemi çözülebilir. Poission denklemi bir materyalin elektrostatik potansiyelinin elektron dağılımına olan bağlılığını ifade eder. FLAPW yöntemiyle 3-boyutlu potansiyel etkileşimi, uygun hesaplamalarla tek boyuta indirgenebilir. FLAPW çalışmalarıyla süper örgülerin özellikleri açıklanabilmektedir. Bunların arasında metalik, yarıiletken ve yalıtkan katmanların özellikleri de vardır.

2.4.2. Potansiyelimsi (pseudopotansiyel) metod

Bir atom üç kısımda düşünülebilir; çekirdek, kor (core) elektronları ve valans elektronları. Kor elektronları tamamen dolu yörüngelerdeki elektronlardır. Kor elektronları çoğunlukla çekirdek çevresinde yerleşirler ve çekirdekle birlikte kaynaşarak iyon merkezini oluştururlar. Potansiyelimsi yaklaşımda iyon merkezleri molekül veya katıların elektronik özelliklerini belirlemede hiç rol oynamazken, valans elektronları açıkça hesaba katılır. Bu nedenle bir materyalin özellikleri valans elektronları tarafından belirlenir ve yapılan hesaplamalarda kor elektronlar açıkça düşünülmez. Potansiyelimsi yaklaşıma göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde valans elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Potansiyelimsi hesaplamalarında kor elektronları çekirdeğin potansiyeli içerisine dahil edilir. Potansiyelimsilerin türetilişlerinde birçok değer yaklaşık olarak doğru kabul edilir. Yani kısaca Potansiyelimsi yaklaşımın ana fikirleri şunlardır; (i) kimyasal olarak aktif olmayan elektronlar kor elektronları olarak adlandırılır ve hesaba katılmaz, (ii) kor bölgesinden dolayı ortaya çıkan gerçek Coulomb tipi potansiyel yerine valans elektronlarına etkiyen daha düzleştirici bir etkin potansiyel

kullanılır. Doğruluğu artırmak için kor elektronlarının bazıları valans elektronları olarak alınıp potansiyele katılır [1,5].

Varsayalım ki, Schrödinger denkleminde yer alan gerçek dalga fonksiyonu ψ valans elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılsın.

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.43)$$

b_c , ψ ve ϕ_c 'nin birbirine ortogonal olduğu durumdan belirlenebilir.

$$\langle \phi_c | \psi \rangle = 0 = \langle \phi_c | \phi \rangle + b_c \quad (2.44)$$

Denklem 2.44'dan b_c değerlerini kullanarak, Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \phi_c = \epsilon \phi \quad (2.45)$$

Burada E_c kor durum öz değeridir. Bu denklem,

$$(H + V_R)\phi = \epsilon \phi \quad (2.46)$$

veya

$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon \phi, \quad (2.47)$$

olarak ifade edilir. Burada denklem 2.46'da tanımlanan V_R , itici potansiyel operatörüdür. Phillips ve Kleinman göstermiştir ki,

$$V_{PS} = V_A + V_R \quad (2.48)$$

operatörü potansiyelimsi olarak adlandırılan zayıf ve düz bir potansiyel operatörüdür. İtici potansiyel (V_R) ve çekici kor potansiyeli (V_A) arasındaki potansiyel ihmalî “*Phillips İhmal Teoremi*” olarak bilinir. Denklem 2.47, düzlem dalga temel (basis) seti ve zayıf potansiyeller yoluyla düz dalga fonksiyonlarını kullanan özdeğerler için çözülebilir. Denklem 2.45’deki özdeğer, denklem 2.1’deki özdeğere benzerken Ψ gerçek dalgafonksiyonu ϕ ’ye benzemez. Denklem 2.47 Schrödinger benzeri Kohn-Sham denklemlerinin potansiyelimsi dönüşümüdür.

Potansiyelimsinin bir türü olan ultra-yumuşak potansiyelimsi (Ultrasoft Pseudo Potential: USPP) 1990’da Vanderbilt [46] tarafından önerildi. Bu yaklaşıma göre çok küçük düzlem dalga kesilimi (cutoff) ve böylece çok az sayıda düzlem dalga hesaba katılır.

2.5. Elektronik Kohn-Sham Eşitliğinin Momentum Uzayına Çevirisi

Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü, onun kristal örgüsünü verir. Bir kristalin verdiği kırınım deseni ise kristalin ters örgüsünün bir görünümüdür. Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi bir uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü, Fourier uzayındaki bir örgüdür. Dalga vektörleri her zaman Fourier uzayında alınır. Fourier uzayındaki her noktanın bir anlamı olabilir, fakat \vec{G} ters örgü vektörü ile tanımlanan noktaların özel bir önemi vardır [26]. Düzlem dalgalar, ($e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}$, $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$) Kohn-Sham denklemlerinin sabit bir potansiyelde çözümleridir ve Bloch formuna sahiptirler. Düzlem dalgalar analitik olarak basittir ve hesaplamalar hızlı Fourier dönüşümleri yardımıyla verimli bir şekilde elde edilir. Bu yüzden uygun bir baz olarak seçilirler. Ancak, etkin potansiyel güçlü Coulomb potansiyelini içerir ki bu potansiyel iyon yakınında dalga fonksiyonlarını güçlü bir şekilde değiştirmektedir. Bu nedenle Kohn-Sham orbitallerini doğru olarak açıklamak için çok sayıda düzlem dalga kullanılmalıdır.

Öz uyumlu çözülebilen Kohn-Sham denkleminin $[\hat{T}_s + V_{etkin}] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$ şeklinde ifade edilebileceğini yukarıda göstermiştik. Burada \hat{T}_s tek-parçacık kinetik enerjisidir. V_{etkin} ise dış (external), Hartree ve değiştokuş-korelasyon enerjisini içeren bir potansiyeldir. ϕ_i ve ϵ_i ise Kohn-Sham orbitalleri ve özdeğerleridir.

Kohn-Sham orbitallerinin düzlem dalga genişlemesi aşağıdaki denklem yardımı ile yapılabilir.

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \equiv \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle \quad (2.49)$$

$c_{i,\vec{q}}$ genişleme katsayısıdır ve $1/\Omega$, kroniker deltasının tanımını karşılayacak şekilde seçilmiş normalizasyon sabitidir.

Burada yapılmak istenen denklem 2.30'daki \hat{T}_s ve V_{etkin} ifadelerini tanımlamaktır. Kinetik enerjinin düzlem dalga tasvirini yapmak oldukça basittir ve diagonal formu aşağıdaki gibidir.

$$\langle \vec{q}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{1}{2} |\vec{q}|^2 \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \quad (2.50)$$

V_{etkin} potansiyeli örgüde periyodikliğe sahiptir ve bundan dolayı kristalin ters uzayındaki dalga vektörleri ile Fourier bileşenleri ile tanımlanmasına izin verilir. Bunlar yardımı ile V_{etkin} ifadesindeki ifadeleri tek tek düzlem dalga cinsinden ifade edelim.

Hartree terimi (Fourier temsili cinsinden)

$$V_H(\vec{G}) = 4\pi \frac{n(\vec{G})}{G^2} \quad (2.51)$$

ve düzlem dalgadaki değiştokuş-korelasyon potansiyeli

$$V_{xc}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} n_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{d\epsilon_{xc}(\vec{G}') + \epsilon_{xc}(\vec{G})}{dn} \quad (2.52)$$

şeklinde verilir. V_{etkin} ifadesini tam olarak ifade edebilmek için ise son olarak dış potansiyeli (iyonik potansiyel) düzlem dalga cinsinden tanımlamamız gerekmektedir. Bir kristalin $\kappa = i, \dots, n_{sp}$ ile verilen farklı atomlarının oluştuğunu düşünelim. Her bir κ için birim hücredeki $\hat{T}_{\kappa,j}$ pozisyonunda n^* kadar atom vardır. İyonik potansiyel izole edilmiş atom potansiyellerinin bir süperpozisyonu olarak yazılabilir.

$$V_{iyon-el(ext)}(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\vec{T}} V^{\kappa}(\vec{r} - \vec{\tau}_{\kappa,j} - \vec{T}) \quad (2.53)$$

Eğer denklem 2.53 de böyle bir fonksiyonun Fourier transformunu düşünürsek bu türetim aşağıdaki şekle dönüşür.

$$\begin{aligned} V(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \int_{\Omega} d\vec{u} V^{\kappa}(\vec{u}) \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{\kappa,j})) \underbrace{\sum_{\vec{T}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T})}_{N_{hücre}} \\ &= \frac{1}{\Omega_{hücre}} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \int_{\Omega} d\vec{u} V^{\kappa}(\vec{u}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{u}) \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa,j}) \\ &= \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^{\kappa}}{\Omega_{hücre}} S^{\kappa}(\vec{G}) V^{\kappa}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (2.54)$$

Burada

$$V^\kappa(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega^\kappa} \int_{\Omega} V^\kappa(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.55)$$

form faktörü ve

$$S^\kappa(\vec{G}) = \sum_j^{n^\kappa} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}_{\kappa,j}) \quad (2.56)$$

yapı faktörüdür. Bu yolla dış potansiyelin Fourier dönüşümü izole edilmiş atomik potansiyelin (potansiyelimsi yaklaşımla açıklanabilen) Fourier dönüşümüne indirgenir ve periyodikliği etkileyen düzlem dalgaların bir toplamıdır.

2.6. İyonik Pozisyona Göre Enerjinin Türevi

Toplam enerjinin birinci türevi aşağıdaki sonuçla tanımlandığı gibi elde edilir. Birinci türev bileşeni, iyonlar üzerindeki kuvveti verir.

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.57)$$

Burada x_i tek iyonun serbestlik derecesidir. Toplam enerji E şu şekilde yazılabilir.

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.58)$$

Burada \hat{H}_{KS} ise daha önceki bölümlerde anlatılan Kohn-Sham Hamiltonyeninin yaklaşık formudur ve Ψ , Kohn-Sham formülasyonunda bahsedilen, birbiriyle etkileşmeyen elektronların normalize edilmiş dalga fonksiyonudur. Böylece,

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle$$

$$F_i = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \left| \hat{H}_{KS} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H}_{KS} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.59)$$

Bununla beraber, \hat{H}_{KS} , Hamiltonyen operatörüdür ve elektronlar temel durumlarında olduğu zaman, Ψ bu operatörün bir özfonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.60)$$

Böylece 2.59 eşitliğini basitleştirebiliriz.

$$F_i = - \left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \left| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \right| \Psi \right\rangle \right] \quad (2.61)$$

İlk iki terim şu şekilde yazılabilir.

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.62)$$

$\langle \Psi | \Psi \rangle$, dalga fonksiyonunun normalizasyonudur ve türevi sifıra eşit olmasıyla sabit olacaktır. Yani burada Hamiltonyenin türevinin beklenen değerinin, enerjinin birinci türevine eşit olduğu sonucuna ulaşırız. Hamiltoniyen,

$$F_i = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.63)$$

Bu “*Hellmann-Feynman teoremi*” olarak bilinir [47].

Sonuç olarak eğer taban durum Kohn-Sham dalga fonksiyonu bilinirse kuvvetler hesaplanabilir. İlk türevi elde etmek için dalga fonksiyonunun iyonik pozisyonuna göre türevini hesaplamaya gerek yoktur. Ama şunu bilmek önemlidir ki; bu sonuç

dalga fonksiyonunun Kohn-Sham Hamiltonyeninin doğru öz durumu olmasına dayanır.

2.7. Brillouin Bölgesi

Kırınım şartının en önemli ifadesi Brillouin tarafından verilmiştir ve elektronların enerji bandı teorisinde kullanılan ifade budur. Brillouin bölgesi, ters uzaydaki Weigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin bölgesi, başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktalarına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan en küçük hacimdir [18].

Öteleme simetridir bir sisteme Bloch teoremi uygulanabilir ki burada dalga fonksiyonu için \vec{k} ile etiketlenen bir simetri tanımlanır. Birinci BZ'daki bütün \vec{k} değerleri üzerinden integral alınarak yoğunluk elde edilir.

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} n(\vec{k}) d(\vec{k}) \quad (2.64)$$

Burada $n(\vec{k}) = \sum_{i=1}^N |\phi_{i,\vec{k}}|^2$ 'dir.

Sınırsız sayıdaki elektron için dalga fonksiyonlarını hesaplama problemi, sonlu sayıda \vec{k} noktasında, sonlu sayıda elektron için hesaplamaya dönüştü. Fakat Brillouin bölgesinde, özelliklerin yavaşça değişmesini bekleyebiliriz, böylece uygun ağırlıklar (w_j) ile noktaların, \vec{k}_j , sonlu seçilmesi ile integral tahmin edilebilir.

$$n = \sum_j w_j n(\vec{k}_j) \quad (2.65)$$

Bu noktaların yeterli seçimi için birkaç tane şema önerilmiştir. Örneğin; Balderschi [48], Monkhorst ve Pack [49], Chadi ve Cohen [50]. Farklı simetridir kristaller için özel \vec{k} noktalarının iyi bir tanımı ve katıların elektronik yapıları ve fiziksel

özelliklerinin hesaplanmasında kullanımı Evarestov ve Smirnov [51] tarafından gösterilmiştir.

2.7.1. Yüzey Brillouin bölgesi

Ters örgü, aşağıdaki denklem gibi türetilir.

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} \vec{m}_j \vec{b}_j \quad (2.66)$$

Burada \vec{m}_j 'ler sıfır, pozitif veya negatif tamsayılardır ve \vec{b}_j 'ler ters örgünün ilkel öteleme vektörleridir. Birim hücrenin hacmi ve ters örgünün hacmi aşağıda verildiği gibidir.

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \Omega' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.67)$$

Ters örgünün ilkel öteleme vektörleri, kristal örgünün ilkel öteleme vektörleriyle tanımlanırsa;

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \end{aligned} \quad (2.68)$$

Bu denklemler yardımı ile fcc kristal örgünün ilkel öteleme vektörleri kullanılarak elde edilen ters örgü vektörleri,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-x + y + z)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(x - y + z) \quad (2.69)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(x + y - z)$$

Cisim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme olur.

fcc yapının ters örgü vektörleri,

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}[h(-x + y + z) + k(x - y + z) + l(x + y - z)] \quad (2.70)$$

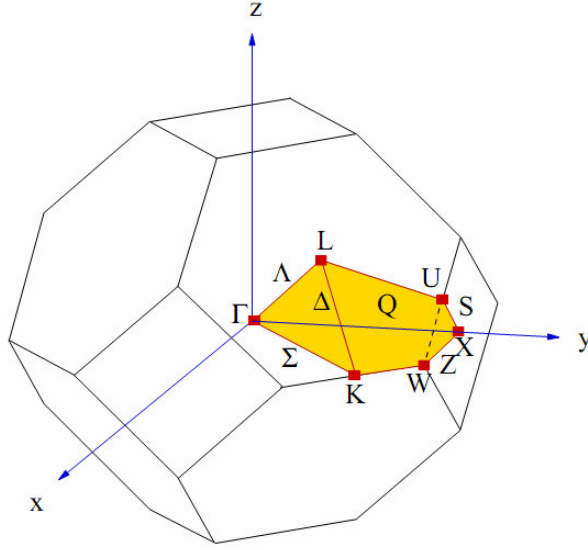
dir. Bu yapıdaki en kısa \vec{G} ters örgü vektörlerinin sayısı 8'dir ve bunlar aşağıda gösterildiği gibidir.

$$\frac{2\pi}{a}(\pm x \pm y \pm z) \quad (2.71)$$

Ters örgüdeki ilkel hücrenin sınırları en kısa \vec{G} ters örgü vektörlerinin orta noktalarından dik olarak geçen 8 düzlem tarafından belirlenir. Fakat böylece elde edilen tetrahedronun köşeleri ilave

$$\begin{aligned} &\frac{2\pi}{a}(\pm 2x) \\ &\frac{2\pi}{a}(\pm 2y) \\ &\frac{2\pi}{a}(\pm 2z) \end{aligned} \quad (2.72)$$

gibi ilave 6 ters örgü vektörünün orta noktalarından geçen dik düzlemler tarafından kesilir. Sonuç olarak 14 düzlem tarafından sınırlanan köşeleri kesilmiş tetrahedron, başlangıç noktası etrafında oluşturulan en küçük hacim yani fcc yapının ters örgüsündeki ilk Brillouin bölgesi'dir.



Şekil 2.2. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi.

Birinci Brillouin bölgesi şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu bölgenin sadece $\frac{1}{48}$ ’i eşsiz, geriye kalanlar bu bölümdeki noktalara simetrik olarak eşittir. Eşsiz olan bölüm (Brillouin bölgesindeki bölünemez alan) şekil 2.2’de taralı alanla gösterilmiştir. Başlıca simetri yönleri:

$$\Delta = \Gamma(0,0,0) - X\left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$$

$$\Lambda = \Gamma(0,0,0) - L\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right) \quad (2.73)$$

$$\Sigma = \Gamma(0,0,0) - K\left(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0\right).$$

şeklinde ifade edilir.

2.7.2. (001), (110) ve (111) yüzeyleri için yüzey Brillouin bölgesi

Yüzey Brillouin bölgesini, yüzeye dik doğrultuda bir yapay periyodiklik belirleyerek tanımlarız. (1×1) deseni için gerçek uzay örgü vektörleri aşağıdaki gibidir [1].

$$\begin{aligned}
 (001) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-1,1,0) & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,1,0) \\
 (110) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-1,1,0) & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(0,0,1) \\
 (111) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-1,1,0) & \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(-1,0,1)
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

Burada a balk kübik-örgü sabitidir. Yüzeyin ters örgüsünün ilkel birim hücresi, \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 ile tanımlanan bölgedir. Uygun ilkel ters örgü vektörleri ise;

$$\begin{aligned}
 (001) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-1,1,0) & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \\
 (110) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-1,1,0) & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(0,0,1) \\
 (111) \text{ yüzeyi için} \quad \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3}(-1,2,-1) & \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{3}(-1,-1,2)
 \end{aligned} \tag{2.75}$$

Seçilen yüzey ters örgü noktalarından ilkel ters örgü vektörleri \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 'nin dik olarak ikiye bölünmesinden elde edilen Weigner-Seitz alanı yüzey Brillouin bölgesidir.

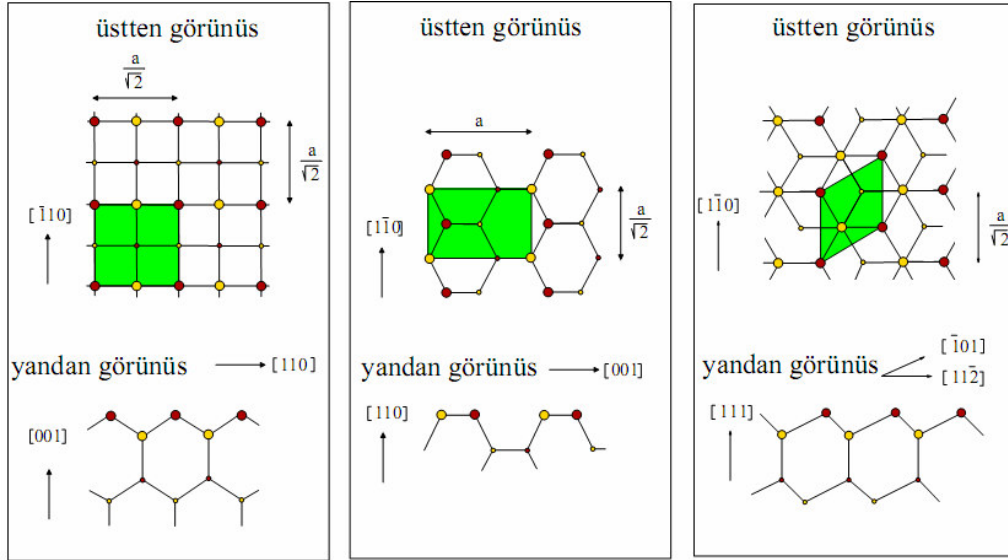
(2×1) modelinde reel uzay örgü vektörleri aşağıda verildiği gibidir.

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_1 &= a(-1,1,0) \\
 \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(1,1,0)
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

Ve bu vektörler için ilkel ters örgü vektörleri şu şekildedir.

$$\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0) \quad (2.77)$$

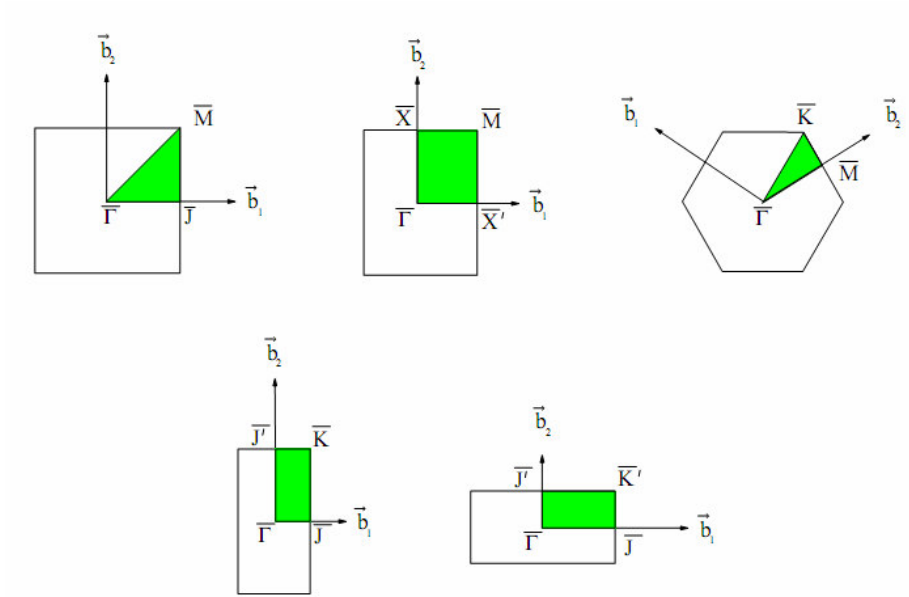
$$\bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$



Şekil 2.3. (1×1) örgü deseni ile (a) (001), (b) (110) ve (c) (111)'de sonlandırılmış çinko-sülfür yapıdaki yüzey ilkel birim hücreleri. Dikkat edilirse (100) ve (111) yüzey birim hücrelerinde yalnızca bir atom (ya anyon yada katyon) ve (110) birim hücrelerinde iki atom (bir anyon ve bir katyon) vardır. Aynı durum elmas yapı için de geçerlidir fakat orada anyon ve katyonun yerini aynı cins atom alır.

Hazırlanmış yüzeylerdeki (kesilmiş veya büyütülmüş) atomik pozisyonların yukarıda bahsedilen (1×1) örgü desenine uyması gerekmemektedir. İlkel yüzey birim hücrelerinden daha büyük iki-boyutlu örgüye yönlendirilen duruma uygun atomik pozisyonlarda mümkündür. Varsayalım ki yüzey birim hücre, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerinden ziyade $n_1\vec{a}_1$ ve $n_2\vec{a}_2$ vektörleri arasındaki bölge yüzey birim hücre olsun. Yüzeyin $n_1 \times n_2$ yeniden yapılanmış olduğu ve ilkel birim hücredeki atomların sayısı $n_1 n_2$ çarpı yeniden-yapılanmamış yüzeyin ilkel birim hücredeki atomların sayısı olduğu söylenir. Yüzey Brillouin bölgesi yeniden-yapılanmamış

yüzeyin Brillouin bölgesinin alanı çarpı $\frac{1}{n_1 n_2}$ 'lik bir alana sahiptir. Aşağıdaki şekilde yüzey Brillouin bölgeleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Elmas/çinko-sülfür yapıdaki yeniden-yapılanmamış (a) (001), (b) (110) ve (c) (111) yüzeyleri için yüzey Brillouin bölgeleri. (d) (001) ve (e) (111) yüzeyleri için yeniden yapılanmış (2×1) yüzey Brillouin bölgeleri.

Yüzey Brillouin bölgenin indirgenemez alanları şekil 2.4'de gösterilmiştir ve bu değerler aşağıda gösterildiği gibidir.

$$\bar{\Gamma} = \{0,0\}$$

$$\bar{X} = \frac{2\pi}{a} \left\{ \frac{1}{2}, 0 \right\}$$

$$\bar{X}' = \frac{2\pi}{a} \left\{ 0, \frac{1}{2} \right\}$$

(2.78)

$$\bar{M} = \frac{2\pi}{a} \left\{ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\}$$

Yüzey ters örgü vektöründen seçilmiş, ilkel ters örgü vektörleri \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 'nin Wigner-Seitz alanını dikey olarak iki eşit parçaya bölmesiyle yüzey Brillouin bölgesi elde edilir.

2.8. Özet

Bu bölümde, hesaplamalarda kullanılan metod ve teknikler hakkında bazı temel kavramlar sunulmuştur.

3. YÜZEY ANALİZİNDE KULLANILAN DENEYSEL METOTLAR

3.1. Giriş

1980'den beri yüzey çalışmaları için birçok teknik geliştirilmiştir. Yüzey analizinde kullanılan deneysel metotları dört ana başlık altında toplayabiliriz [20].

- Kırınım metotları
- Elektron spektrokopi metotları
- İyonlarla yüzeyleri araştırma
- Mikroskoplar

Şimdi bunları kısaca ele alalım.

3.2. Kırınım Metotları

Elektronlar veya x-ışını fotonlarını kullanan kırınım metotları yüzeylerin yapısını karakterize etmede yaygın biçimde kullanılır [20]. Yapısal bilgi alışılmış biçimde kristal tarafından elastik olarak saçılan parçacıkların/dalgaların analizinden hedeflenir. Kırılmış demetlerinin yoğunluğu birim hücredeki atomik düzen hakkında, kırılmış demetlerinin uzaysal dağılımı ise kristal örgü hakkında bilgi verir. Kırınım deseni kristalin ters örgüsüyle $k - k_0 = G_{hkl}$ şartı ile doğrudan ilişkili olduğundan kristal örgünün değerlendirilmesi mümkündür. Burada k_0 gelen dalga vektörü, k saçılan dalga vektörü ve G_{hkl} ters örgü vektörüdür. Saçılma elastik olduğundan $|k| = |k_0|$ 'dır. Bu iki ifade momentum ve enerjinin korunumu kanunlarını ifade eder. Kırınım, Ewald yapısı kullanılarak grafiksel olarak gösterilebilir (Ewald çizimi üç boyutta kırınım koşulunu sağlayabilmek için gerekli koşulu görmemizi sağlar). Ewald çizimi ile,

- Kristalin ters örgüsü oluşturulur.

- k_0 gelen dalga vektörü çizilir. Orijinden çizilen k_0 vektörü ters örgü noktasında biter.
- k_0 'ın orijininin $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ yarıçaplı bir küre çizilir.
- Kürenin yüzeyindeki ters örgü noktaları bulunur ve saçılan dalga vektörü k bu noktalara çizilir.

3.2.1. Düşük-enerjili elektron kırınımı (Low Energy Electron Diffraction: LEED)

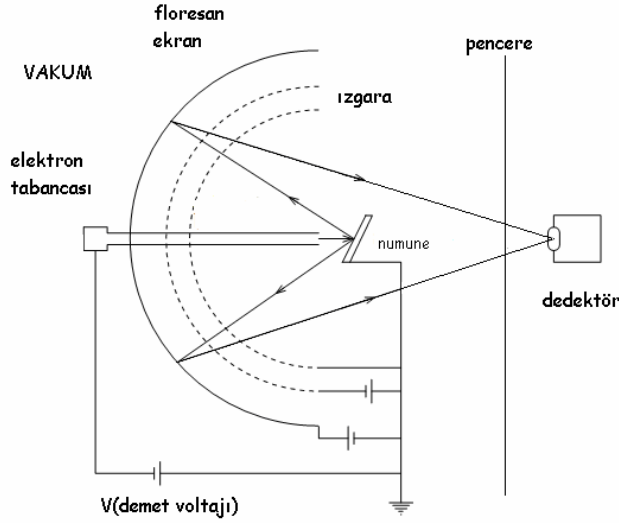
Düşük enerjili elektron kırınımı (LEED), yüzey yapısını tanımlayan çok güçlü bir metottur [26,52-54]. Yüzey analizi için düşük enerjili elektronların kullanımı aşağıdaki iki temel nedenden kaynaklanmaktadır.

- Elektronun de Broglie dalga boyu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad \lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{E(eV)}} \quad (3.1)$$

ile verilir. LEED de kullanılan enerji (30-200eV) mertebesindeki elektronlar atomik kırınım şartını sağlayan dalga boyuna ($\sim 1-2 \text{ \AA}$) sahiptirler. Yani λ atomlar arası mesafeden daha küçük mertebededir.

- Düşük enerjili elektronların ortalama serbest yolu çok kısadır. Birkaç atomik tabaka mertebesinde. Bu yüzden elastik çarpışmaların çoğu numunenin çok üst tabakalarında meydana gelir.



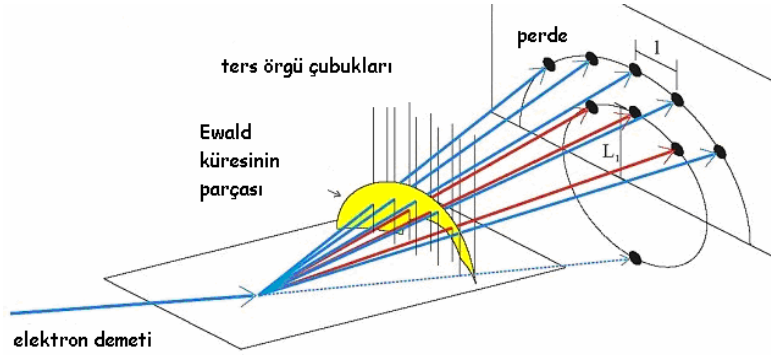
Şekil 3.1. LEED sisteminin şematik diyagramı.

LEED deneysel şeması şekil 3.1’de gösterilmektedir. Elektron tabancası anot voltajı kullanılarak hızlandırılan bir elektron demeti üretir. Anot elektronların kaçabileceği bir boşluk içerir. Bu elektronlar ızgaralara girer. Bu iki yarıküresel ızgaralar arasında yavaşlatıcı bir potansiyel uygulanır ki bu potansiyel elektronların ızgaraları geçmesine izin verir. Floresan perde yüksek pozitif potansiyelde tutulur ve böylece elektronlar hızlandırılır ve floresana çarpması ile uyarılır. Kırınım nokta desenleri video kamera kullanılarak kaydedilir. Bu teknik düzensiz yüzeylerden dolayı oluşan dağınık LEED şiddet dağılımlarını ölçmek için ($I(V)$ eğrisini kullanarak) yeterince hassastır.

3.2.2. Yansımali yüksek-enerjili elektron kırınımı (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)

RHEED, yapısal analizler için pek çok UHV sistemlerinde yaygın biçimde kullanılan hassas bir yüzey tekniğidir [26,52-54]. Deneysel MBE çalışmalarının ince film büyütme işleminde büyütme kontrol eden birkaç yöntem vardır. Özellikle RHEED balk yüzey yapısının ve üzerine büyütülen tabakanın yüzey yapısının direk ölçümüne olanak verir. Numune boyunca ortalama serbest yola bağlı olarak yüksek enerjili

elektronlar birkaç atomik tabaka derinlikli yüzeye yakın bölgelerde tutulur (örneğin 50-100 keV enerjili elektronlar 1000\AA civarında ortalama yola ve 1° geniş açısında 10\AA derinliğine nüfuz etme özelliğine sahiptir) [20].



Şekil 3.2. RHEED sisteminin şematik diyagramı.

Elektron tabancasından çıkan yüksek enerjili elektronlar $1-5^\circ$ lik sıyırma açısı altında numune yüzeyi üzerine gelir. Kırınım elektron demetleri floresan ekranda bir RHEED deseni üretir. RHEED ile hedeflenen temel yapısal bilgi LEED ile elde edilene oldukça benzerdir.

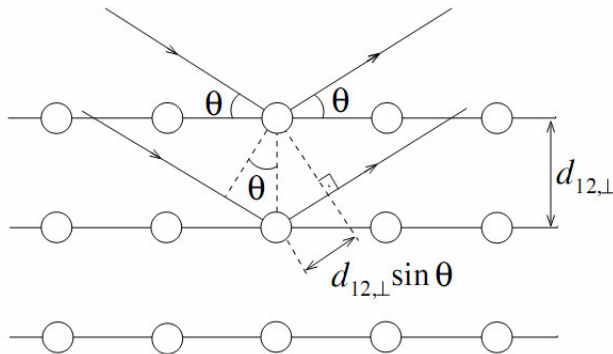
- Birincisi, yüzey mükemmelliği kırınım noktalarının keskinliği ve parlaklığı ile niteliksel olarak değerlendirilebilir. Ancak bu ilişki LEED'deki kadar açık değildir.
- İkincisi, ters örgü izdüşümünden numune yüzeyinin gerçek uzay örgüsü tespit edilebilir.
- Üçüncüsü, RHEED nicel yapısal analizler için, yani yüzeyin atomik dizilişini kontrol etmek için kullanılır.

Yukarıdaki genel kolaylıkların yanı sıra RHEED özellikle ince film büyütme çalışması ve çok katmanlı epitaksiyel yapıların oluşumunu izleme için faydalı bilgiler sağlar.

- Birinci yarar RHEED'in hassaslığından yüzey kabalıkları meydana çıkar ki bu data setini üç boyuta çıkarır. Yüzeyde üç boyutlu kristal adacıkları oluşursa onlar RHEED desenindeki yeni noktaların varlığı ile kolayca tanımlanabilir. Bu noktalar adalarda elektron kırınımını iletme ile üretilir.
- İkinci yarar RHEED düzeninde elektron tabancası ve ekranın numuneden uzağa yerleştirilmesidir. Böylece numune kaynaklar için açık hedef olur. Bu yüzden RHEED büyütme işlemi esnasında büyüyen yüzeyin yapısını doğrudan kontrol etmek için uygun bir tekniktir.

3.2.3. Sürekli x-ışını dalgası (X-ray Standing Wave: XSW)

Bir kristalde x-ışını yansıması meydana geldiğinde, gelen ve yansıyan dalgalar uzun mesafelere kadar ($\sim 1000 \text{ \AA}$) faz uyumunu korurlar ve kristalin yansıma düzlemlerinin sahip olduğu periyodiklikle aynı şiddet periyodikliğine sahip olan kristalde x-ışını duran dalga alanı oluşturmak için girişirler. Balk düzlemlerinin seçilmiş alt kümeleri (subset) ile ilişkili tutunmuş atomların pozisyonlarının direkt olarak tanımlanmasına izin verir. Eğer aralarındaki uzaklığın $d_{12,\perp}$ olduğu birbirine paralel iki düzleme θ gelme açısıyla gelen iki dalga varsayılırsa alt düzlemlerden yansıyan dalga ile üst düzlemlerde yansıyan iki dalga arasındaki yol farkı $2d_{12,\perp} \sin \theta$ olur (Şekil 3.3). Bu yansıyan dalgalar eğer düzlemler arasındaki mesafe dalga boyunun tam katı ise yapıcı girişim yaparlar ve yansıyan pik için $2d_{12,\perp} \sin \theta = n\lambda$ olur.



Şekil 3.3. Kristalden kırılan demetlerin basit şeması.

Bu koşullar altındaki x-ışını yansımasının çoklu yansıma formülizasyonu Bragg koşulunun korunduğu toplam yansıma üzerinden x-ışını gelme açısı veya dalgaboyu aralığında sonludur. Böylece duran dalga bu aralıkta meydana gelir. Fakat yansıma düzlemlerine göre duran dalgaların düğüm düzlemleri sistematik olarak kayar ve bu kayma yansıma düzlem aralığının $\frac{1}{2}$ 'si kadardır. Bu belirli atom türlerinin yerinin bulunması için kullanılabilir. Eğer soğurma çizgileri duran dalgaların düğüm düzlemlerinde yer alıyorsa soğurma artar. Bu şekilde sadece kristalin içinde değil, duran dalga alanlarının yüzeyin çok dışında yayılması nedeniyle kristal yüzeyinde de XSW belirli atomların yerlerinin bulunması için kullanılabilir.

Belirli bir yerdeki duran dalga şiddeti yansıma açısının ya da foton enerjisinin değişimi ile değişebilir. Yüzeye tutunmuş molekülün Auger yada floresans pikinin şiddeti gözlemlenir. Bu pikin şiddet değişimi tutunan atomların (adsorption) yeri için bilgi verebilir ve böylece SEXAFS ve XPD'de elde edilen bilgilere tamamlayıcı bilgi sağlar. XSW, UHV olmayan koşullarda çalışma ve örtülü yüzeyleri inceleme özelliğine sahiptir. Foton enerjisinin değişimi hızlandırma radyasyon kaynağının gerekli olduğu anlamına gelir. Bu genel XSW metodu için esas sınırlandırma şudur; genel koşullar altında toplam yansımanın açısal aralığı çok dar olabilir. Böylece deney çok yüksek kristal mükemmelliğine sahip malzemeler için yapılabilir.

3.3. Elektron Spektroskopi Metotları

Elektron spektroskopisi numuneden yayınlanan ikincil elektronların enerji spektrumunun analizi sayesinde yüzeyin elektronik yapısını araştırır. Genellikle ikincil elektronlar elektronlarla veya fotonlarla (nadiren atomlar ve iyonlar gibi diğer parçacıklar da kullanılır) yüzeyin bombardımanı sonucu oluşturulur. Yüzeyde analiz edilen ikincil elektronların enerjisi tipik olarak 5-2000 eV aralığındadır. Elektron

spektroskopisinin yüzey hassaslığı katılarda güçlü bir şekilde saçılma aralığındaki enerjili elektronlar gerçeğinden kaynaklanır. Yüzey analizi için kullanılan temel elektron spektroskopisi teknikleri:

- Auger Elektron Spektroskopisi (AES)
- Elektron Kayıp Enerji Spektroskopisi (EELS)
- Fotoelektron Spektroskopisi (PES)'dir.

PES de ikincil elektronlar yüzeyin fotonlarla aydınlatılması sonucu üretilir. AES ve EELS de yüzey elektronlarla bombardıman edilir. AES ve EELS arasındaki farkı belirtmek için tipik olarak ikincil elektronların enerji dağılımı göz önüne alınır [20].

3.3.1. Fotoelektron spektroskopisi (Photoelectron Spectroscopy: PES)

Fotoelektron Spektroskopisi yüzeye yakın bölgelerdeki veya yüzeydeki dolu durumların elektronik yapısını araştırmak için en çok kullanılan analitik tekniktir. Bu tekniğin temeli başlangıçta E_i enerjili bir durumda olan elektronun, $\hbar\omega$ enerjili bir foton soğurarak katıdan bir kinetik enerji ile ayrıldığı fotoelektrik olayına dayanır.

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi \quad (3.2)$$

burada $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ materyalin iş fonksiyonudur. Sökülen elektronun belirlenmesi için gerekli koşullar aşağıda sıralanmıştır.

- Fotonun enerjisi ($\hbar\omega \geq E_i + \phi$) katıdan elektron sökmek için yeterli olmalıdır.
- Elektron hızı dış yüzeye doğru yönelmelidir.
- Elektron yüzeydeki diğer elektronlarla çarpışarak enerji kaybetmemelidir.

Elektron uyarma için kullanılan fotonların enerjisine bağlı olarak fotoelektron spektroskopisi alışılmış biçimde göz önüne alınır.

- 100 eV-10 keV aralığında foton enerjili X-ışını kullanıldığında XPS veya ESCA. Sonuç olarak XPS derin iyon seviyelerini araştırır.
- 10-50 eV ultraviyole spektral aralıkta fotonlar kullanıldığında UPS. Sonuç olarak UPS valans ve iletim bandı çalışmaları için kullanılır.

Bu bölünmenin hem araştırılan cisim açısından hem de radyasyon kaynakları açısından olduğuna dikkat edilmelidir. Üstelik her iki teknik aynı fiziksel sürece dayandırılır [20].

3.4. İyonlarla Yüzeyleri Araştırma

Bir yüzeyi araştırmak için, iyon demeti kullanan çeşitli analitik teknikler vardır. Yaygın biçimde kullanılanlar şunlardır;

- İyon saçma spektroskopu (bir yüzeyden elastik olarak saçılan iyonlar analiz edilir) iyon enerjilerine bağlı olarak; düşük enerjili iyon saçılma spektroskopu (~1-20 keV), orta enerjili iyon saçılma spektroskopu (~20-200 keV) ve yüksek enerjili iyon saçılma spektroskopu veya Rutherford saçılma spektroskopu (~200 keV-2 MeV).
- Elastik geri tepme keşif analizleri (birincil iyonlarla hedef atomları analiz etme).
- İkincil iyon kütle spektroskopu (birincil demet tarafından bir yüzeyden saçılan iyonlarla kütle analizi).

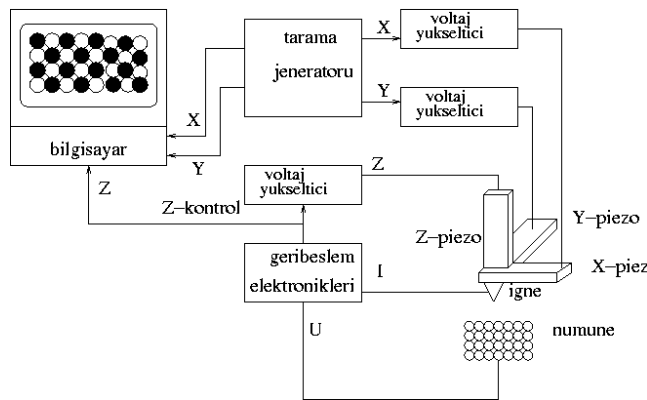
Yukarıdaki tekniklerin esas uygulaması yüzeylerin atomik yapısını ve elementel bileşimini değerlendirmekle ilişkilidir. Yapı analizleri göz önüne alınan reel uzay üzerine kurulu ve başlıca komşu yüzey atomlarının kısa aralıkta düzenlemesi ile ilgilidir [20].

3.5. Yüzey Analizinde Kullanılan Mikroskop Teknikleri

Genelde mikroskopik bilgi yüzey kristalografisi (atomların yüzeyde nasıl dizildiği), yüzey morfolojisi (yüzeyi oluşturan topografik faktörlerin büyüklüğü ve şekli) ve yüzey kompozisyonu (yüzeyi oluşturan elementler ve bileşikler) ile ilgilendir. STM atomik ölçekte çözünürlük sağlarken yüzey biliminde kullanılan pek çok mikroskop tekniği nanometrik ölçekte tam çözünürlük sağlar.

3.5.1. Tarama tünelleme mikroskobu (Scanning Tunneling Microscopy: STM)

STM ile yüzey karakterizasyonu, yüzey bozuklukları, moleküllerin büyüklükleri ve yerleşimleri, yüksek çözünürlüklerde atomların uzaydaki görüntüleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu teknik atomik ölçekte çözünürlük sağladığından bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel alanda geniş kullanıma sahiptir. Aşağıda da bahsedileceği üzere STM de temel iddia ince metalik bir ucu iletken numuneye yaklaştırıp (birkaç Å) numune ve uç arasında ($U \leq 4 \text{ V}$) bir voltaj uygulanması durumunda, uç numune ile fiziksel kontakta olmamasına rağmen numuneden uca veya uçtan numuneye doğru küçük bir elektrik akımı (0.01 nA-50 nA) akmasıdır. Bu olay 'Elektron Tünellemesi' olarak adlandırılır. Akım veya uç pozisyonunda meydana gelen değişimlerden yüzeyin haritası çıkarılabilmektedir. Tünelleme akımının numune-uç aralığına eksponansiyel bağlılığı yüksek dikey çözünürlükle sonuçlanır. 0.01 Å'a kadar dikey çözünürlük elde edilebilirken enine çözünürlük yaklaşık 0.1 Å'dur. STM çok yüksek vakum (UHV), hava veya diğer ortamlarda kullanılabilir. Şekil 3.4'de STM'in şematik diyagramı gösterilmektedir [55].



Şekil 3.4. STM cihazının şematik diyagramı.

3.5. Sonuç

Bu bölümde kısaca bazı deneysel tekniklerden bahsedildi. Bu teknikler, yarıiletken yüzeylerinin geometrik yapıları ve elektronik durumları hakkında detaylı bilgiler verir. Bir sonraki bölümde temiz ve atom tutunmuş (adsorbate) yarıiletken yüzeyleri için bu deneysel teknikler yardımı ile elde edilen yapılar için yapılan teorik çalışmalar sunulacaktır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

III-V grup bileşikleri, yarıiletkenlerin önemli bir sınıfını oluşturur. Bu grubun en iyi bilinen bileşikleri GaAs, InP, InSb, GaP, InAs, GaSb vs. dir. Bunlar ZnS yapısında kristalleşirler (Şekil 1.1(a)). (001) yönelimli III-V yarıiletken balklar büyütme teknolojisinde ortak alttaş olarak yaygınca kullanılırlar. Bu uygulamalardan başka bu yüzeylerde dikkat çeken bir başka şey ise bu yüzeylerin hazırlanma koşullarına bağlı olarak çok zengin yüzey yeniden-yapılanması göstermeleridir. Bundan dolayı bu sistemlerin atomik yapıları hakkındaki bilgi çok önemlidir çünkü bu yüzeyler yüksek-hız elektroniğinde ve optoelektronik cihazların kullanıldığı iletişim teknolojisinde kullanılırlar [56,57]. Bu yüzeylerde birçok yüzey yeniden-yapılanması gözlenmesinden dolayı bunun arkasında yatan fiziği anlamak gerekmektedir. Bu yüzeyler için önemli kurallar şu şekildedir[57,58]: (i) Kararsız yüzey atomları yüzeydeki doymamış kopuk bağların sayısını azaltmak için dimerleşirler, (ii) yüzey durulur [23] ve (iii) Metalikten çok yarıiletken bant yapısı gösterme eğilimindedirler ve bu elektron sayma modeli (ECM) olarak bilinir [59]. ECM özelliği boş dimer yerleri ile yarıiletkenlik yeniden-yapılanması önerir yani çiftlenmiş yüzey atomları kayıptır ve bu III veya V ile doyurulmuş III-V(100) yüzeyleri için en küçük olanları (2×4) veya (4×2) birim hücreleridir. Genellikle gözlenen yeniden-yapılanmalar ECM'e uyar.

ECR hangi yapının kararlı ve hangi yapının kararsız olabileceğini açıklar fakat ECR'ye uyan iki yapı arasındaki farkı enerji yönünden ayırmamıza izin vermez. Bu duruma önemli bir katkı yüzey yapı birimleri arasındaki elektrostatik etkileşmeyi öneren Northrup ve Froyen tarafından geldi [59]. Onlar, negatif yüklü anyon dimerleri arasındaki Coulomb tipi itmenin daha az olduğu yapıların daha kararlı olduğunu gösterdi. Schmidt ve arkadaşları [60], benzer elektrostatik tartışmaya dayandırılarak tek dimerli $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısının, bugüne kadar kararlı kabul edilen $\alpha(2 \times 4)$ yapısından daha kararlı olduğunu buldu.

Mirbt ve arkadaşları katyon zengin durumda birbirinden farklı birçok yeniden-yapılanmaların meydana gelmesine rağmen anyon zengin durumda hemen hemen çok az değişim meydana gelmesinin nedenini araştırdılar. Bu probleme açıklık getirmek için yüzey yeniden-yapılanma parametresini türettiler. Bu parametreye göre III-V yüzeylerinin kararlılığı için anyon kopuk bağlarının ve anyon-anyon bağlarının toplamının minimize edilmesi gerektiğini ve katyon zengin durumda $N_a + N_{a-a}$ ve anyon-zengin durumunda $N_a - N_{a-a} + 2N_{c-c}$ minimum olması gerektiğini öne sürdüler. Burada N_a anyon kopuk bağlarının sayısı, N_{a-a} ve N_{c-c} ise sırasıyla anyon-anyon ve katyon-katyon bağlarını sayısıdır. Daha sonra aynı grup, lokal stresin bu kuralları nasıl düzenlendiğine dikkat çekti [61].

GaAs(001) yüzeyi en fazla çalışılan polar yarıiletken yüzeyidir ve deneysel ve teorik olarak büyük ilgi çekmesinin sebebi çok katlı cihaz yapılarının büyütülmesinde büyük öneme sahip olmasıdır. GaAs(001) yüzeyi gibi çinko-sülfür yapıdaki materyallerinin elektronik ve optiksel özelliklerini anlamak için yapısını hesaba katmamız gerekmektedir. İdeal GaAs(001) yüzeyi ya Ga yada As atomları ile sonlandırılır. Fakat deneysel olarak MBE odasında grup-V materyallerinin fazla kullanımından dolayı GaAs(001) yüzeyleri genellikle As tabakası ile sonlandırılır. Fakat farklı Ga ve As kompozisyonları, yüzeye varan bu türlerin farklı akılarından (flux) dolayı olabilir. Balk sıcaklığı ve stokiometri (farklı Ga ve As kompozisyonları) gibi deneysel büyütme koşullarına bağlı olarak bu yüzeyde birçok farklı yeniden-yapılanma rapor edildi [62]. Bunların arasında As-zengin (2×4) yeniden-yapılanması geçmişte en çok çalışılanıdır. Farrel ve Palmstrøm ise [63] RHEED çalışmalarıyla yüzey stokiometri ile karakteristik desenleri ilişkilendirdi ve α , β ve γ olarak adlandırılan üç (2×4) fazı arasındaki ayrımı yaptı. α -fazı yüksek balk sıcaklığında meydana gelir ve üst tabakadaki iki As dimeri ve alt tabakalardaki Ga-Ga bağları ile tanımlanır. Schmidt ve arkadaşları aynı stokiometride enerji yönünden daha kararlı olan yapının, $\alpha 2(2 \times 4)$ olduğunu gösterdi [60]. Bu yapı, yapılan ilk ilkler hesabına göre, her (1×1) birim hücrede α -modelinden 0.034 eV kadar düşük enerjiye sahiptir. Bu iki yüzey de aynı stokiometriye sahip olduğu için yüzey bileşenlerinin kimyasal potansiyeline bağlı

değildir. α yapısı, yüzey hazırlama koşullarına bakmaksızın $\alpha 2$ yapısına göre kararsız olabilir ve bu ilginç bir sonuçtur. Çünkü, α yapısı dolu durum (filled-state) STM görüntülerinde [110] yönünde her birim hücrede iki çıkıntı gözlenmiştir ve bunun As atomlarının kopuk bağlarından geldiği düşünülmektedir [64-66]. Bu açıklama ikna edicidir çünkü $\alpha 2$ yapısındaki ikinci tabakadaki Ga—Ga bağının, varsayılan As atomlarının pozisyonlarına yakın, dolu durum (filled-state) STM görüntülerinde de gözlenmiştir.

$\alpha 2$ yapısının bağlanma şekli α modeline oldukça benzemektedir [67]. İki yapıda ECR'ye uymaktadır. Aralarındaki fark elektrostattır. Çünkü anyon-dimer bağı, altı kopuk bağ barındırmaktadır [68] ve buna ek olarak sekiz elektron balkla olan dört bağdadır, beklenen diğer bir durum da negatif yüklü dimerler arasındaki itmedir. Bu yüzey elektrostatik enerjisini, düzgün olarak dimerlere dağıtırsa enerjiyi düşebilir. Northrup ve Froyen [59] ECM'ye göre yüzey atomlarının nokta yüklerini, yüzey yapıları arasındaki enerji farkına Coulomb tipi katkıyı tahmin etmek için paylaştırdığını önerdi. $\alpha 2$ -yapısı elektrostatik olarak da α yapısına göre daha uygundur [57].

Grup-V ile doyurulmuş (adsorbate-stabilized) III-V(001) yüzeyleri heteroepitaksiyel cihaz yapılarının büyütülmesinde önemli rol oynar [69,70]. Bu da As, Sb, Bi gibi atomların III-V(001) yüzeyleri üzerindeki davranışlarının geniş oranda araştırılmasına yol açar. Li ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [71] As/InP(001) yüzeyi 0.25 ML As kaplamasında (4×2), 0.5 ML As kaplamasında $\alpha 2(2 \times 4)$ ve 0.75 ML As kaplamasında $\beta 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması olduğu önerildi. Schmidt ve Bechstedt [72], As ve Sb ile sonlandırılan GaAs(100)-(2 \times 4) yüzeylerinin ilk-ilke bazında toplam-enerji hesaplamalarını sundu ve 0.5 ML kaplamasında $\beta 2(2 \times 4)$ yapısını simule etti. Srivastava ve Jenkins ise [73] 0.25 ML kaplama oranında Sb/GaAs(001)-(2 \times 4) yüzeyinin $\alpha 2$ yapısını gösterdiğini sundu. Deneysel ve teorik olarak önerilen $\alpha 2$ yapısının, (2 \times 4) yüzey birim hücresinde biri birinci, diğeri üçüncü tabakada olmak üzere iki dimer içerdiği görülmektedir.

Son zamanlarda ise Bi atomunun surfactant etkisinden dolayı III-V(001) yüzeyleri üzerindeki davranışı ilgi çekmektedir. Surfactant atomlar yüzey dangling bağlarını doyurup yüzeyi pasive ederler. Ayrıca surfactant atomlar yüzeyde kaldığı zaman balka gömülmeye göre yüzey enerjisini daha çok düşürür [74]. Aynı zamanda surfactant atomlar balktan daha büyük atomik yarıçapa ve balktaki atomlardan daha düşük bağlanma enerjisine veya yüzey enerjisine sahip olmalıdırlar [75]. III-V(001) yüzeyi üzerindeki Bi atomu bu özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir.

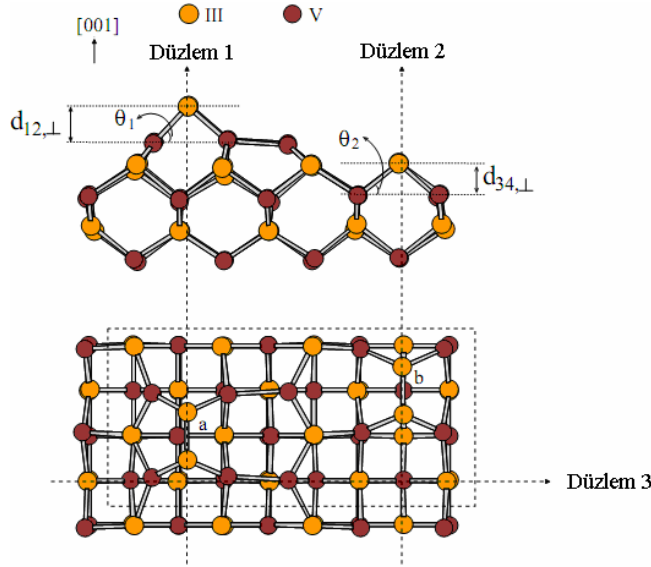
4.2. İzdüşümlenmiş (Projected) Balk Bant Yapısı

Teori bölümünde tanımlanan metot tarafından elde edilen yüzey sonuçları izdüşümlenmiş balk bant yapısı ile mutlaka karşılaştırılmalıdır. İzdüşümlenmiş balk bant yapısı VASP kodu kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalarda düzlem dalga için aynı enerji kesilimi (cut-off) ve süper-hücre hesaplamalarında aynı potansiyelimsi kullanılarak kıyaslama yapıldı. İzdüşümlenmiş balk bant hesabı yapılırken kullanılan yüzey Brillouin bölgesinin bölünemez hücresi (irreducible zone) ve yüksek simetri noktaları yüzey bant hesabı yapılırken kullanılanlarla aynı olmalıdır ki bu bantlar üst üste çakıştırıldığında doğru sonuç elde edilebilsin ve yüzey bandları balk bandlarından ayırt edilebilsin. Örnek izdüşümlenmiş bant yapıları aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.3. Bazı temiz III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ Yüzeylerinin Atomik ve Elektronik Yapısı

4.3.1. Giriş

(001) yönelimli III-V yarıiletkenlerin birçoğunda deneysel ve teorik olarak doğrulanan, yüzey birim hücresinde biri birinci diğeri üçüncü tabakada olmak üzere iki dimer içeren, $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri (Şekil 4.1) üzerine tutunan diğere elementlerin, bu yüzeylerinin atomik ve elektronik yapılarında sebep olduğu değişimi görmek için ilk olarak bu yüzeylerin temiz durumu için atomik ve elektronik yapısı incelendi.



Şekil 4.1. Temiz III-V(001) yüzeyi için şematik yan ve üst görünüş ve ilgili düzlemler.

Bu çalışmadaki ilk-ilke (*ab initio*) hesaplamaları, düzlem-dalga temel setini kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory:DFT) kodu ile çalışan Vienna ab-initio simülasyon Paketini (Vienna ab-initio simulation package: VASP) kullanılarak yapıldı [76,77]. Elektron-iyon etkileşmesi 40 Ry enerjideki düzlem dalgalar ile ultra-yumuşak potansiyelimsi [78,79] formunu içerir. Bu kesilim enerjisi, elektronik yapılar kadar yapısal çalışmalar için de uygun bulundu. Elektron-elektron etkileşmesi, Perdew ve Zunger [36] tarafından parametrize edilen Ceperley ve Alder'in [35] korelasyon enerjisini kullanan Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki LDA'yı dikkate alır. Yüzey birimhücrelerinde (2×4) yeniden-yapılanması için Brillouin bölgesi üzerinden ($4 \times 2 \times 1$) Monkhorst-Pack [49] k-nokta kafeslerini kullanarak öz-uyum (Self-consistent) çözümleri elde edildi.

Bu çalışmadaki hesaplamalarımızda III-V(001) yüzeyleri, periyodik olarak [001] yönünde tekrar eden katmanlar kullanılarak yapıldı. Birim hücre, ~ 11 Å kalınlığında sekiz katlı atomik katmanlar (temiz III-V balk için: 30 grup-III atomu, 34 grup-V atomu, 16 H atomu) içermektedir. Balkın en altındaki iki tabaka sabit kabul edildi ve en alttaki her grup V-atomu iki hidrojen atomu ile doyuruldu ($Z=3/4$). Sabit kabul

edilmeyen diğer tabakalar ve H atomları minimum enerjili pozisyonlarını bulana kadar yapı duruldu. Bu çalışmada, yüzey hesaplamaları için InP balk için elde edilen, deneysel 5.87 \AA [25] değerinden $0,5 \%$ daha küçük olan teorik denge örgü parametresi 5.83 \AA kullanıldı. Bu değer biçim korumalı (norm-conserving) potansiyelimsi kullanılarak elde edilen 5.85 \AA ile uyum içindedir [80]. In için 3d-orbitallerini içeren potansiyelimsi kullanarak yapılan hesaplamada ise örgü parametresi 5.84 \AA olarak bulundu. Fakat yaptığımız bu çalışmada d-orbitalleri hesaba katılmadı. InP için LDA metodu kullanarak VASP ile yapılan bant hesaplamalarında elde edilen bant aralığı 0.58 eV 'dur ve bu değer deneysel değer olan 1.34 eV [25] ile karşılaştırıldığında küçük bir değerdir.

GaAs için yüzey hesaplamaları yapılırken örgü parametresi, potansiyelimsiler gibi parametreler hariç, InP için kullanılan diğer hesaplama parametreleri sabit tutularak aynı hesaplamalar yapıldı. GaAs balk için elde edilen, deneysel 5.65 \AA [81] değerinden $0,9 \%$ daha küçük olan teorik denge örgü parametresi 5.60 \AA kullanıldı. Ga için 3d-orbitallerini içeren potansiyelimsi kullanarak yapılan hesaplamada ise örgü parametresi 5.69 \AA olarak bulundu. GaAs için LDA metodu kullanarak VASP ile yapılan bant hesaplamalarında elde edilen bant aralığı 0.58 eV idi ve bu değer deneysel değer olan 1.42 eV [81] ile karşılaştırıldığında küçük bir değerdir. Bundan başka Ga atomunun 3d-elektronları da hesaba katılırsa bant aralığı çok daha fazla küçülüp 0.12 eV olur. Buna ek olarak bizim hesapladığımız değer olan 0.58 eV 'dur. Bu değerler çeşitli yaklaşımlar ve VASP, CASTEP [82], ve FHI98md [57] gibi kodlarla hesaplanan değerlerle karşılaştırılabilir.

Bu çalışmada InP ve GaAs için yüzey hesaplamaları yapılırken, örgü parametresi, potansiyelimsiler gibi parametreler hariç, diğer hesaplama parametreleri sabit tutularak aynı hesaplamalar GaP, InAs ve InSb için de yapıldı. Bu hesaplamalar yapılırken d-elektronları kor bölgesinde alındı. Yapılan hesaplamada elde edilen örgü parametreleri GaP için 5.40 \AA , InAs için 6.04 \AA ve InSb için 6.44 \AA 'dur ve bunlar sırasıyla 5.45 , 6.06 ve 6.48 \AA deneysel değerleriyle uyum içindedir. Aynı potansiyel kullanılarak hesaplanan enerji aralıkları ise GaP için 1.31 eV , InAs için 0.00 eV ve InSb için 0.00 eV 'dur ve bunlar da sırasıyla 2.26 , 0.36 ve 0.17 eV deneysel

değerlerine göre, beklendiği gibi, küçük değerlerdir. Aynı zamanda bu değerler başka teorik çalışmalarla da uyum içindedir. Örneğin InAs için hesapladığımız örgü parametresi 6.04 Å ve bant aralığı 0.00 eV, Qian ve arkadaşlarının LDA kullanarak hesapladığı 6.04 Å [83] ile ve yine LDA kullanarak Höglund ve arkadaşlarının bant aralığı için hesapladığı 0.00 eV [84] ile birebir aynıdır. Aynı durum InSb için de geçerlidir. Yani Qian ve arkadaşlarının LDA kullanarak hesapladığı 6.43 Å [83] ile ve yine LDA kullanarak Höglund ve arkadaşlarının bant aralığı için hesapladığı 0.00 eV [84] değeri bizim hesapladığımız değerler ile birebir uyum içindedir.

Çizelge4.1. Bazı temiz III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri için bazı önemli parametreler.

	a (Å)	b (Å)	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_{12,\perp}$ (Å)	$d_{34,\perp}$ (Å)
<i>InP</i>	2.20	2.21	49.7	41.7	1.92	1.71
<i>GaAs</i>	2.48	4.49	48.7	41.5	1.82	1.64
<i>GaP</i>	2.23	2.24	49	40.67	1.74	1.55
<i>InAs</i>	2.45	2.47	49.9	42.2	2.00	1.78
<i>InSb</i>	2.84	2.86	49.5	41.6	2.12	1.89

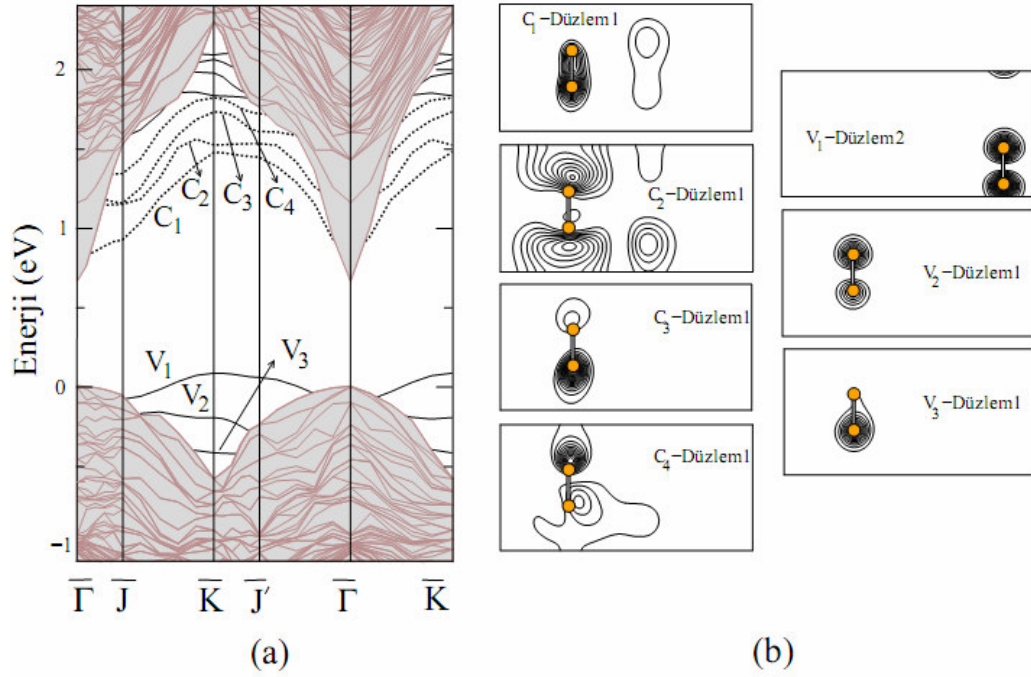
4.3.2. Temiz InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Kompleks III-V yeniden-yapılanmasına bir örnek (100)-(2 \times 4) yüzeyinde yeniden yapılanan InP'tır. InP(001)-(2 \times 4) yüzeyi yalnızca bilimsel olarak değil aynı zamanda teknolojik bakış açısı olarak da önemlidir çünkü III-V çoklu tabakaların büyütülmesinde ortak alttaş olarak kullanılır. Aynı zamanda III-P(001)-(2 \times 4) yüzeyleri diğer nano boyuttaki yapıların büyütülmesinde de alttaş olarak yaygınca kullanılırlar (örneğin, fullerene: C₆₀).

Yüzeylerin yeniden-yapılanmasında, anyonun atomik büyüklüğünün önemi vardır, yani farklı anyonlar farklı yeniden-yapılanmalara yol açar. Örneğin InP(001) yüzeyi, P-zengin [85] durumunda (2 \times 1)/(2 \times 2) yeniden-yapılanması ve In-zengin [70,86,87] durumunda da (2 \times 4) yeniden-yapılanması gösterir. In-zengin

durumunda (2×4) yeniden-yapılanması gösteren atomik yapı sıcaklığa bağlı olarak da değişir. 400-500 °C tavlama sıcaklığında ve 0.75 ML In oranında $\sigma(2 \times 4)$ ve 0.875 ML oranında $\delta(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması gözlenir [71]. MacPherson ve arkadaşları [70] III-P(001)- (2×4) yüzeyinde trimer-gibi yapılar gözlerken, III-As(001)- (2×4) yüzeylerinde aynı yapı gözlenemez. Daha sonra yapılan toplam-enerji hesaplamalarında hesaplanan STM görüntülerinde trimer yapısı karma P-In dimer ile açıklandı. Karma-dimer yapısı teoriyle [61] uyum göstermesine rağmen deneysel olarak III-As(001)- (2×4) yüzeylerinde gözlenmez çünkü GaAs(001)- (2×4) ‘ün bölgesel gerilimi (local stres) InP’den daha fazladır. Laukkanen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada InP(001)- (2×4) yüzeyinde karma-dimer yapısı ve daha öncelerde III-As(001)- (2×4) yüzeyleri için önerilen $\alpha 2$ ve $\beta 2$ yapıları da gözlemlendi.

P-zengin durum için InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi deneysel olarak gözlenmemesine rağmen Bi adsorblanmış durumla karşılaştırma yapmak için bu yüzey incelendi. Şekil 4.1’de temiz InP(001) yüzeyinde iki P-dimeri içeren $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması görülmektedir. Bu P-dimerlerinden biri en üst tabakada (P-dimer *a*) ve diğeri ise üçüncü tabakada (P-dimer *b*) yerleşmiştir. Bu yapı durulduktan sonra elde edilen önemli parametreler Çizelge 4.1’de sunulmaktadır. Burada P-dimeri *a* 2.20 Å ve P-dimeri *b* 2.21 Å olarak bulunmuştur. Bu değerler P atomlarının kovalent yarıçapları toplamı 2.20 Å ile ve başka bir teorik çalışmadaki $\beta 2$ yapıdaki 2.23 ve δ yapıdaki 2.25 Å [88] ile uyum içindedir.



Şekil 4.2. (a) Temiz InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için, bant yapısı ve (b) bazı dolu ve boş yüzey durumları için kısmi yük yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Elektronik yük yoğunluk çizimleri P-dimeri a 'yı (düzlem 1) ve P-dimeri b 'yi (düzlem 2) içerecek şekilde Şekil 4.2(a)'da verilmiştir. Şekil 4.2(b)'de de temiz InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için \bar{K} simetri noktasındaki elektronik yük yoğunluk çizimleri sunulmaktadır. Bu yüzey için birçok yüzey durumu mevcuttur. Fakat sadece üç dolu ve dört boş yüzey durumu için yük yoğunluk çizimleri sunulmuştur. Çünkü yapılan kısmi yük yoğunluk çizimlerinden diğer yüzey durumlarının katkısının çoğunlukla balktan geldiği gözlenmiştir. En düşük boş yüzey durumu C_1 , P-dimeri a 'daki σ -bağından ve bir kısmı da InP balkının alt tabakalarından gelmektedir. İkinci boş durumu C_2 ise s -orbitalinin σ^* -antibağı ile tanımlanan P-dimerinden gelmektedir. Diğer en düşük yüzey durumları C_3 ve C_4 ise P-dimeri a daki σ^* -antibağı ile açıklanabilir. En yüksek dolu yüzey durumu V_1 P-dimeri b 'de yerleşmiş s -orbitalinin σ^* -antibağından dolayıdır. Yalnızca 0.25 eV düşük enerjili

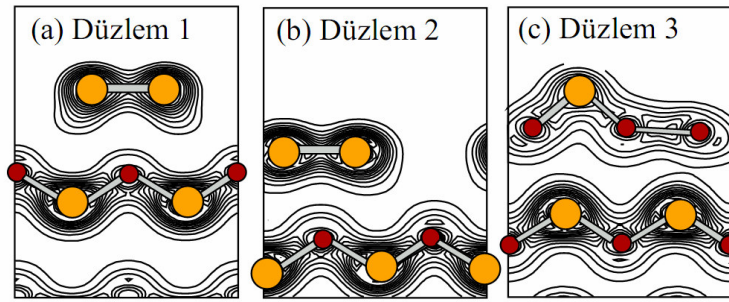
olan V_2 ise P-dimeri a' 'da yerleşmiş s -orbitallerinden gelen σ^* -antibağından gelir. V_3 durumu ise P-dimeri a' 'da yerleşmiş σ -bağından dolaydır.

4.3.3. Temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

GaAs(001)- (2×4) yeniden-yapılanmaları yüzeydeki As-As dimerlerinin sayısına dayanır. Tight-binding toplam enerji hesaplarına göre Chadi [22] tarafından iki model önerildi. Birinci model her (2×4) 'lük birim hücresinde en üstteki As tabakası üç As dimeri ve bir dimer boşluğu, ikinci tabakada ise dört Ga kopuk bağı içerir. Bu yapı genellikle $\beta(2 \times 4)$ yapısı olarak bilinir. Bu yüzey Ga atomundan As kopuk bağlarına üç elektronun transferi sonucunda yarıiletken özellik gösterir. Chadi'nin ikinci modeli ise en üst tabakada iki As-dimeri ve iki As-dimer boşluğu içerir ve ikinci tabakadan bir çift Ga atomu silinir. Ohno [89] ve Northrup ve Froyen [59] Chadi'nin ikinci modelinin üçüncü tabakasına bir As-dimeri ekledi. Bu model Ohno tarafından $\alpha 3(2 \times 4)$ ve Northrup ve Froyen tarafından $\beta 2(2 \times 4)$ olarak adlandırıldı. Northrup ve Froyen [59] ilk-ilke bazında yapılan potansiyelimsi hesaplamalarına göre $\beta 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanmasının daha kararlı olduğunu buldu. Yüksek çözünürlüklü STM gözlemleri ve RHEED nokta yoğunluklarının dinamik hesaplamaları ile bu teorik önerme Hashizume ve arkadaşları [64,65] tarafından doğrulandı ve $\gamma(2 \times 4)$ yeniden-yapılanmasının $\beta 2(2 \times 4)$ ve $c(4 \times 4)$ fazlarının karışımı olduğu idda edildi [68]. Farrel ve Palmstrøm ise [63] RHEED çalışmalarıyla yüzey stoichiometrisi ile karakteristik desenleri ilişkilendirdi ve α , β ve γ olarak adlandırılan üç (2×4) fazı arasındaki ayrımı yaptı. α -fazı yüksek alttaş sıcaklığında meydana gelir ve üst tabakadaki iki As dimeri ve alt tabakalardaki Ga-Ga bağları ile tanımlanır. Schmidt ve arkadaşları teorik olarak yaptıkları bir çalışmada enerjistik olarak $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısının uygun olduğunu gösterdi [60].

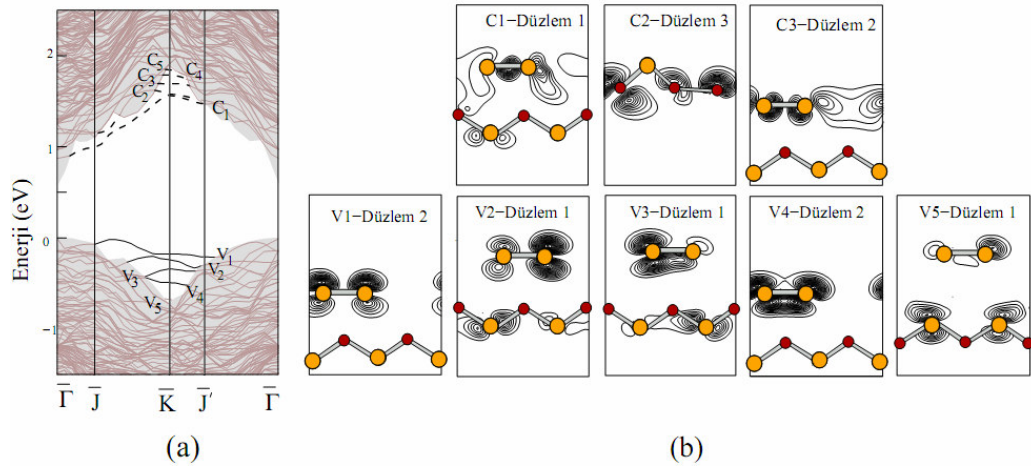
(2×4) 'lük birim hücresinde iki As-dimeri içeren temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması şematik olarak Şekil 4.1'de sunulmaktadır. Yüzeyin en üst tabakasında yerleşen As-dimerini a olarak ve üçüncü balk tabakasındaki As-dimeri

de b olarak etiketlendi. Çizelge 4.1’de durulmuş bu yapının bazı önemli parametreleri sunuldu. Buradan As-dimerlerin tamamen simetrik olduğu (yani herhangi bir bükülmenin söz konusu olmadığı) görülmektedir (Şekil 4.3). Ayrıca burada a As-dimer uzunluğunun 2.48 \AA ve b As-dimer uzunluğunun da 2.49 \AA olduğu bulundu. Bu dimer bağ uzunlukları 2.47 ve 2.50 \AA [57], 2.46 and 2.48 \AA [90] olarak verilen diğer teorik çalışmalar ile uyum içindedir.



Şekil 4.3. Şekil 4.1’de tanımlanan üç düzlem için temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin toplam elektronik yük yoğunluk çizimleri.

As-dimer a (düzlem 1) ve As-dimer b (düzlem 2), ve Ga–As–Ga–Ga zincirinin düşey düzlemdeki toplam elektronik yük yoğunluk çizimleri Şekil 4.3(a), (b), ve (c)’de sırasıyla verildi. Şekil 4.3(a) ve (b), As-dimerleri a ve b ’nin güçlü kovalent ve mükemmel simetrik olduğunu göstermektedir. Aslında, As-dimer bağının çift-tepe (double-hump) özelliği gösterdiği belirtildi ve görüldüğü gibi dalga fonksiyonu Ga—Ga ve Ga—As bağlarındaki gibi tam olarak üstüste gelmez. Şekil 4.3(c) Ga—As bağının kısmen kovalent kısmen de iyonik doğada olduğunu göstermektedir. Ga—Ga bağı ise aşağıdaki Ga atomuna doğru biraz iyoniklik gösterse de dominant olarak kovalenttir.



Şekil 4.4. (a) Temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Temel bant aralığı bölgesinin çevresindeki elektronik bant yapısı Şekil 4.4(a)'da gösterilmiştir. Burada balk-valans bandının üstünde uzanan fakat iletim bandının maksimumunun altında olan V_1 'den V_5 'e kadar etiketlenen 5 tane dolu yüzey elektronik durumu tanımlandı. Bu enerji seviyeleri 0,5 eV değişimi içindedir. Burada bir de Şekil 4.4(a)'da gösterilen bant aralığının içinde bulunan beş boş yüzey durumunu C_1 'den C_5 'e kadar etiketlendi. \bar{K} noktasındaki her yüzey durumunun orbital özellikleri kendi kısmi yük yoğunluğu çizimlerine göre hesaplanıp, en önemlileri Şekil 4.4(b)'de sunuldu.

En düşük boş durum C_1 As-dimeri a 'daki p -orbitallerinin birleşimi olan σ^* -antibağından gelmektedir. İkinci boş durum C_2 , ikinci tabakadaki boş Ga kopuk bağlarıyla ilişkilidir. Diğer en düşük boş durum C_3 ise şekil 4.4(b)'de görüldüğü üzere As-dimeri b 'den gelen daha karmaşık antibağ kombinasyonundan gelmektedir. En yüksek dolu yüzey durumu V_1 As-dimeri b 'de yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağ kombinasyonundan dolayıdır. Yalnızca 0.1 eV'luk enerjili V_2 durumu çoğunlukla As-dimeri a 'da yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağından ve biraz da dördüncü ve beşinci atomik tabakalar arasındaki As-Ga bağlarından gelmektedir. V_3

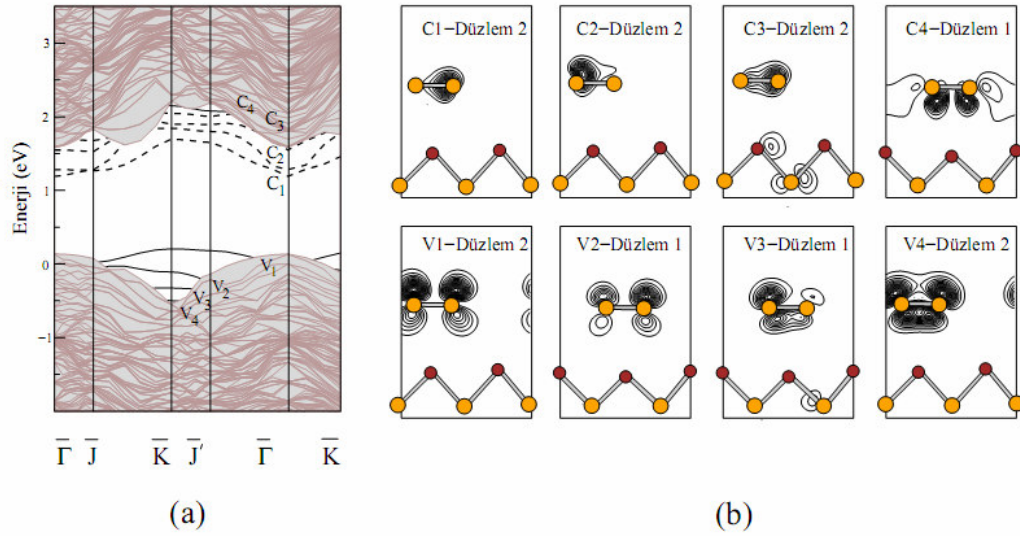
durumu ise As-dimeri a' 'da yerleşmiş p_z orbitallerinin π bağından dolayı ve bir kısmı da derin tabakalardaki As-Ga bağlarından gelmektedir. V_4 durumu p_z orbitallerinin π bağından dolayıdır fakat As-dimeri b' 'de yerleşmiştir. Bant aralığında çok az görülen en düşük durum V_5 çoğunlukla, Şekil 4.4(b)'de de görüldüğü gibi dördüncü ve beşinci tabakaların As ve Ga arasındaki bağların σ -tipi bağından dolayıdır.

4.3.4. Temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için Mirbt ve arkadaşları [61], katyon-zengin durumuna GaP(001) yüzeyinde trimer yeniden-yapılanmasının gözlenebileceğini öne sürdüler. Yapılan diğer çalışmalarda ise deneysel olarak (4×2) [91-93,97,98], (2×4) [92,97-102], $(2 \times 1)/(2 \times 2)$ [88,99-101] ve (4×4) [102] yeniden-yapılanması artan P-oranı ile GaP(001) yüzeyinde gözlemlendi. İlk-ilk bazında toplam enerji hesaplamaları ile (2×4) [61,88] yeniden-yapılanmaları doğrulandı. Son deneysel çalışmalarda [88,100] (4×2) periyodu aslında (2×4) yeniden-yapılanması olarak gözlemlendi. Schmidt yaptığı bir çalışmada [57] daha önceki çalışmalarında [88,103] önerdiği yapılara ek olarak Pulci ve arkadaşlarının [104] önerdiği yapıları hesaba katıp kimyasal potansiyel hesabı yaparak bu yapıları enerji yönünden kıyaslandı. Ga-zengin durumu için karma-dimer (2×4) ile top-Ga-dimer (2×4) yapılarını kararlı buldu. En düşük enerjili $\alpha 2(2 \times 4)$ geometrisini denge yapısı olarak alırken, P-zengin durumunda $\beta 2(2 \times 4)$ yüzeyinin kararlı olduğu gösterdi. P'nin yüksek miktarında bile yüzeyde $c(4 \times 4)$ yeniden-yapılanması gözlenir. Bu durum As-zengini GaAs yüzeylerinde de görülür. (2×1) ve (2×2) gibi küçük yeniden-yapılanmış yüzeyler ise kararsızdır.

Bu çalışmada şematik olarak Şekil 4.1'de verilen (2×4) 'lük birim hücrede iki P-dimeri içeren temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması ele alındı. Yüzeyin en üst tabakasında yerleşen P-dimerini a ve üçüncü balk tabakasındaki P-dimerini de b harfleriyle indislendi. Durulmuş bu yapıların bazı önemli parametreleri Çizelge

4.1’de özetlendi. Burada a P-dimer uzunluğu 2.23 Å ve b P-dimer uzunluğu da 2.24 Å olarak bulundu. Bu dimer bağ uzunlukları P atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.20 Å ile uyum içindedir.



Şekil 4.5. (a) Temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin temel bant aralığı çevresindeki elektronik bant yapısı Şekil 4.5(a)’da gösterilmiştir. Valans bandın maksimumunun hemen üstünde ve altında olan V_1 ’den V_4 ’e kadar 4 tane dolu yüzey elektronik durumu etiketlendi. Bu enerji seviyeleri 0.5 eV değişimi içindedir. Burada birde şekil 4.5(a)’da gösterilen ve bant aralığının içinde olan dört boş yüzey durumunda C_1 ’den C_4 ’e kadar etiketlendi. Her bir yüzey durumunun orbital doğasını belirlemek için yüzey Brillouin bölgesinin \bar{K} simetri noktasındaki yük yoğunlukları çizildi ve bunları Şekil 4.5(b)’de sunuldu.

Şekil 4.5(b)’den de görüldüğü gibi C_1 , C_2 ve C_3 orbital doğası olarak birbirine benzemesine rağmen C_1 ve C_3 çoğunluğu sağdaki P atomunda yerleşmiş ve C_2 ise soldaki P atomunda yerleşmiş yük yoğunluklarından kaynaklanmaktadır ve bu yüzey durumlarından gelen yük yoğunluklarının σ -bağı doğasında olduğu

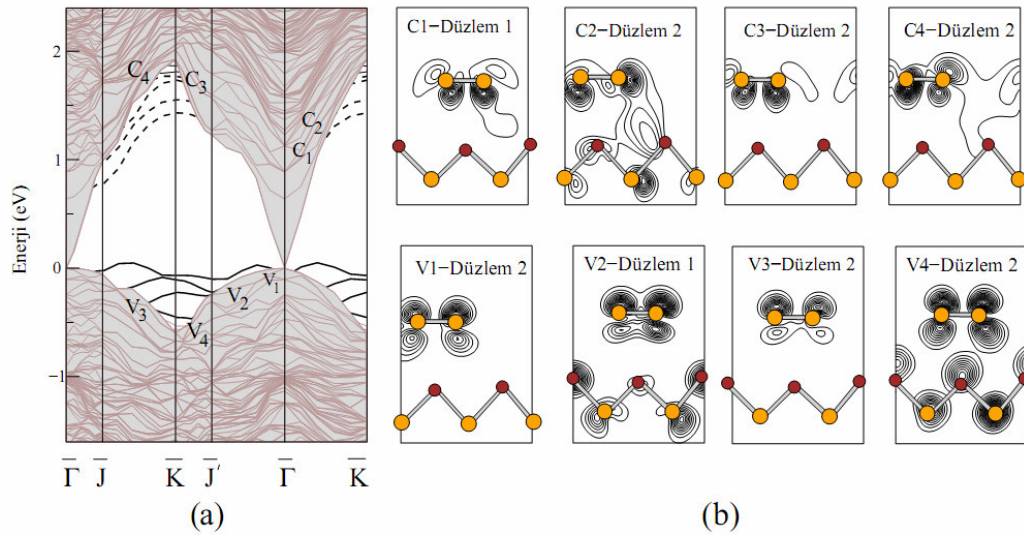
gözlenmektedir. Ayrıca bu bağlarda kayda değer herhangi bir bükülme gözlenmemiştir. En yüksek boş yüzey durumu olan C_4 ise p_z orbitallerinin σ^* -antibağından gelmektedir. Valans bandının maksimumunun üzerinde uzanan V_1 As-dimeri a' 'de ve V_2 'de As-dimeri b' 'de yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağından gelmektedir. En düşük dolu yüzey durumu olan V_3 ve V_4 'e bakacak olursak onların da p_z orbitallerinin π -bağından geldiği görülmektedir.

4.3.5. Temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

GaAs(100)- (2×4) [59] ve InAs(100)- (2×4) yüzeyleri için [105]. en üst tabakada iki As-dimeri ve üçüncü tabakada bir As-dimeri içeren (yani ~ 0.75 ML As kaplı) $\beta 2$ yapısı doğrulandı. 0.5 ML gibi düşük kaplama oranlarında GaAs(100)- (2×4) ve InAs(100)- (2×4) yapıları için ilginç bir fark gözlemlendi. GaAs(100)- (2×4) yüzeyi α yapısı gösterirken [106,107,108] InAs(100)- (2×4) yüzeyi $\alpha 2$ yapısı gösterir [105,107]. α yapısı en üst tabakada iki As-dimeri içerirken üçüncü tabakada iki grup III-dimeri vardır. $\alpha 2$ yapısı ise birinci ve üçüncü tabakada bir As-dimeri, ikinci tabakada ise iki tane grup III-dimeri içerir. Bu iki yapı aynı sayıda As-dimeri ve As ve kation (grup-III) kopuk bağı içerir. Fakat $\alpha 2$ fazının elektrostatik enerjisi α 'nınkinden daha düşüktür. Bu çalışmalara netlik kazandırmak için Laukkanen ve arkadaşlarının [110] yaptığı bir çalışmaya göre kor-seviyesi sonuçları, STM sonuçlarıyla birleştirilince GaAs(100)- (2×4) ve InAs(100)- (2×4) yüzeylerinde $\alpha 2$ yapısının baskın olduğu görüldü. Bu sonuç teoriyle uyum içindedir [60,90].

(2×4) 'lük birim hücrede iki As-dimeri içeren ve deneysel olarak önerilen temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanmasının şematik şekli, Şekil 4.1'de verildi. Yüzeyin en üst tabakasında yerleşen As-dimerini a olarak ve üçüncü balk tabakasındaki As-dimerini de b olarak isimlendirildi. Hesaplamalarımızda kullandığımız minimizasyon prosedürüne göre, durulmuş yapı elde edildi ve Çizelge 4.1'de bu yapı için bazı önemli parametreleri sunuldu. As-dimerlerin simetrik olduğu (yani herhangi bir bükülmenin söz konusu olmadığını) gözlemlendi. Ayrıca burada a As-

dimer uzunluğunun 2.45 \AA ve b As-dimer uzunluğunun da 2.47 \AA olduğu bulundu. Bu dimer bağ uzunlukları As atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.42 \AA ile uyum içindedir.



Şekil 4.6. (a) Temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Temel bant aralığı bölgesi civarındaki elektronik bant yapısı Şekil 4.6(a)'da gösterilmiştir. Bant aralığında V_1 'den V_4 'e kadar 4 tane dolu yüzey durumu ve C_1 'den C_4 'e kadar da dört boş yüzey durumu gözlemlendi. \bar{K} noktasındaki bazı yüzey durumlarının orbital özellikleri kısmi yük yoğunluk çizimleri ile tanımlandı ve Şekil 4.6(b)'de gösterildi.

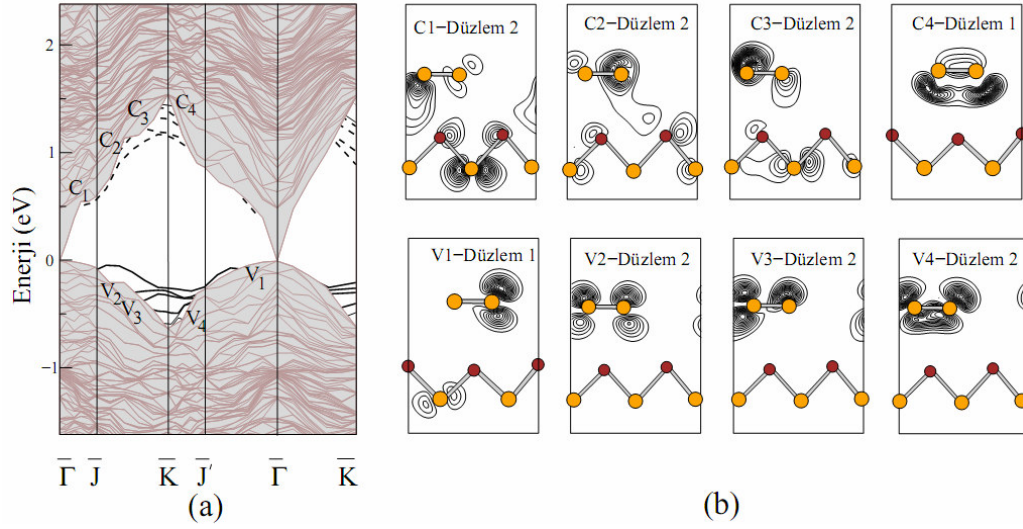
Şekil 4.6(a), temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin elektronik bant yapısını göstermektedir. Buradan da görüldüğü gibi C_1 , C_2 , C_3 ve C_4 orbital doğası olarak birbirine oldukça benzemektedir. C_1 As-dimeri a 'da ve C_2 , C_3 ve C_4 ise As-dimeri b 'de yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağından gelmektedir. Buna ek olarak C_2 ve C_4 'e alt tabakalardan da katkı gelmektedir. İşgal edilmiş yüzey durumları V_1 ve V_4 ise p_z orbitallerinin π^* -antibağından gelmektedir. Ayrıca V_4 'e alt tabakalardan σ -bağ

türünde katkılar gelmektedir. Bundan dolayı bu bantlar rezonans durumları olarak adlandırılabilir. Aynı durum V_2 ve V_3 için de geçerlidir. Bu iki yüzey durumu da orbital doğası olarak birbirine benzemekte ve p_z orbitallerinin π -bağı doğası göstermektedirler.

4.3.6. Temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

III-As ve III-P(001) yüzeyleri, tipik cihaz büyütme koşulları altında (III-V akı>1) büyütülür [111,112]. GaAs yüzeyi gibi deneysel ve teorik olarak çok fazla çalışılan bir konuda birçok bilgi birikimi mevcuttur [113,114]. Fakat gelişmiş elektronik ve optoelektronik uygulamalarda çeşitlilik göstermesine rağmen, III-Sb cihaz yapıları çok az anlaşılmıştır [115]. Bu sebeplerden dolayı günümüzde büyük ilgi gören ve $\theta=0.25$ ML oranında Bi tutunması ile $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısında kararlı olan GaAs, InP ve InAs yüzeylerine benzer olarak aynı çalışma InSb bileşik yarıiletkeni için de yapıldı. Sb'nin III-V(001) yüzeylerinde Bi gibi surfactant atom gibi davranmasından dolayı [116] ve atomik yarıçapının (1.41 Å) ve In (1.62 Å) atomları Ga (1.22 Å), P (1.10 Å) ve As (1.21 Å), atomlarına göre daha büyük atomik yarıçapa sahip olmasından dolayı atomik ve elektronik yapıda belirgin bir değişime sahip olup olmayacağını anlamak için InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için de benzer yapılar kullanılarak atomik ve elektronik yapılar incelendi.

(2×4)'lük birim hücresinde iki Sb-dimeri içeren temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanmasının şematik şekli, Şekil 4.1'de sunulmaktadır. Yüzeyin en üst tabakasına yerleşen Sb-dimeri a ve üçüncü balk tabakasına yerleşen Sb-dimeri de b olarak isimlendirildi. Çizelge 4.1'de bu durulmuş yapıların bazı önemli parametreleri verildi. Sb-dimerlerinin tamamen simetrik olduğu gözlemlendi. Ayrıca burada a Sb-dimer uzunluğunun 2.84 Å ve b Sb-dimer uzunluğunun da 2.86 Å bulundu. Bu dimer bağ uzunlukları Sb atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.82 Å ile uyum içindedir.



Şekil 4.7. (a) Temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InSb için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Temel bant aralığı bölgesinin çevresindeki elektronik bant yapısı Şekil 4.7(a)'da gösterilmektedir. Balk-valans bandının en üstünün altında uzanan V_1 'den V_4 'e kadar etiketlenmiş 4 tane dolu yüzey elektronik durumu tanımlandı. Burada birde Şekil 4.7(a)'da gösterilen bant aralığının içinde olan fakat iletim bandının altına olmayan dört boş yüzey durumu C_1 'den C_4 'e kadar etiketlendi. \bar{K} noktasındaki her yüzey durumunun orbital özellikleri kısmi yük yoğunluğu çizimlerine göre hesaplandı ve en önemlilerini Şekil 4.7(b)'de gösterildi.

Şekil 4.7(b), temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin elektronik bant yapısı gösterilmektedir. Buradan da görüldüğü gibi C_1 , düzlem 2'deki Sb-dimeri a' 'da yerleşmiş π^* -antibağ türü bir doğa gösterirken alt tabakalardan da σ^* -antibağlarından da katkı gelmektedir ve bu tür durumlar rezonans durumu olarak adlandırılır. C_2 ve C_3 ise p_z orbitallerinin π^* -antibağından dolaydır. C_4 ise Sb-dimeri a' 'daki p_z orbitallerinin π -bağından gelmektedir. İşgal edilmiş yüzey durumları olan V_1 , durumu sağda duran Sb atomunun p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. V_2 ve V_3 ise orbital doğası olarak birbirine oldukça benzemektedir ve bu yüzey durumları Sb-

dimerlerinde yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağından gelmektedir. En düşük dolu durum olan V_4 ise p_z orbitallerinin π -bağından gelmektedir.

4.3.7. Özet

Bu bölümde bazı III-V(001) yüzeylerinin atomik ve elektronik yapıları incelendi. Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi dimer uzunlukları dimer bileşenlerinin atomik yarıçapları ile uyum içindedir. Aynı zamanda anyon zengini yüzeylerde atomik yarıçapı daha büyük olan atomun yüzeye olan uzaklığının, $d_{12,\perp}$ ve $d_{34,\perp}$, atomik yarıçapı küçük olana göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu yüzeylerin bant yapılarına baktığımız zaman ise yüzey durumlarının birbirinden çok farklı olmadığı ve valans bandının en üstü ile iletim bandının en altı arasında olmadıkları görüldü. Bir sonraki bölümde bu yapılar Bi tutunmuş yapılarla kıyaslanacaktır.

4.4. Bi Tutunmuş Bazı III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ Yüzeylerinin Atomik ve Elektronik Yapısı

4.4.1. Giriş

Grup-V atomlarını tutarak dengelenmiş (adsorbate-stabilized) III-V(001) yüzeyleri heteroepitaksiyel cihaz yapılarının büyütülmesinde önemli rol oynar [10,87]. Grup-V atomlarından As, Sb, Bi gibi atomlarının III-As(001) ve III-P(001) yüzeylerine tutunması ile bu yüzeylerin atomik ve elektronik yapıları geniş oranda araştırılmaktadır. Deneysel olarak Sb/GaAs(001) yüzeyi geniş olarak çalışıldı. Maeda ve arkadaşları [10] RHEED ve kor-seviyesi fotoelektron spektroskopini kullanarak Sb/GaAs(001) yüzeyinin yapısal özelliklerini araştırdı ve (2×4) RHEED deseninde yüzeydeki As atomlarının Sb atomlarıyla yer değiştirdiğini gözledi. Sugiyama ve arkadaşları [117] x-ışını duran dalga (x-ray standing wave) analiziyle Sb-dimerlerinin bağ uzunluğunu belirledi. Daha sonra Moriarty ve arkadaşları STM kullanarak Sb/GaAs(001)'in yapısal ve elektronik özelliklerinin detaylarını rapor etti. Onların çalışmasında en üst tabakada bir Sb-dimeri ve üçüncü tabakada bir As-

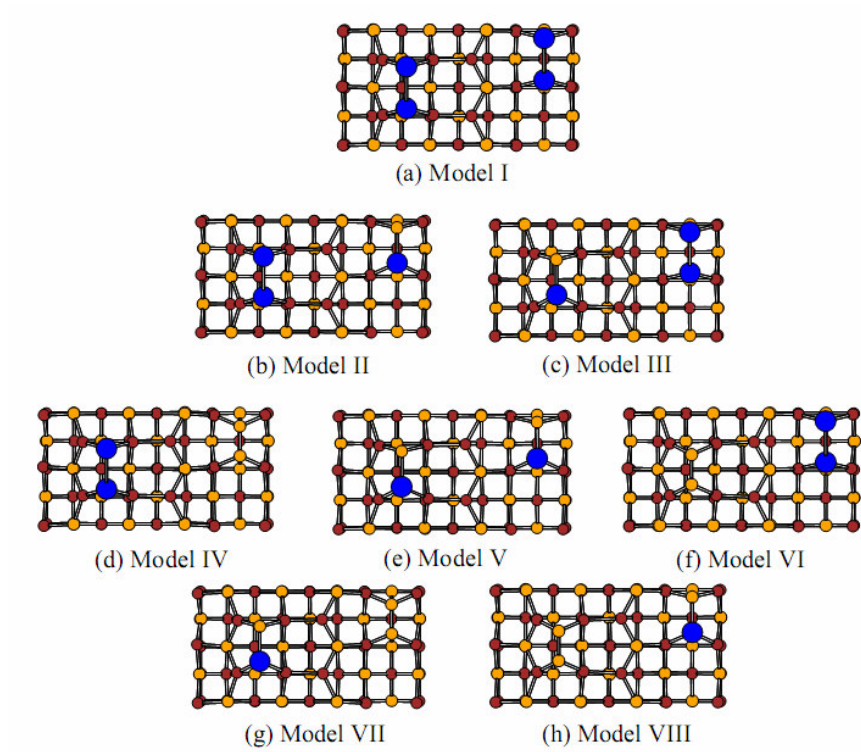
dimerinin olduğu önerildi. Son zamanlarda yapılan STM ve kor-seviyesi fotoelektron spektroskopisine göre Ahola-Tuomi ve arkadaşları [12] 0.25 ML kaplama oranında Bi/GaAs(001)-(2×4) yeniden-yapılanmasının sıradışı (2×1) fazına geçtiği buldu. Laukkanen ve arkadaşları [13] STM, kor-seviyesi fotoelektron spektroskopisi ve LEED yardımıyla azalan kaplama ile Bi/InAs(001) yüzeyinin (2×4), (2×6), (2×8) yeniden-yapılanması gösterdiğini ortaya çıkardı. Deneysel çalışmalar (Sb, Bi)/GaAs(001)-(2×4) yüzeylerinin elektronik ve geometrik özelliklerini inceleyen birkaç teorik grubun çalışmaları ile belirlendi. Schmidt ve Bechstedt [94], As ve Sb ile sonlandırılan GaAs(100)-(2×4) yüzeylerinin İlk-ilke bazında toplam enerji hesaplamalarını sundu ve 0.5 ML kaplamasında $\beta 2(2 \times 4)$ yapısını benzeştirdi. Srivastava ve Jenkins ise [95] 0.25 ML kaplama oranında Sb/GaAs(001)-(2×4) yüzeyinin $\alpha 2$ yapısını gösterdiğini sundu. Son zamanlarda tarafımızca yapılan bir çalışmada [96] ise 0.25 ML Bi kaplanmış GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin atomik ve elektronik yapıları çalışıldı. Bu hesaplamada üç mümkün dimer yapısı hesaba katıldı. Sonuç olarak da en üst tabakadaki As-dimerinin Bi-dimeriyle yer değiştirdiğinde yapının en kararlı olduğu bulundu.

4.4.2. Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Grup-V tutunmuş III-P(001) yüzeyleri, GaAs(001) yüzeylerine oranla daha az ilgi çekmektedir. Li ve arkadaşları [97] STM, LEED ve XPS kullanarak As/InP(001) yüzeyinin elektronik ve geometrik özelliklerini araştırdı. Bu çalışmada ~0.25 ML As kaplamasında (4×2), 0.5 ML As kaplamasında $\alpha 2(2 \times 4)$ ve 0.75 ML As kaplamasında $\beta 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması olduğu gözlemlendi. Son zamanlarda InP(001) yüzeyindeki Bi birikimi ile ilgili yapılar açıklandı [14]. 1.5 ML Bi'un oda sıcaklığında temiz InP(001) yüzeyine birikmesiyle ve 440 °C civarına ısıtılmasıyla Bi/InP(001)-(2×4) yeniden-yapılanmasının LEED desenini açıkça gözledi. Tavlama sıcaklığı Bi'un yüzeyden ayrılması için gerekli sıcaklık ~500 °C'ye yakındı. Sonuç olarak alt tabakaların Bi ile kaplanmasıyla Bi/InP(001) yüzeyi oluştu. Fakat Bi'un tam tabaka kaplanması ve (2×4) hücresi ile detaylı atomik geometrisi

tanımlanamadı. STM ve kor-seviyesi spektrum analizleri vasıtasıyla [14,15] açıkça Bi—Bi dimeri, karma Bi—P dimeri veya ikisinin de gözlemlendiği açıkça belirtilmedi. Fakat Laukkanen ve arkadaşları tarafından yapılan kor-seviyesi analizleri Bi-Bi dimerinin veya Bi-P dimerinin olup olmadığının sunulması gerektiğini önerdi. Böylece V/InP(001) yüzeyleri için şimdiye kadar atomik geometrileri ve elektronik özelliklerin tam olarak tanımlanamamasından dolayı bu yüzeyler için kesin olmayan yapısal modeller öne sürüldü [14,15]. Alzahrani ve Srivastava [80] var olan bu probleme kısmen bir çözüm getirebilmek için temiz InP(001)- $\delta(2 \times 4)$, 0.25 ML Bi için $\alpha 2$, 0,5 ML Bi için ise $\alpha 2$ ve $\beta 2$ yapılarını kimyasal potansiyel kullanarak enerjileri yönünden kıyasladı. Onlar yaptıkları bu çalışmada P-zengin/Bi-az durumunda $\alpha 2:0.25$ ML'ı ve P-az/Bi-zengin durumunda da $\alpha 2:0.5$ ML'ı daha kararlı buldu.

DeneySEL ve teorik olarak önerilen $\alpha 2$ yapısı, (2×4) yüzey birim hücresinde biri birinci, diğeri üçüncü tabakada olmak üzere iki dimer içerir. Farklı sıcaklıklara ısıtılan Bi/InP(100)- (2×4) yüzeyinde $\alpha 2$ -benzeri yapılar bulundu. Bi/InP(100)- (2×4) yüzeyinin davranışı, hazırlanma koşullarının değişimine bağlı olarak karma-dimer fazının baskın olduğu temiz InP(100)- (2×4) yeniden-yapılanmasından oldukça farklıdır [15]. Bu çalışmada, Laukkanen ve arkadaşlarının [14] son zamanlarda yaptığı bir çalışmada önerdiği Bi ile doyurulmuş InP(100)- (2×4) yeniden yapılanmış yüzeyleri incelendi. Laukkanen ve arkadaşları tarafından önerilen bu modelleri gözönüne alarak her θ oranının kendi içinde kıyasını yaparak en kararlı yapı için atomik ve elektronik özellikler sunuldu.



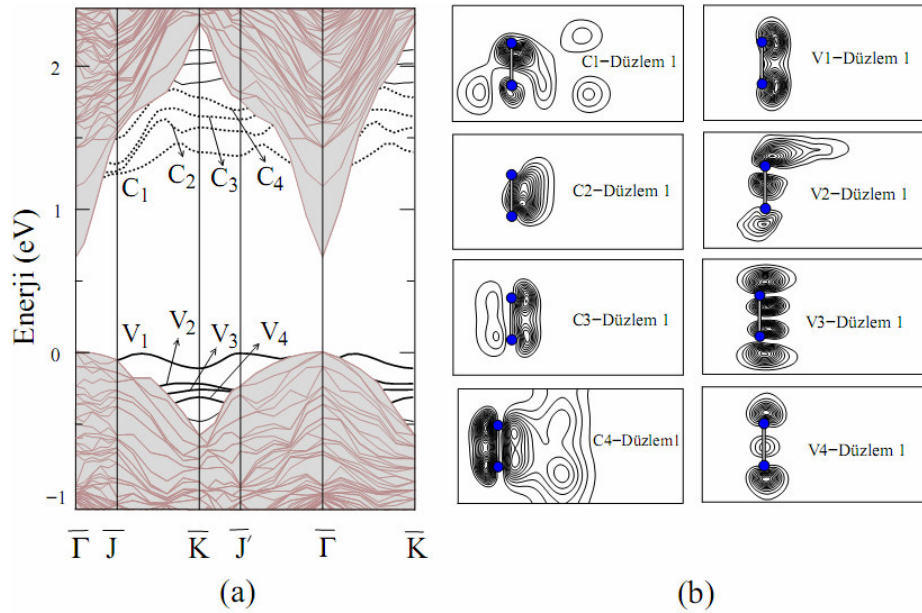
Şekil 4.8. Bi-tutunmuş InP(001) yüzeyleri için üst görünüşler: (a) $\theta=0.5$, (b, c) $\theta=0.375$, (d, e, f) $\theta=0.25$, (g, h) $\theta=0.125$. (Büyük koyu (mavi) toplar Bi atomudur).

Çizelge 4.2. Şekil 4.8’de gösterilen model için ilgili enerjiler ve hesaplanan önemli atomik parametreler.

θ	Model	a (Å)	b (Å)	E_0 (eV)
$\theta=0.5$	Model I	3.02	3.03	-
$\theta=0.375$	Model II	3.02	2.66	0.00
	Model III	2.65	3.03	0.07
$\theta=0.25$	Model IV	3.02	2.21	1.60
	Model V	2.65	2.66	0.04
	Model VI	2.20	3.03	0.00
$\theta=0.125$	Model VII	2.65	2.21	0.00
	Model VIII	2.20	2.66	0.06

$\theta=0.5$ ML Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu bölümde InP (001) yüzeyinde $\theta=0.5$ ML Bi tutan yalnızca mümkün bir model için hesaplama yapıldı. Bu model Şekil 4.8(a)'da gösterilmektedir. Model-I'de P-dimeri a ve b , Bi-dimeri ile yer değiştirdi. Bu hesaplamalarda kullandığımız minimizasyon prosedürüne göre, tamamen durulmuş yapıların üstten görünüşü Şekil 4.8'de sunuldu ve Çizelge 4.2'de bu durulmuş yapıların bazı önemli parametreleri verildi. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi Bi-dimeri a 'nın değeri 3.02 \AA ve Bi-dimeri b 'nin değeri 3.03 \AA 'dur. Bu değerler Bi atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.92 \AA ile karşılaştırılabilir. Buna ek olarak bu dimer bağ uzunlukları başka bir teorik çalışmadaki 3.03 \AA ile uyum içindedir [96].



Şekil 4.9. (a) $\theta=0.5$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlemiş bant yapısını göstermektedir).

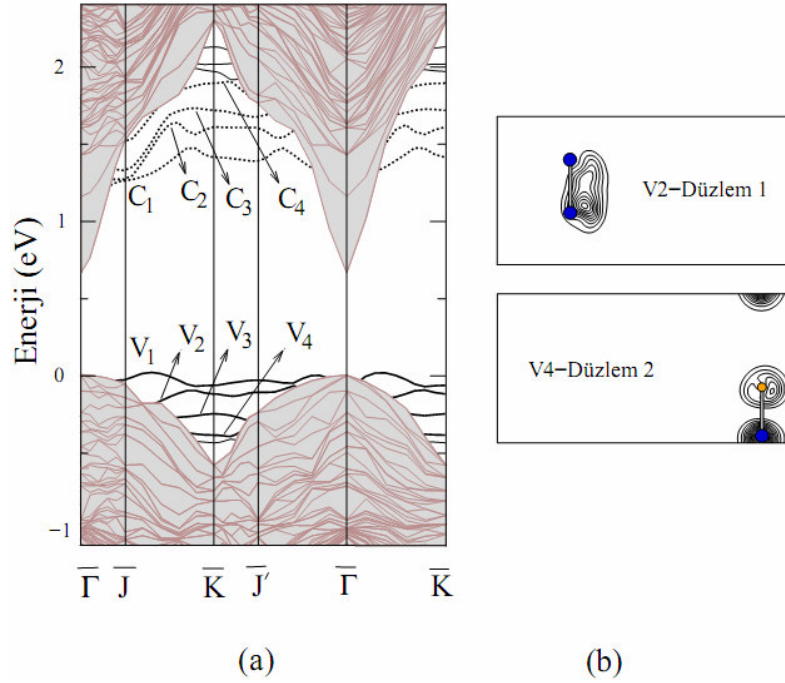
Şekil 4.9(a)'da 0.5 ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için bant yapısı sunulmaktadır. Buradan da görüldüğü gibi bant aralığında birçok yüzey durumu bulunmaktadır. Fakat yapılan yük yoğunluk çizimlerinde bu durumların çoğunun,

çoğunlukla balktan gelen durumlar olduğu gözlemlendiği için gösterilmesine gerek duyulmamıştır. Bundan dolayı bu çalışmada sadece dört dolu ve dört tane de boş yüzey durumu için yük yoğunluk çizimleri sunuldu. Şekil 4.9(b)'de Model I'deki 0.5 ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için \bar{K} simetri noktasındaki elektronik yük yoğunluk çizimleri sunulmuştur. En düşük enerjiye sahip dolu yüzey durumu olan C_1 , Bi-dimeri a 'daki σ^* -antibağından ve ikinci tabakadaki In atomlarından kaynaklanmaktadır. Bir diğer dolu yüzey durumu C_2 'nin ise Bi-dimeri a 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin π -bağından geldiği düşünülmektedir. Dikkate alınan diğer boş yüzey durumları C_3 ve C_4 'tür. Bu yüzey durumları ise Şekil 4.9 (b)'den da görüldüğü gibi Bi-dimeri a 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin π -bağından sorumludur. Fakat C_4 'e bir miktar katkı da tıpkı C_1 'de olduğu gibi ikinci tabakadaki In atomlarından gelmektedir. Burada görüldüğü üzere boş yüzey durumları Γ noktasındaki en yüksek noktadan daha aşağıdadır. En yüksek dolu yüzey durumu V_1 'den yalnızca 0.06 eV'luk az enerjiye sahip olan V_2 yüzey durumunun oluşma sebebi Bi-dimeri a 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin σ -bağından dolayıdır. Bir başka yüzey durumu olan V_3 ise yine Bi-dimeri a 'daki p_z -orbitalinin σ^* -antibağından gelmektedir. V_4 ise V_2 'ye benzemektedir ve bu benzerlik Şekil 4.9(b)'de görülmektedir.

$\theta=0.375$ ML Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu bölümde InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin $\theta=0.375$ ML oranında Bi tuttuğu durum incelendi. Bu da $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısında üç tane Bi atomu demektir. Bu durumda mümkün olan iki yapı için hesaplama yapıldı. Bu yapılar Şekil 4.2(b) ve (c)'de görülmektedir. Şekil 4.2(b)'de gösterilen Model-II'de en üst tabakadaki P-dimeri a ile Bi-dimeri ve üçüncü tabakadaki P-dimeri b ile Bi-P dimeri yer değiştirdi. Model-III'de ise dimer yapısı Model-II'nin tam zıttıdır. Enerji minimizasyonu sonucunda durulmuş geometriler elde edildi ve her model için önemli parametreler Çizelge 4.2'de listelendi. Model II'deki Bi-dimeri a 3.02 Å ve Model III'teki Bi-dimeri b 3.03 Å'dur ve bu değerler birbiri ile benzer olmanın yanında Bi atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.92 Å ile de uyum içindedir. Buna ek olarak bu değerler

başka teorik çalışma ile de uyum içindedir [96]. Bu bölümde Model II ve Model III karşılaştırıldı ve Model II'nin Model III'ten 0.07 eV'luk enerji farkı ile daha kararlı olduğunu bulundu. Bundan dolayı burada yalnızca Model II için elektronik yapıyı incelendi.



Şekil 4.10. (a) $\theta=0.375$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model II) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölgede InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

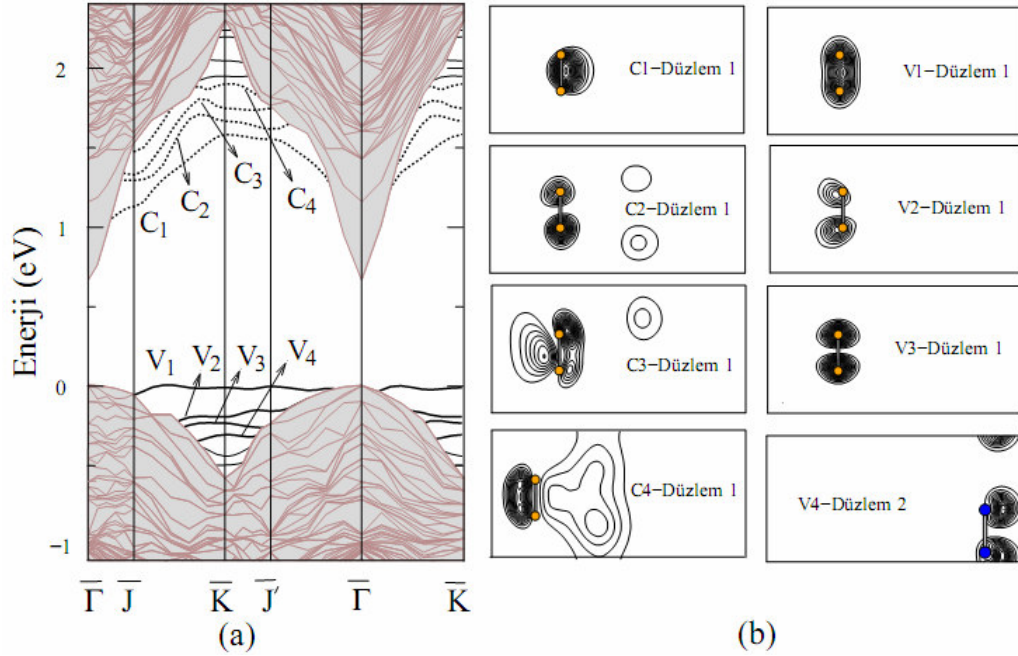
Şekil 4.10(a)'da $\theta=0.375$ ML Bi kaplı Model II için bant yapısı gösterilmektedir. Bu model için yük yoğunluk çizimlerine bakıldığı zaman Şekil 4.10'deki Model I için çizilen elektronik yük yoğunluk çizimleri ile çok benzer olduğu görülmüştür. Bunun sebebi düzlem 1'deki Bi dimerinin sabit kalıp sadece düzlem 2'deki bir Bi atomu yerine P atomunun gelmesi olabilir. Bu benzerlikten dolayı sadece benzer olmayan (V₂ ve V₄) yük yoğunluk çizimleri Şekil 4.10'da sunulmuştur. İkinci en düşük dolu yüzey durumu olan V₂ Bi-dimeri a' 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin π -bağından

gelmektedir. Bir diğ er dolu yüzey durumu olan V_4 ise P—Bi dimeri b 'deki s -orbitalinin σ^* -antibağ ından gelmektedir.

$\theta=0.25$ ML Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu bölümde $\theta=0.25$ ML Bi tutarak $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısında yeniden yapılanan InP(001) yüzeyi için üç mümkün yapı hesaba katıldı. Bu üç model Ş ekil 4.8(d), (e) ve (f)'de görülmektedir. Model IV'de P-dimeri a , Bi-dimeri ile yerdeğ iştirirken P dimeri b üçüncü tabakada kaldı. Model V'de ise P-dimerleri a ve b , P—Bi karma dimerleri ile yer değ iştirdi. Model VI ise dimer yapısı olarak Model IV'ün tam zıttıdır. Bu üç yapının durulması sonucunda Model V ve Model VI'nın 0.04 eV'luk gibi küçük bir enerji farkına sahip olduğu bulundu. Fakat burada sadece Model VI için bant yapısı ve elektronik yük yoğunluk çizimlerini gösterildi. Bu yapı daha önceki çalışmamızda önerilen en üst tabakasında Bi-dimeri ve üçüncü tabakasında As-dimeri olan Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısı ile zıttır [96]. AlZahrani ve Srivastava 0.25 ML Bi kaplı InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ için üst tabakada Bi-dimeri ve üçüncü tabakada P-dimeri içeren birinci model (bizim çalışmamızda Model IV) ile en üst tabakada ve üçüncü tabakada Bi-P karma dimeri içeren ikinci modeli (bizim çalışmamızda Model V) karşılaştırdı ve ikinci modeli daha kararlı buldu. Bu çalışmada onlar tarafından kullanılan bu iki modele ek olarak bir model daha kullanıldı. Model VI olarak adlandırılan bu model en üst tabakada P-dimeri ve üçüncü tabakada Bi-dimeri içerir. Yapılan hesaplamalara göre Model VI en az Model V (AlZahrani ve Srivastava tarafından önerilen ikinci model) kadar kararlı bulundu. Model IV'deki Bi-dimeri a ve Model VI'daki Bi-dimeri b , sırasıyla 3.02 Å ve 3.03 Å'dur ve bu değ erler Bi atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.92 Å ile karşılaştırılabilir. Model V'deki P-Bi dimerleri a ve b 'de birbiri ile uyumludur ve değ erleri sırasıyla 2.65 Å ve 2.66 Å'dur. Bu değ erler de Bi ve P atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.56 Å ile uyumludur. Ayrıca bu değ er AlZahrani ve Srivastava'nın bulduğu 2.57 Å'dan [80] ve Schmidt ve Bechstedt'in [109] bulduğu 2.44 Å'dan daha büyüktür. Model IV'deki P-dimeri b ve Model VI'daki P-dimeri a birbiri ile uyumlu olmanın

yanında P-atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.20 Å ile de uyum içindedir.



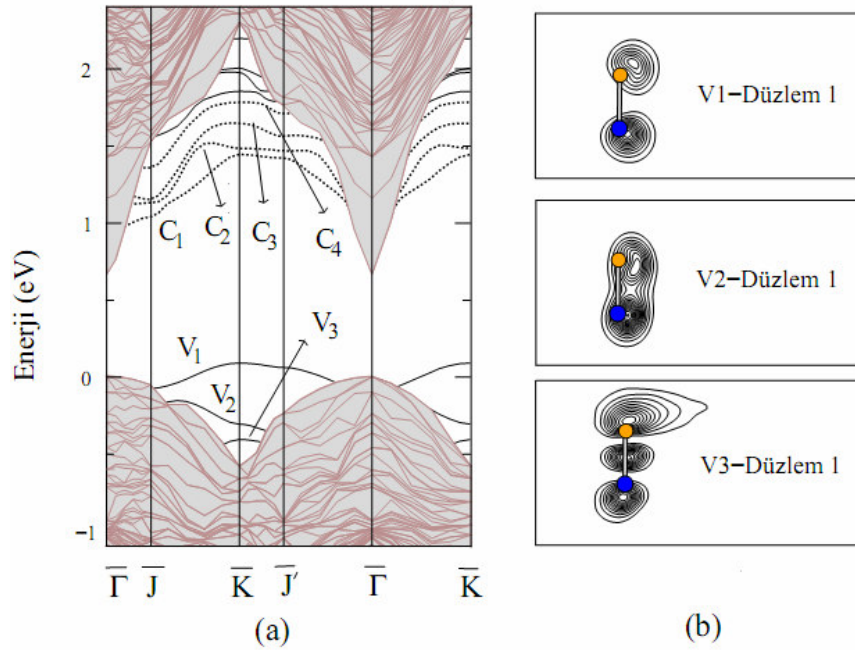
Şekil 4.11. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model VI) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.11(a)'da Model VI için bant yapısı gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzey yeniden-yapılanmasından ve kopuk bağlardan dolayı bant aralığında birçok yüzey durumu gözlenmektedir. İşgal edilmiş yüzey durumları valans bandının en yüksek değerinin altında kalırken sadece en yüksek dolu yüzey durumu V_1 iletim bandının hemen üzerinde uzanmaktadır. İşgal edilmemiş yüzey durumları ise iletim bandının en düşük değerinden daha yüksek enerji değerlerine sahiptir. En düşük boş yüzey durumu C_1 , P-dimeri a' 'daki σ -bağından, C_2 ise σ^* -antibağından gelmektedir ve ayrıca alt tabakalardaki In atomlarından kaynaklanan yük yoğunlukları da şekilde görülmektedir ve bu yüzey durumları temiz InP(001)- (2×4) ile de uyumludur. C_1 ve C_2 'ye göre daha yüksek enerjiye sahip yüzey durumu C_3 ve C_4 de Şekil 4.11(b)'de görüldüğü gibi P-dimeri a' 'da yerleşmiş p_z -orbitallerinin π -bağının katkılarından

dolayıdır ve alt tabakalardaki In atomlarından katkılar gelmektedir. En yüksek dolu yüzey durumu V_1 , P-dimeri a 'daki σ -bağından, bir diğer dolu yüzey durumu V_2 ise P-dimeri a 'daki σ^* -antibağından gelmektedir. V_3 , P-dimeri a 'da yerleşmiş s-orbitallerinin σ^* -antibağından ve en düşük dolu yüzey durumu V_4 ise Bi-dimeri b 'deki p_z -orbitallerinin π^* -antibağından oluşmaktadır.

$\theta=0.125$ ML Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ Yüzeyi

Bu bölümde, $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması gösteren $\theta=0.125$ ML Bi tutunmuş InP(001) yüzeyi için iki mümkün model önerilmiştir. Bu iki model Şekil 4.8(g) ve (h)'de görülebilmektedir. Model VII olarak adlandırdığımız yapıda en üst tabakadaki P-dimer a , Bi-P dimeri ile yer değiştirirken, üçüncü tabakadaki P-dimeri b yer değiştirmedir. Model VIII'de ise en üst tabakadaki P-dimeri a aynı kalırken, üçüncü tabakadaki P-dimeri b , Bi—P dimeri ile yerdeğiştirdi. Bu yapılar için önemli parametrelerin sunulduğu Çizelge 4.2'ye bakacak olursak, Model VII'deki P—Bi dimeri a , Model VII'deki P—Bi dimeri b ile oldukça benzemektedir ve bu değerler sırasıyla 2.65 Å ve 2.66 Å'dur. Ayrıca bu değerler Bi ve P atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı olan 2.56 Å ile uyumludur. Buna ek olarak Model VII'deki P-dimeri b (2.21 Å) ve Model VIII'deki P-dimeri a (2.20 Å) birbiri ile benzerdir ve bu değer P atomlarının kovalent yarıçaplarının toplamı (2.20 Å) ile uyumludur. Ayrıca burada Bi—P dimerindeki Bi bileşenin P bileşenine göre daha yüksekte durduğu 7.4° 'lik bir bükülme gözlenmiştir.



Şekil 4.12. (a) $\theta=0.125$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model VII) için bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

$\theta=0.125$ ML Bi tutunmuş InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için (Model VII) bant yapısı Şekil 4.12(a)'da verilmektedir. Burada da görüldüğü gibi bant aralığında birçok yüzey durumu mevcuttur. Fakat bu çalışmada sadece üç tane dolu ve dört tane de boş yüzey durumu için kimyasal bağ yapıları incelendi. Yük yoğunluk çizimlerine baktığımız zaman boş yüzey durumlarının $\theta=0.25$ ML Bi kaplı InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısındakilerle benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Fakat aynı benzerlik iletim bandında gözlenememiştir. Bunun sebebinin boş yüzey durumlarının P dimerleri olduğu düşünülmektedir. En yüksek boş yüzey durumu V_1 'e baktığımız zaman P—Bi dimeri a' 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin π^* -antibağından geldiği görülmektedir. Yalnızca 0.23 eV düşük enerjili V_2 ise P—Bi dimeri a' 'daki p_z -orbitalinin π -bağından kaynaklanmaktadır ve son olarak da V_3 durumu ise P—Bi dimeri a' 'da yerleşmiş p_z -orbitalinin σ -bağından oluşmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, Laukkanen ve arkadaşlarının [14] son zamanlarda yaptığı bir çalışmada önerdiği Bi ile kararlı hale getirilmiş InP(100)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden yapılanmış yüzeyleri ve temiz InP(100)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi incelendi. Laukkanen ve arkadaşları tarafından önerilen bu modelleri gözönüne alarak her θ oranının kendi içinde kıyasını yaparak en kararlı yapı için atomik ve elektronik özellikleri sunuldu. $\theta=0.375$ ML için Model II, $\theta=0.25$ ML için Model VI ve $\theta=0.125$ ML için Model VII çok az farkla da olsa daha kararlı bulundu. Bundan dolayı bu modeller için elektronik yapı incelendi ve buradan da dimer yapılarının çoğunlukla σ karakterinde olduğu gözlemlendi. Ayrıca temiz InP(100)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi ve farklı θ oranlarında Bi tutunmuş InP(100)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin bant yapısına bakıldığı zaman yüzey bandlarından gelen belirgin bir fark olmadığı gözlemlendi.

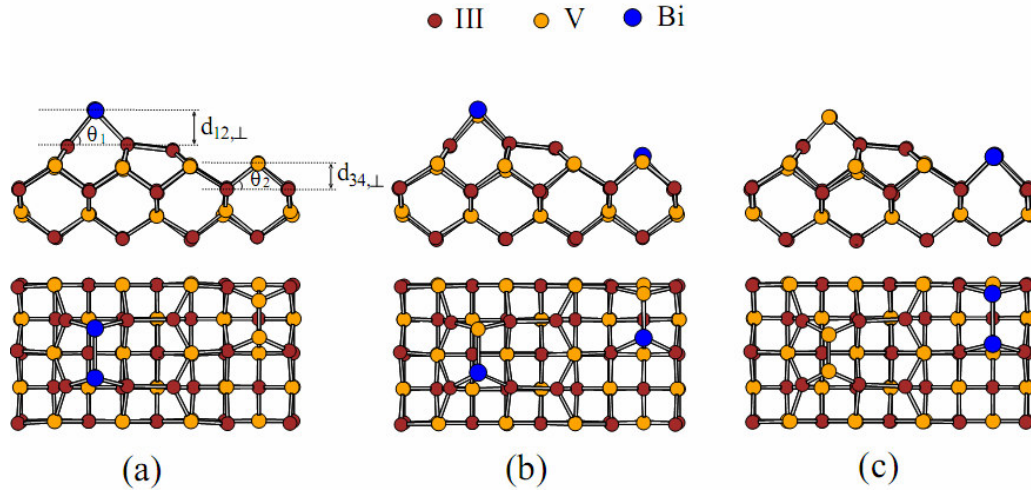
4.4.3. Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Son 20 yıldır GaAs yüzeyinin atomik ve elektronik özellikleri yüzey fiziğinde büyük ilgi çekmektedir. Bu, özellikle MBE ile yapay olarak büyütülen temiz ve kaplanmış GaAs(001) yüzeyleri için doğrudur. Balk sıcaklığı ve yüzey stokiometrisi gibi farklı büyüme koşulları altında bu yüzeylerin yeniden-yapılanma geometrileri değişim gösterir. İlk yapılan çalışmalarda As-zengini GaAs(001)- (2×4) yeniden yapılanmış yüzeyi için α , β , γ [63,64,118], $\beta 2$ [68] ve $\alpha 2$ [60] gibi kararlı birkaç faz bulundu. Yapılan hesaplamalarda, denge stokiometrisinde $\alpha 2$ yapısının α yapısından 0.034 eV/(1 \times 1) kadar enerjilik olduğu tespit edildi [60].

Teorik olarak önerilen $\alpha 2$ yapısı, (2×4) yüzey birim hücresinde biri birinci, diğeri üçüncü tabakada olmak üzere iki As-dimeri içerir (Şekil 4.1). Bu yapı, temiz [18,110], Sb-tutunmuş [119], N-tutunmuş [120], B-tutunmuş [121], In-tutunmuş [121] ve Bi-tutunmuş [12] yüzeylerde deneysel olarak gözlemlendi. Buna ek olarak, Sb/InAs(001) [110], Bi/InAs(001) ve Bi/GaAs_xN_{1-x}(001) [15] gibi diğer atom tutunmuş yüzeylerde de $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısı doğrulandı. 3/4, 1/2, ve 1/4 ML oranında Sb-tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri Schmidt ve arkadaşları tarafından

[116] önceki teorik çalışmalarda sunuldu ve 3/4 ML oranında kaplanmış yüzeyin kararlı olmadığı bulundu. CASTEP hesaplamaları içeren çalışmalarda N, B, ve In'un yer değiştirdiği GaAs(001) yüzeylerinde [120,121] $\alpha 2$ ve $\beta 2$ yeniden-yapılanmalarının sıcaklık değişimlerine uygun olarak tercih edildiği gösterildi.

Ahola-Tuomi ve arkadaşları [12] son zamanlarda yaptıkları çalışmalarda Bi ile sonlandırıp, yeniden-yapılanmış GaAs(001) yüzeyinin atomik ve elektronik özelliklerini STM, CLS ve LEED ile gözledi. Bi ile sonlandırılmış GaAs(001) yüzeyi ısıtıldığı zaman Bi'un yüzeyden uzaklaştığı ve yeniden-yapılanmanın (2×1)'den (2×4)'e dönüştüğü gözlemlendi. Daha da fazlası $\alpha 2$ yeniden-yapılanması yüzeyde gözlemlendi ve en üst tabakadaki As-dimeri, Bi-dimeri ile yer değişti, fakat üçüncü tabakadaki As-dimerleri değişmedi.



Şekil 4.13. 0.25 ML Bi-tutunmuş III-V(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin şematik olarak yandan ve üstten görünüşü: (a) Model I, (b) Model II, ve (c) Model III.

Bu çalışmada, temiz ve 0.25 ML Bi-tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin atomik ve elektronik yapıları ilk-ilke metodu ile hesaplandı ve Ahola-Tuomi ve arkadaşlarının [12] gözlemleri ile uyumlu olarak Bi tutunmuş yüzeyin en düşük toplam enerjiye sahip olduğunu bulundu. Ayrıca bu çalışmada temiz ve Bi-tutunmuş

yüzeylerin ikisi için de önemli yüzey durumlarının elektronik yük dağılımları ve enerji bant yapıları sunuldu.

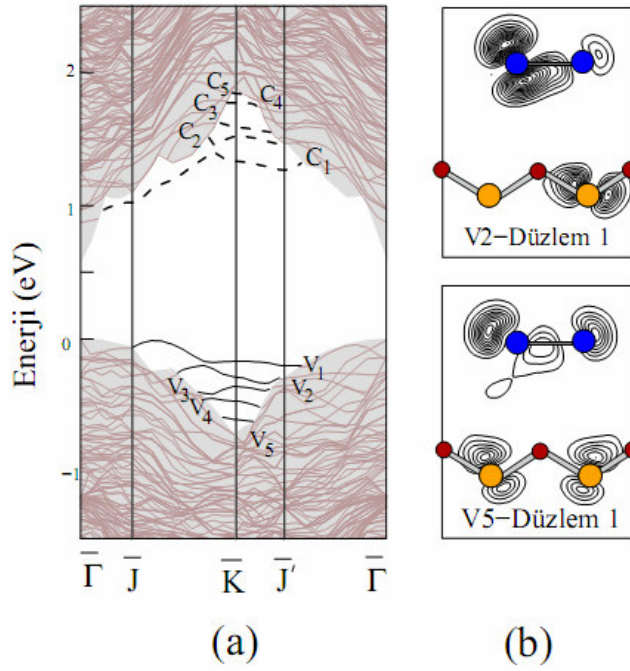
Çizelge 4.3. Şekil 4.1 ve 4.13’de verilen modeller için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve enerji farkları (eV).

<i>Model</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	ΔE
<i>Temiz</i>	2.48	2.49	-
<i>Model I</i>	3.03	2.49	0.00
<i>Model II</i>	2.76	2.77	0.03
<i>Model III</i>	2.48	3.03	0.40

$\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu çalışmada, $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması içeren ve yüzeyinde 0.25 ML oranında Bi olan GaAs(001) yüzeyinin üç mümkün yapısını çalışıldı. Bu üç yapı Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Model I’de As-dimeri *a*, Bizmut dimeri *a* ile yer değişti ve üçüncü tabakadaki As-dimeri *b* ise değişmedi. Model II, birinci ve ikinci tabakada karma-dimerler içerir. Model III’de ise üçüncü tabakadaki As-dimeri *b* ile Bi-dimeri yer değiştirdi, fakat birinci tabakadaki As-dimer *a* aynı yerde kaldı. Enerji minimizasyonundan sonra durulmuş geometriler elde edildi ve her model için önemli parametreler Çizelge 4.3’de listelendi. Model I’deki Bi-dimeri *a* ve Model III’deki Bi-dimeri *b* ile aynı uzunlukta iken Model I’deki As-dimeri *b* ile Model III’deki As-dimeri *a*’nın bağ uzunluğu ile temiz yüzeydeki değerler beklendiği gibidir. Aslında Bi-dimerleri As-dimerlerinden uzundur ve tüm bağ uzunlukları As-dimerlerine yakındır ve sonuç olarak iyonik yarıçaplarındaki farklılıktan dolayı Bi-dimeri yüzeyde daha yüksekte durur. Diğer As-dimerleri ve çevresindeki diğer bağlar bu durumdan etkilenmemiştir ve temiz durumdaki bağ uzunlukları ile benzer bir yapı sergilemektedir. Model I’deki birinci tabakadaki Bi-dimerinin dışa doğru durulması sonucu toplam enerjisi azalırken, Model III’de üçüncü tabakadaki Bi-dimerinin dışa doğru durulması sonucu toplam enerjisi artmıştır. Model II ise diğer modellere zıt olarak Bi atomları yüksekte dururken hafifçe bükülmüş karma-dimerlere sahiptir.

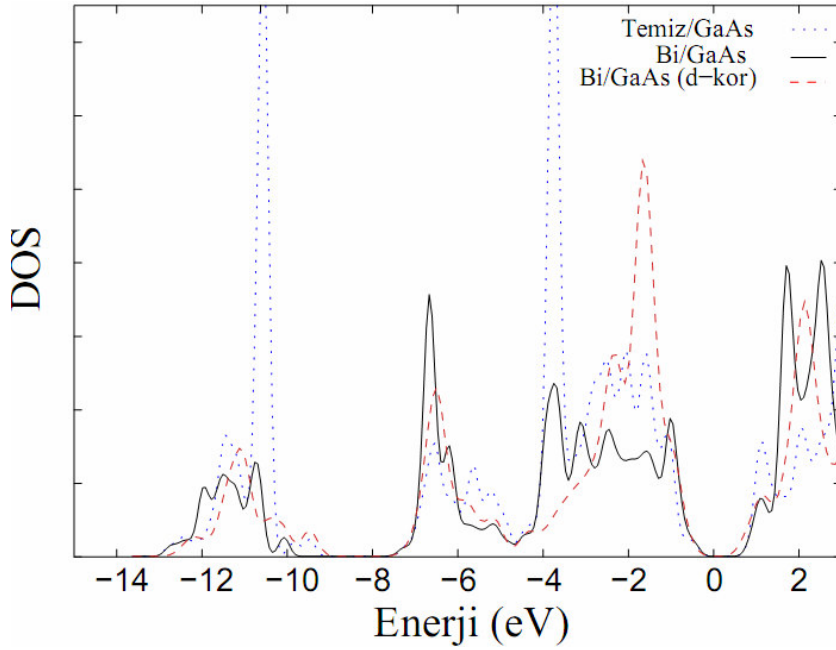
Model I ve Model II'nin birbirinden enerjileri yönünden yalnızca 0.03 eV fark ile yakın olduğunu bulundu. Bu sonuç Ahola-Tuomi ve arkadaşlarının deneysel gözlemleri ile uyum içindedir [12].



Şekil 4.14. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.14(a), Model I olarak adlandırdığımız, enerji yönünden uygun olan Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ sisteminin elektronik bant yapısını göstermektedir. Bu bant yapısı temiz GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyine oldukça benzemektedir (Şekil 4.4(a)). Bunun sebebi aynı yeniden-yapılanma elementlerine (grup-V) sahip olmalarındandır. Bant kenarlarından görüldüğü gibi dolu yüzey durumları 0.5 eV'luk enerji değişimi içinde uzanmaktadır. Bunların orbital doğaları da birbirleri ile benzemektedir. V_2 (Şekil 4.14(a)) durumları arasındaki tek fark, temiz durumdaki V_2 durumu As-dimeri a' da yerleşmiş p_z orbitallerinin π^* -antibağından, Model I'deki V_2 durumu ise Bi-dimerinde yerleşmiş p_z orbitallerinin π -bağlarından dolayı oluşmuştur. Alt

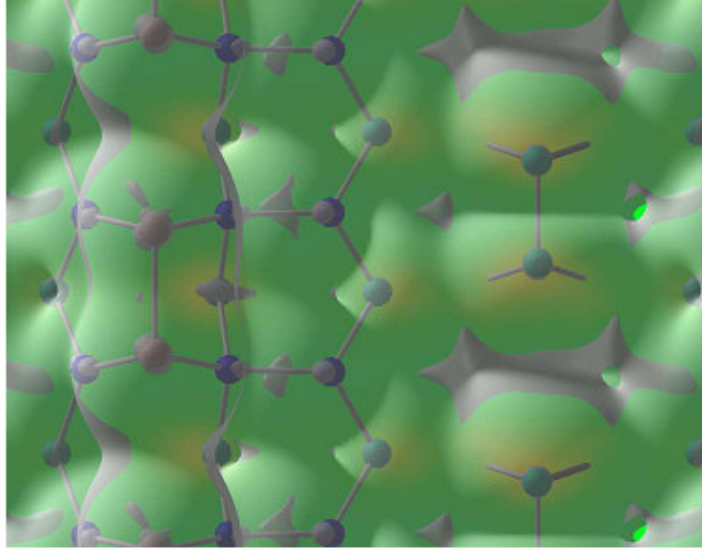
tabaklardaki Ga-As σ -bağlarından gelen bazı katkıları ile Bi-ilişkili π -tipi, dolu V_5 'de baskındır. Temiz durum ile karşılaştırıldığında bu durum enerjisi 0.1eV aşağıya indirir. Ga kopuk bağlarıyla ilgili olarak, boş durumların doğasının temiz durumdan farklı olacağı beklenmemiştir ve benzer şekilde temel aralık yüzey durumundan hala bağımsızdır. Bu Sb tutunmuş GaAs(001)-(2 \times 4) yüzeyine çok benzemektedir [116].



Şekil 4.15. Bi/GaAs(001)- $\alpha_2(2\times 4)$ Model I için 3d-kor(düz çizgi) ve 3d-valans (kesikli çizgi) potansiyelleri kullanılarak çizilen durum yoğunluğu (DOS) eğrisi. Karşılaştırmak için noktali çizgiler ile temiz GaAs(001)- $\alpha_2(2\times 4)$ yüzeyi de gösterilmiştir.

Şekil 4.15'de temiz ve Bi tutunmuş (Model I) GaAs(001)- $\alpha_2(2\times 4)$ yüzeylerini karşılaştırmak için birde DOS eğrilerini hesaplandı. En üstteki As-dimerinin yerine geçen Bi-dimeri için çizilen pikler, temiz yüzey (noktali çizgiler) için -3.7 ve -10.5 eV'daki pikler ile karşılaştırıldığında daha az dağılım gösterir. Daha da fazlası -0.95eV civarında bant genişliği 0.5'lik daralma göstermiştir. Bi ek atomunun çevresindekiler ile etkileri ve GaAs'ın valans bant yapısının daha yüksekinde, Ga atomların alt 3d-durumlarının mümkün etkileri hesaba katılıp, Bi tutunmuş Model I

için de 3d-valans potansiyellerini kullanarak DOS çizimlerini karşılaştırma yapmak için tekrar edilirse Şekil 4.15’de gösterildiği gibi az bir değişim olduğunu gözlenir.



Şekil 4.16. Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için hesaplanmış STM görüntüsü.

Bardeen’in tünelleme formülünü kullanarak Bi tutunmuş GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için STM görüntüsünü de hesapladık [122]. Şekil 4.16’da görülen yüzey görüntüsü için bias voltajı -1 eV kullanıldı. En üstteki büyük çıkıntılar Bi-Bi dimerlerini, diğerleri de As-As dimer çıkıntılarını göstermektedir.

Sonuç olarak burada $\frac{1}{4}$ ML Bi kaplanmış GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi çalışıldı ve birinci tabakadaki As-dimeri ile yer değiştiren Bi-dimeri enerji yönünden üçüncü tabakadaki As-dimeri ile yer değiştiren Bi-dimerine göre daha uygun bulundu. Fakat, Bi ek-atomları ile As atomlarının birinci ve üçüncü tabakada karma-dimer yapıları enerjide önemli olmayan bir farka sebep oldu. Temiz ve Bi-kaplanmış GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin bant aralığındaki yüzey durumları karşılaştırıldığında, V_2 ile tanımlanan dolu durumlar Bi’dan dolayı ve p -orbital karakterinden dolayı baskındır.

Bu çalışmanın benzerleri GaP, InAs, InSb ve InP için de yapıldı. Bu yapılar için yapılan hesaplamalar aşağıdaki bölümlerde sunulmuştur.

4.4.4. Bi/GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Deneysel olarak doğrulanmayan bu çalışmanın yapılmasındaki amaç GaAs, InP ve InAs bileşik yarıiletkenleri üzerinde gözlenen Bi'un surfactant etkisinin, P(1.10 Å), As(1.21 Å), Ga(1.22 Å), Bi(1.46 Å) ve In(1.62 Å) atomları arasında en küçük yarıçapa sahip Ga ve P atomlarından oluşan bileşik III-V yarıiletkeni GaP(001) yüzeyinde de gözlenip gözlenemeyeceğini, ayrıca bu yüzey üzerine tutunmuş Bi atomunun elektronik bant yapısında belirgin bir değişime yol açıp açmadığını araştırmaktır. Bu çalışmada 0.25 ML oranında Bi tutunmuş mümkün üç farklı model incelendi (Şekil 4.13). Sonuçta GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ 'ün GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ ile uyum içinde olduğu, Yani Model I'de kararlı olduğu sonucuna varıldı. Daha kararlı bulunan bu yapı için atomik geometriler ve elektronik yapılar sunuldu.

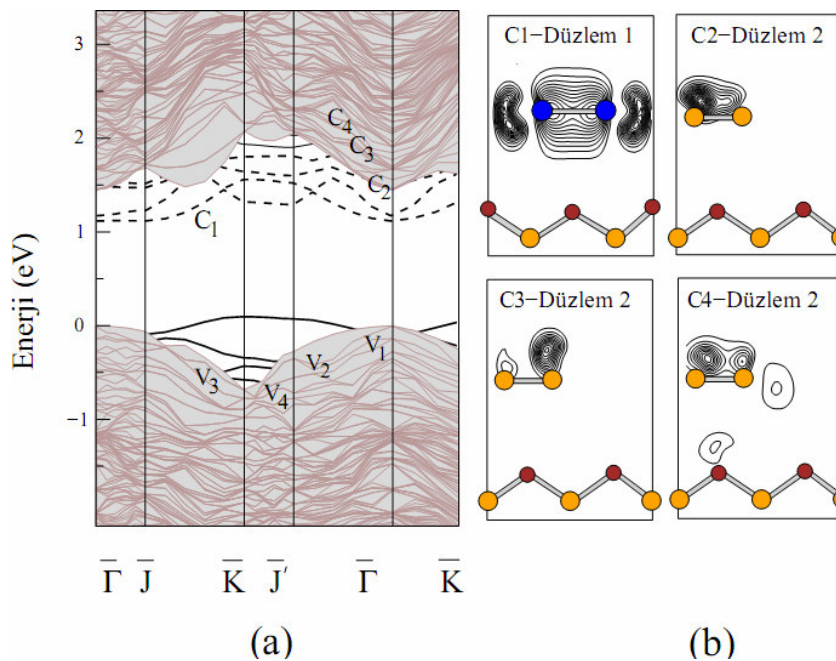
Çizelge 4.4. Şekil 4.1 ve 4.13'de verilen modeller için GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve enerji farkları (eV).

	a (Å)	b (Å)	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_{12,\perp}$ (Å)	$d_{34,\perp}$ (Å)	ΔE
<i>Temiz</i>	2.23	2.24	49	40.67	1.74	1.55	-
<i>Model I</i>	3.03	2.24	51.7	41	2.09	1.55	0.00
<i>Model II</i>	2.66	2.67	53	46.2	2.12	1.94	0.17
<i>Model III</i>	2.23	3.04	45.2	44.7	1.69	1.87	0.18

$\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu bölümünde, $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması içeren ve yüzeyinde 0.25 ML oranında Bi olan GaP(001) yüzeyinin üç mümkün yapısı çalışıldı. Bu üç yapı Şekil 4.13'da gösterilmektedir. Model I'de P-dimeri *a*, Bi-dimeri *a* ile yer değiştirdi ve üçüncü tabakadaki *b*-dimeri ise değiştirmedii. Model II, birinci ve ikinci tabakada karma-dimerler içerir. Model III'de ise üçüncü tabakadaki P-dimeri *b* ile Bi-dimeri

yer değiştirdi, fakat birinci tabakadaki P-dimer a aynı yerde kaldı. Enerji minimizasyonundan sonra durulmuş geometriler elde edildi ve her model için önemli parametreler Çizelge 4.4’de listelendi. Model I’deki Bi-dimeri a ve Model III’deki Bi-dimeri b ile yaklaşık aynı uzunlukta iken Model I’deki P-dimeri b ile Model III’deki P-dimeri a ’nın bağ uzunluğu ile temiz yüzeydeki değerler beklendiği gibidir. Aslında Bi-dimerleri P-dimerlerinden uzundur. Sonuç olarak Çizelge 4.4’e bakarsak Bi-dimerinin yüzeyde daha yüksekte durduğunu görürüz. Temiz durumda P dimerinin ikinci tabakaya olan uzaklığı $d_{12,\perp}$ 1.74 Å iken, Model I’deki Bi dimeri için bu değer 2.09 Å’dur. Diğer P-dimerleri ve çevresindeki diğer bağlar bu durumdan etkilenmedi ve temiz durumdaki bağ uzunlukları ile benzer bir yapı sergiledi. Model I’deki birinci tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru durulup toplam enerjisi azalırken, Model III’de üçüncü tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru duruldu ve toplam enerjisi arttı. Model II ise diğer modellere zıt olarak Bi—Ga dimerinin Bi yukarda olacak şekilde birinci tabakada 8.5° ve üçüncü tabakada ise 7.5° bükülmüş olduğu gözlemlendi. Model I ve Model II’nin birbirlerine enerji yönünden yalnızca 0.17 eV fark ile yakın olduğu bulundu.



Şekil 4.17. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaP için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.17(a), Model I olarak adlandırdığımız, enerji yönünden uygun olan Bi/GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ sisteminin elektronik bant yapısını göstermektedir. Bu bant yapısı temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyine oldukça benzemektedir. Bunun sebebi aynı yeniden-yapılanma elementlerine (grup-V) sahip olmalarındandır. Bant kenarlarından görüldüğü gibi dolu yüzey durumları ~ 0.5 eV'luk enerji değişimi içinde uzanmaktadır. Bu dolu yüzey durumları temiz GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi ile oldukça benzemektedir çünkü bu yüzey durumları P dimerlerinden kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı bu yüzey durumları için yük yoğunluk çizimlerinin gösterilmesine gerek duyulmamıştır. Aynı benzerlik boş yüzey durumları için geçerli değildir. Şekil 4.17(b)'den de görüldüğü gibi en düşük boş durum olan C_1 Bi-dimeri a' 'da yerleşmiş p_z orbitallerinin σ -bağından, C_2 ise üçüncü tabakadaki P dimerinden kaynaklanmaktadır. C_3 yüzey durumunun oluşma sebebi ise birinci tabakadaki Bi dimerinden değil üçüncü tabakadaki P dimerinden ve biraz da alt tabakalardan gelen katkıdan dolayıdır. Temiz yüzeyden farklı olarak en yüksek boş yüzey durumu C_4 ise düzlem 2'deki P-dimerlerinden gelen p_z orbitallerinin π -bağından gelmektedir.

Sonuç olarak, temiz ve 0.25ML Bi kaplanmış GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi incelendi. 0.25ML Bi kaplanmış GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyleri için üç mümkün yapı aynı sayıda atom içerdiği için kimyasal potansiyel hesabı kullanmadan enerji kıyası yapılabildi. Temiz ve Bi kaplanmış GaP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin elektronik yapı hesaplamalarına bakıldığı zaman yüzeyin dolu yüzey durumlarının birbirine oldukça benzediği fakat aynı benzerliğin boş yüzey durumları arasında olmadığını gözlemlendi.

4.4.5. Bi/InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Laukkanen ve arkadaşlarının [13] yaptığı bir çalışmaya göre azalan Bi ile doyurulan InAs(100) yüzeyinin (2×4) , (2×6) , (2×8) yeniden-yapılanması gösterdiği LEED, STM ve fotoışınma çalışmaları ile gösterildi. Bi/InAs(100)- (2×6) modeli, ikinci tabakadaki Bi-dimerlerinden ortaya çıkan $2 \times$ simetrisi ve Bi-dimerlerini içeren iki en üst tabakadaki öneri modeli ile tanımlanır. Bi/InAs(100)- (2×8) yeniden-yapılanması (2×4) fazı ile sınırlı koşullarda görülür. Bi/InAs(100)- (2×4) için STM ve CLS sonuçları, $\alpha 2$ -gibi yüzeyler ile tanımlanabileceğini gösterdi. Laukkanen ve arkadaşları [13] tarafından deneysel olarak önerilen $\alpha 2(2 \times 4)$ modeli bizim tarafımızdan GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için teorik olarak önerdiğimiz Model I ile aynıdır.

Son zamanlarda yapılan başka bir çalışmada ise Ahola-Tuomi ve arkadaşları [123] Bi/InAs(001)- (2×1) balkının üzerindeki Bi nano çizgi deseninin Bi/InAs(001)- (2×10) yeniden-yapılanmasına yol açtığı gözledi. Bu yeniden-yapılanma STM sonuçlarına dayandırılarak açıklandı. Önerilen bu model (2×1) yeniden-yapılanmasının altında uzanan Bi-dimerlerine paralel dimerler içerir. Literatüre göre yüzey polimerizasyon reaksiyonu ve balk bu yapının arkasındaki oluşum mekanizmasının etkileşmesine aracılık edebilir. Vurgulandığı üzere Bi/InAs(100)- (2×4) diğer düzenli nano ölçek sistemlerinin büyümesi için potansiyel bir kalıp olabilir. Ayrıca sunulan bu sonuca göre Bi-surfactant büyüyen III-V cihaz materyallerini kontrol etmek ve anlamak çok önemlidir [124,125].

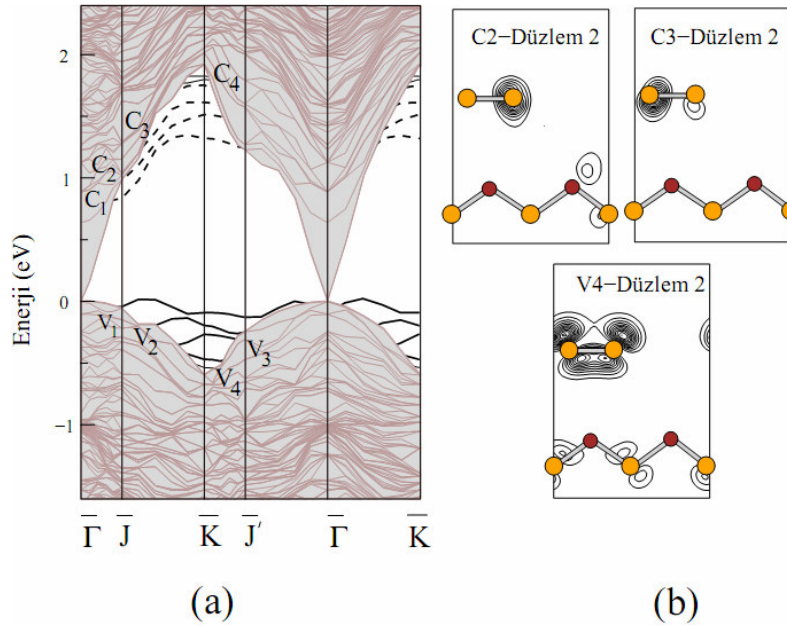
Çalışmanın bu bölümünde 0.25 ML oranında farklı yerlerde Bi tutunmuş mümkün üç farklı modeli incelendi (Şekil 4.13). Yapılan bu çalışma sonucunda InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ 'ün deneysel olarak önerilen model ile [13] ile uyum içinde olduğu, yani Model 1'de kararlı olduğu sonucuna varıldı. Daha kararlı bulunan bu yapı için atomik geometriler ve bant yapıları tanımlanıp alt bölümlerde sunuldu.

Çizelge 4.5. Şekil 4.1 ve 4.13'de verilen modeller için InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve enerji farkları (eV).

	a (Å)	b (Å)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	$d_{12,\perp}$ (Å)	$d_{34,\perp}$ (Å)	ΔE
<i>Temiz</i>	2.45	2.47	49.9	42.2	2.00	1.78	-
<i>Model I</i>	3.01	2.47	51.6	42.4	2.22	1.79	0.00
<i>Model II</i>	2.74	2.75	52.8	45.6	2.26	2.05	0.02
<i>Model III</i>	2.45	3.02	50.7	44.5	2.01	2.01	0.03

$\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InAs(001)- $\alpha 2(2\times 4)$ yüzeyi

Bu çalışmanın bu bölümünde, $\alpha 2(2\times 4)$ yeniden-yapılanması içeren ve yüzeyinde 0.25 ML oranında Bi olan InAs(001) yüzeyinin mümkün üç yapısı çalışıldı. Bu üç yapı Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Model I'de As-dimeri a , Bizmut dimeri a ile yer değişti ve üçüncü tabakadaki b -dimeri ise yer değiştirmede. Model II, birinci ve ikinci tabakada karma-dimerler içerir. Model III'de ise üçüncü tabakadaki As-dimeri b ile Bi-dimeri yer değiştirdi, fakat birinci tabakadaki As-dimer a değişmeden kaldı. Enerji minimizasyonundan sonra durulmuş geometriler elde edildi ve her model için önemli parametreler Çizelge 4.5'de listelendi. Model I'deki Bi-dimeri a , Model III'deki Bi-dimeri b ile yaklaşık aynı uzunlukta iken Model I'deki As-dimeri b ile Model III'deki As-dimeri a 'nın bağ uzunluğu ve temiz yüzeydeki değerler beklendiği gibidir. Sonuç olarak iyonik yarıçaplarındaki farklılıktan dolayı Bi-dimeri yüzeyde daha yüksekte durur. Temiz durumda en üst tabakadaki As dimeri ile ikinci tabaka arasındaki dik uzaklık $d_{12,\perp}$, değeri 2 \AA ilken Model I'de Bi dimeri ile ikinci tabaka arasındaki dik uzaklık $d_{12,\perp}$ 2.22 \AA 'dur. Üçüncü tabakadaki As-dimerleri ve çevresindeki diğer bağlar bu durumdan etkilenmemiş ve temiz durumdaki bağ uzunlukları ile benzer bir yapı sergilemiştir. Model I'deki birinci tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru durulup toplam enerjisi azalırken, Model III'de üçüncü tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru durulmuş ve toplam enerjisi artmıştır. Model II'de ise diğer modellere zıt olarak birinci tabakadaki Bi, dimerin diğer bileşeni In'a göre 5.6° ve üçüncü tabakadaki Bi atomu ise 4.5° yüksekte dururken hafifçe bükülmüş karma-dimerlere sahiptir. Model I ve Model II arasındaki enerji farkı 0.02 eV olarak elde edilirken iken Model I ile Model III arasındaki enerji farkı 0.03 eV olarak hesaplandı. Bundan dolayı Model I için elektronik yapıyı incelendi.



Şekil 4.18. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model I) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InAs için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.18(a), Model I olarak adlandırdığımız, enerji yönünden uygun olan Bi/InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ sisteminin elektronik bant yapısını göstermektedir. Bu bant yapısı temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyine oldukça benzemektedir. Bunun sebebi aynı yeniden-yapılanma elementlerine (grup-V) sahip olmalarıdır. Bant kenarlarından görüldüğü gibi dolu yüzey durumları 0.5 eV'luk enerji değişimi içinde uzanmaktadır ve bu yüzey durumları temiz InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi ile oldukça benzemektedir. Bundan dolayı C_2 , C_3 ve V_4 gibi yüzey durumları dışındaki durumları için yük yoğunluk çizimlerinin gösterilmesine gerek duyulmamıştır. C_2 ve C_3 durumları σ^* -antibağ doğasında ve V_4 ise π -bağ doğasındadır. Farklı olan bu yüzey durumlarının da üçüncü tabakadaki As dimerlerinden kaynaklanmış olması bant yapıları arasındaki benzerliğe bir açıklık getirir.

Sonuç olarak bu çalışmada 0.25 ML Bi kaplanmış InAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi için mümkün üç yapıyı çalışıldı. Yaptığımız enerji kıyası sonucunda çok az enerji farkına

rağmen Model I daha kararlı bulundu. Bu yüzden Model I için elektronik yapısı incelendi. Bu elektronik yapıların birbirine çok benzediği görülmektedir. Temiz ve Bi kaplı yüzeyler arasında birbirinden farklı olarak C_2 , C_3 ve V_4 yüzey durumları görülmektedir. Farklı olan bu yüzey durumlarının da üçüncü tabakadaki As dimerlerinden kaynaklanmış olması bant yapıları arasındaki benzerliğe bir açıklık getirir.

2.4.6. Bi/InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

GaAs, InP, InAs yüzeyi gibi deneysel ve teorik olarak çokça çalışılan bir konuda birçok bilgi birikimi mevcuttur. Fakat gelişmiş elektronik ve optoelektronik uygulamalarda çeşitlilik göstermesine rağmen, III-Sb cihaz yapıları çok az anlaşılmıştır [126]. Bu sebeplerden dolayı $\theta=0.25$ ML oranında Bi atomu tutunmuş $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısında kararlı olan GaAs, InP ve InAs yüzeylerine benzer olarak aynı çalışma InSb bileşik yarıiletkeni için de yapıldı ve bu çalışmada surfactant bir atom olan Bi atomunun, diğer bir surfactant atom olan Sb atomu ile yerdeğiştirmesinin atomik ve elektronik yapıda herhangi bir değişikliğe yol açıp açmadığı araştırıldı.

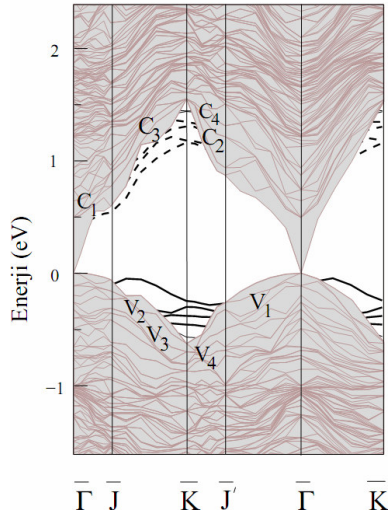
Bu çalışmada 0.25 ML oranında farklı yerlerde Bi tutunmuş mümkün üç farklı model incelendi (Şekil 4.13). Bu yapılan çalışma sonucunda InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi Model III'de Model I ve Model II'ye göre 0.01 eV gibi önemsizmeyecek kadar küçük enerji farkı ile daha kararlı bulundu. Daha kararlı bulunan bu yapı için atomik geometriler ve bant yapıları alt bölümlerde sunuldu.

Çizelge 4.6. Şekil 4.1 ve 4.13'de verilen modeller için InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yapısı için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve enerji farkları (eV)

	a (Å)	b (Å)	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$d_{12,\perp}$	$d_{34,\perp}$	ΔE
<i>Temiz</i>	2.84	2.86	49.5	41.6	2.12	1.89	-
<i>Model I</i>	3.00	2.86	49.9	41.6	2.18	1.89	0.01
<i>Model II</i>	2.92	2.94	57.3	42.8	2.41	1.96	0.01
<i>Model III</i>	2.84	3.02	49.8	42.3	2.13	1.95	0.00

$\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi

Bu çalışmanın bu bölümünde, $\alpha 2(2 \times 4)$ yeniden-yapılanması içeren ve yüzeyinde 0.25 ML oranında Bi olan InSb(001) yüzeyinin üç mümkün yapısı çalışıldı. Bu üç yapı Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Model I’de Sb-dimeri a , Bizmut dimeri a ile yer değiştirdi ve üçüncü tabakadaki b -dimerinin yeri değişmedi. Model II, birinci ve ikinci tabakada karma-dimerler içerir. Model III’de ise üçüncü tabakadaki Sb-dimeri b ile Bi-dimeri yer değiştirdi, fakat birinci tabakadaki Sb-dimeri a ’nın yeri değişmeden kaldı. Enerji minimizasyonundan sonra durulmuş geometriler elde edildi ve her model için önemli parametreler Çizelge 4.6’de listelendi. Model I’deki Bi-dimeri a ve Model III’deki Bi-dimeri b ile yaklaşık aynı uzunlukta iken Model I’deki Sb-dimeri b ile Model III’deki Sb-dimeri a ’nın bağ uzunluğu ile temiz yüzeydeki değerler beklendiği gibidir. Aslında Bi-dimerleri Sb-dimerlerinden uzundur. Bunun sebebi Bi’un (1.46 \AA) iyonik yarıçap olarak Sb (1.41 \AA) atomundan daha büyük olmasıdır. İyonik yarıçaplarındaki farklılıktan dolayı Bi-dimeri yüzeyde daha yüksekte durur. Kararlı olan Model III’ü temiz durumla kıyaslayacak olursak temiz durumda Sb dimerinin dördüncü tabakaya olan uzaklığı $d_{34,\perp}$ 1.89 \AA iken Bi dimeri için bu değer 1.95 \AA ’dur. Diğer Sb-dimeri ve çevresindeki diğer bağlar bu durumdan etkilenmedi ve temiz durumdaki bağ uzunlukları ile benzer bir yapı sergiledi. Model I’deki birinci tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru durulup toplam enerjisi artarken, Model III’de üçüncü tabakadaki Bi-dimeri dışa doğru duruldu ve toplam enerjisi azaldı. Model II ise diğer modellere zıt olarak birinci tabakadaki Sb—Bi dimeri 2.3° bükülürken üçüncü tabakadaki Sb—Bi dimeri ise 1° bükülmüştür. Model I ve Model II arasındaki enerji farkı 0.02 eV iken Model I ile Model III arasındaki enerji farkı 0.03 eV ’dur.



Şekil 4.19. (a) $\theta=0.25$ ML Bi tutunmuş InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi (Model III) için elektronik bant yapısı ve (b) bu yüzey için bazı elektronik yük yoğunluk çizimleri. (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de InSb için (2×4) -izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.19, Model III olarak adlandırdığımız, enerji yönünden uygun olan Bi/InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyinin elektronik bant yapısını göstermektedir. Bu bant yapısı temiz InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyine oldukça benzemektedir. Bunun sebebi aynı grup (grup-V) yeniden-yapılanma elementlerine sahip olmalarındandır. Bunların orbital doğaları da birbirleri ile oldukça benzemektedir. Bundan dolayı gösterilmesine gerek duyulmamıştır.

Sonuç olarak bu bölümde 0.25ML Bi kaplanmış InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeyi çalışıldı ve Model III, Model I ve Model II'ye göre 0.01 eV farkla daha enerjistik bulundu. Temiz ve Bi-tutunmuş InSb(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ yüzeylerinin bant yapısı ve kimyasal bağ doğası olarak da birbirine çok benzediği gözlemlendi. Bunun Sb atomunun da Bi atomu gibi surfactant bir atom olmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bu yüzey durumlarına ve yük yoğunluklarına bakıldığı zaman çoğunun p -orbital karakterinde olduğu görülmektedir.

4.5. Grup-IV tutunmuş GaAs(001)- (1×2) Yüzeylerinin Atomik ve Elektronik Yapıları

4.5.1. Giriş

Yarıiletken yüzeylerin fiziksel özellikleri cihazların küçültülmesinde büyük rol oynar. Ek atomlar yüzey tarafından soğrulduğu zaman yüzey yeniden yapılanır ve yeni bağlar oluşur. Son yıllarda yapılan birçok deneysel ve teorik çalışmada, periyodik çizelgedeki farklı gruplardaki atomlar, III-V grubu yarıiletken yüzeylerine yerleştirilip atomik ve elektronik yapıları incelendi. Buna ek olarak son yirmi yıldır GaAs yüzeyinin atomik ve elektronik özellikleri büyük ilgi çekmektedir. Özellikle MBE yöntemi ile büyütülen temiz ve kaplanmış GaAs(001) yüzeyleri farklı büyüme koşulları, hazırlanma metodu, balk sıcaklığı ve yüzey stokiyometrisine bağlı olarak farklı şekillerde yeniden yapılanır.

III-V(001) yüzeyleri atomları tutarak doyurulduğu zaman birçok yüzey yapısı gözlenir. Bundan dolayı yarıiletkenlerin altında yatan fiziği iyi anlamak ve farklı kaplanma oranları için yarıiletken yüzeylerinin atomik yapılarını araştırmak önemlidir. Bu yüzeyler için önemli kurallar şu şekildedir[57,58]: (i) Kararsız yüzey atomları yüzeydeki doymamış kopuk bağların sayısını azaltmak için dimerleşirler, (ii) yüzey durulur [23] ve (iii) Metalikten çok yarıiletken bant yapısı gösterme eğilimindedirler ve bu elektron sayma modeli (ECM) olarak bilinir [59]. ECM özelliği boş dimer yerleri ile yarıiletkenlik yeniden-yapılanması önerir yani çiftlenmiş yüzey atomları kayıptır ve bu III veya V ile doyurulmuş III-V(100) yüzeyleri için en küçük olanları (2×4) veya (4×2) birim hücreleridir. Genellikle gözlenen yeniden-yapılanmalar ECM'e uyar, diğer yandan P ile doyurulmuş InP(001) yüzeyinde (2×1) yeniden-yapılanması [85] gibi normal olmayan yapılar da gözlenir. Küçük hücreler yarı dolu kopuk bağlar içerirler ve böylece (2×1) yüzeyleri dimer boşluğu içermedikleri için metalik ve kararsız olurlar. Ge ile sonlandırılmış (2×1) yeniden-yapılanması gösteren GaAs(001) yüzeyi bunlardan biridir. Bir çok grup tarafından GaAs(001) yüzeyine Ge büyütülmeye başlandıktan sonra yeniden-yapılanmanın (2×4) 'ten (1×2) ve (2×1) 'dönüştüğü gözlenmiştir [127,128,129]. Wang ve arkadaşları [130] alt tabakalardaki Ge'ü yüzeyden uzaklaştırıp 700 K'e

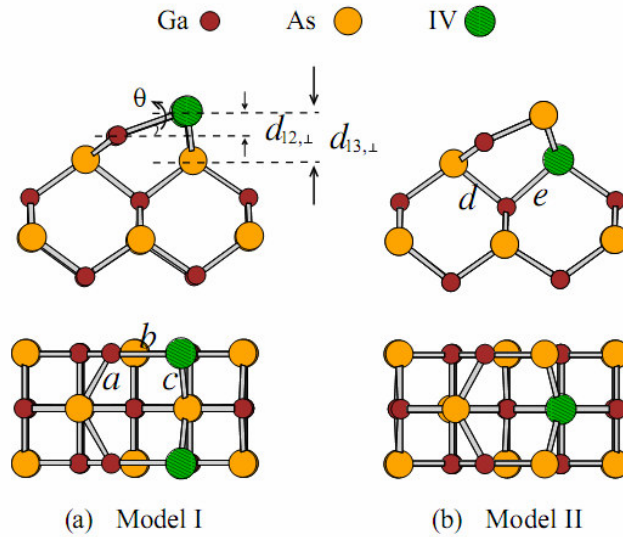
ısıttığı zaman GaAs(001) yüzeyine zayıf düzenlenmiş (2×1) yapısı ve 875 K'e ısıttığı zaman da iyi düzenlenmiş (1×2) yeniden-yapılanmasını gözledi. Diğer yandan Wolf ve arkadaşları [131] ise GaAs(001) yüzeyi üzerindeki Si kalınlığının 0.2-0.3 ML değişiminde (1×2) yeniden-yapılanmasını gözledi. Daha da fazlası en son yıllarda Laukkanen ve arkadaşları [132] GaAs(001) ve InP(001) yüzeylerinde birçok yeniden-yapılanma gözlediler ve teori (2×1) yapısının kararlı olduğunu gösterdi.

Yarıiletken çoklu yapılarda farklı bant aralığına sahip farklı iki yarıiletken birleştirildiğinde, bu yeni oluşan çoklu yapı bu iki yarı iletkenin ikisinden de farklı bir bant aralığına sahip olur. Bu yeni özellikteki çoklu yapılar, çoklu yapı cihazlarının geniş uygulamalarında oldukça büyük öneme sahiptirler [16,17]. Örneğin son zamanlarda Ohtake ve arkadaşları [18] tarafından yapılan bir çalışmada 0.5 ML Ge, GaAs(001)- (2×1) yüzeyine yerleştirilip Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ile incelendi. Bu çalışmanın sonucunda Ge atomlarının üçüncü tabakayı işgal ettiği ve As atomları yüzeye çıkıp burada Ga-As dimeri oluşturduğu gözlemlendi. Bu sonuç Ohtake ve arkadaşları tarafından ilk-ilk DFT kullanılarak teorik olarak da doğrulandı.

Bu bölümde GaAs(001)- (1×2) yüzeyine grup-IV atomları yerleştirilerek atomik ve elektronik özellikleri araştırıldı. Bizim toplam enerji hesaplamalarımızda GaAs(001)- (1×2) yüzeyindeki C, Si ve Ge atomları alt tabakaya geçmeyi tercih ederken, Sn ve Pb yüzeyde kalmayı tercih etti. Bunlarla ilişkili bant yapıları, yük yoğunluk çizimleri ve kararlı sistemlerin yapısal parametreleri karşılaştırılıp farklı davranışların nedenleri ile açıklandı.

Çalışmanın bu bölümünde ab-initio hesaplamaları düzlem-dalga temel setini kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Vienna ab-initio simülasyon Paketi kullanılarak yapıldı [76,77]. Elektron-ion etkileşmesi 32 Ry enerjideki düzlem dalgalar ile ultra-yumuşak potansiyelimsi [77,78] formunu içerir. Bu kesilim enerjisi, elektronik yapılar kadar yapısal çalışmalar için de uygun bulundu. Kesilim enerjisini

32 Ry'den 35 Ry'e artırdığımız zaman yapısal parametrelerde önemli bir değişim bulunmadı. Elektron-elektron etkileşmesi, Perdew ve Zunger [36] tarafından parametrize edilen Ceperley ve Alder'in [35] korelasyon enerjisini kullanan LDA'yı dikkate alır. Her birim hücrede bir Ga-IV (Model I için) veya Ga-As (Model II için) dimeri içeren yüzey birimhücrelerinde (1×2) yeniden-yapılanması için Brillouin bölgesi üzerinden $(8 \times 4 \times 1)$ Monkhorst-Pack [49] k-nokta kafesleri (k-point grids) kullanılarak öz-uyum (Self-consistent) çözümleri elde edildi. Bu çalışmadaki hesaplamalarda GaAs(001) yüzeyleri, periyodik olarak $[001]$ yönünde tekrar eden katmanlar kullanılarak yapıldı. Birim hücre, on dört katlı GaAs balk (15 Ga atomu, 14 As atomu, 4 H atomu, and 1 X atomu) ve $\sim 24 \text{ \AA}$ kalınlığında vakum içerir. Balkın en altındaki iki tabaka sabit kabul edildi ve en alttaki As atomları iki Hidrojen atomu ile doyuruldu. Sabit kabul edilmeyen diğer tabakalar ve H atomları minimum enerjili pozisyonlarını bulana kadar yapı duruldu. Bu çalışmada, yüzey hesaplamaları için GaAs balk için elde edilen, deneysel 5.65 \AA değerinden 0.9% daha küçük olan teorik denge örgü parametresi 5.60 \AA kullanıldı. Ga için 3d-orbitallerini içeren potansiyelimsi kullanarak yapılan hesaplamada ise örgü parametresi 5.69 \AA olarak bulundu.



Şekil 4.20. Grup IV/GaAs(001)- (1×2) yüzeyinin şematik yan ve üst görüntüleri, (a) Model I, (b) Model II.

Yüzey hesabı yaparken, GaAs balk'ın örgü sabiti olarak 5.60 Å kullanıldı. İdeal GaAs(001) yüzeyi ya Ga yada As ile sonlandırılır. Deneysel olarak, genellikle MBE haznesinde grup-V materyallerinin aşırı kullanımından dolayı yüzeyler çoğunlukla As ile sonlandırılır. Fakat, farklı Ga ve As bileşimleri, yüzeye varan farklı akılar sonucunda yüzeyde görülebilir. Bu yüzeyde en az yedi farklı yeniden-yapılanmanın, balk sıcaklığı ve stokiyometri (yani farklı Ga ve As bileşenler) gibi deneysel büyüme koşullarına bağlı olarak yüzeyde gözlemlendiği rapor edildi [1,131].

Çalışmanın bu bölümünde farklı iki model üzerine 0.5ML C, Si, Ge, Sn ve Pb atomlarını yerleştirip kararlı olan yapıları tayin edildi. Şekil 4.20(a)'da gösterilen non-segregated yapı olan Model I'de grup-IV atomları yüzeyde kalmayı tercih etti. Şekil 4.20(b)'de gösterilen segregated yapı olan Model II'de ise grup-IV atomları üçüncü tabakayı tercih ederken As atomu birinci tabakaya yerleşti. Bu durumda GaAs yüzeyindeki C, Si ve Ge atomlarının Model II'de Model I'den daha enerjistik olduğu bulundu. Ge atomu için bu durum teorik çalışmalarla doğrulanan bir deneysel çalışma ile ortaya kondu [18]. Fakat GaAs yüzeyindeki Sn ve Pb atomları da Model I'de Model II'den daha enerjistik bulundu.

Çizelge 4.7. Şekil 4.20'da gösterilen modeller için ilgili enerji farkları ve hesaplanan atomik parametreler.

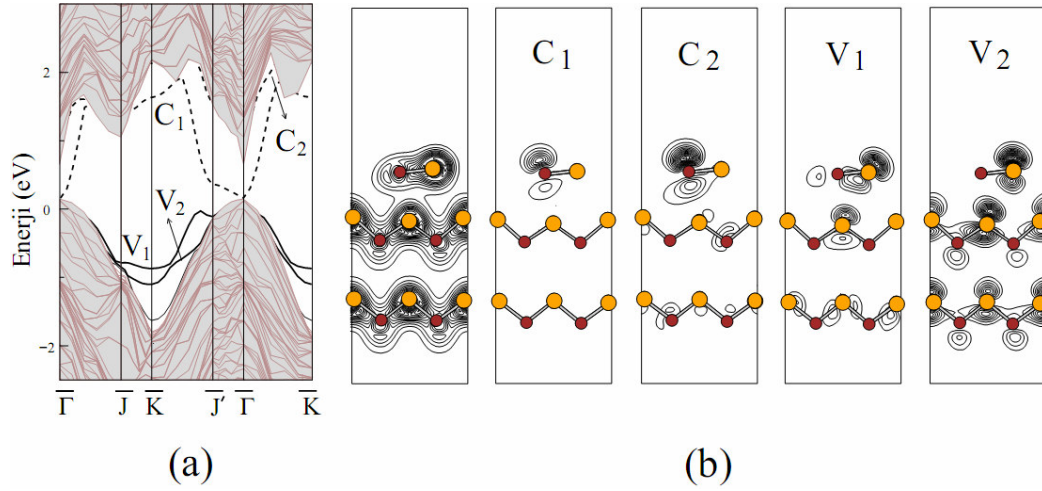
	<i>Model</i>	$d_{12,\perp}$ (Å)	$d_{13,\perp}$ (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	θ (°)	E_0 (eV)
<i>C</i>	<i>Model I</i>	-0.23	0.28	2.41	1.93	2.07	6.8	0.30
	<i>Model II</i>	0.28	1.18	2.39	2.46	2.32	6.6	0.00
<i>Si</i>	<i>Model I</i>	0.72	1.52	2.44	2.43	2.51	17.2	0.49
	<i>Model II</i>	0.68	1.44	2.40	2.40	2.47	16.4	0.00
<i>Ge</i>	<i>Model I</i>	0.76	1.60	2.44	2.49	2.56	17.8	0.12
	<i>Model II</i>	0.73	1.51	2.41	2.39	2.52	17.7	0.00
<i>Sn</i>	<i>Model I</i>	0.87	1.71	2.44	2.68	2.69	18.9	0.00
	<i>Model II</i>	0.97	1.76	2.41	2.38	2.64	24.0	0.16
<i>Pb</i>	<i>Model I</i>	0.93	1.80	2.44	2.75	2.75	19.7	0.00
	<i>Model II</i>	1.05	1.85	2.41	2.36	2.72	26.4	0.68

4.5.2. GaAs(001)-(1×2) yüzeyindeki C, Si ve Ge

Model I ve Model II için hesaplanan bazı önemli parametreler Çizelge 4.7’de sunulmaktadır. Daha kararlı yapı olan Model II için hesaplanan As-C, As-Si, As-Ge bağ uzunlukları sırasıyla 2.32 Å, 2.47 Å ve 2.52 Å’dur. Bu değerler bu atomların kovalent yarıçaplarının toplamı olan, As-C için 1.95 Å, As-Si için 2.35 Å ve As-Ge için 2.40 Å gibi değerlerle karşılaştırılabilir. Bu değerler bunun yanında literatürde verilen As-Si için 2.44 Å [134]ve As-Ge için 2.52 Å [135] değerleri ile de uyum içindedir. Diğer hesaplanan değerler Model I’deki Ga-Sn, Sn-As, Ga-Pb, Pb-As bağ uzunlukları sırası ile 2.68 Å, 2.69 Å, 2.75 Å, ve 2.75 Å’dur. Ga-Sn, Sn-As, Ga-Pb ve Pb-As için kovalent yarıçaplarının toplamı ise 2.66 Å, 2.58 Å, 2.72 Å ve 2.64 Å’dur. Hesaplanan bu değerler de kovalent yarıçaplarının toplamından daha büyüktür.

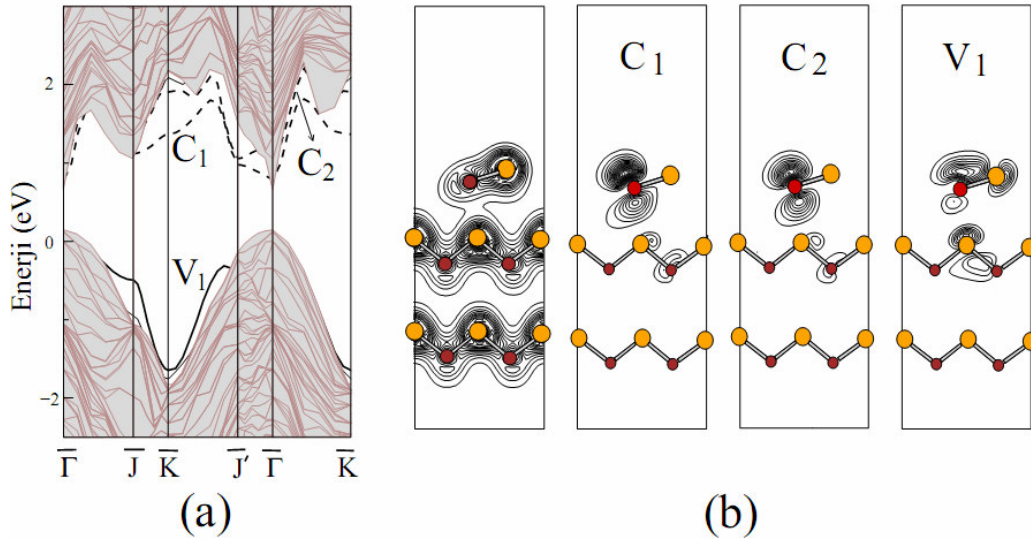
Buradaki bir başka önemli parametre ise yüzeydeki karma dimerlerin bükülmesidir. Çizelge 4.7’den de görüldüğü gibi Şekil 4.20’de tanımlanan $d_{12,\perp}$ değeri C’den Ge’a ve Sn’dan Pb’ye doğru giderek artmaktadır. Ge’un yüzeye tuttuğu durum için $d_{12,\perp}$ ve $d_{12,\parallel}$ yükseklikleri sırasıyla 0.73 Å ve 1.51 Å olarak bulunmuştur ve bu değerler Ohtake ve arkadaşlarının bulduğu 0.68 Å ve 1.54 Å değerleri ile uyum içindedir [18]. Buna karşın LDA-CA potansiyelini kullanarak yapılan hesaplamada Model I ve II arasındaki enerji farkı 0.12 eV olarak bulundu ve bu değer Ohtake ve arkadaşlarının GGA-PBE kullanarak hesapladığı 0.057 eV’un yaklaşık iki katıdır. Bunu sebebi kullanılan kodun, potansiyelimsinin, yaklaşımların, katman sayılarının ve vakumun, örgü parametresinin, kinetik enerji kesiliminin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Ek atomların yüzeye tutunması sonucunda sadece yüzey değil aynı zamanda elektronik enerji bandı da yeniden yapılır ki bu optiksel bant aralığında görüldüğü zaman daha çok ilgi çeker. Bu bölümde grup-IV/GaAs(100)-(1×2) sistemlerinin enerji bandı için indirgenmiş yüzey Brillouin bölgesindeki \bar{K} yüksek-simetri noktasında uygun yük yoğunluk durumları incelendi.



Şekil 4.21. C/GaAs(001)-(1×2) yüzeyi elektronik bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1×2)-izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Şekil 4.21(a) ve (b)'de GaAs(001) yüzeyindeki C atomları için elektronik bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki elektronik yük yoğunluk çizimleri gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi C/GaAs(001)-(1×2) yüzeyi için bant aralığında ikisi valans bandı, ikisi de iletkenlik bandında olmak üzere toplam dört tane yüzey durumu görülmektedir. En düşük boş durum C_1 ve C_2 Ga atomunun p_z orbitalinden gelen π^* -antibağı doğasıdadır. En yüksek dolu durum olan V_1 Ga-As dimerinde yerleşmiş p_z -orbitalinin π -bağındandır. Yalnızca 0.23 eV düşük enerjili V_2 ise çoğunlukla As atomunun p_z orbitalinin π -bağından ve biraz da GaAs balkının alt tabakalardan gelmektedir ve bundan dolayı da rezonans durumu olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.22. Ge/GaAs(001)-(1×2) yüzeyi için \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1×2)-izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

Bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki yük yoğunluk çizimlerine bakıldığı zaman Si ve Ge'un birbiri ile benzerlik gösterdiği gözlemlendi. Bundan dolayı, Şekil 4.22(a) ve (b)'de yalnızca Ge/GaAs(001) yüzeyi için bant yapısını ve \bar{K} noktasındaki yük yoğunluk çizimleri verildi. Şekil 4.22'den de görüldüğü gibi bant aralığında yüzeyden gelen toplam üç bant görülmektedir. Bunlardan biri iletim bant diğer ikisi ise valans bantıdır. En düşük dolu yüzey durumları olan C_1 ve C_2 , yüzeydeki Ga atomlarındaki p_z -orbitalerinden kaynaklanan π^* -antibağından gelmektedir. İşgal edilmiş yüzey durumu V_1 'in bir kısmı yüzeydeki Ga atomlarında yerleşmiş p_z orbitalerinden kaynaklanan π -bağından ve bir kısmı da alt tabakalardaki Ga-As bağlarından gelmektedir.

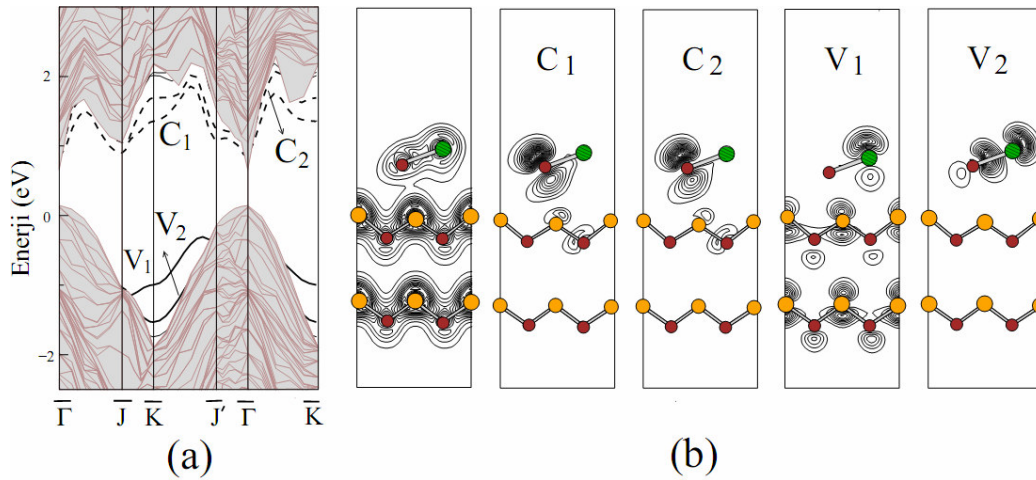
Balk valans bant maximumuna yakın elektronik durumları (V_1 ve V_2) tamamen dolu en üsteki GaAs dimer bileşenin (As) kopuk bağı ile ilişkilidir. Balk bant aralığını üst yarısında uzanan (C_1 ve C_2) enerji bantları bu dimerin alt tarafında bulunan atomunun (Ga) kopuk bağlarından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.22'deki Ge için çizilen şekillere bakıldığı zaman, bir dimer bileşeninden diğer dimer bileşenine yük

yoğunluğu transferi olduğunu ve buda dimerin bükülmesine sebep olduğu görülmektedir. C_1 ve C_2 yüzey durumları birbirine oldukça benzemektedir ve GaAs(001)'in boş yüzey durumlarını temsil etmektedir. Bu yüzey durumları arasındaki benzerlik Ga yalın çift (lone-pair) durumları arasındaki benzerlikten kaynaklanmaktadır. Benzer durumdaki orbital benzerliği Temiz GaAs(001)-(1×2) yüzeyinde Chang ve Aspnes [136] tarafından hesaplandı. Şekil 4.20'de Model II'deki C, dimerdeki As ile güçlü ($c=2.32 \text{ \AA}$) bir bağ yapar ve alt tabakadaki Ga ile de kısa ve düz ($e=1.98 \text{ \AA}$) bir bağ yapar. Bu As atomunun arkadaki bağından dolayı alt-yüzey tabakalarının yeniden düzenlenmesine neden olması ile, ki buda C atomunun pozisyonuna benzer, Ga otumunun bağ uzunluğu genişler ($d=2.66 \text{ \AA}$). Sonuç olarak bu Ga—As dimeri hemen hemen düzdür ($\theta=6.6^\circ$). Herhangi bir bükülme yoktur, ki buda dimer bileşenleri arasında bir yük transferi olmadığı anlamına gelir. Bu kendini bant yapısında gösterir. V_1 ve C_1 arasındaki bant aralığı çok küçüktür ve bunlar tamamen olmasada simetrik Ga—As dimer oluşumunu elde etmek için orjinal π ve π^* birleşimi gösterirler. Bu Si(001)-(1×2) yüzeyinde de gözlemlendi [1]. Ayrıca GaAs(001) sistemi π -benzer (π -like) sistem olarak bilinir, fakat tamamen çiftlenmiş p_z - p_z sistemi değildir. V_1 ve V_2 tamamen π -bağı doğası ile ve benzer olarak da C_1 ve C_2 'de π^* -antibağ doğası ile tanımlanamaz.

4.5.3. GaAs(001)-(1×2) yüzeyindeki Sn veya Pb atomu

GaAs(001)-(1×2) yüzeyindeki Sn ve Pb atomları için yapılan hesaplamada Model I sırasıyla 0.16 eV ve 0.68 eV'luk farkla Model II'ye göre daha enerjistik bulundu. Bağ uzunluğu gibi önemli atomik parametreler Çizelge 4.7'de verilmektedir. As-Sn ve As-Pb bağ uzunlukları sırası ile 2.69 ve 2.75 \AA 'dur. Bu değerler literatürdeki As-Sn için 2.68 \AA [137] ve As-Pb için 2.81 \AA [138] olan değerler ile uyum içindedir. Sn atomu için bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki yük yoğunluk çizimlerine bakıldığında zaman Pb atomu ile büyük benzerlik gösterdiği görüldü. Bundan dolayı Şekil 4.23(a) ve

(b)'de yalnızca GaAs(001) yüzeyindeki Sn atomu için bant yapısı ve \bar{K} noktasındaki yük yoğunluk çizimleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi bant aralığında yüzeyden gelen toplam dört yüzey durumu görülmektedir. Bunlardan ikisi iletim bandı, ikisi ise valans bandıdır. En düşük dolu yüzey durumları olan C_1 ve C_2 çoğunlukla Ga atomlarında yerleşmiş p_z orbitalinin π^* -antibağından gelmektedir. Diğer yandan dolu yüzey durumu V_1 Sn atomlarının p_z orbitalinden gelmektedir. Yalnızca 0.53 eV düşük enerjili V_2 'ise çoğunlukla π^* -antibağ karakterindedir.



Şekil 4.23. Sn/GaAs(001)-(1x2) yüzeyi için \bar{K} noktasındaki bazı dolu ve boş durumlar için toplam yük ve kısmi yük-yoğunluk çizimleri (Düz ve kesikli çizgiler bant aralığındaki yüzey bantlarını, taranmış bölge de GaAs için (1x2)-izdüşümlenmiş bant yapısını göstermektedir).

4.5.4. Sonuç

İlk ilke hesaplama yöntemini kullanarak yaptığımız bu çalışmada, grup IV/GaAs(001)-(1x2) yüzeyi için atomik ve elektronik özellikler incelendi. 0.5 ML grup-IV tutan Model I ve Model II olarak adlandırdığımız iki model hesaplandı. GaAs yüzeyindeki C, Si ve Ge, Model II'de enerji yönünden daha kararlı bulunurken Sn ve Pb de Model I'de daha kararlı bulundu. Bu iki durum arasındaki fark Sn ve Pb atomlarının As atomlarına göre daha büyük olmasından dolayı alt tabakalarda geçmesi engellenmektedir ki diğer yandan bunun bağları zorlayıcı yeniden-

yapılanmaya yol açtığı ve toplam enerjiyi artırması beklenmektedir. Aynı zamanda bu yüzey tabakasında daha büyük gerilime yol açar. Bir başka sebep de bağ geriliminin düzenlenmesidir. C, Si ve Ge'un tetrahedral doğasındaki bağlanma enerjileri GaAs'deki As'den daha büyüktür, böylece bu atomlar ikinci tabakadaki As atomu yerine yerleşirler ve As atomu yüzeye çıkar. IV/GaAs(001)-(1×2) sistemindeki dolu ve boş durumları çoğunlukla dimerlerden gelmektedir ve π orbital karakteri göstermektedir. Bant aralığı bölgesinde C hariç diğerleri yarıiletken özelliği göstermektedir. Çünkü C_1 bütün enerji aralığında dağılım gösterir ve bu da metalik özelliğe yol açar.

KAYNAKLAR

1. Srivastava, G.P., “Theory of semiconductor surface reconstruction”, *Rep. Prog. Phys.*, 60: 561-613 (1997)
2. Mirbt, S. and Moll, N., Cho, K., Joannopoulos, J.D. “Cation-rich (100) surface reconstructions of InP and GaP”, *Phys. Rev.*, **B** 60: 13283-13286 (1999).
3. Hohenberg, P. and Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136: 864-871 (1964).
4. Kohn, W. and Sham, L.J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140: 1133-1138 (1965).
5. Çakmak, M., “Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayer on semiconductor surfaces”, Doktora Tezi, *Exeter Üniversitesi fizik anabilim dalı*, Exeter, 1-176 (1999).
6. Cho, A.Y., “Film deposition by molecular-beam techniques”, *J. Vac. Sci. Technol.*, 8: 31-38 (1971).
7. Drathen, P., Ranke, W., Jacobi, K., “Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surface studied by LEED and AES”, *Surf. Sci.*, 77: L162-L166 (1978).
8. Kolodziej, J.J., Such, B., Szymonski, M., Krok, F., “Atomic structure of InSb(001) and GaAs(001) surface imaged with noncontact atomic force microscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, 90: 226101-226104 (2003).
9. Nosh, B.Z., Weinberg, W.H., Barvosa-Carter, W., Bennett, B., Shanabrook, B. And Whitman, L., “Effects of surface reconstruction on III-V semiconductor interface formation: The role of III/V composition”, *Appl. Phys. Lett.*, 74: 1704 (1999).
10. Maeda, F., Watanabe, Y. And Oshima, M., “ Sb-induced surface reconstruction on GaAs(001)”, *Phys. Rev. B*, 48: 14733-14736 (1993).
11. Feng, G., Oe, K., Yoshimoto, M., “Temperature dependence of Bi behaviors in MBE growth of InGaAs”, *J. Crystal Growth*, 301-302: 121-124 (2007).
12. Ahola-Tuomi, M., Laukkanen, P., Perälä, R., Kuzmin, M., Pakarinen, J., Väyrynen, I. And Adell, M., “Structural properties of Bi-terminated GaAs(001) surface”, *Surf. Sci.*, 600: 2349-2354 (2006)
13. Laukkanen, P., Ahola-Tuomi, M., Kuzmin, M., Perälä, R., Väyrynen, I. And Sadowski, J., “Bi-induced (2×6), (2×8), and (2×4) reconstruction on InAs(100) surface”, *Surf. Sci.*, 598: L361-L367 (2005).

14. Laukkanen, P., Ahola-Tuomi, M., Adell, J., Adell, M., Schulte, K., Kuzmin, M., Punkkinen, M., Pakarinen, J., Tukiainen, A., Perälä, R., Väyrynen, I. And Pessa, M., “A comparative study of clean and Bi-stabilized InP(100)(2×4) surfaces by the core-level photoelectron spectroscopy”, *Surf. Sci.*, 601: 3395-3399 (2007).
15. Laukkanen, P., Pakarinen, J., Ahola-Tuomi, M., Kuzmin, M., Perälä, R.E., Väyrynen, I.J., Tukiainen, A., Konttinen, J., Tuomisto, P. And Pessa, M. “Structural and electronic properties of Bi-adsorbate-stabilized reconstructions on the InP(100) and GaAs_xN_{1-x}(100) surfaces”, *Phys. Rev. B*, 74: 155302-155308 (2006).
16. Sze, S.M., “Physics of semiconductor devices 2nd Edition”, *John Wiley Sons*, 1-300 (1981).
17. Krüger, P., and Pollman, J., “Green’s-function studies of Ge adsorption on GaAs(110)”, *Phys. Rev. B*, 30: 3406-3421 (1984).
18. Ohtake, A., Nara, J., Yasuda, T. And Miyata, N., “Ge-induced (1×2) surface reconstruction on GaAs(001): A precursor to As segregation”, *Phys. Rev. B*, 77:, 195309-195314 (2008).
19. Dikici, M., “Kathal fiziğine giriş”, *19 Mayıs Üniv.Yayınları*, Samsun, 1-275 (1993).
20. Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A. A., Zotov, A. V., Katayama, M., “Surface science”, *Springer*, 1-440 (2003).
21. Duke, C.B., “Semiconductor surface reconstruction: the structural chemistry of two-dimensional surface compounds”, *Chem. Rev.*, 96: 1237-1260 (1996).
22. Chadi, D.J. “Atomic structure of GaAs(100)-(2×1) and (2×4) reconstructed surfaces”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5: 834-837, (1987).
23. Pashley, M.D. “Electron counting model and its application to island structures on molecular-beam epitaxy grown GaAs(001) and ZnSe(001)”, *Phys. Rev. B*, 40: 10 481-10 487 (1989).
24. Schlüter, M., Chelikowsky, M.J.R., Louie, S.G. And Cohen, M.L., “Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×1) model structures”, *Phys. Rev. B*, 12: 4200-4214 (1975).
25. Davies, John.H., “The physics of low dimensional semiconductors”, *Cambridge University Press* (1998).
26. Zangwill, A. “Physics at surfaces”, *Cambridge University Press* (1988).

27. Martin, R.M., "Electronic structure", *Cambridge University Press*, Cambridge, 1-625 (2004).
28. Oganov, A.R. "Simulation methods", *Emu Notes in Mineralogy*, 4: 83-170, (2002).
29. Hartree, D.R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89-110 (1928).
30. Slater, J.C., "Note on Hartree's method", *Phys. Rev.*, 35: 210-211 (1930).
31. Jones, R.O., Gunnarsson, O., "Density functional formalism", *Rev. Mod. Phys*, 61: 3, (1989).
32. Kurth, S., Marquez, M.A.L. And Gross, E.K.U., Freie, "Introduction to condensed matter physics", *World Scientific(e-book)*, NJ, USA, (2005).
34. Deligöz, E., "Bazı ikili bileşiklerin yapısal elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerin ab initio yöntemlerle incelenmesi", Doktora tazi, *Gazi Üniversitesi Fizik Bölümü*, Ankara, 1-155 (2007) .
35. Ceperley, D.M., Alder M.J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566-569 (1980).
36. Perdew, J.P. and Zunger, A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23: 5048-5079 (1981).
37. Perdew, J.P., and Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev B*, 45: 13244-13249 (1992).
38. Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M., "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of Physic*, 58: 1200-1211 (1980).
39. El-Barbay, Ahlam. A., "First principles characterisation of defect in irradiated graphitic materials", doktora tazi, *Sussex Üniversitesi school of Life Sciences*, England, 1-195 (2005)
40. Becke, A.D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, 38: 3098 (1988)
41. Perdew, J.P. And Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev B*, 45: 13244-13249 (1992).

42. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
43. Andersen, O.K. And Wooley, R.G., "Muffin-tin orbitals and molecular calculations: General formalism", *Mol. Phys.*, 26: 905 (1973).
44. Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. And Freeman, A.J., "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule", *Phys. Rev. B*, 24: 864-875 (1981).
45. Wei, S.H., Krakauer, H., Einert, W., "Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten", *Phys. Rev. B* 32, 7792-7797 (1985).
46. Vanderbilt, D., "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* 41: 7892 (1990).
47. Hellmann, H., Einführung in die Quantenchemie (Deuticke, Leipzig 1937); R.P.Feynman "Forces in molecules", *Phys. Rev.*, 56: 340-343 (1939).
48. Baldereschi, A., "Mean-value point in the brillouin zone", *Phys. Rev. B*, 7: 5213-5215 (1973).
49. Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., "Special points for brilloune-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13: 5188-5192 (1976).
50. Chadi, D.J. and Chon, M.L., "Special points in the brilloune zone", *Phys. Rev. B*, 8: 5747-5753 (1973).
51. Evarestov, R.A. And Smirnov, V.P., "Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory" *Phys. Status Solidi B*, 119: 9-40 (1983).
52. Burns, G., "Solid state physics", *International Edition*, Acedemic Press, (1990).
53. Li, M.F., "Modern semiconductor quantum physics", *World Scientific Publishing*, (1994).
54. Yu, P.Y. and Cardona, M., "Fundamentals of semiconductors", *Springer-Verlag* Berlin Heidelberg, (1996).
55. Usanmaz, D., "STM/AFM ile yüzey karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi fizik anabilimdalı*, Ankara, 1-72 (2005).

56. Kumpf, C., Marks, L.D., Ellis, D., Smilgies, D., Landemark, E., Nielsen, M., Feidenhans, R., Zegenhagen, J., Bunk, O., Zeysing, J.H., Su, Y. And Johnson, R.L., "Subsurface dimerization in III-V Semiconductor (001) Surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 86: 3586-3589, (2001).
57. Schmidt, W.G., "III-V compound semiconductor (001) surfaces", *Appl. Phys. A.*, 75, 89-99 (2002).
58. Mönch, W., "Semiconductor surfaces and interfaces", 2nd ed., *Springer Series on Surface Science*, Berlin, 26: (1995).
59. Northrup, J.E. And Froyen, S., "Structure of GaAs(001) surfaces: The role of electrostatic interactions", *Phys. Rev. B*, 50: 2015-2018 (1994). Northrup J E and Froyen S "Energetics of GaAs(100)-(2×4) and (4×2) reconstructions" *Phys. Rev. Lett.* 71 2276-2279 (1993).
60. Schmidt, W.G., Mirbt, S., Bechstedt, F., "Surface phase diagram of (2×4) and (4×2) reconstruction of GaAs(001)", *Phys. Rev. B*, 62: 8087-8091 (2000).
61. Mirbt, S., Moll, N., Cho, K., Joannopoulos, J. D., "Cation-rich (100) surface reconstructions of InP and GaP", *Phys. Rev. B*. 60: 13283-6 (1999).
62. Drathen P, Ranke W and Jacobi K "Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces studied by LEED and AES", *Surf. Sci.*, 77: L162-L166 (1978).
63. Farrell, H.H. And Palmstrøm, C.J., "Reflection high energy electron diffraction characteristic absences in GaAs(100) (2×4)-As: A tool for determining the surface stoichiometry", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 8: 903-907 (1990).
64. Hashizume, T., Xue, Q.K., Zhou, J., Ichimiya, A. And Sakurai, T. "Structures of As-rich GaAs(001)-(2×4) reconstructions", *Phys. Rev. Lett.* 73: 2208-2211 (1994)
65. Hashizume, T., Xue, Q.K., Zhou, J., Ichimiya, A. And Sakurai, T. "Determination of the surface structures of the GaAs(001)-(2×4) As-rich phase", *Phys. Rev. B* 51: 4200 - 4212 (1995).
66. Broekman, L.D., Leckey, R.C.G., Riley, J.D. And Stampfl, A., Usher, B.F., Sexton, B.A. "Scanning-tunneling-microscope study of the α and β phases of the GaAs (001)-(2×4) reconstruction", *Phys. Rev. B* 51, 17795 - 17799 (1995).
67. Schmidt, W.G., Bechstedt, F., "Atomic structures of GaAs(100)-(2×4) reconstructions" *Surf. Sci.* 360: L473-477 (1996).

68. Schmidt, W. G., Bechstedt, F., "Geometry and electronic structure of GaAs(001)-(2×4) reconstructions", *Phys. Rev. B* 54, 16742-16748 (1996).
69. Sung, M.M., Kim, C., Bu, H., Karpuzov, D.S. And Rabalais, J.W., "Composition and structure of the InP{100}-(1×1) and -(4×2) surfaces", *Surf.Sci.*, 322: 116-132 (1995).
70. MacPherson, C.D., Wolkow, R.A., Mitchell, C.E. J. And McLean, A.B. "Scanning tunneling microscopy study of InP(100)-(2×4): An exception to the dimer model", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 691-694 (1996).
71. Li, L., Fu, Q., Li, C.H., Han, B.-K. And Hicks. R.F., "Determination of InP(001) surface reconstructions by STM and infrared spectroscopy of adsorbed hydrogen", *Phys. Rev. B.*, 61: 10223-10228 (2000).
72. Schmidt, W.G And Bechstedt, F., "Comparison of As-rich and Sb-terminated GaAs(100)(2×4) reconstructions" *Surf. Sci.* 377-379, 11 (1997).
73. Srivastava, G.P, And Jenkins, S.J., "Atomic structure and bonding on GaAs(OOI)/Sb(2×4)" *Surf. Sci.* 377-379, 23 (1997).
74. Kandel, D. And Kaxiras, E. "Surfactant Mediated Crystal Growth of Semiconductors" *Phys. Rev. B.*, 75: 2742-2745 (1995).
75. Kamiko, M., Mizuno, H., Xu, J-H., Kojima, I., Yamamoto, R., "Bi induced layer-by layer growth in the homoepitaxial growth of Fe on Fe(100)-c(2×2)O reconstruction surface" *Journal of Crystal Growth*, 263: 363-371 (2004)
76. Kresse, G., and Furthmüller, J., "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Comp. Mat. Sci.*, 6: 15-50 (1996).
77. Kresse, G. and Furthmüller, J. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Phys. Rev. B*, 54: 11169-11186 (1996).
78. Blöchl, P. "Projector augmented-wave method", *Phys. Rev. B*, 50: 17953-17979 (1994).
79. Kresse, G., Joubert, D., "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method" *Phys. Rev. B*, 59: 1758 (1999).
80. Alzahrani, A.Z. and Srivastava, G.P. "Comparative study of clean and Bi-induced (2×4) reconstruction on the InP(001) surface", *Phys. Rev. B*, 79: 125309-125320 (2008).

81. Madelung, O., Schulz, M. And Weiss, H. "Physics of group IV elements and III-V compounds", 17, *Springer*, Berlin (1982).
82. Arola, E., Ojanen, J., Komsa, H-P. And Rantala, T.T. "Atomic and electronic structures of N interstitials in GaAs", *Phys. Rev. B*, 72: 045222-31 (2005).
83. Qian, M.C., Göthelid, M., Johansson, B., Mirbt, S., "Atomic and electronic properties of anion vacancies on the (110) surfaces of InP, InAs, and InSb", *Phys. Rev. B*, 66: 155326-35 (2002)
84. Höglund, A., Castleton, C.W.M., Göthelid, M., Johansson, B., Mirbt, S., "Point defects on the (110) surfaces of InP, InAs, and InSb: A comparison with bulk", *Phys. Rev. B*, 74: 075332-42 (2006).
85. Li, L., Han, B.K., Fu, Q. And Hicks, R.F., "Example of a compound semiconductor surface that mimics silicon: The InP(001)-(2×1) reconstruction", *Phys. Rev. Lett.*, 82: 1879-1882 (1999).
86. Ozanyan, K.B., Parbrook, P.J., Hopkinson, M., Whitehouse, C.R., Sobiesierski, Z. And Westwood, D.I. "In situ monitoring of the surface reconstructions on InP(001) prepared by molecular beam epitaxy", *J. Appl. Phys.*, 82: 474 (1997).
87. Nosh, B., Weinberg, W., Barvosa-Carter, W., Bennett, B., Shanabrook, B. And Whitman, L., "Effects of surface reconstruction on III-V semiconductor interface formation: The role of III/V composition", *Appl. Phys. Lett.*, 74: 1704 (1999).
88. Frisch, A.M., Schmidt, W.G., Bernholc, J., Pristovsek, M., Esser, N., Richter, W., "(2×4) GaP(001) surface: Atomic structure and optical anisotropy", *Phys. Rev. B*, 60: 2488-2494 (1999).
89. Ohno T "Energetics of As dimers on GaAs(001) As-rich surfaces" *Phys. Rev. Lett.* 70 631-634 (1993).
90. Miwa, R.H. And Srivastava, G.P. "Structure and electronic states of InAs(001)-(2×4) surfaces", *Phys. Rev. B* 62: 15778-87 (2000).
91. Vitomirov, I.M., Raisanen, A., Brillson, L.J., Lin, C.L., McInturff, D.T., Krichner, P.D., Woodall, J.M., "Temperature-dependent composition, ordering, and band bending at GaP(100) surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* 11: 841-847 (1993).
92. Baillargeon, J.N., Cheng, K.Y., Hsieh, K.C., "Surface structure of (100) GaP grown by gas source molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 56: 2201 (1990).
93. Sanada, N., Shimonmura, M., Fukuda, Y., Sato, T., "Clean GaP(001)-(4 × 2) and H₂S-treated (1×2)S surface structures studied by scanning tunneling microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 67: 1432 (1995).

94. Schmidt, W.G And Bechstedt, F., “Comparison of As-rich and Sb-terminated GaAs(100)(2×4) reconstructions” *Surf. Sci.* 377-379, 11 (1997).
95. Srivastava, G.P, And Jenkins, S.J., “Atomic structure and bonding on GaAs(001)/Sb(2×4)” *Surf. Sci.* 377-379, 23 (1997).
96. Usanmaz, D., Çakmak, M. And Ellialtıoğlu, Ş., “Atomic and Electronic structure of Bi/GaAs(001)- α 2(2×4)” *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 265003-026508 (2008).
97. Li, C.H., Li, L., Law, D.C., Visbeck, S.B And Hicks, R.F., “Arsenic adsorption and exchange with phosphorus on indium phosphide (001)” *Phys. Rev. B* 65, 205322-205329 (2002).
98. Oishi, N., Shoji, F., Konishi, A., Naitoh, M., Nishigaki, S., “An ISS study of Ga-dimer arrangement in the GaP(001)-(4×2) surface”, *Surf. Rev. Lett.* 5: 223-227 (1998).
99. Sanada, N., Mochizuki, S., Ichikawa, S., Utsumi, N., Shimomura, M., Kaneda, G., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Fukuda, Y., Tanaka, S., Kamata, M., “The (2×4) and (2×1) structures of the clean GaP(001) surface”, *Surf. Sci.* 419: 120-127 (1999).
100. Zorn, M., Junno, B., Trepk, T., Bose, S., Samuelson, L., Zettler, J.T., Richter, W., “Optical response of reconstructed GaP(001) surfaces”, *Phys. Rev. B* 60: 11557-11563 (1999).
101. Fukuda, Y., Sekizawa, N., Mochizuki, S., Sanada, S., “Fabrication of a P-stabilized GaP(001)-(2×1) surface at very low pressure studied by LEED, STM, AES, and RHEED”, *J. Cryst. Growth* 221: 26-30 (2000).
102. Yoshikawa, M., Nakamura, A., Nomura, T., Ishikawa, K., “Surface reconstruction of GaP (001) for various surface stoichiometries”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35: 1205-1208 (1996).
103. Schmidt, W.G., Bernholc, J., Bechstedt, F., “(001) Surfaces of GaP and InP: structural motifs, electronic states and optical signatures”, *Appl. Surf. Sci.* 166: 179-184 (2000).
104. Pulci, O., Schmidt, W.G., Bechstedt, F., “Structure and energetics of P-rich GaP(001) Surfaces”, *Phys. Status Solidi A* 184: 105-110 (2001).
105. Grosse, F., Barvosa-Carter, W., Zinck, J.J. And Gyure, M.F., “Microscopic mechanisms of surface phase transitions on InAs(001)”, *Phys. Rev. B*, 66: 75321-28 (2002).

106. Hashizume, T., Xue, Q.K., Zhou, J., Ichimiya, A. And Sakurai, T., “InP(001)-(2×1) surface: A hydrogen stabilized structure”, *Phys. Rev. B* 51: 4200-04 (1995).
107. Yamaguchi, H. And Horikoshi, Y., “Surface structure transitions on InAs and GaAs (001) surfaces”, *Phys. Rev. B* 51: 9836-54 (1995).
108. Broekman, L.D., Leckey, R.C. G., Riley, J.D., Stampfl, A., Usher, B.F. And Sexton, B. A., “Scanning-tunneling-microscope study of the α and β phases of the GaAs (001)-(2×4) reconstruction”, *Phys. Rev. B*, 51: 17795-99 (1995).
109. W.Schmidt, W.G. And Bechstedt, F., “Geometry and electronic structure of InP(001)(2×4) reconstructions” *Surf. Sci.*, 409: 474-484 (1998).
110. Laukkanen, P., Kuzmin, M., Perälä, R.E., Ahola, M., Mattila, S., And Väyrynen, I.J., Sadowski, J., Konttinen, J., Jouhti, T., Peng, C.S., Saarinen and Pessa, M., “Electronic and structural properties of GaAs(100)(2×4) and InAs(100)(2×4) surfaces studied by core-level photoemission and scanning tunneling microscopy”, *Phys. Rev. B*, 72: 045321-045330 (2005).
111. Xue, Q.K., Hashizume, T. And Sakurai, T., “Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces”, *Prog. Surf. Sci.* 56: 1-131, (1997).
112. Esser, N., Schmidt, W.G., Bernholc, J., Frisch, A.M., Vogt, P., Zorn, M., Pristovsek, M., Richter, W., Bechstedt, F., Hannappel, Th. And Visbeck, S. “GaP(001) and InP(001): Reflectance anisotropy and surface geometry”, *J.Vac. Technol. B* 17: 1691-1696 (1999).
113. Itoh, M., Bell, G.R., Avery, A.R., Jones, T.S., Joyce, B.A. And Vedensky, D.D. “Island nucleation and growth on reconstructed GaAs(001) surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 81, 633-636 (1998)
114. Kratzer, P., Morgan, C.G., Scheffler, M. “Model for nucleation in GaAs homoepitaxy derived from first principles”, *Phys. Rev. B* 59: 15246-15252 (1999).
115. Shanabrook, B.V., et al. “Engineered nanostructural films and materials”, *SPIE Proceedings Series*, 3790: 13, (1999).
116. Schmidt, W.G. And Bechstedt, F. “Antimony-stabilized GaAs(001)(2×4) reconstructions”, *Phys. Rev. B*, 55: 13051-13057 (1997).
117. Sugiyama, M., Maeyama, S., Maeda, F. And Oshima, M., “X-ray standing-wave study of an Sb-terminated GaAs(001)-(2×4) surface” *Phys. Rev. B* 52: 2678-2681 (1995).

118. Hashizume, T., Xue, Q.K., Ichimiya, A. And Sakurai, T. “Determination of the surface of the GaAs(001)-(2×4) As-rich phase”, *Phys. Rev. B*, 51: 4200-4212 (1995).
119. Laukkanen, P., Perälä, R.E., Vaara, R-L., Väyrynen, I.J., Kuzmin, M. And Sadowski, J. “Electronic and structural analysis of Sb-induced GaAs(100)(2×4) and (2×8) surfaces”, *Phys. Rev. B*, 69: 205323-25337 (2004).
120. Jenichen, A., Engler, C., Leibiger, G., Gottschalch, V., “Nitrogen substitutions in GaAs(001) surfaces: Density-functional supercell calculations of the surface stability”, *Phys. Stat. Sol. B*, 242: 2820-2832 (2005).
121. Jenichen, A., Engler, C., “Boron and indium substitution in GaAs(001) surfaces: Density-functional supercell calculations of the surface stability”, *Surf. Sci.*, 601: 900-907 (2007).
122. Bardeen, J. “Tunnelling from a many-particle point of view”, *Phys. Rev. Lett.* 6: 57-59 (1961).
123. Ahola-Tuomi, M., Laukkanen, P., Punkkinen, M.P.J., Perälä, R.E., Väyrynen, I.J., Kuzmin, M., Schulte, K., Pessa, M., “Formation of an ordered pattern of Bi nanolines on InAs(100) by self-assembly”, *Appl. Phys. Lett.*, 92: 011926 (2008).
124. Shurtleff, J.K., Lee, R.T., Fetzer, C.M. And Stringfellow, G.B., “Band-gap control of GaInP using Sb as a surfactant”, *Appl. Phys. Lett.*, 75: 1914 (1999).
125. Pillai, M.R., Kim, S.S., Ho, S.T. And Barnett, S.A., “Growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures using Bi as a surfactant”, *J.Vac. Sci. Technol. B* 18: 1232-36 (2000).
126. Shanabrook, B.V., et al. “Engineered nanostructural films and materials”, *SPIE Proceedings Series*, 3790: 13, (1999).
127. Katnani, A.D., Chiaradia, P., San,H.W., Jr., Zurcher, P. And Bauer, R.S., “Microscopic effects at GaAs/Ge(100) molecular-beam-epitaxy interfaces: Synchrotron-radiation photoemission study”, *Phys. Rev. B* 31: 2146 - 2156 (1985).
128. Strite, S., Ünlü, M.S., Adomi, K., Gao, G.-B., Agarwal, A., Rockett, A., Morkoç, H., Li, D., Nakamura, Y. And Otsuka, N. “GaAs/Ge/GaAs heterostructures by molecular beam epitaxy”, *J.Vac. Sci. Technol B* 8: 1131-1140 (1990).

129. Avery, A.R., Holmes, D.M. And Jones, T.S., Joyce, B.A., Briggs, G.A.D., “Arsenic-deficient GaAs(001)-(2×4) surfaces: Scanning tunneling microscopy evidence for locally disordered (1×2) Ga regions”, *Phys. Rev. B* 50: 8098 - 8101 (1994).
130. Wang, X.-S., Self, K., Bressler-Hill, V., Maboudian, R. And Weinberg, W.H., “Initial stages of Ge/GaAs(100) interface formation”, *Phys. Rev. B* 49, 4775 - 4779 (1994).
131. Woolf, D.A., Rose, K.C. And Rumberg, J., Westwood, D.I., Reinhardt, F., Morris, S.J., Richter, W., Williams, R.H. “Reflectance anisotropy spectroscopy and reflection high-energy electron diffraction of submonolayer coverages of Si grown on GaAs(001) by molecular-beam epitaxy”, *Phys. Rev. B* 51: 4691 - 4694 (1995)
132. Laukkanen, P., Punkkinen, M.P.J., Komsa, H-P., Ahola-Tuomi, M., Kokko, K., Kuzmin, M., Adell, J., Sadowski, J., Perälä, R.E., Ropo, M., Rantala, T.T., Väyrynen, I.J., Pessa, M., Vitos, L., Kollár, J., Mirbt, S. And Johansson, B. “Anomalous bismuth-stabilized (2×1) reconstructions on GaAs(100) and InP(100) surfaces”, *Phys. Rev. Lett.* 100: 086101-05 (2008).
133. Drathen, P., Ranke, W. And Jacobi, K., “Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces studied by LEED and AES”, *Surf. Sci.* 77: L162-166 (1978).
134. Wei, S., Oyanagi, H., Kawanami, H., Sakamoto, K., Sakamoto, T. And Saini, N.L., “Local structures of dilute impurities in Si crystal studied by fluorescence XAFS”, *J. Synchrotron Rad.* 6: 573-575 (1999).
135. Bringans, R.D., Uhrberg, R.I.G., Bachrach, R.Z. And Northrup, J.E., “Arsenic-terminated Ge(111): An ideal 1x1 surface”, *Phys. Rev. Lett.* 55: 533-536 (1985).
136. Chang, Y-C., Aspnes, D.E., “Theory of dielectric-function anisotropies of (001) GaAs (2×1) surfaces”, *Phys. Rev. B* 41: 12002-12012 (1990).
137. Hu, C. And Feng, Y.P., “First-principles study of structural and electronic properties of group IV arsenides with 3:4 stoichiometry”, *Phys.Rev. B* 74: 104102-104107 (2006).
138. C.Hänisch and D.Nikolova, “[PbAsSi_iPr₃]₆-the first structurally characterized compound with chemical bonds between lead and arsenic”, *Z.Anorg. Allg. Chem.* 630: 345-346 (2004).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : USANMAZ, Demet
 Uyuşu : KKTC
 Doğum tarihi ve yeri : 31.12.1982 Lefkoşa/KIBRIS
 e-mail : demetusanmaz@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2009
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2005
Lisans	19 Mayıs Üniv./ Fizik Bölümü	2003
Lise	20 Temmuz Fen Lisesi	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2008	Gazi Üniversitesi	Sözleşmeli Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

- S.Çörekci, D.Usanmaz, Z.Tekeli, M.Çakmak, H.B.Yu, S.Ozcelik and E.Ozbyay “**Surface Morphology of Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Al₂O₃ Hemt Structure**” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. **8**, 640-644, (2008)
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu, “**Atomic structure of Bi/GaAs(001)- α 2(2 \times 4)**”, *J.Phys.:Condens.Matter* **20** 265003, (2008)
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu, “**Atomic and electronic structure of groupIV adsorbates on the GaAs(001)-(1 \times 2) surface**”, (baskıda)
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu, “**Atomic and electronic structure of Bi on InP(001)- α 2(2 \times 4) surface**”, (gönderildi)

Posterler

- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu “**Atomic and Electronic Structures of X/GaAs(001)-(1×2)**” XV. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Bilkent Üniversitesi, P48 ,p72 (2008).
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu “**Atomic Structures of Group-IV on the GaAs(001)-(1×2) Surface**” *Turkish Physical Society 25th International Conference*, Bodrum, Türkiye, (2008).
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu “**Adsorption of Bi on GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ Surface**” *Turkish Physical Society 24th International Conference*, Malatya, Türkiye (2007).
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu “**Atomic and Electronic Structures of Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$** ” IVC-17, ICSS-13, Stockholm-İsveç, July 2-7 (2007).
- D.Usanmaz, S.Özkaya, Y.Ulu, T.S.Mamedow, M.Çakmak, S.Özçelik “**Aşındırma Tekniği Kullanarak Hazırlanan Si-katkılı GaAs Yüzeyinin AFM Analizi**” XIV. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Hacettepe Üniversitesi, P46, p78 (2007).
- D.Usanmaz, M.Çakmak, Ş.Ellialtıoğlu “**Atomic and Electronic Structures of Bi/InP(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$ and Bi/GaAs(001)- $\alpha 2(2 \times 4)$** ” XIV. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Hacettepe Üniversitesi, P56, p88 (2007).
- Z. Tekeli, S. Çörekçi, S. Sağlam, D. Usanmaz, S. Özkaya, B. Akaoglu, M. Çakmak, S. Özçelik, and E. Özbay “**Surface and Optical Properties of Al_xGa_{1-x}N Heterostructure Depending on Annealing Treatment**” XIII. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, P091, p124 METU, (2006).
- S.Özkaya, Z.Tekeli, S.Çörekçi, D.Usanmaz, M.Çakmak, S.Ozcelik, E.Ozbay “**Al_xGa_{1-x}N Shotky Fotodedektör Heteroyapımın Tavlama Sıcaklığına Göre Yüzey Morfolojisi**” XIII. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, METU, P77, p110 (2006).
- D.Usanmaz, M.Çakmak “**Elektronik Properties of Bi on Ge/Si(001)**” *NANOMAT International workshopon nanostructured materials*, Antalya Türkiye, p231 (2006).
- S.Çörekçi, D.Usanmaz, Z.Tekeli, M.Çakmak, H.B.Yu, S.Özçelik and E.Ozbay “**Surface Morphology of Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Al₂O₃ Hemt Structure**” *NANOMAT International workshopon nanostructured materials*, Antalya Türkiye, p85 (2006).
- S.Çörekçi, Z.Tekeli, D.Usanmaz, M.Çakmak, S.Özçelik “**Surface Characterization of Al_xGa_{1-x}As/GaAs with AFM**” XII. *Condensed Matter Physics Ankara Meeting*, Ankara Üniversitesi, P-07, p29 (2005).
- D.Usanmaz, M.Çakmak “**Si(111)-7×7 Surface**” *Turkish Physical Society XXIII. International Conference*, Muğla Üniversitesi, p515 (2005).

Hobiler

Kitap okumak, Yüzmek, Voleybol, Seyahat etmek