

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BeO'NUN ÇİNKO SÜLFÜR VE WURTZİTE
FAZLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Akif SÜTLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Mayıs 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BeO'NUN ÇİNKO SÜLFÜR VE WURTZİTE
FAZLARININ YAPISAL, ELEKTRONİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

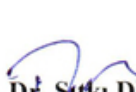
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Akif SÜTLÜ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 22 / 05 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Başkanı


Yrd. Doç. Dr. Şitki DUMAN
Üye


Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sũresince her tũrlũ fedakarlığı gũsteren, yũksek bilgi ve tecrũbelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Bugũnlere gelmemde en bũyũk katkıları olan, bana fizik bũlũmũnũ sevdiren ve ũęrencilerine karŐı her zaman sayęı ve sevgiyi eksik tutmayan, kendisini rehber edindiğim çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hũseyin Murat TũTũNCũ'ye sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Ayrıca baŐta Fizik Bũlũm Başkanı Sayın Prof. Dr. Recep AKKAYA olmak üzere Fizik Bũlũmũnũn değerli ũęretim elemanlarına ve yũksek bilgilerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın ArŐ. Gũr. Sadık BAğCI'ya ve tũm araştırma gũrevlilerine teŐekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
İNCELENEN YARIİLETKENLERİN KRİSTAL YAPILARI.....	3
2.1. Çinko Sülfür Kristal Yapı.....	3
2.2. Wurtzite Kristal Yapı.....	4
2.3. Ters Örgü.....	5
2.3.1. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	6
2.3.2. Hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	7
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL TEKNİKLER.....	9
3.1. Fotoelektron Spektroskopisi (PS).....	9
3.2. Nötronların İnelastik Saçılması.....	10
3.3. Fotonların İnelastik Saçılması.....	11

BÖLÜM 4.

TEORİ.....	14
4.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	14
4.1.1. Giriş.....	14
4.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	14
4.1.3. Enerji dönüşümü prensibi.....	15
4.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	16
4.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	17
4.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	20
4.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	21
4.1.8. Yapay (pseudo) potansiyel metodu.....	25
4.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	27
4.2. Katıların Örgü Dinamiği.....	29
4.2.1. Giriş.....	29
4.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	30
4.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	33
4.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	34
4.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	36
4.5. Teorinin Uygulanışı.....	37

BÖLÜM 5.

YAPISAL ÖZELLİKLER.....	39
5.1. Giriş.....	39
5.2. Çinko Sülfür Fazının Yapısal Özellikleri	39
5.3. Wurtzite Fazının Yapısal Özellikleri.....	41

BÖLÜM 6.

ELEKTRONİK ÖZELLİKLER.....	44
6.1. Giriş.....	44
6.2. Çinko Sülfür Fazının Elektronik Özellikleri.....	44
6.3. Wurtzite Fazının Elektronik Özellikleri	47

BÖLÜM 7.

ÇİNKO SÜLFÜR KRİSTAL YAPIDAKİ BeO'NUN DİNAMİK

ÖZELLİKLERİ.....	50
7.1. Giriş.....	50
7.2. Çinko Sülfür Yapıdaki BeO'nun Dinamik Özellikleri.....	50

BÖLÜM 8.

WURTZİTE KRİSTAL YAPIDAKİ BeO'NUN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ.

8.1. Giriş.....	56
8.2. Tek Optik Eksenli (uniaxial) Kristaller İçin Loudon Modeli.....	56
8.3. Wurtzite Yapıdaki BeO'nun Dinamik Özellikleri.....	58
8.4. Brillouin Bölge Merkezi Fonon Modlarının Sınıflandırılması.....	60
8.4.1. E_2^1 fonon modunun titreşim özellikleri.....	61
8.4.2. E_2^2 fonon modunun titreşim özellikleri.....	62
8.4.3. B_1^1 fonon modunun titreşim özellikleri.....	63
8.4.4. B_1^2 fonon modunun titreşim özellikleri.....	64
8.4.5. A_1 (LO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	65
8.4.6. E_1 (TO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	66
8.4.7. A_1 (TO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	67
8.4.8. E_1 (LO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	68
8.5. Wurtzite Yapıda Fonon Modlarının Açısız Bağlılığı.....	69

BÖLÜM 9.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....

KAYNAKLAR.....

ÖZGEÇMİŞ.....

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü sabiti
\vec{a}_i (i: tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
u	: İç parametre
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{g}_j	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
Ω	: Kristalin ilkel birim hücre hacmi
\vec{q}	: Dalga vektörü
w	: Frekans
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
T	: Kinetik enerji
V_{e-e}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$V_{dış}$: Bir sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
E_{el}	: Toplam elektronik enerji
E_{dt-e}	: Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
ϕ	: Yapay dalga fonksiyonu
V_{den}	: Deneme potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
V_H	: Coulomb potansiyeli
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni

V_R	: İtici bir potansiyel
V_{ps}	: Yapay potansiyel (pseudopotansiyel)
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
E_λ	: Elektronların temel hal enerjisi
DOS	: Durum yoğunluğu
B	: Hacim modülü
B'	: Hacim modülünün basınca göre türevi
ϵ_∞	: Dinamik dielektrik sabiti
Z^B	: Born etkin yükü
E_c	: Bağlanma enerjisi
$\epsilon_{\perp}(\infty)$: Optik eksene dik dinamik dielektrik sabiti
$\epsilon_{\parallel}(\infty)$: Optik eksene paralel dinamik dielektrik sabiti
Z_{\perp}^B	: Optik eksene dik born etkin yükü
Z_{\parallel}^B	: Optik eksene paralel born etkin yükü
$R^{(1)}, R^{(2)}$: Bağ uzunlukları
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga
au	: Atomik birim
$w_{LO,\perp}$: Optik eksene dik, dalga vektörüne paralel fonon modu
$w_{LO,\parallel}$: Optik eksene ve dalga vektörüne paralel fonon modu
$w_{TO,\perp}$: Optik eksene ve dalga vektörüne dik fonon modu
$w_{TO,\parallel}$: Optik eksene paralel, dalga vektörüne dik fonon modu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çinko sülfür kristal yapı	3
Şekil 2.2.	Wurtzite kristal yapı	4
Şekil 2.3.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	6
Şekil 2.4.	Hegzagonal örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	7
Şekil 3.1.	Bir atom tarafından foton soğurulması ve elektron yayınlanmasının şematik gösterimi.....	9
Şekil 3.2.	Nötronların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.3.	Bir kristalden fotonların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi	12
Şekil 4.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi...	19
Şekil 4.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	25
Şekil 4.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu görülmektedir.....	27
Şekil 5.1.	Çinko sülfür BeO'nun enerji-örgü sabiti grafiği.....	39
Şekil 5.2.	Wurtzite BeO'nun enerji-hacim grafiği.....	41
Şekil 6.1.	Çinko sülfür BeO'nun elektronik band yapısı grafiği.....	44
Şekil 6.2.	Çinko sülfür Beo'nun parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	46
Şekil 6.3.	Wurtzite BeO'nun elektronik band yapısı grafiği.....	47
Şekil 6.4.	Wurtzite BeO'nun parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	49
Şekil 7.1.	Çinko sülfür BeO'nun fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	50
Şekil 7.2.	Çinko sülfür BeO'da Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.	52
Şekil 7.3.	Çinko sülfür BeO'da X noktası fononlarının atomik titreşimleri..	53

Şekil 7.4.	Çinko sülfür BeO'da L noktası fononlarının atomik titreşimleri...	54
Şekil 8.1.	Wurtzite BeO'nun fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	58
Şekil 8.2.	Wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşimleri.....	60
Şekil 8.3.	E_2^1 fonon modunda atomik titreşimler.....	61
Şekil 8.4.	E_2^2 fonon modunda atomik titreşimler.....	62
Şekil 8.5.	B_1^1 fonon modunda atomik titreşimler.....	63
Şekil 8.6.	B_1^2 fonon modunda atomik titreşimler.....	64
Şekil 8.7.	$A_1(LO)$ fonon modunda atomik titreşimler.....	65
Şekil 8.8.	$E_1(TO)$ fonon modunda atomik titreşimler.....	66
Şekil 8.9.	$A_1(TO)$ fonon moduna ait atomik titreşimler.....	67
Şekil 8.10.	$E_1(LO)$ fonon modunda atomik titreşimler.....	68
Şekil 8.11.	Wurtzite BeO'nun Γ noktası fonon modlarının açısai dispersiyonu.....	70
Şekil 8.12.	Wurtzite BeO'nun Γ noktası açısai dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri.....	71
Şekil 8.13.	Wurtzite BeO'nun Γ noktası açısai dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri.....	72

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	BeO'nun çinko sülfür fazının yapısal parametreleri.....	40
Tablo 5.2.	Wurtzite BeO'nun yapısal parametreleri.....	42
Tablo 6.1.	BeO'nun wurtzite ve çinko sülfür yapıları için elektronik bant(E_{gap}) aralığı ve değerlik bant bölgesinin alt(W_1), üst(W_2) ve toplam(W_{top}) genişlikleri.....	48

ÖZET

Anahtar kelimeler: BeO, yoğunluk fonksiyon teorisi, elektronik spektrum, bant aralığı, fonon

Bu tezin amacı BeO materyalinin yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyon teorisi ile araştırılmasıdır. Bu çalışmanın seçilme nedeni BeO'nun sertlik, yüksek erime sıcaklığı ve yüksek ısısal iletkenlik gibi ilginç mekaniksel ve ısısal özelliklere sahip olması, iki farklı kristal yapıda (çinko sülfür ve wurtzite) kristalleşmesi ve geniş bant aralığına sahip olmasıdır. Bu ilgi çekici özelliklerinden dolayı bu yarıiletkenin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine büyük bir ilgi gösterilmiştir. Materyalin wurtzite fazının dinamik özellikleri de araştırılmıştır fakat tüm simetri yönlerinde ayrıntılı bir inceleme literatürde bulunmamaktadır. Bunun yanı sıra çinko sülfür fazı ilk olarak bu çalışmada ele alınmıştır.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, BeO için yapılan önceki çalışmalar verilmiş ve tezin amacı açıklanmıştır. İkinci bölümde ise bu yarıiletkenin kristal yapıları sunulmuştur. Üçüncü bölümde, kristallerin elektron ve fonon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan deneysel teknikler açıklanmıştır. Tezin dördüncü bölümünde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi ve yoğunluk fonksiyon teorisinin nasıl uygulandığı açıklanmıştır.

Tezin beşinci bölümünde, BeO'nun çinko sülfür ve wurtzite fazlarının yapısal özellik sonuçları sunulmuştur. Bu yarıiletkenlerin elektronik özellikleri inceleme sonuçları ise altıncı bölümde verilmiştir. Çinko sülfür fazının titreşim özellikleri inceleme sonuçları yedinci, wurtzite fazı için sekizinci bölümlerde sunulmuştur. Tezin son bölümünde ise elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

STRUCTURAL, ELECTRONIC AND PHONON PROPERTIES OF ZINC-BLENDE AND WURTZITE BeO

SUMMARY

Key Words: BeO, density functional theory, electronic spectrum, band gap, phonons

The aim of this thesis is to investigate structural, electronic and dynamical properties of BeO by employing the plane-wave pseudopotential method, density functional theory and linear response technique. The reason for choosing this topic is that these materials can be crystallized in different crystal structures (such as zincblende and wurtzite). Physical properties of BeO may be viewed as resulting from a combination of those of covalent and ionic solids. The fascinating mechanical and thermal properties of BeO, such as hardness, high melting point and high thermal conductivity, make it useful for protective coatings. Also, with its large direct band gap, it has potential for applications in a variety of nanodevices. However, in order to design nanodevices, experimental and theoretical research on the structural and electronic properties of this material is needed. Due to these interesting properties there has been great interest in the study of structural and electronic properties of these semiconductors.

In the introduction of this thesis, previous studies on this semiconductor have been cited. Moreover, we have explained the goal of this thesis. Then crystal structures of this semiconductor have been discussed in the second chapter. In the third chapter, experimental techniques for measuring electronic and phonon properties are explained. In the fourth chapter of this thesis, the plane-wave pseudopotential method, density functional theory and linear response technique are summarized. Then, the application of density functional theory to BeO has been explained.

In the fifth chapter, we have presented our structural results for zincblende and wurtzite phases of BeO. Electronic results for this semiconductor are presented in the chapter six. After discussing electronic properties, vibrational properties of BeO has been presented in chapter seven for the zincblende phase, chapter eight for wurtzite phase. In the last chapter of this thesis, our results have been discussed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda Toprak Alkali Oksitlerle ilgili çalışmalar, sertlikleri ve yüksek erime sıcaklığı gibi özelliklerinden dolayı oldukça artmıştır[1,2]. Bu maddeler kübik sodyum klorür yapıda kristalleşirken bunlardan birisi olan BeO wurtzite yapıda kristalleşmektedir. BeO sertliği ile koruyucu malzeme yapımında, yüksek erime sıcaklığı ve yüksek ısısal iletkenliği ile yüksek sıcaklık elektroniğinde ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır[3,4]. Son yıllarda bu yarıiletken malzeme üzerine yapılan çalışmalar BeO'nun nano aygıtların yapımında da kullanılabileceğini göstermiştir[5,6]. Teknolojide bu ölçüde yaygın kullanım alanı olan bu materyalin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri ayrıntılı bir biçimde araştırılmalıdır. BeO'nun wurtzite fazının yapısal özellikleri üzerine deneysel[1,7,8] ve teorik[2,9,10,11] pek çok çalışma yapılmıştır. Yapısal özelliklerin teorik olarak incelenmesinde Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)[2,11] ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)[9,10] teknikleri kullanılmıştır. Deneysel ölçümler ise X-ışını kırınımı ile gerçekleştirilmiştir[1,7].

BeO'nun wurtzite fazının elektronik özellikleri deneysel[12,13,14] ve teorik[11,14,15] olarak incelenmiştir. Buna karşın titreşim özellikleri ile ilgili olarak literatürde yer alan çalışma oldukça azdır. Wurtzite BeO'nun Γ -A ve Γ -M simetri yönleri boyunca fonon özellikleri nötron saçılması tekniği ile belirlenmiştir[16]. Brillouin bölge merkezi fonon frekansları Raman[17,18] ve Infrared[19] spektroskopisi teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Brillouin bölge merkezi fonon modları daha önce teorik[17] olarak incelenmiştir. Literatürde BeO'nun wurtzite fazının dinamik özellikleri tüm simetri yönlerinde ayrıntılı bir biçimde incelenmemiştir. Maddenin dinamik özelliklerinin incelenmesi, öz ısı, termal genişleme, ısı iletimi ve elektron fonon etkileşimi gibi özelliklerin belirlenmesinde son derece önemlidir.

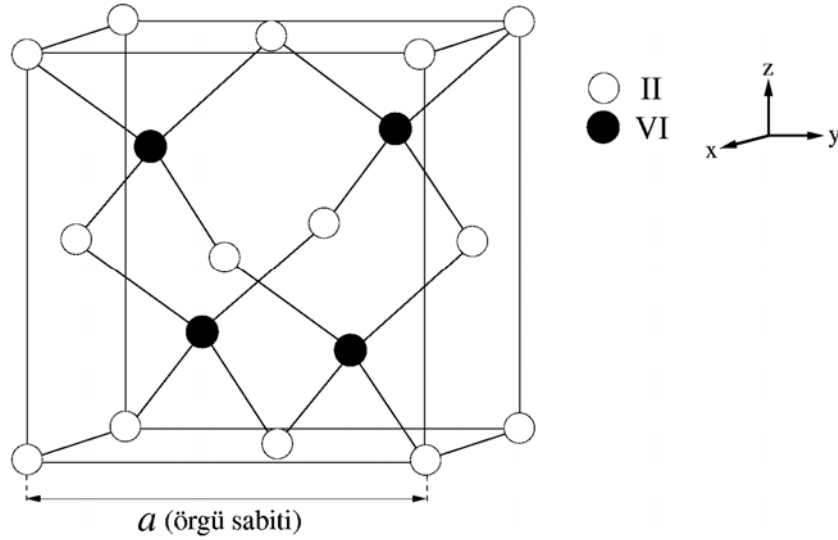
BeO taban durumunda wurtzite fazda kristalleşmesine karşın kübik çinko sülfür[9] fazda da kristalleşebilmektedir. Bu yarıiletkenin wurtzite fazının yapısal ve elektronik özellikleri için çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen çinko sülfür fazı üzerine oldukça az sayıda çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte çinko sülfür ve wurtzite fazlarında her bir atom dörtlü tetrahedral bağ yapısına sahip olduğundan bu iki yapı birlikte ele alınıp incelenmelidir. BeO'nun çinko sülfür fazının yapısal ve elektronik özellikleri teorik[2,9,20,21] olarak incelenmiştir. Bu özellikler üzerine literatürde deneysel çalışma bulunmamaktadır. Bu fazın yapısal ve elektronik özellikleri çalışılmasına rağmen titreşim özellikleri ilk olarak bu tez çalışmasında ele alınmıştır.

Bu tez çalışmasında BeO'nun wurtzite ve çinko sülfür fazlarının yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Yapısal özellikler için elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel[1,7,8] ve teorik[2,9,10,11] sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Elektronik özelliklerde hesaplanan, bant aralığı ve valans bandı genişlikleri de deneysel[12,13,14] ve teorik[11,14,15] sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bunun yanı sıra wurtzite fazda dinamik özellikler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar nötron spektroskopisi[16] sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca bölge merkezi fonon modları tanımlanmış teorik[17] ve deneysel[17,18,19] bulgularla karşılaştırılmıştır. Bununla birlikte Γ noktası fonon modlarının açılmalığı da tartışılmıştır. Yarıiletkenin çinko sülfür fazının fonon özellikleri araştırılmış ve wurtzite fazı ile arasındaki benzerlik ve farklılıklar ortaya konulmuştur.

BÖLÜM 2. İNCELENEN YARIİLETKENİN KRİSTAL YAPILARI

BeO, çinko sülfür (ZnS) ve wurtzite (WZ) yapıda kristalleşir. Bu yapılardan çinko sülfürün örgüsü kübik iken wurtzitenin örgüsü hegzagonaldır. Aşağıda bu kristal yapılar ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır.

2.1. Çinko Sülfür Kristal Yapı



Şekil 2.1. Çinko sülfür kristal yapı

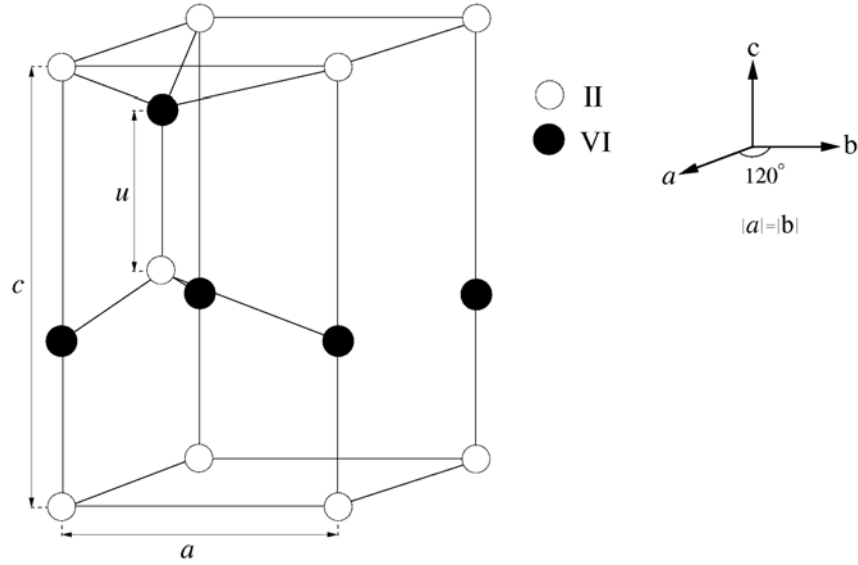
Çinko sülfür kristal yapı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bu kristal yapı dikkatli bir şekilde incelenirse II atomlarının bu kristal yapıda yüzey merkezli kübik örgü noktalarına yerleştikleri açık bir şekilde görülür. VI atomları ise bu örgü

noktalarından $\frac{1}{4}a\hat{i} + \frac{1}{4}a\hat{j} + \frac{1}{4}a\hat{k}$ uzaklıkta yerleşirler. Bu yapının ilkel birim

hücresinde bir II ve bir de VI atomu olmak üzere iki atom bulunur. Yüzey merkezli kübik örgü vektörleri cinsinden II atomunun pozisyonu $\{0, 0, 0\}$ ve VI atomunun

pozisyonu da $\{1/4, 1/4, 1/4\}$ olarak verilir. Bu kristal yapıda her bir atom kendi cinsinden olmayan 4 atom ile en yakın komşudur. Bu sebeple bu kristal yapıda tetrahedral (dörtlü) bağlanma söz konusudur.

2.2. Wurtzite Kristal Yapı



Şekil 2.2. Wurtzite kristal yapı

Şekil 2.2’de wurtzite kristal yapı görülmektedir. Şeklin kenarlarına oturan II atomları bu kristalin örgüsünün hegzagonal olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Örgü vektörleri \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} şekilde görülmektedir. \vec{a} ve \vec{b} vektörleri arasındaki açı 120° iken \vec{c} vektörü bu iki vektöre de diktir. Kartezyen koordinatlarda bu vektörler,

$$\vec{a} = a(1,0,0) \quad \vec{b} = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \vec{c} = a\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$$

olarak verilir. Bu örgü vektörleri kullanılarak primitif hücredeki atomların konumları,

$$\text{II atomu } \{0, 0, 0\} \text{ ve } \left\{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right\}$$

$$\text{VI atomu } \{0, 0, u\} \text{ ve } \left\{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u \right\}$$

olarak yazılabilir. Bu kristal yapı çinko sülfür kristal yapıya çok yakındır. Bunun nedeni ise iki yapıda da en yakın komşu atom sayısının 4 olması ve tetrahedral bağlanma gözlenmesidir. Çinko sülfür yapıda en yakın komşu atomlar arası bağların uzunlukları eşittir. Fakat wurtzite yapıda bu dört bağın uzunlukları eşit değildir. [001] yönündeki bağ diğer üç bağdan daha uzundur. Bunun nedeni ise u iç parametresinin hesaplanan deneysel ve teorik değerlerinin ideal değer olan 0.375'ten büyük olmasıdır. $u = 0.375$ ve $c/a = \sqrt{8/3}$ alındığında bu yapıdaki bağ uzunlukları ile çinko sülfür yapıdaki bağ uzunlukları eşit olmaktadır.

2.3. Ters Örgü

Bir kristalin özelliklerini incelemek için gerekli olan dalga vektörleri kristalin ters örgüsünden belirlenir. Ters örgü vektörü

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{g}_j$$

olarak ifade edilir. Burada m 'ler pozitif-negatif tamsayılar ve sıfır değerlerini alabilirler. \vec{g}_j 'ler ise ters örgü temel vektörleri olup örgü vektörleri cinsinden

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.1)$$

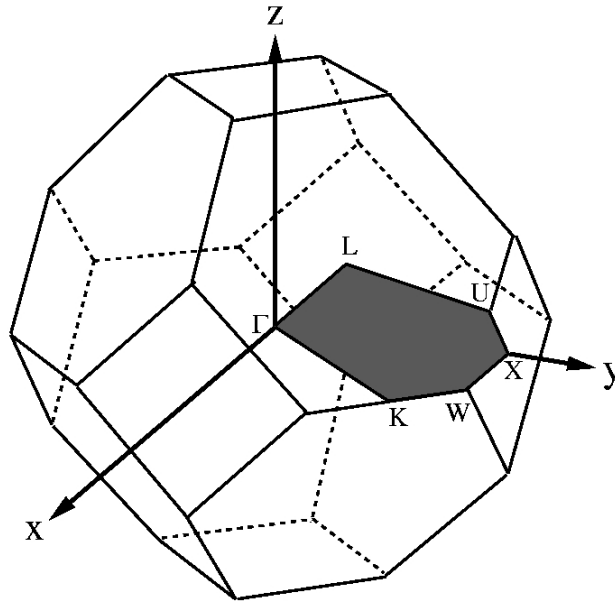
olarak ifade edilir. Burada $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ olarak verilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

2.3.1. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgünün temel vektörleri (2.1) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

$$\bar{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1) \quad \bar{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1) \quad \bar{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$$

olarak bulunur.



Şekil 2.3. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Taralı alan indirgenmiş 1. Brillouin bölgesidir ve bu bölge, 1. Brillouin bölgesinin 1/48'ine eşittir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , X, U, L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir.

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$X = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$$

$$U = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$

$$L = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$$

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

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X$$

$$\Lambda = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

olarak verilir. Bu yönlerde deneysel ölçümlerin yapılması daha kolay olduğundan genellikle araştırmalar bu yönlerde yoğunlaşır.

2.3.2. Hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi

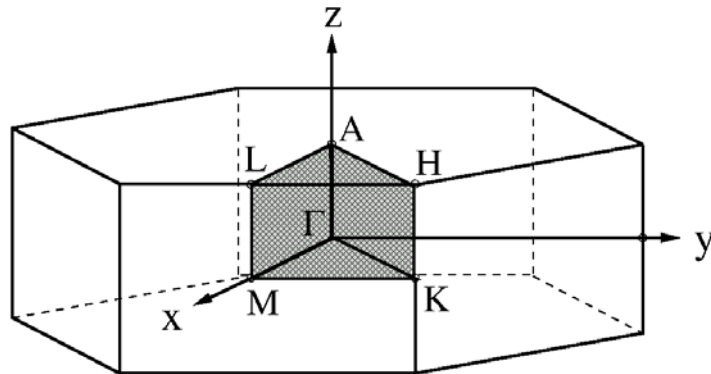
Hegzagonal örgünün temel vektörleri (2.1) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}\left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$$

olarak bulunur. Şekil 2.4'de hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi verilmiştir. Hegzagonal örgünün indirgenmiş Brillouin bölgesi taralı alan olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Hegzagonal örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , \mathbf{K} , \mathbf{M} , \mathbf{A} , \mathbf{H} ve \mathbf{L} olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktalarının kartezyen koordinatlardaki konumları aşağıda verilmiştir:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}, 0\right)$$

$$\mathbf{M} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, 0\right)$$

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a}\left(0, 0, \frac{a}{2c}\right)$$

$$\mathbf{H} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}, \frac{a}{2c}\right)$$

$$\mathbf{L} = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, \frac{a}{2c}\right)$$

Bu indirgenmiş bölgedeki ana simetri yönleri

$$\Delta = \Gamma - \mathbf{A}$$

$$\mathbf{T} = \Gamma - \mathbf{K}$$

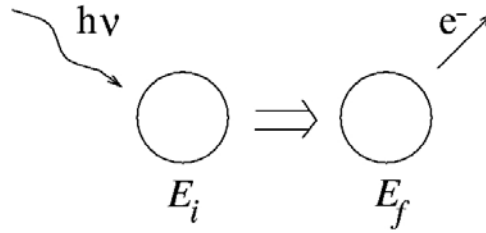
$$\Sigma = \Gamma - \mathbf{M}$$

olarak verilir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Fotoelektron Spektroskopisi (PS)

Yarıiletkenlerin elektronik yapılarının incelenmesi için en yaygın kullanılan yöntem fotoelektron spektroskopisi yöntemidir[22]. Bu yöntemin birkaç farklı çeşidi vardır. Bunlardan en yaygın olan ikisi Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)'dir. UPS yönteminde enerjisi 5 eV ile 100 eV arasında değişen mor ışık kullanırken, XPS değeri 100 eV'un üzerinde olan X ışını fotonlarını kullanır.



Şekil 3.1. Bir atom tarafından foton soğurulması ve elektron yayınlanmasının şematik gösterimi

Enerjisi E_i olan bir atoma X ışını fotonu gönderildiğinde toplam enerji $h\nu + E_i$ olur. Burada $h\nu$ fotonun enerjisidir. Bu fotonun soğurulmasından sonra atom E_f uyarılmış durumuna geçerek bir elektron yayınlar. Enerjinin korunumundan,

$$h\nu + E_i = K + E_f$$

olur. Burada K yayınlanan elektronun kinetik enerjisidir. Bu işlem Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu durumda foton enerjisi ile elektronun enerjisi arasındaki fark ölçülebilir. Bu fark elektronun ayrıldığı orbitalin bağlanma enerjisine eşittir.

3.2. Nötronların Elastik Olmayan Saçılması

Deneysel olarak, tek kutuplu ve çok kutuplu yarıiletkenlerin fonon özellikleri, nötronların elastik olmayan saçılmaları kullanılarak incelenir[23]. Bu metotta, bir kristalin içine giren termal nötron demetinin w örgü dalgası ve \vec{q} dalga vektörü ile etkileşimi gözlenir. Nötron bu etkileşim sonucunda örgü dalgasından enerji alır veya örgü dalgasına enerji verir. Bu da nötronun kristalden farklı enerji ve momentum durumunda ayrılması demektir. Nötron ve örgü dalgası arasındaki enerji değişimi $\hbar w$ 'nın katları cinsinden ifade edilmelidir çünkü örgü dalgasının enerjisi kuantumludur. Nötron örgü dalgasından enerji almış ise bir fonon soğurmuş ve enerjisi ilk duruma göre $\hbar w$ kadar artmış demektir. Aynı zamanda momentum korunumuna göre nötronun momentumu da ilk momentumuna göre $\hbar q$ kadar artmıştır. Böylece, fonon soğurulması durumunda enerji ve momentumdaki değişim

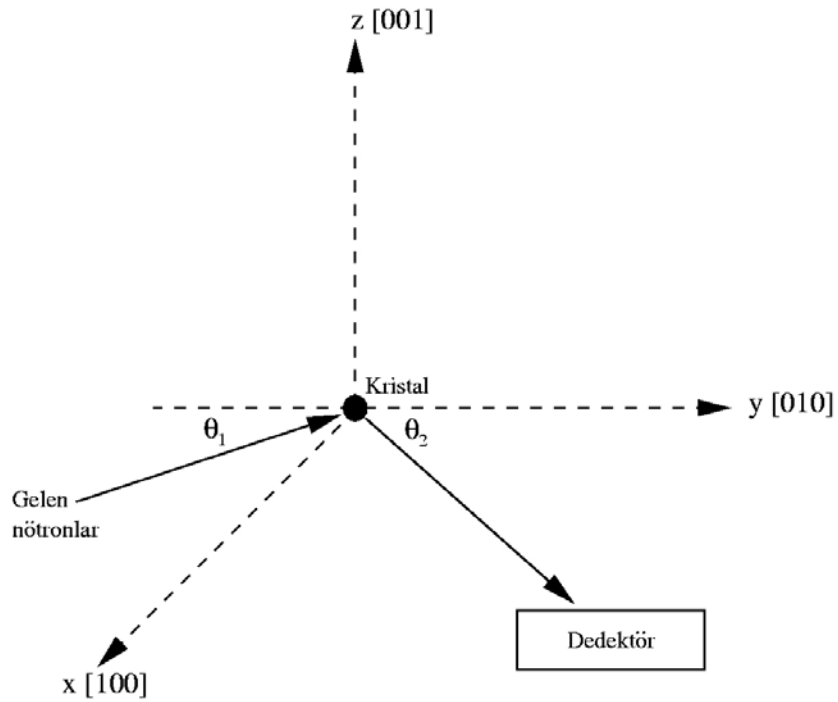
$$E_{ns} = E_{ni} + \hbar w \quad (3.1)$$

$$\vec{P}_{ns} = \vec{P}_{ni} + \hbar \vec{q} \quad (3.2)$$

olarak ifade edilir. Burada n_i nötronun ilk halini, n_s nötronun son halini ve P nötronun momentumunu temsil eder. Eğer nötron örgü dalgasına enerji vermiş ise bir fonon açığa çıkarmış demektir. Bu durumda nötronun enerji ve momentumundaki değişim aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$E_{ns} = E_{ni} - \hbar w \quad (3.3)$$

$$\vec{P}_{ns} = \vec{P}_{ni} - \hbar \vec{q} \quad (3.4)$$



Şekil 3.2. Nötronların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi

Şekil 3.2’de nötronların elastik olmayan saçılması şematik olarak gösterilmiştir. Nötron detektörü şekilde gösterildiği gibi xy düzlemine, y eksenine ile θ_2 açısı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Böylece detektör bu yön boyunca saçılan nötronların enerjilerini ölçer. Detektör xy düzleminde farklı konumlar alabileceğinden kristalin çok yönlü taranmasına imkan verir. Bu yolla kristalin fonon özelliklerini incelemek mümkün olur.

3.3. Fotonların Elastik Olmayan Saçılması

Işık dalgaları da nötron saçılmasında olduğu gibi, kristalin örgü dalgasından elastik olmayan bir şekilde saçılabilir[23]. Bu saçılma sırasında gelen foton ya bir fonon soğurarak saçılır, ya da bir fonon yayınlanmasına sebep olur. Kristalin örgü dalgasıyla etkileşen fotonun, örgü dalgasından bir fonon soğurması durumunda frekansı ve dalga vektöründeki değişim,

$$w_f = w_i + w \quad (3.5)$$

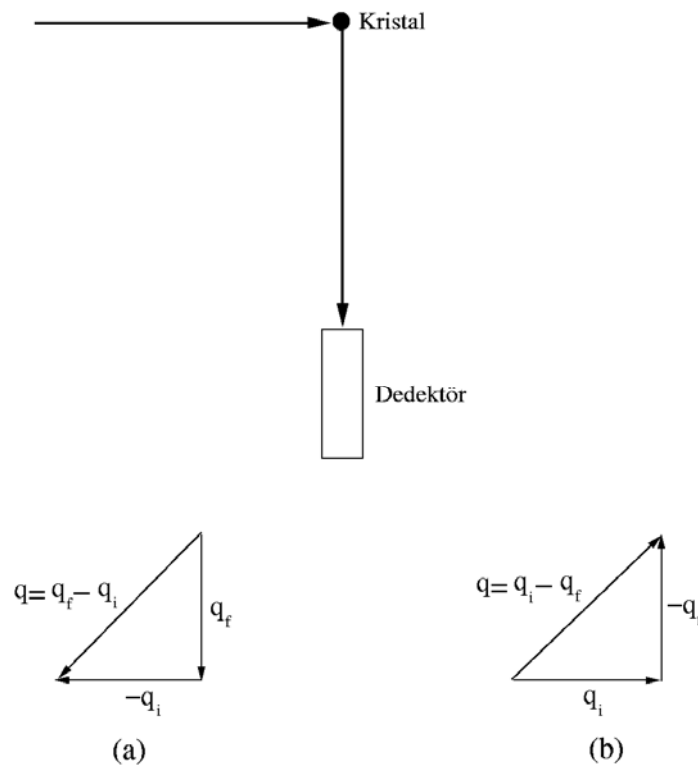
$$\vec{q}_f = \vec{q}_i + \vec{q} \quad (3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Fotonun örgü dalgasına enerji vererek bir fonon açığa çıkarması durumunda ise frekansında ve dalga vektöründeki değişim,

$$w_f = w_i - w \quad (3.7)$$

$$\vec{q}_f = \vec{q}_i - \vec{q} \quad (3.8)$$

olarak verilir. Burada (w_i, \vec{q}_i) gelen fotonun, (w_s, \vec{q}_f) saçılan fotonun ve (w, \vec{q}) ise fononun frekans ve dalga vektörlerini temsil ederler. Bir kristalde fotonların elastik olmayan olarak saçılması Şekil 3.3'de gösterilmiştir



Şekil 3.3. Bir kristalden fotonların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi a) fonon soğuran kristalin dalga vektöründeki değişim b) fonon yayınlayan kristalin dalga vektöründeki değişim (\mathbf{q}_f : kristalin son dalga vektörü, \mathbf{q}_i : kristalin ilk dalga vektörü, \mathbf{q} : kristalin dalga vektörü.)

Burada gelen fotonun frekansı w_i , fonon frekansından çok daha büyüktür. Bundan dolayı gelen fotonun fonon soğurması ve açığa çıkarması enerjisinde büyük bir değişime neden olmaz. Bu da fotonun saçılma frekansında ve dalga vektöründe küçük bir değişime neden olur. Fotonların elastik olmayan saçılması deneylerinde bu küçük değişimi tespit edebilmek için Şekil 3.3’de görüldüğü gibi detektör gönderilen fotona dik olacak şekilde yerleştirilir.

Görünür ışığın dalga vektörü kristalin birinci Brillouin bölgesi boyutlarından çok küçüktür. Bu durumun bir sonucu olarak gelen fotonun fonon soğurması veya açığa çıkarması olayı Brillouin bölgesi merkezi yakınında gerçekleşir. Burada optik ve akustik olmak üzere iki tip fonon modu mevcuttur. Optik fonon modlarının frekansı daha büyük ve dalga vektöründen bağımsızdır. Bunun yanı sıra akustik fononlar ise çok daha düşük frekans değerlerine sahiptirler ve dalga vektörü sıfıra gittiğinde bu fonon modlarının frekansı da sıfır olur.

Foton saçılması optik fononlardan gerçekleştiğinde fotonun frekansındaki değişim son derece belirgindir. Saçılma şayet akustik fononlardan olursa foton frekansındaki değişimi gözlemlemek oldukça zordur. Bu iki saçılma durumu; saçılmanın akustik fononlardan gerçekleşmesi durumunda Brillouin saçılması, optik fononlardan gerçekleşmesi durumunda da Raman saçılması olarak adlandırılır.

BÖLÜM 4. TEORİ

4.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

4.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn[24] ve Kohn-Sham[25] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

4.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

N elektronlu bir sistemde dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonları, taban durumu elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir[26]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar[24,27]:

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (4.2)$$

Buradaki T ve V_{e-e} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme ve ya dış potansiyele ait olmayan genel

bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır[24]:

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (4.3)$$

4.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır[27,28]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu nedenle Ψ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük enerjili, taban durumu dalga fonksiyonudur. Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H \Psi') \quad (4.4)$$

olarak yazılabilir[29]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (4.5)$$

Bu ifadeden açıkça,

$$E_{el}[V_{dış}, n] > E_{el}[V_{dış}, \rho] \quad (4.6)$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir[27,28].

4.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (4.7)$$

Böylece denklem 4.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (4.8)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[25].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (4.9)$$

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dt-e}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 4.8 ve denklem 4.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (4.10)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır[27]:

1) E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.

2) Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.

3) Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

4.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir[25].

Bu kısımda denklem 4.10 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dis}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dis}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (4.11)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (4.12)$$

Buradaki toplam, dolu durumlar ($j=1,2,3,\dots,N$) üzerinden yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (4.13)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\begin{aligned}\sum_j \varepsilon_j &= \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{den}}(\mathbf{r}) \right) \phi_j \right] \\ &= T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{den}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (4.14)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 4.11 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{\text{el}}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int d\mathbf{r} V_{\text{den}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{dt-e}}[n]\quad (4.15)$$

Bu ifadeyi, $n(\mathbf{r})$ 'yi V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak; ya da V_{den} 'i, $n(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip, $n(\mathbf{r})$ 'ye bağlı olarak minimum hale getirmemiz gerekir. Biz $n(\mathbf{r})$ 'ye bağlı bir döngü alarak, $E_{\text{el}}[n]$ 'yi minimum yapacak olan $V_{\text{den}}(\mathbf{r})$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\begin{aligned}V_{\text{den}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} + \text{sabit} \\ &= V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + \text{sabit}\end{aligned}\quad (4.16)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[25]:

$$\begin{aligned}V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) &= V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{\text{dt-e}}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \\ &= V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{dt}}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (4.17)$$

Burada V_{H} Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

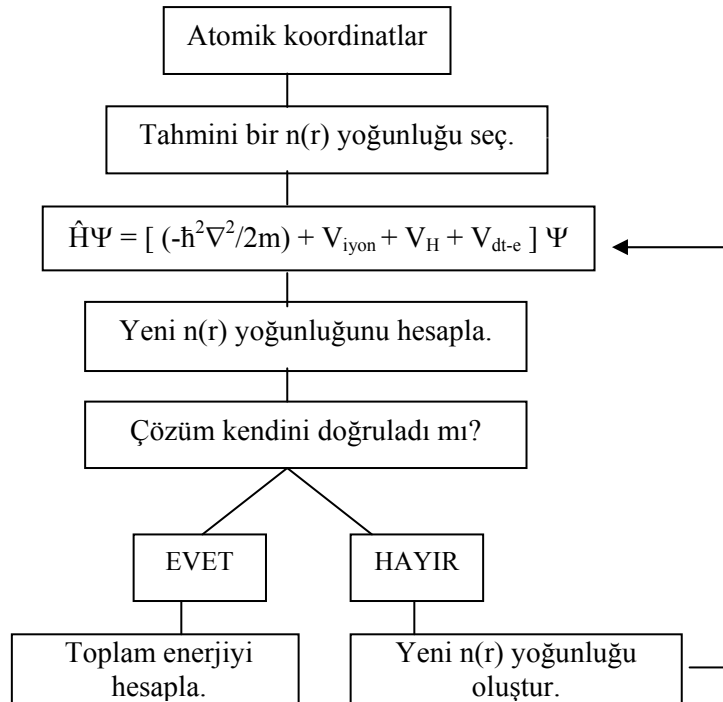
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (4.18)$$

ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık denklem 4.12 ve 4.13 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (4.19)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (4.20)$$

olarak yazılabilir. Denklem 4.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler[25]. Bu doğrulama işlemi Şekil 4.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[30,31].



Şekil 4.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi

4.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 4.1.4'de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir[27,28,32]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \quad (4.21)$$

Buradaki $\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)]$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş enerjisidir. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli ise

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_{dt-e}[\rho]$, bu düzenli sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak, ρ 'yu,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (4.23)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 4.22'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (4.24)$$

Sonuç olarak denklem 4.10, 4.17, 4.21 ve 4.22'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \} \rho(r) \quad (4.25)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten yoğunluk fonksiyon teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenmesini sağlamasıdır.

ε_{dt-e} için uygun olan bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Wigner (1938)(Ryd biriminde)[33]

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (4.26)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder[34], Perdew ve Zunger[35] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{dt} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1+1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (4.27)$$

4.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, bir adım daha gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının(GGA) oluşmasına imkan sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun(ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 4.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir[36].

$$\begin{aligned}
E_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}[\rho] &\cong \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|] \\
&\cong \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{dt}}[\rho(\mathbf{r})] F_{\text{dt-e}}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|]
\end{aligned} \tag{4.28}$$

Burada $\varepsilon_{\text{dt}}[\rho(\mathbf{r})]$, homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir. $F_{\text{dt-e}}$ ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu da değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşmeler için iki kısma ayrılabilir. Değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu $F_{\text{dt}}(\rho, \nabla \rho)$ şeklinde ifade edilebilir. Bu fonksiyonun anlaşılabilmesi için yük yoğunluğunun m . dereceden gradyanını tanımlamak yararlı olacaktır.

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{(2k_F)^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (\rho)^{(1+m/3)}} \tag{4.29}$$

Burada $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olarak tanımlanır. Bu tanımlamadan anlaşılacağı gibi yoğunluğun m . dereceden değişimini ifade eden s_m , elektronların ortalama uzaklığı r_s ile orantılıdır. Bu durumda birinci dereceden gradyan için aşağıdaki tanımlama yapılabilir.

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla \rho|}{(2k_F) \rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \tag{4.30}$$

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[36,37].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \tag{4.31}$$

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir[38,39,40]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Ernzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır[40]. Bu formda F_x aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2 / \kappa)} \quad (4.32)$$

Burada $\kappa = 0.804$ şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırlamasını doğrulamaktadır. Diğer $\mu = 0.21951$ sabiti ise yerel yoğunluk yaklaşımında karşılıklı etkileşme ihmal edilerek elde edilmiştir.

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır[41].

$$F_c = \frac{\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho)}{\varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots) \quad (4.33)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

Sonuç olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

$$E_{\text{dt-e}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum \int d\mathbf{r} \left[\varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \nabla \right] \rho(\mathbf{r}) \quad (4.34)$$

olarak verilir. Buna karşılık gelen potansiyel ise köşeli parantez içindeki ifadedir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$V_{\text{dt-e}}(\mathbf{r}) = \left[\varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{dt-e}}^{\text{GGA}}}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (4.35)$$

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır[42]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} \right] \rho(r) + \sum \int \int dr dr' \rho(r) \left[\frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right] \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r)} \rho(r) \quad (4.36)$$

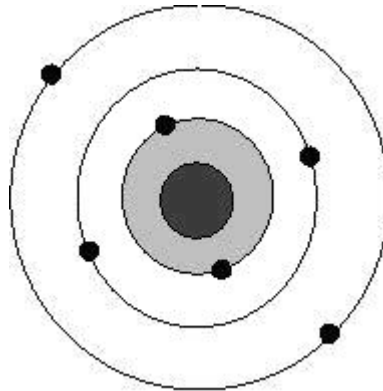
olarak yazılabilir. Burada $\nabla \rho(r_m) = \sum_{m'} C_{m-m'} \rho(r_{m'})$ şeklinde tanımlıdır. Bu tanımlamadan yararlanarak potansiyel ifadesi

$$V_{dt-e}(r_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m} \quad (4.37)$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır[42].

4.1.8. Yapay(Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[43] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[44] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.



Şekil 4.2. Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge öz bölgesini göstermektedir

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir[27]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ yörüngesindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Şimdi, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 4.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahirî potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon kolları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (4.38)$$

Burada H hamiltoniyeni, T kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denklemden yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (4.39)$$

olarak yazılabilir[27]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (4.40)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 4.39 ve 4.40'dan yararlanarak denklem 4.38'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \phi_c = \varepsilon \phi \quad (4.41)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir[27]:

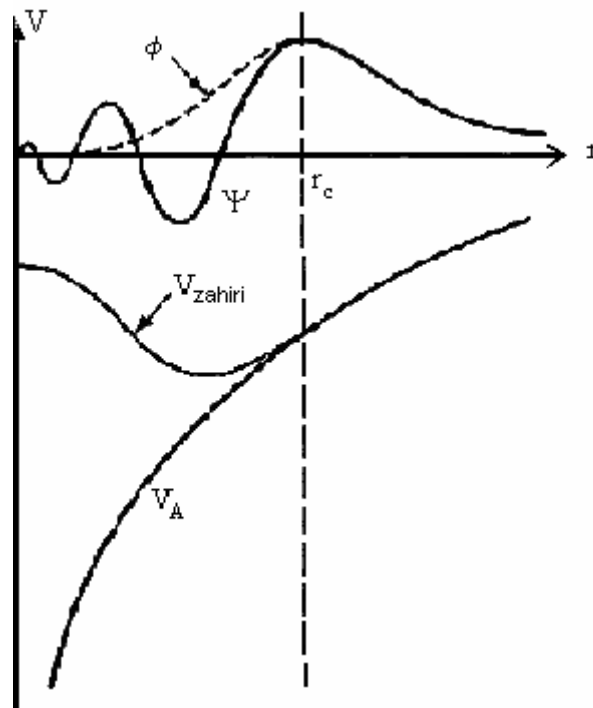
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (4.42)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (4.43)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[45] ile onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar[46] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[27]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (4.44)$$

Bu potansiyel itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline yapay potansiyel ve ϕ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel Şekil 4.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.



Şekil 4.3. Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu görülmektedir. Ayrıca gerçek potansiyel ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin yarıçapıdır

4.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

Momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliği

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (4.45)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir[32,47]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (4.46)$$

Son denklemdaki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Zahiri potansiyelde istenen yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. N bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (4.47)$$

Denklemden görülen $N_0 \Omega$ ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü q , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 4.46 ve 4.47 eşitlikleri, denklem 4.45'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (4.48)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (4.49)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir[32,47].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (4.50)$$

4.2. Katıların Örgü Dinamiği

4.2.1. Giriş

Katıların ısısal genişmesi, ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda yıllarca birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle süper iletkenlik olayının bulunmasından sonra bu çalışmalar çok büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı.

Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığı için yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu nedenle ab-initio metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasını sağlaması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kısımda ab-initio metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

4.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, örgü geçiş vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü,

$$\vec{x}_1 = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (4.51)$$

şeklinde gösterilir. Buradaki l_1, l_2 ve l_3 katsayıları, sıfır ile, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve $1,2,\dots,p$ gibi değerler alır. Böylece l . birim hücredeki b . atomun pozisyonu,

$$\vec{x}(b) = \vec{x}(l) + \vec{x}(b) \quad (4.52)$$

olarak verilir. Atom denge konumundan $\vec{u}(lb)$ kadar uzaklaştığında kristalin potansiyel enerjisi,

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb)u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')u_\alpha(lb)u_\beta(l'b') \quad (4.53)$$

şeklinde yazılabilir[27]. Burada Φ_0 , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır. $\Phi_\alpha(lb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_0 \quad (4.54)$$

olarak verilir. Bu iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder. $\Phi_{\alpha}(lb)$, kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyen harmonik yaklaşımı kullanarak,

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_{\alpha}^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\alpha}(lb) u_{\beta}(l'b') \quad (4.55)$$

şeklinde yazılabilir. l. birim hücredeki b. atomun hareket denklemini ise,

$$M_b \ddot{u}_{\alpha}(lb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(lb)} = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\beta}(l'b') \quad (4.56)$$

olarak verilir. $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ 'ne atomik kuvvet sabiti denir ve bu sabit (l'b') atomu β yönünde yer değiştirdiğinde, (lb) atomuna etki eden α yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi, iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır.

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b') \quad (4.57)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur[27,47].

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \end{aligned} \right\} \quad (4.58)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\Phi_{\alpha\beta}(lb, lb)$ kuvvet sabitine, öz-terim denir.

Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemini,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad (4.59)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(lb, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(l) - \omega t]} \quad (4.60)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Burada \bar{q} dalga vektörüdür ve $u_\alpha(b, q)$, l' 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemi,

$$\omega^2 u_\alpha(q, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb', q) u_\beta(q, b') \quad (4.61)$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[27]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[q \cdot x(l')]} \quad (4.62)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$| D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'} | = 0 \quad (4.63)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir. Bazen de hareket denkleminde,

$$u_\alpha(lb, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[q \cdot x(lb) - \omega t]} \quad (4.64)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 4.59'da yerine yazılırsa,

$$w^2 \dot{u}_\alpha(q, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \dot{u}_\beta(b', q) \quad (4.65)$$

çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(bb'; q)$ ifadesine ‘C-tipi’ dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir[27].

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-iq \cdot [x(0b) - x(l'b')]} \quad (4.66)$$

4.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Bir kristal yapı içinde elektronlara etki eden dış potansiyel $\lambda = \{\lambda_i\}$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (4.67)$$

olarak yazılabilir[28,32,48]. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (4.68)$$

olur. Bu seride $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa enerji ifadesi,

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (4.69)$$

olarak yazılabilir. Burada kullanılan λ parametreleri, $u_{ai}(R)$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (4.70)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (4.71)$$

denklemleri ile verilir. Son yazdığımız denklemdeki $E_{iyon-iyon}$ terimi,

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (4.72)$$

şeklindedir. Bu eşitlikteki toplam sonsuz bir kristalde yakınsamaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabiti de,

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (4.73)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 4.71 ve 4.73'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 4.61'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 4.63'ün çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

4.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (4.74)$$

Buradaki x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. İfadedeki E toplam enerjisi,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (4.75)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce kısım 4.1.5’de tanımlanan Kohn-Sham hamiltoniyenidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi,

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

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (4.76)$$

şeklini alır[27]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (4.77)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 4.76,

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (4.78)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (4.79)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdeki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur[28].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (4.80)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir[49,50]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

4.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod)

Durum yoğunluğu, kristal yapıda indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi içindeki seçilen \mathbf{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir. Durum yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(w - w(q)) \quad (4.81)$$

denklemini ile verilir[27]. Burada $\rho(w)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(w) = \text{sabit} \times \sum_q^{IBB} \Theta(w - w(q)) \quad (4.82)$$

eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir. Eşitlikte frekans farkı $|w - w(q)| \leq \frac{\Delta w}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta w \approx 0.005$ THz olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla) \mathbf{q} dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için

yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

4.5. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field)[51] kodu kullanılarak BeO yarıiletkenine uygulanmıştır. İlk olarak bu teorinin bu yarıiletkenin çinko sülfür yapısına nasıl uygulandığını açıklayalım. Kübik yapılar teori uygulanırken ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları çinko sülfür kristal yapıda,

II atomu $\{0, 0, 0\}$

VI atomu $\{1/4, 1/4, 1/4\}$

olarak yazılmıştır. Bundan sonra bu kristallerin toplam enerjileri hesaplanması denge durumu civarındaki farklı hacimler için başlatılmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi 50 Ryd olarak alınmış, örgü toplamları 56 \mathbf{k} -vektörü kullanılarak hesaplanmış ve minimum enerjiye karşılık gelen hacim tespit edilmiştir. Bu işlemler sırasında düzlem dalgaları için 14000 \mathbf{G} vektörü kullanılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapı hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 101 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 16 tane \mathbf{q} vektörü kullanılmış ve bu \mathbf{q} vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir. Fonon durum yoğunluğunun hesaplanması için indirgenmiş Brillouin bölgesinde 4000 tane dalga vektörü tayin edilmiş ve bu dalga vektörleri için fonon modları determinanı çözülerek titreşim frekansları tayin edilmiştir. Daha sonra bu bölümde bahsedilen root-sampling (kök örnekleme) metodundan faydalanılarak durum yoğunlukları tayin edilmiştir. Çok sayıda dalga vektörü alınmasının nedeni hangi frekanslarda yığılmalar olacağını belirlemektir.

Yukarıdaki işlemler bu yarıiletkenin wurtzite yapısı için de sırasıyla tekrarlanmıştır. Bu yapı için primitif birim hücredeki atom pozisyonları sırasıyla,

$$\text{II atomları } \{0, 0, 0\} \quad \left\{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} \right\}$$

$$\text{VI atomları } \{0, 0, u\} \quad \left\{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u \right\}$$

olarak alınmıştır. Bu yapı için de elektronların maksimum kinetik enerjileri 50 Ryd alınmıştır. Wurtzite yapı için denge durumu civarında farklı hacimlerde enerjiler hesaplanmış ve enerjinin minimum olduğu değer tespit edilerek u parametresinin tayin işlemi yapılmıştır. Bu yapı hegzagonal örgüye sahip olduğu için bunda kullanılan dalga vektörü sayısı kübik yapılardaki dalga vektörü sayısından farklıdır. Bu yapıda örgü toplamlarını yapmak için 60 tane \mathbf{k} dalga vektörü kullanılmıştır. Bu yapıda düzlem dalgaları için 36000 \mathbf{G} vektörü kullanılmıştır. Denge durumu hacmi tespit edildikten sonra wurtzite yapı için elektronik spektrum 106 dalga vektörü kullanılarak simetri yönlerinde çizilmiştir. Bu yapıda fonon hesapları için 24 dinamik matris hesaplanmış ve bu matrisler analiz edilerek fonon spektrumları çizilmiştir. Yine root-sampling metodu kullanılarak durum yoğunlukları her iki yapı için de hesaplanmıştır. Bu hesaplamada 4000 tane dalga vektörü kullanılmıştır.

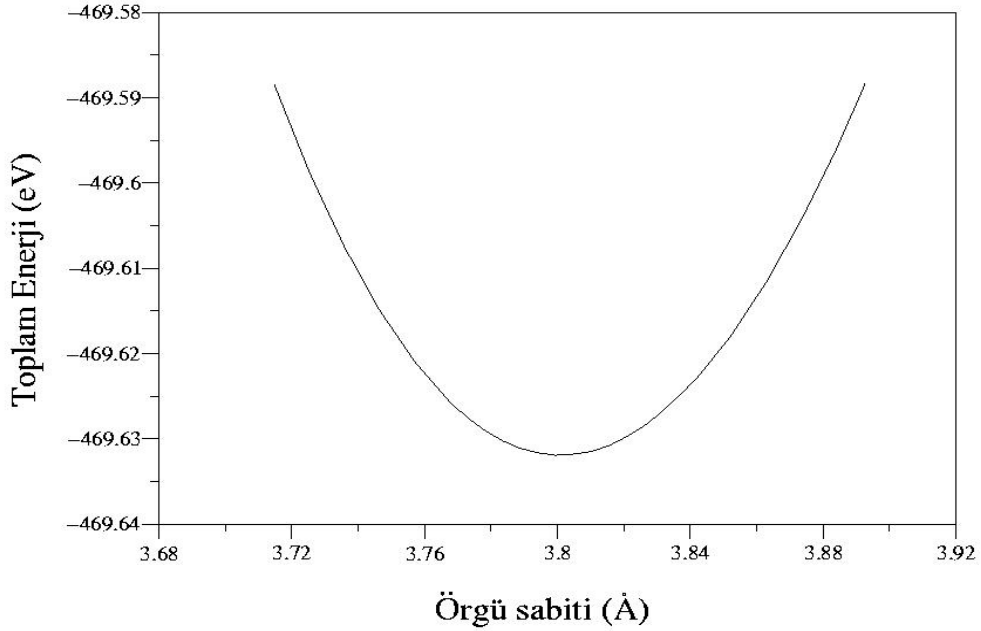
BÖLÜM 5. YAPISAL ÖZELLİKLER

5.1. Giriş

Bu bölümde BeO yarıiletkeninin çinko sülfür ve wurtzite fazlarının yapısal özellikleri sırasıyla incelenecektir.

5.2. Çinko Sülfür Fazının Yapısal Özellikleri

BeO yarıiletkeninin çinko sülfür yapısına ait enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Çinko sülfür BeO'nun enerji-örgü sabiti grafiği

Şekilden BeO'nun çinko sülfür fazı için enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değerinin 3.80 Å olduğu görülmektedir. Hesaplanan bu örgü sabiti parametresi önceki deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Tablo 5.1’de verilmiştir. Tabloda,

hesaplanan örgü sabiti parametresinin deneysel ve teorik sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Bu uyum deneysel sonuçla %0,2 olarak gerçekleşmiştir. Yarıiletkenlerin sertliklerinin bir ölçüsü olan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi de aşağıdaki Murnaghan eşitlikleri[52] kullanılarak elde edilmiştir:

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (5.1)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right) - \frac{B V_0}{B' - 1} \quad (5.2)$$

Hesaplanan B ve B' değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi hesaplanan B ve B' değerleri daha önceki teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 5.1. BeO'nun çinko sülfür fazının yapısal parametreleri. Tabloda örgü sabiti (\AA), hacim modülü(Mbar) ve bağlanma enerjisi (eV/atom) birimindedir

Referanslar	a	B	B'	ϵ_∞	Z^B
BeO	3.80	2.06	3.65	3.09	1.81
Teorik[2]	3.72	2.28	3.96		
Teorik[9]	3.81	2.01			
Teorik[20]	3.76	2.29			

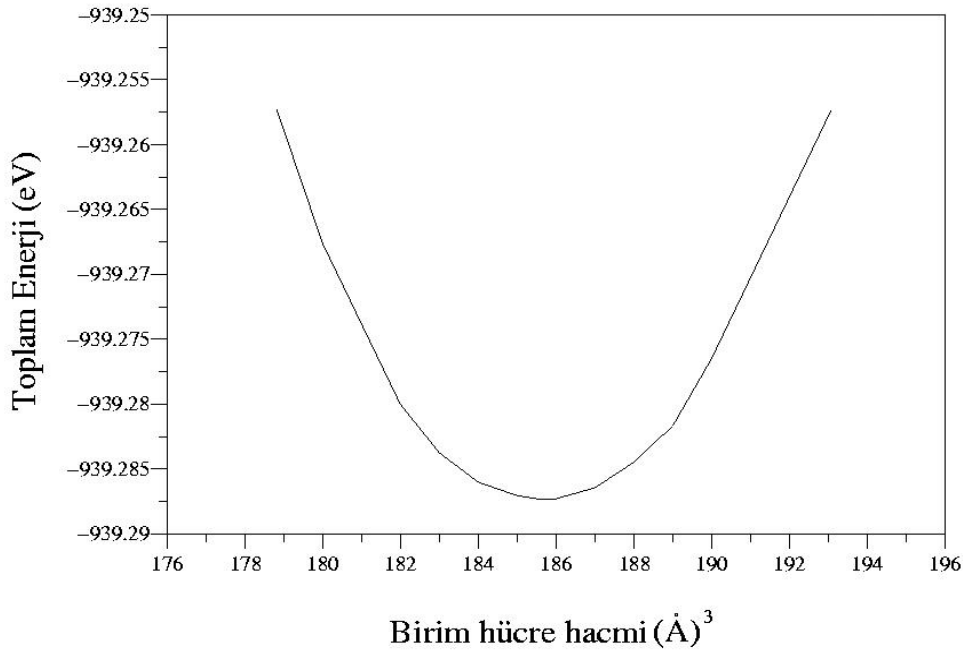
Ayrıca hesaplanan dielektrik sabiti ve born etkin yükü sonuçları da Tablo 5.1'de verilmiştir.

5.3. Wurtzite Fazının Yapısal Özellikleri

Wurtzite yapının örgüsü hegzagonal örgüdür. Bu örgünün birim hücre hacmi,

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

ile verilir. Formülden de açıkça görüldüğü gibi hacim hesabı için a ve c gibi iki farklı parametrenin belirlenmesi gerekir. Burada, öncelikle aynı hacmin farklı a ve c/a oranı değerleri için toplam enerjiler hesaplanıp bu enerjiler karşılaştırılarak o hacmin minimum enerjisi bulunmuş ve bu işlem her bir hacim için ayrı ayrı yapılarak o hacme ait minimum enerjiler belirlenmiştir. Farklı hacimler için hesaplanan minimum enerjiler Şekil 5.2’de görüldüğü gibi enerji-hacim grafiğine aktarılmıştır.



Şekil 5.2. Wurtzite BeO'nun enerji-hacim grafiği

Enerjinin minimum olduğu hacme ait a ve c değerleri yarıiletken için yapısal parametreler olarak alınmıştır. Bu parametrelere bağlı olarak yapının iç yer değiştirme parametresi olan u 'nun farklı değerleri için toplam enerjiler hesaplanmış ve enerjinin minimum olduğu u değeri alınmıştır. Yarıiletkenin wurtzite yapısı için belirlenen a , c ve u değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi

hesaplanan a ve c değerleri deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 5.2. Wurtzite BeO'nun yapısal parametreleri. Tabloda örgü parametreleri a ve c (Å) hacim modülü (Mbar) birimindedir

Referanslar	a	c	B	B'	u	$\epsilon_{\perp}(\infty)$	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$	Z_{\perp}^B	Z_{\parallel}^B
BeO	2.962	4.378	2.06	3.67	0.378	3.06	3.13	1.80	1.86
Teorik[11]	2,664	4.337	2.24		0.377				
Teorik[10]	2.701	4.387	2.06	3.33	0.378				
Teorik[9]	2.703	4.379	2.03		0.377				
Teorik[2]	2.639	4.299	2.27	3.96	0.377				
Deneysel[1]	2.699	4.373	2.10	5.10	0.378				
Deneysel[7]	2.699	4.385			0.379				
Deneysel[8]						2.95	3.00		

Yarıiletkenin wurtzite fazı için hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi (5.1) ve (5.2) denklemlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi değerleri Tablo 5.2'de görölmektedir. Tabloya bakıldığında hesaplanan B ve B' değerlerinin diğer teorik sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde olduğu görölr.

Tabloda wurtzite fazı için hesaplanan dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri de verilmiştir. Bu yapıda fonon titreşimlerinin c-eksenine (optik eksen) dik ve paralel olması dolayısıyla çinko sülfür fazdan farklı olarak iki farklı dielektrik sabiti ve Born etkin yükü ortaya çıkmaktadır. Bu durumun ortaya çıkmasına neden olan fonon titreşimleri yarıiletkenlerin dinamik özelliklerinin incelenmesi sırasında ayrıntılarıyla tartışılacaktır. Hesaplanan dielektrik sabitleri deneysel sonuçlarla son derece uyum içerisinde.

Wurtzite ve çinko sülfür yapıların birim hücrelerindeki bağ yapıları birbirine benzemektedir. Bu benzerliğin bir sonucu olarak bu iki fazın yapısal özellikleri karşılaştırıldığında Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'den göröldüğü gibi hacim modülleri

birbirine son derece yakındır. Çinko sülfür yapıdaki dielektrik sabiti ve Born etkin yükü, wurtzite yapının c eksenine dik bileşenleri ile karşılaştırılırsa bunlar arasında da bir benzerlik olduğu dikkati çeker. Bu benzerlik her iki yapının da tetrahedral bağ yapısına sahip olması ile açıklanabilir.

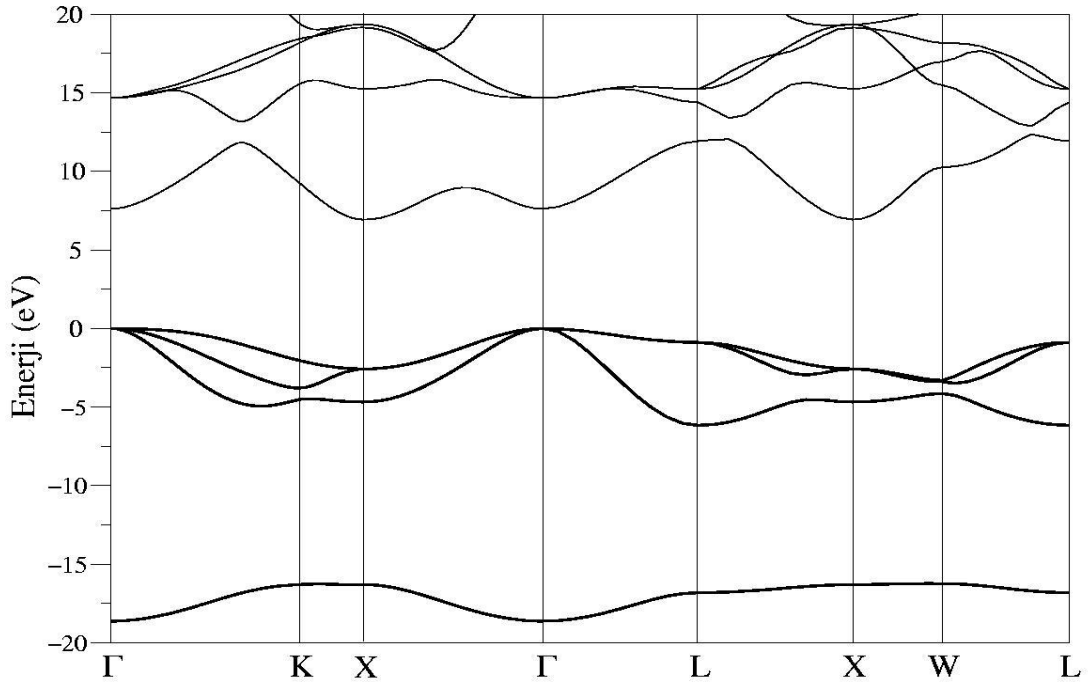
BÖLÜM 6. ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

6.1. Giriş

BeO'nun elektronik yapısı hesaplanırken Be atomu için ($1s^2$) orbitalindeki elektronlar kapalı bir kabuk, ($2s^2$)'dekiler ise değerlik elektronları olarak alındı. O atomu için ise ($1s^2$) elektronları öz bölgesi olarak alınırken, ($2s^2, 2p^4$) değerlik elektronları olarak kabul edildi. Böylece bu duruma uygun olarak tanımlanan yapay potansiyellerle elektronik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir[51]. Materyallerin bant yapısı denge durumu örgü parametreleri baz alınarak belirlenmiştir.

6.2. Çinko Sülfür Fazının Elektronik Özellikleri

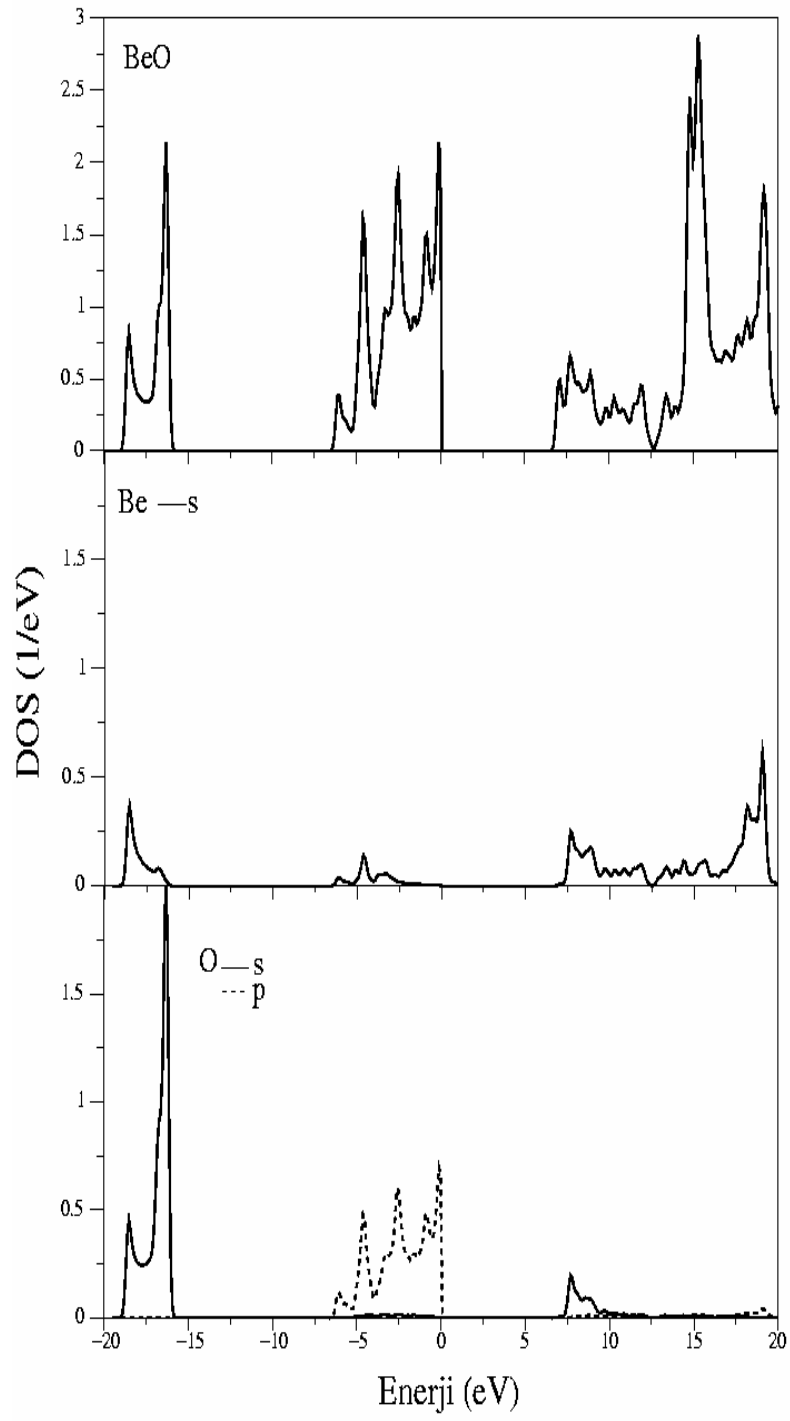
Çinko sülfür yapıda kristalleşen BeO için elektronik bant yapısı grafiği Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Çinko sülfür BeO'nun elektronik bant yapısı grafiği

Şekle bakıldığında yarıiletken için değerlik bandının en üst noktasının Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu, iletkenlik bandının ise en düşük enerjiye sahip olduğu noktanın (X) noktasında olduğu görülür. Bu sebeple bu yarıiletkenin çinko sülfür fazı dolaylı bant aralığına sahiptir.

BeO'nun çinko sülfür fazının parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri Şekil 6.2'de verilmiştir. Toplam durum yoğunluğu eğrilerinde değerlik bandının alt bölgesinde elde edilen keskin pikin anyonun s bandından kaynaklandığı görülür. Değerlik bandının üst bölgesindeki yaygın pikin oluşmasında anyonun p bandı etkindir. Toplam durum yoğunluğu eğrisinde iletkenlik bandına anyonun katkısının son derece az olmasına karşın katyonun s orbitalinin katkısı çok daha büyüktür.

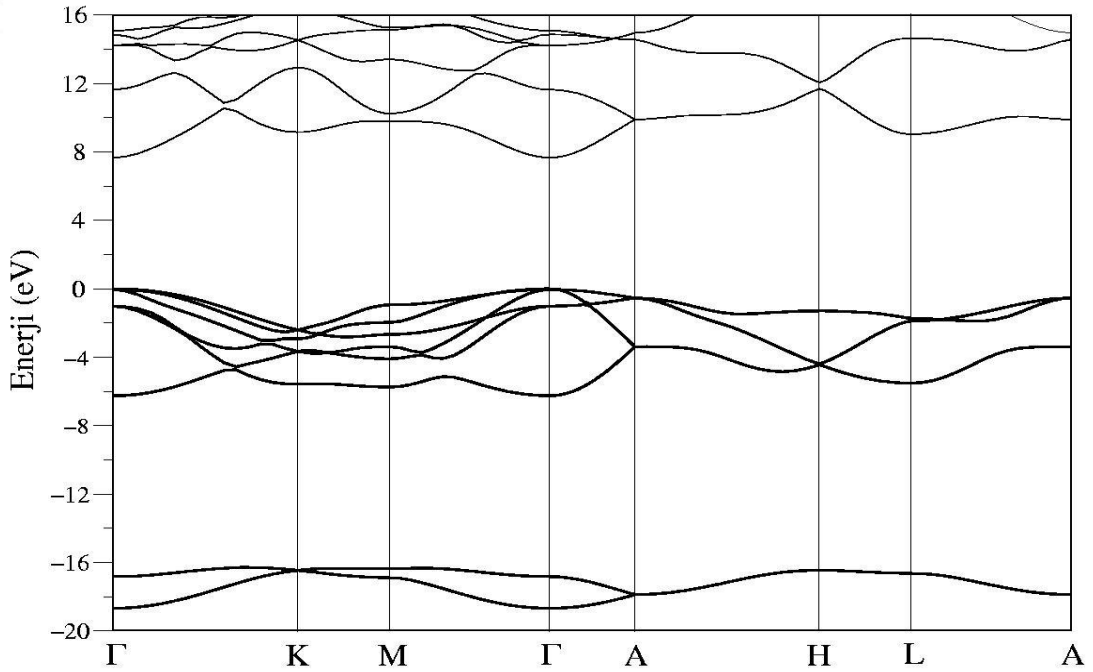


Şekil 6.2. Çinko sülfür BeO'nun parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

6.3. Wurtzite Fazının Elektronik Özellikleri

BeO'nun wurtzite fazına ait elektronik bant yapısı grafiği Şekil 6.3'de verilmiştir. Şekle bakıldığında yarıiletken için değerlik bandının en üst noktası ile iletkenlik bandının en düşük enerjiye sahip olduğu noktanın Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu görülür. Bu sebeple bu yarıiletkenin wurtzite fazı doğrudan bant aralığına sahiptir.

Bant yapısı grafiğinin çinko sülfür fazın bant yapısından farklı olduğu görülmektedir. Değerlik bant bölgesinde çinko sülfür fazda 4 çizgi görülürken wurtzite fazda 8 çizgi görülmektedir. Bunun sebebi wurtzite fazın birim hücresinde 4 atom bulunmasıdır. Bu nedenle wurtzite fazdaki değerlik elektron sayısı 16 olmaktadır. Her iki elektron bir kabukta bulunacağından toplam 8 adet kabuk vardır.



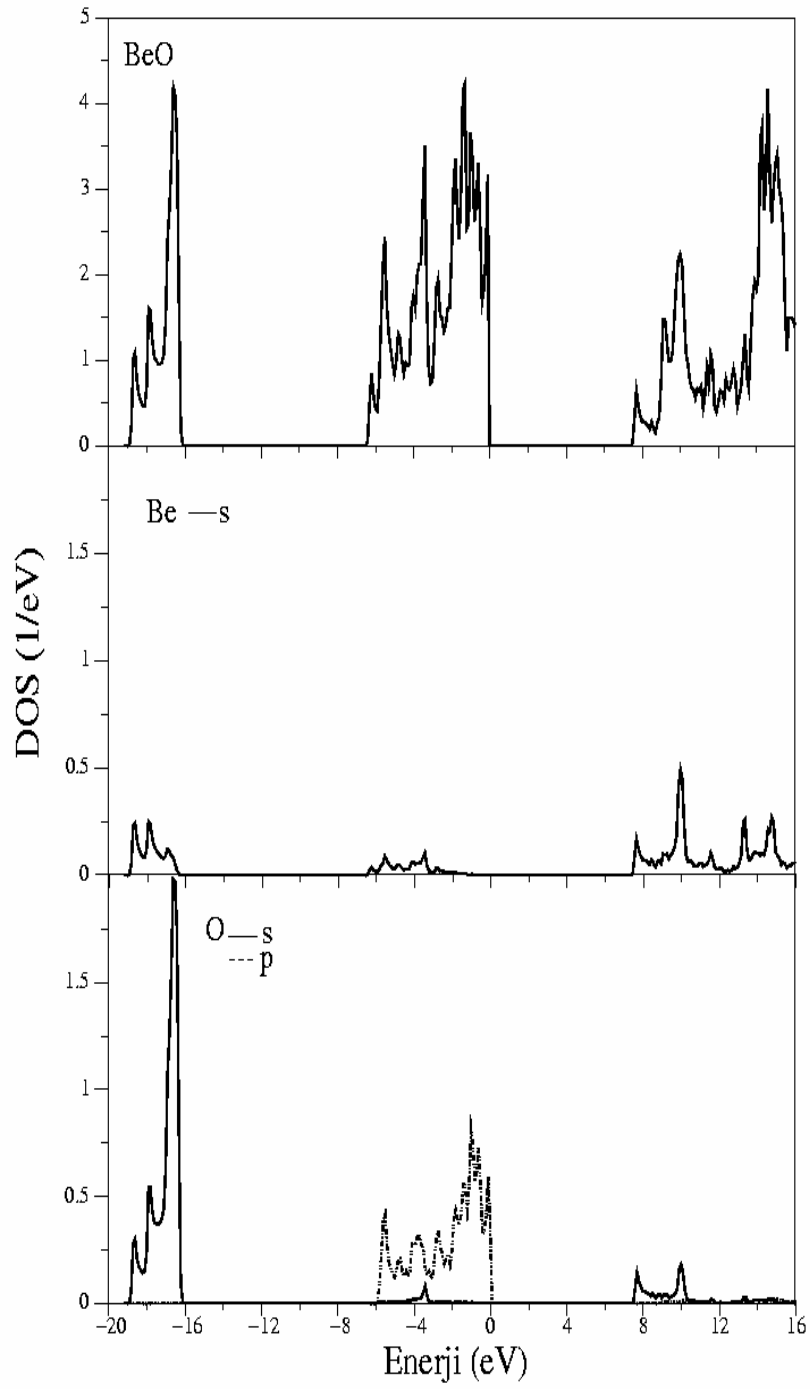
Şekil 6.3. Wurtzite BeO'nun elektronik bant yapısı grafiği

Yarıiletkenin wurtzite fazının parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri Şekil 6.4’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, oluşan eğrilerin çinko sülfür yapı için elde edilen sonuçlarla benzer olduğu göze çarpar. Toplam durum yoğunluğu eğrisinde görülen piklerin oluşma şekilleri de daha önceki yapıyla aynıdır. Ancak parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden gelen katkılar daha önceki fazdan farklı olduğu için toplam durum yoğunluğundaki piklerin büyüklükleri ve şekillenimleri de farklıdır.

Tablo 6.1’de BeO’nun wurtzite ve çinko sülfür yapıları için hesaplanan elektronik bant aralıkları ve değerlilik bant genişlikleri, deneysel[12,13,14] ve teorik[11,14,15,21] sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tablodan da görüleceği gibi hesaplanan sonuçlar deneysel ve teorik sonuçlarla çok iyi uyum göstermektedir. Özellikle wurtzite yapı için hesapladığımız elektronik bant aralığının deneysel sonucuyla sadece %2’lik bir farkın bulunması oldukça önemli bir sonuçtur.

Tablo 6.1. BeO’nun wurtzite ve çinko sülfür yapıları için elektronik bant aralığı(E_{gap}) ve değerlilik bant bölgesinin alt(W_1), üst(W_2) ve toplam(W_{top}) genişlikleri. Değerler (eV) birimindedir

Referanslar	E_{gap}	W_1	W_2	W_{top}
Çinko sülfür (ID)	6.92	6.03	2,39	18,63
Teorik[21]	6.40			19.00
Wurtzite (D)	7.66	6.26	2.35	18.68
Teorik[11]	7.36	6.41	2.57	18.77
Teorik[15]	7.54	6.66	2.50	18.67
Teorik[14]		5.01	2.12	18.02
Deneysel[14]		4.8±0.3	2.1±0.2	19.4±0.3
Deneysel [12]		4.8±0.3	2.1±0.2	19.4±0.3
Deneysel [13]	7.80			19.5



Şekil 6.4. Wurtzite BeO'nun parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

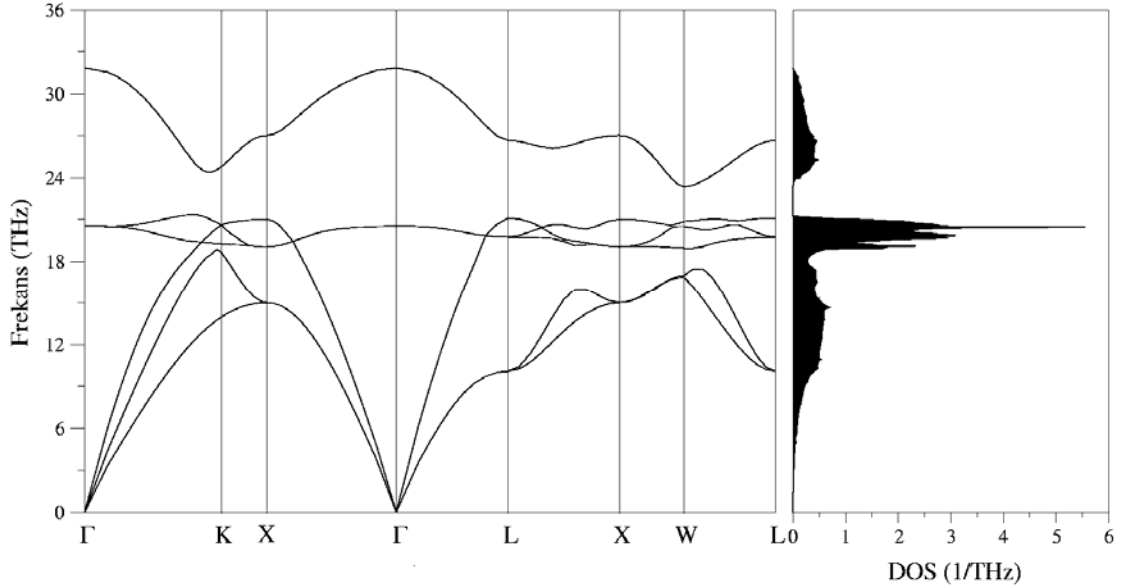
BÖLÜM 7. ÇİNKO SÜLFÜR KRİSTAL YAPIDAKİ BeO'NUN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

7.1. Giriş

Bu bölümde BeO'nun çinko sülfür fazının dinamik özellikleri incelenecektir. Materyalin bu fazının titreşim özellikleri üzerine literatürde bir çalışma bulunmamaktadır.

7.2. Çinko sülfür Yapıdaki BeO'nun Dinamik Özellikleri

BeO'nun çinko sülfür fazı için hesaplanan fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 7.1'de verilmiştir.



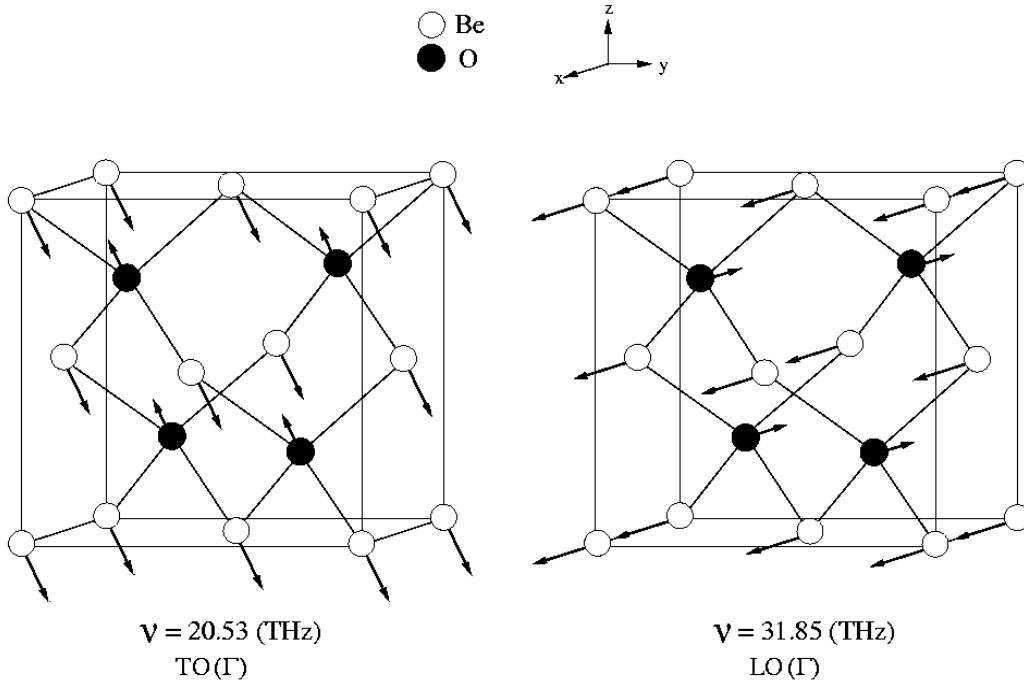
Şekil 7.1. Çinko sülfür BeO'nun fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri

Çinko sülfür yapıda birim hücrede iki atom bulunduğundan her bir dalga vektöründe 6 adet fonon modu bulunmaktadır. Fonon dispersiyonu eğrisinde Γ -K yönünde

fonon modları dejenere olmadığından altı adet fonon modu bulunurken $\Gamma - X$ ve $\Gamma - L$ yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda dört adet fonon modu görülmektedir.

BeO'nun çinko sülfür yapısının fonon dispersiyonunda, LO ve TO fonon modları sırasıyla 20.53 ve 31.85 THz frekans değerlerinde Γ noktasında ayrışmaktadırlar. Bu durum yarıiletkendeki bağlanmanın kısmen iyonik olduğunun bir işaretidir. Bölge merkezinden uzaklaştıkça, [100], [110] ve [111] ana simetri yönlerinde LO fonon modunun yüksek dispersiyon gösterdiği, TO fonon modunun ise daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Fonon dispersiyon grafiğinde X ve L noktalarında LA fonon modunun, TO fonon modunun üstüne çıktığı görülmektedir. Bu durum Be ve O'nun kütleleri arasındaki farkın büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer bir durum çinko sülfür BN'de de görülmektedir.[53]

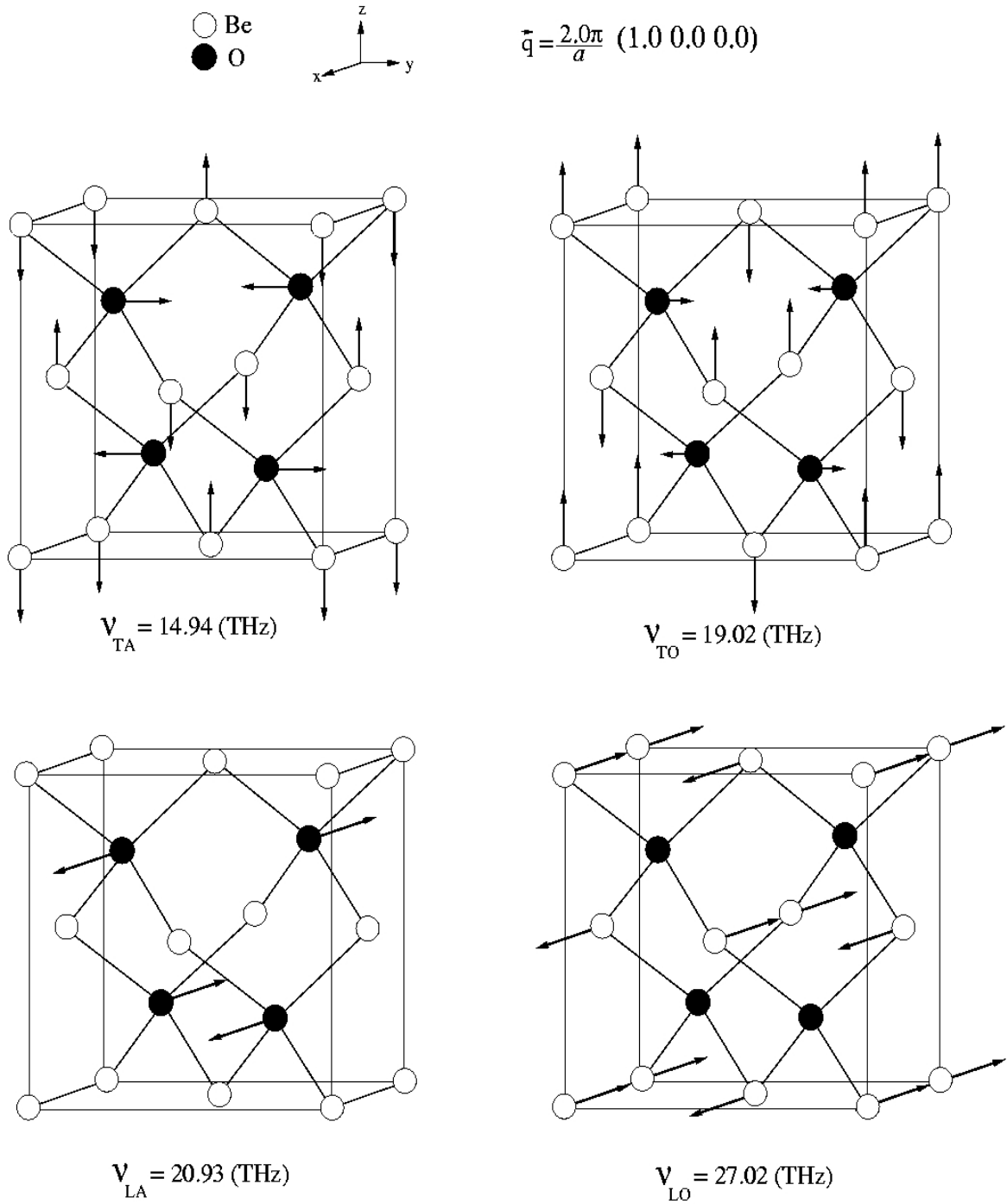
Durum yoğunluğu eğrisinde akustik bölgede keskin olmayan iki adet pik göze çarpmaktadır. Bu pikler enine akustik fononlardan kaynaklanmaktadır. LA fonon modunun TO fonon modunun üstüne çıktığı 20 THz civarındaki keskin pikte TO fonon modunun dispersiyon göstermemesi sebebiyle oluşmuştur. LO fonon modunun büyük dispersiyonu sebebiyle bu bölgede keskin bir pik görülmemektedir.



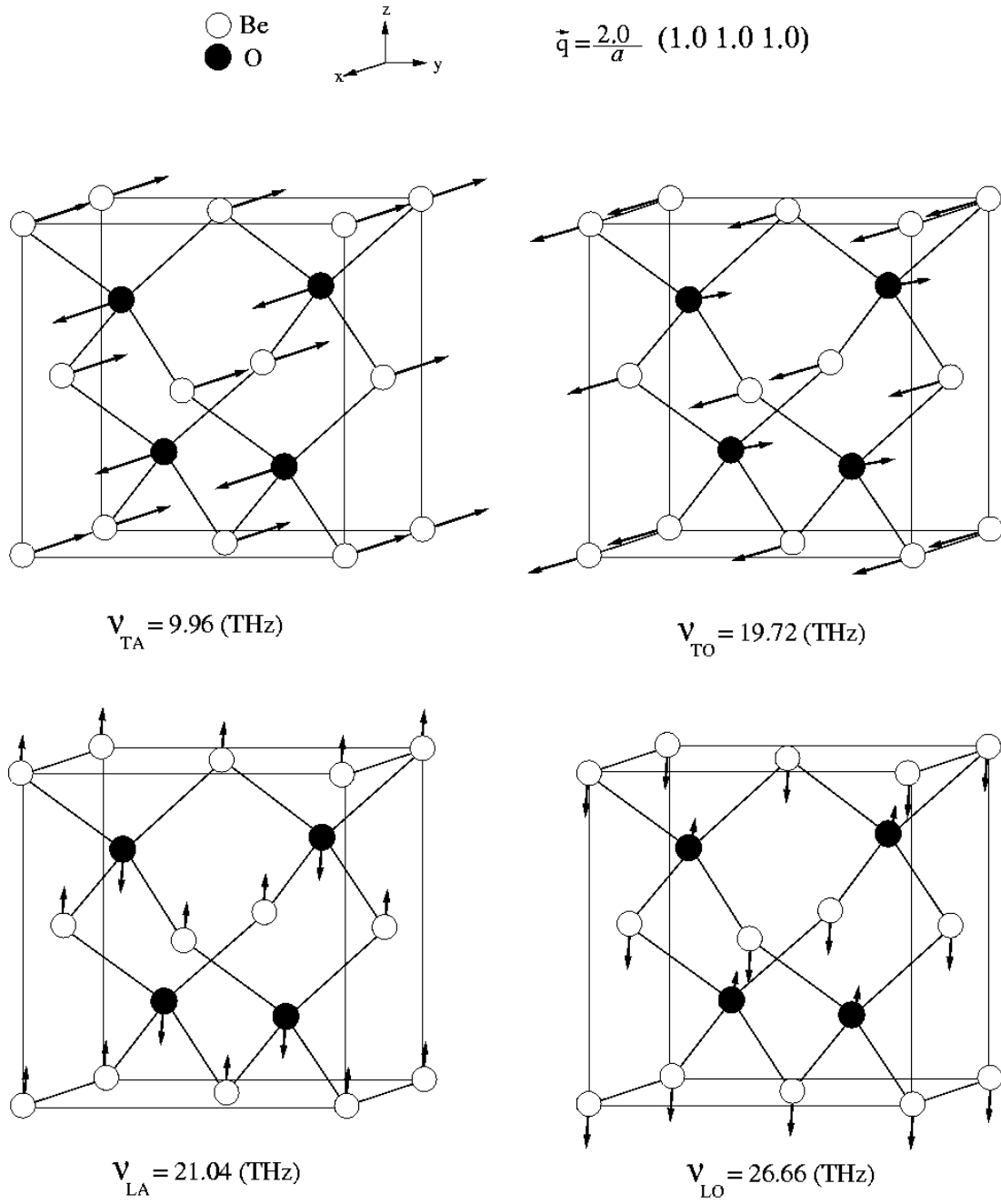
Şekil 7.2. Çinko sülfür BeO'da Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

BeO'nun Γ noktası fonon titreşimleri Şekil 7.2'de verilmiştir. Bu noktadaki atomların titreşiminde aynı tip atomların aynı yönlü titreştikleri ve faz farkının olmadığı açıkça görülmektedir. TO fonon modunun atomik titreşimlerine bakılırsa, katyon ve anyon atomlarının birbirine zıt yönlere ve $[100]$ yönünde alınan dalga vektörüne dik titreştikleri görülür. Bu sebeple atomik titreşim sonucunda dalga vektörüne dik bir polarizasyon oluşur. LO fonon modunda ise atomlar birbirine zıt yönlere titreşmekle birlikte dalga vektörü ile aynı yönlü titreşirler ki bu titreşimler dalga vektörüne paralel bir polarizasyona sebep olurlar.

X simetri noktasındaki atomik titreşimlerin vektör gösterimi Şekil 7,3'de verilmiştir. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı olduğundan aynı tip atomlar farklı yönlere titreşmektedirler. TA fonon modunda Be ve O atomlarının titreşimleri farklı yönlere, fakat bu titreşimlerin tümü dalga vektörüne dik gerçekleşmektedir. LA fonon modunda ise yalnızca kütlesi daha büyük olan O atomları, dalga vektörüne paralel titreşmektedirler. TO fonon modunda atomların titreşimleri dalga vektörüne diktir. LO fonon modunda ise yalnızca daha hafif olan Be atomlarının dalga vektörüne paralel titreştikleri görülmektedir.



Şekil 7.3. Çinko sülfür BeO'da X noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 7.4. Çinko sülfür BeO'da L noktası fononlarının atomik titreşimleri

L simetri noktasındaki atomik titreşimlerin vektör gösterimi Şekil 7.4'de verilmiştir. Bu simetri noktasında da X noktasındaki gibi atomlar arasında faz farkı olduğundan aynı tip atomlar farklı yönlerde titreşmektedir. TA fonon modunda Be ve O atomlarının titreşimleri aynı yönlerde ve bu titreşimlerin tümü dalga vektörüne dik gerçekleşmektedir. LA fonon modunda Be ve O atomlarının titreşimleri aynı yönde fakat bu titreşimlerin tümü dalga vektörüne paralel gerçekleşmektedir. TO fonon modunda atomların titreşimleri dalga vektörüne diktir. LO fonon modunda atomların titreşimleri dalga vektörüne paralel olarak gerçekleşmektedir.

BÖLÜM 8. WURTZITE KRİSTAL YAPIDAKİ BeO'NUN DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

8.1. Giriş

BeO'nun wurtzite fazının dinamik özellikleri hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmıştır. Fakat fonon özellikleri tüm simetri yönlerinde ayrıntılı bir biçimde ele alınmamıştır. Bu kısımda wurtzite fazının dinamik özellikler tüm simetri yönlerinde ayrıntılı bir biçimde incelenmiş, atomik titreşimler belirtilmiş ve açısız dispersiyon gösteren fonon modlarının özellikleri ortaya konulmuştur.

Burada yarıiletkenin dinamik özelliklerine geçmeden önce wurtzite yapının atomik bağlanmasının fonon dispersiyonunu nasıl etkilediği ve fonon frekanslarının alınan dalga vektörünün yönüne bağımlılığı incelenecektir. Önceki bölümde ele alınan çinko sülfür fazının Brillouin bölge merkezi fonon titreşimlerinde dalga vektörünün yönünün seçimi fonon frekans değerlerini etkilememektedir. Yani fonon modlarının frekans değerleri dalga vektöründen bağımsızdır. Wurtzite yapının bölge merkezinde bazı fonon frekanslarının değeri dalga vektörünün seçimine göre değişmektedir. Aşağıda bu değişimin nasıl gerçekleştiği ve hangi fonon modlarının değişime uğrayacağı anlatılacaktır. Daha sonra materyalin fonon dispersiyon eğrisi ele alınacak ve açısız dispersiyon gösteren fonon modları ayrıntılı bir biçimde incelenecektir.

8.2. Tek Optik Eksenli (uniaxial) Kristaller İçin Loudon Modeli

Loudon 1964 yılında wurtzite yapı gibi tek optik eksene sahip kristal yapılarda optik fonon modlarının özelliklerini tanımlayan bir model geliştirdi[54]. Bu modelde, tek optik eksenli kristallerde fonon frekansları c-ekseni (optik eksen) ile q dalga vektörü arasındaki θ açısına bağlı olarak farklılık gösterirler.

Tek optik eksenli kristallerde optiksel anizotropiden dolayı, fonon modlarının sınıflandırması fonon dalga vektörü (\mathbf{q}) ve polarizasyon vektörü (\mathbf{P})'nin c-eksenine göre yönelmeleri göz önüne alınarak yapılır. Bu sınıflandırmaya göre örgü titreşimleri sıradan (ordinary) ve sıra dışı (extraordinary) olmak üzere iki farklı grupta toplanabilir. Sıradan fononlar, kutuplanma vektörünün, c-ekseni ve \mathbf{q} dalga vektörüne dik olmasıyla açığa çıkar. Bu fonon modlarının frekans değerleri dalga vektörünün seçimine bağlı değildir. Sıra dışı fononlar ise Loudon tarafından elde edilen,

$$w^2 \approx w_{TO,\parallel}^2 \sin^2 \theta + w_{TO,\perp}^2 \cos^2 \theta \quad (8.1)$$

ve

$$w^2 \approx w_{LO,\parallel}^2 \cos^2 \theta + w_{LO,\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (8.2)$$

denklemleri ile açıklanabilir. Bu denklemler tek optik eksenli kristal yapılar için LO ve TO fonon frekanslarının, dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısına nasıl bağlı olduklarını gösterir ve Loudon denklemleri olarak adlandırılırlar[55,56]

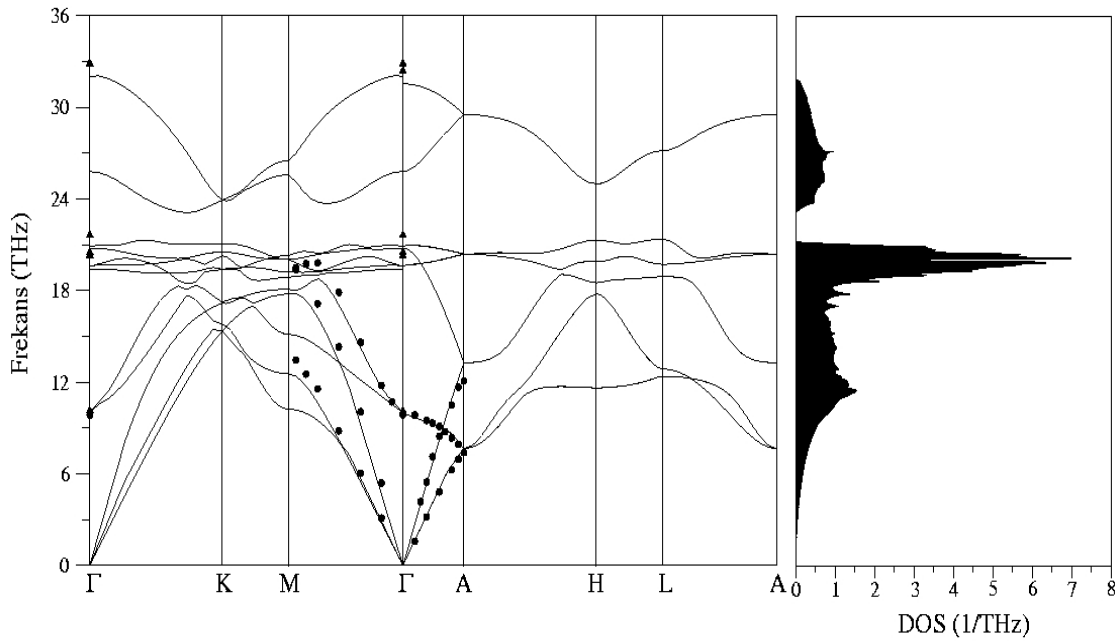
Bu denklemlerden z yönünde (c-eksenine paralel) ve xy düzleminde polarize olan iki farklı fonon modu açığa çıkar. z yönünde kutuplanan fonon modları A_1 , xy yönünde kutuplanan fonon modları ise E_1 simgeleri ile gösterilirler. Dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısı sıfır olduğunda, denklem 8.1'den $w_{TO,\perp}$ ve denklem 8.2'den $w_{LO,\parallel}$ olmak üzere iki sıra dışı fonon modu elde edilir. Bu fonon modları sırasıyla E_1 (TO) ve A_1 (LO) olarak da gösterilirler.

θ açısı 0° - 90° arasında olduğunda, fonon modlarının LO ve TO karakterlerinin A_1 ve E_1 'den hangisine ait oldukları belirsizdir[54]. θ açısı tam 90° olduğunda ise Loudon denklemlerinden $w_{TO,\parallel}$ ve $w_{LO,\perp}$ fonon modları elde edilir. Bu fonon modları sırasıyla A_1 (TO) ve E_1 (LO) olarak da gösterilirler. Böylece Loudon denklemlerinde θ açısı 0° 'den 90° 'ye değiştiğinde, bu fonon modlarından E_1 (TO)'nun A_1 (TO)'ya, A_1 (LO)'nun ise E_1 (LO)'ya, dönüştükleri görülür. Burada

dalga vektörünün c-eksenine dik veya paralel olması durumuna göre fonon modlarının karakterleri değişmektedir. Bu sebeple Loudon denklemlerinden elde edilen bu fonon modları sıra dışı olarak adlandırılırlar.

8.3. Wurtzite Yapıdaki BeO'nun Dinamik Özellikleri

BeO yarıiletkeninin wurtzite yapısı için elde edilen fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafiği Şekil 8.1'de verilmiştir. Wurtzite yapıda birim hücrede 4 atom olduğundan herbir dalga vektörü için 12 adet fonon modu mevcuttur. $\Gamma-K$ ve $\Gamma-M$ yönleri için bu modlar açık bir şekilde görülmektedir. Diğer yönlerde ise dejenere modlardan dolayı toplam mod sayısı 12'den azdır. $\Gamma-A$ yönünde 8 fonon modu var iken $A-H$, $H-L$ ve $L-A$ yönlerinde 6 fonon modu mevcuttur.



Şekil 8.1. Wurtzite BeO'nun fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafiği

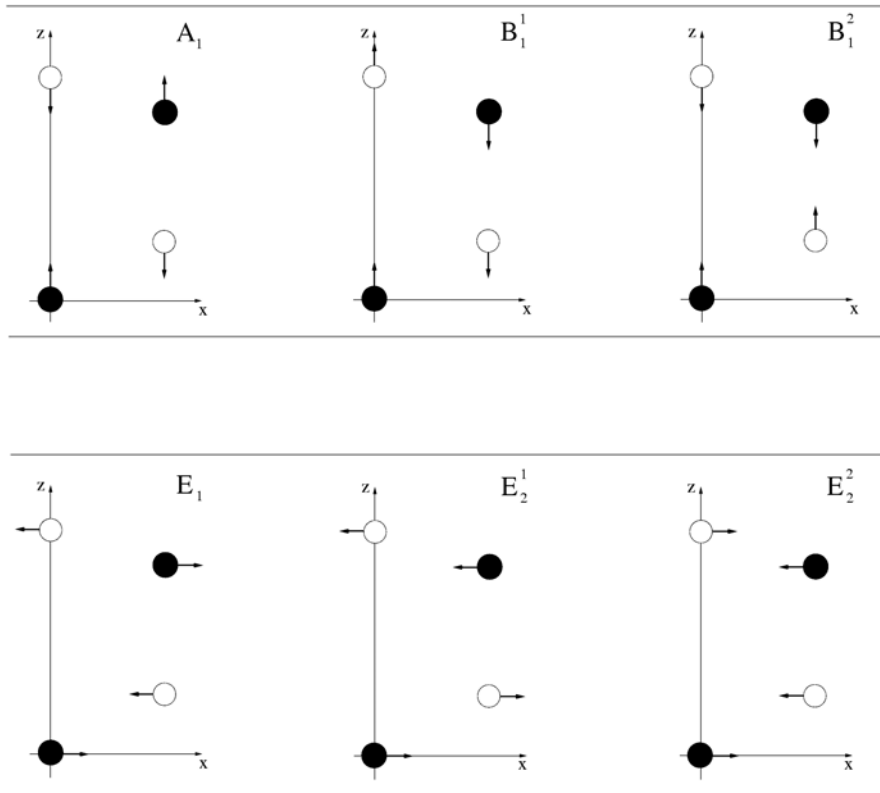
Tek optik eksene sahip bir yapı olan wurtzite yapının Brillouin bölge merkezinde optik fonon frekansları $A_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, E_2^1 , E_2^2 , B_1^1 ve B_1^2 olarak ayrışırlar. BeO yarıiletkeni için bu fonon modları sırasıyla 31.53 THz, 19.41 THz, 32.04 THz, 20.87 THz, 10.00 THz, 19.58 THz, 20.75 THz ve 25.80 THz olarak hesaplanmıştır. Bu fonon modlarından $A_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$ Raman ve Infrared aktiftir. E_2^1 ve E_2^2 ise sadece Raman aktiftir. B_1^1 ve B_1^2 fonon modları ise

Raman ve Infrared aktif değildirler. Fonon dispersiyon grafiğinde hesaplanan fonon modlarının deneysel verilerle son derece uyumlu olduğu görülmektedir. $\Gamma - A$ yönünde LA fonon modu, TO fonon modunun üstüne çıkmaktadır. Bu fonon modu A simetri noktasında diğer boyuna fonon modu ile ikili dejenere olmaktadır. Bu noktada enine fonon modlarının ise dörtlü dejenere oldukları görülmektedir. Bu sebeple A noktasında 4 fonon modu bulunmaktadır.

Şekil 8.1'deki fonon dispersiyon grafiğinde en yüksek frekanslı fonon modu $\Gamma - K$ yönünde ve $\Gamma - M$ yönünde 10.00 THz civarında büyük bir dispersiyon göstermektedir. Bu nedenle durum yoğunluğu eğrisinde keskin bir pik oluşmamaktadır. Daha düşük enerjili optik fononların dispersiyonunun son derece az olması durum yoğunluğu eğrisinde 20.75 THz civarında keskin bir pik oluşmasına neden olur. Akustik fononların dispersiyonunun son derece büyük olması dolayısıyla durum yoğunluğu eğrisinin alt bölgesinde keskin bir pik oluşmamaktadır. Bu bölgede 12 THz civarındaki pik enine optik fononların H - L yönündeki dağılımından kaynaklanmaktadır.

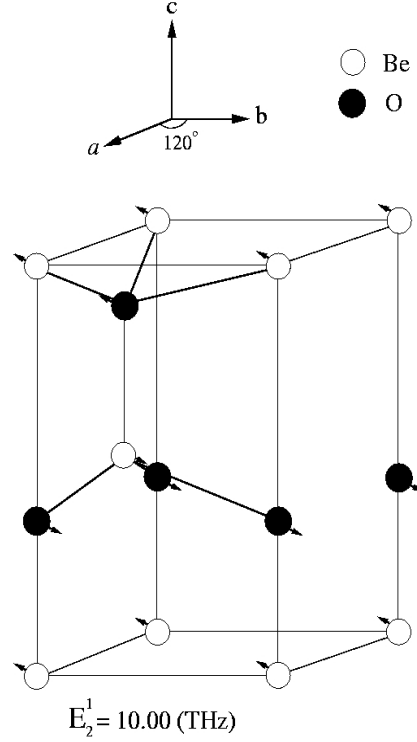
8.4. Brillouin Bölge Merkezi Fonon Modlarının Sınıflandırılması

Şekil 8.2’de wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşim karakterleri görülmektedir. Sıradan ve sıra dışı fonon modları bu titreşim karakterleri göz önüne alınarak tanımlanabilir.



Şekil 8.2. Wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşimleri[57]

8.4.1. E_2^1 fonon modunun titreşim özellikleri

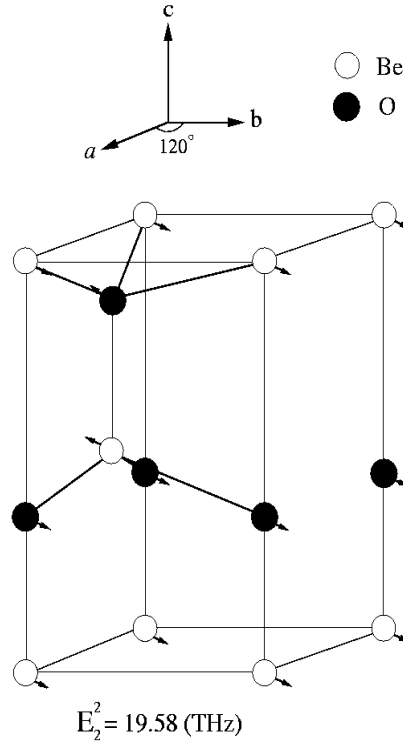


Şekil 8.3. E_2^1 fonon modunda atomik titreşimler

E_2^1 fonon modundaki atomik titreşimler Şekil 8.3'te verilmiştir. Buradaki atomların titreşimlerinin c-eksenine dik oldukları açıkça görülmektedir. Bu fonon titreşimlerinin, $\Gamma - K$ yönünde alınan $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}, 0 \right)$ dalga vektörüne dik oldukları görülür.

Fonon titreşimleri aynı zamanda $\Gamma - A$ yönündeki $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{2c} \right)$ dalga vektörüne de diktir. Bu sebeple E_2^1 fonon modu açılal dispersiyon göstermemelidir. Şekil 8.1'deki fonon dispersiyon eğrisine bakıldığında bu fonon modunun 10.00 THz olarak hesaplanan frekans değerinin dalga vektörünün seçiminden bağımsız olduğu görülmektedir.

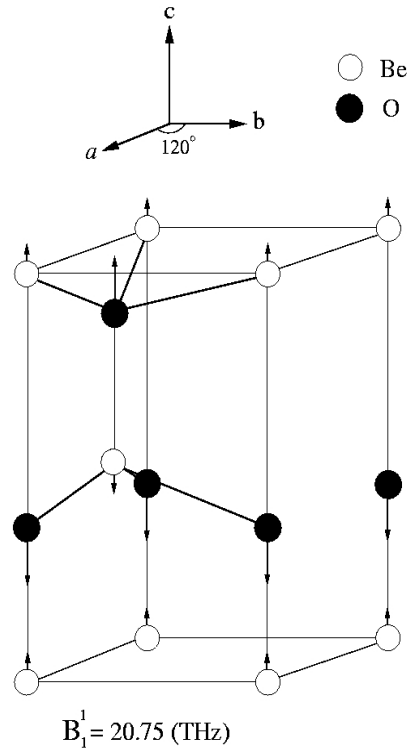
8.4.2. E_2^2 fonon modunun titreşim özellikleri



Şekil 8.4. E_2^2 fonon modunda atomik titreşimler

E_2^2 fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 8.4'te verilmiştir. Şekilde tüm atomlar optik eksene dik titreşmektedirler. Atomik titreşimlerin hem $\Gamma-K$ hem de $\Gamma-A$ yönlerinde dalga vektörlerine dik olduğu görülmektedir. Bu durumda fonon yayılmasından doğan polarizasyon her iki yönde de dalga vektörüne dik olmaktadır. Bu sebeple fonon modunun açısallık dispersiyon göstermemesi gerekir. Şekil 8.1'deki fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında 19.58 THz frekans değerine sahip E_2^2 fonon modunun frekans değerinin $\Gamma-K$ ve $\Gamma-A$ yönlerinde değişmediği görülür. Bu durum fonon modunun açısallık dispersiyona sahip olmadığını gösterir.

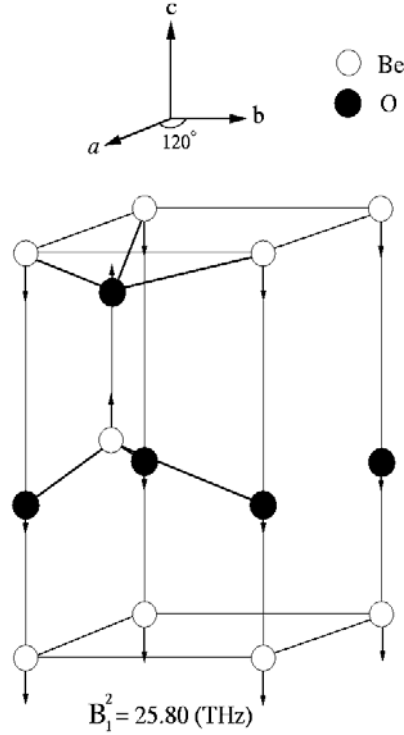
8.4.3. B_1^1 fonon modunun titreşim özellikleri



Şekil 8.5. B_1^1 fonon modunda atomik titreşimler

B_1^1 fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 8.5'te verilmiştir. Burada atomik titreşimlerin c-eksenine paralel olduğu görülür. Bu fonon modundaki kutuplanma yönü, $\Gamma - K$ yönündeki dalga vektörüne diktir. Fakat dalga vektörü $\Gamma - A$ yönünde alınırsa, kutuplanma ile dalga vektörü birbirine paralel olmaktadır ve fonon modunun açısallık gösterebileceği şüphesi ortaya çıkar. Ancak Şekil 8.1'deki fonon dispersiyon grafiği incelenirse frekans değeri 20.75 THz olan B_1^1 fonon modunun, $\Gamma - K$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde değişmediği görülür. Bu durumda fonon modu açısallık göstermemektedir.

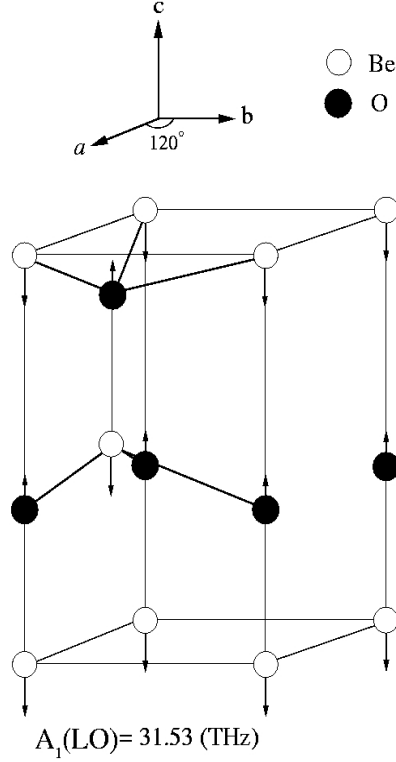
8.4.4. B_1^2 fonon modunun titreşim özellikleri



Şekil 8.6. B_1^2 fonon modunda atomik titreşimler

B_1^2 fonon moduna ait atomik titreşimler Şekil 8.6'da verilmiştir. Bu fonon modunda atomlar c eksenine paralel titreşmektedirler. Bu durum c-ekseni boyunca bir polarizasyona neden olur. Bu kutuplanma $\Gamma - K$ yönünde alınan dalga vektörüne diktir. $\Gamma - A$ yönünde ise dalga vektörüne paralel olmaktadır. Bu durumda fonon modu sıra dışı bir fonon modu olabilir. Fakat Şekil 8.1'deki fonon dispersiyonu grafiğinde 25.80 THz frekansındaki bu fonon modunun $\Gamma - K$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde frekansının sabit kaldığı görülmektedir. Bu durumda fonon modu açısal dispersiyon göstermemektedir.

8.4.5. $A_1(\text{LO})$ fonon modunun titreşim özellikleri

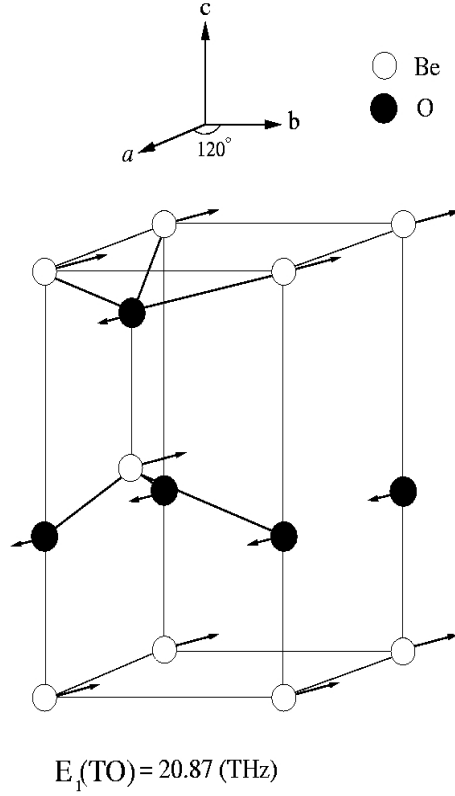


Şekil 8.7. $A_1(\text{LO})$ fonon modunda atomik titreşimler

Şekil 8.7’de $A_1(\text{LO})$ fonon moduna ait atomik titreşimler verilmiştir. Şekilde anyon ve katyonların optik eksen boyunca ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri görülmektedir. O atomları c-eksenine paralel titreşirlerken, Be atomları ise bunlara zıt yönde titreşmektedirler. Bu durum c eksenini boyunca büyük bir polarizasyona neden olur. $\Gamma - A$ yönündeki $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{2c} \right)$ dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki

θ açısı sıfır olmaktadır. Şekil 8.1’deki fonon dispersiyon grafiğinde, $\Gamma - A$ yönünde 31.53 THz frekans değerine sahip $A_1(\text{LO})$ fonon modu açılal dispersiyon göstermesi nedeniyle $\Gamma - K$ yönünde görülmemektedir.

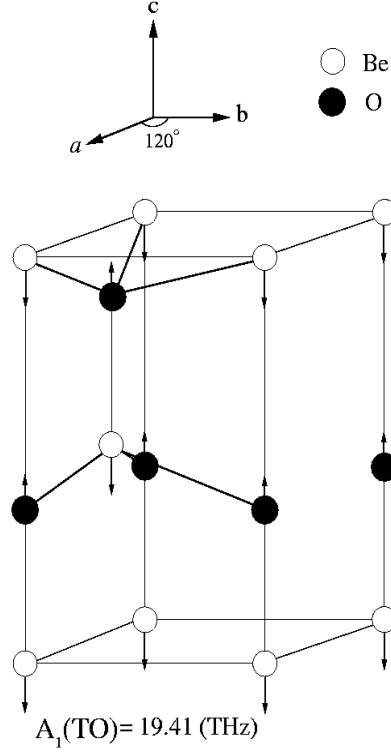
8.4.6. $E_1(\text{TO})$ fonon modunun titreşim özellikleri



Şekil 8.8. $E_1(\text{TO})$ fonon modunda atomik titreşimler

Şekil 8.8’de wurtzite BeO için $E_1(\text{TO})$ fonon moduna ait atomik titreşimler verilmiştir. Şekilde Be ve O atomlarının optik eksene dik ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri görülmektedir. Bu durum c eksenine dik büyük bir polarizasyona neden olur. $E_1(\text{TO})$ fonon modu $\Gamma - A$ yönünde ikili dejeneredir. Dejenere olan bu fonon modlarından biri $\Gamma - K$ yönünde $A_1(\text{TO})$ fonon moduna dönüşürken, diğeri frekans değerini korumaktadır. Bu dönüşüm fonon modlarının açısallığına incelendiği 8.5 kısmında ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

8.4.7. $A_1(TO)$ fonon modunun titreşim özellikleri

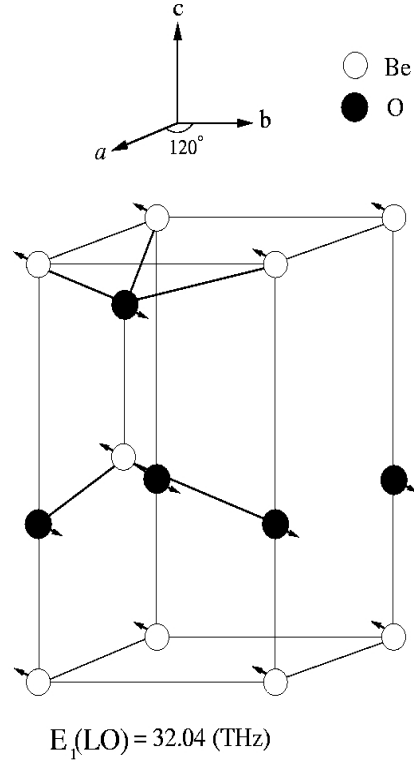


Şekil 8.9. $A_1(TO)$ fonon moduna ait atomik titreşimler

$A_1(TO)$ fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 8.9'da verilmiştir. Şekilde Be ve O atomlarının c-eksenine paralel olacak şekilde ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri açıkça görülmektedir. Bu titreşimler c-eksenine paralel bir polarizasyona neden olur.

Şekil 8.9'da atomların titreşim yönü, $\Gamma - K$ yönünde alınan dalga vektörüne dik olduğundan fonon modu enine optik karakterdedir. Şekil 8.1'de 19.41 THz değerine sahip bu fonon modu $\Gamma - K$ yönünde mevcutken, dalga vektörünün c-eksenine paralel olduğu $\Gamma - A$ yönünde açılal dispersiyon gösterdiği için bulunmamaktadır.

8.4.8. $E_1(LO)$ fonon modunun titreşim özellikleri



Şekil 8.10. $E_1(LO)$ fonon modunda atomik titreşimler

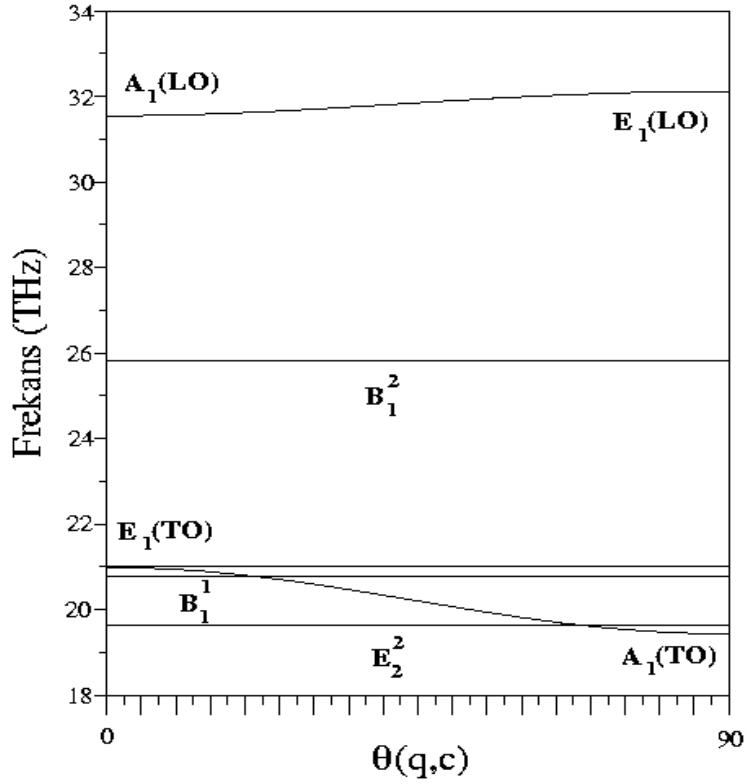
Bu fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 8.10'da görülmektedir. Şekilde katyonlar ve anyonlar, c eksenine dik ve birbirlerine zıt yönlerde titreşmektedirler. Bu titreşim c-eksenine dik bir polarizasyon açığa çıkarır. Şekilde atomların titreşimleri $\Gamma - K$ yönündeki dalga vektörüne paralel olduğundan, fonon modu boyuna optik karakterdedir.

Şekil 8.1'deki fonon dispersiyon grafiğinde 32.04 THz değerinde görülen bu fonon modu, açılal dispersiyon gösterdiğinden $\Gamma - A$ yönünde bulunmamaktadır.

8.5. Wurtzite Yapıda Fonon Modlarının Açısız Bağlılığı

Bir kristalde açısız bağliğıın olabilmesi ve Loudon denklemlerinin uygulanabilmesi için fonon modları arasında $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})| \ll A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})| \ll E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ ilişkisinin bulunması gerekir[54,55]. BeO'nun $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı sırasıyla 12.12 THz ve 11.17 THz olarak hesaplanmıştır. $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkı ise 1.46 THz olarak belirlenmiştir. Dikkat edilirse $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı, $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkından son derece büyüktür. Bu durumda wurtzite BeO'nun açısız dispersiyon göstermesi beklenir.

BeO'nun bölge merkezi fonon modlarının \mathbf{q} ile c-ekseni arasındaki açığa bağliğı Şekil 8.11'de görölmektedir. Şekilde dalga vektörünün c-eksenine paralel olduğu durumda E_2^2 , B_1^2 , $A_1(\text{LO})$ ve $E_1(\text{TO})$ fonon modları görölmektedir. Grafikte dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısı 0° 'dan 90° 'ye değıştikçe E_2^2 ve B_1^2 fonon modlarının açısız dispersiyon göstermediğı, sırasıyla 19.58 THz ve 25.80 THz frekans değerlerini aynen korudukları görölmektedir. Bölüm 8.4'te anlatıldığı gibi bu fonon modları sıradan fononlar olduklarından açısız dispersiyon göstermemektedirler. Şekil 8.11'de göröldüğü gibi $E_1(\text{TO})$ fonon modu, dalga vektörü, c-eksenine paralel olduğu durumda 20.87 THz değerinde dejeneredir. Dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki açığa arttııkça bu dejenerelik bozulmakta ve \mathbf{q} , c-eksenine dik olduğunda 19.41 THz değerinde $A_1(\text{TO})$ fonon moduna dönüşmektedir. Dalga vektörü c-eksenine paralel olduğunda açığa çıkan $A_1(\text{LO})$ fonon modunun, \mathbf{q} , c-eksenine dik olduğundan $E_1(\text{LO})$ fonon moduna dönüştüğü açıkça görölmektedir.



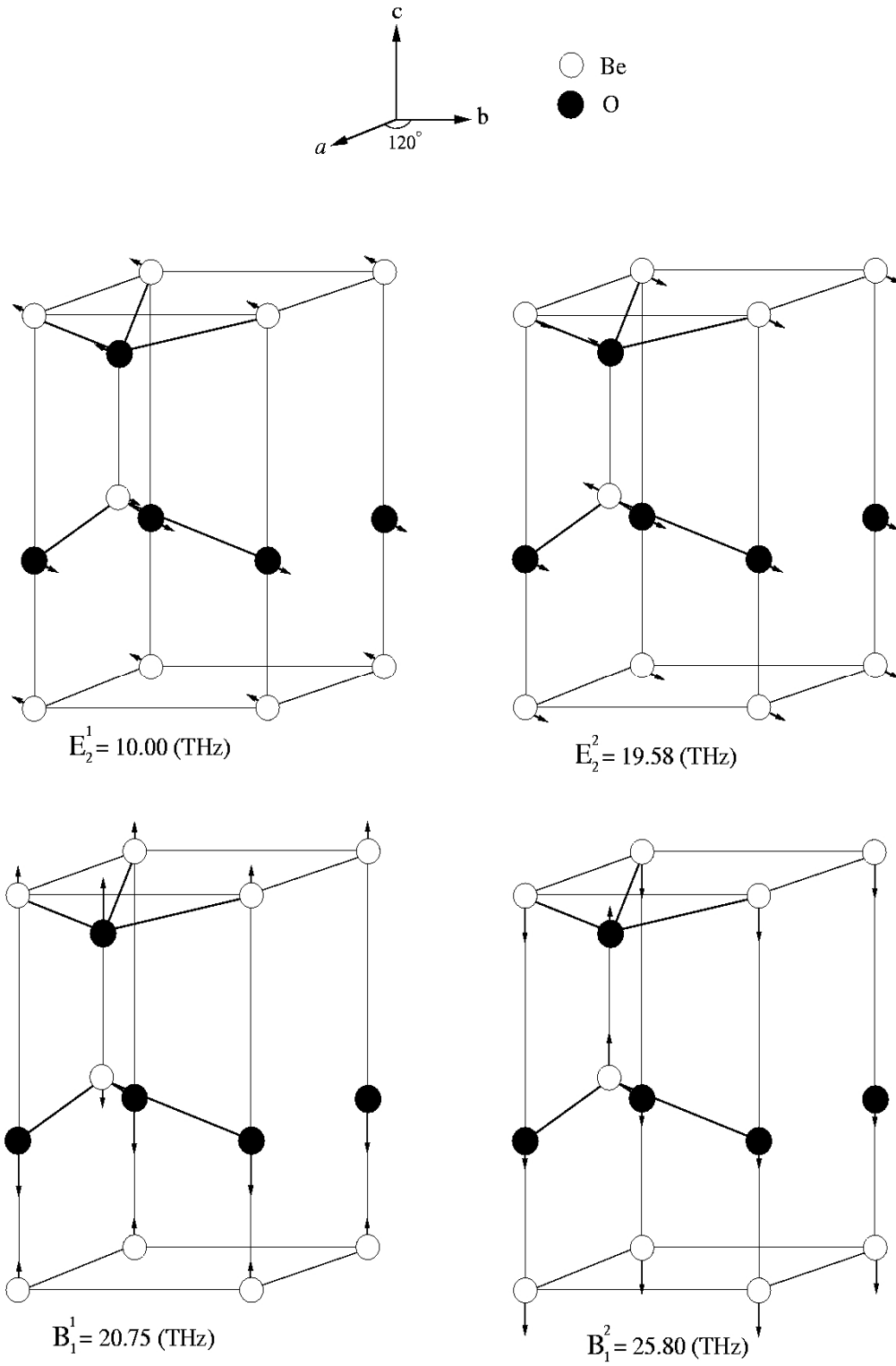
Şekil 8.11. Wurtzite BeO'nun Γ noktası fonon modlarının açısal dispersiyonu

Şekil 8.12'de Γ noktasında açısal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri verilmiştir. Şekilde E_2^1 ve E_2^2 fonon modlarında, $\{0, 0, 0\}$ konumunda

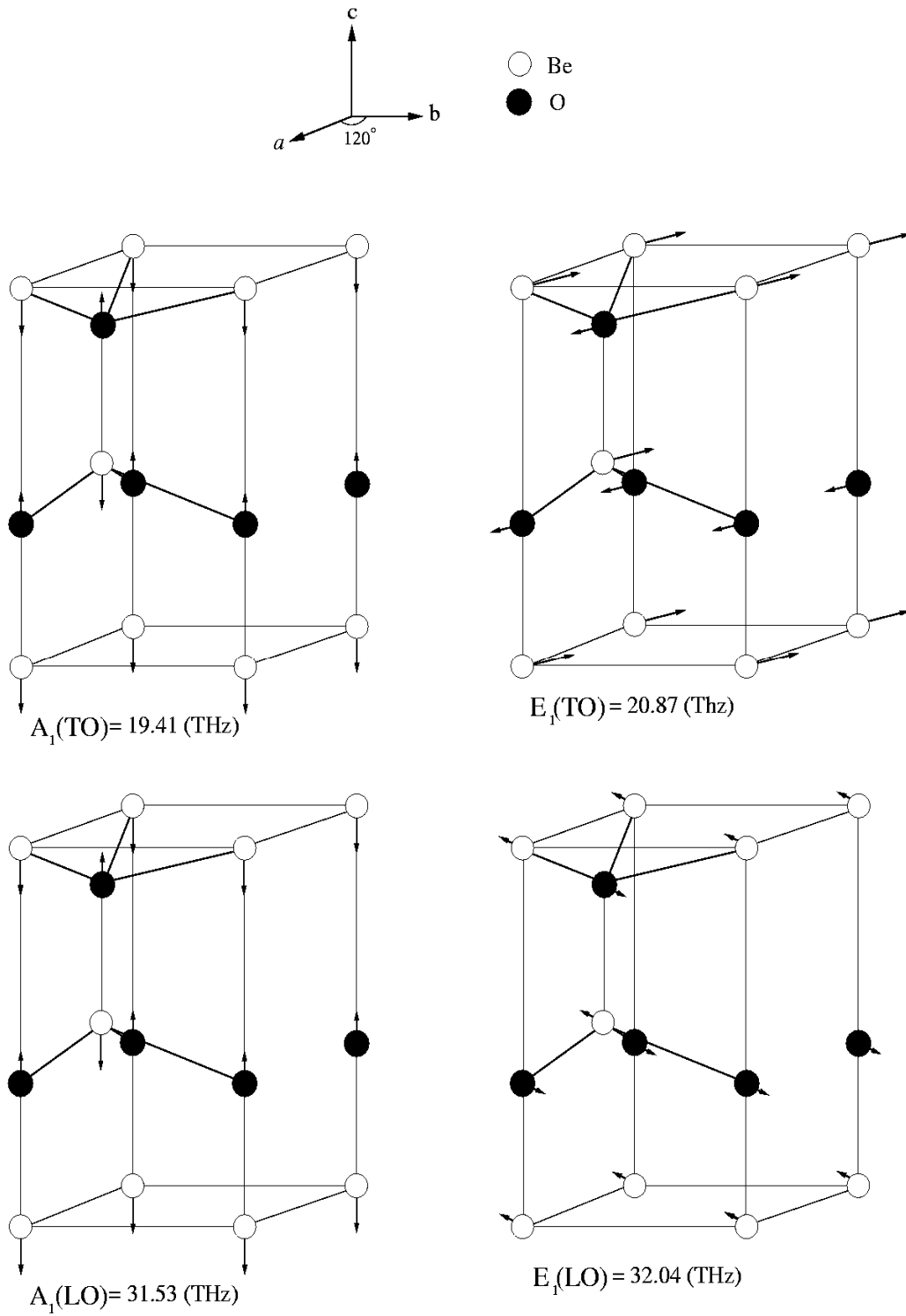
bulunan Be atomu ile $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right\}$ konumunda bulunan diğer bir Be atomu birbirine

zıt yönde titreşmektedirler. $\{0, 0, u\}$ konumunda bulunan O atomu ile $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u\right\}$

konumunda bulunan O atomunun da titreşimlerinin birbirine zıt yönlerde olduğu açıkça görülmektedir. Bu titreşimler c eksenine dik bir polarizasyonun oluşmasına neden olmaktadır. Şekilde B_1^1 fonon modunda O atomlarının, B_1^2 fonon modunda ise Be atomlarının titreşimlerinin etkin olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 8.12. Wurtzite BeO'nun Γ noktası açılal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri



Şekil 8.13. Wurtzite BeO'nun Γ noktası açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri

Γ noktasında açısai dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 8.13'de verilmiştir. Şekilde $A_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarında, $\{0, 0, 0\}$ ve $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right\}$ konumlarında bulunan Be atomları aynı yönde titreşmektedirler.

$\{0, 0, u\}$ ve $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + u\right\}$ konumlarında bulunan O atomlarının da Be atomlarına zıt yönde olacak şekilde titreşmeleri sonucunda, fonon modunda c eksenini boyunca büyük bir polarizasyon oluşur. $E_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO})$ fonon modlarında da katyon ve anyonlar birbirine zıt yönlerde ve c eksenine dik titreştikleri için bu doğrultuda büyük bir polarizasyona neden olurlar.

BÖLÜM 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tezde iki farklı fazda kristalleşen berilyum oksit'in yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. Elde edilen yapısal özellikler, örgü sabitleri (a ve c/a), hacim modülleri (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') hesaplanmış deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum gözlenmiştir. Materyalin çinko sülfür ve wurtzite fazlarının her ikisi içinde elde edilen hacim modülü değeri 2 Mbar mertebesindedir. Bu da materyalin son derece sert olduğunu gösterir. Be sebeple bu malzeme koruyucu kaplama materyali olarak kullanılabilir. Hesaplanan elektronik spektrumlar, BeO'nun çinko sülfür fazının dolaylı bant aralığına, wurtzite fazının ise doğrudan bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Materyalin her iki fazı içinde bulunan bant aralığı değerleri, çinko sülfür (6,92 eV), wurtzite (7,66 eV) bu yarıiletkenin geniş bant aralığına sahip olduğunu gösterir. Geniş bant aralığına sahip olduğundan dolayı BeO mikro elektronik ve nano aletlerin yapımında kullanılmaya elverişlidir.

Bu tez çalışmasında elektronik özelliklerin yanı sıra her iki fazın da titreşim özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Öncelikle yarıiletkenin çinko sülfür fazı ele alınmış ve fonon spektrumları elde edilmiştir. Bu fazın dinamik özellikleri ilk olarak bu tez çalışmasında ele alındığından materyalin kristalleştiği diğer bir yapı olan wurtzite fazının sonuçları ile karşılaştırılmıştır. BeO'nun wurtzite yapısı için fonon dispersiyonu durum yoğunluğu eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçların Γ -A ve Γ -M yönlerinde nötron spektroskopisi sonuçları ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Bu kristal yapının birim hücrelerinde 4 atom olduğundan Γ noktasında 12 adet fonon modu tespit edilmiş ve bunlar simetrilerine göre adlandırılmıştır. Bu noktada dalga vektörünün yönelmesine bağlı olarak frekans değerleri aynı kalan ve farklılaşan fonon modlarının detaylı bir incelemesi de yapılmıştır. Daha sonra elde

edilen sonuçlar aynı bağ düzenine sahip olan çinko sülfür fazının sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

BeO üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar bu materyalin nano aygıtlarda kullanımının verimliliği üzerinedir. Bu sebeple BeO nanotüpler son derece ilgi çekici olmaya başlamıştır. Her ne kadar BeO nanotüplerin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmış olsa bile fonon özellikleri ihmal edilmiştir. Gelecekteki çalışmalar bu alanda yoğunlaşabilir.

KAYNAKLAR

- [1] HAZEN R. M., and FINGER L. W., High pressure and high temperature crystal chemistry of beryllium oxide. *J. Appl. Phys.* 1986; 59, 3728-3733.
- [2] VAN CAMP P. E., and VAN DOREN V.E., Ground state properties and structural phase transformation of beryllium oxide. 1996 *J. Phys.: Condens. Matter.* 8, 3385-3390.
- [3] HENRICH V. E., The surfaces of metal oxides. *Rep. Prog. Phys.* 1985; 48, 1481.
- [4] FREUND H. J., Adsorption of gases on complex solid surfaces. *Angew. Chem.* 1997; 109, 444.
- [5] SOROKIN P. B., FEDOROV A. S., and CHERNOIZATONSKII L. A., Structure and properties of BeO nanotubes. *Phys. Solid State.* 2006; 48, 398.
- [6] BAUMIER B., KRUGER P., and POLLMANN J., Structural, elastic, and electronic properties of SiC, BN, and BeO nanotubes. *Phys. Rev.* 2007; B 76, 085407.
- [7] VIDAL-VALAT G., VIDAL J. P., KURKI-SUONIO K., and KURKI-SUONIO R., Multipole analysis of X-ray diffraction data on BeO. 1987, *Acta. Crystallogr. A* 43,540
- [8] HOFMEISTER A. M., KEEPLER E., and SPECK A. K., Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon. Not. R. Aston. Soc.* 2003; 345, 16.
- [9] PARK C. J., LEE S. G., KO Y. J., and GHANG K. J., Theoretical study of the structural phase transformation of BeO under pressure. *Phys Rev.* 1999; B 59, 13501.
- [10] MILMAN V., and WARREN M. C., Elasticity of Hexagonal BeO. 2001 *J. Phys.: Condens. Matter.* 13, 241.
- [11] BAUMIER B., KRUGER P., and POLLMANN J., Atomic and electronic structure of BeO and the BeO(10 $\bar{1}$ 0) surface: An *ab initio* investigation. *Phys. Rev.* 2007; B 75, 045329.

- [12] SOULE DE BAS B., DORSETT H. E., and FORD M. J., The electronic structure Be and BeO: benchmark EMS. *J. Phys. Chem. Solids*. 2003; 64,495.
- [13] GRUNDLER R., BREUER K., and TEWS W., Optical Properties of amorphous and polycrystalline BeO thin films from electron energy loss measurements. 1978, *Phys. Stat. sol. b* 86 239.
- [14] SASHIN V. A., BOLARIZADEH M.A., KHEIFETS A. S., and FORD M. J., Electronic band structure of beryllium oxide. 2003, *J. Phys.: Condens. Matter*. 15, 3567.
- [15] XU Y. N., and CHING W. Y.. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Phys. Rev.* 1993; B 48, 4335.
- [16] OSTHELLER G. L., SCHMUNK R. E., BRUGGER R. M., and KEARNL R. J., Inelastic Neutron Scattering. 1968, IAEA Vienna 1, 315.
- [17] JEPHCOAT A. P., HAMLEY R. J., MAO H. K., COHEN R. E., and MEHL M. J., Raman spectroscopy and theoretical modeling of BeO at high pressure. *Phys. Rev.* 1988; 37, 427.
- [18] ARGUELLO C. A., ROUSSEAU D. L., and PORTO S. P. S., First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. 1969, *Phys. Rev.* 181, 1351.
- [19] LOH E., Optical phonons in BeO crystals. *Phys. Rev.* 1967; 166, 673.
- [20] BOETTGER J. C., and WILLS J. M., Theoretical structural phase stability of BeO to 1 TPa. 1996, *Phys. Rev. B* 54, 8965.
- [21] CHANG K. J., FROYEN S., and COHEN M. L., The electronic band structures for zincblende and wurtzite BeO. 1983 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 73, 515.
- [22] WILLIAMS R. H., SRIVASTAVA G. P., MCGOVERN, I. T., Photoelectron spectroscopy of solids and their surfaces. *Rep. Prog. Phys.* 1980; 43:1357-1414.
- [23] STOKES, H. T., Solid state physics, Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, 1987; pp. 102-111.
- [24] HOHENBERG P., KOHN W., Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964; 136:B864-B867.
- [25] KOHN W., SHAM L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965; 140:A1133-A1138.

- [26] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical modeling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, 1999.; pp. 21-26.
- [27] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990; pp. 375-387.
- [28] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 2001; 73:515-562.
- [29] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigen functions. *SIAM Reviews*, 1972; 14:399-419.
- [30] MING-FU LI, Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.
- [31] PAYNE M. C., TETER M. P., ALLAN D. C., ARIAS T. A., JOANNOPOULOS J. D., 'Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients', *Rev. of Mod. Phys.*, 1992; 64:1045-1097.
- [32] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* 1991; 43:7231-7242.
- [33] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.* 1938; 34:678 – 685.
- [34] CEPERLEY D. M., ALDER B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 1980; 45:566-569.
- [35] PERDEW J., ZUNGER A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 1981; 23:5048-5079.
- [36] PERDEW J. P., BURKE K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quant. Chem.* 1996; 57:309-319.
- [37] SVENDSEN P. S., VON BARTH U., Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Phys. Rev. B* 1996; 54:17402-17413.
- [38] BECKE A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988; 38:3098-3100.

- [39] PERDEW J. P., WANG Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 1992; 45:13224-13249.
- [40] PERDEW J. P., BURKE K., ERNZERHOF M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996; 77:3865-3868.
- [41] MA S. K., BRUECKNER K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. *Phys. Rev.* 1968; 165:18-31.
- [42] MARTIN R. M., *Electronic Structure*. Cambridge University Press: Cambridge, 2004; pp. 150-160.
- [43] HARRISON, W. A., *Pseudo potentials in the theory of metals*, Benjamin Press.: New York, 1966; pp. 336.
- [44] COHEN, M. L., HEINE, V., *Solid state physics*. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [45] PHILLIPS, J. C. KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 1959; 116:287-294.
- [46] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959; 10:314-320.
- [47] TÜTÜNCÜ H. M. *Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces*. PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [48] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 1987; 58:1861-1864.
- [49] HELLMANN H., *Einführung in die quantenchemie*, Deuticke: Leipzig, 1937; pp. 285.
- [50] FEYNMAN R.P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 1939; 56:340-343.
- [51] BARONI, S., DAL CARSO, A., DE GIRONCOLI, S., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>(19.12.2007)
- [52] MURNAGHAN, F. D., The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1944; 30:244-247.
- [53] BECHSTEDT F., GROSSNER U., and FURTMULLER J., Dynamics and polarization of group-III nitride lattices: A first-principles study. 2000, *Phys. Rev. B* 62, 8003
- [54] LOUDON, R., The raman effect in crystals. *Advan. Phys.* 1964; 13:423-482.

- [55] STROSCIO, M. A., DUTTA, M., Phonons in nanostructures, Cambridge Univ. Press.: Cambridge, 2005; pp. 18-25.
- [56] FELDMAN, D. W., PARKER, J. H., CHOYKE, W. J., PATRICK, L., Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys. Rev.* 1968; 173:787-793.
- [57] GORCZYCA, I., CHRISTENSEN, N. E., PELTZER BLANCA, E. L., RODRIGEZ, C. O., Optical phonon modes in GaN and AlN, *Phys. Rev. B* 1995; 51:11936-11939.

ÖZGEÇMİŞ

Akif SÜTLÜ 19.12.1984 yılında Adapazarı'nda doğdu. İlkokul eğitimini Fatih İlkokulu'nda, Ortaokul eğitimini Karaosman İlköğretim okulunda tamamladı. Liseye 1998 yılında Ali Dilmen Süper Lisesi'nde başladı.17 Ağustos 1999 Marmara Depremi'nden sonra eğitimine bir yıl Antalya 75. Yıl Cumhuriyet Lisesi'nde devam etti. Daha sonra tekrar Ali Dilmen Süper Lisesi'ne geri dönerek lise eğitimini 2002 yılında tamamladı. 2002 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fizik bölümünü 2006 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik bölümünde Yüksek Lisansa başladı ve halen eğitimini bu bölümde sürdürmektedir.