

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**IV – A GRUBU YARIİLETKEN YÜZEYLERİ ÜZERİNE TUTUNAN
ORGANİK MOLEKÜLLERİN ATOMİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ**

Çağıl KADEROĞLU

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

IV – A GRUBU YARIİLETKEN YÜZEYLERİ ÜZERİNE TUTUNAN ORGANİK MOLEKÜLLERİN ATOMİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Çağıl KADEROĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bora ALKAN

Bu tez çalışmasında, teknolojik uygulamalar bakımından oldukça önemli olan, furan (C_4H_4O), tert-butanol ($C_4H_{10}O$) ve allilamin ($C_3H_5NH_2$) moleküllerinin, temiz Si(001) yüzeyine tek katman halinde büyütülmesi ile oluşan sistemler, ab-initio yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Bu amaçla, moleküllerin yüzeydeki kararlı bağlanma mekanizmaları moleküler düzeyde belirlenmiş ve oluşan yeni sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

Temmuz 2011, 85 sayfa

Anahtar Kelimeler: Silisyum, furan, tert-butanol, allilamin, ab-initio, yoğunluk fonksiyonel teori, sanki-potansiyel, tutunma, atomik yapı, elektronik bant yapısı

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ATOMIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ORGANIC MOLECULES ADSORBED ON GROUP IV – A SEMICONDUCTOR SURFACES

Çağıl KADEROĞLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Bora ALKAN

In this thesis, the systems, formed by adsorption of furan (C_4H_4O), tert-butanol ($C_4H_{10}O$) and allylamine ($C_3H_5NH_2$) molecules on clean Si(001) surface as one monolayer, which have a great importance in technological applications, have been studied using ab-initio density functional theory (DFT). To this end, the stable binding mechanisms on surfaces have been determined in molecular level, and structural and electronical properties of new systems have been considered in detail.

July 2011, 85 pages

Key Words: Silicon, furan, tert-butanol, allylamine, ab-initio, density functional theory, pseudo-potential, adsorption, atomic structure, electronic band structure

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri ve teşvikiyle bana yol gösteren, tüm iyi niyeti, hoşgörüsü ve bilgi birikimi ile gerek insani gerekse akademik gelişimimde büyük emeği bulunan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Bora ALKAN'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fak. Fizik Müh. Böl.) içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca hem akademik hem de teknik destek sağlayarak fikirleriyle beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAK'a (Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Böl.) teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi anlamda beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok sevgili annem Ayşe KADEROĞLU ve babam Yusuf KADEROĞLU'na bana gösterdikleri tüm sevgi, hoşgörü ve sabırları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca, sevgisini ve desteğini her koşulda hissettiğim en iyi arkadaşım, anneannem Akkız ÇOLAK'a tüm emekleri için; Dilek ÇOLAK, Çağrı KADEROĞLU BULUT ve Haydar ÇOLAK'a ise hayatımı olabildiğince güzelleştirdikleri için içtenlikle teşekkür ederim.

Yine bu süreçte yanımda olan Zeynep AYDUĞAN'a ve adları burada geçmeyen tüm diğer dostlarıma çok teşekkür ederim.

Çağrı KADEROĞLU
Ankara, Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1 Yüzey Kristalografisi	6
2.1.1 Durulma (Relaxation)	9
2.1.2 Yeniden yapılanma (Reconstruction)	10
3. TEORİK METODLAR	12
3.1 Katılardaki Temel Etkileşimler	12
3.1.1 Elektron-elektron etkileşmesi	12
3.1.1.1 Dalga fonksiyonu yaklaşımı	12
3.1.1.1.1 Hartree teorisi.....	13
3.1.1.1.2 Hartree-Fock teorisi	14
3.1.1.2 Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı	15
3.1.1.2.1 Thomas-Fermi teorisi	15
3.1.1.2.2 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory: DFT)	16
3.1.1.2.3 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	18
3.1.1.2.4 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	19
3.1.2 Elektron - iyon etkileşmesi.....	20
3.1.2.1 Tüm-elektron (All-electron) metodu.....	20
3.1.2.2 Düzlem dalga gösterimi.....	21
3.1.2.3 Sanki-potansiyel (Pseudo-potential) metot	22
4. MATERYAL VE YÖNTEM	25
4.1 Bulk Silisyum	25
4.1.1 Temiz Si(001)-(2x1) yüzeyi.....	25
4.1.2 Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyi.....	29

4.2 Organik Moleküller	31
4.3 Silisyum Yüzeyinin Organik Moleküllerle Etkileşimi	32
4.4 Yöntem	36
5. BULGULAR.....	39
5.1 Bulk Silisyumun Örgü Parametresi	39
5.2 Temiz Si (001) Yüzeyi	40
5.2.1 Temiz Si(001)-(2x1) yeniden yapılanması.....	40
5.2.2 Temiz Si(001)-(2x2) yeniden yapılanması.....	41
5.3 Furan/Si(001)-(2x2) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri	42
5.3.1 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin atomik özellikleri.....	44
5.3.2 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik özellikleri	46
5.4 Tert-Butanol/Si(001)-(2x1) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri	50
5.4.1 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik özellikleri.....	52
5.4.2 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik özellikleri	56
5.5 Allilamin/Si(001)-(2x1) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri	60
5.5.1 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik özellikleri.....	63
5.5.2 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik özellikleri	67
6. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

\vec{a}	Birim hücrenin örgü vektörü
$a_1^* a_2^*$	Yeniden oluşan birim hücrenin örgü vektörleri
AES	Auger elektron spektroskopisi
ALD	Atomik tabaka biriktirme tekniği
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ARUPS	Açı çözünürlüklü mor ötesi fotoelektron spektroskopisi
\vec{b}	Birim hücrenin ters örgü vektörü
bcc	Hacim merkezli kübik yapı
d_{bulk}	Sistem durulmadan önce atomik tabakalar arasındaki uzaklık
d_{1-2}	Sistem durulduktan sonra atomik tabakalar arasındaki uzaklık
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
ΔE	Enerji Farkı
σ	sigma bağı
σ^*	sigma antibağı
π	pi bağı
π^*	pi antibağı
fcc	Yüzey merkezli kübik yapı
\vec{G}	Ters örgü vektörü
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HREELS	Yüksek-çözünürlüklü elektron enerji-kayıp spektroskopisi
LMTO	Çizgisel Muffin-Tin orbital
FLAPW	Tam Potansiyel Çizgisel Birleştirilmiş Düzlem Dalga
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LEED	Düşük enerjili elektron kırınımı
MBE	Molecular beam epitaxy (Moleküler Demet Epitaksi)
PAW	İzdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector augmented-wave)
PS	Fotoelektron spektroskopisi
RHEED	Yansımali yüksek enerjili elektron kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TPD	Sıcaklıkla programlanmış yüzeyden salınım

SBZ	Yüzey Brillouin Bölgesi
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
UPS	Mor ötesi fotoelektron spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
V	Gerilim
Ψ	Schrödinger dalga fonksiyonu
Φ	Tek parçacık dalga fonksiyonu
VASP	Viyana Ab-initio Simulasyon Paketi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri.....	6
Şekil 2.2 fcc yapıda (001) yüzeyinin: a. (1x1), b. (1x2) için yüzey Brillouin bölgeleri.....	7
Şekil 2.3 Kırık (Dangling) bağlar	8
Şekil 2.4.a. yüzey relax olmadan önce, b. yüzey relax olduktan sonra	9
Şekil 2.5.a. yeniden yapılanmamış yüzey, b. yeniden yapılanmış yüzey	10
Şekil 2.6 Si(001) yüzeyinin farklı yeniden yapılanmaları	11
a. Simetrik Si(001)-(1x2), b. asimetrik Si(001)-(1x2), c. p(2x2) yeniden yapılanması.....	11
Şekil 4.1 Bulk silisyum yapısı (http://onlineheavytheory.net/silicon.html 2011)	25
Şekil 4.2 Si(001)-(1x2) yüzeyinin yeniden yapılanması (Kubby ve Boland 1996)	26
Şekil 4.3 Si(001) yüzeyinin yandan ve üstten görünüşü	28
a. 1x1 yüzeyi b. 2x1 yüzeyi	28
Şekil 4.4 Si(001)-(1x2) yüzeyinin enerji bant diyagramı	28
Şekil 4.5 Si(001)-(1x2) yüzeyinin toplam ve kısmi yük yoğunlukları (Jenkins ve Srivastava 1996) a. Toplam yük yoğunluğu, b. DBup'a ait yük yoğunluğu, c. DBdown'a ait yük yoğunluğu	29
Şekil 4.6 Temiz Si (001)-(2x2) yeniden yapılanmasının üstten ve yandan görünüşü	29
Şekil 4.7 Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı (Aydoğan 2009)	30
Şekil 4.8 Si(001)-(2x2) yüzeyinin M noktasındaki bazı işgal edilmiş ve işgal edilmemiş durumlar için toplam yük ve kısmi yük yoğunlukları.....	31
Şekil 4.9 Bağ yapan fonksiyonel gruplar	32
Şekil 4.10 Bağ yapmayan elektronu bulunan fonksiyonel gruplar	32
Şekil 4.11.a. Simetrik dimerin, b. asimetrik dimerin elektronik yapısı (Jingyan 2006)	33
Şekil 4.12 Nükleofil/elektrofil etkileşimine bir örnek (Clayden vd. 2007)	33
Şekil 4.13 [4+2] ve [2+2] reaksiyonlarının genel mekanizması (Karaarslan 2007).....	35
Şekil 4.14 Si(001) yüzeyinde gerçekleşen siklo katılma reaksiyonları a. [2+2], b. [4+2].....	35
Şekil 4.15 Alken molekülünün Si (001) yüzeyi ile etkileşimi (Yoshinobu 2004)	36

Şekil 4.16 Süper hücre yapısı	38
Şekil 5.1 Bulk silisyumun enerji bant diyagramı	40
Şekil 5.2 Furan molekülü (http://en.wikipedia.org/wiki/File:Furan , 2011)	42
Şekil 5.3 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin [2+2] mekanizması (üstten ve yandan görünüş).....	44
Şekil 5.4 Furan/Si(001)-(2x1) yüzeyinin [4+2] mekanizması (üstten ve yandan görünüş).....	45
Şekil 5.5 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı	47
Şekil 5.6 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyine ait kısmi yük yoğunlukları	48
Şekil 5.7 Teorik STM görüntüleri a. Temiz yüzey, b. Furan/Si (001)-(2x2) yüzeyi.....	49
Şekil 5.8 Tert-butanol molekülü (http://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Butanol)	50
Şekil 5.9 Alkollerin elektrofilik yer değiştirme mekanizması	52
Şekil 5.10 Tert-butanol/Si (001)-(2x1) yüzeyi	53
Şekil 5.11 Tert-butanol molekülünün Si (001) yüzeyinde ayrışmasının reaksiyon yolu.....	55
Şekil 5.12 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı.....	57
Şekil 5.13 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyi için teorik DOS hesaplamaları	57
Şekil 5.14 Tert-butanol/Si (001)-(2x1) yüzeyine ait toplam ve kısmi yük yoğunlukları	58
Şekil 5.15 Tert-butanol/Si (001)-(2x1) yüzeyinin STM görüntüsü	59
Şekil 5.16 Allilamin molekülü (http://commons.wikimedia.org , 2011).....	60
Şekil 5.17 Allilamin/Si (001)-(2x1) yüzeyi için önerilen modeller	63
a.b. N – H ayrışması için önerilen modeller, c. [2+2] siklo katılma modeli	63
Şekil 5.18 Allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyindeki olası ayrışma mekanizmaları için reaksiyon yol grafikleri.....	64
Şekil 5.19 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı	68
Şekil 5.20 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi için teorik DOS hesaplamaları.....	68
Şekil 5.21 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyine ait toplam ve kısmi yük yoğunlukları (Çizim VESTA programı kullanılarak yapılmıştır)	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1 Bulk Si için hesaplanan örgü parametresinin literatür ile karşılaştırılması.....	39
Çizelge 5.2 Temiz Si(001)-(2x1) yüzeyinin literatür ile karşılaştırılması	41
Çizelge 5.3 Temiz Si (001)-(2x2) yüzeyinin literatür ile karşılaştırılması	42
Çizelge 5.4 Furan adsorplanmış [4+2] ve [2+2] yüzeylerinin atomik parametrelerinin referanslar ile karşılaştırılması (Uzunluklar ‘Å’, açılar ‘°’ ve enerji farkı eV cinsindedir)	46
Çizelge 5.5 Temiz yüzey, serbest tert-butanol molekülü ve ayrışarak bağlanma modeline ait yapısal parametreler.....	54
Çizelge 5.6 Temiz yüzey, serbest allilamin molekülü ve ayrışarak bağlanma modeline ait yapısal parametreler.....	66

1. GİRİŞ

20. yüzyılın ilk 40 yılı, kuantum mekaniği, foton, elektrolüminesans ve katılardaki yapı kusurları gibi teknolojinin gidişatına yön veren önemli kavramların doğuşuna tanıklık etmiştir. Kuantum teorisi, metallere, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farkı, enerji band diyagramları yardımıyla açıklayarak, örgü kusurları ve safsızlıklardan kaynaklanan elektron durumlarını ortaya koymuştur (Ridley 1999).

Kullanılan malzemelerin atomik, elektronik, mekanik ve manyetik özelliklerinin, kuantum mekaniği sayesinde anlaşılmasıyla, klasik mekaniğin geçerli olduğu üretim sektörü yeni bir sanayi devrimi sürecine girerek, yeni malzemelerin ve teknolojilerin geliştirilmesine olanak bulmuştur.

Bunlardan yarıiletken malzemeler, özellikle de silisyum teknolojisi oldukça önem kazanmış ve teknolojinin hemen hemen her alanında uygulaması bulunan mikroelektronik sanayi bu temelde hızla gelişmeye başlamıştır. Özellikle bilgisayarların ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikroelektronik başta olmak üzere, optoelektronik ve fotonik teknolojilerinin gelişmesinde itici kuvvet rolündedir. Bu yeni teknolojilerin bilgisayar sektöründen sağlık hizmetlerine kadar geniş bir alanı kapsıyor olması, modern elektronik alanındaki çalışmalarını, daha küçük boyutlarda, daha az yer kaplayan ve daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen cihazların araştırılmasına yönlendirmektedir. Çünkü kullanılan malzemenin boyutunun küçülmesi, sadece çalışma hızını artırmakla kalmayıp, malzemede yeni özelliklerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken, malzemelerin atomik ve elektronik özelliklerinde belirgin değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomik yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etkili olmaya başlamaktadır (www.gyte.edu.tr/dosya/218/Fizik%20Bilgileri/nanoteknoloji.htm,2011).

Yüzey biliminin disiplinler arası bir araştırma alanı olarak ortaya çıkışı, 1960'ların ortalarına rastlar. Bu anlamda bilim ve teknolojinin hem ortak bir ürünü, hem de zamanla artan ihtiyacı haline gelmiştir. İçeriği ve teorik kısmı, yoğun madde fiziğinden

ve fiziko-kimyadan doğar. O tarihlerden önce de, aslında bugünkü adıyla yüzey bilimi kapsamına giren önemli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan, yüzey kimyası çalışmalarından dolayı 1932’de I. Langmuir, düşük enerjili elektron kırınımı çalışmalarıyla 1937’de C. J. Davisson ve transistor üzerine yaptıkları çalışmayla da 1956’da J. Bardeen, W. H. Brattain ve W. Shockley Nobel Ödülü almıştır. Yine de, erken dönem yüzey çalışmaları oldukça güçlüklerle gerçekleştirilmiştir. Çünkü o dönemin cam vakum sistemleri, sadece sınırlı sayıda deneysel ölçümün kolaylıkla yapılabilmesine olanak tanımaktadır (Duke 2003).

1960’lara gelindiğinde ortaya çıkan üç faktör – ultra yüksek vakum teknolojisi (UHV), tek kristal numunelerinin kolayca elde edilebilmesi ve elektron–katı etkileşiminin fiziğindeki yeni keşifler – yüzey bilimi alanına yeni bir kimlik kazandırmıştır. Vakum teknolojisi ve elektron spektroskopisinin yüzey karakterizasyonu için bir arada kullanılması, teknolojik ilerlemede yepyeni bir süreç başlatmıştır. Bu gelişmeleri 1970’lerde bilgisayar gücünün hızla artmasıyla gerçekleşen mikroelektronik devrimi izler. 1982’de taramalı tünelleme mikroskobunun (STM) keşfedilmesi ile yüzey biliminde görüntüleme çağı başlamıştır. 2000’lere doğru yaklaşıldığında ise, yüzey tekniklerinin sıvı-katı ara yüzeyleri ve kırılğan biyolojik örnekler gibi daha karmaşık sistemlere uygulandığı görülmüştür (Duke 2003).

Çeşitliliğinin geniş ve teknolojik uygulama alanının hali hazırda artıyor olması, yarıiletken yüzeylerin yapısal ve elektronik özelliklerinin mikroskobik düzeyde anlaşılmasını son derece önemli hale getirir. Bu tip sistemlerin atomik ve elektronik yapılarını farklı açılardan incelemek için çok sayıda deneysel teknik kullanılmaktadır. Atomik yapıyı ve yüzeylerin yeniden yapılanmalarını incelemek için, düşük enerjili elektron kırınımı (LEED), yansımali yüksek enerjili elektron kırınımı (RHEED), taramalı tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi yöntemler kullanılır. Elektronik yapı, fotoelektron spektroskopisi (PS), ultra-viole fotoelektron spektroskopisi (UPS), x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı tünelleme spektroskopisi (STS) gibi deneysel yöntemlerle incelenir. Aynı zamanda, açı çözünürlüklü ultra-viole fotoelektron

spektroskopisi (ARUPS) ile enerji bant dağılımı elde edilebildiği gibi, Auger elektron spektroskopisi (AES) ile de yapı hakkında kimyasal bilgilere ulaşılabilir.

Yüzey fiziği alanındaki teorik çalışmalar da günümüzde oldukça yaygındır. Yarı-deneysel Sıkı Bağ Metodu'ndan (Semiempirical Tight-binding Method) Öz-uyumlu İlk İlkeler Hesaplamaları'na (Self-consistent First Principles Calculation) kadar pek çok teorik yöntem kullanılmaktadır. **Atomik konfigürasyonun belirlenmesi, yüzeydeki elektron dağılımı ve yüzey durumlarının enerjileri, ancak teori ve deney birlikte kullanıldığında doğru ve güvenilir şekilde elde edilebilir (Sroubek 1980).** Aynı zamanda ilk ilkeler yöntemi kullanılarak yüzey fiziğinde yeni teknikler geliştirme çabaları halen devam etmektedir. Bu sayede, yüzey geometrisi ve davranışı hakkında doğruluğu tartışmasız öngörüler hedeflenmektedir (Joannopoulos vd. 1998).

Günümüzde düşük boyutlu elektronik cihazlara duyulan gereksinim ve bu cihazların yeni gelişen teknolojilerdeki yeri tartışılmazdır. Mikroelektronik, nanoteknoloji, sağlık uygulamaları, biyolojik sensörler, enerji dönüşümü ve bunlar gibi pek çok alanda kaydedilen ilerleme, bu cihazların geliştirilmesi ve etkin olarak kullanılmasıyla gerçekleşmiştir. Yüzeyler ve ara yüzeyler günlük hayatta da pek çok yerde karşımıza çıkmaktadır. Gerek yüksek teknolojiye sahip askeri ve uzay ürünlerinde, gerekse boya sanayi, süreli salınımlı ilaç kapsülleri, dokunmatik cep telefonları, bilgisayarlar ya da dünyanın azalan kaynaklarını korumak amacıyla enerji ve su tasarrufu sağlayan yeni tasarımlar gibi sayısız günlük olayda merkezi bir rol üstlenmektedirler (Brillson 2010). Tüm bu gelişmeler doğrultusunda elektronik sektörü, giderek artan ihtiyaca paralel olarak, her geçen gün yeni ve farklı bir tasarım arayışı içine girmiştir. Klasik inorganik yarıiletken yüzeylerin organik moleküllerle işlevselleştirilmesi, bu tasarım arayışının en önemli ürünlerinden bir tanesidir.

Son dönemlerde yüzey çalışmaları organik - yarıiletken ara yüzleri üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü yüzeye adsorplanan organik molekül gruplarının farklı özellikleri sayesinde, ihtiyaca yönelik yeni cihazlar tasarlanabilmektedir. Dolayısıyla bu sistemler, elektronikten nanoteknolojiye ve biyolojik sensörlere kadar geniş bir alanda, sürekli artan bir öneme sahiptir. Doğru biyo-elektronik sistemler yaratmak için,

moleküler sistemlerin, geleneksel inorganik mikroelektronik malzemelere, özellikle de silisyuma entegre edilmesine duyulan ilgi giderek artmaktadır (Hamers 2008).

Örneğin, organik bir molekül olan benzenin (C_6H_6), Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik ve elektronik yapısında meydana getirdiği değişiklikler, pek çok araştırmacı tarafından hem deneysel hem de teorik yöntemlerle araştırılmıştır (Gokhale vd. 1998, Borovsky vd. 1998, Jeong vd. 1995, Self vd. 1998). Yine, aynı temiz yüzey üzerine tiyofen (C_4H_4S) molekülünün etkisi Jeong vd. (1996) ve Qiao vd. (2000) tarafından incelenmiştir. Tao vd. ise, 2002 tarihli çalışmalarında benzonitrile (C_6H_5CN)/Si(001) yapısını ele almıştır. Cao vd. (2001), azot içeren organik molekülleri göz önüne alarak, pirol (C_4H_4NH), anilin ($C_6H_5NH_2$), 3-pirolin (C_4H_7N) ve pirolidin (C_4H_9N) moleküllerinin Si (001) - (2x1) yüzeyine etkisini araştırmıştır. Perrine vd. (2009) ise, nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) ve nitrosobenzen (C_6H_5NO)'in bu yüzey üzerindeki etkisini hem deneysel hem de teorik yöntemlerle araştırmıştır. Si(001) yüzeyinin 1-propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) molekülü ile etkileşimi 2006'da Zhou tarafından, aynı yüzeyin asetilenle (C_2H_2) etkileşimi ise 2007'de Takeuchi tarafından teorik yöntemlerle incelenmiştir. Weier vd. (2010) ise çalışmasında, cyclopentene molekülünün adsorpsiyon mekanizmasını ele almıştır.

Yarıiletken yüzeylerin organik moleküllerle modifikasyonu, ıslak kimya (wet chemistry) ve vakum tabanlı kuru yöntemler (dry chemistry) olmak üzere iki türlü gerçekleştirilir (Bent 2002). Ancak silisyumun ve diğer pek çok yarıiletkenin sıvı ortam içindeki doğal kararsızlığından dolayı, mikroelektronik teknolojisinin biyolojik ve organik sistemlerle entegrasyonunda bazı sorunlar yaşanmaktadır. Tam entegrasyonu engelleyen pratikteki bu sorunların çoğu için, organik molekülleri yüzeye tek katman halinde büyütme mükemmel bir çözümdür. Çünkü alkil zincirlerinden oluşan tek katmanlı bu yapılar, hidrofobik doğalarından dolayı neredeyse sıvı geçirmezler ve bağlanma şekillerine göre elektriksel olarak dirençli ya da iletken davranabilirler (Hamers 2008).

Bu tez çalışmasında, yukarıda bahsedilen teknolojik uygulamalar açısından oldukça önemli olan üç molekülün – furan (C_4H_4O), tert-butanol ($C_4H_{10}O$) ve allilamin

(C₃H₅NH₂) – temiz Si(001) yüzeyi üzerine tek katman halinde büyütülmesiyle oluşan sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiştir. Furan molekülü, silisyum üzerine büyütülen iletken polimer ince filmlerin yapı taşı olarak kullanılır. Tert-butanol molekülü, yüksek k-elektriklerden olan ZrO₂'nin Si(001) yüzeyinde büyütülmesi sırasında açığa çıkan bir üründür ve yüzeyde yaratacağı olası safsızlıklar nedeniyle bu molekölün yüzey reaksiyonları oldukça önemlidir. Ayrıca bu moleköl, silisyum güneş pillerinde yüzeyin morfolojisini iyileştirmek için kullanılabilirliği araştırılan malzemelerden biridir (Park vd. 2009). Allilamin molekülü ise, çift fonksiyonel gruba sahiptir ve bu özelliğinden dolayı çok katmanlı organik yapıların oluşturulmasında kullanılır.

Bu çalışma kapsamında ele alınan sistemler, sanki-potansiyel (pseudo-potential) yaklaşımına dayalı ab-initio yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Böylece, elde edilen sonuçlar itibariyle, bilimsel gelişmelere ve uygulamalara teorik bazda katkı sağlanması amaçlanmıştır.

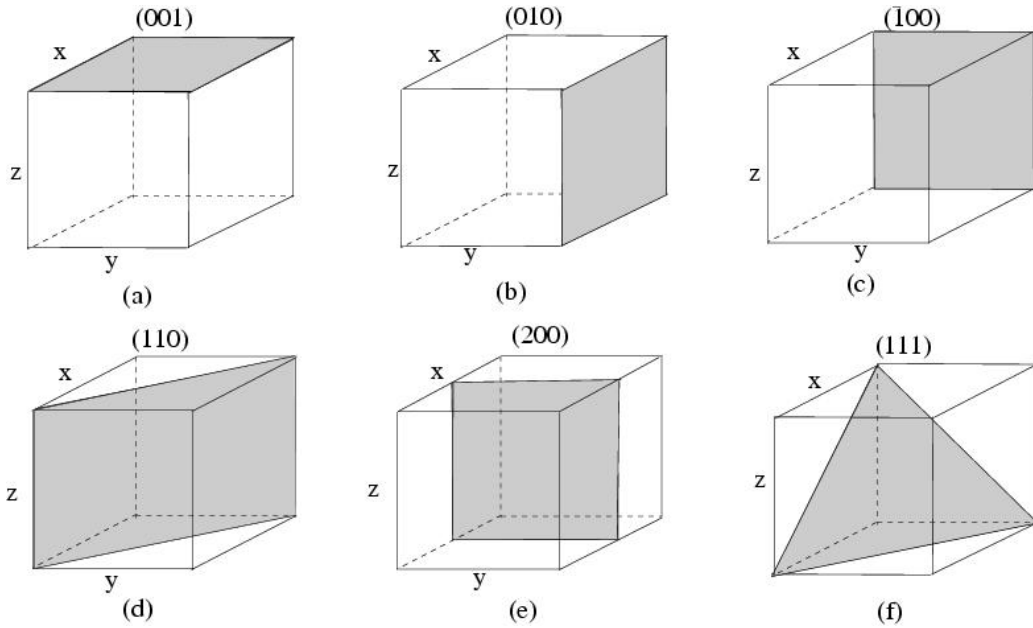
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 YüzeY Kristalografisi

Çok sayıda atomik tabakanın periyodik bir biçimde dizilerek uzayı doldurmasıyla oluşan üç boyutlu yapılara “bulk kristal yapılar” denir. Bu yapılar büyütme yoluyla elde edilir.

Yüzeyler ya da en genel haliyle ara yüzeyler, katı-vakum fazı başta olmak üzere, katı-katı, katı-sıvı veya katı-gaz gibi iki farklı fazın birbirinden ayrıldığı ara bölgeler olarak tanımlanır.

Temiz yüzeyler, bulk yapının hkl indisleri ile belirtilen düzlemlerinden kesilerek ya da büyütme yoluyla elde edilen iki boyutlu sistemlerdir. Bulk’da gözlenen periyodik yapı yüzeyde elektronik düzenin değişmesinden dolayı yok olmaktadır. Günümüzde teknolojik uygulamaları açısından (001), (110) ve (111) yüzeyleri oldukça önemlidir (Şekil 2.1). Temiz yüzeyler üzerine çeşitli atom ya da moleküllerin adsorplanmasıyla farklı özelliklere sahip yeni yüzey ve ara yüzeyler elde edilir.



Şekil 2.1 Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri

Herhangi bir yüzeyin elektronik özellikleri incelenirken o yüzeye ait Brillouin bölgesi dikkate alınır.

(1x1) yüzeyi için gerçek uzay örgüsü ilkel vektörleri

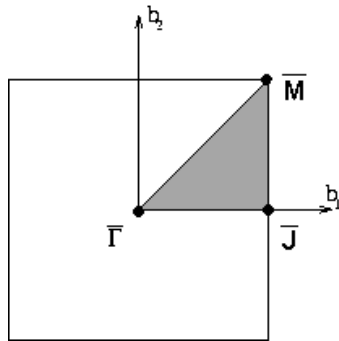
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,0), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada a örgü sabitidir. Ters örgü ilkel dönüşüm vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

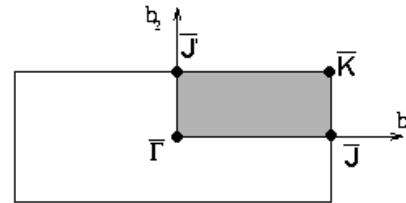
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,1,0) \quad (2.2)$$

Yüzeyin ters örgüsünün ilkel birim hücresi b_1 ve b_2 'nin belirlediği alandır. (1x1) yapı için (001) yüzeyinin birim hücresi şekil 2.2.a'da verilmiştir. Bu yüzeyin Brillouin bölgesinde taranan yüksek simetri noktaları şunlardır;

$$\bar{\Gamma} = (0,0), \quad \bar{J} = \left(\frac{1}{2}, 0\right), \quad \bar{M} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (2.3)$$



(a)



(b)

Şekil 2.2 fcc yapıda (001) yüzeyinin: a. (1x1), b. (1x2) için yüzey Brillouin bölgeleri

(1x2) yapı için aynı işlemler yapılırsa, yüzeyin gerçek uzay örgüsü

$$\bar{a}_1 = a(-1,1,0), \quad \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (2.4)$$

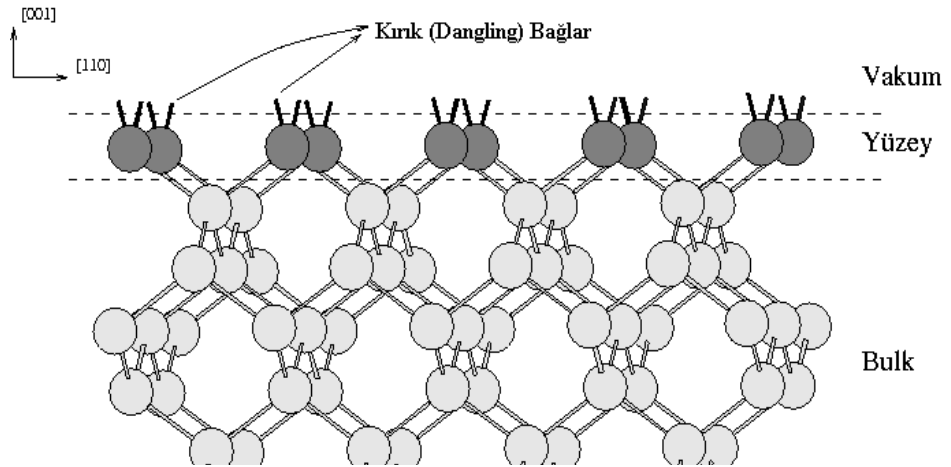
şeklinde olur. Buradan ters örgünün ilkel dönüşüm vektörleri bulunursa

$$\bar{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0), \quad \bar{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad (2.5)$$

olur. (1x2) için yüzeyin ilkel birim hücresi şekil 2.2.b'de verilmiştir. Bu yapı için taranan simetri noktaları aşağıdaki gibidir.

$$\bar{\Gamma} = (0,0), \quad \bar{J} = \left(\frac{1}{2}, 0\right), \quad \bar{K} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right), \quad \bar{J}' = \left(0, \frac{1}{4}\right) \quad (2.6)$$

Yüzey oluşturulurken, bulk yapının kesildiği hkl indisli düzlemde bulunan atomların bir üst tabakada bulunan atomlarla yaptıkları bağlarının kırılması gerekir. Bağları kırmak için gerekli olan enerjiye “Yüzey Serbest Enerjisi” denir. Bu işlem, yüzeyde boş bağların oluşmasına neden olur (Şekil 2.3). Yüzeyde açıkta kalan bu boş bağlara “Kırık Bağ (Dangling Bond)” denir (Çakmak, 1999).



Şekil 2.3 Kırık (Dangling) bağlar

Kırık bağlar enerji bakımından kararsızdır. Dolayısıyla yüzey, enerjisini minimize etmek için kararsız yüzey atomlarını hareket ettirir. Bu durumda yüzeyler iki türlü hareket sergileyebilir;

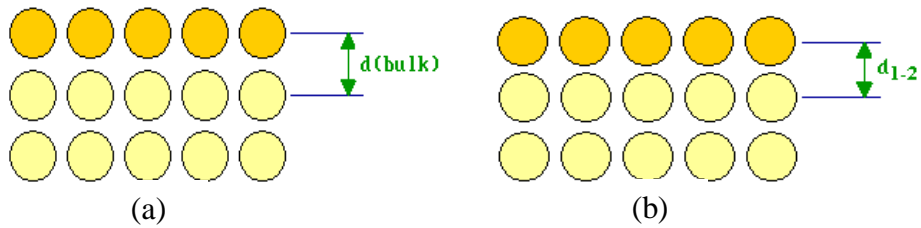
1 – Relaxation (Durulma)

2 – Reconstruction (Yeniden Yapılanma)

Bu olayların her ikisinde de kararsız yüzey atomları minimum enerjili kararlı konumlara ulaşmaya çalışır. $(m \times n)$ bir yüzeyin periyodikliği olmak üzere, yüzey periyodikliği durulma olayında değişmezken, yeniden yapılanmada değişir. Bir yüzeyde bu iki mekanizma ayrı ayrı gerçekleşebileceği gibi, yüzey enerjisini minimize etmek için beraber de işleyebilirler.

2.1.1 Durulma (Relaxation)

Bir katının sonlandığı yüzeyde meydana gelen kararsız durum, serbest enerjisini azaltmak için yüzeyi yeni bir denge konumu belirlemeye zorlar. Yüzeyin yeni denge konumuna ulaşmasını sağlayan hareketlerinden biri olan durulma olayında, hareket yüzeyin normali boyuncadır. Yani yüzeyin simetrisinde ya da yüzeye paralel periyodiklikte bir değişme olmaz; $(m \times n)$ sabit kalır (Srivastava, 2000). Şekil 2.4'te bir yüzeyin durulma olmadan önceki ve sonraki kesit görüntüsü verilmiştir. Durulma olmadan önceki atomik tabakalar arasındaki uzaklığa d_{Bulk} , durulma olduktan sonra tabakalar arası mesafeye d_{1-2} denilsin. Durulma olayında birinci tabaka atomları ikinci tabakaya doğru hareket edeceği için $d_{1-2} < d_{\text{Bulk}}$ olur.



Şekil 2.4.a. yüzey relax olmadan önce, b. yüzey relax olduktan sonra

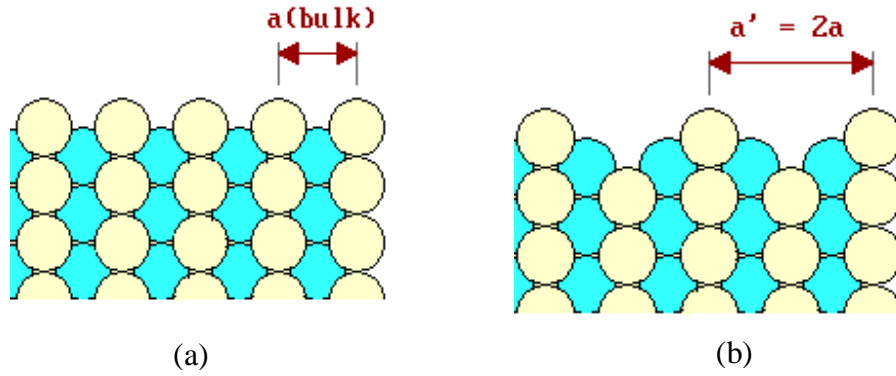
2.1.2 Yeniden yapılanma (Reconstruction)

Atomik yapıların üst katmanlarının yatayda düzenlendiği duruma ya da yüzeyde bulk yapıdan daha farklı bir yapılanma olması durumuna yeniden yapılanma denir. Reconstruction olayında hareket yatay doğrultudadır. (mxn) yüzey periyodikliği, enerjiyi minimize edecek şekilde değişebilir (Srivastava, 2000).

a_1^* ve a_2^* yeni birim hücreyi tanımlayan örgü vektörleri ise, m ve n şu şekilde değişir;

$$m = \mathbf{a}_1^* / \mathbf{a}_1 \quad ; \quad n = \mathbf{a}_2^* / \mathbf{a}_2 \quad (2.7)$$

m ve n tamsayı olmak zorunda değildir. Yeni birim hücre farklı örgülere karşı gelebilir. Şekil 2.5'te yeniden yapılanmış ve yeniden yapılanmamış yüzeylere ait bir örnek görülmektedir.



Şekil 2.5.a. yeniden yapılanmamış yüzey, b. yeniden yapılanmış yüzey

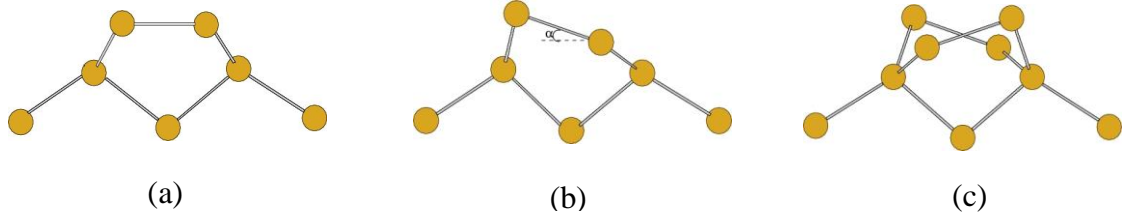
Yüzeylerin “durulma” ve “yeniden yapılanma” mekanizmalarını 3 temel ilkeyle açıklayabiliriz (Srivastava, 1997);

İlke 1: Yüzey enerjisi, sistemin yarıiletken özellik kazanmasını sağlayacak şekilde minimize edilebilir. Bunu gerçekleştirmek için atom bulk'a doğru hareket eder ve kırık bağındaki çiftlenmemiş elektronlarını komşu atomun kırık bağına verir. Dolayısıyla

elektronlarını çiftleyen bu atom ise bulk'tan dışarı doğru itilir. Buna "Kırık Bağ Orbitallerinin Rehibridizasyonu" denir.

İlke 2: Yüzey enerjisini minimum yapmak için komşu atomların kırık bağları arasında yeni bağlar oluşturulabilir. Bu işgal edilmiş ve edilmemiş yüzey durumlarının oluşmasına ve sistemin yarıiletken olmasına yol açar.

Yüzey atomlarının kendi aralarında yaptıkları ikili bağa "dimer" üçlü bağa "trimer" denir. Dimer bağlar, simetrik ve asimetric formda olabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Si(001) yüzeyinin farklı yeniden yapılanmaları

a. Simetrik Si(001)-(1x2), b. asimetrik Si(001)-(1x2), c. p(2x2) yeniden yapılanması

İlke 3: Durulma ve yeniden yapılanma olayları "Elektron Sayma Kuralı"na uyar. Bu daha çok bileşik yarıiletkenlerde gözlenen bir durumdur. Bu tip yarıiletkenler katyon ve anyonlarla karakterize edilirler. Elektronegatifliği fazla olan anyonlar, elektronegatifliği daha az olan katyonların kırık bağlarındaki çiftlenmemiş elektronları alır. Böylece anyonlar bağlarını tamamen dolu hale getirirken katyon bağları tamamen boş duruma geçer. Bu işleme "elektron sayma kuralı" adı verilir (Srivastava, 1997).

3. TEORİK METODLAR

3.1 Katılardaki Temel Etkileşimler

Çok cisim problemi fiziğin henüz tam olarak çözülmemiş temel problemlerinden biridir. Çok elektronlu bir sistemde, elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşimleri göz önüne alındığında, sistemin serbestlik derecesi çok büyük olduğundan Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Bu problemi çözebilmek için çeşitli yaklaşımlar ileri sürülmüştür.

3.1.1 Elektron-elektron etkileşmesi

Schrödinger denkleminin çözümü için yaygın olarak kullanılan iki yaklaşım vardır. Bunlar; dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyonu yaklaşımıdır. İki yaklaşımda da çok parçacık Schrödinger denklemi tek parçacık denklemine indirgenerek çözüme gidilir (Ashcroft ve Mermin 1976).

3.1.1.1 Dalga fonksiyonu yaklaşımı

Katı içindeki elektronların kuantum mekaniksel hareketlerini açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu çözmek gerekir. Böyle bir problemin çözümünde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılabilir. Ancak Schrödinger denklemini çözmek için sistemin potansiyelini tanımlamalıyız. Bu potansiyel katı içindeki elektronların davranışı ile belirlenebilir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşim içindedirler. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözmek için aynı anda yaklaşık olarak 10^{23} tane diferansiyel denklemi çözmemiz gerekir. Fakat bu tür hesaplamalar günümüzdeki bilgisayarların kapasitesinin yetersizliğinden dolayı mümkün görünmemektedir. Bu problemi çözmek için iki temel teori kullanılmıştır. Bunlar Hartree Teorisi (Hartree 1928) ve Hartree-Fock (Fock 1930) Teorisidir. Her iki yaklaşımda temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır.

3.1.1.1.1 Hartree teorisi

Hartree teorisi, N elektron dalga fonksiyonunu basitçe tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde temsil etmiştir (Hartree 1928).

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.1)$$

Burada Φ elektronik dalga fonksiyonunu ve \vec{r}_i elektronların koordinatlarını belirtir ve dalga fonksiyonu ortonormaldir. Tek parçacık dalga fonksiyonu Φ 'nin sonsuz küçük değişimi hamiltoniyenin değişmesine neden olmaz.

Hartree'nin önerdiği tek parçacık eşitliği:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \Phi_i(\vec{r}) = E_i^H \Phi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Her dolu tek elektron düzeyi $\Phi_i(\vec{r})$ için bir tek denklem söz konusu olduğundan (3.2) ifadesi bir denklemler takımını göstermektedir ve “Hartree Denklemleri” olarak bilinir. İfadede V_H Hartree potansiyelini, V_{ext} ise dış potansiyeli temsil eder. Denklem (3.3)'te kullanılan Hartree potansiyeli açık olarak aşağıda verilmiştir.

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.3)$$

Bu yaklaşımda toplam enerji ifadesi ise aşağıdaki gibi yazılır.

$$E^H = \sum_i \langle \Phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(r_i) | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \Phi_i \Phi_j | \frac{e^2}{|r_i - r_j|} | \Phi_j \Phi_i \rangle \quad (3.4)$$

Hartree denkleminde kullanılan tek elektron ortonormalize dalga fonksiyonu açık olarak yazılır ise

$$\Phi(r_1 S_1, r_2 S_2, \dots, r_N S_N) = \Phi_1(r_1 S_1) \Phi_2(r_2 S_2) \dots \Phi_N(r_N S_N) \quad (3.5)$$

Bu denklemden görüldüğü gibi Hartree denklemi simetrik bir formdadır. Oysa 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 ve matematiksel olarak parçacık çiftlerinin değiş tokuşu sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Sonuç olarak teori Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmektedir. Hartree teorisindeki bu eksiklik Hartree-Fock teorisi ile giderilmiştir (Ashcroft ve Mermin 1976).

3.1.1.1.2 Hartree-Fock teorisi

Pauli ilkesine göre dalga fonksiyonu antisimetrik formda olmalıdır. Bu güçlüğü yenmek için Denklem (3.5) ile verilen dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının slater (Slater 1951) determinantı ile temsil edilebilir.

$$\Phi(r_1 S_1, r_2 S_2, \dots, r_N S_N) = \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1 S_1) & \Phi_1(r_2 S_2) & \dots & \Phi_N(r_N S_N) \\ \Phi_2(r_1 S_1) & \Phi_2(r_2 S_2) & \dots & \Phi_2(r_N S_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_N(r_1 S_1) & \Phi_N(r_2 S_2) & \dots & \Phi_N(r_N S_N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

Burada iki sütun ya da iki satır yer değiştirirse, determinant işaretini değiştirecektir. Böylece antisimetriklik koşulu sağlanmış olur. (3.6) tipindeki bir dalga denkleminin çözümü ile Hartree-Fock denklemi elde edilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{r_i}^2 + V_{ext}(r_i) + V_H(r_i) + V_{ex}(r_i) \right] \Phi_i(r) = E_i^{HF} \Phi_i(r) \quad (3.7)$$

Burada V_{ext} değiş-tokuş potansiyelini temsil etmektedir. Denklem bu terim ile Hartree denkleminden farklıdır. V_{ext} potansiyeli açık olarak yazılır ise

$$V_{ex} \Phi_i(r) = -e^2 \sum_j \Phi_j(r) \int \frac{\Phi_j^*(r') \Phi_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3.8)$$

Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyel terimi doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilişkilidir. Hartree-Fock enerjisi, Hartree enerjisine ilave bir terim ile $E^{HF} = E^H + E^{ex}$ şeklinde yazılabilir (Devreese ve Camp 1985).

Hartree-Fock denklemleri atomların temel durum enerji hesaplamalarında kullanılmıştır. Fakat katılar için hesaplamalar çok komplike olmuştur. Bu teori yalıtkanlar ve yarıiletkenlerin elektronik durumlarını ve temel durum enerjilerini hesaplamada yetersiz kalmıştır. Bu yetersizlik, teoride değiş-tokuş etkileşmesinin perdelemesinin (korelasyon etkisi) ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır.

3.1.1.2 Yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı

3.1.1.2.1 Thomas-Fermi teorisi

Bu teoride Hartree ve Hartree-Fock Teorilerinden farklı bir yaklaşım kullanmıştır. Teori temel değişken olarak dalga fonksiyonunun yerine elektronik yük yoğunluğunu kullanmayı önermektedir. Bu teoride de elektronların birbirinden bağımsız ve aralarında

sadece elektrostatik etkileşim olduğu varsayılır. Teoride $n(\vec{r})$, uniform elektron gazının yük yoğunluğunu temsil eder. Kinetik enerji $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Jones ve Gunnarsson 1989) :

$$T[n] = \int t[n(\vec{r})] dr \quad (3.9)$$

Burada $t[n(\vec{r})]$, kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Bu yaklaşım çok yalın ve nitel atomlar için doğrudur. Fakat moleküller için bağlanma enerjisi iyi sonuçlar vermemiştir ve yaklaşımın formülasyonu tam değildir. Thomas-Fermi metodunun Hartree metodundan tek farkı kinetik enerji için elektron gazı ifadesi kullanmasıdır. Ayrıca bu teoride Hartree-Fock teorisinde öngörülen değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. (Oganov 2002).

3.1.1.2.2 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory: DFT)

DFT şu gözleme dayanarak ortaya çıkmıştır; Genel bir dış $V(\vec{r})$ potansiyeli içinde etkileşen N-elektron sistemi için taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ yi belirler (Kohn ve Sham 1965).

$$n(\vec{r}) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (3.10)$$

DFT'de temel değişken olarak bir sistemin temel durum elektron yoğunluğu dikkate alınmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli karakteristikler, temel durum elektron yoğunluğu ve E toplam enerjisidir. Böylece, yaklaşımda sistemin diğer bütün taban durum özellikleri, Hartree-Fock Teorisinde kullanılan tek elektron dalga fonksiyonunun yerine temel durum elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade edilir. Diğer bir söyleyişle, Hamiltoniyeni $n(\vec{r})$ belirlediğine göre Hamiltoniyenden türetilen her özelliği de $n(\vec{r})$ belirlemiş olur. Teorinin formülasyonu Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn 1964) tarafından geliştirilmiştir.

Elektronik sistemin taban durum enerjisi

$$E_{el}[V_{ext}, n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext} n(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır. Burada $F[n(\mathbf{r})]$ evrensel fonksiyoneldir. (3.11) denkleminde doğru $n(\vec{r})$ kullanılır ise minimum taban durum enerjisi elde edilir.

$$F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.12)$$

Denklem (3.12)'de, $T_0[n(\vec{r})]$ etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisini, $E_H[n(\vec{r})]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve son terim $E_{xc}[n(\vec{r})]$ ise $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. Böylece Hartree-Fock teorisinde dikkate alınmayan korelasyon etkisi DFT ile hesaba katılmış oldu. DFT bağımsız parçacık sistemi için tüm etkileri içermektedir.

(3.11) denkleminde verilen bir dış potansiyelde sistemin taban durum enerjisi

$$E_{el}[V_{ext}, \rho(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\rho(\vec{r})$ taban durum yük yoğunluğudur ve E_{el} 'i minimize eder. (3.11) denklemi ile verilen enerji fonksiyonelinin minimum özellikleri elektronların sabit konumlu durumuna bağlıdır.

Sistemin taban durumu özelliklerinin taban durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak formüle edilmesine rağmen, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini içeren E_{xc} tam olarak bilinmemektedir. E_{xc} etkin olarak kullanılan iki yaklaşım ile ifade edilmektedir. Bunlar Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımıdır (GGA). (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965).

3.1.1.2.3 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğunun uzay boyunca sabit olduğu kabul edilir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi, $\rho(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[\rho] &= \int \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \\ E_{XC}^{LDA}[\rho] &= \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ iki kısma ayrılmıştır. $\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))$ değiş-tokuş kısmı Thomas Fermi-Dirac tarafından

$$\varepsilon_X^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilir (Perdew ve Zunger 1981). $\varepsilon_C^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))$ kısmı, Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamalarında Ceperley ve Alder tarafından verilmiştir (Ceperley ve Alder 1980) ve $\rho(\vec{r})$ yoğunluğundaki homojen elektron gazının birim hacminin değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned} V_{XC}^{LDA}(r) &= \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \\ &= \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \varepsilon'_{XC}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı bant hesaplamalarında yaygın bir şekilde kullanılır. Temel durum özellikleri bu yaklaşım ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. LDA ile yapılan hesaplamalarda, teorik olarak bulunan örgü parametresi deneysel örgü parametresinden daha küçük çıkarken bağ enerji değerleri deneysel değerlerden daha büyük çıkar. Ayrıca

LDA, yüzey, ara yüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntılarında iyi sonuçlar verirken dielektrik sabitleri gibi hesaplamalarda ve zayıf bağlarda iyi sonuçlar vermemektedir. En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini LDA'yı kullanarak elde edebiliriz.

3.1.1.2.4 Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Dolayısı ile $\rho(\vec{r})$ durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından E_{XC} enerjisi, $\rho(\vec{r})$ ve gradyanına bağlı olarak göz önüne alınır. Diğer bir deyişle yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılır ve böylece homojensizlik iyi bir şekilde tanımlanmış olur. GGA ile yapılan hesaplamalarda, teorik olarak bulunan örgü parametresi deneysel örgü parametresinden daha büyük çıkar.

GGA'da E_{XC} korelasyon değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$$

$$\equiv \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho) F_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) \dots \dots \quad (3.17)$$

Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplamalarında bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmaktadır. DFT temel durum seviyesini baz aldığı için LDA ve GGA ile

yapılan hesaplamalarda yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak bant aralıkları gerçek değerinin altında çıkar.

3.1.2 Elektron - iyon etkileşmesi

Çok elektronlu bir sistemde iyonlar ve elektronlar için iki ayrı Schrödinger denklemi yazılabilir. Elektronlar için

$$\left[\hat{H}_{el} \right] \eta(\vec{R}, \vec{r}) = E_{el} \eta(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.18)$$

Elektronlar için Hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\hat{H}_{el} = T_{el} + V_{el-iyon} + V_{el-el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 \vec{r}_i + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + V_{el-el}(\vec{r}_i) \quad (3.19)$$

Burada V_{el-el} elektron-elektron etkileşme potansiyelidir. V_{ext} terimi değerlik elektronları ve iyon kolları arasındaki potansiyeli tanımlamakta idi. V_{ext} 'in çözümü için iki metot tanımlanabilir. Bunlar Tüm-Elektron (All-Electron) Metodu ve Sanki-Potansiyel (Pseudo- Potansiyel) Methodudur.

3.1.2.1 Tüm-elektron (All-electron) metodu

Bu metodu, Çizgisel-Muffin-Tin Orbitalleri (LMTO) ve Tam Potansiyel Lineer Birleştirilmiş Düzlem Dalgaları (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FLAPW)) metotları olarak ikiye ayırabiliriz. Her iki metot elektron-iyon etkileşmesinde Coulomb potansiyeli dikkate alınır. Buna rağmen bu metotlarda dalga fonksiyonunu farklı alınmıştır (Skriver 1984).

LMTO metodunda, Wigner-Seitz hücresinin hacmiyle aynı hacimdeki S_{ws} yarıçaplı küreler yer değiştirir ve dalga fonksiyonu boş küresel bölge içinde ve bölge üzerinde

atomik orbital çiftlerinin toplamı olarak yazılır. Kürenin yarıçap değeri $\sum_l S_l^3 = NS_{WS}^3$ şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki N atom üzerinden toplam alınır. LMTO metodu metaller ve yarıiletkenlerin elektronik ve taban durum özelliklerinin belirlenmesinde iyi sonuçlar vermiştir ve formalizmi basit bir metottur (Anderson 1973).

FLAPW metodu Wimmer vd. (1981) tarafından tanımlanmıştır. Metot küresel atomik orbitaller içinde küresel harmonikleri kullanır. Ayrıca atomik orbitaller dışında da çok sayıda küresel düzlem dalgalar kullanır. Wei vd. (1985) yaptıkları çalışmada bu metodu kullanarak elde ettikleri enerji bantları, denge örgü sabiti, bulk modülü ve tungstenin bağlanma enerjisini hesaplamışlar ve buldukları sonuçların deneysel sonuçlarla iyi bir uyum elde etmişlerdir. Fakat LMTO metodundaki gibi oldukça yanlış kuvvet hesaplamalarından dolayı sıkıntı çekilmiştir (Wimmer vd.1981, Skriver 1984).

3.1.2.2 Düzlem dalga gösterimi

Düzlem dalgalar periyodik katıların hesabı için idealdir ve ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidir. Bu işlem Fourier dönüşümleri ile oldukça verimli şekilde yapılabilir.

Sanki-potansiyel yaklaşımında, periyodik sınır koşulları altında doğru bir hesaplama yapılabilmektedir. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \varphi_{n,k}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir. Burada k dalga vektörü, n bant indisi ve $\varphi_{n,k}$ kristal örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyondur. Düzlem dalga gösterimi

$$\varphi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_{n,k,G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.21)$$

şeklinde verilebilir (Payne vd. 1992). Burada Ω ilkel birim hücrenin hacmidir. Denklem (3.21) $\varphi_{n,k}$ dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Katsayılar ters dönüşüm yardımıyla bulunabilir ve bu katsayılar elektronu tanımlamakta kullanılır.

$$C_{n,k,G} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3r \varphi_{n,k}(r) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.22)$$

Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi

$$T_n = -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,k} | \nabla^2 | \varphi_{n,k} \rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_G |k + G|^2 |C_{n,k}|^2 \quad (3.23)$$

şeklinindedir. Hesapların doğruluğu denklem (3.23) ile belirtilen, kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan E_c (cut-off) enerjisi denilen terim ile yapılır. Baz setlerinin boyutları E_{cut} enerjisi ile tanımlanır ve $\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_{cut}$ şartını sağlar.

3.1.2.3 Sanki-potansiyel (Pseudo-potential) metot

Bir atomu üç parçada dikkate alabiliriz; çekirdek, kor (çekirdek) elektronları, değerlik (valans) elektronları. Kor elektronları orbitalleri doldurmuştur ve çoğunlukla çekirdek etrafında yerleşmiş durumdadırlar. Bu nedenle elektronlar, kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınabilirler. Burada anlaşılacağı üzere sanki-potansiyel yaklaşımında değerlik elektronları dikkate alınmaktadır. Molekül veya katıların özellikleri belirlenirken çekirdek ve kor elektronlarının birleşerek oluşturduğu iyon korlarının hareket etmediği kabul edilir.

Gerçek dalga fonksiyonu Φ , Ψ ise düzgün bir dalga fonksiyonu olmak üzere, dalga fonksiyonu

$$\Phi = \Psi + \sum_c b_c \Psi_c \quad (3.24)$$

şeklinde verilir (Srivastava 1990, Burns 1986). Burada son terim kor parçasıdır ve kor durumlarına genişletilmiştir. b_c , Φ ve Ψ_c 'nin birbirine ortogonal olduğu durumda belirlenir. Bu şart (3.25) denklemi ile verilmiştir.

$$\langle \Psi_c | \Phi \rangle = 0 = \langle \Psi_c | \Psi \rangle + b_c \quad (3.25)$$

Denklem 3.25'ten elde edilen b_c değerleri kullanılarak Schrödinger denklemi yazılırsa;

$$H\Psi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.26)$$

elde edilir. Burada E_c kor durumlarının özdeğeridir. Bu denklemi aşağıdaki gibi elde edebiliriz.

$$(H + V_R)\Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.27)$$

veya

$$(T + V_{ps})\Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.28)$$

Burada V_R itici potansiyel operatörüdür ve (3.28) denkleminde belirlenir.

Denklem (3.28)' in çözümünde düzlem dalga baz setleri ve düzlem dalga fonksiyonları kullanılır. Philips ve Kleinman sanki-potansiyel operatörünü

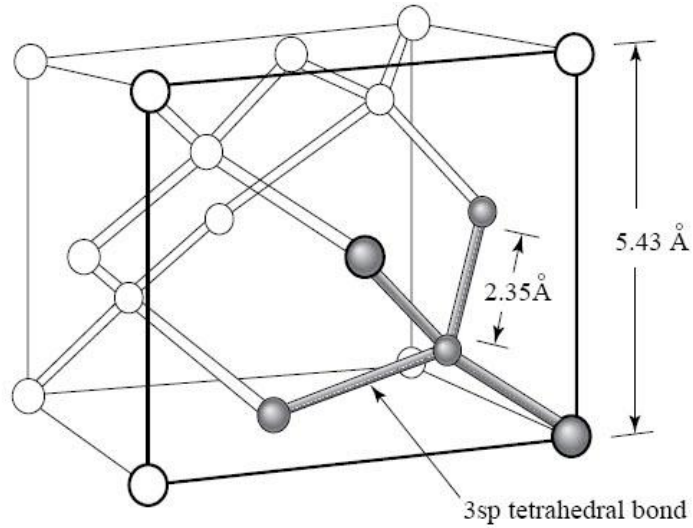
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.29)$$

şeklinde göstermiştir (Phillips ve Kleinman 1959). V_{ps} zayıf ve düzgün potansiyel operatörü veya sanki-potansiyel olarak adlandırılır. Bu potansiyel itici potansiyel V_R ve çekici potansiyel V_A arasındaki potansiyel ihmalî 'Phillips İhmal Teoremi' olarak bilinir. Kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu şart norm korunumu olarak bilinir. Hesaplamalarda, elementin atomik özellikleri faz kaymalarını içerecek şekilde korunmalıdır. Faz kaymaları kor yönündeki saçılmalarından kaynaklanır ve farklı açısız momentum durumları için farklı olur. Bu sebeple bir sanki-potansiyelin, farklı açısız bileşenleri için izdüşümleri yerel olmamalıdır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Bulk Silisyum

Bulk silisyum elmas yapıda kristallenir ve deneysel örgü parametresi 5.43 \AA 'dur (Kittel 1996). Bulk içindeki her bir atom komşu dört atomla $109^\circ 28''$ 'lik tetrahedral açıyla kovalent bağ yapar. Bu kovalent bağlar, bağı oluşturan karşılıklı atomların her birinden bir elektron gelecek şekilde, iki elektrondan meydana gelir. Bulk yapıdaki tetrahedral bağları oluşturabilmek için, silisyumun en dış orbitallerindeki $3s^2 3p^2$ elektron dağılımı, bir s elektronunun p orbitaline geçmesiyle yeniden düzenlenir ve böylece sp^3 konfigürasyonu oluşur. Bağ boyunca yönelen bu sp^3 orbital çiftlerinin silisyum atomları arasında oluşturduğu bağı σ -bağı denir.



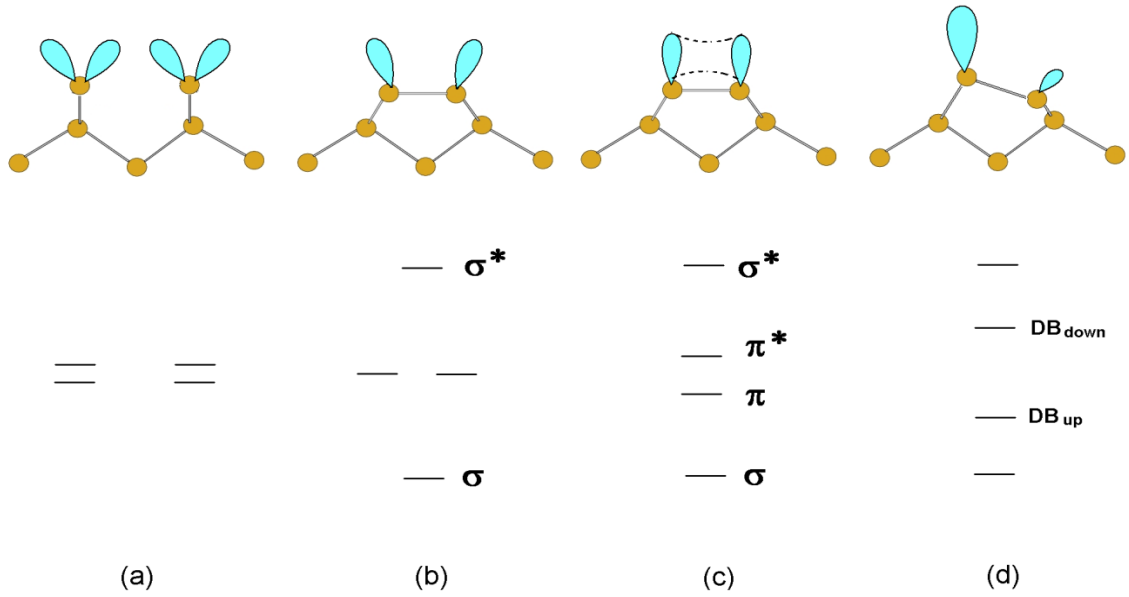
Şekil 4.1 Bulk silisyum yapısı (<http://onlineheavytheory.net/silicon.html> 2011)

4.1.1 Temiz Si(001)-(2x1) yüzeyi

Tetrahedral düzene sahip elementel yarıiletken bulk yapılar kesildiğinde, yüzeyde kalan kırık tetrahedral bağları doymak için ya da onları bağ yapmayan elektronik durumlara dönüştürmek için yüzey atomları yeniden yapılırlar. Kırık bağların doyumlanması, yüzey atomlarının kendi aralarında yeni bağlar kurmasıyla gerçekleşirken, bunların bağ yapmayan elektronik durumlara dönüştürülmesi rehibridizasyondan kaynaklı yapısal durulmayla ya da güçlü elektron korelasyon etkileriyle meydana gelir. Yapısal durulma

durumunda, bağlarını daha yüksek enerjili bir duruma rehibridize etmiş atomlardan, bağları daha düşük enerjili duruma rehibridize olmuş atomlara yük transferi gerçekleşir. Ayrıca çoğu yüzeyler, atomik durulma sırasında valans bandının maksimumuyla iletkenlik bandının minimumu arasında bir enerji bant aralığı oluşturarak enerjilerini minimize etmeye çalışırlar. Böylece bu yüzeyler metalik davranışın tersine yalıtkan ya da yarıiletken karakter sergiler.

Bulk silisyum kristali, (001) düzleminden kesildiğinde, bu yüzeyde bulunan atomların her birinin iki kovalent bağı kırılır ve geriye atom başına iki kırık-bağ sp^3 -hibrit orbitali kalır. Bu yüzey yüksek derecede kararsızdır. Bu kırık bağların elektronik olarak doyurulması için, Si atomları kendi aralarında dimer bağlar oluşturarak yeniden düzenlenir. Bu yeniden yapılanmada, dört dejenere kırık bağ orbitallerinden ikisi, atomlar arasında σ -bağını oluşturarak atom başına iki olan kırık bağların sayısını bire düşürür. Böylece enerji diyagramında, düşük enerjili bağ konfigürasyonu (σ seviyesi) ile yüksek enerjili anti-bağ kombinasyonu (σ^* seviyesi) ortaya çıkar (Şekil 4.2.a.b).



Şekil 4.2 Si(001)-(1x2) yüzeyinin yeniden yapılanması (Kubby ve Boland 1996)

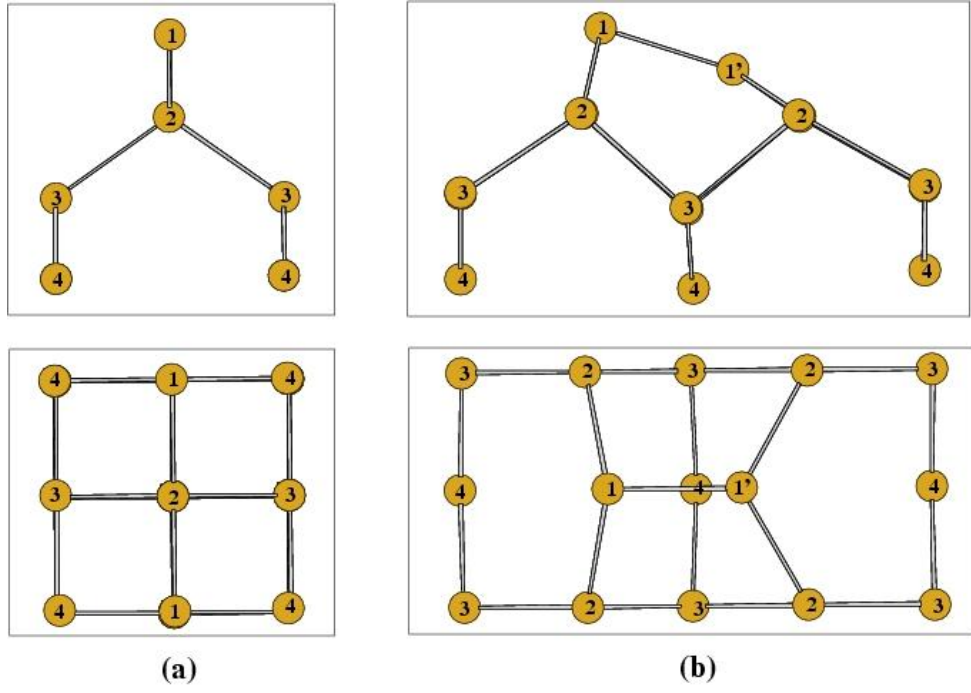
Atomların bu çiftlenimi, yüzey periyodikliğini ikiye katlayarak, oda sıcaklığında Si(001)-(2x1) desenini oluşturur (Kubby ve Boland 1996).

Bunlara ek olarak, geriye kalan iki kırık bağı oluşturduğu π -bağı (Şekil 4.2 c), enerji bant diyagramında π ve π^* olmak üzere, 0.5 eV bant aralıklı yeni bir yarılmaya yol açar. π ve π^* yüzey durumlarının yüzey enerji bant diyagramındaki yayılımına göre, simetrik Si(001)-(1x2) yüzeyi metalik karakter göstermektedir (Kubby ve Boland 1996).

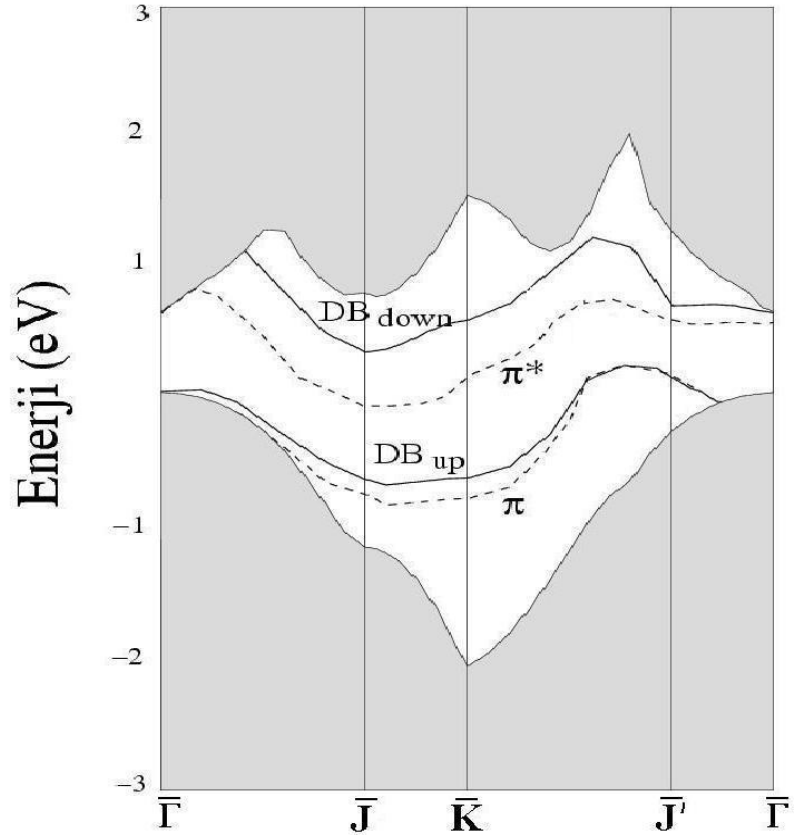
Bu noktada bazı araştırmalar, yüzey dimerlerinin asimetric olması gerektiğini ileri sürmektedir (Chadi 1979, Himpfel vd. 1980, Stensgaard vd. 1981, Tromp vd. 1981, Aono vd. 1982 Holland vd. 1984). Diğer bazı deneysel çalışmalarda ise, Si (001)-(2x1) yüzeyinde hem simetrik hem de asimetric modellerin her ikisinin birlikte ve aşağı yukarı aynı oranda bulunabileceğini ifade edilmektedir. (Tromp vd. 1985, Hamers vd. 1986, Hamers vd. 1987). Ancak daha yakın tarihli deneysel çalışmalar, çoğunlukla asimetric modeli desteklemektedir (Landemark 1992, Jayaram vd. 1993, Tochiyama vd. 1994, Bullock 1995, Munz vd. 1995). Özellikle de düşük sıcaklıklarda, dimerlerin asimetric karakteri daha baskın hale gelmektedir (Wolkow 1992). Teorik DFT hesaplamalarında ise asimetric model simetrik modele göre az bir farkla da olsa, daha kararlı çıkmaktadır (Roberts vd. 1990, Dobrowski vd. 1992, Ramstad vd. 1995, Bokes vd. 2002)

Simetrik olan dimer bağının, yeni bir geometrik değişiklikle asimetric hale dönüşmesi esnasında, dimer bileşenlerinin birinden diğerine yük transferi olur. Çiftlenmemiş elektronunu vererek bağlarını tamamen boşaltan atom yüzeyden içeri doğru çekilirken, kırık bağı p karakterini ön plana çıkararak üçgen-düzlemsel sp^2 konfigürasyonuna yaklaşır. Elektron alarak boş orbitalini dolduran atom ise, kırık bağı s karakterini ortaya çıkartıp s^2p^3 durumuna geçerken, geri kalan üç bağı neredeyse birbirine dik konuma gelir ve bu atom yüzeyden dışarı doğru itilir. Yapıdaki bu değişiklik, enerji bant diyagramında üst dimer bileşeninin enerjisini aşağı çekerken, diğer dimer bileşeninkini yükselterek π ve π^* yüzey durumlarının enerji seviyelerini birbirinden ayırır (Şekil 4.2.d). Yeni yüzey yarıiletken özelliktedir (Kubby ve Boland 1996).

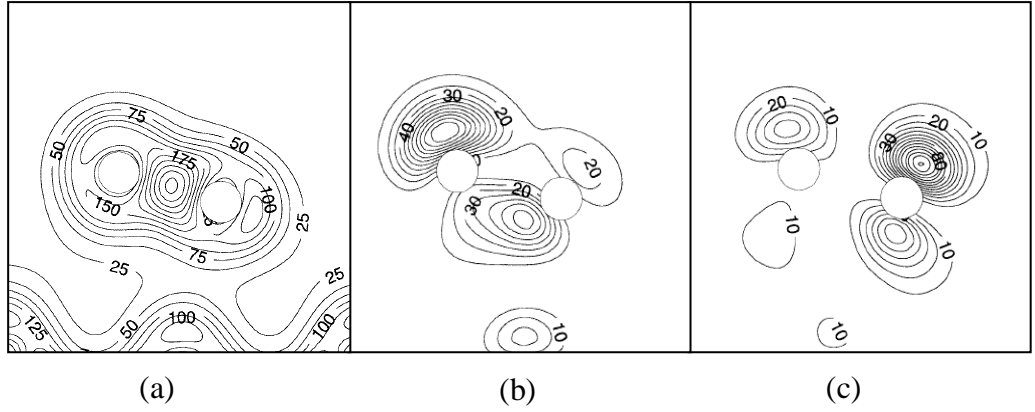
Tüm bu veriler ışığında, bu tez çalışmasında, temiz Si (001)-(2x1) yüzeyi asimetric yapıda modellenmiştir. Şekil 4.3'te, Si(001) yüzeyi için (1x1) ve (2x1) yapılar görülmektedir.



Şekil 4.3 Si(001) yüzeyinin yandan ve üstten görünüşü
a. 1x1 yüzeyi b. 2x1 yüzeyi



Şekil 4.4 Si(001)-(1x2) yüzeyinin enerji bant diyagramı



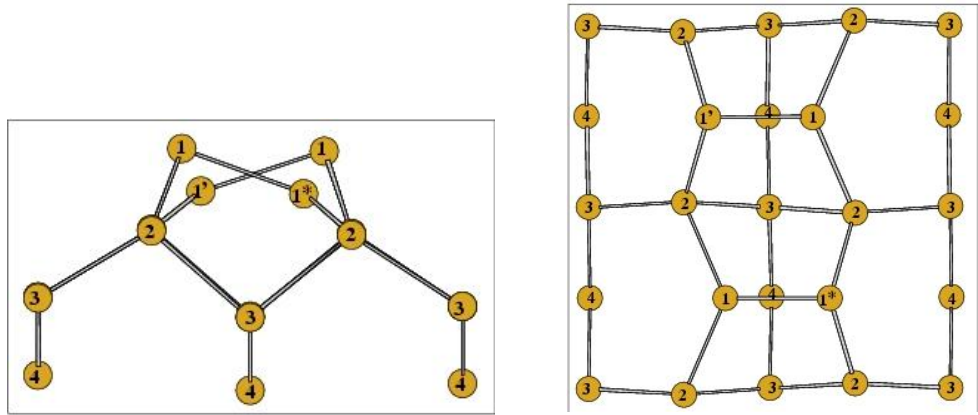
Şekil 4.5 Si(001)-(1x2) yüzeyinin toplam ve kısmi yük yoğunlukları (Jenkins ve Srivastava 1996)

a. Toplam yük yoğunluğu, b. DBup'a ait yük yoğunluğu, c. DBdown'a ait yük yoğunluğu

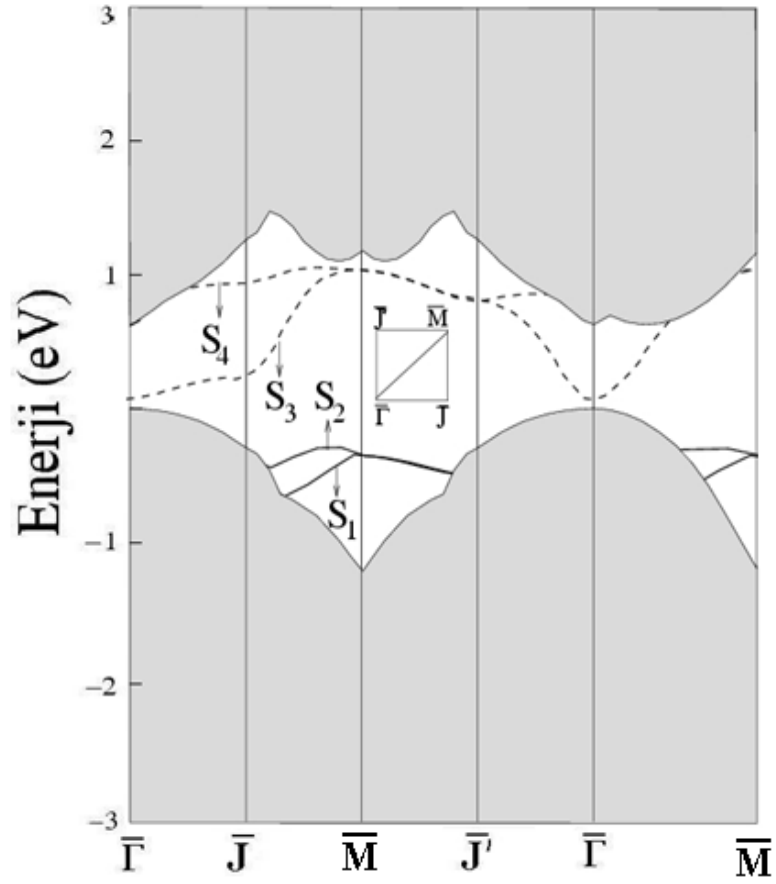
Hem simetrik hem de asimetrik dimer konfigürasyonlarına ait yüzey enerji bant diyagramı şekil 4.4'te görülmektedir. Kararlı asimetrik yapının yüzey durumlarına ait elektronik yük yoğunlukları ve atomlar arasındaki yük transferi ise, şekil 4.5'te görülmektedir.

4.1.2 Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyi

Temiz Si(001) yüzeyi oda sıcaklığında (2x1) yeniden yapılanması sergilerken, düşük sıcaklıklarda asimetrik özelliğin daha belirginleşmesi sonucunda c(4x2) ve p(2x2) yeniden yapılanması gösterir (Şekil 4.6).

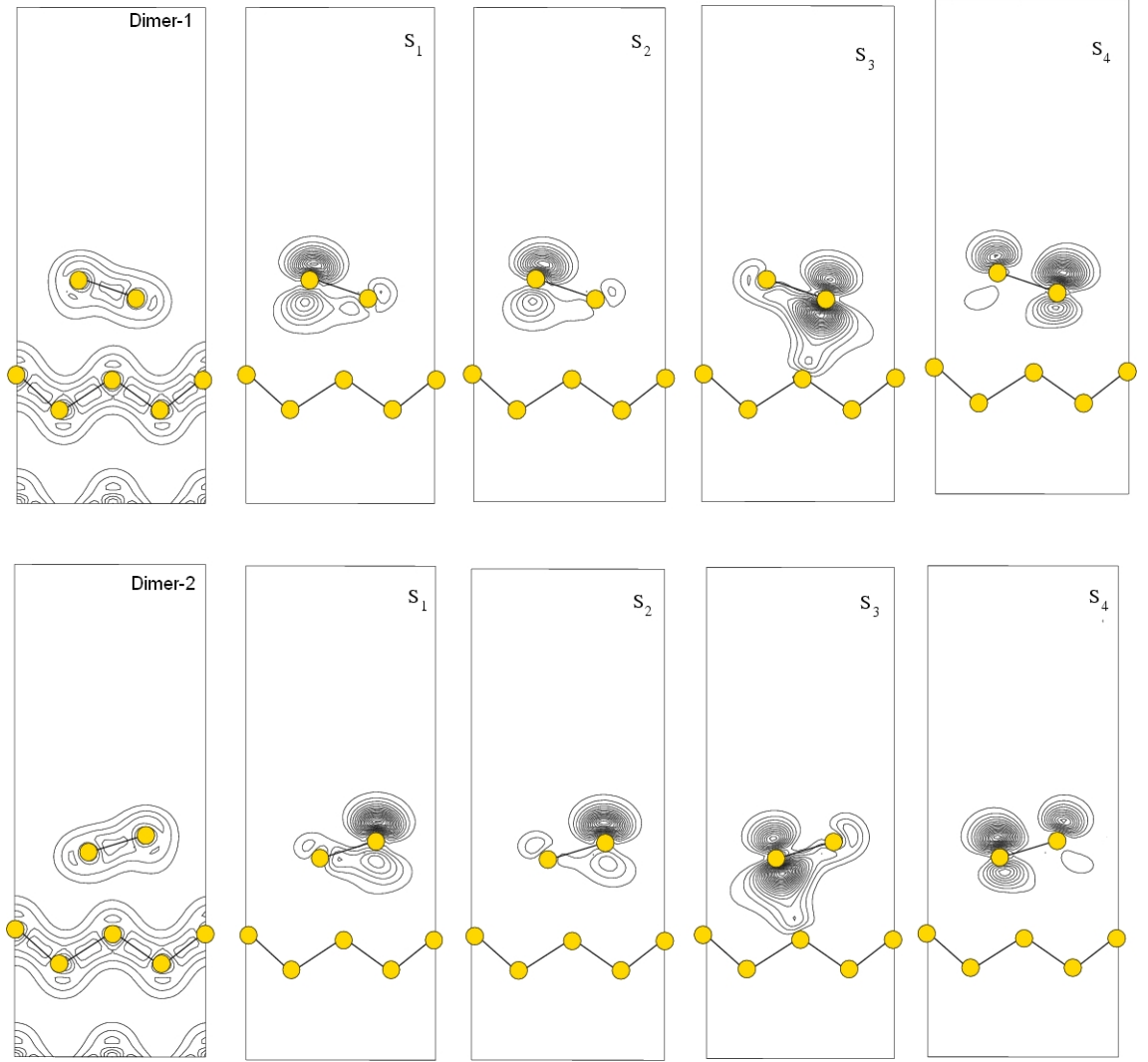


Şekil 4.6 Temiz Si (001)-(2x2) yeniden yapılanmasının üstten ve yandan görünüşü



Şekil 4.7 Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı (Ayduğan 2009)

Şekil 4.7’de temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı görülmektedir. Bu yüzey, iki tane işgal edilmiş ve iki tane işgal edilmemiş olmak üzere toplam dört yüzey durumuna sahiptir. Üst dimer bileşenlerinin kırık bağları tamamen doludur ve buna karşı gelen yüzey durumları (S_1 ve S_2), bulk değerlik bandının maksimumuna yakındır. Alt dimer bileşeninin kırık bağları tamamen boştur buna karşılık gelen yüzey durumları (S_3 ve S_4) ise iletkenlik bandına yakın bulunur. Şekil 4.8’de bu yüzey durumlarına ait elektronik yük yoğunlukları görülmektedir. Buna göre her iki dimer da aynı karakteristik davranışı sergiler. S_1 ve S_2 durumlarının tamamen π bağılı olarak tanımlanamayacağı gibi aynı şekilde S_3 ve S_4 durumları da tamamen antibağılı (π^*) olarak tanımlanamaz. Sonuç olarak, yüzey durumlarının orbital doğasının π bağı ve π^* kombinasyonu şeklinde olduğu söylenebilir (Ayduğan 2009).

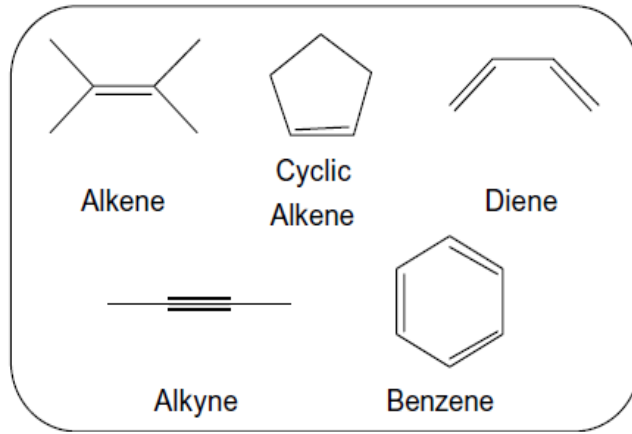


Şekil 4.8 Si(001)-(2x2) yüzeyinin M noktasındaki bazı işgal edilmiş ve işgal edilmemiş durumlar için toplam yük ve kısmi yük yoğunlukları

4.2 Organik Moleküller

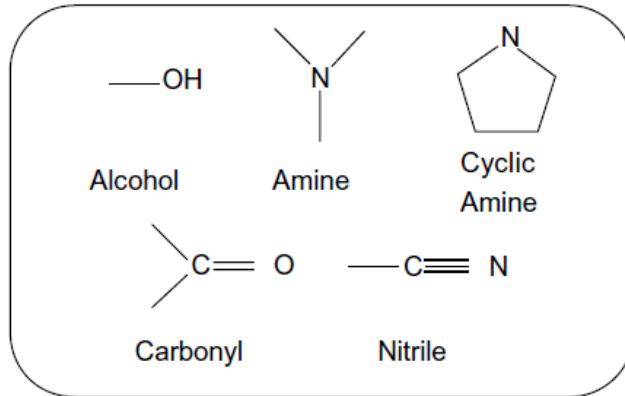
Organik moleküller ve reaksiyon mekanizmaları, bağ yapan (bonding) ve bağ yapmayan (non-bonding) fonksiyonel gruplarına göre sınıflandırılabilir.

Alkanlar, aklenler ve aklınler bağ yapan grupta yer alır (Şekil 4.9). Bu fonksiyonel grupların her biri, komşu atomla tekli, ikili ya da üçlü kovalent bağ yaparak valans elektronlarını çiftler. Bu grupta yer alan moleküller, persiklik yüzey ürünleri oluşturur.



Şekil 4.9 Bağ yapan fonksiyonel gruplar

Bağ yapmayan elektronu bulunan fonksiyonel grupta ise (Şekil 4.10), alkoller, aminler, karboniller ve nitriller bulunur. Bu moleküllerin valans bandındaki elektronları komşu atomla çiftlenmemiştir. Bu grupta elektrofilik/nükleofilik reaksiyonlar gözlenir (Filler ve Bent 2003).

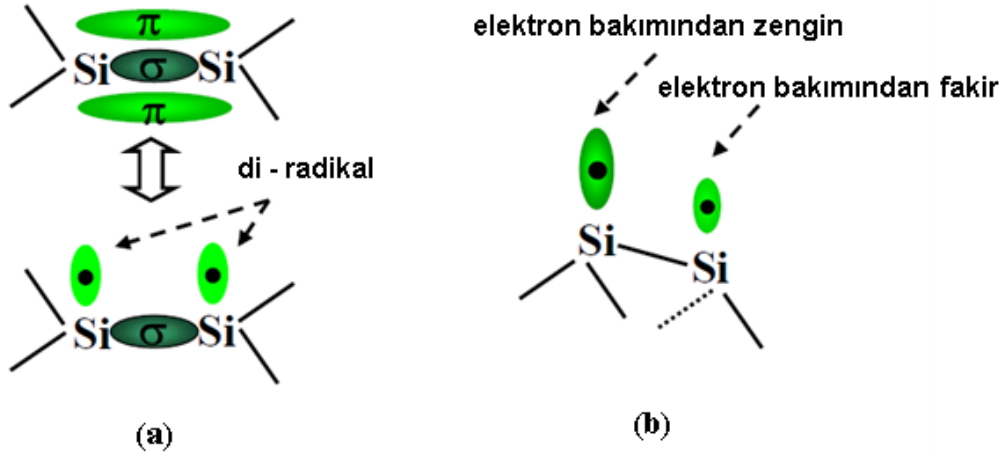


Şekil 4.10 Bağ yapmayan elektronu bulunan fonksiyonel gruplar

4.3 Silisyum Yüzeyinin Organik Moleküllerle Etkileşimi

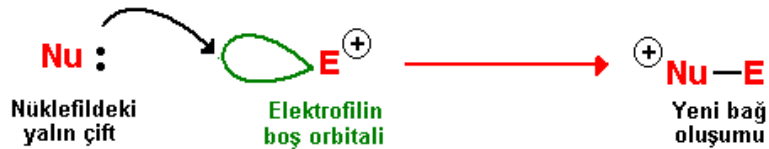
Yeniden yapılanarak kırık bağların sayısını azalmasına karşın, Si(001)-(2x1) yüzeyi halen aktif bir yüzeydir. Yüzeyde bulunan dimerler simetrik olduğunda, π bağları her bir silisyumda çiftlenmemiş bir elektron içeren di-radikaller gibi davranırken (Şekil 4.11 a), dimerler asimetrik olduğunda yüzeyin zwitter iyonik karakteri baskın olur (Şekil

4.11.b). Dolayısıyla bu yüzeyin organik moleküllerle etkileşiminde, nükleofilik/elektrofilik reaksiyonlara ek olarak, yüzey dimerlerinin alken benzeri davranışından dolayı gerçekleşen perisiklik reaksiyonlar da gözlenir.



Şekil 4.11.a. Simetrik dimerin, b. asimetrik dimerin elektronik yapısı (Jingyan 2006)

Nükleofilik/Elektrofilik Reaksiyonlar: Bunlar sıklıkla sıvı faz organik kimyasında gözlenen reaksiyonlardır. Bu tip reaksiyonlar, ortamda bulunan yüzey ile molekülün birer elektronunu paylaşarak yeni bir kovalent bağ oluşturması esasına dayanır. Si(001)-(2x1) yüzeyinde, dimer bileşenleri arasında gerçekleşen yük transferi sonucunda, yüzeyden içeri doğru çekilen atom elektrofilik, dışarı itilen ise nükleofilik özelliktedir. Bu nedenle bu yüzey, zwitter iyonik karakter göstererek nükleofilik/elektrofilik reaksiyonları gerçekleştirir. Şekil 4.12’de bir nükleofil/elektrofil etkileşimi görülmektedir.



Şekil 4.12 Nükleofil/elektrofil etkileşimine bir örnek (Clayden vd. 2007)

Elektrofil olan alt dimer atomu, yüzeye gelen nükleofil ile etkileşerek bir datif bağ oluşturma eğilimindedir. Bağ yapmamış elektronu bulunan tüm fonksiyonel gruplar,

yüzeyle bu tür etkileşimlere girebilir. Son deneysel gözlemler, bu reaksiyon tipi için tersinin de mümkün olabileceğini ortaya koymuştur. Yani yüzeye yaklaşan molekül elektrofil ise, yüzeyin üst nükleofil bileşeni yükünü bu moleküle aktararak bağ oluşturabilir.

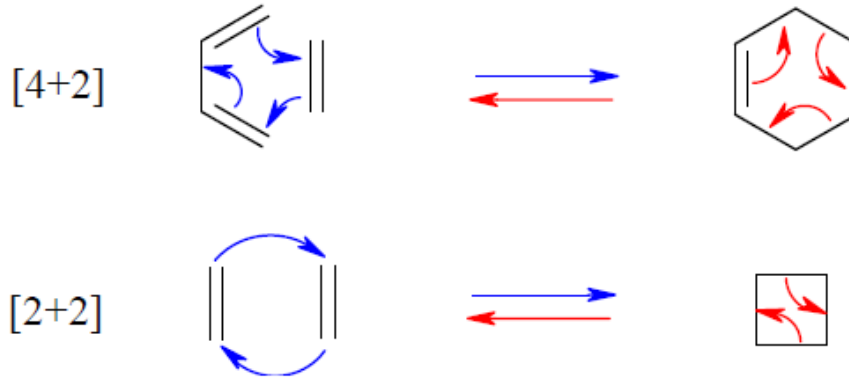
Bir datif bağın kuvveti, bağ yapan atomun elektronegatifliği ve o atomun hibritleşmesine bağlıdır. Elektronegatifliği yüksek atomlar, elektron almayı tercih ettikleri için, Si(001)-(2x1) yüzeyi ile daha zayıf bir datif bağ yapar. Periyodik tablonun sağ üst köşesindeki atomların elektronegatiflikleri oldukça yüksektir. Elektronegatifliği en yüksek olan atom 4.0 değeri ile florudur. Onu, 3.5 ve 3.0 elektronegatiflik ile oksijen ve azot izler. Bununla birlikte, çiftlenmemiş elektronun p karakterini azaltmak da datif bağın daha zayıf olmasına yol açar. Bu nedendir ki, $\frac{3}{4}$ p karaktere sahip sp^3 hibritleşmiş atomlar, $\frac{1}{2}$ p karaktere sahip sp hibritlerine göre daha kararlı datif bağlar yapar (Filler ve Bent 2003).

Perisiklik Reaksiyonlar: Molekülün geçiş durumunun dairesel bir geometriye sahip olduğu organik reaksiyonlara perisiklik reaksiyonlar denir. En belirgin özelliği moleküllerin en az iki bileşeni arasında, iki π bağının açılarak, iki yeni σ bağının oluşmasıdır. Beş ana grupta incelenirler:

- Elektrosiklik reaksiyonlar (electrocyclic reactions)
- Siklo katılma reaksiyonları (Cycloaddition reactions)
- Sigmatropik reaksiyonlar (Sigmatropic reactions)
- Şelatropik reaksiyonlar (Chelotropic reactions)
- Grup transfer reaksiyonlar (Group transfer reactions)

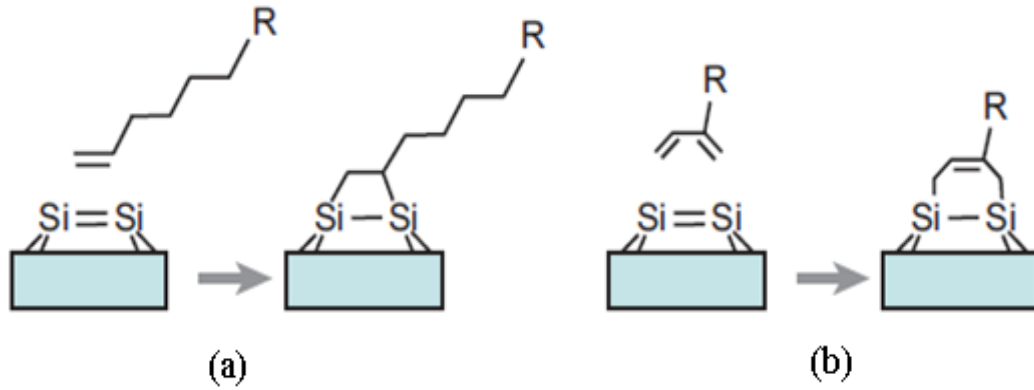
Bunlar arasında siklo katılma reaksiyonları oldukça önemlidir. Silisyum (001) yüzeyinin dimerlerindeki π bağları alken yapısına benzer ve organik moleküllerin yüzeye tek katman halinde tutunması bu mekanizma yardımıyla açıklanmaktadır.

Şekil 4.13’de genel mekanizması görülen, [2+2] reaksiyonu ile Diels-Alder reaksiyonu olarak da bilinen [4+2] modeli, siklo katılma reaksiyonlarının en önemlilerindedir (Filler ve Bent 2003).



Şekil 4.13 [4+2] ve [2+2] reaksiyonlarının genel mekanizması (Karaarslan 2007)

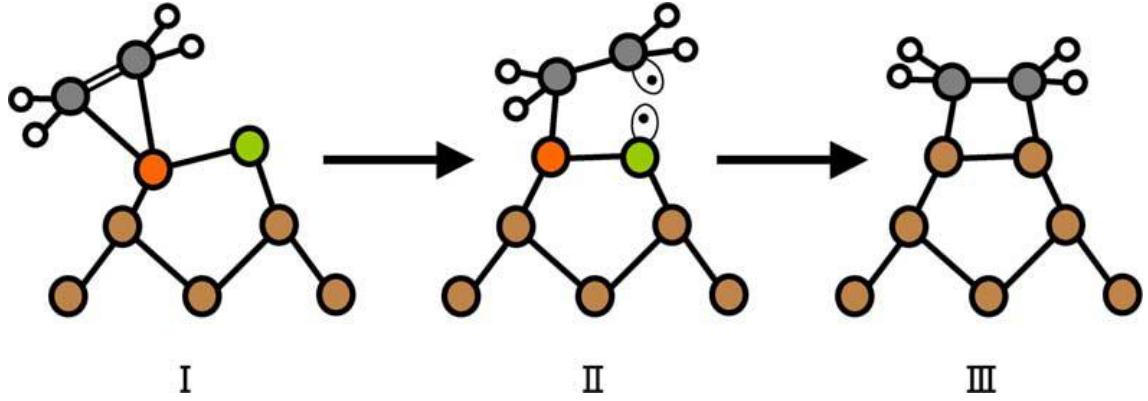
[2+2] reaksiyon mekanizması, reaktan molekülün C=C π bağlarındaki iki elektronu ile yüzey dimerinin π bağlarındaki iki elektronun perisiklik tarzda bir araya gelmesiyle gerçekleşir. Bu durumda her bir molekül, yüzeyle iki bağ yaparak, şekil 4.14.a’da görüldüğü gibi, ara yüzeyde dört elemanlı bir halka oluşturur (Hamers 2008).



Şekil 4.14 Si(001) yüzeyinde gerçekleşen siklo katılma reaksiyonları a. [2+2], b. [4+2]

Bu durumda ara yüzde biri silisyumdan diğeri ise karbon atomlarından kaynaklanan iki σ bağı oluşur. Ancak [2+2] mekanizması, moleküler orbital teoriye göre simetri yasaklı olduğu için, bu reaksiyon doğrudan silisyumun simetrik dimeri üzerinde tek aşamada gerçekleşmez. Asimetrik dimerin tek bileşeniyle etkileşerek ilk önce ara bir geçiş/başlangıç (precursor) durumu oluşturur. Daha sonra dimerin diğeri bileşeniyle bağ

yapar ve yüzey dimeri ancak o zaman simetrik hale dönüşür. Basit bir alkenin bu yüzeye tutunması şekil 4.15'te de görüldüğü gibi, bu tip reaksiyon için iyi bir örnektir (Yoshinobu 2004).



Şekil 4.15 Alken molekülünün Si (001) yüzeyi ile etkileşimi (Yoshinobu 2004)

[4+2] reaksiyonu ise, reaktanda konjuge çift bağların olması durumunda gerçekleşir (Şekil 4.14 b). Bu reaksiyon sırasında reaktanın dört elektronu yüzeyin iki elektronu ile etkileşerek altı elemanlı bir halka oluşturur (Hamers 2008).

4.4 Yöntem

Bu tez çalışmasının bir kısmında yapılan hesaplamalarda, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) programı kullanılmıştır (Kresse ve Furthmüller 1996, Kresse ve Hafner 1993-94). Bu program, düzlem dalga baz setlerini kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kodu ile çalışır. Elektron-iyon etkileşmesi, izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector augmented-wave: PAW) (Kresse ve Joubert 1999) metot ile tanımlanmıştır. Değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için, Perdew ve Zunger (Perdew ve Zunger 1981) tarafından önerilen geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) (Perdew vd. 1992) kullanılmıştır.

Çalışmanın diğer kısmında, aynı temellere dayalı başka bir program olan CASTEP (Payne vd. 1992, Mailman vd. 2000) simülasyon paketi kullanılmıştır.

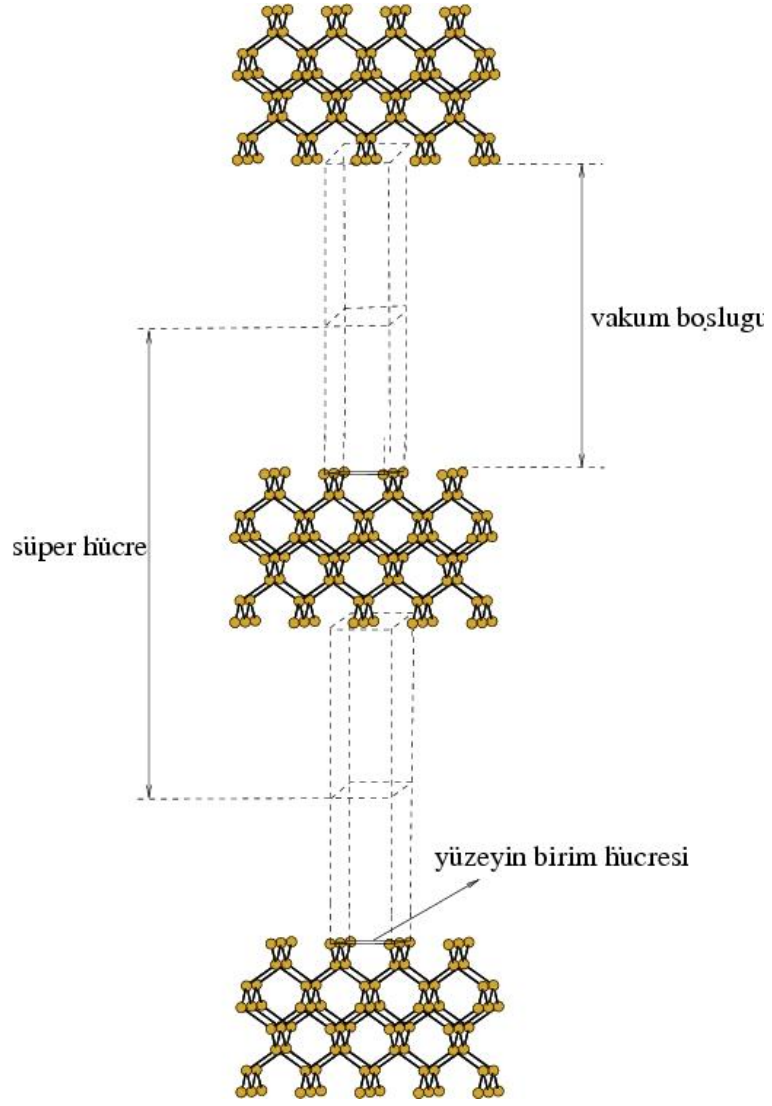
Yüzey birim hücresinde (1x2) yeniden yapılanması için Brillouin bölgesi üzerinden (4x2x1), (2x2) yeniden yapılanması için (3x3x1) Monkhorst-Pack (Monkhorst ve Pack 1976) k-nokta kafesleri kullanılarak öz-uyum (self-consistent) çözümleri elde edilmiştir.

Araştırılmak istenilen yüzey ya da ara yüzey üç şekilde modellenebilir:

- Sonlu bir topluluk yapısı
- Yarı – sonsuz katman yapısı
- Tekrarlanan katman yapısı (SÜPERHÜCRE)

Bu tez çalışmasında superhücre geometrisi (Şekil 4.16) ele alınmıştır. Süperhücre geometrisi, araştırılan yüzeyin normali boyunca tekrarlanan katmanlar şeklindeki yapıdır. Her katman, uygun iki boyutlu (mxn) yüzey yapılanmasına sahip sonlu sayıda M tane atomik tabakadan oluşmuştur. Bu sistem Bloch periyodiklik koşulunu sağlar.

ρ ilkel (1x1) birim hücredeki atom sayısı olmak üzere, $\rho \times m \times n \times M$ tane atom içerir. İstenilen yüzey, bulk yapı içinde vakum boşlukları (N) oluşturularak sağlanır. Karşılıklı alt ve üst yüzeylerdeki atomlar arasında etkileşme olmaması için $N \geq 4$ olmalıdır. Modellemenin doğru yapılabilmesi yani simüle edilen yüzeyin gerçeğine yakın özelliklere sahip olabilmesi için katman kalınlığının en az $M \geq 7$ olması gereklidir. Bahsedilen şekilde oluşturulan yüzeyle işlem yapılmadan önce en alt tabakaya hidrojen atomları bağlanır. Bu sayede, orada bulunan yüzey atomları pasivize edilerek bulk yapının devam ettiği izlenimi sağlanır ve sisteme olumsuz herhangi bir etki yapmaları engellenmiş olur (Srivastava, 2000). Sistem durulması yapılmadan önce, kristale ait en alt iki tabaka hareketsiz duruma getirilir. Bu sayede, yüzeyden daha alt katmanlarda, bulk yapının periyodikliğinin korunması amaçlanır.



Şekil 4.16 Süper hücre yapısı

5. BULGULAR

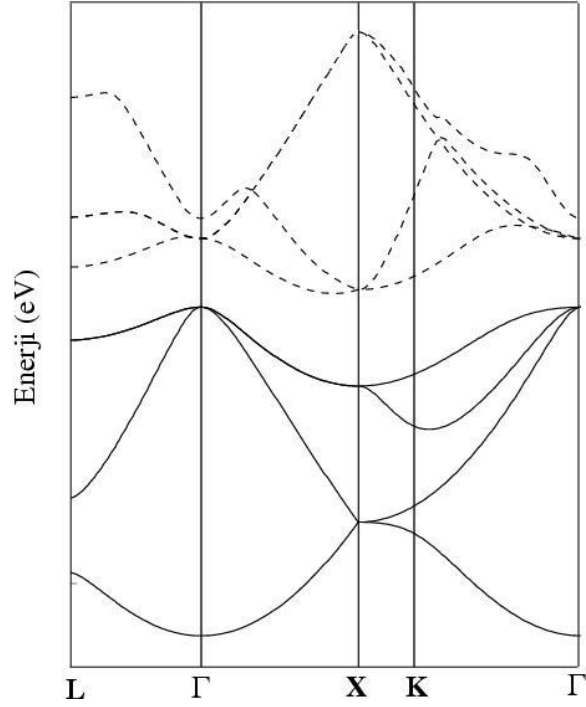
5.1 Bulk Silisyumun Örgü Parametresi

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, bulk silisyum materyali için örgü parametresi hesabı yapılmıştır. Teorik örgü parametresi, PAW sanki-potansiyeller ve (4x4x4) Monkhorst-Pack k-nokta kafesleri kullanılarak, 25 Ry'lik kesilim enerjisi için 5.47 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer, hesaplamalarda kullanılan GGA yaklaşımının da öngördüğü biçimde, deneysel örgü parametresinden (5.43 Å) yaklaşık olarak %0.7 daha büyük çıkmıştır. Bu çalışmada hesaplanan örgü parametresi, çizelge 5.1'de görüldüğü gibi literatürde bulunan diğer teorik hesaplamalarla oldukça uyumludur. Çalışmanın bundan sonraki tüm aşamalarında, silisyum alt taşı için bu örgü parametresi göz önüne alınmıştır.

Çizelge 5.1 Bulk Si için hesaplanan örgü parametresinin literatür ile karşılaştırılması

Referanslar	Bu çalışma (DFT-GGA)	Çakmak (1999) (DFT-LDA)	Krüger ve Pollmann (1995) (DFT- LDA)	Scheel vd. (2005) (DFT -LDA)	Yao vd (2008) (Sıkı Bağ Metodu) (DFTB)
Örgü Sabiti(Å)	5.47	5.42	5.37	5.44	5.43
Yasak Bant Aralığı (eV)	0.50	0.50	0.54	0.52	1.29

Bulk silisyumun, DFT hesaplamalarına göre çizilen enerji bant diyagramı şekil 5.1'de görülmektedir. Şekildeki sürekli çizgiler valans bandını, kesikli çizgiler ise iletkenlik bandını göstermektedir. Buna göre silisyum, 0.50 eV'luk indirekt yasak enerji bant aralığı ile yarıiletken karakterdedir ve literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içindedir (Çizelge 5.1). Bu materyalin deneysel yasak enerji bandı ise 1.12 eV'dur (Sze 1969). Teorik ve deneysel veriler arasındaki bu fark, DFT hesaplamalarının çeşitli yaklaşımlar altında yapılmasından ve sanki-potansiyel seçimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1 Bulk silisyumun enerji bant diyagramı

5.2 Temiz Si (001) Yüzeyi

İkinci aşama olarak, bu tez çalışmasında ele alınan moleküllerin yüzeydeki adsorplanma mekanizmalarının araştırılmasında alt taş olarak kullanılan yüzeyler modellenmiştir. Bu amaçla, temiz Si(001)-(2x1) ve Si(001)-(2x2) yüzeyleri, bir önceki bölümde anlatılan ilkeler doğrultusunda süper hücre formunda oluşturulmuştur. Dolayısıyla, daha ilerideki bölümlerde incelenen molekül – yüzey sistemlerinde, bu kısımda modellenen temiz yüzeyler baz alınmıştır.

5.2.1 Temiz Si(001)-(2x1) yeniden yapılanması

(2x1) formda yeniden yapılanmış temiz silisyum (001) yüzeyi, ilk olarak sekiz tabaka silisyum atomundan ve yaklaşık 17 Å'a karşı gelen vakum boşluğundan oluşacak şekilde modellenmiştir. Tabaka sayısındaki değişimin, yüzey üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, aynı yüzey on iki tabaka silisyum atomu ve 17 Å vakum boşluğu olacak şekilde yeniden oluşturulmuştur.

Farklı sayıda tabakadan oluşacak şekilde modellenen bu iki yüzeye ait temel parametrelerin karşılaştırılmasıyla, tabaka sayısındaki artışın, dimerlerin uzunluğunda ve eğim açılarında anlamlı bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. Bu yüzeylerdeki dimerlerin uzunlukları 2.32 Å, eğim açıları ise 18° olarak ölçülmüştür. Çizelge 5.2 incelendiğinde, bu sonuçların literatürde bulunan diğer teorik ve deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülür.

Çizelge 5.2 Temiz Si(001)-(2x1) yüzeyinin literatür ile karşılaştırılması

	Referanslar	Si-Si Dimer Uzunluğu (Å)	Eğim Açısı (°)
Teorik Çalışmalar	Roberts ve Needs (1990)	2.21	7
	Yin ve Coden (1981)	2.25	8
	Ramstad vd. (1995)	2.26	18
	Krüger ve Pollmann (1994)	2.25	19
	Kobayashi vd. (1992)	2.27	14
Deneysel Çalışmalar	Jayaram vd. (1993)	2.20	5
	Jedrecy vd. (1990)	2.34	7
	Tromp vd. (1985)	2.36	14
	Bullock vd. (1995)	2.25	19
Bu Çalışma		2.32	18

5.2.2 Temiz Si(001)-(2x2) yeniden yapılanması

Bu tez çalışmasında kullanılan Si(001)-(2x2) yüzeyi, yedi tabaka silisyum atomu ve yaklaşık 21 Å'luk vakum boşluğu bırakılarak modellenmiştir. Bu yüzeyde iki adet dimer bulunur. Si-Si dimerlerinden birinin bağ uzunluğu 2.35 Å, eğim açısı ise 18.5°'dir. Anti-faz dimerin bağ uzunluğu diğeri ile aynıdır fakat eğim açısı 18.8° olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur (Çizelge 5.3).

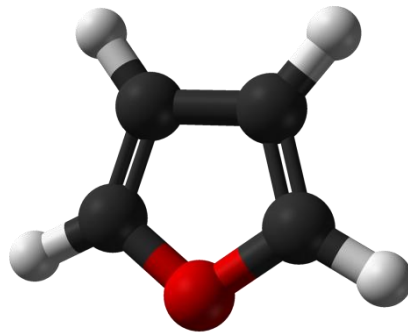
Çizelge 5.3 Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin literatür ile karşılaştırılması

Referanslar	Si-Si Dimer Uzunluğu (Å)	Eğim Açısı (°)
Gay ve Srivastava (1999)	2.26	15
Zhu vd. (1989)	2.27	14
Çakmak vd. (2006)	2.35	19
Bu Çalışma	2.35	18.5 – 18.8

5.3 Furan/Si(001)-(2x2) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri

Furan, renksiz, uçucu ve yanıcı bir sıvıdır. Kimyasal formülü C_4H_4O olarak verilir. Furan halkası üzerinde karbon atomundan farklı olarak bir oksijen atomu (heteroatom) bulunduğu için, heterohalkalı (heterosiklik) bileşikler grubuna girer (Şekil 5.2).

Furan, beş elemanlı aromatik bir moleküldür. Doymamış bağlar, yalnız elektron çiftleri veya boş orbitallerden oluşan konjüge bir halkanın, konjüge olmasından beklenecek kararlılıktan daha yüksek bir kararlılık gösterme özelliğine aromatiklik veya aromatisite denir. Aromatikliğin nedeni genelde, halkasal düzenlenmiş ve birbirlerine alması olarak tek ve çift bağlarla bağlı atomlar etrafında elektronların serbestçe dönebilmesine bağlıdır. Heterohalkalı aromatiklerde (heteroaromatlar), halkada bir heteroatomun bulunması, halkanın aromatikliğini azaltabilir ve dolayısıyla, furan molekülünde olduğu gibi, halkanın reaktivitesini artırır.



Şekil 5.2 Furan molekülü (<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Furan>, 2011)

Beş elemanlı hetero bileşiklerde, sistemin aromatikliğini, karbon atomlarından gelen 4 π -elektronuna ek olarak, heteroatomdan kaynaklanan iki π -elektronu belirler. Bu moleküllerin elektronik ve optik özellikleri, heteroatomun elektronegatifliğine yüksek derecede bağlıdır (Glenis 1993).

Furan bileşiğinde, oksijen atomu sp^2 hibritleşmiştir. Burada heteroatomun p orbitali, iki elektronunu π sistemine verir. Ortaklaşımamış elektron çiftini ise, π sistemine ortogonal konumda olan sp^2 orbitalinde bulundurur (Solomons ve Fryhle 2002).

Konjuge- π aromatik bileşiklerin silisyum yüzeyiyle etkileşimi, temel bir araştırma alanı olmanın yanı sıra, silisyum üzerine büyütülen yüksek derecede düzene sahip iletken veya yarıiletken polimer ince filmlerin geliştirilmesinde de oldukça önemlidir. Bu anlamda furan molekülü, mikroelektronik fabrikasyonda, iletken polimerlerin yapı taşı olarak kullanılır (Lee vd. 2008).

Furan molekülünün Si(100)-(2x1) yüzeyine tutunması, Qiao vd. (2001) tarafından, XPS, UPS, HREELS ve yarı deneysel moleküler orbital (MO) hesaplama yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre furan molekülü, Si (100)-(2x1) yüzeyinde ayrışmadan [4+2] siklo katılma mekanizmasına göre adsorplanmaktadır. PEY (Partial Electron Yield) modunda NEXAFS (near edge X-ray adsorption fine structure) ve PES yöntemleri kullanılan daha yakın tarihli başka bir çalışmada (Lee vd. 2008) ise aynı yüzeyin belirlenen atomik konfigürasyonunun, Qiao vd.'nin (2001) sonuçlarıyla oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu yüzeyin Si 2p spektrumu datalarından, temiz Si(100)-(2x1) yüzeyinin üst dimer atomundan kaynaklanan yüzey durumunun, furan molekülünün adsorplanmasıyla tamamen pasivize edildiği belirtilmiştir. furan/Si(100)-(2x1) yüzeyi için, Lu vd. (2001a) tarafından hibrit yoğunluk fonksiyonel metoduyla (B3LYP) cluster (Si_9H_{12}) model kullanılarak yapılan çalışmada da, [4+2] konfigürasyonunun [2+2] modele göre daha kararlı olduğu görülür.

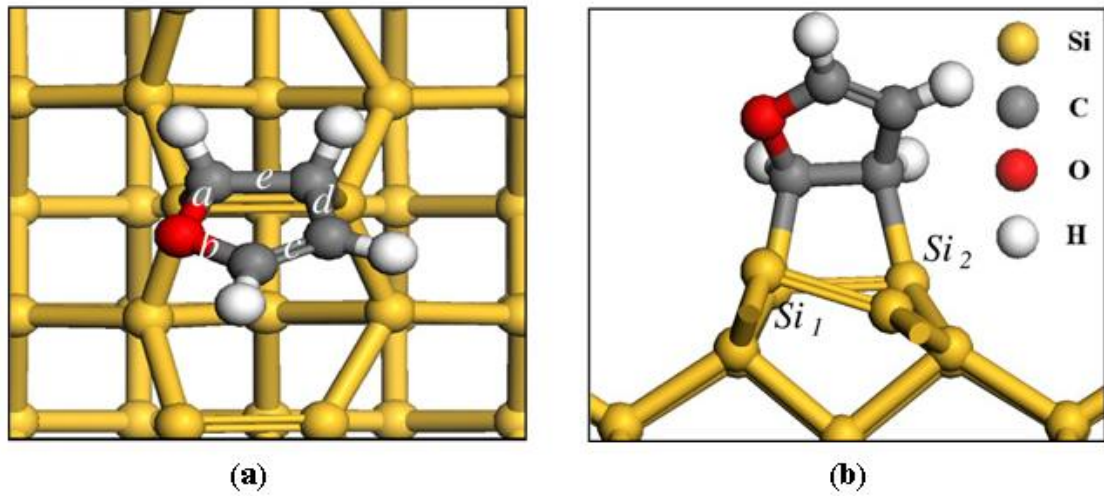
Bu tez çalışmasında, furan molekülünün temiz Si(001) yüzeyinin atomik ve elektronik özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler, DFT'ye dayalı ab-initio simülasyon

yöntemleriyle, CASTEP programı kullanılarak araştırılmıştır. Bu konudaki deneysel çalışmaların (2x1) yüzeyi ile gerçekleştirilmesine rağmen, furan molekülünün silisyum yüzeyine adsorplanmasının, yüzey dimerlerinde yarattığı fiziksel etkileri daha ayrıntılı belirleyebilmek amacıyla, alt taş olarak Si(001)-(2x2) yeniden yapılanması tercih edilmiştir.

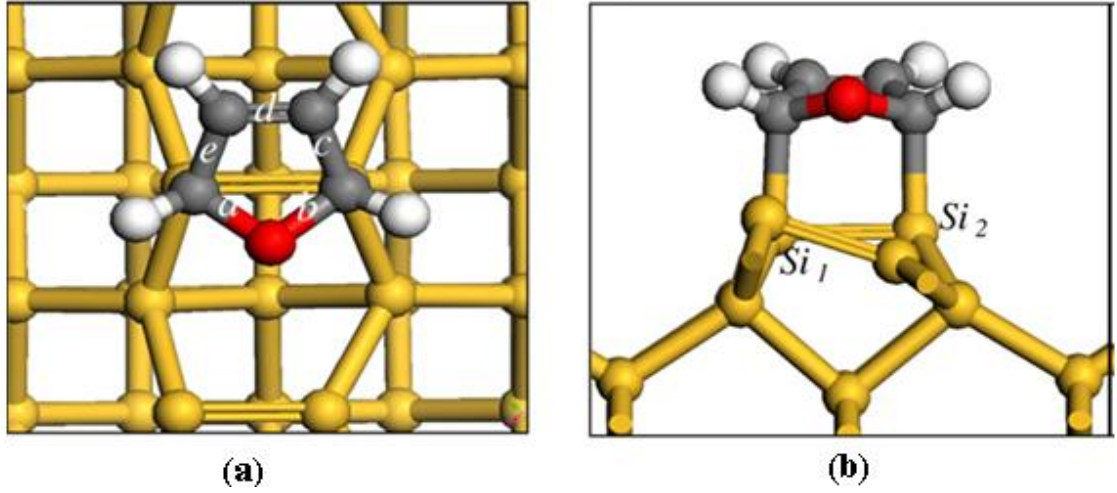
5.3.1 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin atomik özellikleri

Furan molekülünün temiz Si(001)-(2x2) üzerine tutunması, olası iki farklı atomik geometri ile modellenmiştir. Bunlardan biri [2+2], diğeri ise [4+2] modelde bağlanma mekanizmalarıdır. Bu yüzeylerin atomik yapıları, şekil 5.3 ve şekil 5.4'te verilmiştir. Her iki modelde de molekülün, C=C çift bağlarından birinin yardımıyla yüzeye tutunması önerilmiştir. Hem [4+2]'de hem de [2+2]'de molekülün tutunduğu dimerin üst bileşeninden alt bileşenine yük transferi gerçekleşir ve dimer simetrik hale dönüşür. C=C çift bağında bulunan iki π elektronu, simetrik dimerin π bağındaki di-radikalle etkileşerek Si-C bağlarını oluşturur. Boşta kalan diğeri dimer ise asimetric özelliğini korumaktadır.

Yapılan toplam enerji hesaplamalarına göre, [4+2] mekanizması [2+2]'ye göre molekül başına 0.2 eV'luk bir enerji farkıyla daha kararlı çıkmıştır.



Şekil 5.3 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin [2+2] mekanizması (üstten ve yandan görünüş)



Şekil 5.4 Furan/Si(001)-(2x1) yüzeyinin [4+2] mekanizması (üstten ve yandan görünüş)

Si(001) yüzeyinin normali ile molekülün C=C çift bağı arasındaki açı oldukça önemlidir. Çünkü $C_4H_4O/Si(001)$ sistemi büyük ölçüde bu parametreye bağlıdır. Lee vd. (2008)'nin NEXAFS yöntemi ile yaptığı deneysel çalışmada bu parametre $\alpha=28^\circ$ olarak bulunmuştur. Qiao vd. (2001), deneysel çalışmanın yanı sıra cluster modelle GAUSSIAN 94 programı kullanarak yaptığı hesaplamalarda α 'yı 19° olarak belirlemişlerdir. Teorik ve deneysel değerler arasındaki bu farkın, cluster modelle yapılan hesaplamalarda komşu dimerlerin bulunmamasından kaynaklanmış olabileceği öne sürülmektedir (Lee vd. 2008). Bu tez çalışmasında ise α , 22° olarak hesaplanmıştır. Buradan yola çıkarak, bu çalışmada kullanılan süper hücre modelinin, diğer teorik hesaplamalarda kullanılan cluster modele göre daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.

Kararlı [4+2] konfigürasyonunda, furan molekülünün bağlandığı Si-Si dimerinin bağ uzunluğu 2.36 \AA 'dur. Boşta kalan diğer asimetrik dimerin bağ boyu 2.31 \AA , eğim açısı ise 18.1° olarak hesaplanmıştır. Belirtilen bağ uzunlukları, Si-Si dimer uzunluğu için verilen deneysel değer ($2.20 - 2.47 \text{ \AA}$) sınırları içinde kaldığından, furan adsorplanması sırasında dimer bağlarında kopma olmadığı açıktır. Reaksiyon sırasında molekülün bağlandığı dimerin uzunluğu, temiz yüzeye göre neredeyse değişmemiştir ancak boşta kalan dimerin bağ boyu %1.7, eğim açısı ise %4.8 azalmıştır. Bu durumda boş dimerin bağ kuvvetinin az da olsa arttığı söylenebilir.

Çizelge 5.4 Furan adsorplanmış [4+2] ve [2+2] yüzeylerinin atomik parametrelerinin referanslar ile karşılaştırılması (Uzunluklar ‘Å’, açılar ‘°’ ve enerji farkı eV cinsindedir)

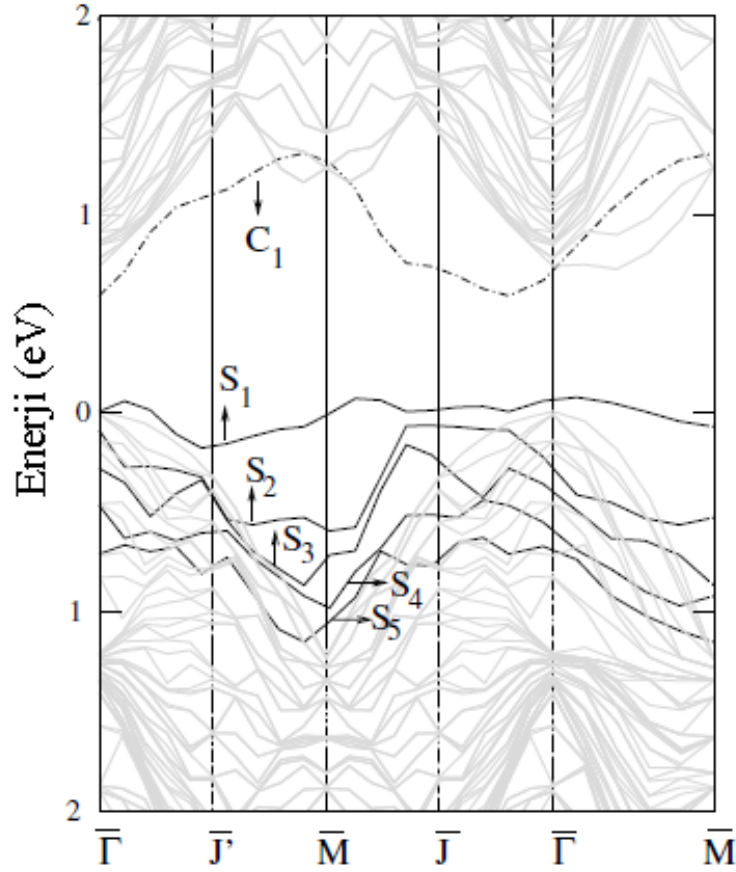
		Temiz Yüzey	[4+2]	Lu vd. (2001)	Qiao vd. (2001)	[2+2]
Dimer1	Si-Si	2.35	2.36	2.38	2.42	2.34
	Eğim açısı	18.5	0	-	-	1.6
Dimer2	Si-Si	2.35	2.31	-	-	2.30
	Eğim açısı	18.8	18.1	-	-	17.2
Si ₁ -C		-	1.98	1.99	1.98	1.96
Si ₂ -C		-	1.98	1.99	1.98	1.95
C=C		-	1.33	1.34	1.35	1.48
O-C(a)		-	1.44	1.44	1.43	1.36
O-C(b)		-	1.44	1.44	1.43	1.45
θ_{SiSi_1-C}		-	87.2	88.5	87.8	79.2
θ_{SiSi_2-C}		-	89.9	91.5	102.2	77.8
α		-	22	-	19	45
ΔE		-	0.0	-	-	0.2

Molekülün C=C çift bağının uzunluğu 1.33 Å'dur. Bu değer, serbest molekülün çift bağ uzunluğundan (1.36 Å) yaklaşık olarak %2.2 daha küçüktür. Si-C bağ uzunlukları ise, 1.98 Å olarak hesaplanmıştır. Qiao vd. de bu parametreyi 1.98 Å olarak bildirmiştir. Temiz yüzey ile furan adsorplanmış yüzey için önerilen iki modele ait diğer parametreler, referans karşılaştırmalarıyla birlikte çizelge 5.4'te görülmektedir. Buradaki θ değeri, Si dimeri ile C atomunun arasındaki açıyı ifade etmektedir.

5.3.2 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik özellikleri

Kararlı [4+2] yüzeyinin atomik yapısına ek olarak, furan adsorplanmasının temiz Si (001)-(2x2) yüzeyinin elektronik yapısında meydana getirdiği değişiklikler, bu yüzeyin enerji bant diyagramı çizilerek araştırılmıştır. Bu yüzey, şekil 5.5'te görüldüğü gibi, 0.6 eV bant aralığı ile yarıiletken özellik sergiler.

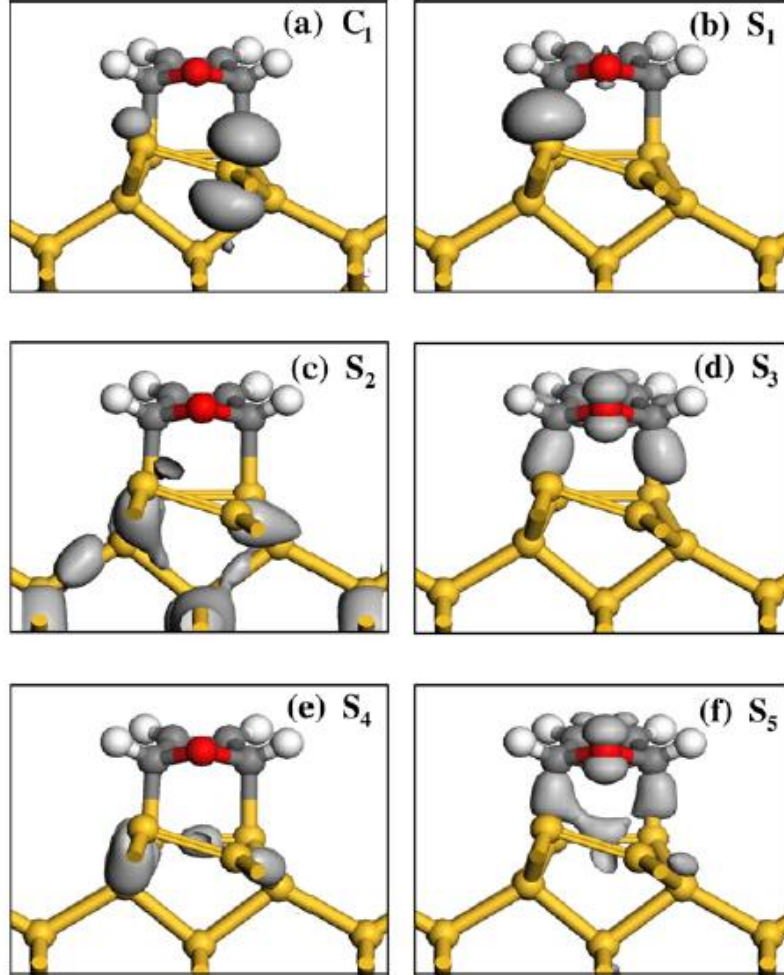
C_1 ve S_1 - S_5 olmak üzere, enerji bant diyagramında altı yüzey durumu gözlenmiştir. C_1 , iletkenlik bandı civarında işgal edilmemiş bir yüzey durumunu simgeler. S_1 - S_5 ise, bulk yapının valans bandı civarında bulunan işgal edilmiş yüzey durumlarıdır.



Şekil 5.5 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı

Yüzey durumlarının doğasını ve bağların kimyasal özelliklerini anlamak için, Γ noktası civarında kısmi yük yoğunlukları çizilmiştir. Bu altı yüzey durumunun her biri için tek tek çizilen yük yoğunluğu grafikleri, şekil 5.6'da görülmektedir. Bu yüzey durumları kimyasal özellikleri açısından incelendiğinde, C_1 durumunun asimetrik dimerin alt bileşeninin p_z orbitalinden kaynaklandığı ve temel bant aralığındaki boş π^* orbitalini oluşturduğu görülür. Bir başka deyişle C_1 yüzey durumu, temiz Si (001) yüzey dimerinin alt bileşeninde lokalize olmuştur. İşgal edilmiş S_1 yüzey durumu ise baskın olarak π karakterdedir ve yüksek simetri noktaları boyunca neredeyse düz seyretmektedir. S_2 yüzey durumunu, çoğunlukla birinci ve ikinci tabaka silisyum

atomlarının σ bağı oluşturmaktadır ancak, daha aşağılardaki atomlar da buna katkı sağlamaktadır. Bu yüzey durumu Γ 'dan M'ye 0.40 eV'luk bir dağılım gösterir.



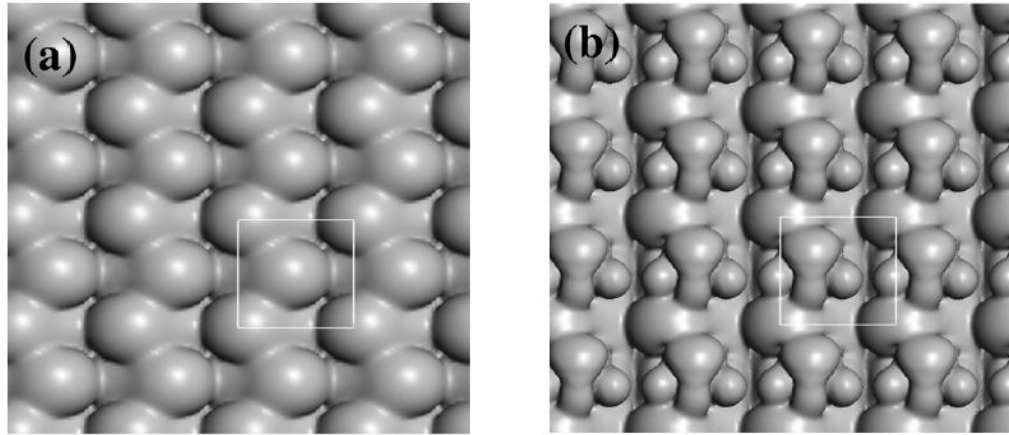
Şekil 5.6 Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyine ait kısmi yük yoğunlukları

S_3 - S_5 durumları da yaklaşık olarak S_2 ile aynı dağılımı göstermektedir. S_3 , silisyumun karbon atomlarıyla yaptığı σ bağlarından ve oksijenin p_z orbitalinden ortaya çıkar. S_4 durumu, dimerlerin ikinci tabakayla yaptığı σ bağlarından, S_5 ise oksijenin p_z orbitalinden ve Si-C bağlarından kaynaklanmaktadır.

Temiz Si(001)-(2x2) yüzeyinin elektronik bant yapısı göz önüne alındığında boş yüzey durumlarının, dimerlerin alttaki atomlarından, dolu durumların ise dimerlerin üstteki atomlarından kaynaklandığı hatırlanacaktır. Furan adsorplanmış yüzeyin kısmi yük yoğunlukları incelendiğinde ise, C_1 yüzey durumuna çoğunlukla boşta kalan dimerin alt

bileşenin, S_1 durumuna ise üst bileşenin katkı yaptığı görülür. Diğer yüzey durumları (S_2 - S_5), molekülün kendisinden ve simetrik hale dönüşmüş dimerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bunlar bulk yapının valans bant maksimumunun oldukça altında kalmaktadır. Dolayısıyla furan molekülünün adsorplanmasının, temiz yüzeyin biri boş diğeri dolu olmak üzere iki yüzey durumunu pasivize ettiği ortadadır. Bu sonuçlar Lee vd.'nin sunduğu XPS verileri ile uyum içindedir. (1x2) yüzey yapılanması ile yapılan deneyin ölçüm sonuçları, dimerin üst bileşeninden kaynaklanan yüzey durumunun ortadan kalktığını ve moleküle ait yeni yüzey durumlarının açığa çıktığını söylemektedir. (2x2) ve (1x2) yüzeylerine ait bu sonuçların karşılaştırılması, çalışmanın başında hedeflendiği gibi, furan molekülünün silisyum dimerleri üzerinde ne tür bir etki yarattığını ortaya koymaktadır.

Çalışmanın bu aşamasında, -1V ayar gerilimi altında teorik STM görüntüleri çizilmiştir. Şekil 5.7'de, hem temiz yüzeye ait hem de furan adsorplanmış yüzeye ait görüntüler görülmektedir. Her iki şekildeki beyaz çerçeveler, yüzeylere ait birim hücreleri temsil etmektedir. Şekil 5.7.b'de çerçevenin içinde üst kenara yakın duran büyük çıkıntı C=C çift bağına, sağ ve sol kenardaki daha küçük çıkıntılar ise furan halkasındaki diğer iki karbon atomuna aittir. Bunların ortasında ise oksijen atomu görünmektedir. Çerçevenin köşesindeki diğer büyük çıkıntı ise asimetrik dimerin üst bileşenine aittir.¹



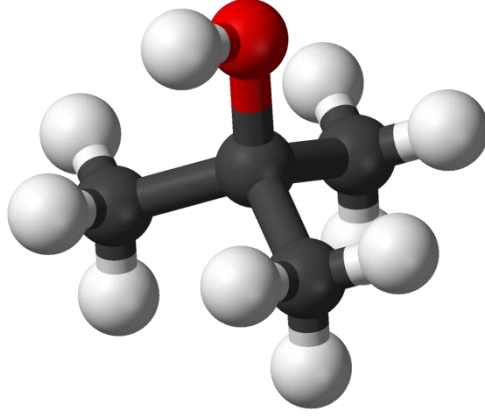
Şekil 5.7 Teorik STM görüntüleri a. Temiz yüzey, b. Furan/Si(001)-(2x2) yüzeyi

¹ Bu çalışma SCI kapsamına giren uluslararası Surface Science adlı dergide yayınlanmıştır. [Surf. Sci. 602 (2008) 2845-2848]

5.4 Tert-Butanol/Si(001)-(2x1) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri

Tert-butanol (ya da diğer adıyla t-butil alkol), ortam koşullarına bağlı olarak renksiz sıvı ya da beyaz renkli katı halde bulunabilen organik bir bileşiktir. Butanolün dört izomerinden biridir ancak oda sıcaklığında katı halde bulunabilme özelliği ile diğer tüm izomerlerden ayrılır. Erime noktası 25°'nin biraz üzerindedir.

Kimyasal yapısı $C_4H_{10}O$ ile verilir. Bu bileşik üçüncül alkoller sınıfına girer. Yani OH grubuna bağlı olan karbon atomu, şekil 5.8'de de görüldüğü gibi farklı üç karbon grubuyla daha bağ yapmaktadır.



Şekil 5.8 Tert-butanol molekülü (<http://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Butanol>)

Entegre cihazların çok büyük bir kısmında, alt taş malzemenin yüzeyinin işlenmesi için ve yüzeylerde oksit ince filmler oluşturulmasında oksijen kaynağı olarak alkoller kullanılır. Ayrıca, alkollerin yüzey adsorpsiyonu, kataliz işlemlerinde de oldukça önemlidir. Dolayısıyla alkolle etkileşmiş yüzeylerin durumlarını, katalitik işlem kinetiğini ve kimyasal biriktirme yöntemi ile ince film elde etme mekanizmalarını anlamak için, alkollerin yüzey kimyasını çözümlenmek oldukça önemlidir (Kim vd. 2002).

Alkollerin yüzey reaksiyonları, Pt, Cu, Ag, Ru, Ni, Si vb. gibi pek çok farklı yüzey için araştırılmıştır (Bowker ve Madix 1982, Hrbek vd. 1983, Zhang ve Gellman 1991, Bitzer vd. 1997, Cong ve Masel 1998, Shorthouse vd. 2001). Çünkü alkollerin yüzeydeki

ayırışma mekanizması, kullanılan yüzeyin reaktivitesine bağlıdır. Çok aktif bir metal yüzeyi, alkoldeki O–H, C-C ve C–H bağların tümünün herhangi bir seçim olmaksızın kopmasına yol açar. Ancak, daha az aktif olan bir yüzey, sadece O–H bağını kırmayı seçerek, yüzeyde kararlı bir alkoksi (alkoxy) yapısı oluşturur (Kim vd. 2002).

Atomik tabaka biriktirme tekniği (Atomic Layer Deposition – ALD), mikro cihaz üretimi için son derece önemli bir teknolojidir. Bu teknik, yüzey uyumluluğu, kusursuz tabaka kontrolü ve pek çok durum için düşük sıcaklıklarda depolama avantajlarını sunar. Böylece büyütülen ara yüzün, yüzey kimyası kontrol altına alınabilir. Bu bakış açısıyla, hem tabakalar halinde büyütme hem de ilk tek-katman için istenilen başlangıç reaksiyonunu vermeye uygun kimyasal özelliklere sahip başlangıç malzemesi (precursor) seçilmelidir. Bu iki özelliği daha açık belirtmek gerekirse, yüzey tepkimeleri her bir atomik çevrimde kendiliğinden sonlanmalı (self-terminating) ve alt taşın yüzeyindeki başlangıç reaksiyonu, moleküllerin yüzey üzerine bir tam katman şeklinde tutunmasını sağlamalıdır (Chen vd. 2008).

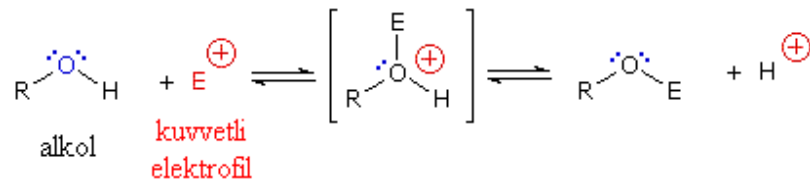
ALD'nin günümüzdeki en önemli potansiyel uygulama alanlarından biri, yüzeyler üzerinde HfO_2 ve ZrO_2 gibi yüksek κ -dielektriklerin biriktirilmesiyle ilgilidir. Oda sıcaklığında yüksek buhar basıncı ve 523K'den düşük sıcaklıklara kadar termal kararlılık göstermesinden dolayı zirkonyum tetra-tert-butoksit (ZTB), ZrO_2 biriktirilmesi için son zamanlarda öne çıkan başlangıç malzemelerinden biridir. Ancak bu biriktirme işlemleri sırasında, organometallerin ara yüzeyinde istenmeyen karbon oluşumu söz konusudur. Silisyum yüzeyi ise oldukça aktif bir yüzey olduğundan, moleküllerin bu yüzeye tutunması farklı reaksiyon mekanizmalarıyla gerçekleşebilir. Dolayısıyla yüzeydeki karbon oluşumu, başlangıç malzemesinin olası ayırışma mekanizmalarının herhangi biriyle de gerçekleşebilir. Tert-butanol, ZrO_2 'nin Si (001) yüzeyi üzerinde, ZTB'den tabakalar halinde elde edilmesi sırasında açığa çıkan önemli bir üründür. Bu ürünün yüzeyle etkileşmesi, yüzeydeki zararlı karbon birikimine istemsizce katkı verebilir. Kimyasal özellikleri tert-butoksi gruplarından tamamen farklı olsa da, ALD'de yaratacağı olası safsızlıklar için, tert-butanolün yüzey reaksiyonları oldukça önemlidir (Chen vd. 2008).

Tert-butanol molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyine tutunması, Bitzer vd. (1997) tarafından HREELS tekniği kullanılarak araştırılmış ve bu çalışmanın sonuçlarına göre tert-butanol molekülünün silisyum yüzeyinde O–H bağının kırılmasıyla ayrıştığı rapor edilmiştir. Aynı yüzey, Kim et al. (2002) tarafından TPD yöntemiyle incelendiğinde, tert-butanol molekülünün, ya moleküler olarak desorbe olduğu ya da yüzeyde tert-butoksi ve atomik hidrojen kalacak şekilde ayrıştığı gözlenmiştir. Chen vd. (2008) tarafından TPD ve AES ile yapılan araştırma da yukarıdaki ifadeleri destekler nitelikte sonuçlar vermiştir.

Bu tez çalışmasında, tert-butanol molekülünün temiz Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik ve elektronik özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler, DFT'ye dayalı ab-initio simülasyon yöntemleriyle, VASP programı kullanılarak araştırılmıştır. Bağlanma geometrisini daha iyi belirleyebilmek adına, cluster model yerine örgü modeli kullanılmıştır.

5.4.1 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik özellikleri

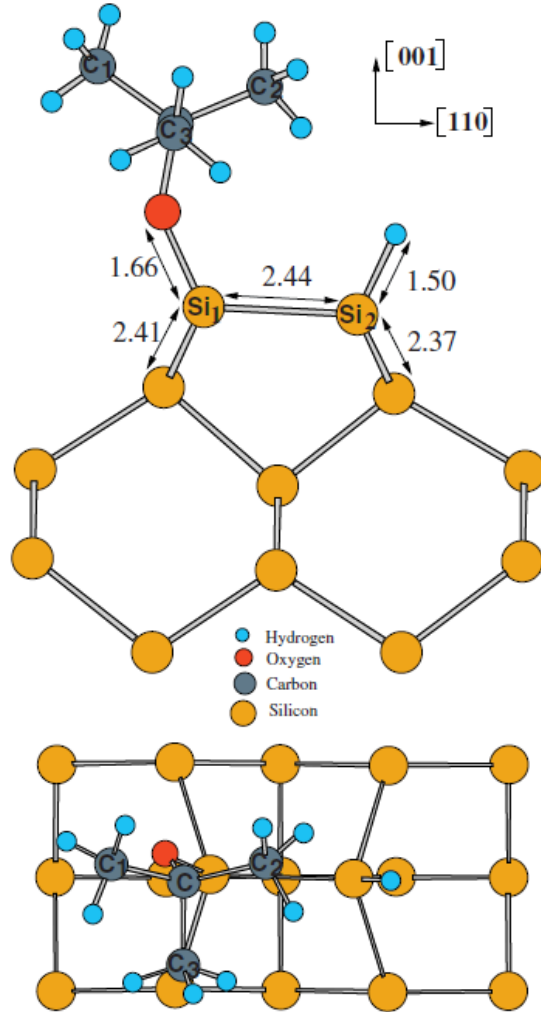
Alkollerdeki fonksiyonel grup hidroksil grubudur. Bu grup, C–O ve O–H olmak üzere iki aktif kovalent bağa sahiptir. Oksijen atomunun elektronegatifliği, karbon ve hidrojene göre daha fazladır. Bu nedenle, bu fonksiyonel gruptaki kovalent bağlar kutuplanır. Dolayısıyla, oksijen atomu elektron bakımından zengin hale gelirken, karbon ve hidrojen atomlarının her ikisi birden elektrofilik duruma geçer. Yüksek asiditesinden dolayı, hidroksil grubundaki hidrojen atomu ortamda var olan diğer atomlarla kolayca yer değiştirebilir. Bu sayede nükleofil oksijen atomu, şekil 5.9'da görüldüğü gibi hidrojeni verip, ortamda bulunan diğer elektrofillerle etkileşebilir. (<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/alcohol1.htm> 2011).



Şekil 5.9 Alkollerin elektrofilik yer değiştirme mekanizması

Bu bilgiler doğrultusunda, tert-butanol molekülünün temiz silisyum yüzeyindeki adsorplanma mekanizmasının iyi anlaşılabilmesi için iki farklı bağlanma modeli önerilmiştir. Bunlardan bir tanesi moleküler, diğeri ise ayrışarak adsorplanma mekanizmasıdır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, tert-butanol molekülünün Si(001) yüzeyine oksijen atomu tarafından bağlandığı görülmüştür. Bunun gerçekleşebilmesi için oksijen ile ona bağlı hidrojen atomu arasındaki bağ kopar. Böylece, geri kalan tert-butoksi grubundaki nükleofilik oksijen atomu yüzey dimerinin elektrofilik olan alt bileşeniyle etkileşirken, ayrıışan hidrojen atomu ise nükleofilik olan üst bileşen ile bağ yapar (Şekil 5.10). Bu esnada silisyum dimeri simetrik hale dönüşür.



Şekil 5.10 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyi

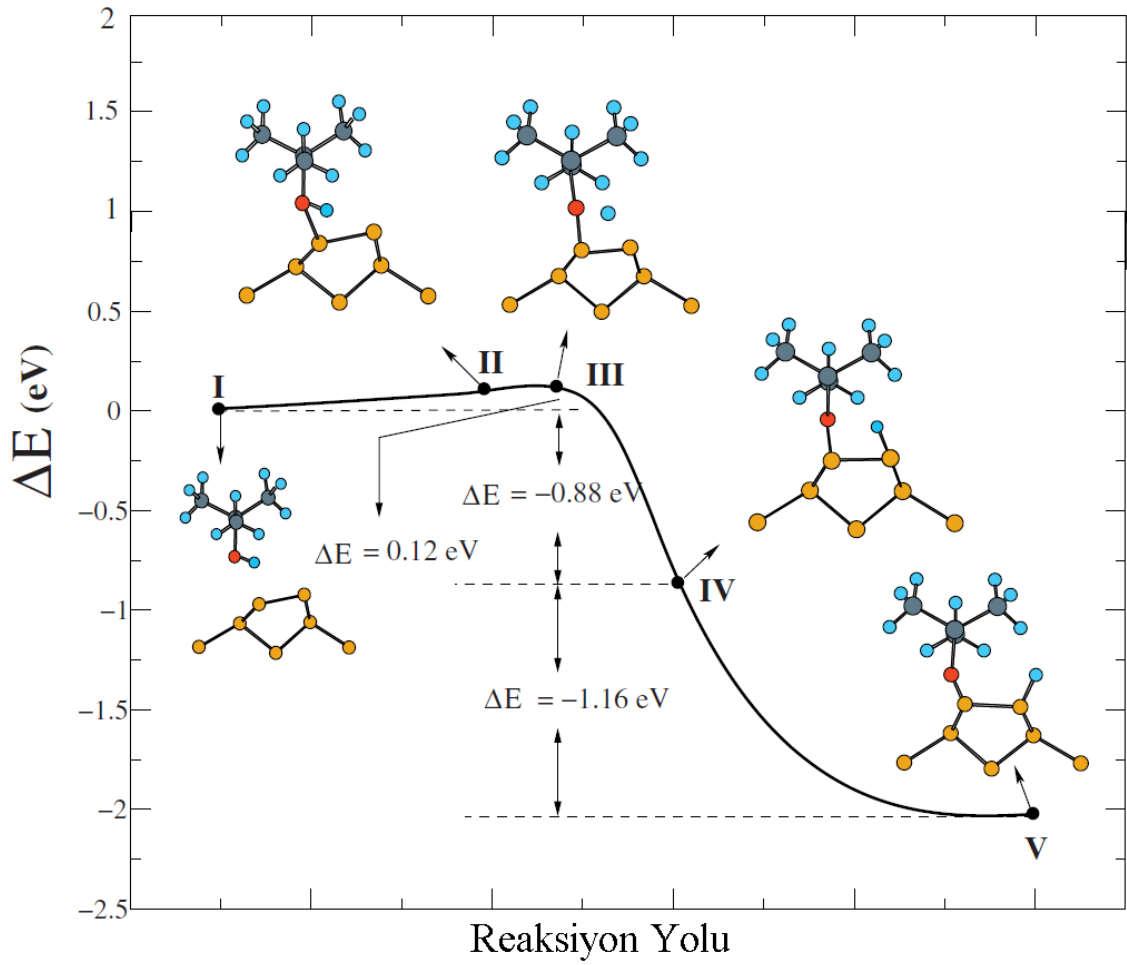
Adsorplanma işlemi gerçekleştikten sonra, Si–Si dimer uzunluğu temiz yüzeydekine (2.32 Å) göre %5 artarak 2.44 Å olarak ölçülmüştür. Buna göre temiz yüzeydeki dimerlerin bağ kuvveti, tert-butanol molekülünün yüzeyde ayrılarak tutunması sonrasında az da olsa zayıflamıştır ancak kopma meydana gelmemiştir. Tert-butoksi'nin oksijeni ile silisyum atomu arasındaki bağ boyu 1.66 Å iken, dimerin diğer bileşeni ile ona bağlı hidrojen arasındaki mesafe 1.50 Å'dur. Bu sonuçlar alkollerle yapılan benzer teorik çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur. Örneğin Kato vd.'nin (2001) hibrit DFT yöntemi kullanarak Si(001)-(2x1) üzerine metil alkol (CH₃OH) tutunması için yaptığı çalışmada, bu parametreler 1.67 Å ve 1.48 Å olarak verilmiştir. Diğer taraftan Lu vd.'nin (2001b) yaptığı benzer bir çalışmada, Si–O bağı 1.68 Å olarak verilirken, Si–H bağı 1.49 Å olarak bildirilmiştir. Temiz yüzey, serbest tert-butanol molekülü ve bu molekülün silisyum yüzeyindeki ayrışma geometrisine ait diğer yapısal parametreler ayrıntılı olarak çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Temiz yüzey, serbest tert-butanol molekülü ve ayrılarak bağlanma modeline ait yapısal parametreler

		Temiz Yüzey	Serbest Molekül	Tert-butanol/ Si (001)-(2x1)
Bağ Uzunlukları (Å)	Dimer uzunluğu	2.32	-	2.44
	Si ₁ –O	-	-	1.66
	Si ₂ –H	-	-	1.50
	C–O	-	1.46	1.48
	C–C ₁	-	1.53	1.57
	C ₁ –H	-	1.10	1.09
	C–C ₂	-	1.53	1.57
	C ₂ –H	-	1.10	1.09
	C–C ₃	-	1.53	1.43
C ₃ –H	-	1.10	1.08	
Açılar (°)	Eğim açısı	18	-	0
	H–C ₁ –H	-	108	107
	H–C ₂ –H	-	108	107
	H–C ₃ –H	-	108	110
	C ₁ –C–C ₂	-	110	104
	C ₁ –C–C ₃	-	110	104
	C ₂ –C–C ₃	-	110	117
	H–O–C	-	108	-

Çizelgeden de görüldüğü gibi serbest molekülün atomik parametreleri, Si(001)-(2x1) yüzeyi üzerinde ayrışmasından sonra çok az değişmiştir. Tert-butanol molekülünün yapısal parametrelerindeki değişimlerin çok küçük olması, aslında bu molekülün yüksek kararlılığından dolayı beklenen bir durumdur.

Yüzeyde gerçekleşen reaksiyonunun ayrışma mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için, molekülün yüzeyle etkileşim aşamalarını gösteren reaksiyon yol grafiği çizilmiştir (Şekil 5.11). Bu işlem, NEB (Nudged Elastic Band) metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Mills 1995, Ulitsky 1990). NEB yöntemi, bir reaksiyonun bilinen başlangıç ve bitiş durumları arasında belirlenen ara geometrilerin lineer olarak ekstrapole edilmesine dayanır. Enerji profilindeki ara durumların her biri, elastik band yaklaşımıyla birbirine bağlıdır.



Şekil 5.11 Tert-butanol molekülünün Si(001) yüzeyinde ayrışmasının reaksiyon yolu

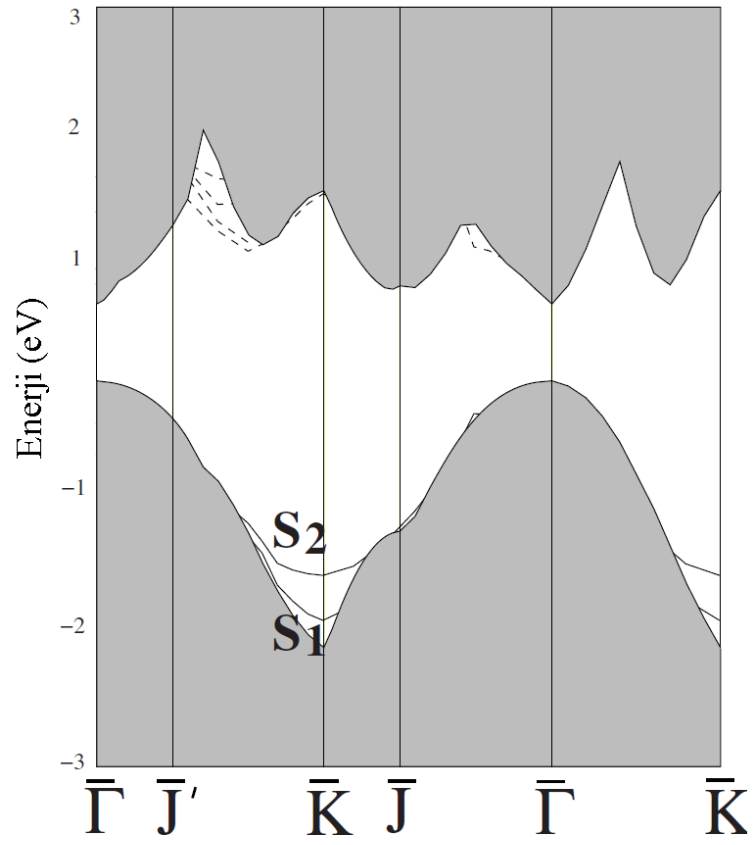
Şekil 5.11’den de görüldüğü gibi, sekiz eşit aralığa bölünen başlangıç ve bitiş noktası arasında herhangi bir minimum olmaması, moleküler adsorpsiyon durumunun imkansız olduğunu ifade eder.

Reaksiyonun enerji profilinde O–H bağının koptuğu geçiş durumu, vakum seviyesinden 0.12 eV/molekül yukarıdadır. Molekülden ayrılan hidrojen atomunun silisyum dimerinin diğer bileşenine bağlanması ise başlangıç durumuna göre molekül başına 0.88 eV daha aşağıda kalmıştır. Tert-butoksi ürününün toplam enerjisinin, başlangıca göre 2.04 eV/molekül daha küçük olması, bu tepkimenin tümünün ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterir. Özetle, bu molekül yüzeyde, ya tert-butoksi ve silisyum hidrit oluşturacak şekilde ayrışır ya da moleküler olarak desorbe olur.

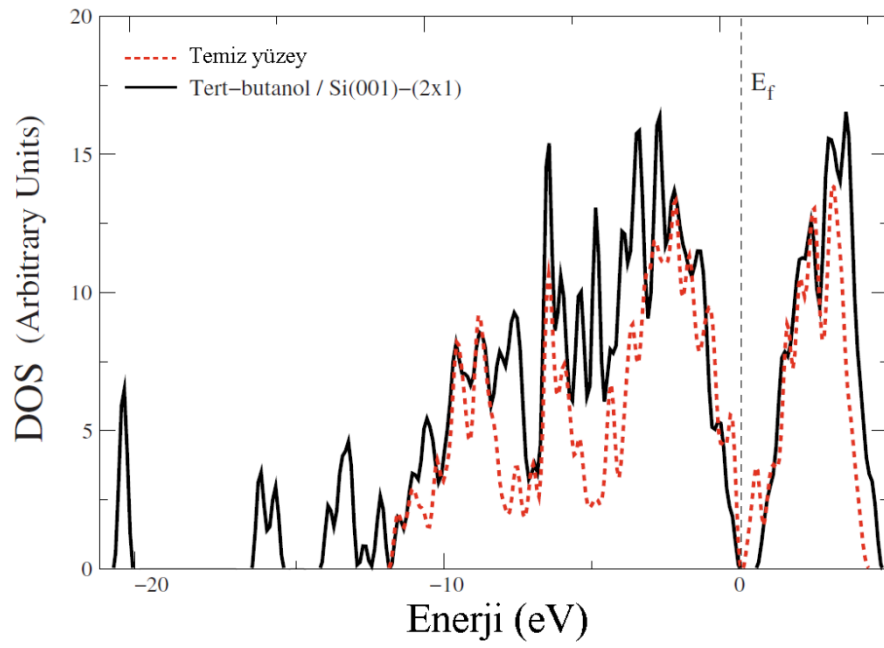
5.4.2 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik özellikleri

Silisyum yüzeyinin oksidasyonu, yarıiletken teknolojisinde çok önemli bir yer tutar. Bu işlem sırasında gerçekleşebilecek yalancı/hatalı oksidasyon istenmeyen bir durumdur. Bu durum, alt taş yüzeyinin pasivizasyonu ile engellenebilir. Buradan yola çıkarak çalışmanın bu aşamasında, tert-butanol molekülünün Si(001) yüzeyi üzerindeki pasivizasyon etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla yüzeye ait enerji bant diyagramı çizildiğinde, iki yüzey durumu (S_1 ve S_2) gözlenmiştir (Şekil 5.12). Bu yüzey durumlarının her ikisi birden, bulk valans bandının maksimumu altında kalmaktadır. Bir başka deyişle, silisyum yüzeyinin temel bant aralığında herhangi bir yüzey bileşeni bulunmamaktadır. Yani, tert-butanol molekülünün kimyasal olarak adsorplanmasının, Si(001)-(2x1) yüzeyini tamamen pasivize ettiği söylenebilir. Ayrıca, tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin, 0.63 eV bant aralığı ile yarıiletken davranış sergilediği görülmüştür.

Şekil 5.13’te ise, temiz Si(001)-(2x1) ve tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyleri için durumlar yoğunluğu (Density of States – DOS) grafiği görülmektedir. Kesikli çizgiler temiz yüzeye ait verileri, sürekli çizgiler ise molekül adsorplanmış yüzeyin verilerini göstermektedir.



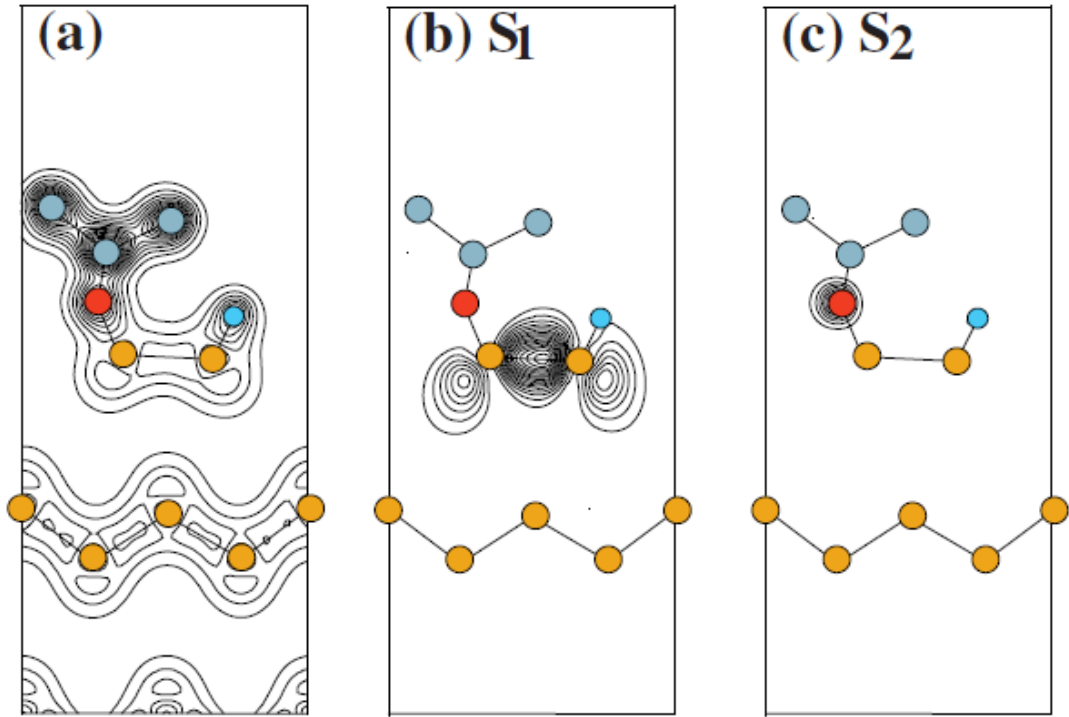
Şekil 5.12 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı



Şekil 5.13 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyi için teorik DOS hesaplamaları

Teorik DOS hesaplamaları, enerji bant diyagramında görülen pasivizasyon etkisini destekler niteliktedir. Temiz yüzey için, bu grafiğin E_F fermi seviyesi civarında görülen asimetric dimerin alt ve üst bileşenine ait iki pik, tert-butanol molekülünün yüzeye tutunmasıyla temel bant aralığının dışına doğru itilmiştir. Birbirini tamamlayan bu sonuçlar doğrultusunda, tert-butanol molekülünün ayrılarak adsorplanma mekanizmasının, Si(001) yüzeyi üzerinde güçlü bir pasivizasyon etkisi yarattığı son derece açıktır.

S_1 ve S_2 yüzey durumlarının nereden kaynaklı olduğunu, yani doğasını belirlemek için, K simetri noktası civarında yüzeye ait yük yoğunlukları çizilmiştir. Şekil 5.14.a, yüzeyin toplam yük yoğunluğunu göstermektedir. Şekil 5.14.b ve c'de ise, yüzey durumlarına ait kısmi yük yoğunlukları çizilmiştir.

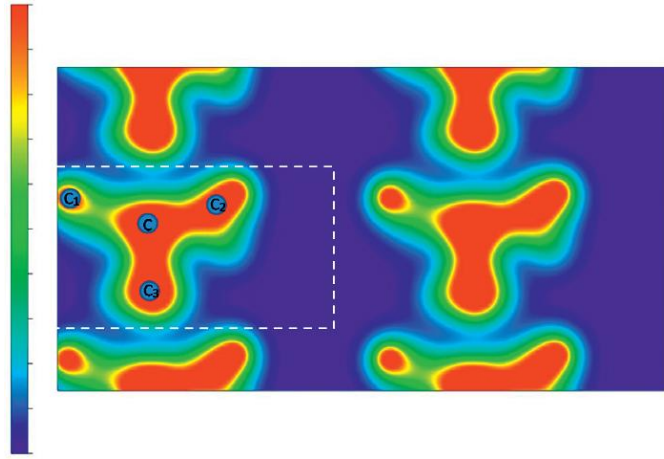


Şekil 5.14 Tert-butanol/Si (001)-(2x1) yüzeyine ait toplam ve kısmi yük yoğunlukları

Şekil 5.14.b'den de görüldüğü gibi, işgal edilmiş S_1 yüzey durumu, simetric dimerdeki silisyum atomlarının p_z -tipi orbitallerinin bir araya gelmesiyle oluşturdukları σ_p bağından kaynaklanmaktadır. Bu yüzey durumu ayrıca, J' noktasından K noktasına kadar yaklaşık olarak 0.44 eV'luk bir dispersiyon gösterir.

Şekil 5.14.c'ye göre, S_2 yüzey durumunun tert-butoksi molekülündeki oksijen atomunun s-tipi orbitalinden kaynaklandığı görülmektedir. Tamamen dolu olan bu yüzey durumu da S_1 'dekine benzer bir dispersiyon gösterir. Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyine ait enerji bant diyagramı göz önüne alındığında, S_2 durumunun J' noktasından K noktasına kadar yaklaşık 0.46 eV'luk bir dağılım oluşturduğu görülür.

Çalışmasının son aşamasında, tert-butanol molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyi üzerinde ayrışarak adsorplanma mekanizmasına ait teorik STM görüntüsü (Şekil 5.15), VESTA (three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis) programı kullanılarak çizilmiştir (Momma ve Izumi 2008).



Şekil 5.15 Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin STM görüntüsü

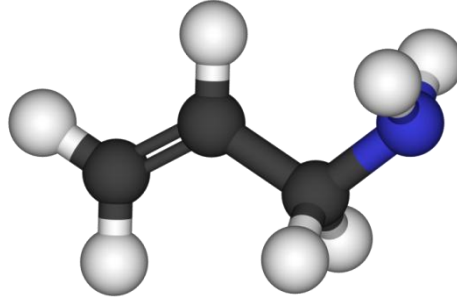
STM hesaplamalarında, negatif ayar gerilimi boş durumların, pozitif ayar gerilimi ise dolu durumların görüntülenmesini sağlar. Bu görüntü -3V ayar gerilim altında alınmıştır. Bu çalışma için dolu ve boş durumların görüntüsü neredeyse aynı olduğu için, burada sadece boş durumlara ait STM görüntüsü verilmiştir. Şekilde görülen kesikli beyaz çerçeve, (2x1) yüzey birim hücrelerini göstermektedir. Ortadaki yoğun kırmızı bölgede, oksijene bağlı olan karbon atomu görülmektedir. Kenarları mavi ve yeşil çizgilerle çevrilmiş kısımlar ise CH_3 gruplarına karşı gelir.²

² Bu çalışma SCI kapsamına giren uluslararası European Physical Journal B adlı dergide yayınlanmıştır. [Eur. Phys. J. B 76 (2010) 359 – 363]

5.5 Allilamin/Si(001)-(2x1) Yüzeyinin Atomik ve Elektronik Özellikleri

Allilamin molekülü, C_3H_7N ($CH_2=CHCH_2NH_2$) kimyasal yapısına sahip, renksiz ve sıvı formda bulunan organik bir bileşiktir (Şekil 5.16). Allil ($H_2C=CH-CH_2 - R$) ve amino ($R - NH_2$) fonksiyonel gruplarının bir araya gelmesiyle oluşur. Çift bağ yapan karbon atomlarından dolayı doymamış aminler grubuna dahildir.

Allilamin molekülü, NH_2 ve $C=C$ bağı olmak üzere, kimyasal olarak aktif olan iki molekül grubunu içerdiği için, çok katmanlı organik yarıiletken yüzey teknolojisinde önemli bir yere sahiptir.



Şekil 5.16 Allilamin molekülü (<http://commons.wikimedia.org>, 2011)

Organik moleküllerde bulunan amino ($-NH_2$), etenil ($C_2H_3 - R$), alkenil ($R_2C = CR_2$), hidroksil ($-OH$) ve karboksil ($-COOH$) gibi fonksiyonel gruplar, organik yarıiletkenlerin sahip olduğu en kararlı geometrilerin belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Bir başka deyişle, ara yüzeyde meydana gelen karakteristik reaksiyonlardan, bu fonksiyonel gruplar sorumludur. Özellikle de çift ya da daha fazla fonksiyonel gruba sahip organik moleküller, teknolojik uygulama potansiyelleri açısından oldukça ilgi çekicidir. Çünkü böyle moleküllerin, kimyasal açıdan aktiflik gösteren birden fazla farklı bölgeleri mevcuttur. Bu aktif bölgelerden bir tanesi alt taş yüzeyi ile etkileşirken, diğer bölgeler yüzey üzerinde bozulmadan kalabilir. Böylece açıkta kalan bu aktif bölgeler, aynı yüzeyde gerçekleşebilecek diğer kimyasal reaksiyonlar için önemli bir potansiyel oluşturur. Dolayısıyla çift ya da çok fonksiyonel gruba sahip moleküllerin seçiciliği farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni organik yüzeylerin oluşturulmasında, başlangıç ya da ara basamak olarak kullanılabilir.

Örneğin, amin, silan ve pirenil grubu içeren zincir benzeri çift fonksiyonlu moleküller, Zhu vd. (2003) tarafından farklı oksit yüzeyler ile tek duvarlı karbon nano malzemeleri birleştirmek için kullanmıştır. Voue vd. (2007) ise, N-hidroksisüksinimid-ester/germanyum yüzeyinin protein araştırması için kullanılabileceğini göstermiştir. Başka bir çalışmada Veiseh vd. (2005), çift fonksiyonlu polietilen glikol polimeri ile kaplanmış demir oksit nano-parçacık yüzeylerini, gliyom (beyin tümörü) tanısı için nano prob yapımında kullanmıştır. Son zamanlarda iki fonksiyonel grup sahip moleküller aracılığıyla oluşturulan ara yüzeyler, moleküler elektronik alanındaki uygulamaları için Haick ve Cahen (2008) tarafından da çalışmıştır (Radi 2010).

Tao vd. (2003), çift fonksiyonel gruba sahip bileşiklerden biri olan fenilasetilen (C_8H_6) molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyine tutunmasını, hem teorik hem de deneysel yöntemlerle incelemiştir. HREELS, XPS ve DFT [B3LYP16-311/+G(d)] yöntemleri kullanılan çalışmada, yedi farklı bağlanma modeli göz önüne alınmış ve sonuçta fenilasetilenin yüzeye C=C çift bağı aracılığıyla [2+2] modelde adsorplandığı ifade edilmiştir. Diğer taraftan, fenil ($-C_6H_5$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarını içeren fenol molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyi ile etkileşmesi, Casaletto vd. (2005) tarafında sinkrotron ışımaya dayalı fotoemisyon tekniğiyle araştırılmıştır. Bu araştırmanın sonuçlarına göre, fenol molekülü O-H bağı koparan bir alkol molekülü gibi davranarak, yüzeye oksijen atomu aracılığıyla tutunur. Oksijenden kopan hidrojen, dimer bileşenlerinden bir tanesiyle Si-H bağı oluştururken, geri kalan fenoksi molekülü dimerin diğer bileşenine bağlanır. Carbone vd. (2007) tarafından DFT hesaplamalarına dayalı olarak yapılan benzer çalışmalar da yukarıdaki deneysel verilerle uyum içerisindedir.

Allilamin molekülünün yüzeylerle etkileşmesi, ya etenil ($C=C$) grubuyla ya da amin (NH_2) grubuyla gerçekleşir. Bu özelliği ile allilamin yukarıda bahsi geçen türde yüzey uygulamaları açısından son derece ilgi çekici bir moleküldür. Örneğin, bu molekül aracılığıyla amin fonksiyonelliğine sahip plazma polimer filmler üretilir ve böylece DNA ve bazı hücre yapılarının yüzeylere tutunması amaçlanan bir dizi çalışmada etkin olarak kullanılır (Hook 2008). Bu çalışmalarda allilamin molekülünün etenil grubu yüzeyle etkileşirken, boşta kalan amino grubu, diğer biyolojik moleküllerle bağ yapma

olanağına sahiptir. Metal ya da silisyum yüzeyine protein ve DNA moleküllerinin tutunduğu biyolojik reaksiyonlar bu şekilde gerçekleşebilir (Radi 2010). Bu molekül, biyoteknolojik uygulamaların yanı sıra, moleküler elektronik ve sensör teknolojisinde de oldukça önemlidir.

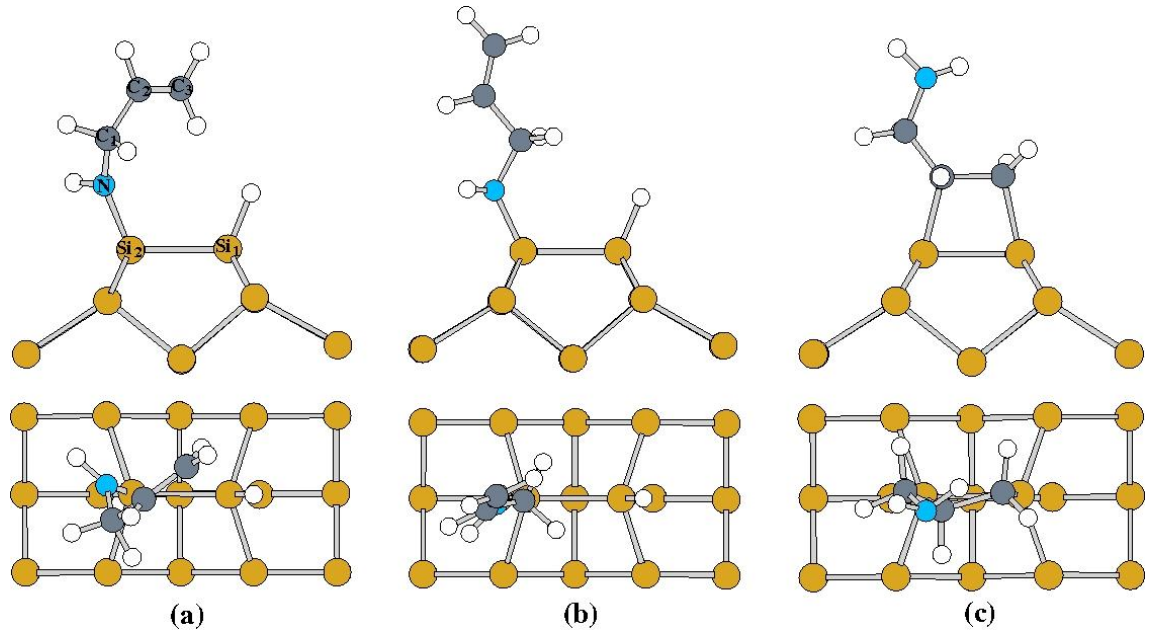
Allilamin molekülünün silisyum yüzeyiyle etkileşmesine dair literatürde farklı çalışmalar bulunmaktadır. Bu molekülün H:Si(111) yüzeyiyle etkileşmesi, Yamada vd. (2006) tarafından HREELS ve AEG teknikleriyle araştırılmıştır. Warner vd. (2005) ve Wang vd. (2007) ise silisyum kuantum noktalarının (quantum dots) allilamin molekülü ile işlevselleştirilmesine dair çalışmalar yapmışlardır. Yamada vd.'nin (2006) hidrojenle sonlandırılmış Si(111) yüzeyiyle yaptığı çalışmada, bu etkileşimin karbon atomu aracılığıyla gerçekleştiği ifade edilir. Ancak alt taş olarak Si(001)-(2x1) yüzeyinin seçildiği çalışmalar, bu yüzey için diğer fonksiyonel grubun etkin olduğunu ileri sürmektedir. Prayongran vd. (2009) tarafından cluster modelle yapılan DFT hesaplamalarında, allilamin molekülünün N-H ayrışmasını tercih ettiği ifade edilir. Aynı yüzey, Radi vd. (2010) tarafından hem deneysel (XPS – TDS) hem de teorik olarak araştırılmıştır. Bu çalışmanın teorik kısmında Si temiz yüzeyi, iki dimer bulunacak şekilde cluster yapıda modellenmiştir ve [2+2] reaksiyon modelinin, N – H ayrışmasına göre daha favori olduğu belirtilmiştir. Ancak aynı çalışmanın deneysel kısmı, bunun aksini ifade etmektedir. Deneysel veriler, ayrışarak adsorplanma mekanizmasının daha kararlı olduğunu ileri sürmektedir.

Genel beklenti, C=C bağı içeren organik moleküllerin, (2x1) yüzeyinde [2+2] siklo katılma reaksiyonları gerçekleştirmesi yönündedir. Prayongran vd. (2009) ve Radi vd. (2010) tarafından yapılan deneysel ve teorik çalışmalar ise, allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi için beklenenin aksini ileri sürmektedir. Ancak, N-H ayrışmasının [2+2] modele göre daha favori olduğu belirtilen bu çalışmalar, önerdikleri bağlanma geometrileri bakımından birbirinden farklılık gösterir. Bu farklılık, molekülde bulunan C=C çift bağının yüzeyle yaptığı açıdan ileri gelir. Kararlı atomik yapıdaki çift bağ, Prayongran vd. (2009)'nin çalışmasında yüzeye dik, Radi vd. (2010)'nin çalışmasında ise yüzeye hemen hemen paralel şekilde verilmektedir.

Bu tez çalışmasında, allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) üzerine tutunmasıyla oluşan yeni yüzeyin atomik ve elektronik yapısı, DFT tabanlı ab-initio simülasyon yöntemleriyle, VASP programı kullanılarak araştırılmıştır.

5.5.1 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin atomik özellikleri

Allilamin molekülünün adsorpsiyonu için, [2+2] bağlanma mekanizması ve N-H ayrışma mekanizması olmak üzere, yüzeyde gerçekleşmesi olası reaksiyon modellerinin her ikisi birden ele alınmıştır. Bu modellerin üstten ve yandan görünüşleri şekil 5.17'de verilmiştir. Ayrışma mekanizması incelenirken, molekülün çift bağı ile silisyum yüzeyi arasındaki açının, sistemin kararlılığında ne tür bir etkiye yol açtığını belirleyebilmek adına, C=C bağının yüzeye hem dik hem de paralel durumda olduğu iki farklı konfigürasyon seçilmiştir.

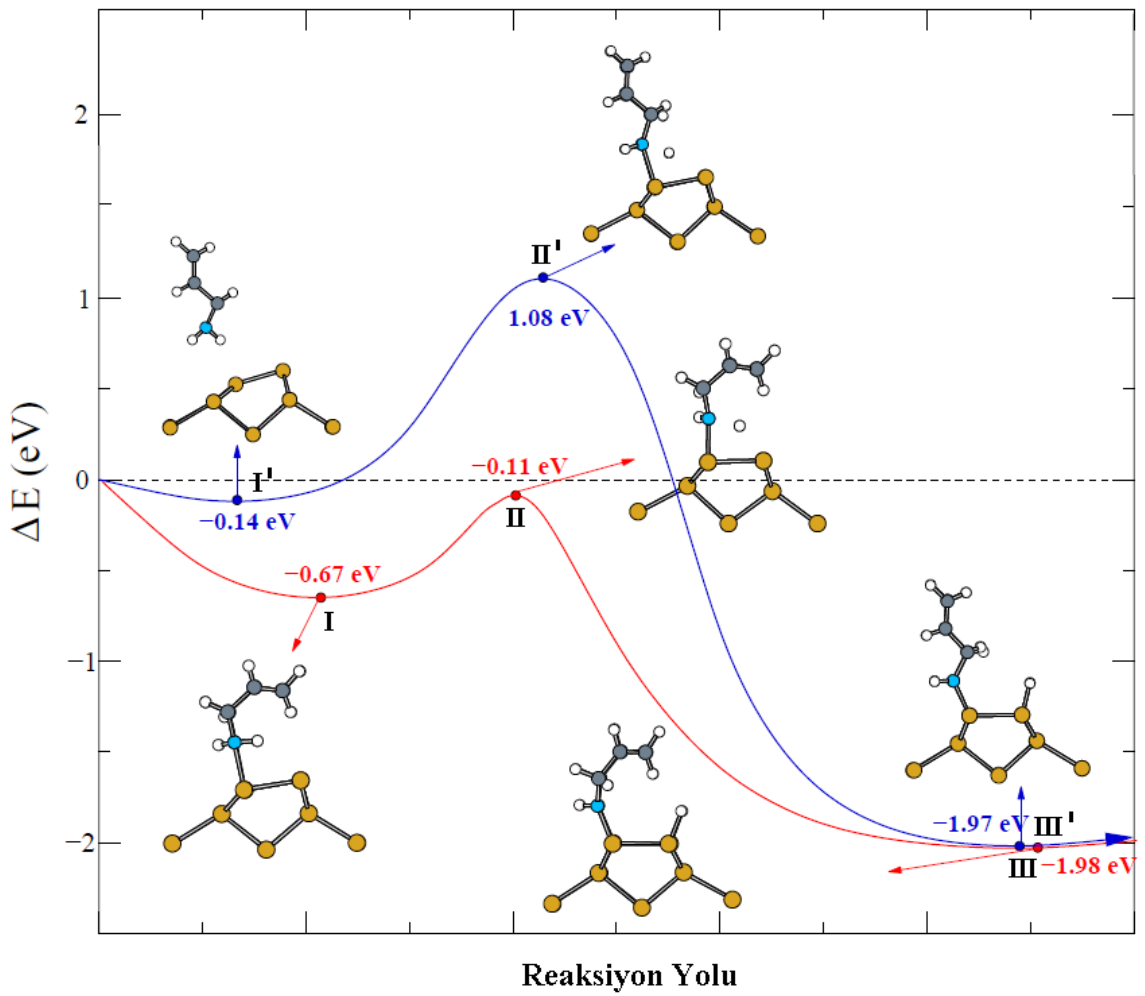


Şekil 5.17 Allilamin/Si (001)-(2x1) yüzeyi için önerilen modeller
a.b. N – H ayrışması için önerilen modeller, c. [2+2] siklo katılma modeli

N-H ayrışmasının gerçekleştiği bu iki modelin (Şekil 5.17.a.b) toplam enerji hesapları karşılaştırıldığında, arada anlamlı sayılabilecek bir enerji farkının olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyindeki ayrışma mekanizması, [2+2] siklo katılma modeline göre yaklaşık olarak 0.14 eV daha kararlı

çıkmiştir. Dolayısıyla, bu molekülün temiz silisyum yüzeyinde, [2+2] reaksiyonu yerine, moleküler ayrışmayı tercih ettiği söylenebilir.

Bu iki ayrışma modelinin toplam enerjileri arasında belirgin bir fark bulunmaması, karbon atomları arasındaki çift bağın pozisyonunun, yüzeyde gerçekleşecek reaksiyonda ne tür bir role sahip olduğunu açıklamaya yardımcı olmamıştır. Dolayısıyla, bu konu hakkında daha ayrıntılı bir fikir elde edebilmek amacıyla, her iki model için, şekil 5.18'de görüldüğü gibi, enerjiye karşılık reaksiyon yolu çizilmiştir.



Şekil 5.18 Allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyindeki olası ayrışma mekanizmaları için reaksiyon yol grafikleri (Kırmızı hat C=C bağının yüzeye paralel olduğu durumu, mavi hat ise dik olduğu durumu simgeler)

Bu grafikteki kırmızı eğri, C=C bağının yüzeye paralel olduğu durumu, mavi eğri ise dik olduğu durumu göstermektedir. Grafiğin başlangıç noktası, reaktanların (temiz yüzey ve serbest molekül) enerjilerinin toplamına karşı gelmektedir. Grafiklerin her ikisinde birden, I ve I' indisleri ile gösterilen ve enerji bakımından başlangıç durumunun 0.67 eV ve 0.14 eV altında kalan bir datif bağ oluşumu görülmektedir. Bu durum, reaksiyon başlangıcında, sistemde moleküler adsorplamanın olduğunu gösterir.

Reaksiyonun geçiş enerjisi, her iki modelde de, N-H ayrışmasının gerçekleştiği duruma denk gelir. Ancak, C=C çift bağının yüzeye dik olduğu durumun II' ile gösterilen aktivasyon enerjisi başlangıç seviyesinin 1.08 eV daha yukarisindedir. Buna karşın, çift bağın yüzeye paralel olduğu geometriye ait geçiş enerjisi (II), başlangıç durumunun 0.11 eV altında kalmaktadır. Ayrıca her bir model, kendi datif bağının enerjisine göre kıyaslandığında, II durumunun, II' durumuna göre, daha küçük bir enerji bariyerine sahip olduğu görülmektedir.

Her iki modelin ayrışma reaksiyonu sonrasındaki enerji değerleri kendi aralarında kıyaslandığında, çift bağın yüzeye dik olduğu III' durumunun, yüzeye paralel olan III durumuna göre daha yüksek enerjili olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında, önerilen iki modelin toplam enerji değerleri neredeyse birbirinin aynı olsa da, allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyinde, C=C çift bağı yüzeye paralel olacak şekilde ayrışmayı tercih edeceği açıktır. Dolayısıyla bu sistemin atomik ve elektronik hesaplamaları, bu bağlanma konfigürasyonu baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Son durumun enerjisinin başlangıç durumunun altında kalması tepkimenin ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterir.

Allilamin molekülünün silisyum yüzeyine tutunması sırasında, yük transferi ağırlıklı olarak molekül ve yüzey arasında gerçekleşir. Yani nükleofil olan azot atomundan, silisyum dimerinin elektrofil olan alt bileşenine ve dimerin nükleofil olan üst bileşeninden, molekülden kopan elektrofil hidrojen atomuna yük transferi olur. Bu bağlanma sonucunda, asimetric dimer simetric hale dönüşmüş ve bağ uzunluğu, temiz yüzeydekine oranla %5.2 artarak 2.44 Å olarak ölçülmüştür. Bu durumda, bağ kuvvetinde az da olsa bir zayıflamadan söz edilebilir. Bununla birlikte, Si-N bağ

uzunluğunun 1.74 Å, Si–H bağ uzunluğunun ise 1.50 Å olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar literatürle uyumludur. Prayongran vd. (2009) cluster model kullanarak yaptığı çalışmada bu bağ uzunluklarını, Si–Si dimeri için 2.42 Å, Si–N bağı için 1.747 Å ve Si–H bağı için 1.492 Å olarak vermiştir.

Serbest molekülün ve allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin diğer önemli atomik parametreleri çizelge 5.6’da görülmektedir. Bu çizelgeye göre, molekül yüzeye adsorplandıktan sonraki uzunluk ve açı değerleri, serbest moleküle ait parametrelerle kıyaslandığında, bunların neredeyse değişmemiş oldukları görülür. Bu durum çok katmanlı organik yarıiletken teknolojisi açısından oldukça kullanışlıdır. Çünkü bu sayede, allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi, yüzeyde gerçekleşecek ilave reaksiyonlar için bir ara basamak oluşturur. Böylece bu molekülün açıkta kalan ikinci fonksiyonel grubu, serbest molekülde olduğu gibi, başka moleküllerle etkileşim olanağı bulur. Dolayısıyla yüzey üzerine ilkinden farklı olan ikinci bir tabaka büyütme mümkün hale gelir.

Çizelge 5.6 Temiz yüzey, serbest allilamin molekülü ve ayrıışarak bağlanma modeline ait yapısal parametreler

		Temiz Yüzey	Serbest Molekül	Allilamin/ Si (001)-(2x1)
Bağ Uzunlukları (Å)	Dimer uzunluğu	2.32	-	2.44
	Si ₁ – H	-	-	1.50
	Si ₂ – N	-	-	1.74
	N – C ₁	-	1.47	1.46
	N – H	-	1.02	1.02
	C ₁ – H	-	1.11	1.10
	C ₁ – C ₂	-	1.51	1.51
	C ₂ – H	-	1.10	1.10
	C ₂ – C ₃	-	1.34	1.33
	C ₃ – H	-	1.09	1.10
Açılar (°)	Eğim açısı	18	-	0
	S ₂ – N – C ₁	-	-	131
	N – C ₁ – C ₂	-	114	118
	C ₁ – C ₂ – C ₃	-	126	127
	H – C ₁ – H	-	106	105
	H – C ₃ – H	-	118	117

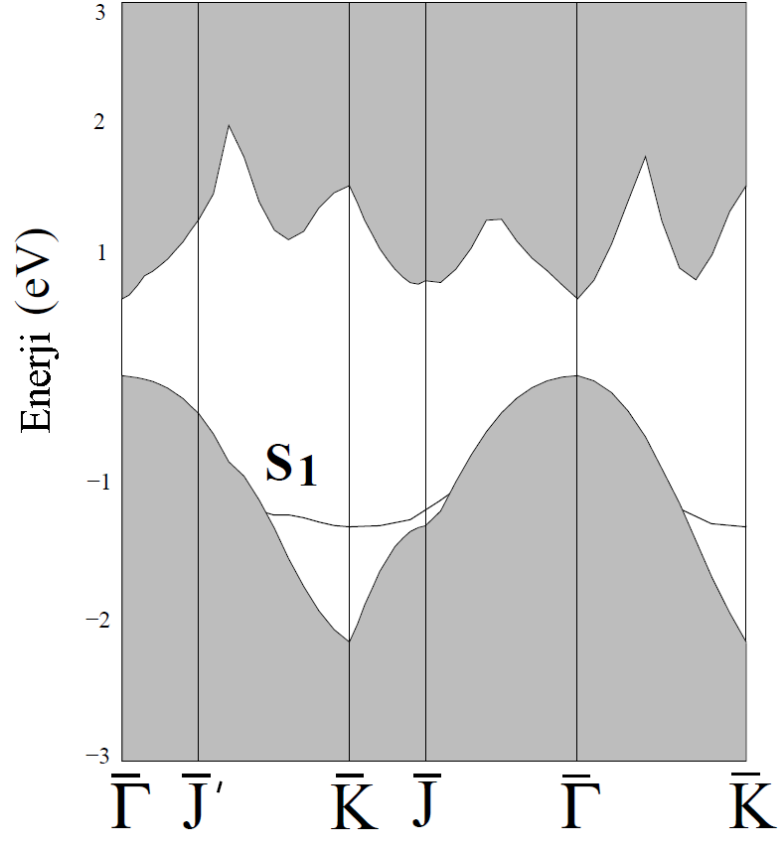
5.5.2 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik özellikleri

Allilamin molekülünün silisyum (001) yüzeyiyle etkileşmesinde atomik açıdan kararlı olduğu belirlenen N–H ayrışmasının, temiz Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik yapısında meydana getirdiği değişiklikler, enerji bant diyagramı yardımıyla araştırılmıştır.

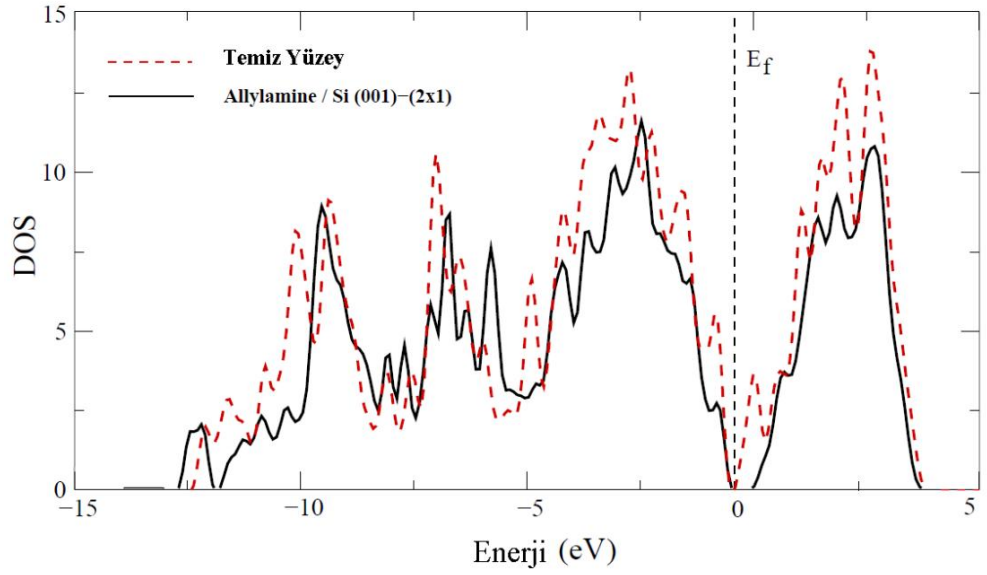
Yeni yüzeyin elektronik yapısına ait enerji dağılım eğrileri, (2x1) bulk yapının enerji bant diyagramı ile üst üste karşılaştırıldığında, şekil 5.19’da görüldüğü gibi bir yüzey durumu (S_1) gözlenmiştir. S_1 durumunun bulk yapının valans bandının maksimumu altında kalması, bu yüzey durumunun tamamen işgal edilmiş olduğunu gösterir.

Temiz Si (001)-(2x1) yüzeyinde, dimerin alt ve üst bileşenlerinden kaynaklanan biri dolu biri boş olmak üzere iki yüzey durumu bulunmaktadır. Temiz yüzeyin iletkenlik bandı civarında görülen ve dimer bileşenlerinin bağ yapmayan orbitallerinden kaynaklanan boş yüzey durumunun, allilamin molekülünün bu yüzeye tutunmasıyla tamamen pasivize edildiği görülmektedir. Bununla birlikte temiz yüzeyin bağ yapan orbitallerinden kaynaklanan dolu yüzey durumu, bu molekülün tutunması sonucunda valans bandının aşağılarına itilmiştir. Yani allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyinde ayrışarak tutunması, temiz yüzeyi tamamen pasivize ederek, temel bant aralığında görülen yüzey durumlarını ortadan kaldırmıştır. S_1 yüzey durumu, Γ noktasından K noktasına kadar yaklaşık 1.25 eV’luk bir dağılım gösterir. Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi, 0.9 eV bant aralığı ile yarıiletken özelliktedir.

Şekil 5.20’de ise, temiz Si(001)-(2x1) ve allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyleri için çizilen durumlar yoğunluğu (Density of States – DOS) grafiği görülmektedir. Kesikli kırmızı çizgiler temiz yüzeye ait verileri, sürekli siyah çizgiler ise allilamin molekülü adsorplanmış yüzeyin verilerini göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi, allilamin molekülünün silisyum yüzeyine tutunması, temiz yüzey için E_F fermi seviyesi civarında görülen iki piki, temel bant aralığının dışına doğru itmiştir. Sonuçta, enerji bant diyagramında görülen pasivizasyon etkisi, bu teorik DOS hesaplamalarıyla da desteklenmektedir.

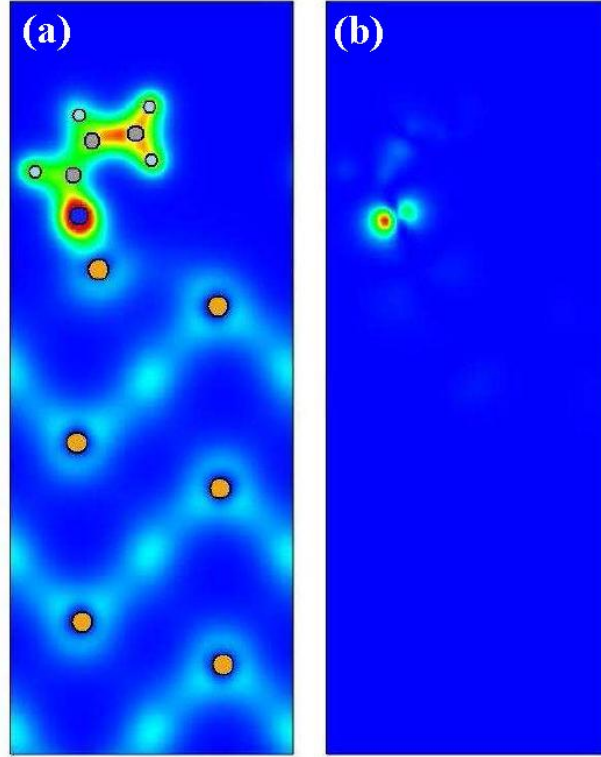


Şekil 5.19 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik bant yapısı



Şekil 5.20 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi için teorik DOS hesaplamaları

Enerji bant diyagramında görülen yüzey durumunun kaynağını belirleyebilmek için, K simetri noktası civarında elektronik yük yoğunlukları çizilmiştir. Şekil 5.21.a'da yüzeye ait toplam yük yoğunluğu, b'de ise S_1 yüzey durumuna ait kısmi yük yoğunluğu görülmektedir. Buna göre, S_1 yüzey durumu, ağırlıklı olarak molekülün azot atomunun p tipi orbitallerinden kaynaklanmaktadır.³



Şekil 5.21 Allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyine ait toplam ve kısmi yük yoğunlukları (Çizim VESTA programı kullanılarak yapılmıştır)

³ Bu çalışma SCI kapsamına giren uluslararası dergide değerlendirme aşamasındadır.

6. TARTIŞMA ve SONUÇ

Organik moleküllerin etkileştikleri yüzey üzerine tek bir katman halinde tutunmalarının alt taş yüzeyinin atomik ve elektronik özelliklerinde yarattığı değişiklikler, teknolojik uygulamalar açısından son derece önemlidir. Bununla birlikte, kimyasal açıdan aktif olan ikinci bir fonksiyonel gruba sahip moleküllerin, aynı yüzeyde gerçekleşecek ilave reaksiyonlar için bir ara basamak oluşturma yönündeki etkileri, çok katmanlı organik yarıiletken araştırmaları bakımından oldukça caziptir. Dolayısıyla organik moleküllerin inorganik alt taş yapılarla entegrasyonu sonucunda oluşan yeni sistemlerin sahip oldukları atomik ve elektronik konfigürasyonun doğru belirlenmesi, bunların kullanım alanları açısından oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında, teknolojik uygulamaları bakımından oldukça önemli olan, furan (C_4H_4O), tert-butanol ($C_4H_{10}O$) ve allilamin ($C_3H_5NH_2$) moleküllerinin, temiz Si (001) yüzeyine tek katman halinde büyütülmesi incelenmiştir. Bu amaçla, moleküllerin yüzeydeki kararlı bağlanma mekanizmaları moleküler düzeyde belirlenmiş ve oluşan yeni sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Ele alınan tüm sistemler, sanki-potansiyel yaklaşımına dayalı ab-initio yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Furan molekülünün temiz Si(001)-(2x2) yüzeyine adsorplanma mekanizması için CASTEP programı, tert-butanol/Si(001)-(2x1) ve allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyleri içinse VASP programı kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında, bulk silisyuma ait örgü parametresi hesaplanmıştır ve çalışmanın geri kalan tüm aşamalarında burada bulunan örgü sabiti kullanılmıştır. 5.47 Å olarak hesaplanan bu değer, hem deneysel değerle hem de literatürde bulunan diğer teorik çalışmalarla uyumludur (Çakmak 1999, Krüger ve Pollmann 1995, Scheel vd. 2005). Ayrıca bulk silisyumun enerji bant diyagramı çizilmiş ve 0.50 eV'luk indirekt bir bant aralığına sahip olduğu görülmüştür. Silisyumun için verilen deneysel değerle burada hesaplanan bant aralığı arasındaki farkın, DFT hesaplamalarında yapılan yaklaşımlar ve potansiyel seçiminden kaynaklandığı literatürde bilinen bir gerçektir.

İkinci aşamada, çalışmada alt taş olarak kullanılan Si(001)-(2x1) ve Si(001)-(2x2) temiz yüzeyleri süper hücre yöntemiyle modellenmiştir. Modellemede kullanılan tabaka sayısının, yüzeydeki dimerin boyunda ve eğim açısında herhangi bir değişikliğe yol açıp açmadığını belirleyebilmek için, Si(001)-(2x1) yüzeyi hem sekiz hem de on iki tabaka halinde modellenmiş ve belirtilen parametreler arasında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Her iki hesaplamada da dimer boyu 2.32 Å, eğim açısı ise 18° olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, literatürde bulunan diğer teorik ve deneysel çalışmalarla uyumludur. Örneğin Jedrecy vd. (1990)'nin yaptığı deneysel çalışmada dimer uzunluğu 2.34 Å olarak, Ramstad vd. (1995)'nin teorik hesaplamalarında ise 2.26 Å olarak belirlenmiştir. Aynı teorik çalışmada açı değeri 18° olarak verilirken, Bullock vd. (1995)'nin deneysel çalışmasında 19° olarak ölçülmüştür.

Temiz Si (001)-(2x2) yüzeyi incelendiğinde ise, dimerlerin her ikisinin boyu da 2.35 Å olarak ölçülmüştür. Ancak birinin eğim açısı 18.5° olarak, anti-faz dimerin eğim açısı ise 18.8° olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla uyumludur. Çakmak vd. (2006) bu parametreleri 2.35 Å ve 19° şeklinde rapor etmişlerdir.

Furan molekülünün, Si(001)-(2x2) yüzeyine tutunması için iki model önerilmiştir. Bu modeller, yüzeyde gerçekleşmesi olası reaksiyon türlerinden [2+2] ve [4+2] siklo katılma reaksiyon mekanizmalarına dayanır. Bu modellerin her ikisinde de, furan molekülü, karbon atomları arasındaki çift bağ aracılığıyla yüzeyde bulunan dimerlerden birine tutunur. Bu bağlanma mekanizmaları için yapılan toplam enerji hesaplarına göre, [4+2] modelinin 0.2 eV'luk bir enerji farkıyla daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, Qiao vd. (2001), Lee vd. (2008) tarafından yapılan deneysel çalışmalarla da uyumludur. Adsorplanma sonucunda furan molekülünün tutunduğu dimer, simetrik hale dönüşürken, boşta kalan dimer, asimetric yapısını korumaktadır. Molekülde bulunan C=C çift bağının yüzeyle yaptığı açı 22° olarak ölçülmüştür. Lee vd. (2008)'nin yaptığı deneysel çalışmada bu parametre $\alpha=28^\circ$ olarak, Qiao vd. (2001)'nin cluster modelle yaptığı hesaplamada ise 19° olarak bildirilmiştir. Kararlı yüzeyin enerji bant diyagramı çizildiğinde, yüzeyin 0.6 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken olduğu görülmüştür. Ayrıca enerji bant diyagramında, biri işgal edilmemiş, beş tanesi işgal edilmiş olmak

üzere toplamda altı yüzey durumu (C_1 , S_1 - S_5) tespit edilmiştir. Bu yüzey durumlarının kaynağı araştırıldığında, C_1 yüzey durumunun boşta kalan dimerin elektrofil bileşeninden, işgal edilmiş yüzey durumlarının ise ağırlıklı olarak molekül ve onun bağlandığı dimerden kaynaklandığı görülmüştür. S_2 - S_5 yüzey durumları, valans bandının maksimumu altında kalmaktadır. Dolayısıyla furan molekülünün adsorplanmasının, temiz $Si(001)-(2 \times 2)$ yüzeyde bulunan dört yüzey durumundan biri işgal edilmemiş diğeri işgal edilmiş olmak üzere iki yüzey durumunu pasivize ettiği görülür. Son olarak bu yüzeye ait teorik STM görüntüsü çizilmiştir. **Bu DFT hesaplamaları, furan/ $Si(001)-(2 \times 2)$ sistemi için literatürde bulunan deneysel verileri teorik açıdan ele alan ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır.**

Tert-butanol molekülünün $Si(001)-(2 \times 1)$ yüzeyiyle etkileşmesi için, moleküler ve ayrışarak tutunma olmak üzere, iki model önerilmiştir. Ayrışarak tutunma mekanizmasında, oksijen atomu ile hidrojen arasındaki bağ kopar. Bu durumda, geri kalan tert-butoksi molekülünün silisyum dimerinin bileşenlerinden birine, molekülden ayrılan hidrojenin ise dimerin diğeri bileşenine tutunması öngörülmüştür. Her iki geometri için yapılan toplam enerji hesapları, ayrışarak tutunma mekanizmasının daha favori olduğunu göstermiştir. Bitzer vd. (1997), Kim vd. (2002) ve Chen vd. (2008) tarafından yapılan deneysel çalışmalar da, tert-butanol molekülünün $Si(001)-(2 \times 1)$ yüzeyinde bu mekanizmayı tercih ettiğini ortaya koymuştur. Bu reaksiyonun gidişatını daha iyi çözümlenebilmek için, tert-butanol molekülünün yüzeydeki ayrışma mekanizmasına ait enerji profili çizilmiştir. Reaksiyonun enerji profilinde O-H bağının koptuğu geçiş durumunun, vakum seviyesinin 0.12 eV/molekül yukarısında, ayrılan hidrojen atomunun silisyum dimerinin diğeri bileşenine bağlanmasının ise başlangıç durumuna göre 0.88 eV/molekül daha aşağıda kaldığı görülmüştür. Tert-butoksi ürününün toplam enerjisinin, reaksiyonun başlangıç durumuna göre 2.04 eV/molekül daha küçük olması, bu tepkimenin tümünün ekzotermik olarak gerçekleştiği anlamına gelir. Reaksiyon bitiminde, tert-butoksi molekülünün oksijen atomu ile silisyum atomu arasındaki bağ uzunluğu 1.66 Å, dimerin diğeri bileşeni ile ona bağlı hidrojen arasındaki bağ uzunluğu ise 1.50 Å olarak ölçülmüştür. Alkollerle yapılan benzer teorik çalışmalarla kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürle büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Kato vd. (2001)'nin $CH_3OH/Si(001)-(2 \times 1)$

yüzeyi için yaptığı çalışmada, bu parametreler 1.67 Å ve 1.48 Å olarak bildirilmiştir. Lu vd. (2001)'nin yaptığı başka bir çalışmada, Si–O bağı 1.68 Å, Si–H bağı ise 1.49 Å olarak ölçülmüştür. Tert-butanol/Si(001)-(2x1) yüzeyinin elektronik özellikleri incelendiğinde, yüzeyin 0.63 eV bant aralığı ile yarıiletken karakterde olduğu görülmüştür. Ayrıca enerji bant diyagramında iki yüzey durumu (S_1 ve S_2) bulunmuştur. Bu durumların her ikisi birden, valans bandının maksimumu altında kalmaktadır. Böylece, temiz yüzeyde bulunan iki yüzey durumu kimyasal adsorplamadan sonra tamamen pasivize edilmiştir. Bu sonuç, yüzeye ait durumlar yoğunluğu (DOS) grafiğinden de net bir biçimde anlaşılmaktadır. Yüzeye ait yük yoğunluğu haritaları incelendiğinde, S_1 yüzey durumunun dimerdeki silisyum atomlarının p_z -tipi orbitallerinin bir araya gelmesiyle oluşturdukları σ_p bağından, S_2 yüzey durumunun ise oksijen atomunun s-tipi orbitalinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Çalışmasının son aşamasında ise bu yüzeye ait teorik STM görüntüsü çizilmiştir. **Bu çalışma, tert-butanol molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyiyle etkileşmesini, hem atomik hem de elektronik özellikleri bakımından inceleyerek, yakın zamanda Chen vd. (2008) tarafından yapılan deneysel çalışmaya teorik bazda katkı sağlamıştır.**

Allilamin molekülü çift fonksiyonel gruba sahiptir ve bu molekülün Si(001)-(2x1) yüzeyiyle etkileşmesi için, bu fonksiyonel grupların her ikisinin birden bu yüzeyde gerçekleştirebileceği olası bağlanma modelleri göz önüne alınmıştır. Bu amaçla, molekülün, hem C=C çift bağıyla yüzeye tutunmasının önerildiği [2+2] reaksiyon modeli, hem de azot atomu aracılığıyla tutunmasının önerildiği ayrışma modeli incelenmiştir. Prayongran vd. (2009) tarafından yapılan DFT hesaplamalarında, allilamin molekülünün N–H ayrışmasını tercih ettiği belirtilmiştir. Aynı yüzey için, Radi vd. (2010) tarafından yapılan çalışmanın teorik kısmında [2+2] reaksiyon modeli daha favoridir ancak aynı çalışmanın deneysel kısmı, ayrışarak adsorplanma mekanizmasının daha kararlı olduğunu söylemektedir. N–H ayrışmasının [2+2] modele göre daha favori olduğu belirtilen bu çalışmalar, önerdikleri ayrışarak bağlanma geometrileri bakımından birbirinden farklılık gösterir. Bu farklılık, molekülde bulunan C=C çift bağının yüzeye yaptığı açıdan ileri gelir. Kararlı atomik yapıdaki çift bağ, Prayongran vd. (2009)'nin çalışmasında yüzeye dik, Radi vd. (2010)'nin çalışmasında ise yüzeye hemen hemen paraleldir. Bu tez çalışmasında ayrışma modeli incelenirken,

C=C bağının yüzeye yaptığı açının sistem üzerindeki etkisini belirleyebilmek için, bu çift bağın yüzeye paralel ve dik olduğu iki farklı konfigürasyon seçilmiştir. Ayrışma modellerinin toplam enerjileri arasında bir fark gözlenmezken, bu mekanizmanın [2+2] modele göre 0.14 eV'luk bir enerji farkıyla daha favori olduğu belirlenmiştir. C=C çift bağının, allilamin molekülünün Si (001) yüzeyindeki ayrışma mekanizmasına ne tür bir etkiye sahip olduğu toplam enerji hesaplarından belirlenemediği için bu reaksiyonun enerji profili çıkarılmıştır. Bu grafiğe göre C=C bağının yüzeye dik olduğu konfigürasyonun aktivasyon enerjisi oldukça büyük çıktığından, allilamin molekülünün Si(001)-(2x1) yüzeyinde, karbon atomları arasındaki çift bağ yüzeye paralel olacak şekilde ayrışmayı tercih ettiği belirlenmiştir. Başka bir deyişle bu çalışma, Radi vd. (2010) tarafından yapılan deneysel çalışmada önerilen modeli desteklemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda, molekülde bulunan C=C çift bağının, sistemin denge durumuna önemli bir etkisi olduğu düşünülmektedir. Kararlı sistem atomik özellikleri bakımından incelendiğinde, Si-N bağ uzunluğu 1.74 Å, Si-H bağ uzunluğu ise 1.50 Å olarak ölçülmüştür. Prayongran vd. (2009) cluster model kullanarak yaptığı çalışmada bu bağ uzunluklarını, Si-N bağı için 1.747 Å ve Si-H bağı için 1.492 Å olarak vermiştir. Burada gözlenen en önemli durumlardan bir tanesi, molekül yüzeye adsorplandıktan sonraki uzunluk ve açı değerlerinin, serbest moleküle ait parametrelerle kıyaslandığında, neredeyse değişmemiş olmalarıdır. Bu sayede, allilamin/Si(001)-(2x1) yüzeyi, yüzeyde gerçekleşecek ilave reaksiyonlar için bir ara basamak oluştur ve böylece bu molekülün açıkta kalan ikinci fonksiyonel grubu, serbest molekülde olduğu gibi başka moleküllerle etkileşerek, yüzeyde ikinci bir tabakanın büyütülmesine olanak sağlar. Kararlı sistemin elektronik özellikleri incelendiğinde, bu yüzeyin 0.9 eV bant aralığı ile yarıiletken özellikte olduğu ve enerji band diyagramında, azot atomunun p tipi orbitallerinden kaynaklanan işgal edilmiş bir yüzey durumunun bulunduğu görülmüştür. Hem enerji bant diyagramı hem de durumlar yoğunluğu grafiği, allilamin molekülünün temiz Si(001)-(2x1) yüzeyi üzerindeki pasivizasyon etkisini açık bir şekilde göstermiştir. **Bu çalışma, Allilamin/Si(001)-(2x1) sistemini, hem atomik hem de elektronik özellikleri bakımından inceleyerek, C=C çift bağının yüzeye yaptığı açının, bu mekanizma üzerindeki etkisini araştıran ve deneysel bulguları destekleyen ilk çalışmadır.**

KAYNAKLAR

- Anderson, O.K. and Wooley, R.G. 1973. Muffin –tin orbitals and molecular calculations: General formalizm. Mol. Phys., 26; 905-927.
- Aono M., Hou, Y., Oshima, C., Ishizawa, Y. 1982. Low-energy ion scattering from Si(001) surface. Phys Rev. Lett. 49; 567–570.
- Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. 1976. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 826s., New York.
- Ayduğan, Z. 2009. Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri. Doktora Tezi, 133s. Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Badt, D., Wengelnik, H. and Neddermeyer, H. 1994. Scanning tunneling microscopy at low temperatures on the $c(4 \times 2)/(2 \times 1)$ phase transition of Si(100). J. Vac. Sci. Technol. B 12; 2015 – 2017.
- Bent, S.F. 2002. Attaching Organic Layers to Semiconductor Surfaces. J. Phys. Chem. B 106; 2830-2842
- Bent, S.F. 2002. Organic functionalization of group IV semiconductor surfaces: principles, examples, applications, and prospects. Surface Science 500; 879 – 903.
- Bent, S.F., Kachian, J.S., Rodríguez-Reyes, J.C.F. and Teplyakov A.V. 2011. Tuning the reactivity of semiconductor surfaces by functionalization with amines of different basicity. PNAS 108; 956–960.
- Bitzer, T., Richardson, N.V., Schiffrin, D.J. 1997. The adsorption of alcohols on hydroxylated Si (100)-2 x 1. Surf. Sci. 382; L686 – L 689.
- Bokes, P., Stich, I., Mitas, L. 2002. Ground-state reconstruction of the Si(0 0 1) surface: symmetric versus buckled dimers. Chemical Physics Letters 362; 559–566
- Borovsky, B., Krueger, M. and Ganz E. 1998. Metastable adsorption of benzene on the Si(001) surface. Phys. Rev. B 57; R4269–R4272
- Bowker, M., Madix, R.J. 1982. XPS, UPS and thermal desorption studies of alcohol adsorption on Cu(110): II. Higher alcohols Surf. Sci. 116; 549-572
- Brillson, L.J. 2010. Surfaces and Interfaces of Electronic Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-40915-0
- Bullock, E.L., Gunnella, R. Patthey, L., Abukawa, T., Kono, S., Natoli, C.R. and Johansson, L.S.O. 1995. Surface Core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si (001) surface. Phys. Rev. Lett. 74; 2756 – 2759.
- Burns, G. 1986. Solis state physics. International Edition, Academic Pres, 755s., London.
- Cao, X., Coulter, S.K., Ellison, M.D., Liu, H., Liu, J. and Hamers, R.J. 2001. Bonding of Nitrogen-Containing Organic Molecules to the Silicon(001) Surface: The Role of Aromaticity. J. Phys. Chem. B 10; 3759-3768

- Carbone, M., Meloni, S. and Caminiti, R. 2007. Dissociative versus molecular adsorption of phenol on Si(100)2x1: A first-principles calculation. *Phys. Rev. B.* 76; 085332.
- Casaletto, M.P., Carbone, M., Piancastelli, M.N., Horn, K., Weiss, K., Zanoni, R. 2005. A high resolution photoemission study of phenol adsorption on Si(100)2x1. *Surface Science* 582; 42–48.
- Ceperley, D.M. and Alder, M.J. 1980. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*,45; 566-569.
- Chadi, D.J. 1979. Atomic and electronic structure of reconstructed Si (001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 43; 43 – 47.
- Chen, T.-L. , Yilmaz, M.B., Potapenko , D., Kou , A., Stojilovic , N., Osgood Jr., R.M. 2008 Chemisorption of tert-butanol on Si(100). *Surf. Sci.* 602; 3432–3437.
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. 2007. *Organic chemistry.* Oxford University Press. ISBN: 978-0-19-850346-0.
- Cong, Y., Masel, R.I. 1998. A test of electronegativity equalization during fluorinated ethanol decomposition on Pt(331). *Surf. Sci.* 396; 1-15.
- Çakmak, M. 1999. Theoretical studies of structural and electronic properties of overlayer on semiconductor surfaces. *Doktora Tezi, Exeter Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı, 179s, Exeter.*
- Çakmak, M., Mete, E. and Ellialtıoğlu, Ş. 2006. Atomic and electronic structure of Sr/Si(001)-(2x2). *Surf. Sci.* 600; 3614-3618.
- Dabrowski J. and Scheffler, M. 1992. Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2 × 1) surface. *Apply. Surf. Sci.*56; 15-19.
- Devreese, J. and Camp, P.V. 1985. *Electronic Structure, Dynamics and Quantum Structural Properties of Condensed Matter.* Plenum Pres.430s., New York.
- Duke, C.B.1996. Semiconductor surface reconstruction: the structural chemistry of two-dimensional surface compounds. *Chem. Rev.*, 96; 1237-1259.
- Duke, C.B. 2003a. Surface science 1964–2003. *J. Vac. Sci. Technol. A* 21; S34 – S35.
- Duke, C.B. 2003b. The birth and evolution of surface science: Child of the union of science and technology. *PNAS* 100; 3858–3864.
- Filler, M.A., Bent, S.F. 2003. The surface as molecular reagent: organic chemistry at the semiconductor interface. *Progress in Surface Science* 73; 1–56.
- Fritsch, J., Pavone, P. 1995. Ab initio calculation of the structure, electronic states, and the phonon dispersion of the Si(100) surface. *Surf. Sci.* 344; 159-173.
- Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61: 126-148.
- Gay, S.C.A and Srivastava, G.P. 1999. Dimer length variation for different reconstructions of Si, Ge, and mixed Si-Ge dimers on Si(001) and Ge(001) substrates. *Phys. Rev B*, 60; 1488- 1491.

- Glenis, S., Benz, M., LeGoff, E., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R. and Kanatzidis, M.G. 1993. Polyfuran: A New Synthetic Approach and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 115; 12519-12525.
- Gokhale, S., Trischberger, P., Menzel, D., Widdra, W., Dröge, H., Steinrück, H.P., Birkenheuer, U., Gutdeutsch, U. and Rösch N. 1998. Electronic structure of benzene adsorbed on single-domain Si(001)-(2×1): A combined experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.* 108; 5554 - 5565
- Haick, H. and Cahen, D. 2008. Contacting organic molecules by soft methods: towards molecule-based electronic devices. *Accounts of Chemical Research* 41; 359 – 366.
- Hamers, R.J., Tromp, R.M. and Demuth, J.E. 1986. Scanning tunneling microscopy of Si (001). *Phys. Rev. B* 34; 5343 – 5370.
- Hamers, R.J., Tromp, R.M. and Demuth, J.E. 1987. Electronic and geometric structure of Si(111)-(7 × 7) and Si(001) surfaces. *Surf. Sci.* 181; 346 – 355.
- Hamers, R.J. 2008. Formation and Characterization of Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1;707– 736
- Hartree, D.R. 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24; 89-110.
- Himpsel, F.J., Heinmann, P., Chiang, T.-C., Eastman, D.E. 1980. Geometry dependent Si (2p) surface core-level excitations for Si and Si (100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 45; 1112 – 1115.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136; (864-871).
- Holland, B.W., Duke, C.B., Paton, A. 1984. The atomic geometry of Si(100)-(2×1) revisited. *Surf. Sci.* 140; L269 - L278.
- Hook, A.L., Thissen, H., Quinton, J., Voelcker N.H. 2008. Comparison of the binding mode of plasmid DNA to allylamine plasma polymer and poly(ethylene glycol) surfaces. *Surface Science* 602; 1883–1891.
- Hrbek, J., dePaola, R. A, and Hoffmann, F. M. 1983. Summary Abstract: The formation and decomposition of methanol on Ru(001) studied by EELS, TDMS, and work function measurement. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1; 1222.
- Jayaram, G., Xu, P. and Marks, L.D. 1993. Structure of Si (001)-(2x1) using UHV transmission electron diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 71; 3498 – 3492.
- Jedrecy, N., Sauvage-Simkin, M., Pinchaux, R., Massies, J., Greiser, N., Etgens, V.H. 1990. Asymmetric versus symmetric dimerization on the Si(001) and As/Si(001)2 × 1 reconstructed surfaces as observed by grazing incidence X-ray diffraction. *Surf Sci.* 230; 197 – 204.
- Jenkins, S.J. and Srivastava, G.P. 1996. Theoretical evidence concerning mixed dimer growth on the Si(001)(2x1)- Ge surface. *J. Phys. Condens. Matter* 8; 6641-6651.

- Jeong, H. D., Lee Y.S. and Kim S. 1996 Adsorbed state of thiophene on Si(100)-(2×1) surface studied by electron spectroscopic techniques and semiempirical methods. *J. Chem. Phys.* 105; 5200 – 5208.
- Jeong, H. D., Ryu, S., Lee Y.S. and Kim S. 1995. A semi-empirical study of the chemisorbed state of benzene on Si(100)-(2 × 1). *Surface Science* 344; L1226-L1230
- Jingyan, H. 2006. Binding of chemical functionalities onto silicon surfaces. Doktora Tezi, National University of Singapore.
- Joannopoulos, J.D., Cho, K, Mirbt, S., Villeneuve, P.R. 1998. Semiconductor surfaces. Research Laboratory of Electronics at MIT. Progress Report No. 141.
- Jones, R.O., Gunnarsson, O. 1989. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.* 61, 689–746.
- Kaderoğlu, Ç., Ayduğan, Z., Alkan, B. and Çakmak, M. 2010. Atomic and electronic properties of tert-butanol on the Si(001)-(2 × 1) surface. *Eur. Phys. J. B* 76, 359–363.
- Kaderoğlu, Ç., Kutlu, B., Alkan, B. and Çakmak, M. 2008. Atomic and electronic properties of furan on the Si(001)-(2x2) surface. *Surface Science* 602; 2845–2848.
- Karaarslan M. 2007. Heterosiklik bileşiklerle [4+2] ve radikalik intramoleküler sikloadisyon reaksiyonları. Doktora Tezi, Niğde Uni. Fen Bilimleri Enst. Kimya ABD. 226 s. Niğde.
- Kato, T., Kang, S.Y., Xu, X., and Yamabe, T. 2001. Possible Dissociative Adsorption of CH₃OH and CH₃NH₂ on Si(100)-2 x 1 Surface. *J. Phys. Chem. B.* 105; 10340-10347.
- Kim, J., Kim, K. and Yong, K. 2002. Thermal decomposition pathway and desorption study of isopropanol and tert-butanol on Si.100. *J. Vac. Sci. Technol. A* 20; 1582-1586.
- Kittel, C. 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Kitap yayın Dağıtım Ltd. Şti.,434s. İstanbul.
- Kobayashi, K., Morikawa, Y., Terakura, K., Blügel, S. 1992. Optimized structures and electronic properties of alkali metal (Na-K) –adsorbed Si (001) surfaces. *Phys. Rev. B* 45; 3469 – 3493.
- Kohn, W. and Sham, L.J. 1965. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140; 1122-1138.
- Kresse, G. and Hafner, J. 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* 47, 558 – 561.
- Kresse, G. and Hafner, J. 1994. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* 49, 14251-14269.
- Kresse, G. and Furthmüller, J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane –wave basis set. *Comp. Mat. Sci.*,6;15-50.

- Kresse, G. and Joubert, D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 59; 1758-1775.
- Krüger, P. and Pollmann, J. 1992. Ab initio calculations of Si, As, S, Se and Cl adsorption on Si(001) surfaces. *Phys. Rev B*,47; 1898-1910.
- Krüger, P. and Pollmann, J. 1994. Bond length of Ge dimers at Si(001). *Phys. Rev. Lett.* 72; 1130-1130.
- Krüger, P. and Pollmann, J. 1995. Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 74; 1155 – 1158.
- Kubby, J.A. and Boland, J.J. 1996. Scanning tunneling microscopy of semiconductor surfaces. *Surface Science Reports* 26 ; 61-204.
- Landemark, E., Karlsson C.J., Chao, Y.-C. and Uhrberg, R.I.G. 1992. Core-level spectroscopy of the clean Si (001) surface: charge transfer within asymmetric dimers of the 2x1 and c(4x2) reconstructions. *Phys. Rev. Lett.* 69; 1588 – 1591.
- Lee, H. K., Kim, K., Kang, T. H., Chung, J.W., Kim, B. 2008. Adsorption geometry of furan on Si(100)-2 x 1. *Surf. Sci.* 602; 914-918.
- Lu, X., Xu, X., Wang, N., Zhang, Q., and Lin, M. C. 2001. Chemisorption and decomposition of thiophene and furan on the Si(100)-2 x 1 surface: a quantum chemical study. *J. Phys. Chem. B.* 105; 10069-10075.
- Lu, X., Zhang, O., and Lin, M. C. 2001. Adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on the Si(100)-2x1 surface : A computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3; 2156-2161.
- Mailman, V., Winkler, B., White, J.A., Pickard, C.J., Payne, M.C., Akhmatkaya, E.V., Nobes, R.H. 2000. *Int. J. Quantum. Chem.* 77; 895 – 910.
- Mills, G., Jossion, H., Schenter, G.K. 1995. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surf. Sci.* 324; 305 – 337.
- Miotto, R., and Ferraz, A.C. 2009. Furan interaction with the Si(001)-(2 x 2) surface: structural, energetics, and vibrational spectra from first-principles. *J. Phys.: Condens. Matter* 21; 055006.
- Momma, K. and Izumi, F. 2008. "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis." *J. Appl. Crystallogr.*, 41;653-658.
- Monkhorst, H.J. and Pack, J.D.1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*,13; 5188-5192.
- Munz, A.W., Ziegler, C. and Göpel, W. 1995. Atomically resolved scanning tunnelling spectroscopy on Si (001)-(2x1) asymmetric dimers. *Phys. Rev. Lett.* 74; 2244 – 2250.
- Northrup, J.E. 1993. Electronic structure of Si(100)c(4x2) calculated within the GW approximation. *Phys. Rev. B*, 47; 10032 – 10035.
- Oganov, A.R. 2002. *Simulation Methods. Emu Notes in Mineralogy*,4; 83- 170.

- Park, H., Lee, J. S., Lim, H. J. and Kim, D. 2009. The Effect of Tertiary-Butyl Alcohol on the Texturing of Crystalline Silicon Solar Cells. *Journal of the Korean Physical Society*. 55; 1767-1771.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D. 1992. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64; 1045-1097.
- Perdew. J.P., and Zunger, A.1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many electron systems.*Phys. Rev B*, 23; 5048-5079.
- Perdew. J.P., and Wang, Y. 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas energy. *Phys. Rev. B*,45; 13244- 13249.
- Perdew. J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77; 3865-3868.
- Perdew. J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R. and Fiolhais, C. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46; 6671- 6687.
- Perrine, K.A., Leftwich, T.R., Weiland,C.R., Madachik,M.R. Opila,R.L. and Teplyakov, A.V. 2009. Reactions of Aromatic Bifunctional Molecules on Silicon Surfaces: Nitrosobenzene and Nitrobenzene. *J. Phys. Chem. C* 11; 6643–6653.
- Phillips, J.C. and Kleinman, L. 1959. New Method for calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev. B* 116; 287-294.
- Pollmann, J., Krüger, P., Rohlfing, M., Sabisch, M. and Vogel, D. 1996. Ab initio calculations of structural and electronic properties of prototype surfaces of group IV, III-V and II-VI semiconductors. *Applied Surface Science*, 104 / 105, 1 – 16.
- Prayongpan, P., Greenlief, C.M. 2009. Density functional study of ethylamine and allylamine on Si(100)-2 x 1 and Ge(100)-2 x 1 surfaces. *Surface Science* 603 1055–1069.
- Qiao, M. H., Cao, Y., Tao, F., Liu, Q., Deng, J. F. and Xu, G. Q. 2000. Electronic and Vibrational Properties of Thiophene on Si(100). *J. Phys. Chem. B* 104;11211–11219
- Qiao, M. H., Tao, F., Cao, Y., Li, Z. H., Dai, W. L., Deng, J. F. and Xu, G. Q. 2001. Cycloaddition reaction of furan with Si.100.-2x1. *J. Chem. Phys.* 114; 2766-2774.
- Radi, A., Ebrahimi, M., Leung, K.T. 2010. Relative reactivities of amino and ethenyl groups in allylamine on Si(100)2×1: Temperature-dependent X-ray photoemission and thermal desorption studies of a common linker molecule. *Surf. Sci.* 604 1073–1081.
- Ramstad, A., Brocks, G. and Kelly, P.J. 1995. Theoretical study of the Si (100) surface reconstruction. *Phys. Rev. B*. 51; 14504 – 14524.

- Ridley B.K. 1999. Fundamental Research and Device Technology. Tr. J. of Physics 23; 525 - 528.
- Roberts, N. and Needs, R.J. 1990. Total energy calculations of dimer reconstructions on the silicon (001) surface. Surf. Sci 236; 112 – 121.
- Scheel, H., Reich, S. and Thomsen, C. 2005. Electronic band structure of high-index silicon nanowires. Phys. Stat. Sol.(b), 242, No:12; 2474-2479.
- Self, K. W., Pelzel, R. I., Owen, J. H. G., Yan, C., Widdra, W. and Weinberg W. H. 1998. Scanning tunneling microscopy study of benzene adsorption on Si(100)-(2×1). J. Vac. Sci. Technol. A 16; 1031 - 1036
- Shorthouse, L.J., Roberts, A.J. Raval, R. 2001. Propan -2 – ol on Ni(111): identification of surface intermediates and reaction products. Surf. Sci. 480; 37-46.
- Skriver, H. L. 1984. The LMTO Method-Muffin-Tin orbitals and electronic structure. Springer. 346s., Berlin.
- Slater, J. C. 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. Phys. Rev., 81; 385-390.
- Solomons, G., Fryhle, C. 2002. Organic Chemistry. 7. Baskıdan Çeviri. Çeviri Editörleri: G. Okay, Y. Yıldırım. Literatür Yayıncılık, 1258s. ISBN: 975-8431-87-0.
- Somorjai, G.A. and Park J.Y. 2007. The impact of surface science on the commercialization of chemical processes. Catalysis Letters 115; 87 – 98.
- Srivastava, G.P. 1990. The Physics of phonons. Taylor & Francis Group. 421s., New York.
- Srivastava, G.P. 1997. Theory of semiconductor surface reconstruction. Rep. Prog.Phys. 561-613.
- Srivastava, G.P. 2000. Theoretical modelling of semiconductor surfaces and interfaces. Vacuum 57 (2000) 121-129.
- Srivastava, G.P. 2002. Surface passivation by dissociative molecular adsorption. Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumenttion and Vacuum Technology, 67;11-20.
- Srivastava, G.P. 2006. The electron counting rule and passivation of compound semiconductor surfaces. Applied Surface Science, 252; 7600- 7607.
- Sroubek, Z. 1980. Analysis of semiconductor surfaces and interfaces. Czech. J. Phys. B 30; 375.
- Stensgaard, I., Feldman L.C. and Silverman, P.J. 1981. Evidence of multilayer distortions in the reconstructed Si(001) surface. Surf. Sci. 102; 1 – 6.
- Sze, S M. 1969. Physics of semiconductor devices. Wiley. 812 s. New York
- Takeuchi, N. 2007. First principles calculations of the adsorption of acetylene on the Si(001) surface at low and full coverage. Surface Science 601; 3361–3365

- Tao, F., Wang, Z.H. and Xu, G.Q. 2002. Formation of a Benzoimine-like Conjugated Structure through the Adsorption of Benzonitrile on Si(100). *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106; 3557–3563
- Tao, F., Qiao, M.H., Li, Z.H., Yang, L., Dai, Y.J., Huang, H.G. and Qin, G. 2003. Adsorption of phenylacetylene on Si(100)-2x1: Reaction mechanism and formation of a styrene-like p-conjugation system. *Phys. Rev. B* 67; 115334.
- Tochihara, H., Amakusa, T. and Iwatsuki, M. 1994. Low-temperature scanning tunneling microscopy observations of the Si (001) surface with a low surface-defect density. *Phys. Rev. B*. 50; 12262 – 12265.
- Tromp, R.M., Smeenk, R.G. and Saris, F.W. 1981. Ion beam crystallography at the Si (100) surface. *Phys. Rev. Lett.* 46; 939 – 942.
- Tromp R.M., Hamers R.J. and Demuth, J.E. 1985. Si (001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy. *Phys Rev. Lett.* 55; 1303 – 1306.
- Ulitsky, A., Elber, R. 1990. A new technique to calculate steepest descent paths in flexible polyatomic systems. *J. Chem. Phys.* 92; 1510 – 1511.
- Veiseh, O., Sun, C., Gunn, J., Kohler, N., Gabikian, P., Lee, D., Bhattarai, N., Ellenbogen, R., Sze, R., Hallahan, A., Olson, J. and Zhang, M. 2005. Optical and MRI multifunctional nanoprobe for targeting gliomas. *Nano Lett.* 5; 1003 – 1008.
- Voue, M., Goormaghtigh, E., Homble, F., Marchand-Brynaert, J., Conti, J., Devouge, S. and De Coninck, J. 2007. Biochemical Interaction Analysis on ATR Devices: A Wet Chemistry Approach for Surface Functionalization. *Langmuir* 23; 949-955.
- Wang, X., Zhang, R.Q., Niehaus, T.A. and Frauenheim, Th. 2007. Excited State Properties of Allylamine-Capped Silicon Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 11; 2394-2400.
- Warner, J.H., Hoshino, A., Yamamoto, K. and Tilley, R.D. 2005. Water-soluble photoluminescent silicon quantum dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44; 4550 – 4554.
- Wei, S.H., Krakauer, H. and Einert, W. 1985. Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten. *Phys. Rev. B*, 32; 7792-7797
- Weier, D., Lühr, T., Beimborn, A., Schönbohm, F., Döring, S., Berges, U., Westphal, C. 2010. Photoelectron spectroscopy (PES) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the local adsorption of cyclopentene on Si(100). *Surface Science* 604; 1608–1613.
- Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A.J. 1981. 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.
- Wolkow, R.A. 1992. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si (001) at low temperature. *Phys. Rev. Lett.* 68; 2636 – 2639.

- Yamada, T. 2006. Preparation and identification of functional organic monolayers on Si wafer surfaces. *Current Applied Physics* 6S1 e26–e32.
- Yao, D., Zhang, G. and Li, B. 2008. A Universal Expression of Band Gap for Silicon Nanowires of Different Cross-Section Geometries. *Nano Letters*, 8; 4557-4561.
- Yin, M.T. and Cohen, M.L. 1981. Theoretical determination of surface atomic geometry: Si(001)-(2 x 1). *Phys. Rev. B* 24; 2303 – 2306.
- Yoshinobu, J. 2004. Physical properties and chemical reactivity of the buckled dimer on Si(100). *Progress in Surface Science* 77; 37–70.
- Zhang, R. and Gellman, A.J. 1991. Straight-Chain Alcohol Adsorption on the Ag(110) Surface. *J. Phys. Chem.* 95; 7433-7437.
- Zhou, J.G., Hagelberg, F., Xiao, C. 2006. Coverage dependence of the 1-propanol adsorption on the Si₁₁₁(1-10) surface and fragmentation Dynamics. *Phys. Rev. B* 73; 155307
- Zhu, Z., Shima, N. and Tsukada, M. 1989. Electronic states of Si(100) reconstructed surfaces. *Phys. Rev. B.* 40; 11868 – 11879.
- Zhu Z., Yudasaka, M., Zhang, M., Kasuya, D. and Iijima, S. 2003. A surface modification approach to the patterned assembly of single-walled carbon nanomaterials. *Nan. Lett.* 3; 1239-1243

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağıl KADEROĞLU

Doğum Yeri : Çorlu

Doğum Tarihi : 1982

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise :Burdur Anadolu Lisesi 2000

Lisans : Ankara Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2005)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı
(2007)

Doktora : Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl:

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2007 – ...

Yayınlar:

- **C. Kaderoğlu**, B. Kutlu, B. Alkan and M. Çakmak. 2008. Atomic and electronic properties of furan on the Si(001)-(2x2) surface. Surface Science 602; 2845–2848.
- Z. Ayduğan, **C. Kaderoğlu**, B.Alkan, M. Çakmak. 2009. Effect of hydrogenation on the electronic structure of the P/ Si(001)–(2x1) surface. Surf. Sci. 603; 2271-2275.
- **C. Kaderoğlu**, Z. Ayduğan, B. Alkan and M. Çakmak. 2010. Atomic and electronic properties of tert-butanol on the Si(001)-(2 × 1) surface. Eur. Phys. J. B 76, 359–363.

- S. Özkaya, **C. Kaderoğlu**, M. akmak, B. Alkan. Atomic and electronic structure of the stable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ compound. Azerbaijan Journal of Physics Fizika 16; 260 – 262.
- Z. Ayduğan, **C. Kaderoğlu**, B. Alkan, M. akmak. 2011. Atomic and electronic structure of the P/ Si(111)-(2x1) surface. (Değerlendirme aşamasında)
- **C. Kaderoğlu**, B. Alkan and M. akmak. 2011. Passivation effect of allylamine molecule on the electronic structure of Si(001)-(2x1) surface. (Değerlendirme aşamasında)