T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI YARIİLETKEN NANOTELLERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

SENA GÜLER ÖZKAPI

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Tez Danışmanı

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

Jüri Üyeleri	İmza
Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ	
Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ	
Prof. Dr. Merih SERİN	
Prof. Dr. Aydın ULUBEY	
Yrd. Doc. Dr. Sedat ŞENGÜL	

Tarih: 12/02/2016

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

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

12/02/2016

Sena GÜLER ÖZKAPI

Doktora Tezi

Katkılı Yarıiletken Nanotellerin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, Zinc blende yapıdaki BN yarıiletkeninin bulk ve (001) yönü boyunca uzanan farklı çaplardaki nanotellerinin yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanan Düzlem Dalga Öz Uyum Alan (PWSCF) programı kullanılarak incelenmiştir. BN yarıiletkeninden oluşturulan 0.72 nm, 0.92 nm ve 1.45 nm olmak üzere üç farklı çapta modellenen nanotellerin merkez atomu yerine Cr ve Mn atomları katkılanarak elektronik özellikleri araştırılmıştır. Cr ve Mn katkısının, nanotellerin bant aralığının daralmasına ve iletkenliğin artmasına neden olduğu belirlenmiştir. Spin polarize durumlar incelendiğinde 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin toplam durum yoğunluğunun spin yukarı ve spin aşağı durumları simetrik bir yapı göstermektedir. Bununla beraber, diğer tüm nanotellerin toplam durum yoğunluklarından antisimetrik yapı elde edilmiştir.

Yıl : 2016

Sayfa Sayısı : 66

Anahtar Kelimeler : Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Nanotel, BN, katkı atomu.

Doctoral Thesis

Theoretical Investigation of Structural and Electronic Properties of Doped Semiconductor Nanowires

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, structural and electronic properties of bulk structure of BN semiconductor in Zinc blende and nanowires with different diameter in the (001) direction have been examined by using Plane Wave Self Consistent Field (PWSCF) based on Density Functional Theory. The electronic properties of BN semiconductor nanowires with different diameter 0.72 nm, 0.92 nm and 1.45 nm have been investigated by substitutioning centre atom of these nanowires with either Cr or Mn atoms. Substitution of Cr and Mn, the nanowires is determined that the band gap narrowing and cause increased conductivity. In the analysis of spin polarized states, it is observed that in 0.92 nm diameter Cr doped BN nanowire, spin up and spin down states show symmetric structure. However, for all other nanowires antisymmetric structure has been obtained from the total density of states.

Year : 2016

Number of Pages : 66

Keywords : Density Functional Theory, Nanowire, BN, doped atom.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, bilgi, öneri ve tecrübelerinden faydalandığım danışman hocam sayın Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ' a teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve katkıları için sayın hocalarım Prof. Dr. Mümin ŞAHİN'e ve Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL'e teşekkür ederim.

Bilgi ve yardımlarıyla beni yönlendiren, sabrını ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Yrd. Doç. Dr. Barış ÖZKAPI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarıma ilk adımı atmamı sağlayan, yoluma ışık olan sayın hocam Doç. Dr. Hande TOFFOLI'ye teşekkürü bir borç bilirim.

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

Doktora sürecini birlikte tamamladığımız arkadaşım Öğr. Gör. Harun ÖZKİŞİ'ye ve Arş. Gör. Dr. Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde beni sonuna kadar destekleyen ve her türlü fedakarlığı gösteren babama, kardeşime ve erken zamanda kaybettiğim anneme sonsuz teşekkür ederim.

Bu araştırmada yer alan nümerik hesaplamaların bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER DİZİNİ vi
TABLOLARIN LİSTESİ viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ ix
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 5
TEORİ 5
2.1. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı 5
2.2. Hartree Yaklaşımı 7
2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı 8
2.4. Thomas-Fermi Teorisi 10
2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 11
2.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri 12
2.5.2. Kohn-Sham Denklemi 16
2.6. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi 19
2.7. Düzlem Dalga Yöntemi 22
2.8. Pseudopotansiyel Metot 23
2.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Şematik Gösterimi 24
BÖLÜM 3 26
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 26
3.1. BN Bulk Özellikleri 26

3.2. BulkBN'in Elektronik Özellikleri 29
3.3. Katkısız BN Nanotelleri 29
3.4. Katkılı BN Nanotelleri 35
3.4.1. Cr Katkılı BN Nanotelleri 36
3.4.2. Mn Katkılı BN Nanotelleri 47
3.5. Sonuç 58
KAYNAKLAR 60

SİMGELER DİZİNİ

SEMBOLLER

a : Örgü sabiti

a.u. : Atomik birim

E_{cut} : Kinetik enerji kesilim değeri

E_C : Korelasyon enerjisi

E_H : Hartree enerjisi

E_{ex} : Değiş-tokuş enerjisi

E_e : Elektronik enerji

E^{HF} : Hartree-Fock enerjisi

E^{TF} : Thomas-Fermi enerjisi

eV : Elektron volt

$F[n]$: Fonksiyonel

$\vec{G}$: Ters örgü vektörü

H : Hamiltonyen

$\vec{k}$: Dalga vektörü

N : Elektron sayısı

n(**r**) : Elektron yük yoğunluğu

r_c : Kor yarıçapı

T : Toplam kinetik enerji

V_{eff} : Etkin potansiyel

V_{ex} : Değiş-tokuş potansiyeli

V_{xc} : Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli

V_{ext} : Dış potansiyel

Ψ : Dalga fonksiyonu

KISALTMALAR

BN : Bor nitrür

c-BN : Kübik bor nitrür

DFT : Yoğunluk fonksiyonel teorisi

GGA : Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

İBM : İletkenlik bant minimumu

LDA : Yerel yoğunluk yaklaşımı

PWSCF :Düzlem dalga öz uyum alan

VBM : Valans bant maksimumu

ZB : Zinc blende

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 3. 1. Bulk BN için örgü sabiti değerleri 28
Tablo 3. 2. Farklı çaplardaki BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri 31
Tablo 3.3. 0.72 nm, 0.92 nm ve 1.45 nm çaplı BN nanotelleri için bant aralığı değerleri 35
Tablo 3.4. Farklı çaplardaki Cr katkılı BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri 37
Tablo 3.5. Farklı çaplardaki Mn katkılı BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri 48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2. 1. Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi 23
Şekil 2. 2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nde kullanılan enerji yaklaşımlarının şematik gösterimi.....25
Şekil 3.1. Zincblende yapıdaki BN' in birim hücresi ve bulk yapısı. 27
Şekil.3.2. Bulk BN için örgü sabitine göre toplam enerji değişimi 28
Şekil 3.3. Bulk BN'in bant yapısı ve durum yoğunluğu.....29
Şekil 3.4. Farklı çaplardaki 001 yönlü BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri.....30
Şekil 3.5. BN nanotel süperörgülerinin periyodik gösterimi 32
Şekil 3.6. 0.72 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu .33
Şekil 3.7. 0.92 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu .33
Şekil 3.8. 1.45 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu .34
Şekil 3.9. Farklı çaplardaki 001 yönlü Cr katkılı BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri 37
Şekil 3.10. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....38
Şekil 3.11. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu.....40
Şekil 3.12. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 41
Şekil 3.13. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....42
Şekil 3.14. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu.....43
Şekil 3.15. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 44
Şekil 3.16. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....45
Şekil 3.17. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu.....46

Şekil 3.18. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 47
Şekil 3.19. Farklı çaplardaki 001 yönlü Mn katkılı BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri 48
Şekil 3.20. 0.72 nmçaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....49
Şekil 3.21. 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu.....51
Şekil 3.22. 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 52
Şekil 3.23. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....53
Şekil 3.24. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu.....54
Şekil 3.25. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 55
Şekil 3.26. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu.....56
Şekil 3.27. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 57
Şekil 3.28. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu 58

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son yıllarda nanobilim ve nanoteknoloji büyük ölçüde ilerleme kaydetmekte ve pek çok alan üzerinde etkisini göstermektedir [1]. Fizik, kimya gibi temel bilimlerin yanı sıra bilgisayar teknolojisi, havacılık ve uzay çalışmaları, tıp, savunma sanayi, malzeme bilimi, tarım ve biyoteknoloji gibi birçok alanda uygulanmaktadır. Nanoteknolojinin temeli, atom ve moleküllerin bir araya getirilip nanometre ölçeğinde fonksiyonlu yapılar oluşturma prensibine dayanmaktadır. Nanoteknoloji, nanoölçek ebatlarındaki yapıların ve bileşenlerinin fiziksel, kimyasal, biyolojik özellikleri değişen malzeme ve sistemlerle ilgilenir. Nanoölçekte belli bir işlevi olabilecek yapıların malzemelerini ve kendilerini kontrollü bir şekilde üretebilmek, özelliklerini ve işlevlerini belirleyecek nanoebatlarda aygıt yapabilmek, bu aygıtları günlük hayatımızda kullanılır hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedefidir [2].

Nanomateryaller, boyutlarına bağlı olan eşsiz mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmeyi başarmıştır. Bunlar arasında, bir boyutlu yarıiletken nanoyapılar (nanoteller, nanoçubuklar, nanotüpler), nano ölçekli elektronik, optoelektronik ve fotonik teknolojisinde kullanılarak gelecek vaad eden uygulamalarda yerini almıştır [3,4,5]. Karbon nanotüpler, ilk olarak 1991'de keşfedildiğinden beri, bir boyutlu nanoyapılı sistemler, birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir [6]. Sahip olduğu özellikleri sayesinde nano-elektronik aygıtların temel yapı taşı olarak geleceği parlak olmasından dolayı [7,8,9], hızla gelişen teknolojiyle birlikte, özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılması için daha fazla çalışmada yer almaya başlamıştır. Nanotüplerin özellikleri ağırlıklı olarak kiraliteleri ile belirleniyorken, nanotellerin farklı büyüklükleri, bileşimleri ve büyüme yönleri boyunca kontrol edilebilen pek çok

özelliğinden dolayı daha fazla avantaja sahip olduğu kabul edilmiştir [10]. Yarıiletken nanoteller, kuantum elektroniği ve optoelektronik aygıtlardaki hızlı ilerlemelere konu olan nano boyuttaki malzemeler sınıfında büyük öneme sahiptir. Farklı metotlarla yapılan büyütme çalışmaları [11] küçültülmüş boyutlarının temel rollerinin anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. Burada elektronlar, küçük bir çapraz kesit alanlı ve geniş bir yüzey-hacim oranlı iki yönde hapsolmuştur. Elektronik, mekanik, optik, manyetik gibi neredeyse tüm fiziksel özellikler kuantum hapsinden etkilenmektedir.

Birçok nanotele yabancı atom katkısı yapılarak çok özel ve mükemmel fiziksel özellikler elde edilmektedir. Elektronların yük ve spin serbestlik derecelerinden faydalanan spintronik aygıtların kullanımındaki potansiyel, birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Ohno tarafından manyetik iyon olarak bilinen katkı atomu Mn, GaAs yapısına uygulanarak (GaMn)As sisteminde ferromanyetizma çalışması gerçekleştirmiştir [12]. Bundan sonra birçok teorik ve deneysel araştırmalar III-V, II-IV sistemlerine [13-17] ve metal oksitlere [18-21] geçiş metali katkılama çalışmaları ile ayrıntılı olarak gerçekleştirilmiştir. Nano ölçekli aygıtlar birçok alanda ve gelecek uygulamalarda tercih edilir olduğundan dolayı, son zamanlarda düşük-boyutlu nanomateryallere çok daha fazla önem verilmektedir. Çoğu zayıf manyetik yarıiletkenler, son yıllarda çalışılan nanotüp ve nanotellerin temeline dayanmaktadır [22-26]. Sabit oda sıcaklığında ferromanyetizmaya sahip Cr katkılı tek kristalli nanoteller başarıyla üretilmiştir [22]. Pseudo-H ile pasifleştirilmiş ZnO nanotellerine geçiş matalleri (Cr, Fe, Ni) katkısının kusur formasyon enerjileri ilk prensipler metodu kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir [23]. Wang ve arkadaşları, Mn ve Cr katkılı GaN nanotellerin ferromanyetizmasını hesaplamışlardır [24,25].

BN, zincblende, wurtzite ve hekzagonal gibi birkaç kristal forma sahip olan ve çalışmalarda yer bulan özel bir materyaldir [27-31]. Taniguchi ve arkadaşları tarafından deneysel olarak yapılan çalışmalarda, büyük boyutlu kübik bor nitrürün (c-BN) tekli kristalleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir [32-35], S, Be, Eu ve Tb katkılanarak n-tipi ve p-tipi c-BN tekli kristalin bazı özellikleri incelenmiştir. Be katkılanan polikristal c-BN filmlerinin elektriksel özellikleri He ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [36]. Yoshida ve Nose'un çalışma grubu Mg ve Zn katkılı c-BN ince filmlerin yarıiletkenlik özelliklerini incelemişlerdir [37,38,39]. Si katkılı c-BN ince filmlerin taşınım özellikleri Ying ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır [40]. Teorik olarak bakıldığında, c-BN için B ve N atom boşluğu, Be, Mg Ve Si katkısı çalışması Gubanov ve arkadaşları tarafından

gerçekleştirilmiştir [41,42]. Çoğunlukla GaN olmak üzere III-N için kusur ve katkı çalışmaları Van de Walle ile Neugebauer tarafından[43] ve yer değişimli S katkılı c-BN için katkı durumları ile elektronik yapısı üzerine araştırmalar [44] ilk prensip hesaplamaları ile yapılmıştır.

Bu kristal yapıların haricinde BN'in nanotüp ve nanotel şeklini alan çalışmaları da literatürde yer almaktadır. BN nanotüplerin denge ve elektronik yapı hesaplamaları teorik olarak 1994'te ortaya koyulmuştur [45-46]. 1995'te ise metal bir yuva içine sıkıştırılmış BN elektrodu kullanılan metodla gerçekleştirilmiştir [47]. Xie ve Zhang tarafından BN nanotüpüne V, Cr, Mn katkısı ilk prensip hesaplamalarıyla elde edilmiştir [48]. Bunlardan başka pek çok sentez metodu ve teorik çalışma gerçekleştirilmiştir [49-52]. Tüm hesaplamalar, BN nanotüplerin yarıiletken olduğunu ve büyük çaplı BN nanotüplerin, tüpün kiralitesinden etkilenmeyen sabit bir bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. BN nanoteller ile ilgili çalışmalara da nadir olarak rastlanmaktadır [53,54]. Son zamanlarda ise özellikle sentezleme çalışmaları görülmeye başlanmıştır [55].

BN, yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal darbe direnci, yüksek elektriksel direnç, düşük dielektrik sabiti, kolay işlenirliği gibi özellikleri sayesinde bazı araştırmacıların ilgi alanına girerek çalışmalarda rol oynamayı başarsa da teorik nanotel çalışmalarında nadir olarak görülmektedir. He ve arkadaşları, III-V grubu GaN, GaAs, InP gibi yarıiletkenler için pek çok teorik çalışma varken, saf BN nanotellerinin teorik çalışması bulunmadığına değinerek, BN nanotüp çalışmalarının spintronik aygıtlarda kullanılan potansiyele sahip nanoyapılar olduğunu gözlemlemişlerdir. Böylece BN nanotellerinin boyutlarına bağlı denge ve elektronik yapılarının belirlenmesi gerektiğini öngörmüşlerdir. Bu grup tarafından gerçekleştirilen BN nanotellerin V katkısının etkisi ve elektronik yapısı çalışması ilk prensip yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [56]. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, BN nanotüpleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Saf BN nanotellerin çapının artmasıyla daha kararlı hale geldiği, V katkılı tellerde ferromanyetik taban durum ve elektronik özelliklerin yarı metaliklik gösterdiği belirtilmiştir.

BN nanotellerin denge, geometri ve elektronik yapısı ve nanotel çapına bağlı özellikleri ile geçiş metali atomların katkısının etkisi ile ilgili kapsamlı teorik çalışmalar yok denecek kadar azdır. Temeli yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ilk prensip

hesaplamalarıyla gerçekleştirilen bu tezin, BN nanotellerinin gelecekteki uygulamalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu tezde planlama şu şekilde oluşturulmuştur. Bölüm 1'de nanoteknolojiye kısa bir giriş yapılarak, nano boyutlarda gerçekleştirilen çalışmalardan bahsedilmiştir. Bununla birlikte BN yarıiletkeninin literatürdeki yerine değinilerek yapılan çalışmalar özetlenmiştir. Bölüm 2'de yapılan hesaplamalarda kullanılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hakkında ayrıntılı bilgi verilmiştir. Bölüm 3'te ise temeli Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanan Düzlem Dalga Öz Uyum Alan Programı (PWSCF) kullanılarak hesaplanan bulk BN'in ve bu yapıdan kesilerek modellenen üç farklı çaptaki nanotellerin yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek sonuçlar tartışılmıştır. Ayrıca bu nanotellerin merkez atomu yerine Cr ve Mn atomları katkılanarak, elektronik özelliklerine olan etkisi ele alınmıştır.

BÖLÜM 2

TEORİ

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, temelleri 1960'lara dayanan, atom ve molekül seviyesindeki maddelerin özelliklerini açıklayabilmek ve davranışlarını kontrol edebilmek amacıyla ortaya atılmış başarılı bir teoridir. Çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmasıyla katıhal fiziğindeki elektronik yapı hesaplamaları ve çeşitli malzeme modelleme problemleri için dayanak noktası haline gelmiştir.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi, basit yapılı malzemelerin yanı sıra kompleks malzemelere de uygulanabilen başarılı bir teoridir. Bu teorinin temel prensibi, etkileşen çok elektronlu bir sistemin herhangi bir özelliğini, taban durum yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak inceleyebilmektir.

Çok elektronlu sistemlerde işlem yapmak fazlasıyla zordur. Çünkü N elektronlu bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü karmaşık olmaktadır. Bu nedenle sistemin dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğu kullanılarak çok büyük sistemlerde bile hesaplama yapmak mümkün hale gelmektedir.

2.1. Çok Cisim Problemi ve Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Atom ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan temel denklem olarak bilinen Schrödinger Denklemini analitik ve nümerik çözümlerini bulmak oldukça zordur. Fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamak ise karmaşıktır. Bu zorluğu

ortadan kaldırmak amacıyla sistemin tüm dalga fonksiyonlarını tek bir dalga fonksiyonu altında toplayan Born-Oppenheimer yaklaşımı ile çözümü basite indirgemek mümkündür.

Schrödinger Denkleminin zamandan bağımsız en basit formu

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

olarak verilir. Burada H Hamiltonyen operatörü, Ψ dalga fonksiyonu, E ise toplam enerjidir. Seçilen her bir Hamiltonyen için Ψ dalga fonksiyonu, N tane elektronun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonudur. Bu sistemin Ψ dalga fonksiyonu,

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

şeklinde gösterilmektedir. Atomik birimler dikkate alındığında ($\hbar = m_e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$), N parçacıklı bir sistemin Hamiltonyeni,

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I}\nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_I\right|} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \sum_{I=1}^{N_e}\sum_{j>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{\left|\vec{R}_I - \vec{R}_j\right|} \tag{2.3}$$

formunda ifade edilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisi, üçüncü terim elektronlar ve çekirdek arasındaki, dördüncü terim elektronlar arasındaki, beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimini gösteren ifadelerdir. Ayrıca; M kütleyi, Z atom sayısını, $\vec{r}$ ve $\vec{R}$ ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarını ifade etmektedir. Çekirdeğin kütlesinin, elektronun

kütlesinden daha ağır olduğu göz önüne alındığında [57] sabit çekirdek etrafında hareketli olan elektronlardan söz etmek mümkündür. Çekirdekten gelen terimleri ihmal edip bu durumu formülize edecek olursak,

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

şeklini alır. Bu ifade N tane elektronun, N tane çekirdek alanındaki hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen olarak bilinir. Buradaki ikinci terim elektronlar üzerine uygulanan dış potansiyel, üçüncü terim ise elektron-elektron etkileşme potansiyelidir. Buradaki Hamiltonyen, çözümü kolaylaştırmasına rağmen, çok-elektron dalga fonksiyonu 3N tane değişken içerdiğinden dolayı, Schrödinger denklemindeki çözüm karmaşıktır.

2.2. Hartree Yaklaşımı

Sistemdeki Hamiltonyen, tek parçacıklı hale indirgenmesine rağmen çözümündeki karmaşık durum devam etmektedir. Hartree tarafından ortaya atılan öz-uyum alan yöntemi ile bu durum için çözümde kolaylık sağlamak amaçlamıştır [58]. Hartree Yaklaşımı'na göre, çözümü zorlaştıran terimin, sistemdeki etkileşen elektronlardan gelen katkı olduğu ifade edilmektedir. Etkileşen terim $V_{e\text{-}e}$ sıfır alındığı durumda elektronların etkileşimini hesaba katmak amacıyla öz uyumlu alan ortaya konulmuştur. Böylece, tüm sistemi bir ϕ dış potansiyel etkisinde farzedip seçilen n. elektronun potansiyelini ϕ_n şeklinde diğer elektronlardan ayırırsak sadece n. elektronun potansiyel enerjisine bağlı koordinatlar elde edilecektir. Artık n. elektronun Hamiltonyeni,

$$H_n = -\frac{1}{2}\nabla_n^2 + \phi_n(\vec{r}_n) + V_n(\vec{r}_n) \tag{2.5}$$

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

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_n(\vec{r_i}) \tag{2.6}$$

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

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

2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı; elektronların, diğer elektronlar tarafından oluşturulan alan içerisinde bağımsız olarak hareket ettiğini ifade etmektedir. Buna karşılık Coulomb etkileşimi hesaba katıldığı durumda, elektronların hareketlerinin birbirine bağlı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Pauli İlkesi'ne aykırı olan simetri durumu da göz önüne alındığında dalga fonksiyonunun antisimetrik yapıda olması gerektiği görülür.

Bu problem Hartree-Fock [59] ve Slater [60, 61] tarafından çözülerek antisimetri özelliğini sağlamış ve dalga fonksiyonu, Slater determinantı,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.7}$$

formunda gösterilmiştir. Toplam enerji minimizasyonuna sahip bir deneme dalga fonksiyonu içeren Slater determinantı aynı zamanda tek elektron dalga fonksiyonuyla elde edilen denklemin çözümüyle Hartree-Fock eşitliğine ulaşılır. Hamiltonyenin beklenen değerinin i. elektronun dalga fonksiyonuna göre minimize edilmesiyle Hartree-Fock eşitliği,

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) + V_{ex}(\vec{r}_i) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i^{HF} \Psi_i(\vec{r}) \tag{2.8}$$

formunu alır. Antisimetrik dalga fonksiyonları tarafından meydana getirilen V_{ex} potansiyel terimi, değiş-tokuş potansiyeli olarak bilinmektedir. Hartree-Fock enerjisi, değiş-tokuş enerjisini de içerdiğinden dolayı Hartree yaklaşımından farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda Hartree-Fock enerjisi,

$$E^{HF} = E_H + E_{ex} \tag{2.9}$$

formundadır [62]. Burada E_H Hartree enerjisi, E_{ex} değiş-tokuş enerjisidir. Hartree-Fock yönteminde, $E_{HF} \geq E$ eşitsizliği geçerlidir. Bu durum elektronlar arasındaki korelasyonun ihmal edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yöntemle hesaplanan enerji değeri, taban durum enerjisine göre daha büyük bir değere sahip olmaktadır. Dolayısıyla taban durum enerjisi ile Hartree-Fock enerjisi arasındaki fark korelasyon enerjisi [63],

$$E_C = E - E^{HF} \tag{2.10}$$

şeklinde gösterilir.

2.4. Thomas-Fermi Teorisi

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

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} \tag{2.11}$$

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

$$E^{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \frac{n(\vec{r})Z}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \tag{2.12}$$

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

Thomas-Fermi modeli, atomlara uygulanmasıyla elde edilen başarılara rağmen madde içindeki elektronlar arasında korelasyonu ihmal ettiğinden dolayı başarısız olmaktadır. Dirac tarafından formüle edilen değiş-tokuş için oluşturulan yerel yaklaşıma rağmen teori pek çok uygulamada yetersiz kalmış ve doğru sonuca ulaşamamıştır [64]. Böyle yaklaşımların başarısız olması moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel gerçeklerin göz ardı edilmesinden kaynaklanmaktadır.

2.5. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, materyallere uygulanan en popüler ve başarılı kuantum mekaniksel yaklaşımlardan biridir. Thomas ve Fermi'nin ortaya attığı teori, Hohenberg-Kohn [65] ve Kohn-Sham [66] tarafından geliştirilerek maddelerin temel durum özelliklerini belirlemede oldukça kullanılır bir hale gelmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin ana fikri, $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içerisinde etkileşen elektronlar için taban durum elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ 'nin $V(\vec{r})$ 'yi belirleme düşüncesine dayanmaktadır. Buna göre, dalga fonksiyonunu kullanmak yerine, elektron yük yoğunluğunun fonksiyoneli kullanılmaktadır. Karmaşık veya reel sayılara dönüştürülebilen ifadeler ise fonksiyonel olarak tanımlanmaktadır.

Elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$, sistemin gözlemlenebilen operatörüdür ve tek parçacık elektron yük yoğunluğunun beklenen değeri hesaplanarak elde etmek mümküdür. Yoğunluk operatörü,

$$\hat{\mathrm{n}}(\vec{r}) = \sum_{i=1.N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \tag{2.13}$$

formundadır. Buradan, yoğunluğun beklenen değerini hesaplandığında,

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

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

$$= N \int |\Psi(\vec{\mathrm{r}}, \ldots \vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{N}})|^2 \mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}_2 \ldots \mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}_{\mathrm{N}} \tag{2.14}$$

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

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N \tag{2.15}$$

formuyla elektron sayısına ulaşılır.

2.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

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

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, elektron yoğunluğu $n(r)$ tarafından belirlenen dış potansiyel $V_{ext}(r)$'yi ifade etmektedir. Bu teoreme göre, bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu biliniyorsa, herhangi bir taban durum özelliği belirlenebilmektedir. Dış potansiyelin etkisi altında hareket eden N elektronlu bir sistemin Hamiltonyeni,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(\vec{r_i}) + V(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots \vec{r_N}) \tag{2.16}$$

olarak ifade edilir. Aynı $n(r)$ yoğunluğunda verilen fakat diğer potansiyelden bir sabit ile farklılaştırılan bir $V'_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinin var olduğu farzedildiğinde, bu durum iki

farklı temel durum dalga fonksiyonları $\Psi_{ext,1}(\vec{r})$ ve $\Psi_{ext,2}(\vec{r})$'ye karşılık gelen iki farklı dış potansiyel $V_{ext,1}(\vec{r})$ ve $V_{ext,2}(\vec{r})$'ye sahip olunduğu anlamına gelmektedir.

Aynı sistemin $V_{ext,1}$ ve $V_{ext,2}$ olmak üzere iki farklı potansiyelden ayrı ayrı etkilendiğini farzedersek,

$$\widehat{H}_1 = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V_{ext,1}(\vec{r_i}) + V(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots \vec{r_N}) \tag{2.17}$$

$$\widehat{H}_2 = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V_{ext.2}(\vec{r_i}) + V(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots \vec{r_N}) \tag{2.18}$$

formlarında iki farklı Hamiltonyen elde edilir. Sonuç olarak taban durum enerjileri E_1 ve E_2 ile birlikte $\widehat{H}_1$ ve $\widehat{H}_2$ olmak üzere iki farklı Hamiltonyen meydana gelmektedir. Bu durumda iki taban durumu için iki farklı dalga fonksiyonu elde edilmelidir. Buna göre,

$$\widehat{H}_1\Psi_1 = E_1\Psi_1 \tag{2.19}$$

$$\widehat{H}_2\Psi_2 = E_2\Psi_2 \tag{2.20}$$

formları elde edilir. Burada $\Psi_1 \neq \Psi_2$. Ayrıca Ψ_1 ve Ψ_2'nin aynı yoğunluğu verdiği varsayılmaktadır. Bu durumda yoğunluk fonksiyonu,

$$n(\vec{r}) = \langle\Psi_1|\hat{n}(\vec{r})|\Psi_1\rangle = \langle\Psi_2|\hat{n}(\vec{r})|\Psi_2\rangle \tag{2.21}$$

formunda ifade edilir. Varyasyonel ilkeye göre, $\widehat{H}_1$ Hamiltonyenine sahip olan Ψ_1 dalga fonksiyonunun enerjisi daha küçük olmaktadır. Bu durum,

$$\langle \Psi_1 | \widehat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 < \langle \Psi | \widehat{H}_1 | \Psi \rangle \tag{2.22}$$

şeklinde formalize edilir. Rastgele dalga fonksiyonu Ψ_2 olarak seçilirse,

$$\langle \Psi_2 | \widehat{H}_1 | \Psi_2 \rangle > E_1 \tag{2.23}$$

formu elde edilir. 2.17 ve 2.18 denklemleri ve yoğunluk ifadesi kullanılarak,

$$E_1 - E_2 < \int n(\vec{r})[V_{ext,1}(\vec{r}) - V_{ext,2}(\vec{r})] d\,\vec{r} \tag{2.24}$$

şeklinde yazılabilir. Aynı şekilde Ψ_1 ve Ψ_2'nin değişimi durumunda,

$$E_2 - E_1 < \int n(\vec{r})[V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] d\,\vec{r} \tag{2.25}$$

olarak yazılabilir. 2.24 ve 2.25 denklemlerinin birbiriyle çeliştiği görülmektedir. Bu sebeple bu iki denklem eş zamanlı olarak doğru kabul edilemez. Buradan anlaşılan temel varsayım, Ψ_1 ve Ψ_2'nin aynı yoğunluğu verdiği düşüncesinin yanlış olmasıdır. İlk Hohenberg-Kohn Teoreminin sonucu, aynı elektron yoğunluğunu sağlayamayan iki farklı dış potansiyelin var olduğudur [67]. Dış potansiyel, taban durum parçacık yoğunluğu tarafından benzersiz bir şekilde tanımlanmaktadır.

İkinci Hohenberg-Kohn Teoremi' nin dayandığı varyasyonel ilkeye göre, tüm sistem için iç potansiyel enerji ve kinetik enerji davranışlarının aynı olduğu göz önüne alınmaktadır. Bu iki enerji, evrensel fonksiyonel $F[n]$ ile ifade edilirse, elektronik enerji,

$$E_e[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \tag{2.26}$$

şeklinde yazılabilir. $n(\vec{r})$ taban durum elektron yoğunluğu ve Ψ taban durum dalga fonksiyonu ise bu enerji, taban durum enerjisine eşittir. Böylece taban durum elektronik enerji,

$$E_e[n] = min_{\Psi\to n}\langle\Psi|\hat{H}_e|\Psi\rangle \tag{2.27}$$

formunda yazılabilir. Varyasyonel ilkeye göre daha yüksek bir enerji vermesi açısından farklı bir $n'(\vec{r})$ yoğunluğuna ihtiyaç duyulmaktadır. $n(\vec{r})$ yerine $n'(\vec{r})$ kullanılırsa, uygun dalga fonksiyonu kullanılarak oluşturulan elektronik enerji,

$$E_e[n'] = min_{\Psi'\to n'}\langle\Psi'|\hat{H}_e|\Psi'\rangle \tag{2.28}$$

şeklinde elde edilir. Yeni dalga fonksiyonu, sistemin taban durumu olamayacağından dolayı elektronik hamiltonyenin beklenen değeri, dış taban durum enerjisinden daha yüksek bir enerji değeri vermelidir. Buna göre,

$$E_e[n'] > E_e[n] \tag{2.29}$$

formu elde edilir. İkinci Hohenberg Kohn Teoreminin sonucuna göre; elektronik enerji, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazılan sistemin toplam enerjisi $n(\vec{r})$ 'ye göre minimize edildiğinde, taban durumun toplam enerjisi bulunmaktadır. Enerjinin minimize edilmesiyle oluşturulan doğru yoğunluk, taban durum yoğunluğudur. Eğer evrensel fonksiyonel $F[n]$ bilinirse, taban durum enerjisini belirlemek basitleşir ve yoğunluğu belirlemek daha kolay olacaktır. Her Hohenberg Kohn teoreminin kanıtı, dejenere olmayan enerji seviyelerini göz önünde bulundurur. Dejenere olduğu durumda ilk teorem ispatlanamayacaktır.

2.5.2. Kohn-Sham Denklemi

Çok elektronlu, etkileşen zor bir sistemin yerine, Hamiltonyenleri uyuşan ve kolayca çözülebilen yardımcı bir sistemin koyulması düşüncesiyle Kohn ve Sham tarafından Hohenberg-Kohn Teoremlerinin pratik bir uygulaması olarak gerçekleştirilmiştir [66]. Kohn ve Sham, etkileşen orijinal sistemin taban durum yoğunluğunu, seçilmiş olan etkileşmeyen sisteminki ile eşit olduğunu varsaymışlardır. Bu durum, etkileşmeyen sistem için yoğunluğun bir değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine yerleştirilmiş çok parçacık terimleri ile tam olarak çözülebilen bağımsız parçacık denklemlerine yol açmaktadır. Bu denklemler çözülerek orijinal etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu ve enerjisini belirlemek mümkündür.

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

$$\widehat{H}' = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \tag{2.30}$$

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

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.31}$$

kullanılarak ve yardımcı sistemin yoğunluğu, her bir orbitalin karelerinin toplamı olarak,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.32}$$

ile ifade edilir. İkinci Hohenberg-Kohn Teoremi, dış taban durum yoğunluğu için elektronik enerji $E_e[n]$ 'nin minimum olacağını belirtir. Buna göre, yoğunluktaki değişim taban durum için herhangi bir farklılık gerçekleştirmeyeceğinden,

$$\delta E_e[n] \equiv E_e[n + \delta n] - E_e[n] = 0 \tag{2.33}$$

şeklinde yazılabilir. n'deki değişimin elektronların toplam sayısını değiştirmediği düşünülürse, Lagrange çarpanları metodu kullanılarak bu eşitlik,

$$\delta \left[E_e[n(\vec{r})] - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} \left(\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j} \right) \right] = 0 \tag{2.34}$$

formunu alır. Bu eşitlik, fonksiyonel türevlerin özellikleri kullanılarak,

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[E_e[n(\vec{r})] - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} \left(\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j} \right) \right] = 0 \tag{2.35}$$

olarak yazılır. Temel fikir, yoğunluğa bağlı toplam enerjinin minimize edilmesi olmasına rağmen, kinetik enerji terimleri yoğunluk terimleri cinsinden yazılamaz. Bu

yüzden, yoğunluk yerine orbitallein kompleks eşleniğine bağlı minimizasyonunu gerçekleştirmek tercih edilir. Bu durumların her ikisinin de aynı sonucu verdiği belirtildiği için eşitlik,

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*(\vec{r})}\left[-\frac{1}{2}\sum_n^{N_e}\int d\vec{r}\phi_n^*(\vec{r})\nabla^2\phi_n(\vec{r})\right] + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})}\left[\int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2}\iint\frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' + \int d\vec{r}n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))\right]\frac{\delta n(\vec{r})}{\delta\phi_i^*(\vec{r})} = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.36)$$

şeklinde yazılabilir. Fonksiyonel türev özellikleri kullanılarak ve $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olan $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ göz önüne alınarak yukarıdaki denklem,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \int\frac{n(\vec{r}\prime)}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|}d\vec{r}' + \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r})\frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i \quad (2.37)$$

halini alır. Denklem eş zamanlı olarak çözülürse, tek parçacıklı orbitaller cinsinden çok parçacıklı sistemi temsil ettiği görülür. Burada ilk terim, bağımsız parçacık kinetik enerjisidir. Parantez içindeki birinci terim dış enerji, ikinci terim Hartree potansiyelidir. Üçüncü ve son terimler ise değiş- tokuş korelasyon potansiyelidir. Parantez içindeki tüm terimler V_{eff} etkin potansiyel olarak ifade edilirse,

$$\left[\hat{T} + V_{eff}\right]\phi(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.38)$$

formunu alır. Burada ε_i, özdeğerlerdir. 2.37 denklemi düzenlenirse,

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{2.39}$$

formu Kohn-Sham denklemi olarak elde edilir. Bu denklem, yoğunluk fonksiyonel teorisinin en önemli eşitliklerinden biridir. Fiziksel olarak ise, etkileşen elektronlarının hareketinin bağımsız parçacıkların bir sistemi olarak işleyebileceğini açıklamaktadır. Eğer elektronlar ortak bir etkin potansiyel V_{eff} de hareket ediyorsa, bu denklemlerin kendi içinde tutarlı olması gereken potansiyel ile çözümü sağlanarak taban durum yoğunluğu ve enerjisinin hesaplanması mümkündür.

2.6. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

Yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak ifade edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[n] \cong \int d\vec{r} n(\vec{r})\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) \tag{2.40}$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) \cong \varepsilon_{xc}[n] + n(\vec{r})\frac{\delta\varepsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.41}$$

formunda E_{xc}'nin fonksiyonel türevi olarak gösterilir. Burada ilk terim, denklem 2.40 ile gösterilen formda belirtilmiştir. İkinci terim ise, değiş-tokuş korelasyon yoğunluğuna göre değişimden kaynaklanan bir ifadedir. Bir yalıtkan içerisinde, bu türev, n'nin bir fonksiyonu olarak kesikli bir şekilde değişen yapıya sahip olan bir bant aralığında süreksizdir. Böylece, bir kristal içindeki tüm elektronlar için ifade edilen Kohn-Sham

potansiyelinin, tek bir elektron eklendiğinde az bir miktar değişmesi sayesinde bir türev kesikliliğine sahip olmaktadır [68, 69]. Bu durumda, gerçek Kohn-Sham teorisinde, en yüksek dolu ve en düşük dolu olmayan özdeğerler arasındaki fark asıl bant aralığına eşit olmamalıdır. Benzer olarak bir molekülün durumlarının tam enerjileri içinde, başka bir molekülün uzakta olması nedeniyle kayma olabilmektedir [70].

Yoğunluğun bir fonksiyoneli ile ifade edilen değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$'nin, Kohn-Sham yaklaşımındaki önemi büyüktür. Bu yaklaşımla etkileşen çok-cisim probleminin çözümü, bağımsız parçacık denklemlerininin çözümüne göre daha kolaydır. Ayrıca bağımsız parçacık kinetik enerjisi ve uzun sıralı hartree terimleri ayrılıp, kalan değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli $E_{xc}[n]$, yoğunluğun yerel veya hemen hemen yerel bir fonksiyoneline yaklaştırılabilir.

$E_{xc}[n]$'yi ifade etmek için kullanılan iki yaklaşımdan birincisi Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'dır. Bu yaklaşımda $E_{xc}[n]$, $n(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin bileşenleri iki kısımda incelendiğinde, homojen elektron gazının birim hacimdeki değiş-tokuş enerjisi tam olarak bilindiği için $E_x[n]$ enerjisini tanımlamak oldukça basittir [71, 72]. Homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisi,

$$\varepsilon_x^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \tag{2.42}$$

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

Etkileşen bir homojen elektron sisteminin korelasyon enerjisinin belirlenmesi tam olarak bilinmediğinden dolayı korelasyon enerjisi $E_c[n]$ için durum daha karmaşıktır. Korelasyon kısmında, elektron gazı için Quantum Monte Carlo (QMC) hesaplamaları olarak bilinen çalışmalar Ceperly ve Alder tarafından başarılı bir şekilde verilmiştir [73]. $E_{xc}[n]$ için LDA formalizmi,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r}\, n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \tag{2.43}$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{hom}\big(n(\vec{r})\big) = \varepsilon_{x}^{hom}\big(n(\vec{r})\big) + \varepsilon_{c}^{hom}\big(n(\vec{r})\big) \tag{2.44}$$

formundadır. Homojen sistemlerde çok iyi çalıştığı bilinen LDA, taban durum özelliklerini açıklama konusunda, toplam enerji ve bant yapısı hesaplamalarında da başarılı sonuçlar vermektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada kullanılan en basit ve en popüler metottur.

$E_{xc}[n]$'yi ifade etmek için kullanılan ikinci yaklaşım ise Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)'dır. Bu yaklaşım, yoğunluk gradyentinin büyüklüğünün ($|\nabla^2|$) fonksiyoneli kullanılarak oluşturulur. GGA'da homojen olmayan elektron gazı göz önüne alındığından dolayı $n(\vec{r})$ durum yoğunluğu her yerde aynı değildir. Farklı yük yoğunluğu için değiş-tokuş korelasyon enerjisi, kesin sonuca göre farklılık gösterir. Bu farklılığı ortadan kaldırmak amacıyla yük yoğunluğunun gradyenti kullanılmaktadır. $E_{xc}[n]$ için GGA formalizmi,

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

$$\equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(n)F_{xc}(n, |\nabla^2|) \tag{2.45}$$

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

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

2.7. Düzlem Dalga Yöntemi

Periyodik katıların hesabında düzlem dalgalar kullanılmaktadır. Bloch Teoremi'ne göre ötelemeli periyodikliğe sahip olan katılardaki her elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalgaların toplamı şeklinde,

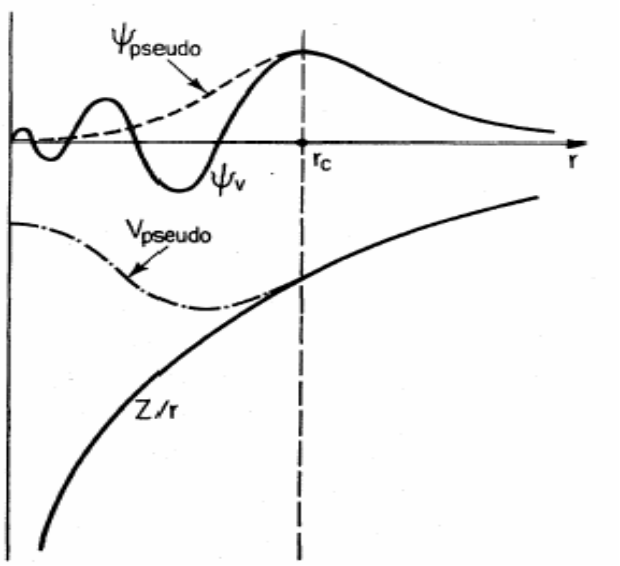
$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \tag{2.46}$$

formunda ifade edilmektedir. Burada $\vec{G}$, ters örgü vektörüdür. Elektronik durumlar yalnızca bağlanma şartları tarafından belirlenen k nokta setlerinde izinlidir. İzinli k noktalarının yoğunluğu hücrenin hacmi ile orantılıdır. Bloch teoremi, her bir $\vec{k}$ noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının ayrık bir düzlem dalga baz seti tarafından açılabileceğini ifade eder. Birbirlerine çok yakın olan k noktalarındaki elektronik dalga fonksiyonları neredeyse özdeştir. Böylece tek bir k noktası, k uzayındaki özel bir bölge üzerinden dalga fonksiyonlarının temsili için yeterli olacaktır. Brillouin bölgesindeki özel k noktalarında elektronik durumu hesaplayan bazı metodlar bulunmaktadır [74]. Bu metodlardan biri kullanılarak birkaç k noktasında elektronik potansiyel ve toplam enerji için doğru bir yaklaşım elde edilebilir. Herhengi bir hatanın büyüklüğü, daha yoğun k nokta seti kullanılarak azaltılabilir. Hesaplamaların doğruluğu, kinetik enerjiye olan katkının maksimumu şeklinde tanımlanan E_{cut} kesme enerjisi ile yapılır. Sonsuz sayıda $\vec{G}$ ters örgü vektörünün varlığından dolayı bu vektörleri belirli bir değerde kesmek gerekir. Bu değer, kinetik enerjinin maksimum

değeri ile sınırlandırılarak, $\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \leq E_{cut}$ şartını sağlar. Böylece düzlem dalga baz seti, belirlenen kesme enerjisinden daha az kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgaları içerir. Sonlu sayıda k noktasının dahil edilmesiyle belirlenen kesme enerjileri ile düzlem dalga baz setlerinin kesilmesi hesaplanan enerjide bir hataya neden olduğu durumda, kesme enerjisi arttırılarak, hatanın büyüklüğü azaltılabilir.

2.8. Pseudopotansiyel Metot

Kor elektronlarının etkisini azaltmak için Coulomb iyonik potansiyel yerine pseudopotansiyel olarak adlandırılan bir potansiyel kullanılır. Atomdaki kor elektronları, kimyasal bir bağın oluşumu gibi çevresel değişimlerden daha az etkilenir. Ayrıca valans durum dalga fonksiyonları, kor bölgesi civarında yüksek salınımlı davranışlar sergilemektedir. Bu tip davranışların doğru temsil edilmesi için çok fazla sayıda düzlem dalgaya gereksinim duyulur. Bu durum bilgisayar hesaplamalarında çok zaman alacağından dolayı pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanımı ile elektronik dalga fonksiyonlarının açılması mümkündür [75, 76, 77].



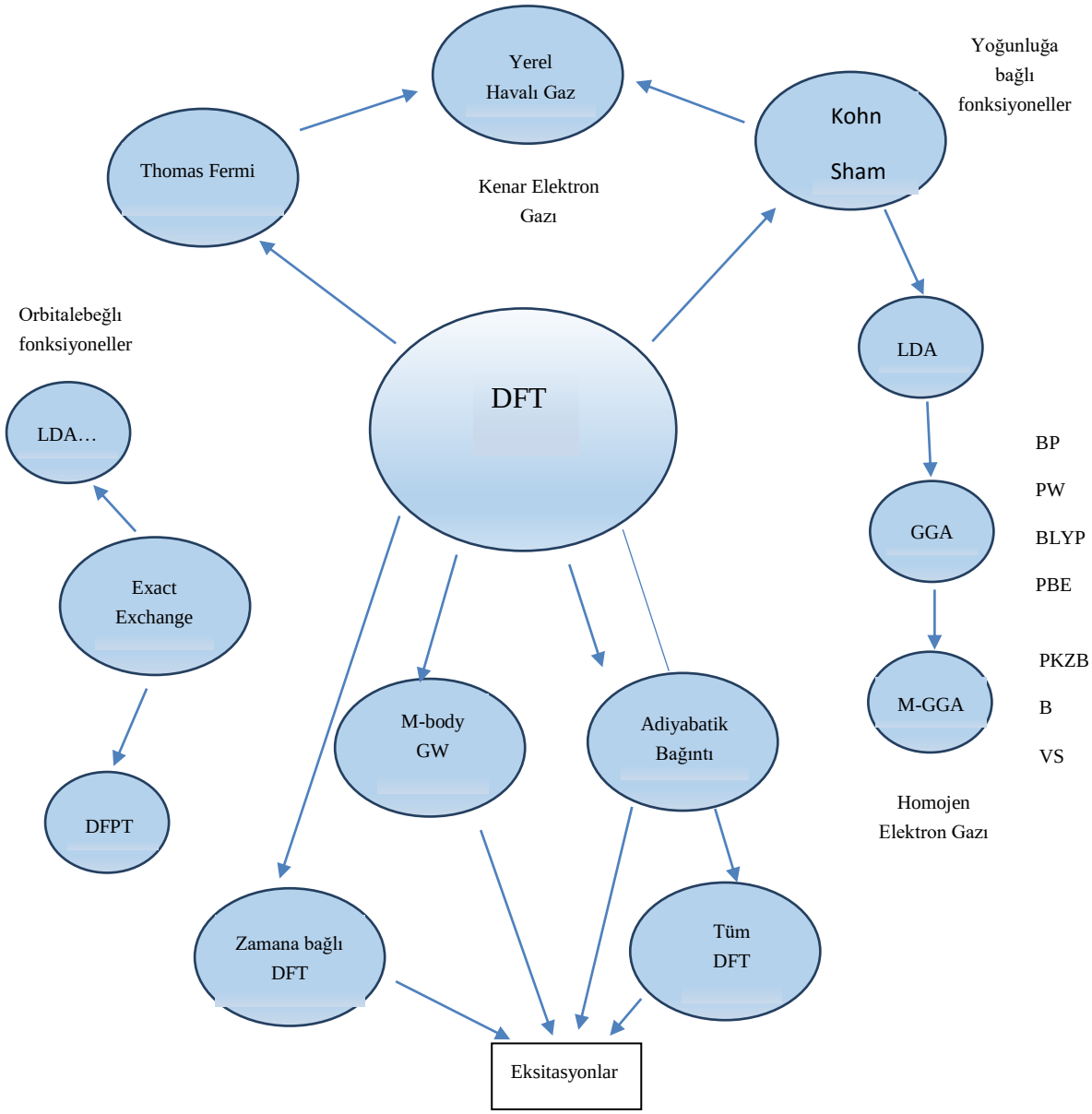
Şekil 2.1. Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun şematik gösterimi

Burada r_c , kor yarıçapını göstermektedir. Kesikli çizgiler pseudoelektron potansiyellerini, düz çizgiler ise tüm elektronları ifade etmektedir. Gösterilmek istenen dalga fonksiyonu çok sayıda baz fonksiyonu gerektirmektedir. Bundan dolayı, hızlı titreşimler yapan valans elektronları dalga fonksiyonu yerine pseudo dalga fonksiyonu, Coulomb potansiyeli yerine pseudopotansiyel kullanılmaktadır. Böylece her iki dalga fonksiyonu ve her iki potansiyel aynı davranışa sahip olmaktadır.

Kor elektronları atom içerisinde lokalize olurken, valans elektronları bağlanmaya katkıda bulunduğundan dolayı bir maddenin özellikleri valans elektronları tarafından belirlenir. Kor elektronları hareketsiz kabul edildiği için pseudopotansiyel yaklaşım, kor elektronlarını ihmal edip, valans elektronlarını hesaba katmaktadır. Böylece, daha az sayıda elektron ile daha az sayıda düzlem dalga kullanılarak hesaplama yapılmaktadır.

2.9. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Şematik Gösterimi

Nanoyapılarda elektronik hesaplamalar yapılırken şematik gösterimler kullanıcılara bazı kolaylıklar sağlar. Şekilde 2.2'de, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin çatısı altında toplanan elektronik kinetik, değiş-tokuş ve korelasyon dağılımlarını ele alan ayrıca elektronik eksitasyonları da içeren farklı yaklaşımların şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nde kullanılan enerji yaklaşımlarının şematik gösterimi

BÖLÜM 3

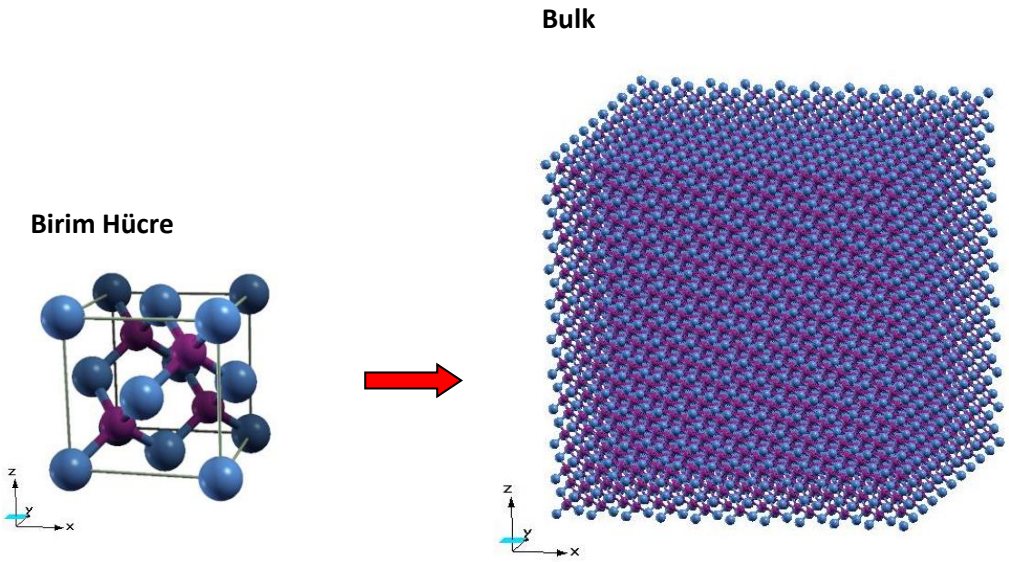
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde BN bulk yapısının, saf ve geçiş metalleri ile katkılanmış BN nanotellerinin yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamaları ile incelenmiştir.

Hesaplamalarımızda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'ne dayanan Düzlem Dalga Öz Uyum Alan (PWSCF) paket programı [78] ve elektronların değiş-tokuş korelasyon potansiyeli için genel gradyent yaklaşımını (GGA) içeren Perdew-Burke-Enzerhorf formülasyonu kullanılmıştır[79].

3.1. BN Bulk Özellikleri

BN, III-V grubuna ait ikili bileşik yarıiletkenlerinden biridir. Hekzagonal, zincblende (ZB) ve wurtzite yapıda bulunabilir. Bu çalışmada modellenen tüm sistemlerde atomik dizilim ZB yapıda oluşturulmuştur. Bu yapıda oluşturulan BN birim hücresi x, y ve z yönlerinde periyodik olarak çoğaltıldığında bulk yapısı elde edilebilir. Oluşturulan BN birim hücre ve bulk yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

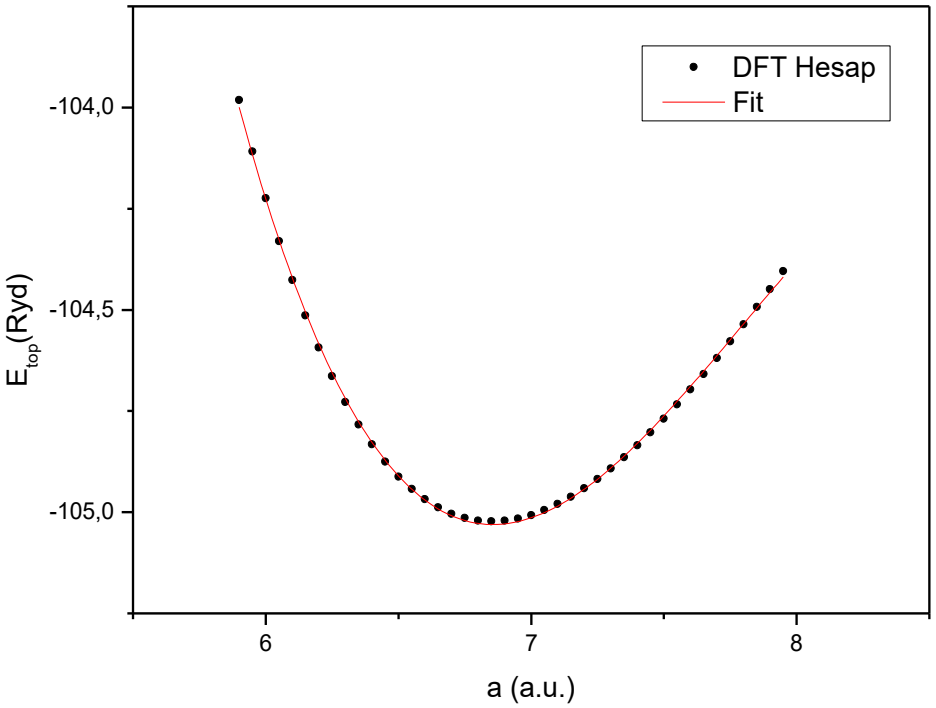


Şekil 3.1. Zincblende yapıdaki BN' in birim hücresi ve bulk yapısı: mavi ve mor atomlar sırasıyla B ve N atomlarını göstermektedir.

Hesaplamalarda valans elektronları ve iyonik korlar arasındaki etkileşmeleri tanımlamak amacıyla B ve N atomları için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanılmıştır [79]. İlk olarak bulk BN için denge durumu örgü sabiti hesaplanmış ve hesaplanan örgü sabiti değerindeki k nokta setleri ve kinetik enerji kesilim değerlerine göre sistemin toplam enerjileri belirlenerek yakınsama testi tamamlanmıştır. Bu test işlemine göre düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesilim değerini E_{cut}= 40Ryd, Brillion bölgesi integrasyonu için kullanılan üniform Monkhorst-Pack [80] grid k nokta setinin [10x10x10] olarak alınması sonuçların doğruluğu açısından uygundur (yakınsama yaklaşık %1 civarındadır). Bulk BN yapısı için örgü sabiti değeri Şekil 3.2 de görüldüğü gibi 6.86 a.u. (3.62 Å) olarak belirlenmiştir. Bu değerin, Vogel ve arkadaşları tarafından elde edilen deneysel örgü sabiti değeriyle oldukça uyumlu olduğu Tablo 3.1'de görülmektedir [81].

Tablo 3.1. Bulk BN için örgü sabiti değerleri

Örgü Sabiti a_0 (a.u)			
Sistem	Hesaplanan	Deneysel	Bağıl Hata
Bulk BN	6.86	6.83	% 0.4

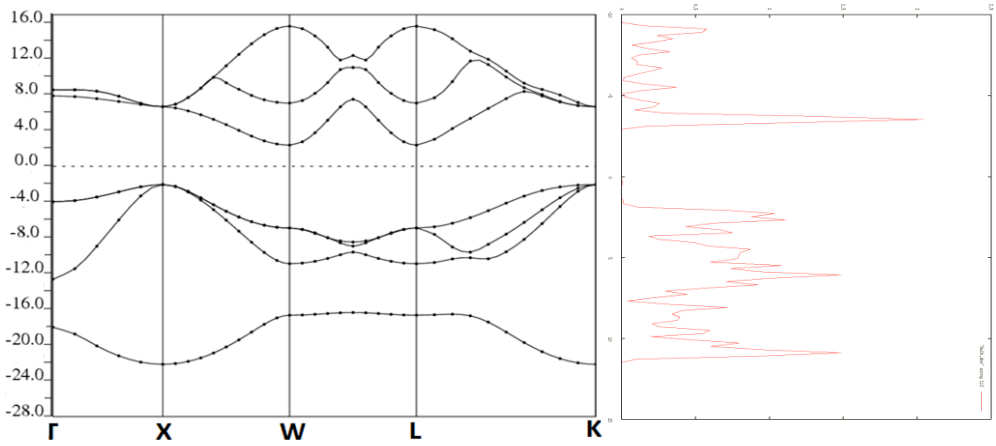


Şekil.3.2. Bulk BN için örgü sabitine göre toplam enerji değişimi

3.2. BulkBN'in Elektronik Özellikleri

Katı bir malzemenin elektrik, manyetik ve optik özellikleri elektronik bant yapısı ile tanımlanmaktadır. Kristalde bulunan elekronlar, enerji bantlarında yer alırlar. Elektronların bulunmadığı bölgelerde ise enerji bantları birbirinden ayrılarak bant aralığını oluştururlar.

Elektronik bant yapısı incelendiğinde BN'in bant aralığı 5.2 eV bulunmuştur. Şekil 3.3'ten de görüldüğü gibi BN indirekt ve geniş bant aralığına sahip bir malzemedir ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [82].

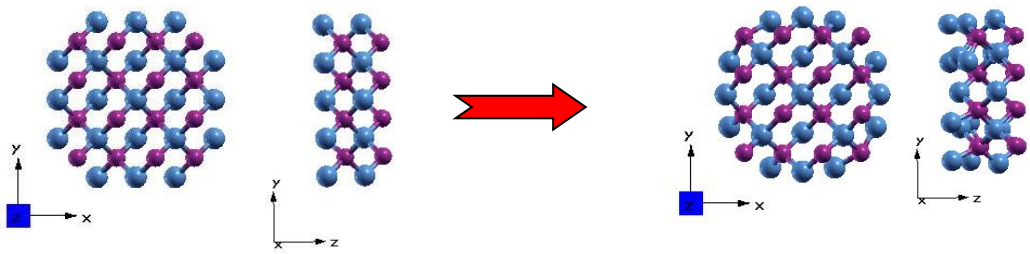


Şekil 3.3. Bulk BN'in bant yapısı ve durum yoğunluğu

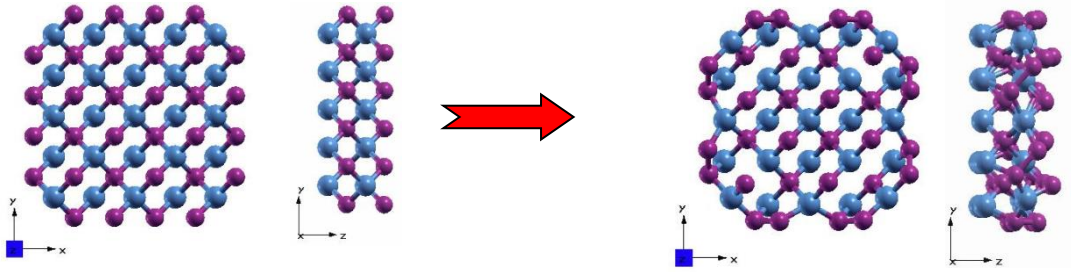
3.3. Katkısız BN Nanotelleri

BN bulk yapısı üzerinden kristalografik yön boyunca bir eksen belirleyerek nanotel ekseninden belli uzaklıkta seçilen bir referans atoma göre, (001) düzlemi boyunca üç farklı çapta nanoteller kesilerek geometrik optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve minimum toplam enerjiye karşılık gelen denge durumundaki örgü sabitleri belirlenmiştir. Modellenen nanoteller Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

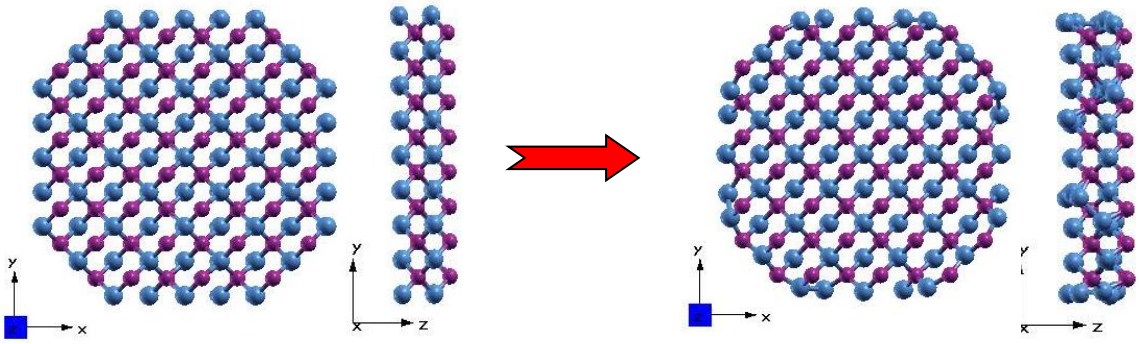
R=0.72 nmN_{atom}=37 (N_B=21, N_N=16)



R=0.92 nmN_{atom}=57 (N_B=25, N_N=32)



R=1.45 nmN_{atom}=129 (N_B=69, N_N=60)



Şekil 3.4. Farklı çaplardaki 001 yönlü BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri

Modellenen nanotellerin geometrik optimizasyonu sonucu elde edilen örgü sabitleri (a_0 (a.u)) Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

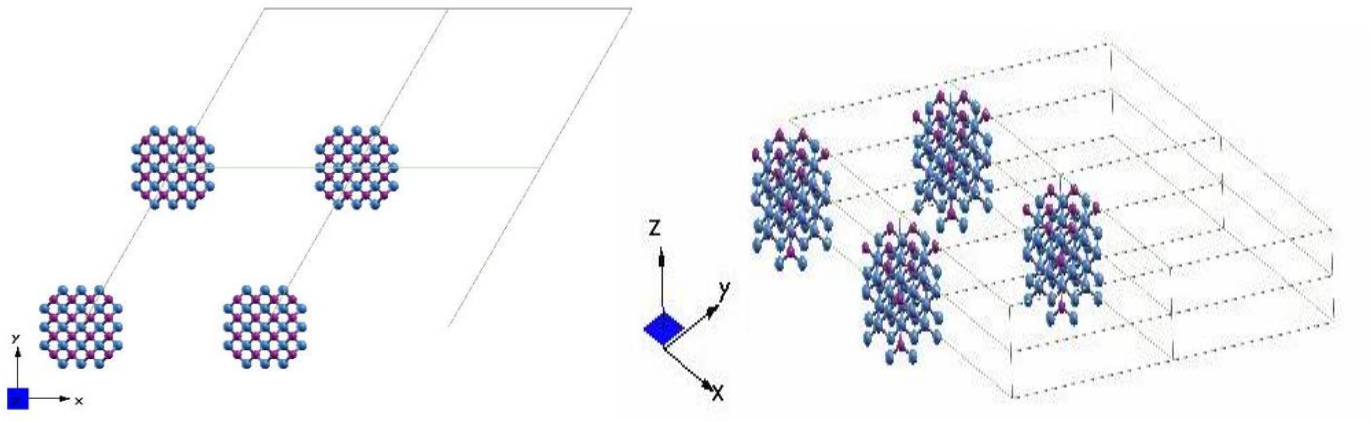
Tablo 3.2. Farklı çaplardaki BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri

Çap (nm)	Örgü Sabiti a_0 (a.u)
0.72	6.81
0.92	6.89
1.45	6.85

Tablo 3.2 incelenip 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanotellerin örgü sabitleri ele alındığında, nanotel çapı arttıkça elde edilen örgü sabiti değerinin bulk yapı için hesaplanan örgü sabiti değerine yaklaştığı görülmektedir. 0.92 nm çaplı nanotel için hesaplanan örgü sabiti değeri diğer her iki nanotelden daha büyük bulunmuştur. Bu durumun nedeni Şekil 3.4 incelendiğinde görülmektedir. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanotellerin her ikisinde de toplam B atomu sayısı, N atomu sayısından fazla iken, 0.92 nm çaplı nanotelde toplam N atomu sayısı B atomu sayısından fazladır. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanotellerin yüzeyi aynı cins olan B atomlarından oluşurken, 0.92 nm çaplı nanotelin yüzeyi ise N atomlarından oluşmaktadır. Optimizasyon sonrası oluşan nanotel şekilleri de bu durumu desteklemektedir. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanoteller daha dairesel bir kesit oluştururken. 0.92 nm çaplı nanotel diğer nanotellere göre dairesellikten biraz daha uzaktır.

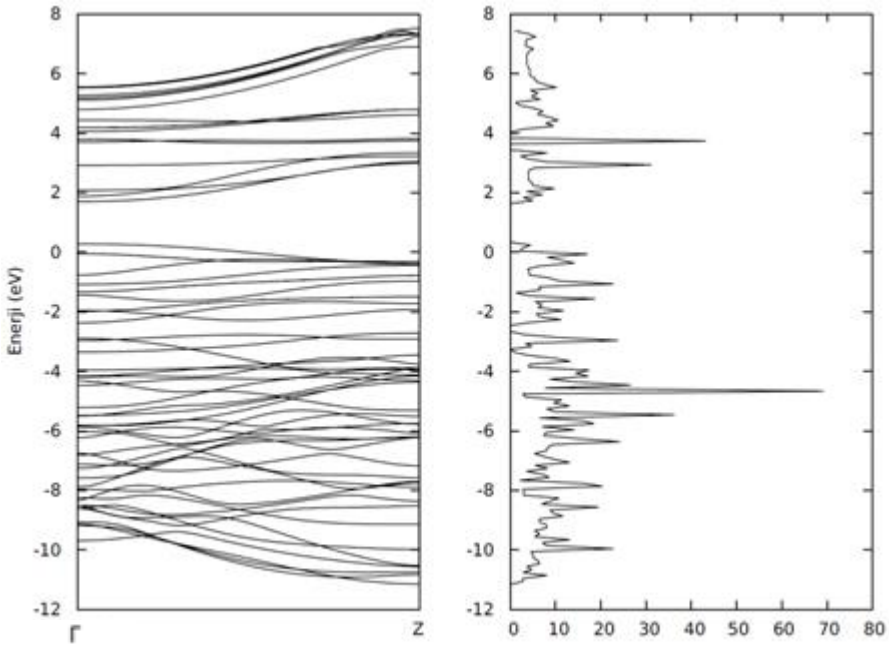
Oluşturulan tüm BN nanotelleri için hesaplamalar ultrasoft pseudopotansiyel Perdew-Burke-Enzerhorf formülasyonu [79] ve yaklaşım olarak GGA kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Periyodik katılar için tek parçacık elektronik orbitallerini genişletmek için tek düzlem dalga baz setleri kullanılmaktadır [83]. Ters uzay formulasyonu düzlem dalga baz setlerine bağlıdır [84,85,86]. Brillouin bölgesi üzerinden alınan integraller, özel k noktaları üzerinden ayrı ayrı toplanarak uygulanır [87,88,89]. Hesaplamalarda Ecut değeri 40 Ry ve Brilliouin bölgesi örneklemesi [1x1x8] Monkhorst-Pack örgü kullanılarak gerçekleştirilmiştir [80]. Nanotel

süperörgüleri periyodik olarak birbirlerini tekrar ettikleri için komşu nanotel atomlarını birbirinden izole etmek amacıyla nanotel eksenine dik olan x ve y yönleri boyunca Şekil 3.5'te görüldüğü gibi nanoteller arasında vakum bölgeleri bırakılmıştır.

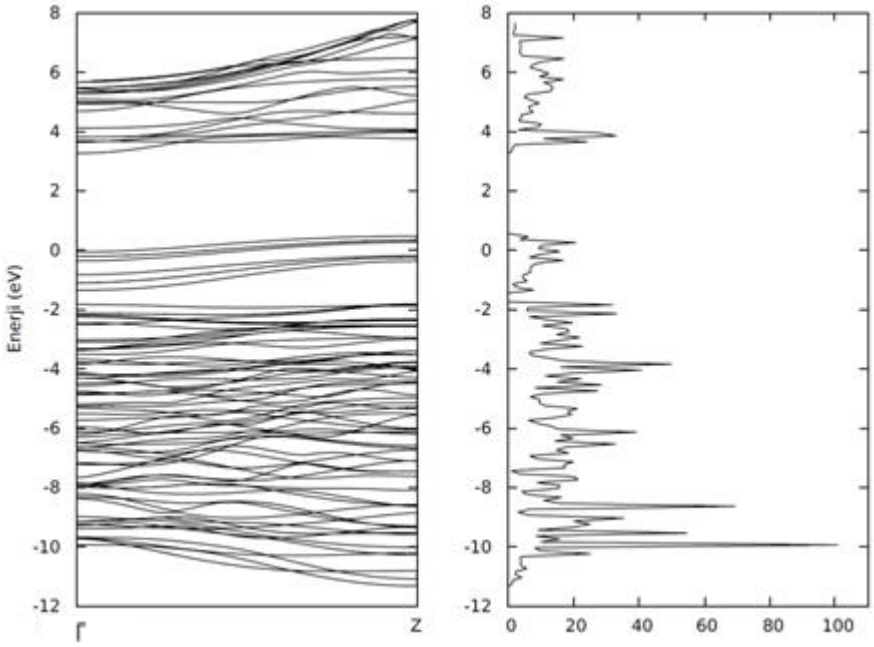


Şekil 3.5. BN nanotel süperörgülerinin periyodik gösterimi

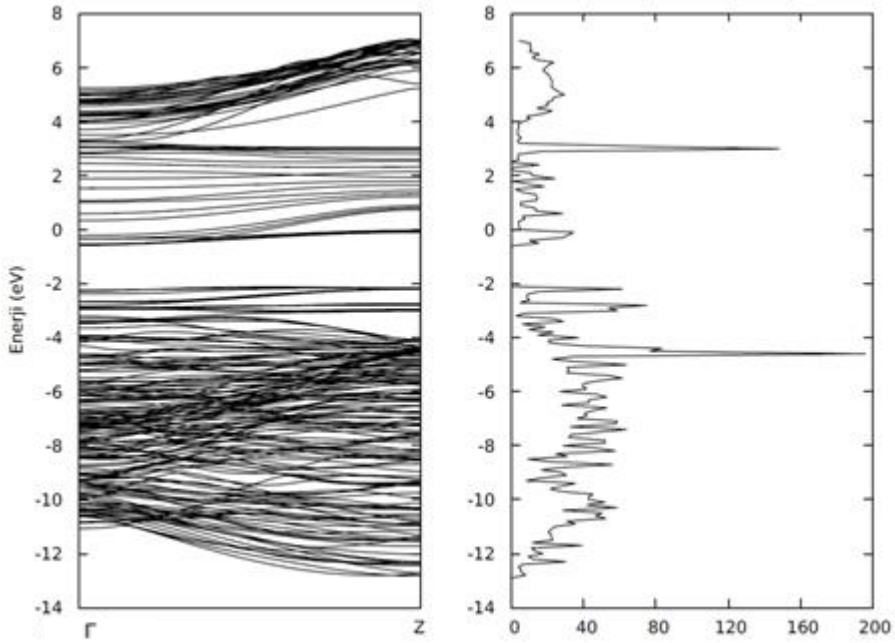
Bulk yapıların elektronik özelliklerini belirlemede olduğu gibi nanotellerin elektronik karakteristiğini belirlemede de kullanılan en temel yöntemler arasında bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları bulunmaktadır. Üç farklı çapta kesilen nanotellerin optimizasyonları yapıldıktan sonra hesaplanan bant yapıları ve durum yoğunlukları küçükten büyüğe doğru sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. 0.72 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil 3.7. 0.92 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu



Şekil 3.8. 1.45 nm çaplı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

Valans ve iletkenlik bandındaki elektronların enerji dağılımları katıların elektronik özelliklerini belirlemede en temel unsurdur. Şekil 3.6'da (001) yönü boyunca uzanan 0.72 nm çaplı katkısız BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu verilmektedir. Burada Fermi seviyesi 0 enerji seviyesi olarak belirlenmiş olup, bundan sonraki benzer grafiklerde de aynı durum söz konusudur. Elektronik bant yapısı grafiği incelendiğinde valans bant maksimumu (VBM) ve iletkenlik bant minimumunun (İBM) Γ noktasında yer aldığı görülmektedir. Ele alınan BN nanotellerden en küçük çapa sahip olan bu nanotelin 1.31 eV değerinde direkt bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur.

Benzer olarak Şekil 3.7' de (001) yönünde uzanan 0.92 nm çaplı BN nanoteli için elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu verilmektedir. Burada VBM' nin Γ noktasında, İBM' nin ise Z noktasında olduğu görülmektedir. Bu nedenle bant aralığı indirekt olup, 2.72 eV değerinde olduğu söylenebilir.

1.45 nm çaplı BN nanoteli için elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamaları sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Bir önceki nanotele benzer şekilde VBM, Γ noktasında; İBM, Z noktasında olup 1.50 eV değerinde indirekt bant aralığı olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3.3. 0.72 nm, 0.92 nm ve 1.45 nm çaplı BN nanotelleri için bant aralığı değerleri

Çap (nm)	E_g(eV)
0.72	1.31
0.92	2.72
1.45	1.50

Tablo 3.3 incelendiğinde, örgü sabiti değerlerinde olduğu gibi 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanoteller için çap arttıkça bant aralığı az da olsa artmaktadır. 0.92 nm çaplı nanotelde ise diğer nanotellere kıyasla daha geniş bir bant aralığı elde edilmiştir. Bu durumun nedeni, 0.92 nm çaplı nanotelin yüzeyinde, diğer nanotellerden farklı olarak N atomlarının bulunmasından ve sayıca B atomlarından fazla olmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.

3.4. Katkılı BN Nanotelleri

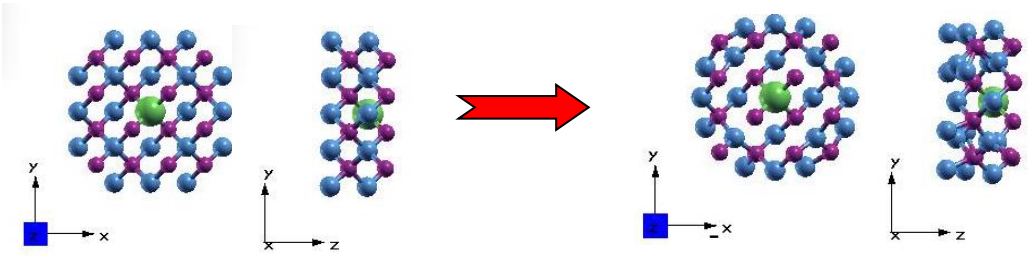
Modellenen katkısız nanotellerin merkezinde bulunan B atomu çıkarılarak yerine ayrı ayrı Cr ve Mn katkı atomlarının koyulmasıyla oluşturulan katkılı nanoteller incelenmiştir. II-VI ve III-V yarıiletken sistemlere yapılan geçiş metali katkıları, spin durumları ile birlikte sistemin manyetik özelliklerini de etkilediği bilinmektedir [90,91,92]. Bu nedenle Cr ve Mn gibi geçiş metali katkılı BN nanotellerini incelerken öncelikle spin durumları göz önüne alınmadan nanotellerin optimizasyonları yapılmış

ve elektronik özellikleri hesaplanmıştır. İkinci aşama olarak ise tüm spinlerin aynı yönde seçildiği spin polarize durum dikkate alınarak aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda kinetik enerji kesilim değeri Ecut 40 Ry ve Brilliouin bölgesi örneklemesi için Monkhorst-Pack örgü seti [1x1x8] değeri kullanılarak gerçekleştirilmiştir [80]. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında elde edilen elektronik özellikler gösterilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır.

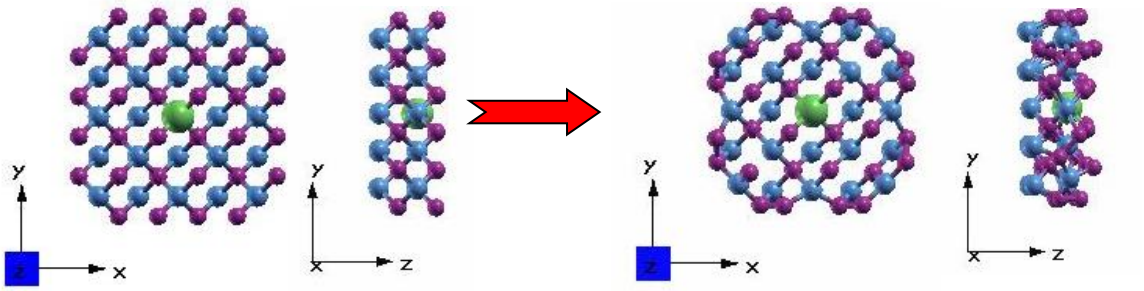
3.4.1. Cr Katkılı BN Nanotelleri

Periyodik tablonun 6B grubunda yer alan bir geçiş metali olan Cr atomu, üç farklı çapta oluşturulan BN nanotellerine katkılanarak modellenip Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

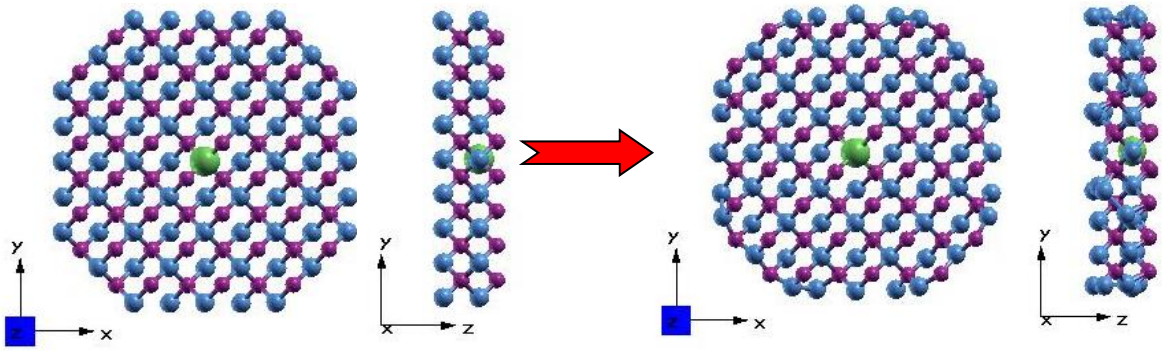
R=0.72 nmN_{atom}=37 (N_B=20, N_N=16, N_{Cr}=1)



R=0.92 nmN_{atom}=57 (N_B=24, N_N=32, N_{Cr}=1)



R=1.45 nmN_{atom}=129 (N_B=68, N_N=60, N_{Cr}=1)



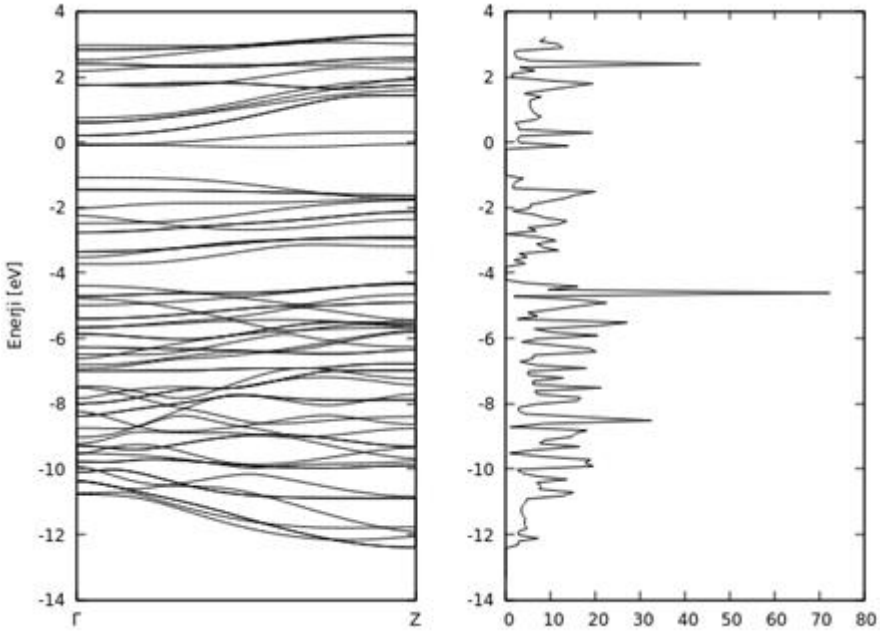
Şekil 3.9. Farklı çaplardaki 001 yönlü Cr katkılı BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri

Modellenen Cr katkılı nanotellerin geometrik optimizasyonları yapılarak denge durumundaki örgü sabitleri için elde edilen sonuçlar Tablo 3.4'te gösterilmektedir.

Tablo 3.4. Farklı çaplardaki Cr katkılı BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri

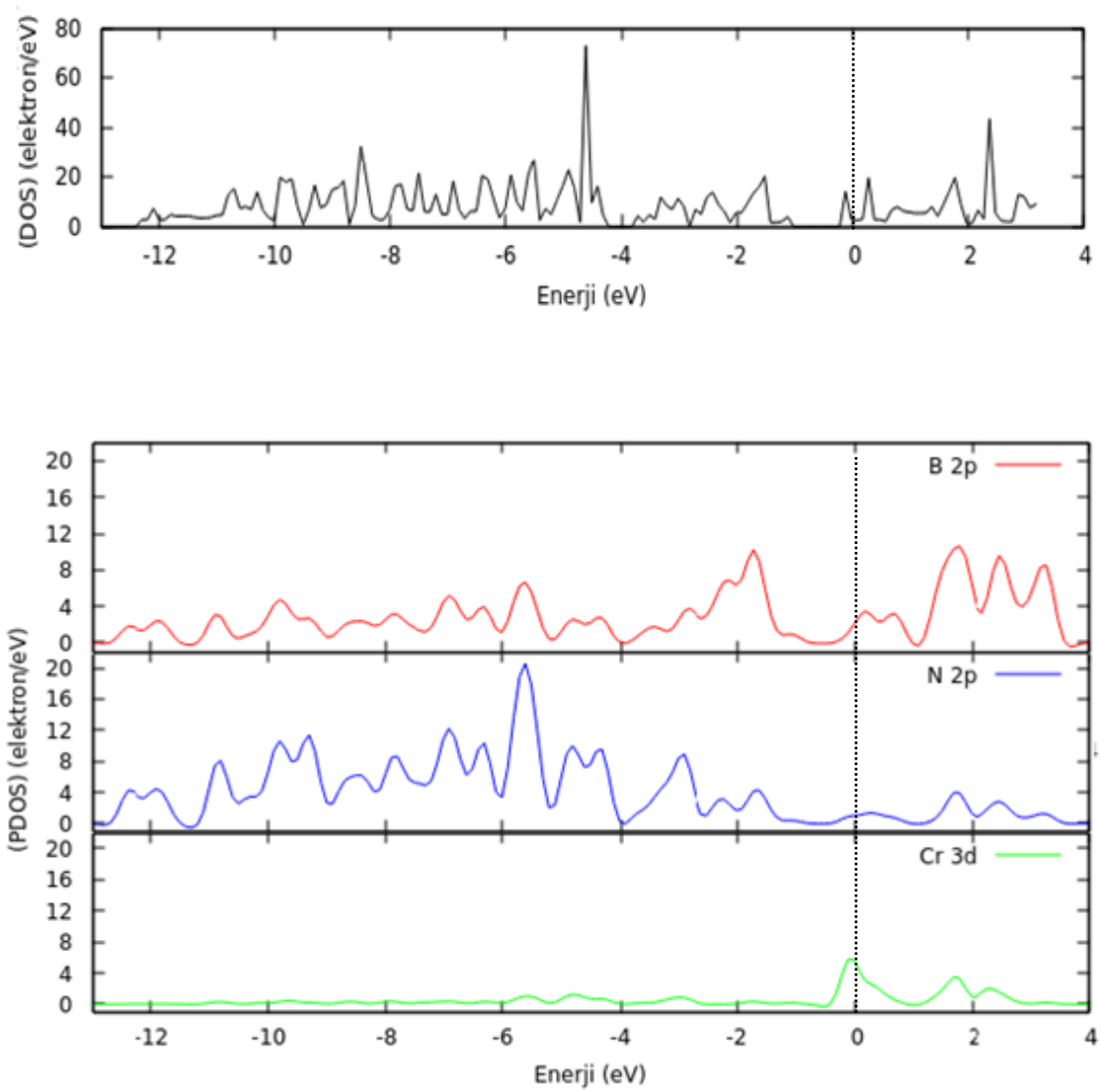
Çap (nm)	Örgü Sabiti a_0 (a.u)
0.72	6.98
0.92	7.01
1.45	6.89

Tablo 3.4 incelendiğinde, Cr katkılı nanotellerin örgü sabitleri, katkısız nanotellere göre az da olsa artış göstermiştir. 0.92 nm çaplı nanotelin örgü sabitinin, diğer nanotellere göre fazla bulunmasının sebebi daha önce açıklandığı gibi N atomlarından kaynaklanmaktadır. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı katkısız nanotellerde ise çap artışıyla birlikte örgü sabitlerinde artış gözlenirken, Cr katkılı nanotellerde ise örgü sabitlerinde azalış gözlenmiştir.

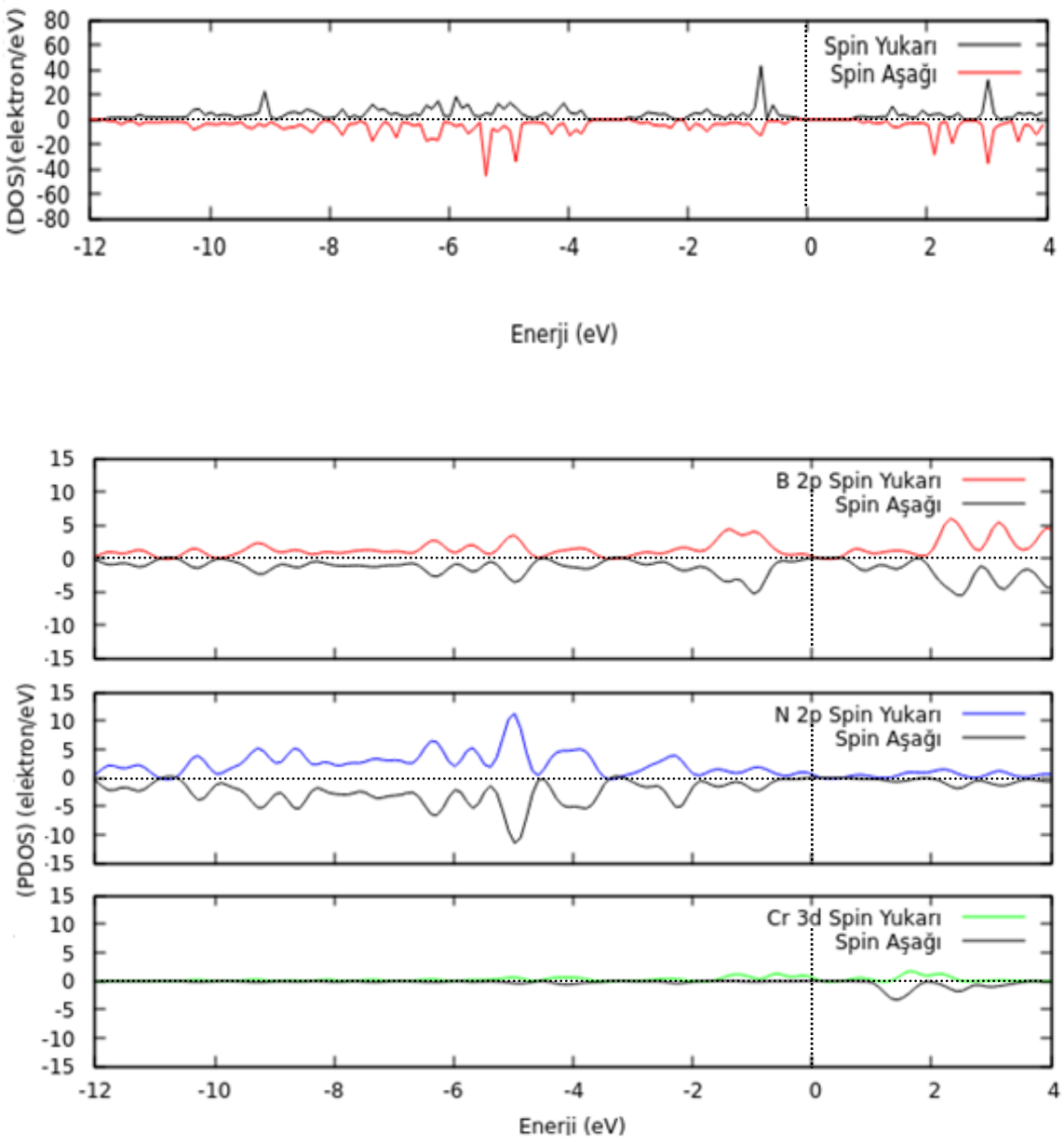


Şekil 3.10. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

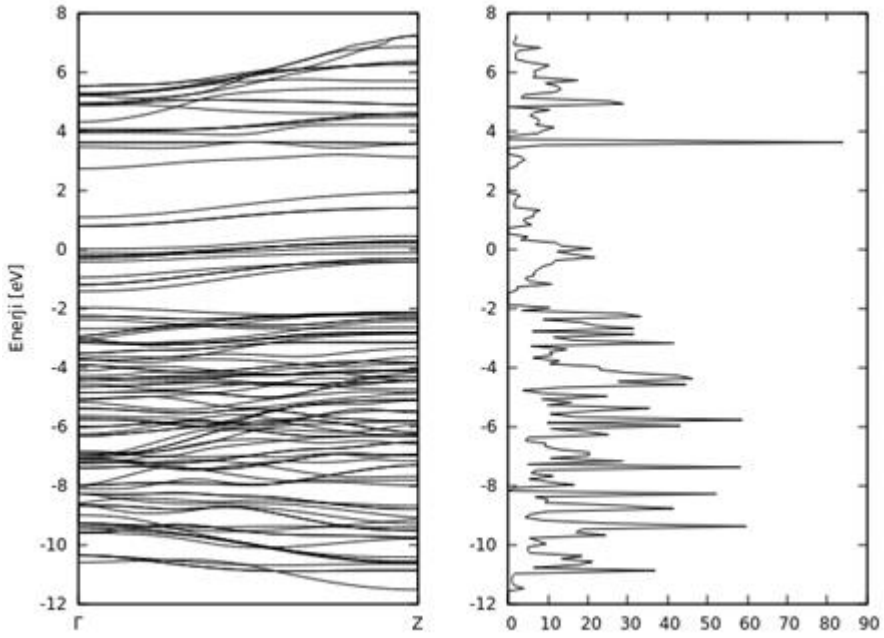
Şekil 3.10 da, 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bu şekle göre bant aralığının indirekt olduğu ve 0.89 eV olduğu bulunmuştur. Aynı çaplı katkısız BN nanoteline göre bu nanotelin bant aralığı daha küçüktür. Bu nedenle Cr katkısının iletkenliği arttırdığı söylenebilir. Aynı zamanda Fermi enerji seviyesi iletkenlik bandının minimum seviyelerinde bulunmaktadır. Ayrıca nanotel yüzeyindeki doyurulmamış boş bağlardan kaynaklanan yerelleşmiş bant durumları kendini göstermektedir. Elektronik yapıyı daha iyi anlamak için her bir nanotelin parçalı durum yoğunluğu hesaplanmıştır. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.11' de verilmiştir. Bu şekle göre Fermi enerji seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla Cr-3d durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Aynı hesaplama bir de spin polarize durumu dikkate alınarak yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 3.12 de gösterilmiştir. Spin polarize toplam durum yoğunluğu incelendiğinde Fermi seviyesinin valans bandı seviyelerine doğru yaklaştığı, spin yukarı durumu için bant aralığının 0.80 eV, spin aşağı durumu için ise 1.10 eV olduğu görülmektedir. Bunun yanında, spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olmadığından dolayı (antisimetrik) manyetik durumdan söz etmek mümkündür. Parçalı durum yoğunluğuna baktığımız zaman ise B-2p ve N-2p atomlarının simetrik olduğu, Cr atomunun 3d durumlarında ise antisimetrik durumun söz konusu olduğu görülmektedir. Buna göre, 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinde oluşan manyetikliğin Cr atomlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.11. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

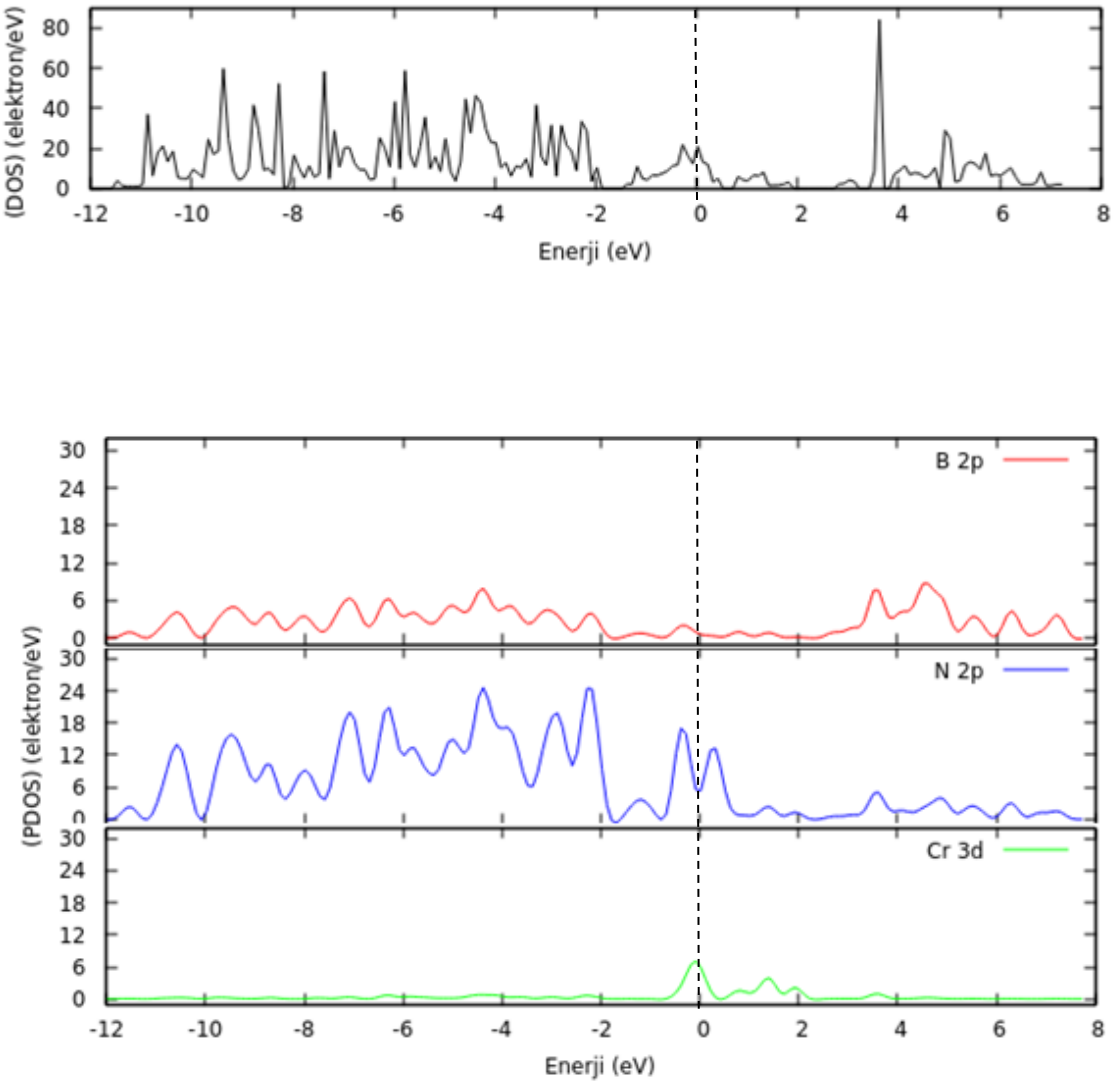


Şekil 3.12. 0.72 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

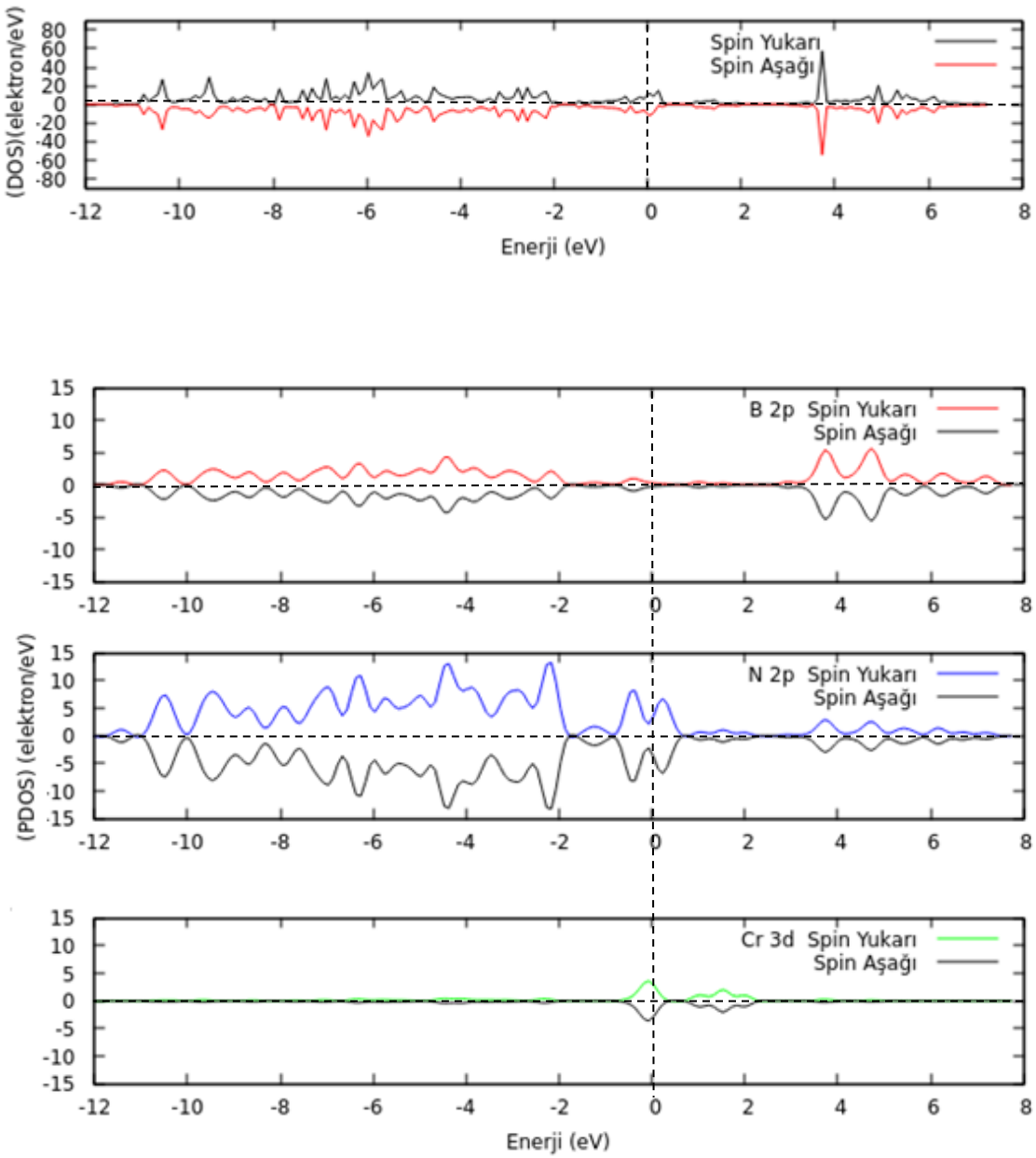


Şekil 3.13. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

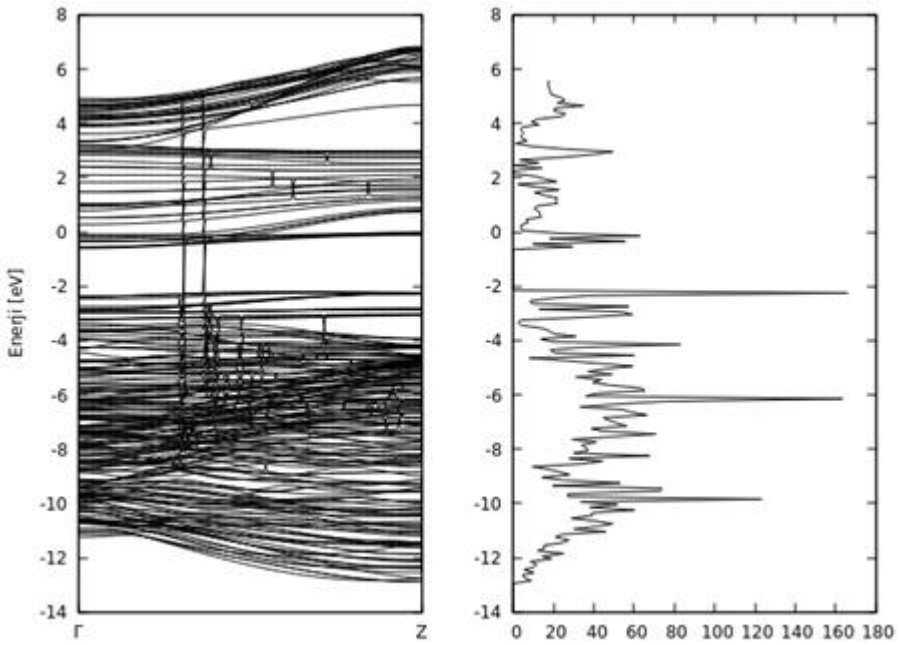
Şekil 3.13'te 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bant aralığı 0.79 eV olup, indirekttir. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.14' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Fermi seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla Cr-3d ve N-2p durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Spin etkileri dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ise Şekil 3.15'de gösterilmiştir. Bu şekle göre, Fermi seviyesinin konumunun spin kutupsuz duruma göre değişmediği görülmektedir. Spin yukarı ve spin aşağı durumlarının her ikisi için de bant aralığı 0.90 eV değerindedir. Bunun yanında, spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olduğundan dolayı (simetrik) manyetiklikten uzaktır. Parçalı durum yoğunluğuna bakıldığında, B-2p, N-2p ve Cr-3d atomlarının her birinin spin yukarı ve spin aşağı durumlarının simetrik olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.14. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu



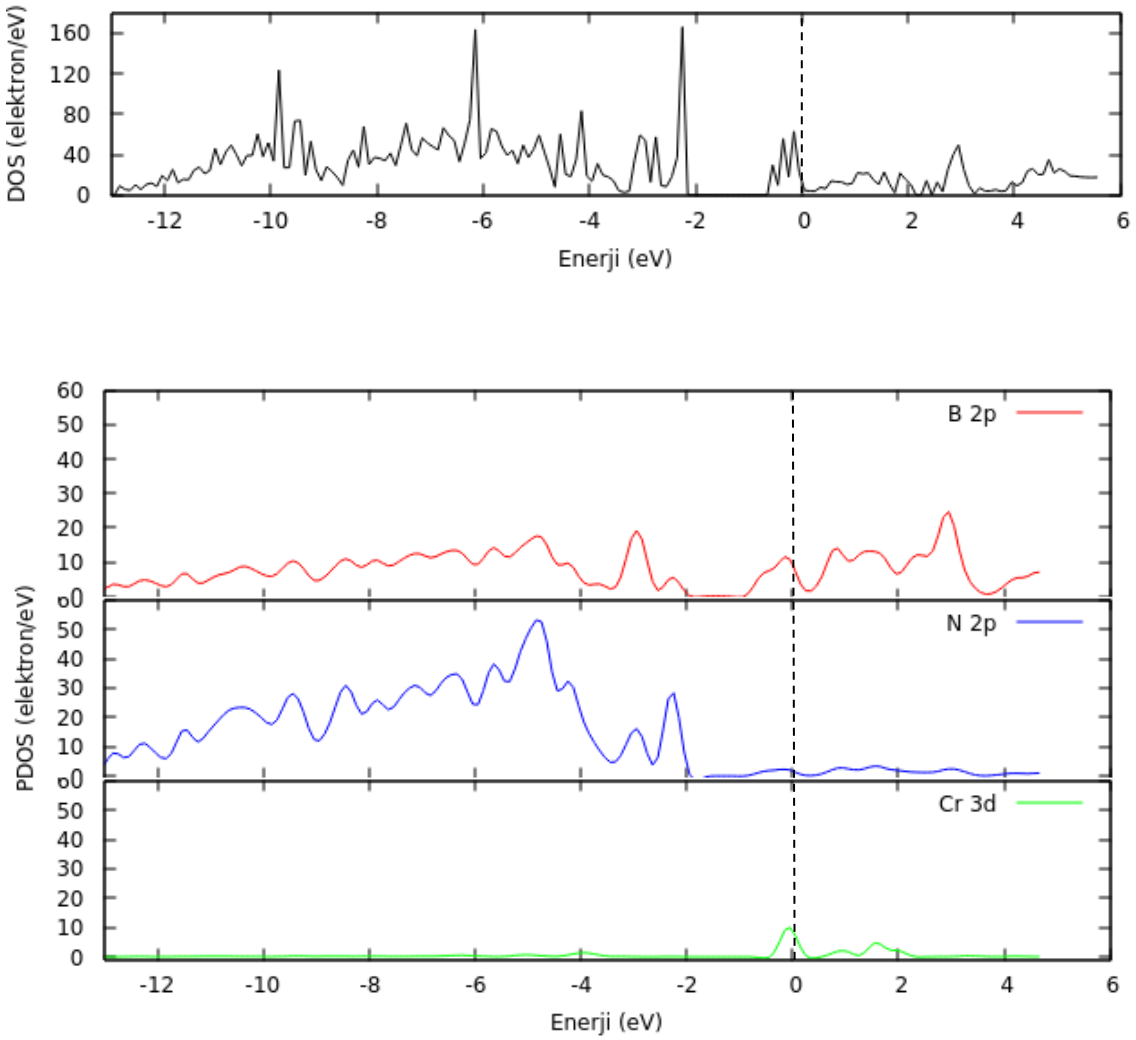
Şekil 3.15. 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu



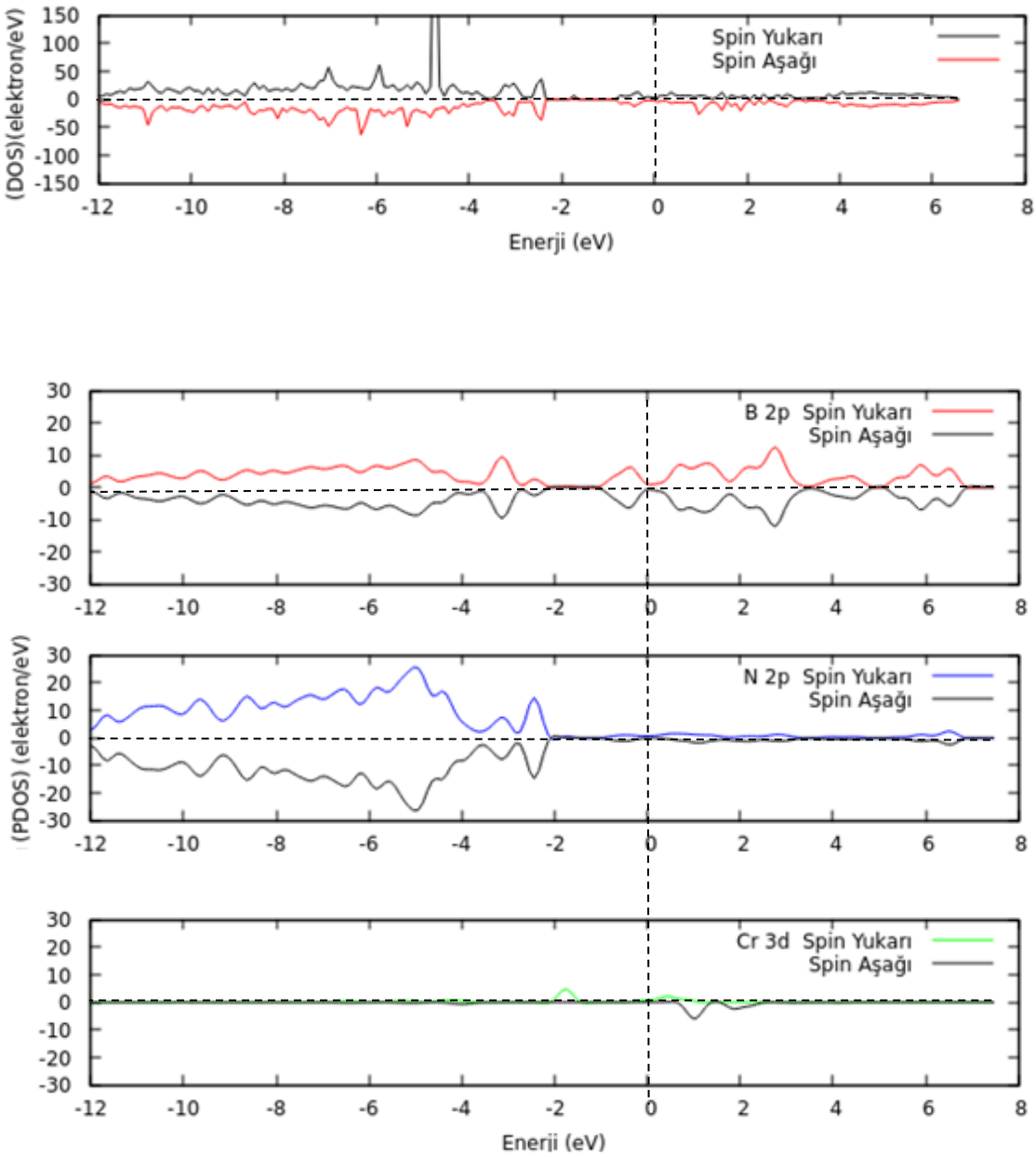
Şekil 3.16. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

Şekil 3.16'da, 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bu şekle göre bant aralığının indirekt olduğu ve 1.47 eV olduğu bulunmuştur. Aynı çaplı katkısız BN nanoteline yakın bir bant aralığı değerine sahiptir. Bu nedenle Cr katkısı iletkenliği arttırsa da çok fazla bir etki göstermemiştir. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.17'de verilmiştir. Bu şekle göre Fermi enerji seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla B-2p ve Cr-3d durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Spin etkileri dikkate alınarak yapılan toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu ise Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesinin konumunun spin polarize olmayan duruma göre değişmediği görülmektedir. Spin yukarı durumu için bant aralığı 0.80 eV, spin aşağı durumu için ise 1.49 eV bulunmuştur. Bunun yanında, toplam durum yoğunluğu için spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olmadığından dolayı (antisimetrik) manyetik durumdan söz etmek mümkündür. Parçalı durum yoğunluğuna bakıldığında, B-2p ve N-2p atomlarının

simetrik olduğu, Cr atomunun 3d durumlarında ise antisimetrik durumun söz konusu olduğu görülmektedir. Bu durumda 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinde oluşan manyetikliğin Cr atomlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.17. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

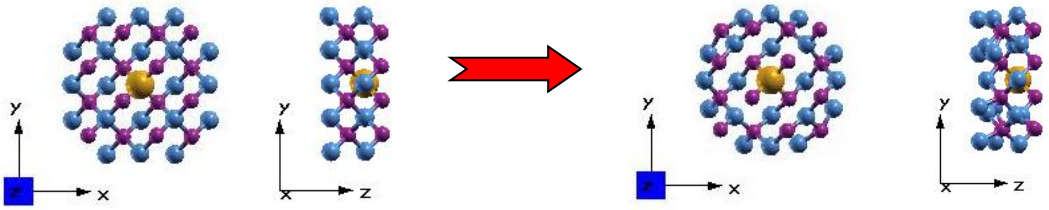


Şekil 3.18. 1.45 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

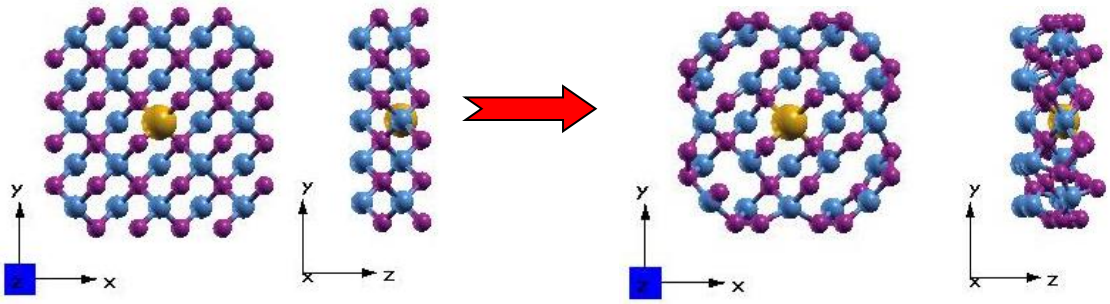
3.4.2. Mn Katkılı BN Nanotelleri

Periyodik tablonun 7B grubunda yer alan bir geçiş metali olan Mn atomu, üç farklı çapta oluşturulan BN nanotellerine katkılanarak modellenip Şekil 3.19'da gösterilmiştir.

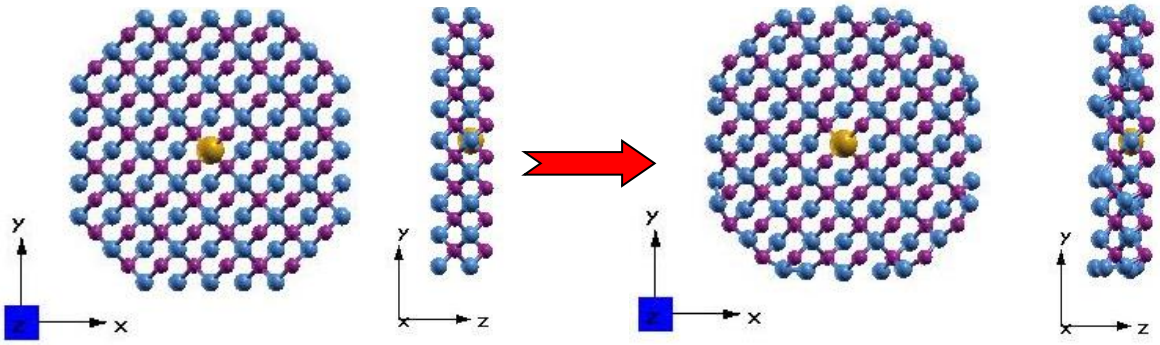
R=0.72 nm N_{atom}=37 (N_B=20, N_N=16, N_{Mn}=1)



R=0.92 nm N_{atom}=57 (N_B=24, N_N=32, N_{Mn}=1)



R=1.45 nm N_{atom}=129 (N_B=68, N_N=60, N_{Mn}=1)



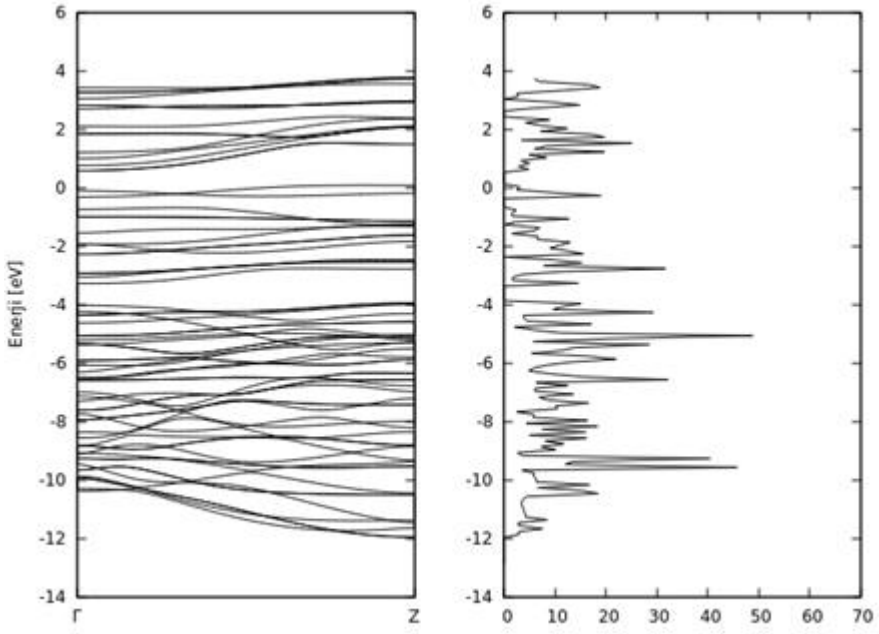
Şekil 3.19. Farklı çaplardaki 001 yönlü Mn katkılı BN yarıiletken nanotellerin durulma (relax) öncesi ve sonrası durumlar için farklı açılardan görünümleri

Modellenen Mn katkılı nanotellerin geometrik optimizasyonları yapılarak denge durumundaki örgü sabitleri için elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'te gösterilmektedir.

Tablo 3.5. Farklı çaplardaki Mn katkılı BN nanotellerinin hesaplanan örgü sabiti değerleri

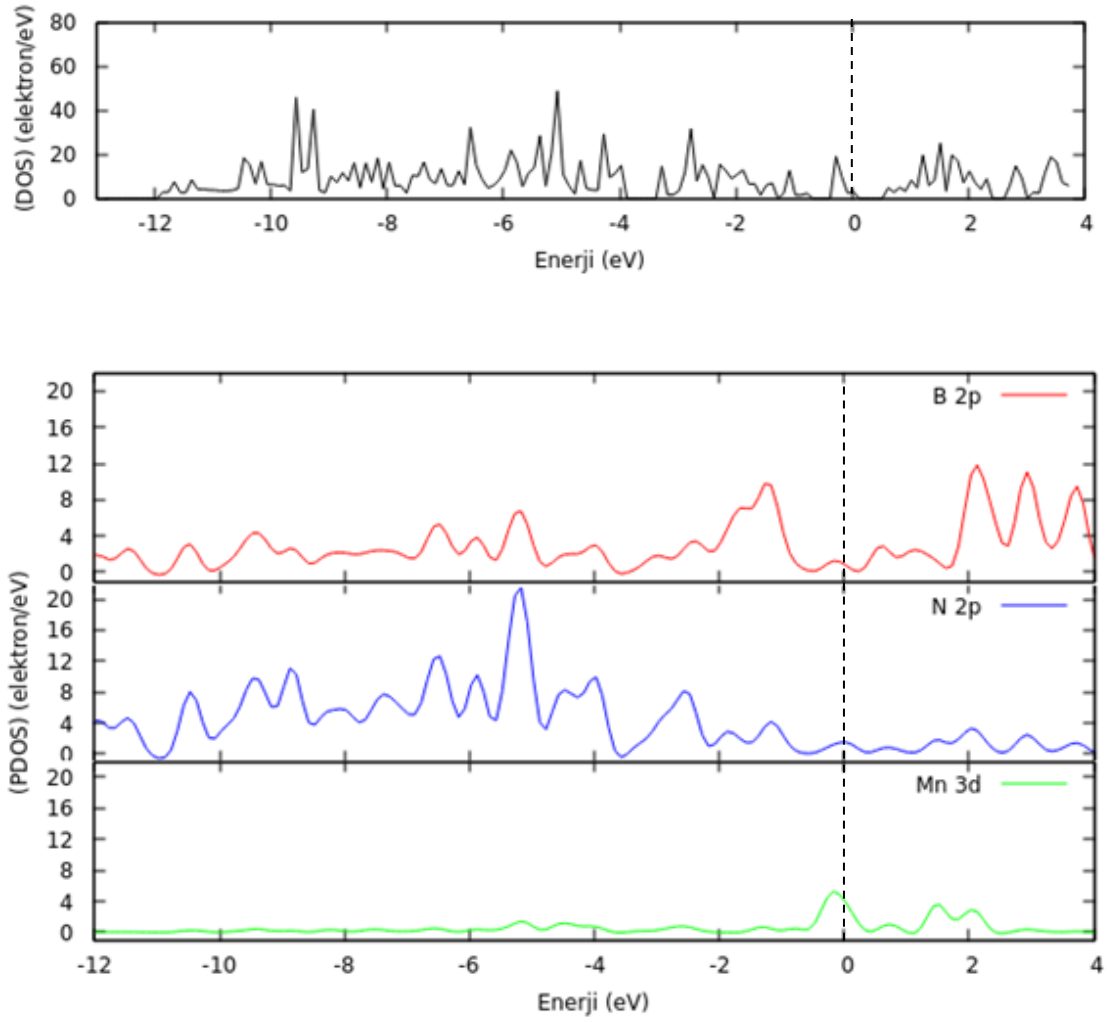
Çap (nm)	Örgü Sabiti a_0 (a.u)
0.72	6.95
0.92	7.05
1.45	6.89

Tablo 3.5 incelendiğinde, Mn katkılı nanotellerin örgü sabitleri, katkısız nanotellere göre az da olsa artış göstermiştir. 0.92 nm çaplı nanotelin örgü sabitinin, diğer nanotellere göre fazla bulunmasının sebebi daha önce açıklandığı gibi N atomlarından kaynaklanmaktadır. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı katkısız nanotellerde ise çap artışıyla birlikte örgü sabitlerinde artış gözlenirken, Mn katkılı nanotellerde ise örgü sabitlerinde azalış gözlenmiştir.

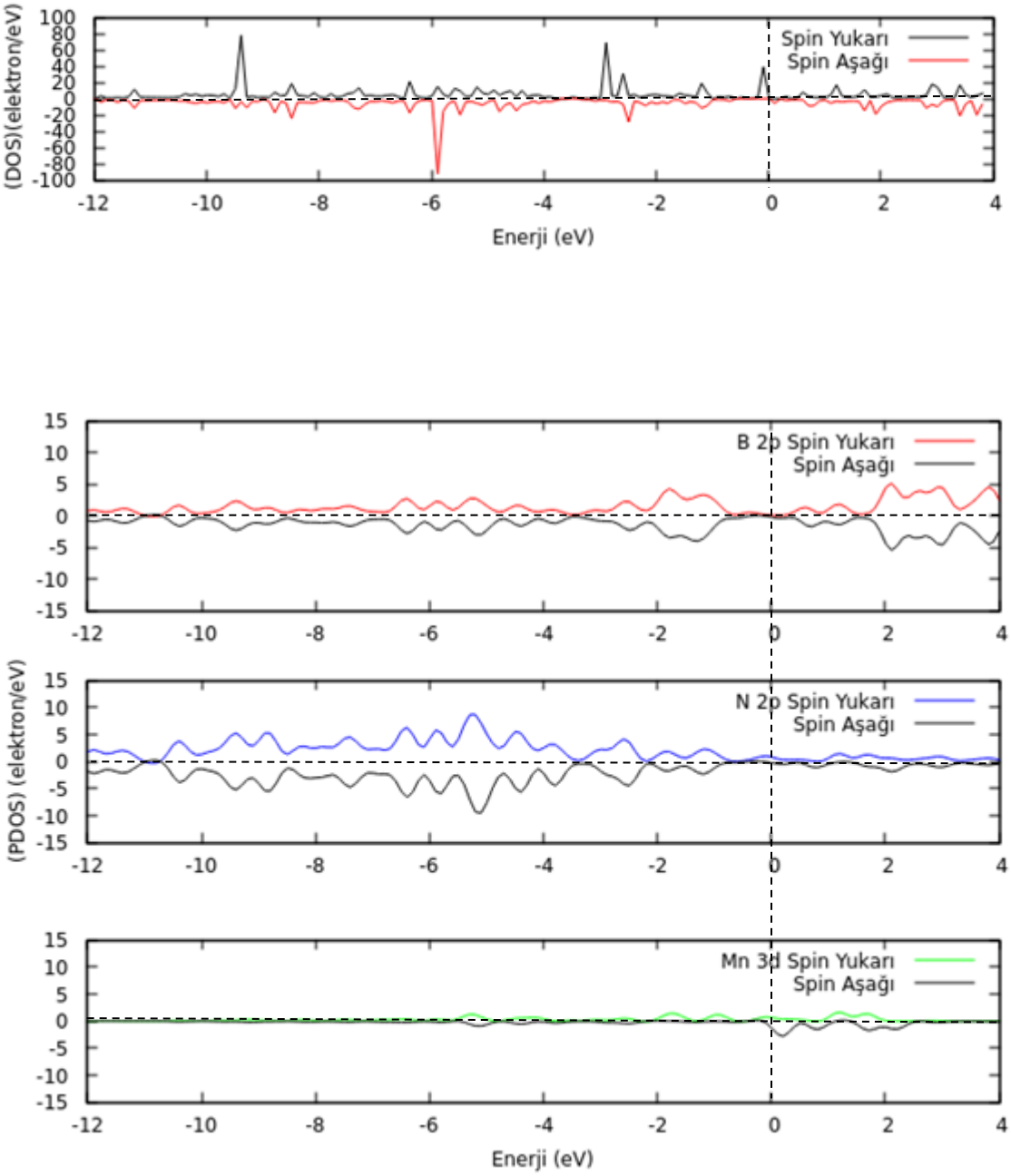


Şekil 3.20. 0.72 nmçaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

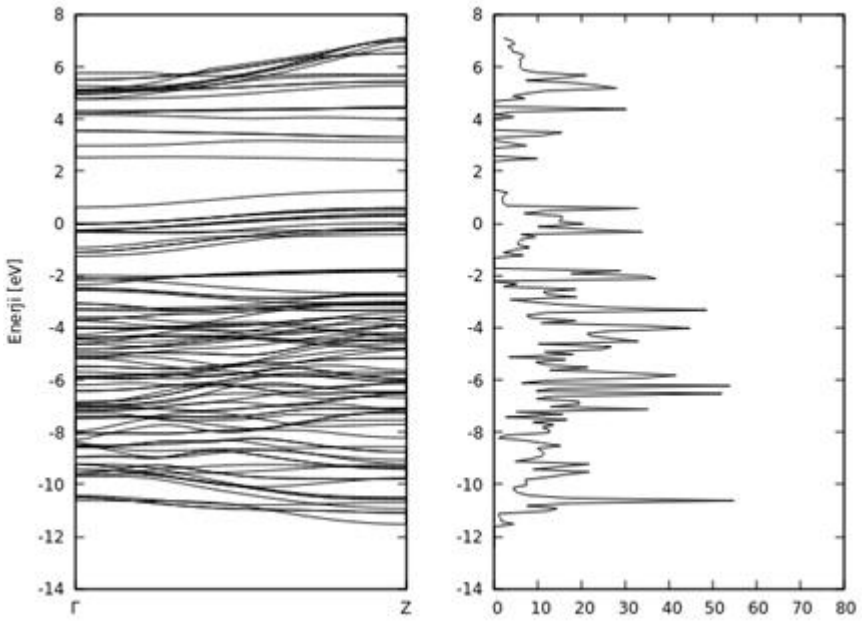
Şekil 3.20'de 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bu şekle göre bant aralığının indirekt olduğu ve 0.40 eV olduğu bulunmuştur. Aynı çaplı katkısız BN nanoteline göre bu nanotelin bant aralığı daha küçüktür. Bu nedenle Mn katkısının iletkenliği arttırdığı söylenebilir. 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.21'de verilmiştir. Bu şekle göre Fermi enerji seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla Mn-3d durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Spin etkileri dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen veriler ise Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Spin polarize toplam durum yoğunluğu incelendiğinde Fermi enerji seviyesinin konumunun değişmediği görülmektedir. Spin yukarı durumunda bant aralığı 0.20 eV, spin aşağı durumunda ise 0.60 eV bulunmuştur. Bunun yanında, spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olmadığından dolayı (antisimetrik) manyetik durumdan söz etmek mümkündür. Parçalı durum yoğunluğuna bakıldığında ise B-2p ve N-2p atomlarının simetrik olduğu, Mn atomunun 3d durumlarında ise antisimetrik durumun söz konusu olduğu görülmektedir. Bu durumda 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinde oluşan manyetikliğin Mn atomlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.21. 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

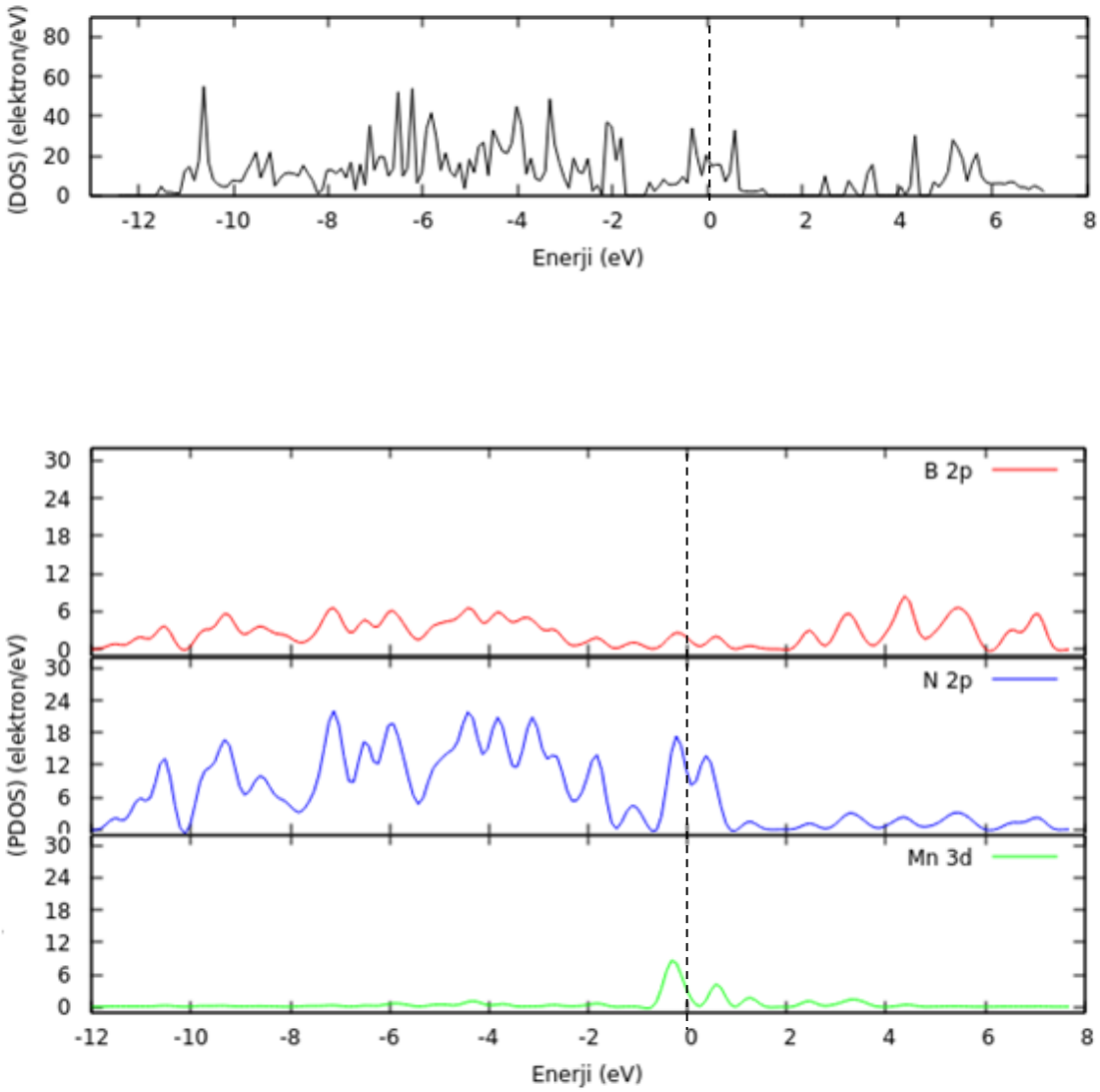


Şekil 3.22. 0.72 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

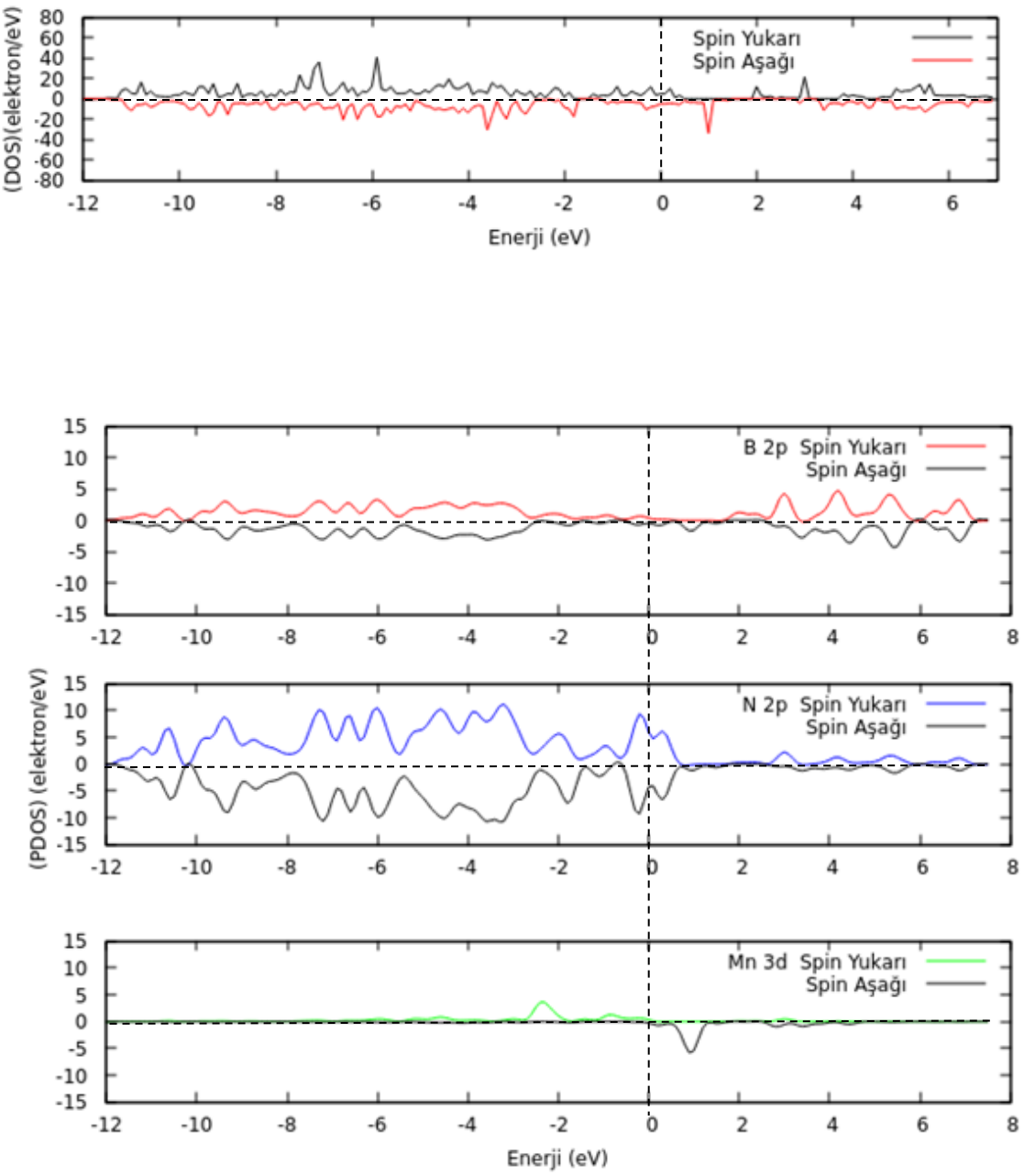


Şekil 3.23. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

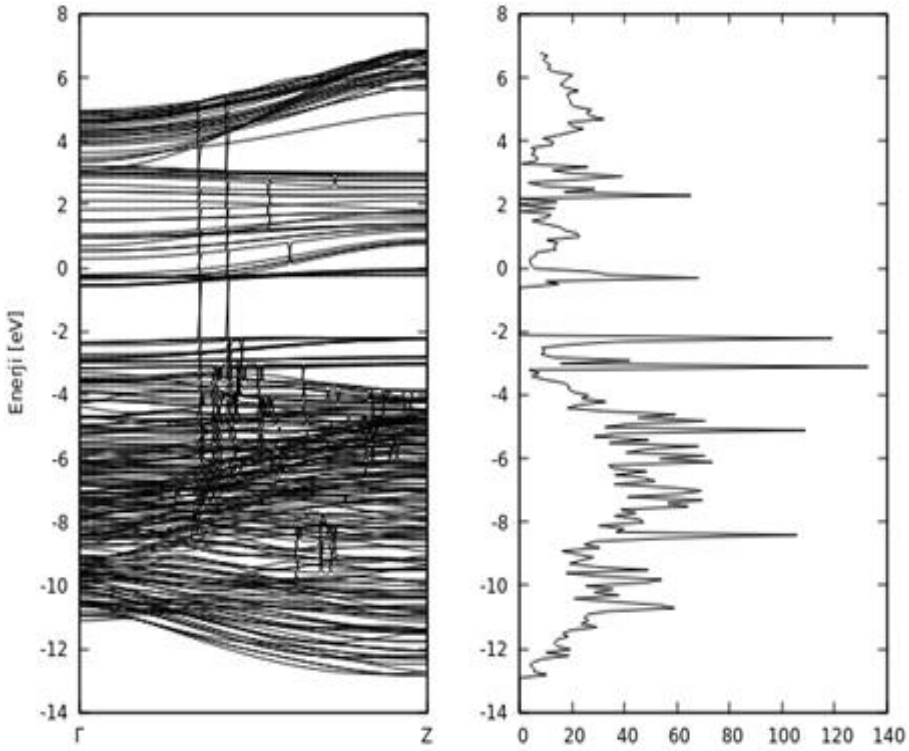
Şekil 3.23'de, 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bant aralığı 1.13 eV olarak ölçülmüş olup direktir. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.24' te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Fermi seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla Mn-3d ve N-2p durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Spin etkileri dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen veriler ise Şekil 3.25'te gösterilmiştir. Bu şekle göre, Fermi seviyesinin konumunun spin polarize olmayan duruma göre değişmediği görülmektedir. Spin yukarı durumunda bant aralığı 1.39 eV, spin aşağı durumunda ise 1.31 eV'tur. Bunun yanında, spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olmadığından (antisimetrik) dolayı manyetik durumdan söz edilebilir. Parçalı durum yoğunluğuna baktığımız zaman ise B-2p ve N-2p atomlarının simetrik olduğu, Mn atomunun 3d durumlarında ise antisimetrik olduğu görülmektedir. Bu nedenle 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinde oluşan manyetikliğin Mn atomlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.24. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu



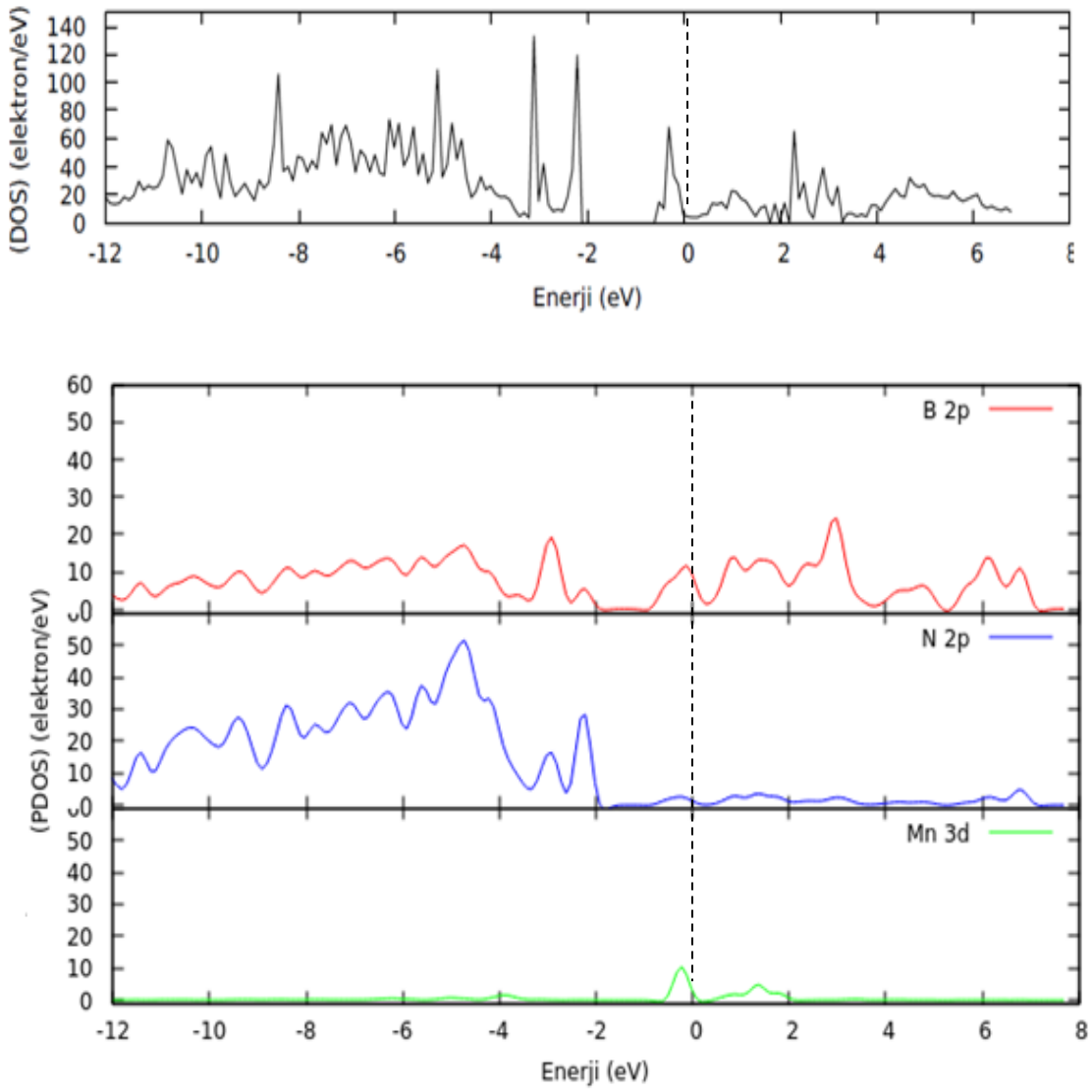
Şekil 3.25. 0.92 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu



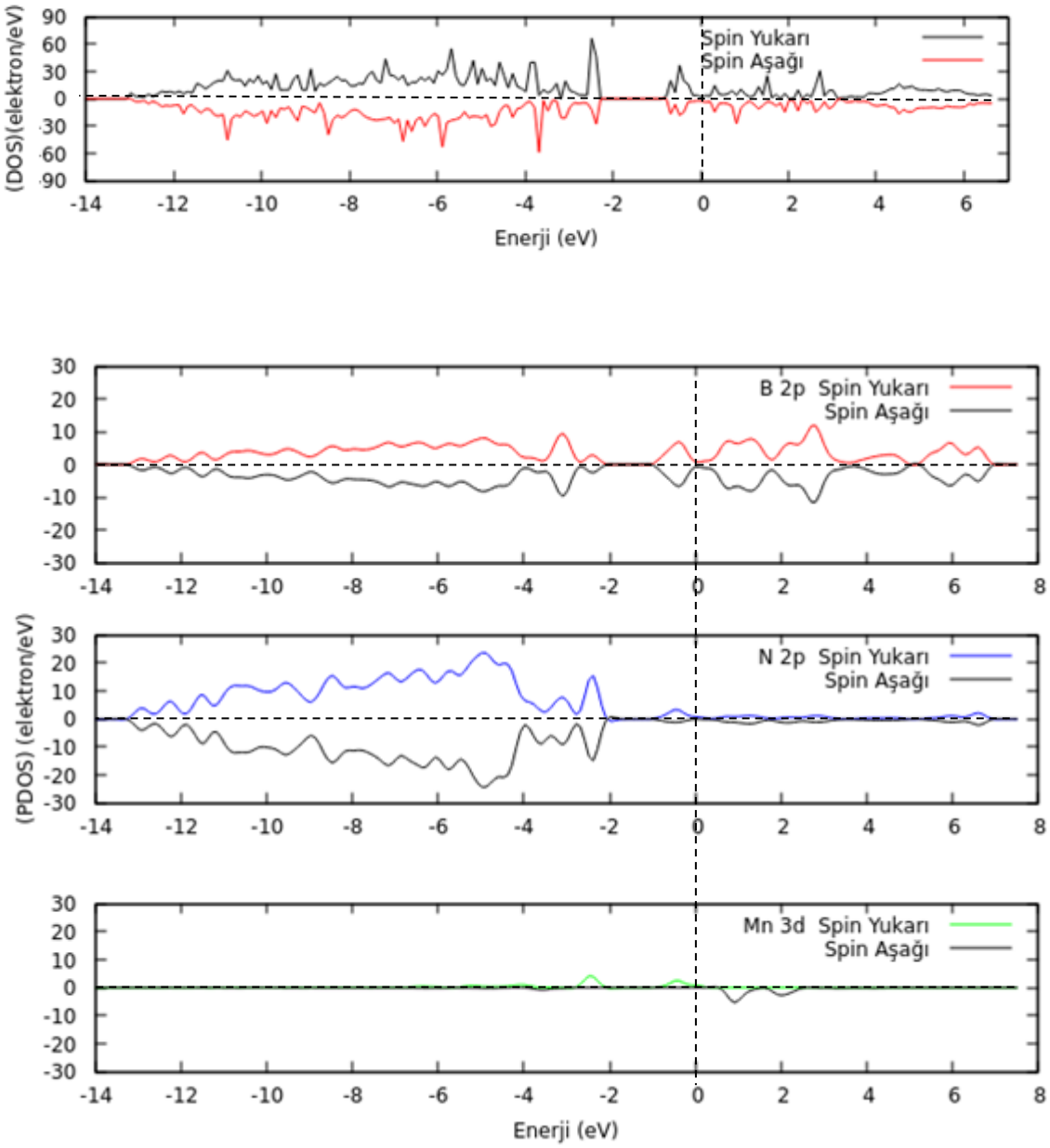
Şekil 3.26. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu

Şekil 3.26'da, 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin etkileri göz önüne alınmadan elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu gösterilmektedir. Bu şekle göre bant aralığının indirekt olduğu ve 1.42 eV olduğu bulunmuştur. Aynı çaplı katkısız BN nanoteline yakın bir bant aralığı değerine sahiptir. Bu nedenle Mn katkısı iletkenliği arttırsa da çok fazla bir etki göstermemiştir. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotel için hesaplanan spin polarize olmayan durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu Şekil 3.27' de verilmiştir. Bu şekle göre Fermi enerji seviyesinde gözlenen piklerin çoğunlukla B-2p ve Mn-3d durumlarından kaynaklandığı görülmektedir. Spin etkileri dikkate alınarak yapılan hesaplamalardan elde edilen veriler ise Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Fermi enerji seviyesinin konumunun spin polarize olmayan duruma göre değişmediği, bant aralığının ise spin yukarı durumunda 1.40 eV, spin aşağı durumunda 1.48 eV olduğu görülmektedir. Bunun yanında, toplam durum yoğunluğu için spin yukarı ve spin aşağı durumları göz önüne alındığında birbiriyle özdeş olmadığından dolayı (antisimetrik) manyetik durumdan söz etmek mümkündür. Parçalı durum

yoğunluğuna baktığımız zaman ise B-2p ve N-2p atomlarının simetrik olduğu, Mn atomunun 3d durumlarında ise antisimetrik durumun söz konusu olduğu görülmektedir. Bu durumda 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinde oluşan manyetikliğin Mn atomlarından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 3.27. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin toplam durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu



Şekil 3.28. 1.45 nm çaplı Mn katkılı BN nanotelinin spin polarize durum yoğunluğu ve parçalı durum yoğunluğu

3.5. Sonuç

Bu tez çalışmasında, ZB yapıdaki BN yarıiletkeninin bulk ve (001) yönünde uzanan farklı çaplardaki nanotellerinin yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile incelenmiştir. Hesaplamalarda Genel Gradyent Yaklaşımı altında PBE ultrasoft pseudopotansiyel kullanılmıştır. İlk olarak bulk BN'in denge durumu örgü sabiti hesaplanmış ve bulunan a=6.86 a.u. değerinin, Vogel ve arkadaşları tarafından elde edilen deneysel örgü sabitiyle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür [81]. Ardından bulk BN'in elektronik bant yapısı hesaplanarak, bant aralığının 5.2 eV değerinde olup indirekt bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bulduğumuz bu sonucun literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [82]. Oluşturulan BN bulk yapısından (001) yönü boyunca ve sırasıyla 0.72 nm, 0.92 nm ve 1.45 nm çaplı üç farklı çapa sahip nanoteller oluşturulmuş ve optimizasyonları yapılarak her bir nanotel için birim hücre örgü sabitleri hesaplanmıştır. Çap değeri arttığında, örgü sabiti değerinin bulk yapının örgü sabiti değerine yaklaştığı görülmüştür. Ancak 0.92 nm çaplı nanotel için elde edilen örgü sabiti değerinin 1.45 nm çaplı nanotelin örgü sabitinden daha büyük olduğu ve bulk yapının örgü sabiti değerinin biraz üzerine çıktığı görülmüştür. Bunun sebebinin N atomlarının, B atomlarına göre daha fazla sayıda olması ve nanotel kenarlarını çevrelemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 0.72 nm ve 1.45 nm çaplı nanotellerde ise B atomu sayısının, N atomlarına göre daha fazla ve nanotellerin kenarlarındaki atomların B atomları olduğu görülmektedir. Ayrıca her bir nanotelin merkezinde bulunan atom çıkarılarak yerine sırasıyla birer Cr ve Mn atomları katkılanmış, optimizasyonları yapılmış ve örgü sabiti değerleri hesaplanmıştır. Her üç nanotelin de Cr katkılı örgü sabiti değerleri katkısız durumdaki örgü sabiti değerlerine göre artış göstermiştir. Mn katkılı BN nanotelleri ele alındığında ise, Cr katkılı nanotellerde olduğu gibi katkısız BN nanotellerinin örgü sabitlerine göre arttığı belirlenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, hem Cr hem de Mn katkısı örgü sabitini arttırıcı yönde bir etki yapmıştır. Cr ve Mn katkılı 1.45 nm çaplı nanotellerin aynı örgü sabiti değerine sahip olduğu bulunmuştur. Buna göre, merkezdeki katkı atomu büyük çaplarda nanotelin yapısına daha az etki etmektedir.

Bir sonraki aşama olarak farklı çaplardaki BN nanotellerinin katkısız, Cr ve Mn katkılı yapılarının elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları hesaplanmıştır.

Katkılı nanotellerin elektronik yapı hesaplamalarında hem spin etkileri göz önüne alınarak hem de göz ardı edilerek hesaplamalar yapılmıştır. Cr ve Mn katkılı nanotellerin üç farklı çapta da bant aralığını daralttığı ve iletkenliği arttırdığı görülmüştür. Spin polarize durumlar incelendiğinde 0.92 nm çaplı Cr katkılı BN nanotelinin toplam durum yoğunluğunun spin yukarı ve spin aşağı durumları simetrik bir yapı gösterdiğinden dolayı manyetiklikten uzaktır. Bunun dışında ele alınan tüm nanotellerin toplam durum yoğunluklarından antisimetrik yapı elde edilmiş olup manyetik özellik gösterdiği ve bu özelliğin katkı atomlarından geldiği düşünülmektedir.

ZB yapıdaki BN nanotellerine Cr ve Mn katkısı ilk defa yapılmış bir çalışma olduğu için deneysel bir karşılaştırma yapılamamıştır. Nanoteller gibi nanoyapıların geliştirilmesi daha küçük boyutta elektronik elemanların üretilmesine olanak sağlanacağı düşünülmektedir. Cr ve Mn katkılı BN nanotelleri de elektronik ve spintronik uygulamalarda kullanılabilecek potansiyele sahiptir.

KAYNAKLAR

[1] L. Zhang X. Fang, C. Ye, ***Controlled Growth of Nano-materials,*** W. Sci. Pub. Co. Pte. Ltd., ISBN: 978- 981-256-728-4, (2007).

[2] Ş. Erkoç "***Nanobilim ve Nanoteknoloji***" ODTÜ Yayıncılık, Ankara, (2012).

[3] Y. Im, R.P. Vasques, C. Lee, N. Myung, R. Penner, M. Yun, ***Single metal and conducting polymer nanowire sensors for chemical and DNA detections.*** J. Physics 38, 61 (2006).

[4] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Yu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, ***Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers,*** Science 292, 1897 (2001).

[5] R. Agrawal, C.M. Lieber, ***Semiconductor Nanowires: Optics and Optoelectronics***, Appl. Phys. A 85, 209 (2006).

[6] S. Iijima, ***Helical microtubules of graphitic carbon,*** Nature 354, 56 (1991).

[7] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbsen, J. M. Gibson, ***Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes***, Nature 381, 678 (1996).

[8] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, ***Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain,*** Nature,389, 582 (1997).

[9] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, ***Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes,*** Science 277, 1971 (1997).

[10] D. J. Carter, J. D. Gale, B. Delley, C. Stampfl, ***Geometry and diameter dependence of the electronic and physical properties of Gallium Nitride nanowires from first principles***, Phys. Rev. B 77, 115349 (2008).

[11] R. S. Wagner and W. C. Elis, ***Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,*** Appl. Phys. Lett. 4 (5): 89 (1964).

[12] H. Ohno, ***Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic***, Science 281, 951 (1998).

[13] X. Y. Cui, J. E. Medvedeva, B.Delley, A.J. Freeman, N. Newman, C. Stampfl, ***Role of Embedded Clustering in Dilute Magnetic Semiconductors: Cr Doped GaN,*** Phys. Rev. Lett. 95, 256404 (2005).

[14] X. Y. Cui, B.Delley, A.J. Freeman, C. ***Stampfl, Magnetic metastability in tetrahedrally bonded magnetic III-nitride semiconductors,*** Phys. Rev. Lett. 97, 016402 (2006).

[15] L. Kronik, M. Jain, J. R. Chelikowsky, ***Electronic structure and spin polarization of MnxGa1-xN,*** Phys. Rev. B 66, 041203 (2002).

[16] T. Ogawa, M.Shirai, N. Suzuki, I. Kitagawa, ***First-principles calculations of electronic structures of diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As,*** J. Magn. Magn. Mater. 196, 428 (1999).

[17] H. M. Weng, X. P. Yang, J. M. Dong, H. Mizuseki, M. Kawasaki, Y. Kawazoe, ***Electronic structure and optical properties of the Codoped anatase TiO2 studied from first principles***, Phys. Rev. B 69, 125219 (2004).

[18] X. S. Du, Q. X. Li, H. B. Su, J. L. Yang, ***Electronic and magnetic properties of V-doped anatase TiO2 from first principles,*** Phys. Rev. B 74, 233201 (2006).

[19] S. Picozzi, T. Shishidou, A. J. Freeman, B. Delley, ***First-principles prediction of half-metallic ferromagnetic semiconductors: V- and Cr-doped BeTe,*** Phys. Rev. B 67, 165203 (2003).

[20] Y. Wang, D. J. Doren, ***Electronic structures of V-doped anatase TiO_2,*** Solid State Commun, 136, 142 (2005).

[21] R. Janisch, N. A. Spaldin, ***Understanding ferromagnetism in Co-doped TiO_2 anatase from first principles,*** Phys. Rev. B 73, 035201 (2006).

[22] D. Chu, Y. P. Zheng, D. Jiang, ***Synthesis and growth mechanism of Cr-doped ZnO single-crystalline nanowires,*** Solid State Commun. 143, 308 (2007).

[23] H. L. Shi, Y. F. Duan, ***First-Principles Study of Magnetic Properties of 3d Transition Metals Doped in ZnO Nanowires,*** Nanoscale Res. Lett. 4, 480 (2009).

[24] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, ***Ferromagnetic GaN-Cr Nanowires,*** Nano Lett. 5, 1587 (2005).

[25] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, ***Ferromagnetism in Mn-doped GaN Nanowires,*** Phys. Rev. Lett. 95, 167202 (2005).

[26] H. J. Xiang, S. H. Wei, ***Enhanced Ferromagnetic Stability in Cu Doped Passivated GaN Nanowires,*** Nano Lett. 8, 1825 (2008).

[27] K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, ***Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN,*** Phys. Rev. B 53, 16310 (1996).

[28] R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang, M. L. Cohen, ***Electronic and structural properties of BN and BP,*** Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).

[29] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, M. Zoaeter, ***Structural properties of boron compounds at high pressure,*** J. Phys.: Condens. Matter 16, 293 (2004).

[30] E. Knittle, R. M. Wentzcovitsch, R. Jeanloz, M .L. Cohen, ***Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride*** Nature, 337, 349 (1989).

[31] T. Soma, A. Sawaoka, S. Saito, ***Characterization of wurtzite type boron nitride synthesized by shock compression,*** Matter. Res. Bull. 9, 755 (1974).

[32] T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Koizumi, I. Sakaguçhi, T. Sekiguçhi, S. Yamaoka, ***Ultraviolet light emission from self-organized p–np–n domains in cubic boron nitride bulk single crystals grown under high pressure***, Appl. Phys. Lett. 81, 4145-4147 (2002).

[33] T. Taniguchi, T. Teraji, S. Koizumi, K. Watanabe, S. Yamaoka, ***Appearance of n-type semiconducting properties of cBN single crystals grown at high pressure***, Japan Journal of Appl. Phys. 41, 109 (2002).

[34] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, E.M. Shishonok, ***Polarized Raman scattering of impurity modes in beryllium-doped cubic boron nitride single crystals***, Appl. Phys. Lett. 82, 2972-2974 (2003).

[35] A. Nakayama, T. Taniguchi, Y. Kubota, K. Watanabe, S. Hishita, H. Kanda, ***Characterization of luminous-cubic boron-nitride single-crystals doped with Eu3+ and Tb3+ ions,*** Appl. Phys. Lett. 87, 211913 (2005).

[36] B. He, W. J. Zhang, Y. S. Zou, Y. M. Chong, Q. Ye, A. L. Ji, Y. Yang, I. Bello, S. T. Lee, G. H. Chen, ***Electrical properties of Be-implanted polycrystalline cubic boron nitride films,*** Appl. Phys. Lett. 92, 102103-102108 (2008).

[37] K. Nose, H. Oba, T. Yoshida, ***Electric conductivity of boron nitride thin films enhanced by in situ doping of zinc*** Appl. Phys. Lett. 89, 112123-112124 (2006).

[38] K. Nose, T. Yoshida, ***Semiconducting properties of zinc-doped cubic boron nitride thin films***, Journal of Appl. Phys. 102, 063711-063715 (2007).

[39] K. Kojima, K. Nose, M. Kambara, T. Yoshida, ***Effects of magnesium doping on growth and electric conductivity of nanocrystalline cubic boron nitride thin films,*** Journal of Physics D: Appl. Phys. 42, 055304 (2009).

[40] J. Ying, X. W. Zhang, Z. G. Yin, H. R. Tan, S. G. Zhang, Y. M. Fan, ***Electrical transport properties of the Si-doped cubic boron nitride thin films prepared by in situ cosputtering,*** Journal of Appl. Phys. 109, 023715-023716 (2011).

[41] V. A. Gubanov, Z. W. Lu, B.M. Klein, C. Y. Fong, ***Electronic structure of defects and impurities in III-V nitrides: Vacancies in cubic boron nitride,*** Phys. Rev. B 53, 4377-4385 (1996).

[42] V. A. Gubanov, E. A. Pentaleri, C. Y. Fong, B. M. Klein, ***Electronic structure of defects and impurities in III-V nitrides. II. Be, Mg, and Si in cubic boron nitride***, Phys. Rev. B 56, 13077-13086 (1997).

[43] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, ***First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides,*** Journal of Appl. Phys. 95, 3851-3879 (2004).

[44] Y. B. Li, H. X. Jiang, G.Z. Yuan, A. L. Chen, X. Wang, T. G. Dai, H. S. Yang, ***Electronic structure and impurity states of S-doped cBN: A first-principle study,*** Journal of Alloys and Compounds 531, 82-85 (2012).

[45] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, ***Theory of graphitic boron nitride nanotubes,*** Phys. Rev. B 49, 5081 (1994).

[46] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, ***Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes,*** Europhys. Lett. 28, 335 (1994).

[47] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crepsi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, ***Boron nitride nanotubes,*** Science 269, 966 (1995).

[48] Y. B. Li, H. X. Jiang, G. Z. Yuan, A, L, Chen, X. Wang, T. G. Dai, H. S. Yang, ***Electronic structure and impurity states of S-doped cBN: A first-principle study,*** Journal of Alloys and Compounds 531, 82-85 (2012).

[49] M. Kuno, T. Oku, K. Sugannuma, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 1231.

[50] R. Ma, Y. Bando, T. Sato, ***CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts,*** Chem. Phys. Lett. 337, 61 (2001).

[51] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, ***Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction,*** Appl. Phys. Lett. 73, 3085 (1998).

[52] D. P. Yu, X. S. Sun, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H. D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Z. F. Dong, Z. Zhang, ***Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature,*** Appl. Phys. Lett. 72, 1966 (1998).

[53] F. L. Deepak, C. P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, ***Boron nitride nanotubes and nanowires,*** Chem.Phys. Lett. 353, 345 (2002).

[54] K. F. Huo, Z. Hu, F. Chen, J. J. Fu, Y. Chen, B. H. Liu, J. Ding, Z. L. Dong, T. ***Synthesis of boron nitride nanowires,*** White, Appl. Phys. Lett. 80, 3611 (2002).

[55] Y. J. Chen, H. Z. Zhang, Y. Chen, ***Pure boron nitride nanowires produced from boron triiodide,*** Nanotechnology 17, 786 (2006).

[56] K.H. He, G. Zheng, B. Kirtman, Q. L. Chen, X. C. Wang, V. Timon, G. F. Ji, ***First principles study on the electronic structure and effect of vanadium doping of BN nanowires,*** Solid State Communications, 150, 701-706 (2010).

[57] M. Born and R. Oppenheimer, ***Zur Quantentheorie der Molekeln,.*** Ann. Phys. Leipzig, 84, 457–484 (1927).

[58] D. R. Hartree, "***The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field***". Part I. Theory and methods. Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89–110 (1928).

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

[60] J. C. Slater, ***A Simplification of the Hartree-Fock Method,*** Phys. Rev. 81, 381 (1951).

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

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

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

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

[65] P. Hoenberg and W. Kohn, ***Inhomogeneous electron gas***, Phys. Rev. 136B 864, (1964).

[66] W. Kohn and L. J. Sham, ***Self-consistent equations including exchange and correlation effects,*** Phys. Rev. 140A 1133, (1965).

[67] Micheal Springborg, "***Methods of electronic structure calculation***", Cambridge University Press, (2004).

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

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

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

[71] R. M. Dreizler and E.K.U. Gross, "***Density Functional Theory***" Springer, Berlin, (1990).

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

[73] D. M. Ceperley and B. J. Alder, ***Ground state of the electron gas by a stochastic method,*** Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[74] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, ***Special points for Brillouin-zone integrations,*** Phys. Rev. B13, 5188, (1976).

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

[76] M. L. Cohen and V. Heine, ***The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application,*** Solid State Physics, 24: 37-248 (1970).

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

[78] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi, http://www.pwscf.org

[79] X. Xu, W. A. Goddard, ***The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems,*** Journal of Chem. Phys. 121, 9 (2004).

[80] H.J. Monkhorst and J. P. Pack ***Special points for Brillouin-zone integrations***, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).

[81] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollman, ***Structural and electronic properties of grup III-nitrides***, Phys Rev B, 55: 12836-12839 (1996).

[82] H. Y. Wang, H. Xu, N. D. Zhang, P. H. Zhang, ***The dielectric and dynamical properties of zinc-blende BN, AlN and GaN from first principle calculations***, Sci China Ser G-Phys Mech Astron, 51, 8 (2008).

[83] G. Kreese, J. Furthmuller, ***Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set***, Comput Mater SCI 6 (1): 15-50 (1996).

[84] O. H. Nielsen and R. M. Martin, ***First-Principles Calculation of Stress***, Phys. Rev. Lett. 50, 697 (1983).

[85] O. H. Nielsen and R. M. Martin, ***Quantum-mechanical theory of stress and force***, Phys. Rev. B 32, 3780 (1985).

[86] O. H. Nielsen and R. M. Martin, ***Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs,*** Phys. Rev. B 32, 3792 (1985).

[87] A. Baldereschi, ***Mean-Value Point in the Brillouin Zone,*** Phys. Rev. B 12, 5212 (1973).

[88] D. J. Chadi and M. L. Cohen ***Special Points in the Brillouin Zone,*** Phys. Rev. B 8, 4547 (1973).

[89] S. Froyen, ***Brillouin-zone integration by Fourier quadrature: Special points for superlattice and supercell calculations***, Phys. Rev. B 39, 3168 (1989).

[90] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, Armin Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki, ***Diluted magnetic III-V semiconductors***, Phys. Rev. Lett. 63, 1849, (1989).

[91] P. D. Radovanovic, C. J. Barrelet, S. Gradecak, F. Qian, C .M. Lieber, ***General Synthesis of Manganese-Doped II−VI and III−V Semiconductor Nanowires,*** Nano Lett., 5 7, 1407–1411, (2005).

[92] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller, ***First-principles theory of dilute magnetic semiconductors,*** Rev. Mod. Phys. 82, 1633,(2010).