

767984

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO SÜLFİT YAPIDAKİ ZnO ' NUN ELEKTRONİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
HAKAN KOZ**

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK
Tez Danışmanı : Doç. Dr. İbrahim OKUR

MAYIS 2005

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO SÜLFİT YAPIDAKİ ZnO' NUN ELEKTRONİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
HAKAN KOZ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 02/05/2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. İbrahim OKUR
Jüri Başkanı


Prof. Dr.H.Murat TÜTÜNCÜ
Jüri Üyesi


Prof.Dr.Etem KÖKLÜKAYA
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda, lisans ve yüksek lisans dönemi boyunca bana deneyimlerini, bilgisini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. İbrahim OKUR' a sonsuz teşekkür ederim.

Kendi çalışmalarımın yoğun olduğu dönemde değerli zamanımı bana ayıran sayın hocam Prof. Dr. H. Murat TÛTÛNCÛ' ye teşekkür ederim.

Araştırma görevlisi arkadaşlarım; Arş. Gör. Sadık BAĞCI' ya, Arş. Gör. Sıtkı DUMAN' a ve Arş. Gör. Davut AVCI' ya teşekkür ederim.

Tezin her noktasında emeği geçen, her noktasında bana destek çıkan canım Nildan AKDEMİR' e, çevirilerimde bana çok yardımcı olan değerli arkadaşım Serpil KILIÇ' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana sürekli izin veren, babam kadar çok sevdiğim, okul müdürüm sayın Osman KÛPÇÛK' e ve değerli arkadaşım Erdem KÛPÇÛK' e teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak sürekli destekleyen anneme, babama ve kardeşim Gökhan KOZ' a sevgilerimi sunarım.

Hakan KOZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1 Kristal Yapı	1
1.1.1 Kristal örgü	1
1.2 Temel Örgü Türleri	3
1.2.1 İki boyutlu örgü türleri	3
1.2.2 Üç boyutlu örgü türleri	4
1.2.3 Cisim merkezli kübik yapı	5
1.2.4 Yüzey merkezli kübik yapı	5
1.2.5 Elmas kristal yapı	6
1.2.6 Kübik çinko sülfür	7
1.3 Brillouin Bölgeleri ve Dağılım Bağlılıklarının Çizimi	8
1.4 Fononlar ve Örgü Titreşimleri	11
1.4.1 Örgü titreşimlerinin kuantumlanması	11
1.4.2 Bir boyutlu tek atomlu örgü titreşimleri	12
1.4.2.1 Tek atomlu lineer zincir	13
1.4.2.2. Grup hızı	16
1.4.2.3. Yakın olmayan komşu kuvvetler	16

1.4.3 Bir boyutlu çift atomlu örgü	17
1.4.4 Gerçek kristal sistemleri	21
1.5 Üç Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri	22

BÖLÜM 2.

TEORİ	25
2.1 Giriş	25
2.2 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	25
2.2.1 Yoğunluk fonksiyonu yaklaşımları ve Thomas-Fermi teorisi	26
2.2.2 Hohenberg-Kohn teoremi	26
2.2.3 Kohn-Sham teoremi	27
2.2.4 Yerel yoğunluk yaklaşımı	29
2.2.5 Yapay potansiyel metodu	30
2.2.6 Kohn-Sham eşitliklerinin ters örgü uzayına taşınması	32
2.2.7 İyon konumuna bağlı olarak enerjinin türevi	34
2.3 Yarı İletkenlerde Ab-Initio Yardımıyla Örgü Dinamiği	35
2.3.1 Giriş	35
2.3.2 Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri	36
2.3.3 Lineer tepki ve Örgü Dinamiği	38
2.4 Durum Yoğunluğu Eğrilerinin Kök Örnekleme Metodu İle Hesaplanması.....	40

BÖLÜM 3.

SONUÇLAR	42
3.1 Çinko Sülfid Yapı	42
3.1.1 Örgü sabiti ve hacim modülünün hesaplanması	42
3.1.2 Elektronik bant yapısı	44
3.1.3 Titreşim özellikleri	45
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

\vec{a}, \vec{b} ve \vec{c}	: Örgü öteleme vektörleri
a	: Örgü sabiti
\vec{r}	: Yer vektörü
α, β, γ	: Örgü öteleme vektörleri arasındaki açılar
ω	: Frekans
ω_i	: Fotonun saçılmadan önceki frekansı
ω_s	: Fotonun saçılmadan sonraki frekansı
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
α	: Atomik kuvvet sabiti
bcc	: Cisim merkezli kübik örgü
fcc	: Yüzey merkezli kübik örgü
u_n	: n. atomların denge konumlarının yer değiştirmeleri
Δk	: Kırınım şartı
B_0	: Hacim modülü
B_0'	: Basınca göre türev
E_d	: Durdurma enerjisi
$N_0 \Omega$: Kristalin hacmi
Ω_0	: Kristali denge durumundaki hacmi
T	: Kinetik enerji
V_g	: Grup hızı
PE	: Potansiyel enerji
r_s	: Elektron yörüngesinin yarıçapı
F	: Kuvvet
k	: Dalga vektörü
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
T_{i-i}, V_{i-i}	: İyonların kinetik ve potansiyel enerjileri
T_{e-e}, V_{e-e}	: Elektronların kinetik ve potansiyel enerjileri
V_{e-i}	: Elektronlarla iyonlar arasındaki etkileşim terimi
V_R	: İtici bir potansiyel
V_A	: Gerçek potansiyel
V_{ps}	: Sözde potansiyel
\mathcal{E}_{dte}	: Birim hacim başına düşen değiş tokuş etkileşim enerjisi
μ_{dte}	: Sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş katkısı
E_{dte}	: Çok cisim değiş-tokuş etkileşimleri
V_{dte}	: Değiş-tokuş potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
$V_{dış}(r), V_H$: Elektronların hareket potansiyeli, Coulomb potansiyeli

ϕ	: Söзде dalga fonksiyonu
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
ε_λ	: Elektronların temel hal enerjisi
E_{top}	: Toplam enerji
$C_{\alpha i, \beta j}(\mathbf{R}_L, \mathbf{R}_{L'})$: Atomlar arası kuvvet sabitleri
$\tilde{D}_{i,j}(\mathbf{q})$: Kristalin dinamik matrisi
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga
$C_{\alpha i, \beta j}^{iyen}, C_{\alpha i, \beta j}^{elek}$: Kuvvet matrisleri



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Wigner Seitz ilkel hücresi.....	2
Şekil 1.2. İki boyutlu uzayda beş örgü türleri.....	3
Şekil 1.3. Örgü öteleme vektörleri.ve aralarındaki açılar.....	4
Şekil 1.4. a) Cisim merkezli kübik uzay örgüsü.....	6
Şekil 1.4. b) Yüzey merkezli kübik uzay örgüsü.....	6
Şekil 1.5. a) Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri.....	7
Şekil 1.5. b) Elmas kristal yapısı.....	7
Şekil 1.6. Kübik çinko sülfidin kristal yapısı.....	8
Şekil 1.7. İki boyutlu uzayda ters örgü vektörlerinin Wigner Seitz hücresi gibi tanımlanan Birinci Brillouin Bölgesinin oluşumu.....	8
Şekil 1.8. a) Tek boyutta temel örgü türleri.....	10
Şekil 1.8. b) Tek boyutta ters örgüde Brillouin bölgesini tanımlayan k uzayı.....	10
Şekil 1.9. Birinci Brillouin bölgesi.....	11
Şekil 1.10. a) Dengede bulunan benzer atomlardan oluşan lineer zincir.....	13
Şekil 1.10. b) Dengeden u_n kadar uzaklaşan atomların lineer zinciri.....	13
Şekil 1.11. Lineer bir zincirin boylamsal dalgaları için ω' nm k' ya göre çizimi...	15
Şekil 1.12. Tek atomlu lineer zincirin grup hızı.....	16
Şekil 1.13. Kütleleri m ve M olan bir lineer atom zinciri.....	18
Şekil 1.14. Lineer, çift atomlu bir zincir için optik ve akustik kollar.....	19
Şekil 1.15. Çift atomlu zincirin bölge sınır modları.....	21

Şekil 1.16. ω frekans, ile k dalga vektörü arasındaki ilişkinin gösterilmesi.....	22
Şekil 1.17. İki atomdan oluşan bir zincirin normal tip frekansları.....	23
Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	28
Şekil 2.2. Çekirdek, öz elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	30
Şekil 2.3. Söзде potansiyel ve söзде dalga fonksiyonu.....	32
Şekil 3.1. Hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristal enerjisini gösteren grafik.....	42
Şekil 3.2. ZnO yapı için elektronik bant yapısı.....	44
Şekil 3.3. ZnO için fonon dispansiyon eğrileri.....	46
Şekil 3.4. ZnO için durum yoğunluğu grafiği.....	47

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Üç boyuttaki 14 örgü türü.....5

Tablo 3.1. ZnO' nun a_0 örgü sabitleri, B_0 hacim modülleri, B_0' hacim modülünün
basınca göre türevleri.....43



ÖZET

Anahtar kelimeler: Çinko, fonon, oksijen, ZnO' nun yapısal özellikleri, elektronik özellikleri, dinamik özellikleri, yoğunluk fonksiyon teorisi, örgü dinamiği, çinko sülfid yapı, yapay potansiyel, yüksek simetri yönleri.

Bu tezde çinko sülfid yapıdaki, ZnO yarıiletkeninin yapısal, elektronik ve dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. Atomik ve elektronik yapı hesaplamaları için yoğunluk fonksiyon teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı ve ab-initio sözde potansiyel metodu kullanılmıştır. ZnO yarıiletkeninin bu model ile bulunan örgü sabiti ve hacim modülü değerlerinin deneysel bulgularla uyum sağladığı görülmüştür.

Yapılan elektronik yapı hesaplamaları sonucunda ZnO' nun doğrudan bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğu bulunmuştur. Titreşim özelliklerinin incelenmesi sonucunda ise fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri elde edilmiştir. Daha önce katıların fiziksel özellikleri (özısı, termal genleşme, ısı iletimi) onların örgü dinamiği ile açıklanabiliyordu. Katıların bu özellikleri fonon etkileşimleri ile de açıklandıktan sonra bunlarla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu tezde çinko sülfid yapıdaki ZnO yarıiletkeninin seçilmesinin nedeni ise; geçmişte bu yarıiletkenin elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmemiş olmasıdır.

INSPECTION OF ZINC-SULFITE STRUCTURED ZnO'S ELECTRONIC VIBRATION FEATURES

SUMMARY

Keywords: Zinc, phonon, oxygen, ZnO's structural, electronic and dynamical properties, density functional theory, lattice dynamics, zinc-sulfite structure, pseudo - potential, high-symmetry directions.

In this thesis, the structural, electronic and dynamical features of ZnO semiconductors, which are at zinc-sulfite structure, have been inspected by the theory of density function. For the atomic and electronic structure calculations, local density approach of density function theory and ab-initio pseudo-potential methods are used. It has been observed that the values of lattice fixed and volume modules, which are found by ZnO semiconductors's that model, are in harmony with experimental findings.

After the electronic structure calculations; it has been found that ZnO in this configuration is direct band gap semiconductor. As for the inspections of vibration features results, phonon dispersion and condition density graphics have been gotten. Previously, the physical features of the solids (specific heat, thermal expansion, convection) could be explained with their lattice dynamics. Several studies have been made after the clarification of solids with the phonon interactions. The reason of chosen "ZnO semiconductors" as the subject of this thesis is that the electronic and vibration features are not inspected in the past.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1 Kristal Yapı

Atomların, üç boyutlu olan uzayda periyodik olarak belirli bir düzene ve temele göre dizilmeleri sonucu oluşan yapıya kristal yapı denir. Düzenli diziliş tekrarlanan karakterlere sahiptir. Herhangi bir doğrultu boyunca gidildiğinde atomlar arası uzaklık ve atomların çevreleri birbirine özdeştir. Düzenli yapının en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Kristalin bütün geometrik özelliklerine sahiptir. Bir kristal yapıyı tanımak için birim hücresini bilmek yeterlidir.

Bütün kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur [1].

1.1.1. Kristal örgü

Kristalin atomlarıyla sabit bir bağıntısı bulunan ve gerçek kristalin üzerine kurulduğunu varsaydığımız bir nevi iskelet veya çatıdan oluşan sanal noktalar takımına örgü diyoruz. Her atom, denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Bu noktalar takımını şu şekilde oluşturabiliriz: Her takımdaki düzlemler birbirine paralel ve

eşit aralıklarda olmak üzere üç takım düzlemde bölünür; böylece, büyüklük, şekil ve kendi komşusuna nazaran birbirine eşdeğer bir hücreler takımı oluşur.

Bir örgü $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ gibi üç temel öteleme vektörleri ile tanımlanan bir örgüde sıralanmış atomlardan oluşur. Buna göre atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (1.1)$$

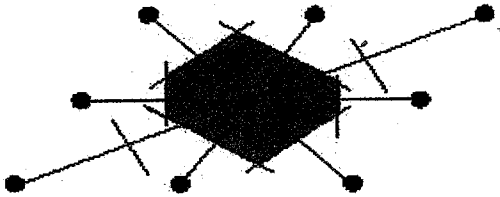
olan \vec{r}' konumlu yerde de aynıdır. Buradaki n_1, n_2, n_3 keyfi tamsayılarıdır. Böylece kristali şöyle tanımlayabiliriz [1]:

$$\text{Kristal Yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz} \quad (1.2)$$

Bu atomik sıraya herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktasından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tam sayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Bu tanıma göre, kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşur. Atomik düzenlemenin aynı olduğu herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktaları için n_1, n_2, n_3 tamsayılar uygun seçilirse (1.1) ifadesi gerçekleşir. Bu örgüye ve $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ öteleme vektörlerine ilkel denir. İlkel öteleme vektörlerinin tanımı kristallerde yapı birimi olarak kullanılacak daha küçük hacimli bir hücrenin bulunmayacağını söyler.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. Verilen bir örgü noktasından diğer bütün yakın komşu örgü noktalarına çizilen çizgilerin orta noktalarından dik olarak çizilen çizgiler veya düzlemlerle kapatılan en küçük hacim şeklinde oluşturulabilir. Bu şekilde oluşturulan en küçük hacime Wigner–Seitz hücresi denir. Bu hücre minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir [2].

$$V = \left| \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \right| \quad (1.3)$$

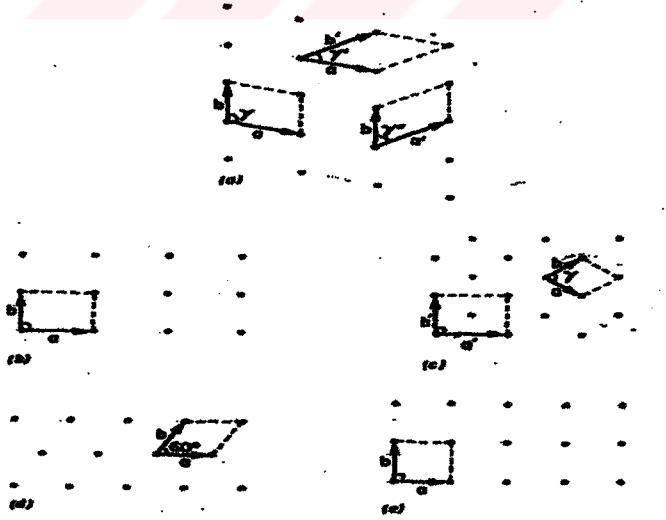


Şekil 1.1 Wigner – Seitz ilkel hücresi

1.2. Temel Örgü Türleri

1.2.1. İki boyutlu örgü türleri

İki boyutlu bir örgü \vec{a}, \vec{b} ve \vec{a} ile \vec{b} arasındaki γ açısıyla belirlenir. Örgü öteleme vektörlerinin boylarında aralarındaki açının değerinde bir kısıtlama olmadığından olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Sadece öteleme simetrisine sahip bir örgü, ilkel birim hücrenin üç tane mümkün seçimiyle beraber şekil 1.2 (a) da gösterilmiştir. Daha yüksek simetrlili örgüler şekil 1.2(b), 1.2(c), 1.2(d), 1.2(e) de gösterilmiştir. Şekil 1.2(b)'deki dikdörtgen örgüde $\gamma = 90^\circ$ dir. Şekil 1.2 (c)' de $a=b$ alınarak rombik örgü elde edilir. İki boyutlu örgüde $a=b$ olacak şekilde γ ' ya özel değerler verdiğimizde $\gamma=60^\circ$, Şekil 1.2 (d)' deki her bir örgü noktası düzgün bir altıgenin köşelerindeki altı komşu tarafından çevrelenen üçgen örgüyü verir. $\gamma=90^\circ$ olduğunda ise 1.2(e)'deki kare örgüyü verir.

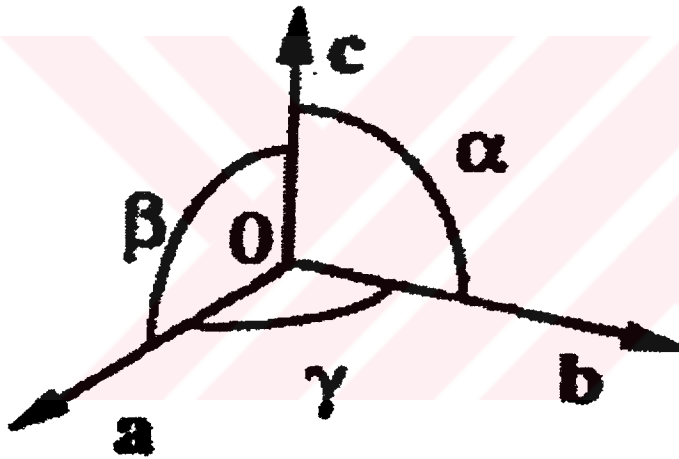


Şekil 1.2 İki boyutlu Uzayda beş örgü türü

1.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Uzayı üç takım düzlemle bölünce bu düzlemlerin seçiliş şekline ve simetri özelliklerine göre birim hücreler elde edilebilir.

Geometrik kurallar yardımıyla uzay yedi farklı biçimde eşit hacimlere kolayca bölünebildiğinden doğada yedi farklı kristal sistemi vardır. Bunlar, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen olmak üzere 7 farklı çeşit örgülerdir [1]. Bu kristal sistemde, başka nokta düzenlemeleri de vardır. 14 değişik Bravais örgüsü vardır. $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ örgü öteleme vektörleri olmak koşuluyla aralarındaki açılar ve 14 Bravais örgüsü Şekil 1.3 ve Tablo 1.1' de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki açılar

Tablo 1.1 Üç boyuttaki 14 örgü türü

Kristal sistemi	Bravais örgü	Birim hücre özellikleri
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorombik	Basit Taban merkezli Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim merkezli Yüzey merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hegzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$

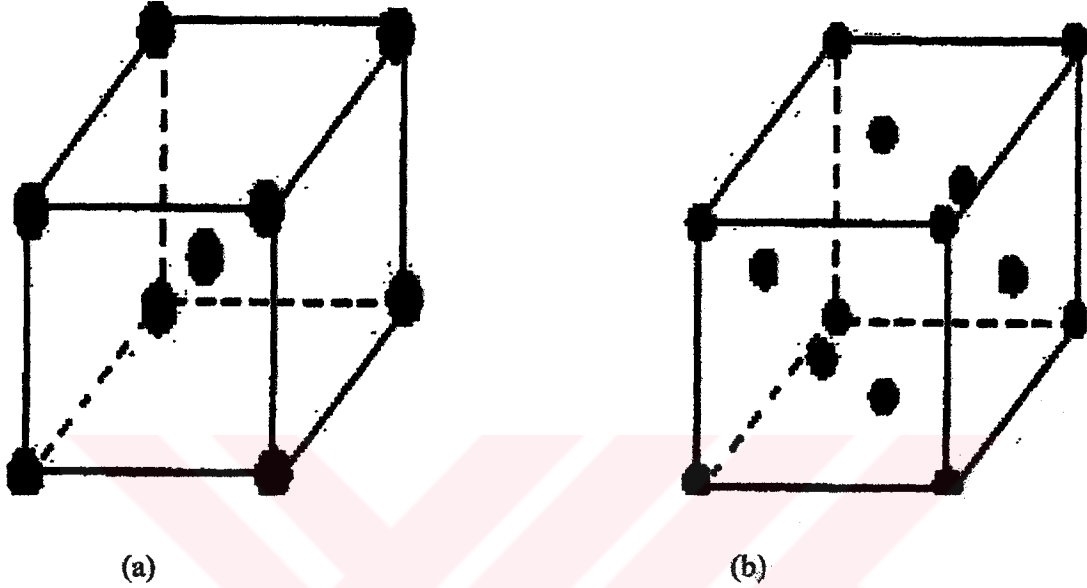
1.2.3. Cisim merkezli kübik yapı

Cisim merkezli kübik yapıda tüm atomların çevreleri özdeştir; böylece örgü, yapı ile aynıdır. Birim hücresinde 2 tane örgü noktası bulunur. Sodyum, potasyum, krom, baryum metalleri cisim merkezli kübik (bcc) yapıda kristalleşirler. (Şekil 1.4a)

1.2.4. Yüzey merkezli kübik yapı

Örgü noktaları, köşelerde ve yüzey merkezlerinde bulunur. Birim hücrede toplam 4 örgü noktası vardır. Biri sekiz köşede bulunan ve paylaşılan köşe atomları, diğer üçü ise altı

yüzlünün merkezlerinde bulunan atomlardır. Yüzey merkezli kübik yapıdaki her atomun çevresi özdeştir ve böylece kristal örgü atomik yapıya karşılık gelir [3]. (Yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşen elementlere alüminyum, nikel, bakır v.b örnekleri verilebilir.) (Şekil 1.4b)



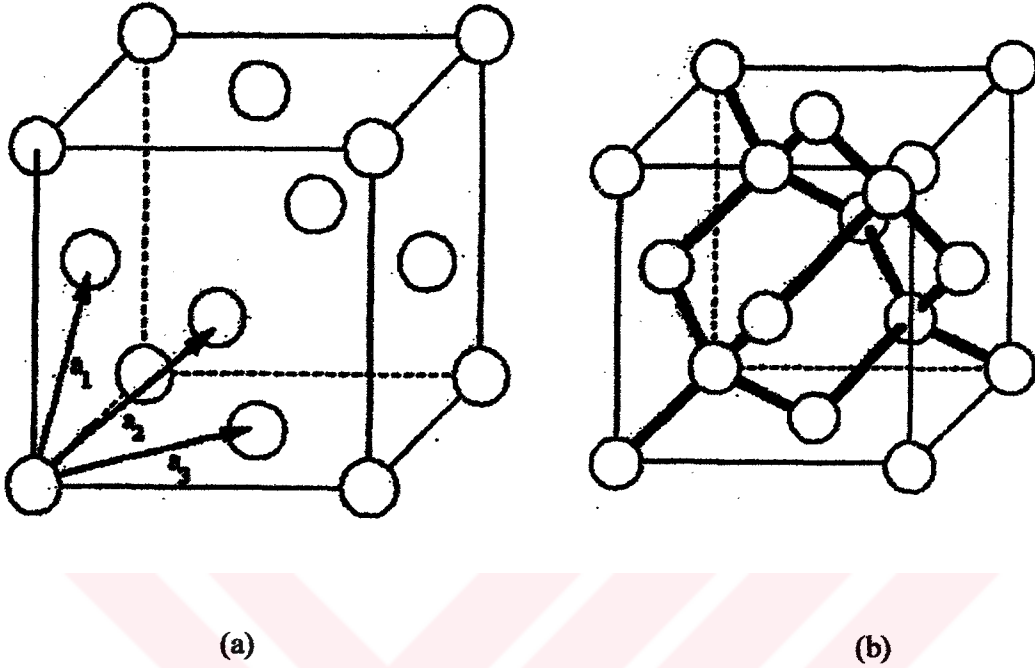
Şekil 1.4 Kübik uzay örgüleri: a) Cisim merkezli kübik (bcc)
b) Yüzey merkezli kübik (fcc)

1.2.5. Elmas kristal yapı

Elmasın uzay örgüsü yüzey merkezli kübik örgüdür. Yani yüzey merkezli yapı merkezli kübik yapıya, $[111]$ doğrultusunda ikinci bir yüzey merkezli yapı birleştirilmesiyle oluşur. Bu yapıda her bir atom düzenli bir dörtyüzlünün köşelerinde olan, dört tane en yakın komşusuyla kovalent olarak bağlıdır [4]. Elmas yapı ilkel hücre örgü sabiti a olan bir yüzey merkezli küp olarak seçilirse Şekil 1.5a'daki yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0,1,1), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,0,1), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (1.4)$$

Periyodik tablonun IV. grubunda bulunan silisyum ve germanyum yarı iletken elementleri, elmas yapıda kristalleşir.



Şekil 1.5 a) Yüzey merkezli yapı için yer değiştirme vektörleri
b) Elmas kristal yapı

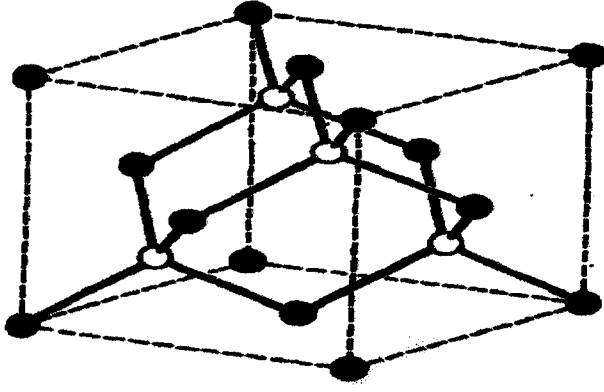
1.2.6 Kübik çinko sülfür

Kübik çinko sülfürün yapısı, yüzey merkezli kübik örgülerin(fcc) birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel hücre küp olur. Zn atomlarının

koordinatları 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, ve S atomlarının $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$,

$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı yüzey merkezli kübik (fcc) örgüdür. İlkel hücrede dört ZnS

molekülü bulunur. Her atomun çevresinde karşı cinsten dört atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunurlar [1].

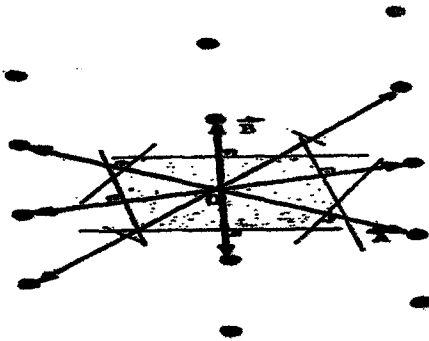


Şekil 1.6 Kübik çinko sülfidin kristal yapısı

1.3 Brillouin Bölgeleri Ve Dağılım Bağlılıklarının Çizimi

Şekil 1.1' de hatırlayacağımız gibi verilen bir örgü noktasını diğer komşu örgü noktalarına bağlayan doğrular çizip, bu doğruların orta noktalarından çizilen dik doğrularla en küçük hacimli Wigner – Seitz primitif hücreyi oluşturmuştuk [1].

Şimdi de Şekil 1.7' de görüldüğü gibi aynı işlemi ters örgüde de yapabiliriz. Ters örgüdeki $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ vektörleri adı kristal örgünün düzlemlerine dik olduğundan ters örgü noktaları arasındaki herhangi bir vektör kristal örgünün düzlemlerine diktir. Bu ters örgü birim hücresine Birinci Brillouin bölgesi denir. Bir Brillouin bölgesi ters örgünün Wigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır [3].



Şekil 1.7 İki boyutlu uzayda ters örgü vektörlerinin Wigner - Seitz hücresi gibi tanımlanan “Birinci Brillouin Bölgesinin” oluşumu

Kristal örgü içinde Bragg kırınımına uğrayan bütün dalgaların ters örgü üzerindeki geometrik yerlerini bulmak mümkündür.

Kırınım şartı;

$$\Delta k = \vec{G} \text{ 'dir.} \quad (1.5)$$

dir. Burada Δk dalga vektörü farkı ve \vec{G} ters örgü vektörüdür

Bu eşitliği doğrulamak için

$$k' = k + \vec{G} \quad (1.6)$$

olarak yazılır. Bu ifadenin karesini alırsak

$$k'^2 = k^2 + 2k\vec{G} + \vec{G}^2 \quad (1.7)$$

durumuna gelir. $k = k'$ olduğundan

$$2k\vec{G} = -\vec{G}^2 \quad (1.8)$$

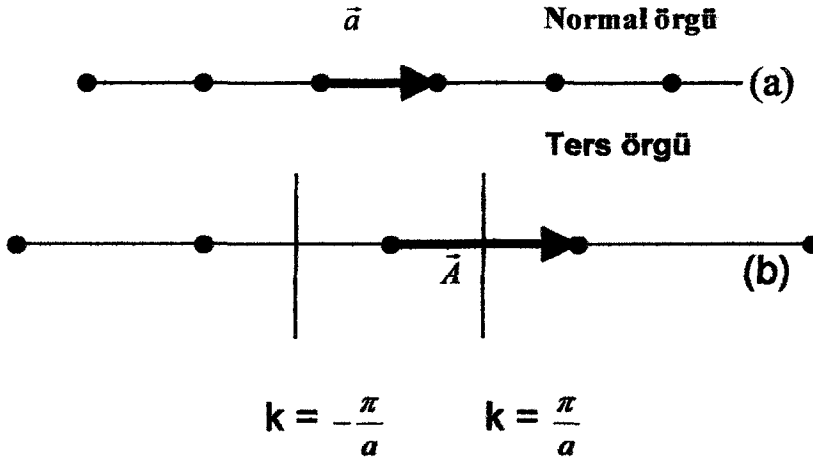
bulunur. Eğer \vec{G} ters örgü vektörü ise o zaman $-\vec{G}$ de aynıdır; işaret değişikliği yaptığımızda kırınım oluşması için k' nin sağlaması gereken şart [3];

$$2k\vec{G} = \vec{G}^2 \quad (1.9)$$

olmasıdır. Burada \vec{G} ters örgü vektörüdür.

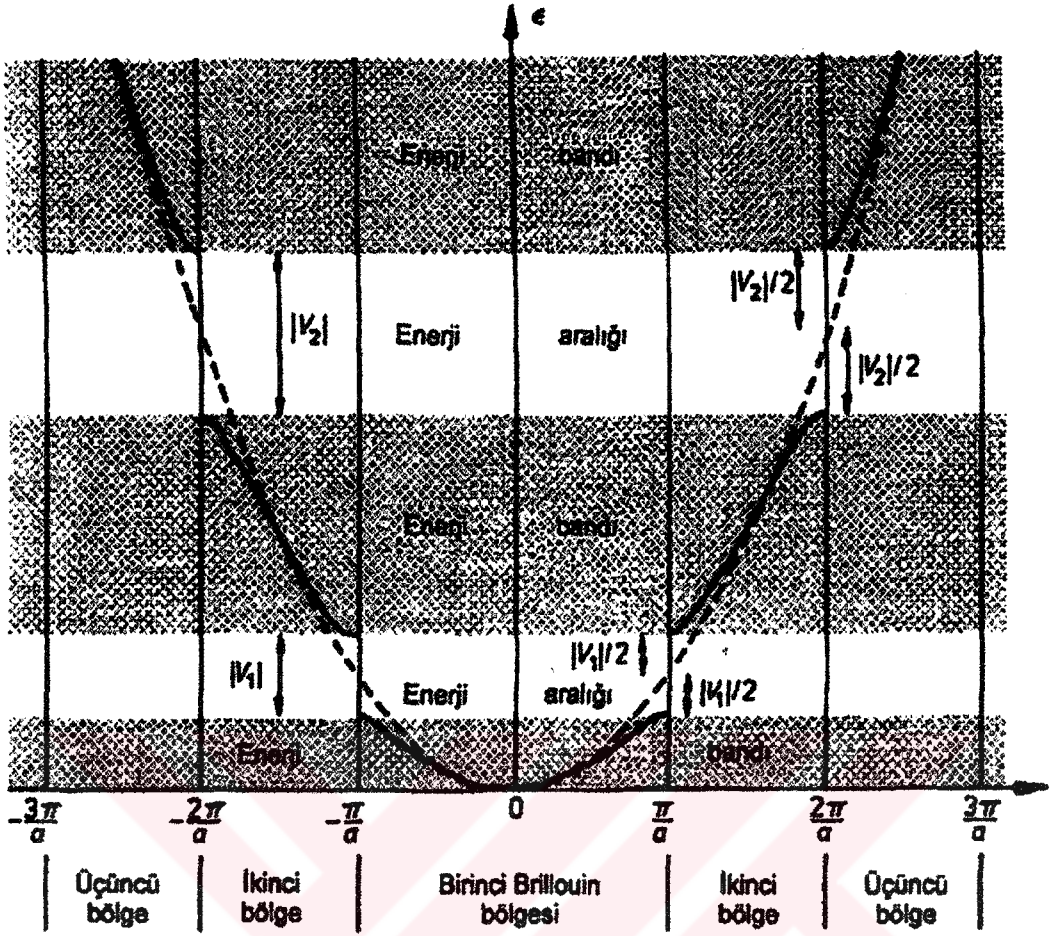
Ters örgü vektörlerini dik kesen düzlemler takımı, kristal içinde dalgaların yayılma teorisinde önemlidir. Çünkü dalga vektörü orijinden bu düzlemlerden herhangi birine giderken kırınım koşulunu gerçekleştirecektir. Tek boyuttaki çizgisel kristal örgü vektörü \vec{a} 'dır. Şekil 1.8' de görüldüğü gibi ters örgü vektörünün uzunluğu $2\pi/a$ olan

A' dır. Orijinden çıkılan en küçük ters örgü vektörleri A ve -A olduğundan bu vektörlerin orta noktaları Birinci Brillouin Bölgesinin sınırlarını oluşturur. Bu sınırlar $k = \mp \pi/a$ değerleri arasındadır.



Şekil 1.8 Tek boyutta a) Temel örgü
b) Ters örgüde Brillouin bölgesini tanımlayan k uzayı

Her bölge iki kısımdan meydana gelir ve bu kısımlar $n\pi/a$ simetrisi ile orijin etrafına yerleşir. Şekil 1.9' dan periyodik örgü potansiyelinin elektron durumları üzerine olan etkisiyle, k eksenini doğal olarak çok sayıda bölgelere ayırır. Bu bölgeler Brillouin bölgeleri olarak bilinir. Böylece tek boyuttaki örneğimizde $|k| < \pi/a$ bölgesi, birinci Brillouin bölgesidir ve bu aralıktaki k değerine sahip olan durumlar en düşük enerji bandında bulunurlar. $\pi/a < |k| < 2\pi/a$ değerlerine sahip ikinci bölge, ikinci Brillouin bölgesidir ve bu bölgedeki durumlar ikinci en düşük enerji bandında bulunurlar.



Şekil 1.9 Dolu eğriler, periyodik bir örgü potansiyelinin parabolik serbest elektron bağıntısı (kesikli eğri) üzerindeki etkisini göstermektedir. İzin verilen enerji seviyelerinin bantları gölgeli olarak gösterilmiştir. Enerjinin Brillouin bölge sınırlarında serbest elektron değerlerinden farklılaştığı gözlenmiştir [5].

1.4 Fononlar ve Örgü Titreşimleri

1.4.1. Örgü titreşimlerinin kuantumlanması

Bir örgü titreşiminin enerjisi veya elastik dalgalar kuantumlanmıştır. Bir elastik dalga içindeki enerji kuantumuna "fonon" adı verilir. Fotonlarla karşılaştırıldığında bu enerji kuantumlanması elektromagnetik dalgadaki fotona benzer. Dalga - parçacık çiftindeki hemen hemen bütün kavramlar fotonlara uygulandığı gibi fononlara da uygulanabilir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşmuş olup, kristal içindeki ses dalgaları da fononları kapsar. Kristallerdeki ısısal titreşimler ise ısısal uyarılmış fononlardır. Bunları

ısısal uyarılmış fotonlar la karşılaştırdığımızda siyah cisim içindeki elektromagnetik ışımaya benzetebiliriz [3].

Açısal frekansı ω olan bir elastik titreşim modu için her bir fononun enerjisi $\hbar\omega$ ile verilir. Burada $\hbar \equiv h/2\pi \cong 1,05.10^{-34}$ joule-saniyedir.

Örgü titreşimleri aslında momentum taşımazlar. Ancak bir fotonun, bir kristalden saçılması sonucunda momentumun korunumunu sağlamak için fonon $\hbar k$ momentumuna sahip olur. Bu momentuma fononun kristal momentumu denir. Bu tür bir olay için, eğer foton fonon yayınlıyorsa enerjinin ve momentumun korunumu aşağıdaki şekilde yazılabilir;

Enerjinin korunumu;

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega \quad (1.10)$$

Momentumun korunumu;

$$\hbar k_s = \hbar k_i - \hbar k \quad (1.11)$$

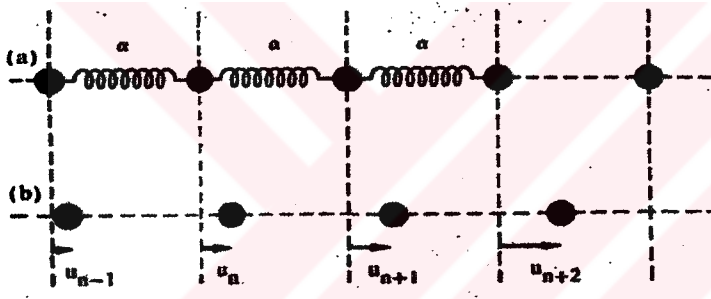
(1.10) denklemdeki ω_i ve ω_s sırasıyla, fotonun saçılmadan önce ve saçılmadan sonraki frekanslarıdır. (1.11) denklemdeki k_i ve k_s ise fotonun saçılmadan önce ve sonraki dalga vektörleridir.

1.4.2. Bir boyutlu tek atomlu örgü titreşimleri

Titreşimler, klasik bir şekilde ele alınabilecek olsa da oldukça simetrik basit kristallerde bile bu zor bir problemdir. Bu durum kısmen, her bir atom ile en yakın komşularından çok daha fazla saydaki komşusu arasında önemli kuvvet sabitleri olmasından kaynaklanmaktadır. Üç boyutlularda ise, bu kuvvetleri izlemek için ihtiyaç duyulan alt simgelerin çoğu fiziği bulanıklaştırma eğilimindedir. Bu nedenlerden dolayı, ilk önce

benzer atomların tek boyutlu bir zincirini ele alacağız. Böylece pirimitif birim hücreşi başına bir atom düşecektir. Matematiksel olarak basit bir yolla, sonuçlar en düşük enerji dağılıma eğrisinin ayrılmaz parçalarını göstermektedir. Bu dağılım eğrisi ω 'nın k 'ya göre değişiminden ibarettir [6]. Bu kesimde, bu kuvvetlerin yalnızca en yakın komşular arasında ve hareketin ise yalnızca zincir yönünde gerçekleştiğini (boylamsal dalgalar) varsayıyoruz. İlk varsayımın amacı, yalnızca alt simgeleri azaltmaktır. Bu varsayım yapılmadığı takdirde, sonuçlar birbirine çok yakındır. Hareketin zincire dikey olmasına (enine dalgalar) izin verilmesi durumunda ise, farklı kuvvet katsayıları haricinde aynı sonuçlar elde edilecektir. Bu nedenle, bu varsayımların her ikisine de bakıldığında kısıtlayıcı değildir.

1.4.2.1 Tek atomlu lineer zincir



Şekil 1.10 a) Dengede bulunan benzer atomlardan oluşan lineer zincir
b) Dengeden u_n kadar uzaklaşan atomların lineer zinciri

Şekil 1.10a' da, özdeş atomların lineer bir zinciri gösterilmektedir. Bu atomların her biri (m) kütlesine sahip olup bir (a) denge mesafesinde ayrı ayrı durmakta ve yay sabiti (α) olan bir yay aracılığıyla komşularının her birine bağlanmış durumdadırlar. Bu atomlar Şekil 1.10b' deki gibi, denge konumlarından, boylamsal olarak (zincir boyunca) U_n kadar hareket ettirdiklerinde sistemin potansiyel enerjisi şöyle olur [6]:

$$PE = \sum_n (a/2) (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (1.12)$$

Burada toplam N üzerindedir, yalnızca en yakın komşular arasındaki kuvvetler var kabul edilmiştir. Her bir yay için $\alpha x^2/2$ tip terimlerin toplamı olan bu denklem, çok basittir. u_n 'ye göre türev, n.inci atom üzerindeki kuvveti eksi yapar; bunun sonucunda

$$F = -d(PE)/dx \text{ olur.}$$

$$md^2 u_n / dt^2 = \alpha [(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] \quad (1.13)$$

olur. Her bir N atomu için benzer bir denklem vardır. İki terim, n. inci atoma tutturulmuş olan iki yaydan ileri gelmektedir. Burada dalga benzeri bir davranış bekler ve aşağıdaki ilerleyen dalga çözümlerini deneriz:

$$u_n = u e^{i(nka - \omega t)} \quad (1.14)$$

Bu, (u) genlik ve bir $\exp(i\omega t)$ zaman bağımlı $\exp[i(nka)]$ şeklinde zincir boyunca dalga benzeri bir davranışa sahiptir. Bu ifadeyi bir üst denklemde yerine koyduğumuz zaman şu sonuca ulaşılır [6].

$$-m\omega^2 u = \alpha [\exp(ika) + \exp(-ika) - 2]u \quad (1.15)$$

Bu ifadenin sağlanabilmesi için u' nun herhangi bir değeri için aşağıdaki bağıntılar yazılabilir:

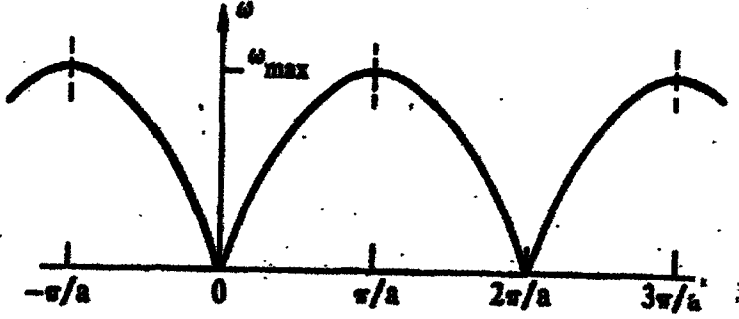
$$\omega^2 = (2\alpha/m)(1 - \cos ka) = (4\alpha/m)\sin^2(ka/2) \quad (1.16a)$$

$$\omega = 2(\alpha/m)^{1/2} |\sin(ka/2)| \quad (1.16b)$$

Buna dağılma ilişkisi denir. Zira ω ' yı k ' ye bağlamaktadır. Bunun sonucu Şekil 1.11' de gösterilmiştir. Fiziksel olarak gerçek frekanslar olmasını istememiz nedeniyle denklemin pozitif bir kökü olarak (1.16a) kullanılmıştır.

(1.16b) denklemindeki ω -k ilişkisiyle ilgili olarak dikkat edilmesi gereken bir çok önemli nokta bulunmaktadır (Şekil 1.11' e bakınız). Bu önemli noktaların birincisi, k ve

$-k$ arasında simetrisinin bulunmasıdır. Bu da, sağa ve sola doğru ilerleyen dalgaların, özdeş olduğu ($\omega(k) = \omega(-k)$) anlamına gelmektedir. İkincisi, sonuçların $2\pi/a$ 'lık bir periyotta kendilerini tekrarlamasıdır.



Şekil 1.11 Lineer bir zincirin boylamsal dalgaları için ω 'nin k 'ya göre çizimi [6]

Üçüncüsü bir maksimum veya kesme frekansının (yani ω_{\max}) var olmasıdır. Atom zincirleri, bu kesme frekansının üzerinde, ilerleyen bir dalgayı destekleyememektedirler. Bu frekans, ($k = (\pi/a) + (m2\pi/a)$) değerinde ortaya çıkmaktadır ki bu ifadede m herhangi bir tamsayı olup değeri $\omega_{\max} = 2(\alpha/m)^{1/2}$ dır.

Dördüncüsü, n indisinin gözükmemesidir. Böylece tek bir bağıntıdan ω - k ilişkisi elde edilebilir. Son olarak, debye modeli burada geçerli olmadığından ve ω ile k arasında lineer bir ilişki bulunmamaktadır. Bununla birlikte küçük ka için 1.16b ifadesini açtığımızda aşağıdaki sonuçlara sahip oluruz [6]:

$$\begin{aligned} \omega &\approx (\alpha/m)^{1/2} ak \\ \omega/k &\approx hu = (\alpha/m)^{1/2} a \end{aligned} \quad (1.17)$$

Böylece, uzun dalga boyu limitinde, ω 'nin k ile lineer değiştiği görülür.

1.4.2.2 Grup hızı

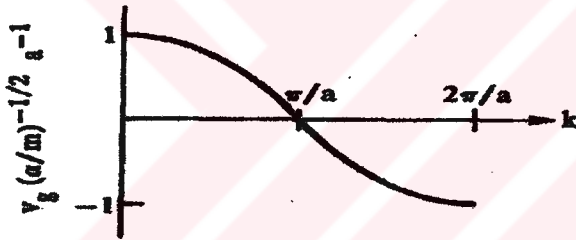
Grup hızı (yani bir dalga paketinin hızı),

$$v_g = d\omega/dk \quad (1.18)$$

dır. Tek atomlu lineer zincir için $k=0$ ve π/a aralığında bu hız

$$v_g = (\alpha/m)^{1/2} a \cos ka/2 \quad (1.19)$$

şeklinde verilir[6]. Bu sonuç Şekil (1.12)' de gösterilmiştir. Küçük k durumunda, v_g (1.17) denkleminde verilen değerle başlamaktadır. $k = \pi/a$ için ise sıfırdır. Daha genel olarak açıklarsak, m bir tamsayı olduğunda, $k = \pi/a + m2\pi/a$ olduğu sürece v_g sıfırdır



Şekil 1.12 Tek atomlu lineer zincirin grup hızı

Burada tartışılan titreşimsel modlar, akustik modlar olarak, ω ' nın değişimi k ise akustik kol olarak adlandırılmaktadır. Zira, küçük bir k değerinde, sürekli bir ortamda, olduğu gibi sıfırdan farklı sabit bir grup hızı bulunmaktadır.

1.4.2.3 Yakın olmayan komşu kuvvetler

(1.13) denklemini elde etme işleminde en yakın komşular haricindeki kuvvetler dahil edildiğinde

$$md^2 u_n/dt^2 = \sum_p \alpha_p (u_{n+p} - u_n) \quad (1.20a)$$

olacaktır. Burada, α_p , n.' inci atom ile bunun p.' inci komşusu arasındaki kuvvet sabitidir. Bir çözüm olarak $u_{n+p} = u_{\exp} i[(n+p)ka - \alpha t]$ ' yi denediğimizde, 1.16 denklemini aynı ifadeyi, yani;

$$\omega^2 = (2/m) \sum_{p \neq 0} \alpha_p (1 - \cos pka) \quad (1.20b)$$

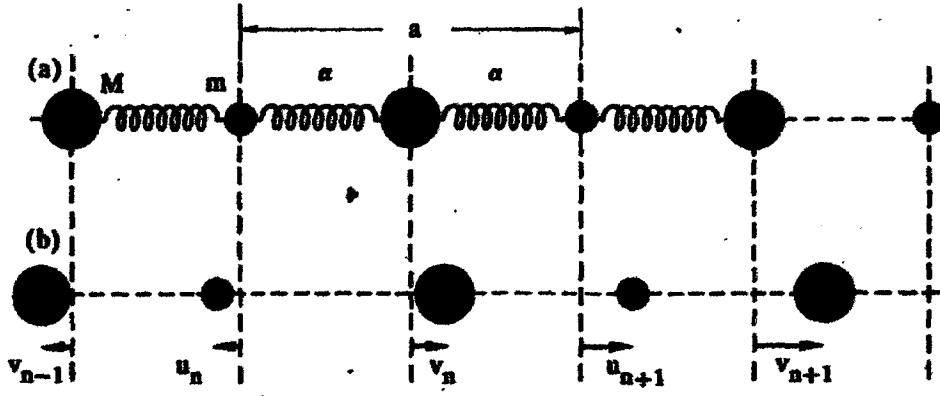
ifadesini elde ederiz. Bu da, Şekil 1.11' dekiyle aynı türden dağılımı (dispersiyonu) verecektir. Grup hızı ise, küçük k' da sabit ve $k = \pi/a$ ' da sıfırdır. α_1, α_2 v's' nin gerçek değerlerine bağlı olarak ω ' nın k ile değişim grafiğini daha yapısal formda elde etmek mümkün olmakla birlikte k' nın $2\pi/a$ ' lık periyodikliğinde değişme olmayacaktır.

1.4.3. Bir boyutlu çift atomlu örgü titreşimleri

Bu kesimde, benzer bir problemi ele alacağız; ancak burada diğer tüm atomların bir kütlesi (yani M) olacaktır. Bu nedenle, her bir hücrede 2 atom bulunan N birim hücrelerine sahip olan bir 2N atom zincirini inceleyeceğiz. Farklı kütlelere (yani m ve M' ye) sahip olan atomlar arasındaki mesafe d olduğunda, her bir birim hücrelerinin uzunluğu $a = 2d$ ' dir. Her bir birim hücresi için iki dağılım eğrisi vardır.

Bu eğrilerden biri, akustik dal olup, diğeri ise $k = 0$ ' da sonlu bir frekansa sahip olan optik daldır. Bu basit problem, titreşimle ilgili tüm problemlerin ayrılmaz parçalarını içermektedir. Yine, kuvvetler en yakın komşuların arasında olarak kabul edilmektedir. Şekil 1.13' de görüldüğü gibi u_n ve v_n sırasıyla m ve M kütleli atomların yer değiştirmeleri olarak alınrsa,

$$PE = \sum_{n=1}^N (\alpha/2)(u_n - v_n)^2 + (\alpha/2)(v_n - u_{n+1})^2 \quad (1.21)$$



Şekil 1.13 Kütleleri m ve M olan bir lineer atom zinciri. Pirimitif birim hücresinin uzunluğu $a = 2d$ 'dir. burada, d , atomlar arasındaki en yakın komşu ayrımı ifade etmektedir.) Atomlar arasındaki yay sabiti aynıdır. (a) Denge, (b) Belirtilen şekilde denge pozisyonundan ayrılmış

olacaktır. Bu denklem 1.12 denklemindekiyle temelde aynıdır. Tek atomlu örgüde olduğu gibi devam ederek aynı şekilde başlayan her bir atom tipi hareketi için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \alpha (v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (1.22)$$

$$M \frac{d^2 v_n}{dt^2} = \alpha (u_{n+1} + u_n - 2v_n)$$

Burada yine hareketli dalga çözümlerini, farklı tipte atomların farklı genliklere sahip olmasına izin vermeden belirliyoruz.

$$u_n = u \exp i (2nka - \omega t) \quad (1.23)$$

$$v_n = v \exp i [(2n + 1)ka - \omega t]$$

Çözümlerine bakalım. Burada, u ve v , parçacıklarının yer değiştirme genlikleridir. 1.22 denkleminde yerine konulduklarında şunları elde ederiz:

$$-m\omega^2 u = \alpha [v(e^{ika} + e^{-ika}) - 2u] \quad (1.24)$$

$$-M\omega^2 v = \alpha [u(e^{ika} + e^{-ika}) - 2v]$$

Bu homojen lineer denklemleri için çözümler, ancak ve yalnızca u ve v ' nin katsayılarının determinantlarının yok olması durumunda mevcuttur:

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 2\alpha & \alpha[1 + \exp(-ika)] \\ \alpha[1 + \exp(ika)] & M\omega^2 - 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (1.25a)$$

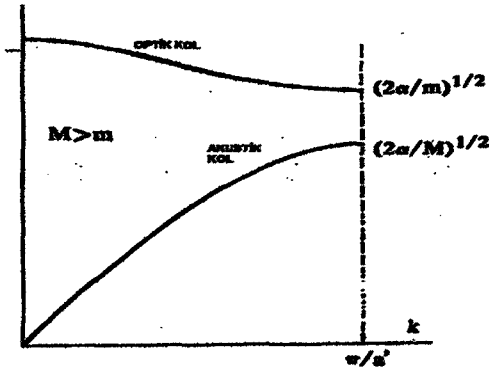
veya

$$mM\omega^4 - 2\alpha(m+M)\omega^2 + 2\alpha^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (1.25b)$$

1.25b denklemi, ω^2 için çözülebilmekte ve 1.26 denklemini ortaya çıkarabilmektedir. 1.26 denklemi parçacık yer değiştirmelerini vermek üzere denklem 1.24' teki ifadelerden birine yerleştirilebilir:

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{m+M}{mM} \right) \pm \alpha \left[\left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{2(1 - \cos ka)}{mM} \right]^{1/2} \quad (1.26)$$

ω ' nin k ' ye göre çözümü, Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14 Lineer, çift atomlu bir zincir için ω 'ye k (optik ve akustik kollar).

$\omega \pm$ işaretleri ise, her k için iki ω çözümünü vermektedir. Birinci Brillouin bölgesinin yalnızca yarısı gösterilmiştir, çünkü önceden olduğu gibi $\omega(k) = \omega(-k)$ ' dir. Ayrıca ilkel(primitif) birim hücre uzunluğu $a (= 2d)$ olmak üzere, birinci Brillouin bölgesinin $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ ' dan geçtiği de unutulmamalıdır.

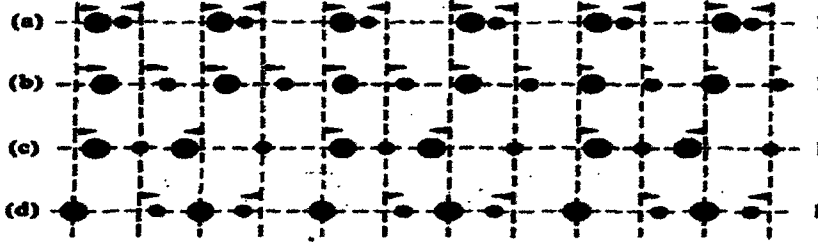
$k \approx 0$ limitine bakılması da tavsiye edilir. Küçük ka için, $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$ olup, şu sonucu elde ederiz:

$$\omega \approx \left(\frac{2\alpha}{\mu} \right)^{1/2} \quad \frac{u}{v} \approx -\frac{M}{m} \quad \text{optik kol} \quad (1.27)$$

$$\omega \approx \left(\frac{\alpha/2}{m+M} \right)^{1/2} ka, \quad \frac{u}{v} \approx 1 \quad \text{akustik kol}$$

Burada, indirgenmiş kütle $\mu \equiv mM / (m+M)$ ' dir. $m = M$ ($a = 2d$) olduğu zaman, alttaki eşitlik denklemi, $\omega \propto k$ ile birlikte 1.17 denkleminde indirgenmektedir. 1.26 denklemindeki $+$ işaretinden gelen üstteki denkleminde, bir ilk yaklaşıklık olarak k ' dan bağımsız bir ω içermektedir. Şimdi iki kolun terminolojisine bir netlik kazandırılabilir. Akustik kol için $u \approx v$ olduğundan, her bir birim hücredeki hafif ve ağır atomlardan ses dalgasında olduğu gibi aynı fazda hareket etmektedirler. Şüphesiz, bütün birim hücreler eş zamanlı olarak sağa doğru hareket etseydi, kristalin de sağa doğru hareket etmesi gerekirdi. Bu durum k sıfıra özdeş olduğu zaman gerçekleşir. Ancak, küçük (ancak sıfır olmayan) k limitinde, hafif ve ağır atomların sağa doğru hareket ettiği büyük alanlar ve daha sonra da sola doğru hareket ettikleri başka alanlar bulunmaktadır. Bu durum, Şekil 1.15b' de gösterilmeye çalışılmıştır. $k \approx 0$ 'daki optik kol durumunda, hafif ve ağır atomların fazları birbirine zıttır ($mu = -Mv$). Herhangi iki komşu atom, kendi denge konumları civarında birbirine yaklaşıp uzaklaşmak suretiyle salınacaktır (Şekil 1.15a). Böylece, eğer m ve M atomları, iyonik kristalde olduğu gibi zıt yüklüyse, bu hareket uzun bir dalga boyu (küçük k) titreşen dipol momenti oluşturacak, bu moment ise aynı frekanstaki ışıkla güçlü bir etkileşime girebilecektir (kristallerdeki atomlar için bu

kızılötesi bir frekanstır). Bu nedenle, ismi optik kol olup, bu hareket de optik mod olarak adlandırılır [6].



Şekil 1.15 (a)'nin $k = 0$ optik branşını, (b)'nin küçük olan ancak kesinlikle sıfır olmayan bir k için akustik branşı, (c) ve (d)'nin $k = \pi/a$ 'daki çift atomlu zincir için bölge sınır modlarını, yani çift atomlu zincirin bölge sınırlarını gösteren atom hareketlerini gösterdiği şematik bir diyagram.

Bölge sınırında, ($k = \pi/a$) çözümler şöyledir

$$\begin{aligned} \omega &= (2\alpha/m)^{1/2} & u/v &= \infty, \text{ yani } v = 0 \\ \omega &= (2\alpha/M)^{1/2} & u/v &= 0, \text{ yani } u = 0 \end{aligned} \quad (1.28)$$

Her bir durumda, atom tiplerinden biri hareketsizken, diğeri titreşmektedir. Titreşen atomun kütlesi, mod frekansını belirlemektedir. Bu durum, Şekil 1.15c ve 1.15d' de gösterilmiştir. Hafif olan atomun hareketini ilgilendiren mod, daha yüksek frekanslı titreşimi vermektedir.

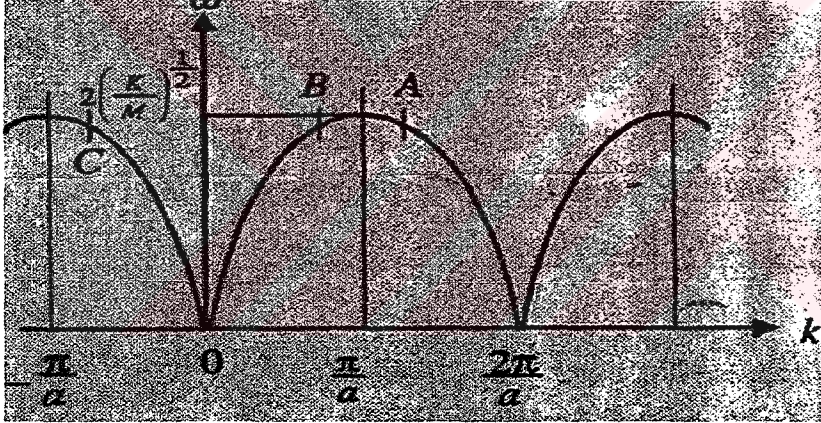
Genel bir k değeri için, iki kol arasında basit bir ayırım yapmak mümkün olmaz. Yine de (Şekil 1.14' de sınıflandırıldığı gibi) alt kolun tümüne akustik kol ve üst kolun tümüne de optik kol denmektedir.

1.4.4 Gerçek kristal sistemleri

Basit tek atomlu ve çift atomlu örgüler hakkında söylenen her şey gerçek kristallere uygundur. Ancak, gerçek kristaller daha karmaşıktırlar. İlk olarak, bunlarda hem enine

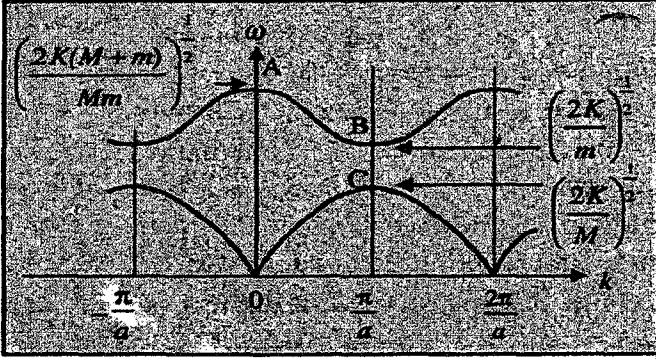
hem de boyuna dalgalar vardır. Bu çok önemli olmamakla birlikte geri çağırıcı kuvvetler (yay katsayıları) bu iki mod türü için farklıdır. Böylece kollar dejenere(yozlaşmış) değillerdir. İkinci olarak, ilkel birim hücresinde birden fazla atoma sahip optik kollar elde edilmiştir. Bu durumla zaten karşılaşmıştık. Ayrıca, atomlar bir diğerine göre yüklüyseler, (ör. Si'ye karşı NaCl. Bunların her biri, kendi ilkel hücrelerinde iki atoma sahiptir) uzun erişimli elektrostatik kuvvetlerden dolayı fazladan bir ayrılma olabilmektedir. Ancak bu, oldukça önemsiz bir problem olup, ω - k spektrumunun anlaşılmasında zorluk çıkarmaz. Son olarak, üç boyutlu bir kristalin Brillouin bölgesi, tek boyutlu bir zincirinkinden çok daha karmaşıktır. Örneğin, elektron bantları durumunda olduğu gibi, Brillouin bölgesi boyunca karmaşık bantlar vardır. Bu da, ω - k eğrilerinin karmaşık görünmesine yol açmaktadır [6].

1.5. Üç Boyutlu Kristallerin Örgü Titreşimleri



Şekil 1.16 Özdeş atomların bir zinciri için normal küp frekanstan A, B ve C'deki k değerlerine sahip kiplerin tümünün aynı frekansa sahip olduklarına ve aynı anı atomik yer değiştirmelere karşılık geldiğine dikkat edilmelidir. B noktası sağa doğru, A ve C noktaları ise sola doğru hareket eden bir dalgayı temsil etmektedir.

Bir boyutlu kristallerdeki örgü titreşimlerinin üç boyutlu gerçek kristallerde kendilerini nasıl gösterdiklerini görelim. Üç boyutlu bir kristalde, belli bir yöndeki örgü titreşim dalgaları için Şekil 1.16 ve Şekil 1.17 dekilere benzer dağılım bağıntıları vardır. Bazı ölçülmüş dağılım bağıntıları Şekil 1.17' de görülebilir. Dağılım bağıntısının herhangi bir dalı üzerinde ω , k dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonudur.



Şekil 1.17 İki tür Atomdan oluşan bir zincirin normal kip frekansları. A noktasında iki tür atom, kütle merkezleri durgun olacak biçimde, zıt fazda salınım yapmaktadır, B noktasında daha hafif olan m kütlesi salınım yapmakta ve M kütlesi ise durgun kalmaktadır, C' de, M salınım yapmakta m ise durgun kalmaktadır [5].

Sadece bir atom içeren bir birim hücre için, üç boyutlu durumda, Şekil 1.16' da ortaya çıkan başlıca fark, dağılım bağıntısında üç tane dalın varlığıdır. Dalga sayısı $|k| \rightarrow 0$ oldukça her dal mümkün üç ses dalgasından birisi olma eğilimi gösterir ve böylece üç dalın tümü akustiktir. Her dala eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, bir boyutlu kristallerde olduğu gibi N ' dir ve bu kristaldeki birim hücre sayısıdır, böylece toplam olarak $3N$ tane kip vardır.

İki atom içeren, bir ilkel birim hücreli, üç boyutlu bir kristal için üç tane akustik ve üç tane optik dal vardır, s atom içeren bir birim hücre için genel sonuç, üç tane akustik dal ve $3(s-1)$ tane de optik daldır. Dağılım bağıntısının herhangi bir dalına eşlik eden örgü kiplerinin sayısı, daima birim hücrelerin sayısına eşittir. Böylece kiplerin toplam sayısı daima kristaldeki atomların sayısının üç katıdır [5].

Çekirdekler, elektronlardan daha büyük kütleli oldukları için daha yavaş hareket ederler ve böylece elektronlar herhangi bir anda, çekirdekler hemen hemen sanki anlık konumlarında durgunmuşçasına, bir davranış biçimi gösterirler. Diğer bir deyişle elektronik dalga fonksiyonunu, iyi bir yaklaşıklıkla, kendi anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için bir öz durum, olarak düşünülebilir. Çekirdekler hareket ettikçe bu dalga fonksiyonu değişen sınır şartlarına kendini düzgün olarak ayarlar, fakat bir özhal olarak kalır [2].

Sınır şartlarının (ideal olarak sonsuz bir şekilde yavaş) böyle yavaş bir perturbasyonu, adyabatik perturbasyon olarak adlandırılır ve böyle bir perturbasyonun, kuantum durumları arasında geçişlere sebep olmaması kuantum mekaniğinin bir ilkesidir. Bir adyabatik perturbasyon sırasında dalga fonksiyonu ve enerji değişir fakat kuantum durumu değişmez.

Bu, bir katının enerjisinin hesaplanmasını iki safhaya ayırmamıza imkan verir. Önce R_1, R_2, \dots, R_N anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için $E_e(R_1, R_2, \dots, R_N)$ elektronik enerjii hesaplarız. Daha sonra, böyle hesaplanmış $E_e(R_1, R_2, \dots, R_N)$ 'nin çekirdeklerin hareket etmelerine izin verilse bile, sistemin toplam enerjisine olan elektronik katkı olduğunu göstermek için yukarıda tanımlanan adyabatik yaklaşıklığı kullanırız. Böylece katının toplam enerjisi;

$$E_{top} = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} + E_e(R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (1.29)$$

denklemleriyle verilir. Burada P_i , M_i ve Q_i sırasıyla i . çekirdeğinin momentumu, kütlesi ve yüküdür. Denklem (1.29)' da ilk terim çekirdek kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeklerin potansiyel enerjisi ve son terim elektronik enerjidir. $E_e(R_1, R_2, \dots, R_N)$ 'nin çekirdekler arasında ek bir potansiyel enerji gibi görüldüğü açıktır.

Örgü titreşimlerinin tam bir kuantum hesabına, çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemini çözerek girişilebilir. Burada denklem (1.29)' daki P_i momentumları yerine bunların kuantum mekaniksel işlemcileri $-\hbar\nabla$, konularak elde edilen Hamiltoniyen kullanılır.

Klasik işlem, denklem (1.29)' daki son iki terim ile verilen $V(R_1, R_2, \dots, R_N)$ potansiyelinde hareket eden, N iyonun her biri için Newton yasası yazılarak yapılır. Her iki süreçte ilerleme, ancak harmonik yaklaşıklık yapılarak gerçekleştirilebilir.

BÖLÜM 2. TEORİ

2.1 Giriş

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, çok elektronlu sistemlerin temel özelliklerini belirlemek için kullanılan yararlı bir metottür. Yarı iletkenlerde güvenilir fonon spektrumu elde etmek için kullanılabilir. Bu yaklaşım pertürbe olmamış hacim içindeki hesaplamalara uygun şekilde bilgisayar yardımıyla hesaplanan keyfi dalga vektörlerini kullanarak dinamik matrisler oluşturmaya izin verir. Böylece sistemin çeşitli fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve bütün Brillouin bölgesi boyunca kesin fonon dispersiyonlarının bulunması mümkün hale gelmiştir.

2.2 Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisinin kullanıldığı bir kristaldeki elektronların ve iyonların davranışları çok parçacık dalga fonksiyonu Ψ ile verilir. Çok elektronlu sistemler için Schrödinger dalga denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir:

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

Bu denklemde verilen enerji öz değerlerini ve öz fonksiyonlarını bulmak için yoğunluk fonksiyon teorisini kullanmak uygundur. Burada H hamiltonien, $\Psi_i(R,r)$ ise iyonlar ve elektronlar için yazılan dalga fonksiyonudur. İyonlar ve elektronlardan bir sistem düşünüldüğünde (2.1) denklemi [7, 8, 9].

$$\hat{H} = T_i + V_{i-i} + T_e + V_{e-e} + V_{e-i} \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde T_i iyonlarının kinetik enerjisini, V_{i-i} ise potansiyel enerjilerini gösterir. Aynı şekilde T_e elektronlarının kinetik enerjilerini, V_{e-e} ise elektronların potansiyel enerjilerini ifade eder. V_{e-i} terimi ise elektronlarla iyonlar arasındaki etkileşim terimidir.

2.2.1 Yoğunluk fonksiyonu yaklaşımları ve Thomas–Fermi teorisi

Yoğunluk fonksiyon teorisi (2.1) denklemiyle verilen enerji öz değerlerini ve öz fonksiyonlarını bulmakta kullanılır. Bunun için (2.2) denklemi ile verilen ifadelerin hepsi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılır. Thomas–Fermi Teorisi, dalga fonksiyonu yerine elektron yük yoğunluğunu kullanan ilk teoridir. Bu nedenle bu teori yoğunluk fonksiyonu teorisinin çıkış noktası olarak kabul edilir. İlk kez bu teoride bir kristalin enerjisi $n(r)$ ile gösterilen elektron yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılmıştır. Daha sonra Hohenberg, Kohn ve Sham bu teoriyi geliştirmişlerdir.

2.2.2 Hohenberg – Kohn teoremi

Hohenberg ve Kohn teoremi bir $V_{\text{dış}}(r)$ potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronlardan oluşan herhangi bir sistemle ilgilidir. Toplam enerji, yük yoğunluğu $n(r)$ 'nin fonksiyonu olarak:

$$E[n(r)] = \int n(r)V_{\text{dış}}(r)dr + F[n(r)] \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Buradaki $F[n(r)]$, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon Hohenberg ve Kohn tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [7, 10].

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (2.4)$$

(2.4) denklemindeki T kinetik enerji, V_{e-e} ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir. Hohenberg–Kohn teoremi anlaşılır bir teori olmakla birlikte sistemin taban durumu

elektron yoğunluğunu bulmak için kullanışlı değildir. Bu teorem daha sonra Kohn ve Sham tarafından ele alınıp ayrıntılı olacak şekilde geliştirilmiştir

2.2.3 Kohn ve Sham teoremi

Bu teorem, Hohenberg–Kohn teoremindeki $F[n]$ fonksiyonunun tanımını aşağıdaki şekilde genişleterek yoğunluk fonksiyon teorisinin gelişimine çok büyük katkıda bulunmuştur [11].

$$F[n(r)] = T_0 + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{dte} \quad (2.5)$$

Kohn–Sham teoreminin getirdiği yeni E_{dte} terimi, çok cisim değiş-tokuş etkileşimlerini ifade etmektedir. Böylece (2.3) denklemindeki toplam enerji ifadesi aşağıdaki şekli alır:

$$E[n] = T_0[n] + \int dr V_{du}(r)n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr_1 dr_2 \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} + E_{dte}[n] \quad (2.6)$$

Buradaki $n(r)$ elektron yük yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Bu formülden yararlanılarak enerji hamiltonyeni:

$$H = T_0[n(r)] + V_{KS}[n(r)] \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir. (2.7) denklemdaki $V_{KS}[n(r)]$ ifadesine Kohn-Sham potansiyeli denir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir [11]:

$$V_{KS}[n] = V_{du}(r) + V_H(r) + V_{dte}(r) \quad (2.8)$$

Yukarıdaki denklemde V_{dte} bilinmeyen bir değiş-tokuş etkileşim potansiyeli olup, $V_{du}(r)$ elektronların hareket ettiği potansiyeli, $V_H(r)$ Coulomb potansiyelini ifade etmektedir. V_{dte} ifadesi:

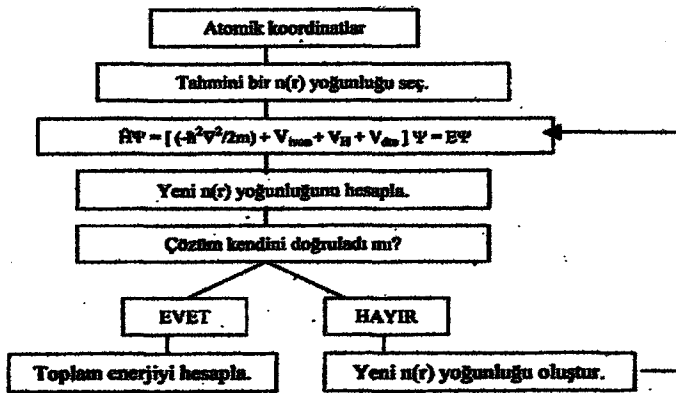
$$V_{\text{dte}} = \frac{\partial E_{\text{dte}}[n]}{\partial n(r)} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Birbiriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonları $\phi_j(r)$, ($j = 1, 2, 3, \dots, N$) olmak üzere Kohn-Sham eşitlikleri adıyla bilinen denklemler aşağıdaki gibi yazılabilir [11]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KS}}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.10)$$

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.11)$$

(2.10) denklemindeki parantez içindeki ifade Kohn-Sham hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. (2.11) denklemini ise, dalga fonksiyonuna bağlı olarak yazılan temel hal elektronik yük yoğunluğudur. Bu denklemlerin en önemli özelliği kendi kendilerini doğrulayabilmeleri ve bu sayede elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ ' nin belirlenmesini sağlamasıdır. Taban durumu için toplam enerji hesaplanırken (2.10) ve (2.11) denklemleriyle verilen Kohn-Sham eşitlikleri kullanılır. Bu doğrulama işleminin nasıl yapıldığı, aşağıdaki algoritma diyagramıyla gösterilmiştir [12, 13].



Şekil 2.1 Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi

2.2.4 Yerel yoğunluk yaklaşımı

Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız (2.6) denklemindeki $E_{dte}[n]$ değiş-tokuş etkileşim enerjisinin belirlenmesi için bu yaklaşım geliştirilmiştir. Yerel yoğunluk yaklaşımına göre çok elektronlu bir sistem, homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu böyle bir sistem için belirlenir. Seçtiğimiz sistem homojen olduğundan, $n(r)$ sistem içinde her yerde aynı kabul edilir. E_{dte} için, $\varepsilon_{dte}[n(r)]$, elektron gazının yük yoğunluğu olan $n(r)$ ' nin birim hacim başına düşen değiş tokuş enerjisi olmak üzere aşağıdaki gibi bir yaklaşım yapılabilir:

$$E_{dte}[n] = \int dr n(r) \varepsilon_{dte}[n(r)] \quad (2.12)$$

Bu denklem için uygun bir değiş-tokuş etkileşim potansiyeli ile aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$V_{dte}(r) = \frac{d}{dn} \{ \varepsilon_{dte}[n] n(r) \} = \mu_{dte}[n(r)] \quad (2.13)$$

Son eşitliğin sağ tarafındaki μ_{dte} ifadesi, sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş katkısıdır. Sistemin toplam taban durumu enerjisi:

$$E_{dt} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr_1 dr_2 \frac{n(r_1)n(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt}[n(r)] - \mu_{dt}[n(r)] \} n(r) \quad (2.14)$$

Şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilir. Ceperley ve Alder [14], Perdew ve Zunger' in [15] belirledikleri parametreleri kullanarak polarize olmamış bir elektron gazı için buldukları, aşağıdaki gibi belirtilen ε_{dte} ifadesi kullanılmıştır. Bu yazılımda;

$$\varepsilon_{dte} = \varepsilon_{dt} + \varepsilon_e \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_{dte} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (2.16)$$

Ceperley ve Alder, Paldew ve Zunger' in belirledikleri parametreleri kullanarak, kutuplanmamış bir elektron gazı için (Hartree biriminde, 1 Hartree=2Ryd) aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{di} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1+1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (2.17)$$

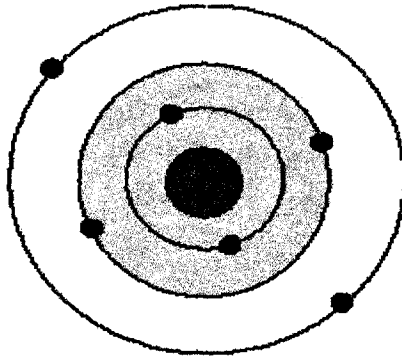
dir. Burada r_s parametresi elektron yörüngesinin yarıçapıdır. $n(r)$, r_s^2 ye bağlı olarak,

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3} \quad (2.18)$$

olur.

2.2.5 Yapay potansiyel metodu

Sözde potansiyel yaklaşımında bir atom, öz elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere iki parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Bu sistem, O atomu ele alınarak daha iyi anlaşılabilir. O atomunun toplam 8 elektronu vardır. Bunların 6 tanesi değerlik elektronlarıdır. Geri kalan 2 elektron, çekirdek ile birlikte öz bölgesini oluştururlar. Şekil 2.2' de öz elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş böyle bir sistem görülmektedir [16, 7, 8]. Sözde potansiyel teorisine göre bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenirken sadece değerlik elektronları kullanılır. Yani bu teoride öz bölgesindeki elektronlar bu incelemelere hiçbir katkı yapmazlar.



Şekil 2.2 Çekirdek, öz elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge öz bölgesini göstermektedir.

Sözde potansiyel teorisini esas alarak bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanabiliriz:

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (2.19)$$

(2.19) denkleminde H hamiltonyeni, T kinetik enerjisi ile öz elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen bir ϕ fonksiyonu ile öz bölgesine ait elektronlardan kaynaklanan bir ϕ_c fonksiyonunun toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir [16, 7].

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.20)$$

Buradaki b_c katsayıları Ψ ve ϕ_c ' nin

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.21)$$

şeklinde dik olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece (2.19) denklemini şu şekilde yazılabilir:

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi_c \rangle \phi = \varepsilon\phi \quad (2.22)$$

bu denklemden E_c ifadesi öz bölgesindeki bir enerji öz değeridir. (2.22) eşitliğinden yararlanarak aşağıdaki denklemleri yazabiliriz [16, 7]:

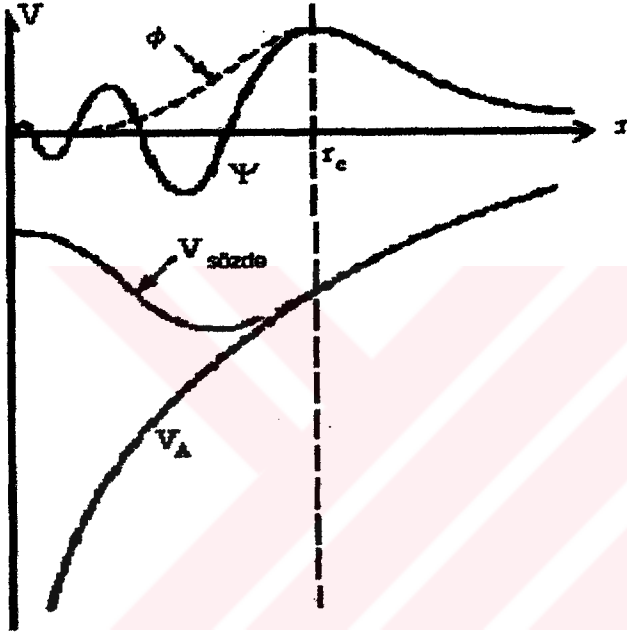
$$(H+V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (2.23)$$

$$(T+V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (2.24)$$

(2.23) denklemden V_R itici bir potansiyel operatörüdür. (2.24) denklemindeki V_{ps} ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.25)$$

Bu potansiyel, V_R itici potansiyeli ile V_A etkin potansiyelinin toplamından oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline sözde potansiyel ve (2.24) denklemindeki ϕ ifadesine de sözde dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel kısa menzilli olması ve Şekil 2.3' de görüldüğü gibi çabuk yakınsaması nedenleriyle dalga fonksiyonu hesaplamalarında kullanılır [16, 7].



Şekil 2.3 Sözde potansiyel eğrisi $V_{sözde}$ ve sözde dalga fonksiyonunu ϕ göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_A ile gerçek dalga fonksiyonu Ψ da görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin yarıçapıdır. Öz bölgesi dışında sözde ve gerçek potansiyel ile sözde v gerçek dalga fonksiyonları birbirine eşittir.

2.2.6 Kohn-Sham eşitliklerinin ters örgü uzayına taşınması

Ters örgü uzayı tüm dalga vektörlerini içerdiğinden momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliğini aşağıdaki şekilde yazmak daha uygundur:

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}(r) \quad (2.26)$$

Buradaki r , elektronların konum vektörlerini; q , I.Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} sözde potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [4, 8, 16]:

$$V_{ps}(r) = \sum_G V(\vec{G}) e^{i(\vec{G}, r)} \quad (2.27)$$

Bu denklemde \vec{G} ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} ' nin Fourier katsayılarını temsil eder. Dalga fonksiyonu düzlem dalgaların lineer bileşeni olarak yazılarak Kohn-Sham eşitlikleri sözde potansiyel metodu ile çözülebilir. Bu durumda n bandındaki \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_G A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2.28)$$

(2.28) denkleminde görülen $(N_0 \Omega)$ ifadesi kristalin hacmidir. \vec{q} elektron dalga vektörü I.Brillouin bölgesinde seçilmiştir. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, aşağıdaki gibi tanımlanan bir E_d durdurma enerjisini oluşturacak şekilde olmalıdır.

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_d - A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \quad (2.29)$$

Böylece $\epsilon_{q,n}$ enerjisi değerleri olmak denklem (2.28) ve denklem (2.27)' den yararlanılarak $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ ile verilen toplam enerji ifadesi, ters örgü uzayında aşağıdaki yazılabilir:

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}'\vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} = 0 \quad (2.30)$$

Aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesi ile (2.30) denkleminin sonuçları elde edilir:

$$\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,\mu} \right\} \delta_{G,G'} + V_{\mu} (\vec{G}' + \vec{G}) = 0 \quad (2.31)$$

2.2.7 İyon konumuna bağlı olarak enerjinin türevi

Enerjinin birinci dereceden türevi, seçilen konumlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir [17]:

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.32)$$

x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. E toplam enerjisi ise:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.33)$$

şeklindedir. \hat{H}_{KS} , Hamilton işlemcisidir ve elektronların temel hal durumundadır. Ψ bu işlemcinin öz fonksiyonudur. Böylece kuvvet ifadesi:

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

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.34)$$

şeklini alır.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.35)$$

şeklindeki eşitlikten yararlanarak denklem 2.34' ü aşağıdaki şekilde basitleştirebiliriz:

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (2.36)$$

İlk terim aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.37)$$

(2.37) denklemdaki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalleşmiş olduğu için sabit olacaktır. Bu nedenle türevinden sıfır gelecektir. Bu durumda (2.37) denklemini aşağıdaki hali alır ve buradan enerjinin birinci türevinin Hamiltoniyenin türevinin beklenen değeri olduğu sonucuna varılır:

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

Yukarıda bulduğumuz bu ifade Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [18, 19]. Sonuç olarak, öncelikli kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn – Sham dalga fonksiyonu olan 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.

2.3 Yarı İletkenlerde Ab-İnitio Yardımıyla Örgü Dinamiği

2.3.1 Giriş

Yıllar önce katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığı, hem tümüyle teorik olmasından hem de hesaplamalarda temel rolü üstlendiğinden yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenmemiştir. Katıların titreşim özelliklerinin tanımlanmasında, elastik sabitlerin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodunun bulunması çalışmaları hızlandırmıştır. Bu kısımda kristallerdeki örgü dinamiği problemi ele alınacaktır. Sonra *Yoğunluk Fonksiyon*

*Teorisi'*ni temel alan ve yarı iletkenlerin örgü dinamiği özelliklerinin ab-initio metodu yardımıyla nasıl belirlendiğinden söz edilecektir.

2.3.2 Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir kristal örgünün daha iyi anlaşılabilmesi için $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile gösterilen örgü geçiş vektörleri kullanılır. Birim hücrede n atom bulunan N sayıda hücreden oluşmuş bir kristali düşünelim. Kristalin hacmini bozmayacak şekilde L. hücrede i. atomun konumu [4, 8]:

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \tau_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.39)$$

Şeklinde yazılabilir. Genel bir geçiş vektörü \vec{R}_L , aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.40)$$

burada n_1, n_2, n_3 pozitif ya da negatif tamsayılar olabileceği gibi sıfırda olabilir. Birim hücredeki i. atomun durumu aşağıdaki gibi olur:

$$\tau_i = x^i_1 a_1 + x^i_2 a_2 + x^i_3 a_3 \quad 0 \leq x^i_1 < 1 \quad (2.41)$$

Harmonik yaklaşımda denge konumundan küçük yer değiştirmeler olduğu kabul edildiği için,

$$\vec{R}_{L,i} \rightarrow \vec{R}_{L,i} + u_i(\vec{R}_L) \quad (2.42)$$

şeklinde seçilen yer değiştirme terimleri kullanılarak kristali gerçek toplam potansiyel enerjisi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} u_i(R_L) C_{\alpha i, \beta} (R_L, R_{L'}) u_j(R_{L'}) + O(u^3) \quad (2.43)$$

denklem (2.43)' de görülen $C_{\alpha i, \beta} (R_L, R_{L'})$ katsayıları atomlar arası kuvvet sabitleri olarak adlandırılır ve

$$C_{\alpha i, \beta} (R_L, R_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i} (R_L) \partial u_{\beta} (R_{L'})} \right|_0 \quad (2.44)$$

ile verilir. Yukarıdaki denklemde $|_0$ işareti denge konumunu ifade eder. Buradaki ikinci dereceden türev denklem (2.43)' de hesaplanır. Daha az notasyon kullanmak ve ileride çıkabilecek karışıklıkları önlemek amacıyla Bravais örgüsü için L işareti artık kullanılmayacaktır. Denklem (2.43)' deki $u_{\alpha} (R)$ için uygun değişimler, R_i ' deki bir atom üzerine etkiyen kuvvetin aşağıdaki gibi yazılmasını sağlar.

$$F_i (R) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i (R)} = - \sum_{R',j} C_{i,j} (R, R') u_j (R') + O(u^2) \quad (2.45)$$

Denklem (2.44) ile tanımlanan atomik kuvvet sabitleri bağımlı nicelikler değildirler, fakat hepsi birbirine kristalin simetri özelliklerine göre belirlenen bir şekilde bağılırlar. Özellikle kristalin yer değiştirme simetrisinden dolayı, kuvvet sabitleri sadece $R - R'$ arasındaki farka bağılırlar. Ve aşağıdaki bağıntıyı sağlarlar.

$$\sum_{R',j} C_{i,j} (R - R') = 0 \quad (2.46)$$

Son denklem (2.46), potansiyel enerjinin kristalin tamamındaki benzer yer değiştirmeler için değişmeyeceğini anlatır. Bu özellik Brillouin bölgesinin merkezindeki akustik mod frekanslarının yok olmasıyla bağlantılıdır. Denklem (2.45)' deki hareket denklemi, klasik fizikte şu şekilde yazılabilir:

$$M_i \bar{u}_i(R) = - \sum_{R',j} C_{i,j}(R-R') \mu_j(R') \quad (2.47)$$

yer değiştirme sabitliği nedeniyle, yukarıdaki (2.47) eşitliğin sonsuz dizi cözümleri Bloch dalgası şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\bar{u}_i(R) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} \bar{u}_i e^{iq \cdot R - i\omega t} \quad (2.48)$$

q 'nun izinli değerleri, periyodik sınır şartlarına göre seçilir. (2.48) eşitliğini, denklem (2.47)'de yerine koyarsak şu eşitlik elde edilir:

$$w^2 u_i = \sum_j \tilde{D}_{i,j}(q) \mu_j \quad (2.49)$$

eşitliği elde edilir. Burada ters Fourier dönüşümü kullanırsak aşağıdaki sonuç bulunur:

$$\tilde{D}_{i,j}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(R) e^{-iq \cdot (R)} \quad (2.50)$$

denklem (2.50) ile tanımlanan $\tilde{D}_{i,j}(q)$ matrisi kristal için D tipi matris olarak adlandırılır [8]. V_c $3n \times 3n$ tipinde bir matristir.

2.3.3 Lineer tepki ve örgü dinamiği

Adyabatik yaklaşımdaki örgü bükülmesi, fononlardan kaynaklanan ve elektronlar üzerine etki eden durgun bir pertürbasyon gibi görülebilir. Bu pertürbasyondaki ikinci dereceye kadar enerji değişimi ile tanımlanan harici, durgun bir düzeltmenin uygulaması hususunda, elektron yoğunluğunun doğrusal değişimini göstermek için Hellmann-Feynman tarafından hazırlanan teoremin basit bir uygulamasıdır [18, 19]. Kristal bir yapı içindeki elektronlara etki eden dış potansiyeli $\lambda = \{\lambda_i\}$ parametrelerinin bir

fonksiyonu olduğunu ve V_λ ile gösterildiği düşünelim. Bu parametrelere bağlı olarak kuvvet aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{\partial \epsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.51)$$

Burada ϵ_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklemi Taylor serisine açarsak:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int (n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}) dr + O(\lambda)^2 \quad (2.52)$$

olur. Denklem (2.51)' den türevler hesaplanırsa, $\lambda = 0$ için aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr \quad (2.53)$$

λ parametrelerinin, $u_\omega(R)$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini belirtir. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_\omega(R) \partial u_\beta(R)} = C_{\omega,\beta}(R-R') = C_{\omega,\beta}^{iyon}(R-R') + C_{\omega,\beta}^{elektron}(R-R') \quad (2.54)$$

(2.54) denkleminin sağ tarafındaki ilk terim sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevi olan kuvvet sabitlerine iyon ile katkıdır.

$$C_{\omega,\beta}^{iyon}(R-R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_\omega(R) \partial u_\beta(R)} \quad (2.55)$$

(2.55) denklemindeki $E_{iyon-iyon}$ terimi:

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.56)$$

şeklindedir. Sonsuz bir kristalde (2.56) denklemindeki toplam yakınsamaz, bu nedenle bu toplamı işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Kuvvet sabitleri için elektronik bağlanma ise aşağıdaki gibi verilir:

$$C_{\alpha, \beta}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha}(R) \partial u_{\beta}(R)} \right) dr \quad (2.57)$$

buradaki $V_{iyon}(r)$ daha sonra geniş bir şekilde açıklayacağımız elektronlara etki yapan potansiyeldir.

Sonuç olarak bulduğumuz $C_{\alpha, \beta}^{iyon}$ ve $C_{\alpha, \beta}^{elek}$ kuvvet matrislerini denklem (2.53)' de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve titreşim enerjileri hesaplanabilir:

$$|D_{ij}(q) - w^2 \delta_{ij}| = 0 \quad (2.58)$$

2.4 Durum Yoğunluğu Eğrilerinin Kök Örnekleme Metodu (Root Sampling Method) İle Hesaplanması

Durum yoğunluğu hesaplamalarında kullanılan eşitliğin Brillouin bölgesi sınırları göz önüne alınarak kullanılması gerekir. Bu denklemin kullanılması için fonon frekanslarının belirlenmiş olması gerekmektedir. Hesaplamalarda kullanılan denklem:

$$g(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_{qs} \delta(w - w(qs)) \quad (2.59)$$

olarak verilir. Bu ifade ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için Kronecker Delta fonksiyonunu Dirac Delta fonksiyonuna dönüştürmek gerekir.

$$g(\omega) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_{q,s} \delta(\omega - \omega(q,s)) \quad (2.60)$$

ifadesiyle belirlenen sınır frekanslar ile hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(q,s)| < \Delta\omega/2$ ise $\theta = 1$ olur. Diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\nu \approx 0.005$ THz olarak alınır. Bu hesaplama yöntemi her bir frekans için ayrı ayrı gerçekleştirildiğinden uzun zaman almaktadır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşmaktadır.

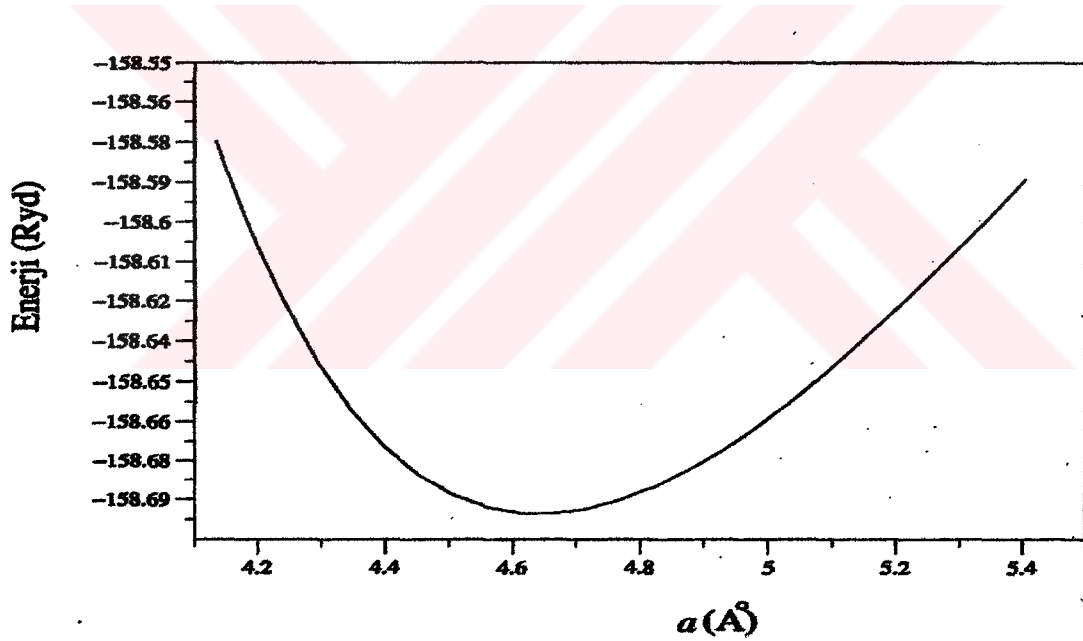
Süper hücre yaklaşımı, yüzey normal boyunca periyodiklik şartını kullanmak amacıyla yüzeyi hacme genişletmeyi esas alır. Yalnız bu genişletme sırasında yüzeyin özelliklerinin bozulmaması gerekmektedir. Bu nedenle boşluk-hacim-boşluk şeklinde yüzeyin kendini tekrarladığı bir süper hücre yapısı oluşturulur [20].

BÖLÜM 3. SONUÇLAR

3.1 Çinko Sülfür Yapı

3.1.1 Örgü sabiti ve hacim modülünün hesaplanması

Tezin konusu olarak seçilen çinko sülfür kristal yapısındaki ZnO yarıiletkeninin denge durumunda örgü sabitini belirleyebilmek için, farklı örgü sabitleri kullanılarak kristalin toplam enerjisi hesaplanmış ve şekil 3.1’de gösterilen grafik elde edilmiştir.



Şekil 3.1 Hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık, kristal enerjisini gösteren grafik

Grafikte seçilen farklı örgü sabitlerine karşılık gelen enerji değerleri görülmektedir. Bu grafikte minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabitinin 4.63 Å olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu değer ZnO için deneysel olarak elde edilen 4.63 Å değeri ile mükemmel bir uyum içindedir. Teorik olarak hesapladığımız örgü sabiti kullanılarak

aşağıda verilen Murnaghan denklemlerinden ZnO için hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi elde edilmiştir:

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{B_0'} - 1 \right]$$

$$E = \frac{\Omega_0 B_0}{B_0} \left[\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega}{\Omega_0} \right)^{B_0' - 1} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right] - \frac{B_0 \Omega_0}{B_0' - 1} + E(\Omega_0) \quad (3.1)$$

Yazdığımız bu denklemde, B_0 hacim modülü, B_0' ise onun basınca göre türevidir. Ω_0 kristalin denge durumundaki hacmidir. Bu iki denklem E , P , Ω ve Ω_0 bilindiği için deneyerek bulma yoluyla çözülmüştür. Bu hesaplamalar sonucunda, hacim modülü ve onun basınca göre türevi sırasıyla 1245 kbar ve 4,31 kbar olarak bulunmuştur.

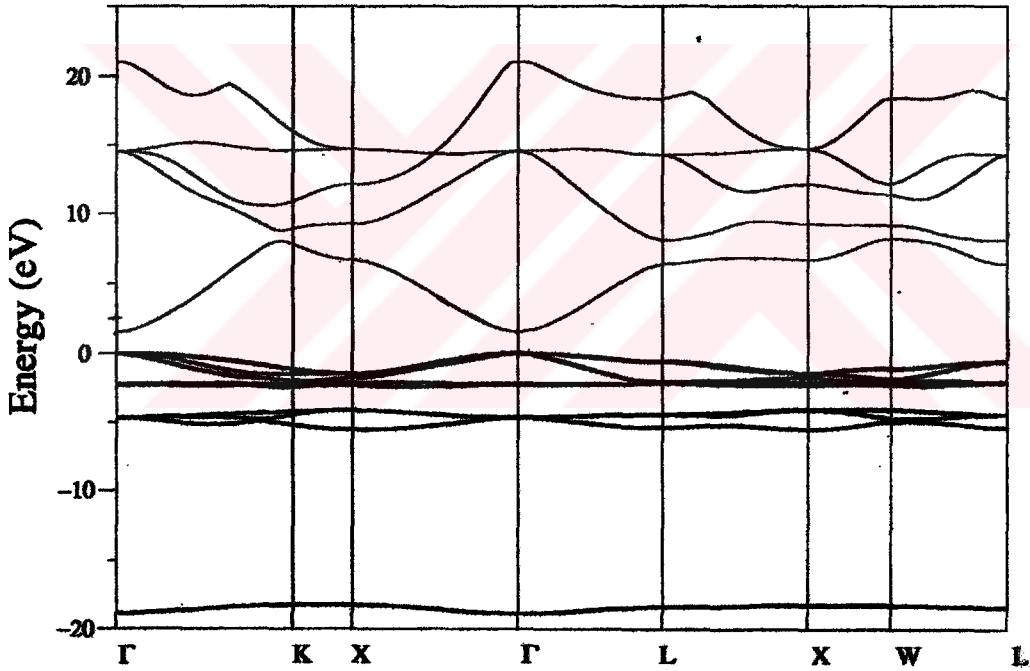
Tablo 3.1'de, bu tezde ab-initio metoduyla teorik olarak hesaplanan örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevinin önceki senelerde ZnO in yapılan çalışmalarla mukayesesi yapılmıştır.

Tablo 3.1: ZnO'nun a_0 örgü sabitleri, B_0 hacim modülleri, B_0' hacim modülünün basınca göre türevleri. Hesaplanan sonuçlar diğer deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çalışma	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{kbar})$	$B_0'(\text{kbar})$
Bu tez	4.63	1245	4.31
Deneysel [22,23]	4.62		
Teori [24]	4.61	1568	3.6
Teori [28]	4.51	1617	3.95
Teori [29]	4.50	1608	5.73

3.1.2 Elektronik bant yapısı

Çinko sülfid kristal yapıya sahip ZnO yarıiletkeni için elektronik bant yapısı hesaplamaları ab-initio metodu kullanılarak ilk olarak bu tezde yapılmıştır. ZnO yapıyı oluşturan atomlardan Zn' nin elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 12 ve O' nun elektronik konfigürasyonuna bakılırsa 6 değerlik elektronik elektronu olduğu görülür. Yani ZnO için toplam 18 değerlik elektronu vardır. Pauli ilkesi gereği bu elektronlar dolu seviyeleri ikili gruplar halinde dolduracaklarından toplam 9 dolu seviye olmalıdır. Şekil 3.2' de çinko sülfid yapıdaki ZnO yarıiletkeni için yüksek simetri yönlerinde hesaplanan elektronik bant sayısı görülmektedir.



Şekil 3.2: ZnO yapı için elektronik bant yapısı. Koyu eğriler değerlik bantlarını gösterirken, açık eğriler iletkenlik bantlarını göstermektedir.

Şekilde koyu çizgilerle gösterilmiş olan 9 tane banda değerlik bantları denir. Değerlik bantları $T=0\text{ K}$ ' de bir boşlukla (enerji aralığı) iletkenlik bantlarından ayrılırlar. Genelde değerlik bantlarından en yüksek enerjiye sahip olanın enerjisi sıfır alınarak, diğer bantlar

buna göre hesaplanır. Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı dalga vektörüne karşılık geliyorsa böyle elektronik bant yapısına sahip yarı iletkenlere doğrudan bant aralıklı yarıiletken denir. Şekil 3.2' de Γ noktasına bakılırsa, bu tezin konusu olarak araştırılan ZnO yarıiletkeninin doğrudan bant aralıklı bir yarı iletken olduğu ve enerji aralığının 2eV olarak bulunduğu görülmektedir.

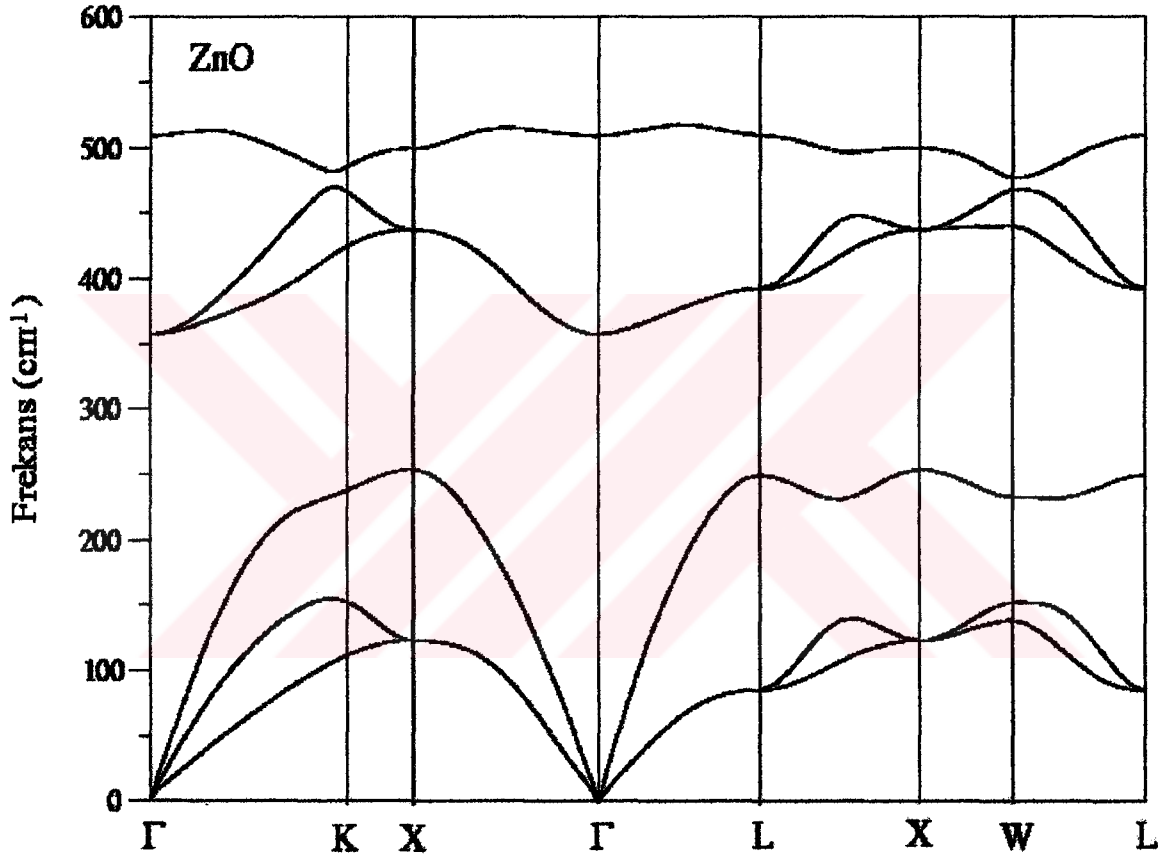
Koyu çizgilerle gösterilen en yüksek enerjili 5 bant Zn' nin d orbitalindeki 10 elektrondan kaynaklanmaktadır. Hemen bunların altında bulunan ve enerjileri -5eV civarında bulunan dolu seviyeler ise O' nun P orbitalindeki 4 elektron ile Zn' nin 4s seviyesindeki 2 elektronundan kaynaklanmaktadır. -18eV civarındaki dolu banda ise O' nun s orbitalindeki 2 elektron neden olmaktadır. Seçilen iletkenlik bantlarının sayısı ise keyfidir.

3.1.3. Titreşim Özellikleri

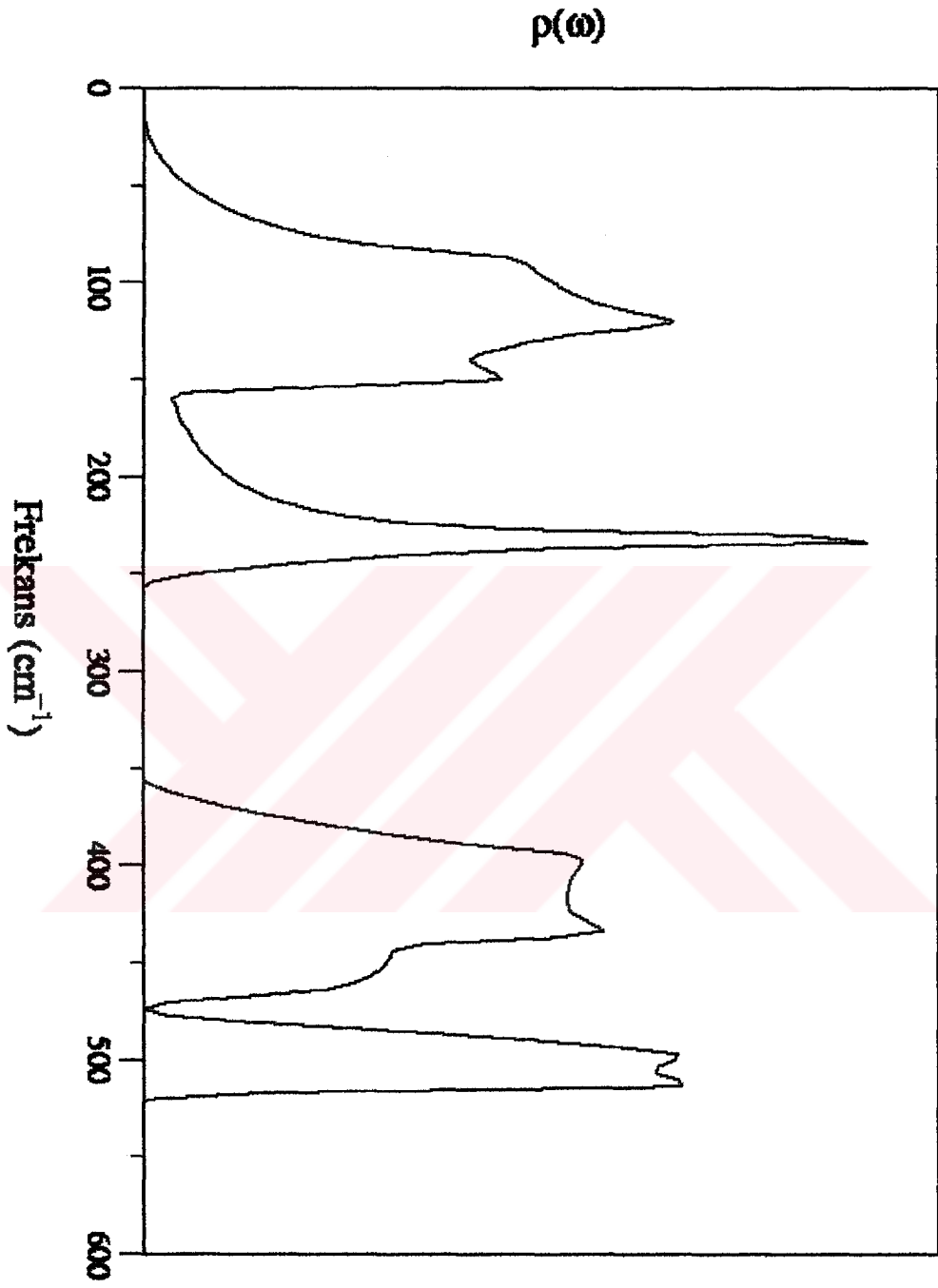
Bu tezde incelenen çinko sülfid yapıdaki ZnO yarıiletkeninin birim hücresinde iki atom bulunmaktadır. Bu atomlardan biri Zn, diğeri ise O atomudur. Bu iki atomdan her birinin üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalda vektörü için altı tane frekans değeri elde edilir. Elde edilen bu frekanslardan üç tanesi akustik, üç tanesi de optik modları gösterir. Hem akustik hem de optik frekanslar için bulunan üçer moddan ikişer tanesi enine, birer tanesi boyuna titreşimlere karşılık gelir. Şekil 3.3.' de ZnO' nun yüksek simetri yönlerinde titreşim özelliklerinin incelenmesinden elde edilen fonon dispersiyon grafiği görülmektedir.

Bu grafik incelenecek olursa $\Gamma - K$ yönünde yukarıda bahsettiğimiz altı titreşim modu açıkça bellidir. Bu modlardan frekans ekseninde aşağıdan yukarıya doğru giderken ilk ikisi enine akustik, üçüncüsü boyuna akustik, dördüncü ve beşincisi enine optik, altıncısı ise boyuna optik modları gösterir. Fakat, $[100]$ (ΓX) ve $[111]$ (ΓL) yönlerinde enine optik ve enine akustik frekanslar çift dejenere olduklarından bu yönlerde dört tane titreşim frekansı bulunmuştur. Aynı şekilden $L0$ (boyuna optik) ve $T0$ (enine optik) modlarının açık bir şekilde birbirlerinden ayrıldığı görülmüştür. Akustik ve optik modlara bakılırsa aralarında büyük bir boşluk olduğu göze çarpmaktadır. Bu boşluğun en büyük nedeni Zn

atomu ile O atomu arasındaki büyük kütle farkıdır. Bizim incelediğimiz yarıiletken de olduğu gibi, iki atomlu bir sistem için akustik frekansların temel kaynağı büyük kütleli atom, optik frekansların kaynağı ise küçük kütleli atomdur. Yani bahsettiğimiz boşluk iki atomlu bir sistemde kütlelerin oranı ile çok sıkı bir ilişki içindedir. Şekil 3.3' de görülen fonon dispersiyon eğrisi sadece 101 tane dalga vektörü ve onlara karşılık gelen frekans değerleri hesaplanarak elde edilmiştir. Şekil 3.4 ise çinko sülfür yapıdaki ZnO yarıiletkeni için elde edilen durum yoğunluğu grafiğidir.



Şekil 3. 3: Fonon dispersiyon eğrisi



Şekil 3.4 ZnO için durum yoğunluğu grafiği

Bu grafiğinin fonon dispersiyon grafiğinden en büyük farkı çok daha fazla (yaklaşık 5 bin tane) dalga vektörü kullanılarak hazırlanmış olmaktadır. Şekil 3.3' de hangi enerji değerlerinde yığılmalar olduğu görülmekle beraber çok belirgin değildir. Fakat Şekil 3.4 aynı enerjiye sahip dalga vektörü sayısı hakkında bilgi vermek için çok daha uygundur. Bu şekle bakılırsa ilk göze çarpan 240 cm^{-1} civarındaki sivri piktir. Fonon dispersiyon grafiğinden bu pike neden olan dalga vektörlerinin ΓX yönünde bulunduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde frekansı yaklaşık 100 cm^{-1} olan geniş pikin nedeni yine ΓX titreşimlerdir. Yine durum yoğunluğu eğrisinde görülen frekansı $350 \text{ cm}^{-1} - 450 \text{ cm}^{-1}$ aralığında yer alan geniş pikin nedeni ise $[100]$ yönündeki dalga vektörünün yoğunluğudur. Son olarak 500 cm^{-1} frekanslı pik ise hem ΓX hem de ΓL yönlerinde bulunan ve eşit enerjiye sahip olan dalga vektörlerine karşılık gelir.



BÖLÜM 4.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde, yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak çinko sülfid yapıdaki ZnO yarıiletkeninin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler, sonuç kısmında örgü sabiti ve hacim modülünün hesaplanması, elektronik özellikler ve titreşim özellikleri olmak üzere üç ayrı başlık halinde sunulmuştur.

İlk olarak yapılan ZnO' nun yapısal özelliklerinin araştırılmasının sonucunda elde edilen örgü sabiti ve hacim modülü değerleri deneysel sonuçlarla çok iyi bir uyum içindedir. Bu sonuç hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan yoğunluk fonksiyon teorisinin doğruluğunu ve başarısını kanıtlamaktadır.

Sonuç bölümünün ikinci kısmını oluşturan çinko sülfid yapıdaki ZnO' nun elektronik özelliklerinin incelenmesi ilk kez bu tezde yapılmıştır. Bu inceleme sonucunda ZnO' nun doğrudan bant aralığına sahip olduğu bulunmuştur. ZnO bu özelliği nedeniyle yapılacak daha ayrıntılı bir araştırma sonucunda Lazer yapımında da kullanılabilir. Bu da bu tezin özgün bir çalışma olduğunu göstermektedir.

ZnO' nun titreşim özelliklerinin incelendiği sonuç bölümünün son kısmında fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerde olduğu gibi çinko sülfid yapıdaki ZnO' nun titreşim özellikleri de yine ilk kez bu tezde ele alınmıştır. Yapılan bu hesaplamalarda ilk olması nedeniyle bilim dünyasına bir katkı yapmaktadır.

Yukarıda anlattığımız ve bu tezde yaptığımız tüm bu incelemelerden yoğunluk fonksiyon teorisinin deneysel hiçbir parametreye ihtiyaç duymaması nedeniyle teorik fizikte çok önemli bir yere sahip olduğu anlaşılmıştır. Daha önce yine bu teori kullanılarak yapılan bir çok çalışma teorisinin güvenilirliğini kanıtlamakta ve yaygın bir şekilde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Böylece bundan sonra yapılacak çalışmalarda da bu teorisinin kullanılması uygun olacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] KITTEL C., 'Introduction to Solid State Physics', John Wiley&Sons, Inc., (1986).
- [2] GÜZELSOY T. T., 'Sn(001) (2x1) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, (2004)
- [3] GEZCİ S., 'Kathal Fiziği', İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, (1992)
- [4] TÜTÜNCÜ H.M. 'Lattice Dynamics of Semiconductors and Their Surfaces, Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Physics in the Faculty of Science of the University of Exeter, (1998).
- [5] J. R. HOOK, H. E. HALL., 'Kathal Fiziği', (1990)
- [6] BURNS G., 'Solid State Physics' Academic Press, (1990)
- [7] SRIVASTAVA G.P., 'The Physics of Phonons', Adam Hilger, Bristol, (1990).
- [8] PhD. Thesis, PAVONE P, (1990).
- [9] FRITSCH J., SCHRODER U., 'Density Functional Calculation of Semiconductor Surface Phonons', Physics Reports 309, 209-331, (1999).
- [10] HOHENBERG P., KOHN W., Phys. Rev. 136, B 864, (1964).
- [11] KOHN W., SHAM L.J., Phys. Rev. 140, A 1133, (1965).
- [12] MING-FU LI, 'Modern Semiconductor Quantum Physics', World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1994).
- [13] 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., 64, 4, (1992).
- [14] CEPERLEY D.M., ALDER B.I., Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [15] PERDEW J., ZUNGER A., Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).

- [16] ÇAKMAK M. 'Theoretical Studies of Structural and Electronic Properties Of Overlayers on Semiconductor Surfaces', Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Physics in the Faculty of Science of the University of Exeter, 1999.
- [17] GÜNHAN N., 'BeS, BeSe ve BeTe' nin Yapısal, Elektronik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, (2004)
- [18] HELLMANN H., Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Leipzig, (1937).
- [19] FEYNMAN R. P., Phys. Rev., 56, 340, (1939).
- [20] DUMAN S., 'III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yükü Modeli ile İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, (2002).
- [21] BAĞCI S., 'Kristal Elmas Yapının ve C (001) (2x1) Yüzeyinin Yapısal, Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, (2004)
- [22] W. H. Bragg and J. A. Dorbyshire, J. Meteorol. 6, 238 (1954)
- [23] M. Oshikiri and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B60, 10754 (1999)
- [24] J. E. Jaffe and A. C. Hess, Phys. Rev. B 48, 7903 (1993)
- [26] STOKES H., 'Solid State Physics', Massachusetts, (1987).
- [27] DOVE M. T., 'Introduction to Lattice Dynamics', Cambridge University Press, (1993).
- [28] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, Phys. Rev. B 62, 1660 (2000)
- [29] SERRANO J., ROMERO A. H., MONJAN F. J., LAUCK R., CARDONA M. and RUBIA A., Phys. Rev. B 69, 09306 (2004)

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Mersin’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığına bağlı olarak Ağrı iline öğretmen olarak atandı. 2001 yılında Sakarya’ya tayini çıktı ve Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalına yüksek lisans öğrencisi olarak girdi. 2002 yılında Batman’ da askerlik görevini yaptı. Halen Adapazarı Abalı Prefabrik İlköğretim okulunda Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

