

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Se:InP(110) VE Te:InP(110) YÜZEYLERİNİN YAPISAL  
VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Murat CANGÖZEN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY**

**Eylül 2006**

**T.C.**  
**SAKARYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Se:InP(110) VE Te:InP(110) YÜZEYLERİNİN YAPISAL  
VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Murat CANGÖZEN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY**

**Bu tez 18 / 09 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY**  
**Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Cuma BİNDAL**  
**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. İbrahim OKUR**  
**Jüri Üyesi**

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda en büyük paya sahip olan ve haklarını asla ödeyemeyeceğim danışmanım Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY'e, bana bilimi sevdiren değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÛTÛNCÛ'ye, Arş. Gör. Sıtkı DUMAN'a ve can dostum Arş. Gör. Sadık BAĞCI'ya şükranlarımı sunarım. Siz olmasaydınız bu tez olmazdı.

Tezimi hazırlarken bana her konuda destek olup zorluklara göğüs germemi sağlayan Ayşegül'e ve hayatım boyunca bana hep inanan ailemin tüm fertlerine teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı devam ettirebilmemde büyük payı olan Emniyet Genel Müdürlüğü Teşkilatına ve Tuzla İlçe Emniyet Müdürü sayın Salih KÖRŞEN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Ali Ekber KULİEV'e, Doç. Dr. Elman ALİYEV'e, Doç. Dr. İbrahim OKUR'a, Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH'a, Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a, Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR'e ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ'a teşekkür ederim.

Bana her konuda yardımcı olup desteklerini hep hissettiren dostlarım Arş. Gör. Davut AVCI'ya, Arş. Gör. Hakan YAKUT'a, Fırat AKKUŞ'a, Ramazan YILMAZ'a ve bana yaşama sevinci veren Fatih TÛTÛNCÛ'ye teşekkür ederim.

Son olarak bilime hizmet vermiş ve biz hissetmesek de bu tezin hazırlanmasına katkıda bulunmuş olan herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat CANGÖZEN

## İÇİNDEKİLER

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

### BÖLÜM 1.

KATIHAL FİZİĞİNDE TEMEL KONULAR.....	1
1.1. Kristal Nedir.....	1
1.2. Örgüler.....	2
1.3. Temel Vektörler.....	2
1.4. Üç Boyutta Örgüler.....	3
1.5. ZnS(Kübik Çinko Sülfid) Yapı.....	6
1.6. Ters Örgü.....	7
1.7. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri.....	9
1.8. Yarıiletkenlerin Band Yapısı İçin Klasik Model.....	10
1.9. Yarıiletkenlerin Fiziksel Yapıları.....	11
1.10. Katkılı Yarıiletkenler.....	12
1.11. Örgü Dinamiği.....	14
1.12. Yarıiletkenler İçin Örgü Dinamiği Modelleri.....	16
12.1.1. Teorik gelişmeler.....	16
12.1.2. Deneysel teknikler.....	19
1.13. Yarıiletken Yüzeyler İçin Örgü Dinamiği Modelleri.....	22
13.1.1. Deneysel teknikler.....	22
13.1.2. Teorik bilgiler.....	25

## BÖLÜM 2.

TEORİ.....	26
2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	26
2.1.1. Hohenberg - kohn teoremi.....	27
2.1.2. Kohn - sham teoremi .....	27
2.1.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	30
2.1.4. Yapay (pseudo) potansiyel metodu .....	31
2.1.5. Khon - sham denklemlerinin ters örgü uzayına taşınması.....	33
2.2. Katılarda Örgü Dinamiği.....	35
2.2.1. Giriş .....	35
2.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri .....	35
2.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	39
2.3. Hellman-Feyman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	40
2.4. Süper Hücre Metodu.....	42

## BÖLÜM 3.

SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	44
3.1. Giriş.....	44
3.2. Se:InP(110) ve Te:InP(110) Yüzeylerinin Yapısal Özellikleri.....	45
3.3. Se:InP(110) Yüzeyinin Titreşim Özellikleri.....	46
3.4. Te:InP(110) Yüzeyinin Titreşim Özellikleri.....	50
3.5. Te:InP(110) ve Se:InP(110) Yüzeylerinin Titreşim Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	52
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$\bar{a}_i$ (i=Bir tamsayı)	:Örgü öteleme vektörleri
a	:Örgü sabiti
$\rho(w)$	:Durum yoğunluğu
$N_0$	:Kristaldeki birim hücre sayısı
W	:Frekans
$\vec{G}$	:Ters örgü vektörü
$\bar{b}_i$ (i=Bir tamsayı)	:Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
$\bar{q}$	:Dalga vektörü
$\alpha$	:Atomik kuvvet sabiti
$u_i$	:i. atomun yer değiştirmesi
$\Omega$	:Kristal hacmi
F	:Kuvvet
$\rho(r)$	:Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$	:Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
$V_{ee}$	:Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$	:Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
$V_{dt}$	:Değiş-tokuş potansiyeli
$V_R$	:İtici potansiyel
$V_A$	:Gerçek potansiyel
$V_{ps}$	:Pseudopotansiyel
$V_{den}$	:Deneme potansiyeli
$V_{KS}$	:Kohn-Sham potansiyeli
$\phi$	:Pseudo dalga fonksiyonu
$\Psi$	:Gerçek dalga fonksiyonu
$\hat{H}_{KS}$	:Kohn-Sham hamiltoniyeni
$\varepsilon$	:Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
E	:Toplam enerji
$E_{dt}$	:Değiş-tokuş potansiyeli
$\Phi$	:Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$	:Atomik kuvvet sabiti
$B_0$	:Hacim modülü
$B'_0$	:Hacim modülünün birinci türevi
LA	:Boyuna akustik dalga
TA	:Enine akustik dalga
LO	:Boyuna optik dalga
TO	:Enine optik dalga

$\varepsilon$	:Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
$E$	:Toplam enerji
$E_{dt}$	:Değiş-tokuş enerjisi
$\Phi$	:Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$	:Atomik kuvvet sabiti
$B_0$	:Hacim modülü
$B'_0$	:Hacim modülünün birinci türevi
LA	:Boyuna akustik dalga
TA	:Enine akustik dalga
LO	:Boyuna optik dalga
TO	:Enine optik dalga

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Atomların Basit Kübik Yapıdaki Dizilişleri.....	1
Şekil 1.2. x ve y Yönlerinde Tanımlanmış Örgüler.....	2
Şekil 1.3. Örgü Temel Vektörleri.....	3
Şekil 1.4. Üç Boyutta 14 Temel Örgü.....	4
Şekil 1.5. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Geleneksel Birim Hücresi.....	5
Şekil 1.6. Yüzey Merkezli Kübik Örgü İçin İlkel Birim Hücre.....	6
Şekil 1.7. ZnS (Kübik Çinko Sülfür) Yapı İçin Geleneksel Birim Hücre.....	6
Şekil 1.8. Yüzey Merkezli Örgü İçin Birinci Brillouin Bölgesi.....	9
Şekil 1.9. Bir Yarıiletkenin Elektronik Bant Yapısı.....	11
Şekil 1.10. Bir Yarıiletkende Verici Enerji Seviyesi.....	13
Şekil 1.11. Bir Yarıiletkende Alıcı Enerji Seviyesi.....	13
Şekil 1.12. En Yakın Komşu Atomlarına $\Lambda$ Yay Sabiti İle Bağlanmış Atomların İndekslenmesi.....	14
Şekil 1.13. İki Atomlu Birim Hücredeki İki Farklı Titreşim Modu.....	16
Şekil 1.14. Kovalent Kristaller İçin Kabuk Modelinin Şematik Gösterimi.....	18
Şekil 1.15. Bir Kristalden İnelastik Saçılan Nötronların Algılanma Şeması .....	21
Şekil 1.16. Bir Kristaldeki Fotonların İnelastik Olarak Saçılmasının Algılanması Şeması.....	21
Şekil 1.17. Tipik YKEEKS Deneyinde Yüzeye Gelen ( $q$ ) Ve Yüzeyde Yansıyan ( $q'$ ) Işıklarının Yaptıkları Açılarının Değişimi.....	23
Şekil 1.18. Bir Düzlemden Elastik Olmayan Saçılma Yöntemi.....	24
Şekil 2.1. Bir Kristalin Toplam Enerjisini Kendini Doğrulama Metodu İle Hesaplama Şeması.....	29
Şekil 2.2. Çekirdek, Öz Elektronları Ve Değerlik Elektronlarından Oluşmuş Bir Atom.....	32
Şekil 2.3. Yapay Potansiyel Ve Yapay Dalga Fonksiyonunu .....	32
Şekil 2.4. Sistematik Olarak Süper Hücresinin Oluşturulması.....	42



Şekil 3.1. Katkı Atomu(Se,Te):InP(110) Yüzey Denge Geometrisi.....	45
Şekil 3.2. Se:InP(110) Yüzeyi İçin Fonon Dispersiyon Grafiği.....	47
Şekil 3.3. Yüzey Brillouin Bölgesi Merkezinde Seçilen Bazı $A'$ Fonon Modlarının Titreşimleri.....	48
Şekil 3.4. Se:InP(110) Yüzeyi İçin Yüzey Brillouin Bölgesi Merkezinde Seçilen $A''$ Karakterine Sahip Fonon Modları .....	49
Şekil 3.5. Te:InP(110) Yüzeyi İçin Hesaplanan Fonon Dispersiyon Grafiği.....	50
Şekil 3.6. Te:InP(110) Yüzeyi için $\bar{\Gamma}$ Noktasında Seçilen $A'$ Karakterine Sahip Bazı Fonon Modlarının Titreşimleri.....	52

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. ZnS (çinko blendi) yapı bileşenleri.....	7
Tablo 1.2. Bazı yarıiletkenler için enerji aralığı değerleri.....	10
Tablo 1.3. Bohr-Karman kuvvet sabitleri.....	17
Tablo 3.1. Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzey denge geometrilerine ait parametrelerin sunulması ve uygun teorik değerlerle karşılaştırılması.	46
Tablo 3.2. InP(110), Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeyleri için Yüzey Brillouin Bölgesi merkezinde hesaplanan yüzey tabakası(YTFM), yüzey altı tabakası(YATFM), bağ döndürme(BDFM) ve bağ germe(BGFM) modlarının titreşim karakterlerine göre karşılaştırılması.....	53

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, soğurma, indiyum fosfat, selenyum, tellür, yapısal özellikler, dinamik özellikler.

Bu tezde, Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeylerinin yapısal ve dinamik özellikleri düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı, ve lineer tepki yaklaşımı yardımı ile araştırıldı. Se:InP(110) yüzeyi için hesaplanan yapısal parametrelerin daha önce *ab initio* yöntemiyle elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu görüldü.

Yapısal özelliklere ek olarak, bu yüzeyler için fonon dağılımı eğrileri tespit edildi ve tartışıldı. Ayrıca Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeyleri için katkısız III-V(110) yüzeylerinde tanımlanan dönme, bağ germe ve yüzey seviyesinde zik-zak zincir modları hesaplandı. Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeylerinin fonon modlarının enerjilerinin katkısız InP(110) yüzeyinin fonon modlarının enerjilerinden daha düşük olduğu görüldü. Bu enerji farkı, bağ uzunluklarının ve Se, Te atomlarının kütleleri ile P atomunun kütlesi arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeylerinde yüzey akustik fonon modlarının genellikle en üst iki tabakadaki atomların titreşiminden kaynaklandığı görüldü. Son olarak bu tezde Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeylerinin seçilen fonon modlarının karakteristik atomik yer değiştirmeleri karşılaştırıldı.

# **STRUCTURAL AND DYNAMICAL PROPERTIES OF THE Se:InP(110) AND Te:InP(110) SURFACES**

## **SUMMARY**

Keywords: Density functional theory, absorption, indium phosphate, selenium, tellurium, structural properties, dynamical properties.

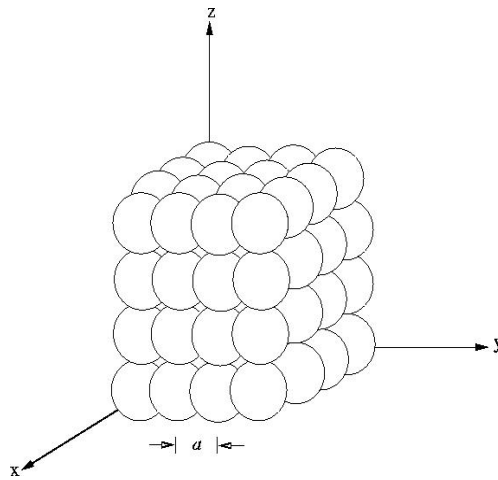
In this thesis, we have investigated the structural and dynamical properties of the Se:InP(110) and Te:InP(110) surfaces, by employing the plane wave pseudopotential method, local density approximation of the density functional theory, and a linear response approach. The calculated structural parameters for the Se:InP(110) surface are in good agreement with previous ab initio results.

In addition to the structural properties, we have presented and discussed the phonon dispersion curves for these surfaces. The rotational, bond-stretching, surface layer zig-zag chain modes identified for the clean III-V(110) surfaces have also been calculated for Se:InP(110) and Te:InP(110) surfaces. A comparison of surfaces phonons on Se:InP(110) and Te:InP(110) shows that these modes lie at energies lower than those for the clean InP(110) surface. The energy differences in these phonon modes can be linked to different bond lengths and the mass difference between Te (or Se) and P atoms. For the Se:InP(110) and Te:InP(110) surfaces, we have observed that surface acoustic phonon modes are mainly localized on the top two layer atoms. At the end of this thesis, the characteristic atomic displacement patterns of selected phonon modes on the Se:InP(110) and Te:InP(110) surfaces have been compared.

# BÖLÜM 1. KATIHAL FİZİĞİNDE TEMEL KONULAR

## 1.1. Kristal Nedir

Çevremizdeki birçok katı kristal yapıdadır. Fakat kristal yapıya en iyi örnek her zaman elmas olarak gösterilir. Bunun nedeni açıktır; çünkü elmasın dış görünüşü de kristaldir. Metaller de kristal yapıdadırlar. Fakat metaller, birçok kristalin yüksek sıcaklıkta iç içe geçmesinden oluştukları için dış görünüşleri kristale benzemez. Kısaca kristal, atomların periyodik bir şekilde dizildikleri katıdır [1]. Şekil 1.1’de atomların kübik yapıda oluşturdukları kristal gösterilmiştir. Biz kristalin üç boyutta sonsuza kadar olduğunu düşünürüz. Gerçekte kristaller sonlu yapılardır. Kristalin sonsuz olarak düşünülmesinin nedeni; yüzey etkilerinden uzaklaşmaktır. Bir kristalde atomlar Şekil 1.1’de görüldüğü gibi eşit aralıklarla dizilmişlerdir. Kısacası, bir atomun üzerine oturduğumuzda, atomun komşuluklarına bakarak nerede olduğumuzu söyleyemeyiz. Eğer kristalde bir atomdan başka bir atoma hareket edersek, hareket ettiğimizin farkına bile varmayız. Çünkü her atomun çevresi aynıdır. Bu yüzden kristaller geçiş simetrisine sahiptirler.

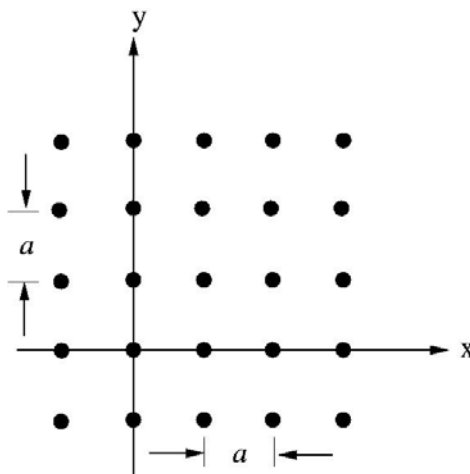


Şekil 1.1. Atomların basit kübik yapıdaki dizilişleri.

## 1.2. Örgüler

Kristali daha iyi tanımlamak amacıyla hayal edilen noktalar grubuna örgü denir [2]. Bu noktalar grubu kristaldeki atomların pozisyonlarının bulunmasına yardımcı olur. Şekil 1.2’de bir düzlem örgü gösterilmiştir. Eğer her örgü noktasının yerine bir atom koyarsak iki boyutlu kristal elde etmiş oluruz.

Şekildeki bütün noktaların çevreleri aynıdır. Bunun sonucu olarak örgü, iki boyutta geçiş simetrisine sahiptir [2].



Şekil 1.2. x ve y yönlerinde tanımlanmış örgüler.

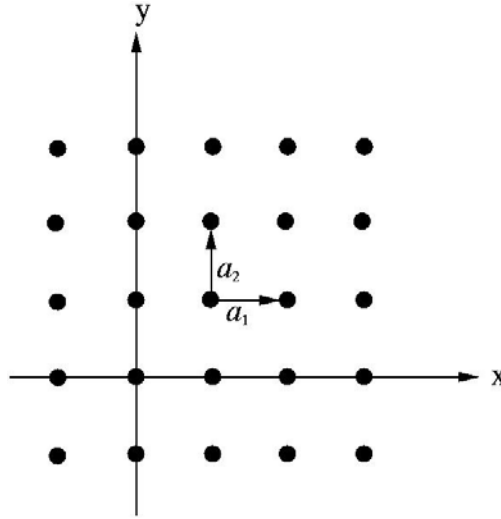
## 1.3. Temel Vektörler

Örgü içerisinde bizi bir noktadan diğer noktaya taşıyan vektöre örgü vektörü denir [2]. Örgü vektörü  $\vec{R}$  ile gösterilir. İki boyutta örgü vektörü iki farklı vektörün ( $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$ ) lineer bileşeni olarak yazılabilir. Bu  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$  vektörlerine örgü temel vektörleri denir [2]. Bu vektörlerin seçimi tamamen keyfidir. Tek şart bunların lineer bileşenlerinin her zaman bir örgü noktasına karşılık gelmesidir. İki boyutlu bir örgü için Şekil 1.3’de gösterildiği gibi;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{j} \quad (1.2)$$

yazılabilir.



Şekil 1.3. Örgü temel vektörleri.  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$

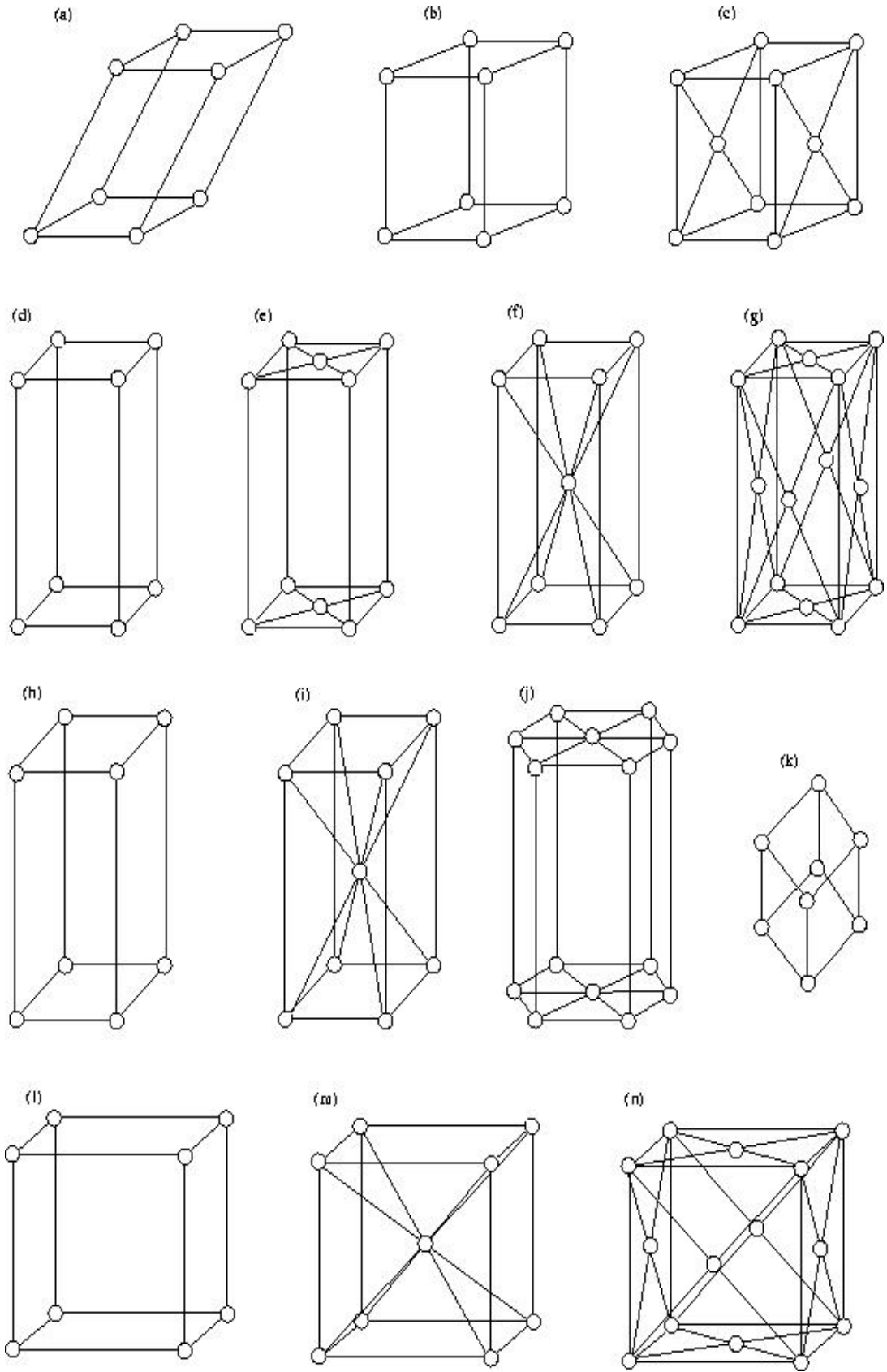
Bu vektörler cinsinden örgü vektörü;

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (1.3)$$

olarak ifade edilir.  $n_1$  ve  $n_2$  pozitif-negatif tam sayılar ve sıfır değerini alabilir.

#### 1.4. Üç Boyutta Örgüler

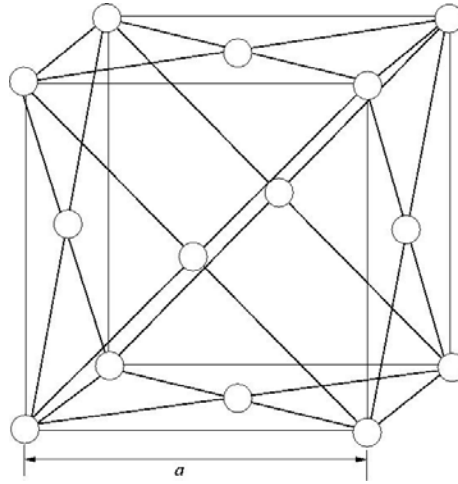
Üç boyutta 14 tane temel örgü vardır [1]. Bu örgüler Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Bu örgüler sırasıyla; triklinik (a), ilkel monoklinik (b), taban merkezli monoklinik (c), ilkel ortorombik (d), taban merkezli ortorombik (e), hacim merkezli ortorombik (f), yüzey merkezli ortorombik (g), ilkel tetragonal (h), hacim merkezli tetragonal (i), altıgen (j), trigonal (k), basit kübik (l), hacim merkezli kübik (m), yüzey merkezli kübiktir (n).



Şekil 1.4. Üç boyutta 14 temel örgü.



Bu tezde çalışılan indiyum fosfat kristalinin örgüsü bu 14 örgüden en sonuncu olan yüzey merkezli kübik örgüdür. Yüzey merkezli kübik örgü, basit kübik örgüden kolaylıkla elde edilebilir. Bir basit kübik örgünün yüzey merkezlerine birer örgü noktası konulursa oluşan yapı yüzey merkezli kübik örgü olarak bilinir. Şekil 1.5’de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu hücredeki örgü noktalarını hesaplamaya çalışalım. 8 köşenin her biri 1/8 örgü noktası içerirken, 6 yüzün her biri 1/2 örgü noktası içerir. Böylece toplam 4 atom bu birim hücrede bulunur.



Şekil 1.5. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.

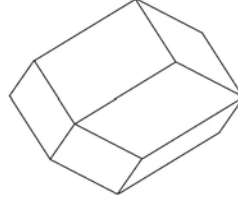
Tabii ki bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi  $\frac{a^3}{4}$  olan ilkel birim hücre Şekil 1.6’da gösterilmiştir. Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.6)$$

olarak verilir.  $[1\ 1\ 0]$  yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  olarak ifade edilir.

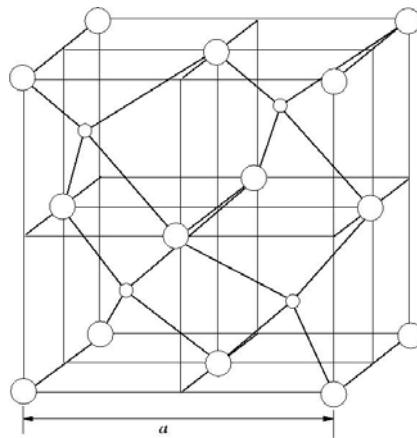


Şekil 1.6. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.

### 1.5. ZnS ( Kübik Çinko Sülfür ) Yapı

Yarıiletkenlerin birçoğu kübik çinko sülfür yapıda kristalleşir. Bu kristal yapıyı hayal etmek biraz zordur. Bu kristal yapı için geleneksel birim hücre Şekil 1.7'de gösterilmiştir [1]. Büyük küreler çinko atomlarını (Zn), küçük küreler ise sülfür atomlarını (S) temsil eder. Zn atomları yüzey merkezli kübik örgü noktalarını doldururlar. Eğer geleneksel birim hücre aynı hacimli 8 eşit küpe bölünürse sülfür atomları bu küplerden 4 tanesinin hacim merkezlerinde yer alır. Sülfür atomlarının pozisyonlarını açıklamanın bir diğer yolu da şöyledir;

Kübik Çinko Sülfür Yapı= Yüzey Merkezli Kübik Örgü + Temel



Şekil 1.7. ZnS (kübik çinko sülfür ) yapı için geleneksel birim hücre.

Bu formülde temel, atom gruplarıdır. Kısacası çinko ve sülfür atomları temel olarak ifade edilir. Çinko atomlarının bu temeldeki pozisyonları (0,0,0) ve sülfür atomlarının pozisyonları  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  olarak verilir.

Bu kristal yapıda bulunan yarıiletkenlerin örgü sabitleri Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1 ZnS (çinko sülfür) yapıdaki yarıiletkenlerin örgü sabitleri. Değerler  $\text{Å}$  (angström) cinsinden ifade edilmiştir.

BeS	4.86	ZnTe	6.09	GaP	5.44
CuCl	5.41	CdTe	6.46	GaAs	5.64
CuBr	5.68	AlP	5.45	GaSb	6.09
CuI	6.05	AlAs	5.63	InSb	6.45
ZnS	5.42	AlSb	6.10	SnSb	6.13
ZnSe	5.66				

## 1.6. Ters Örgü

Katıhal fiziğinde ters örgü bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelememiz için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar. Ters örgü vektörü;

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{g}_j \quad (1.7)$$

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

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (1.8)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad (1.9)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (1.10)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$  olarak tanımlanır. Bu denklemlerde yüzey merkezli kübik örgünün ters örgü temel vektörleri;

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1) \quad (1.11)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1) \quad (1.12)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1) \quad (1.13)$$

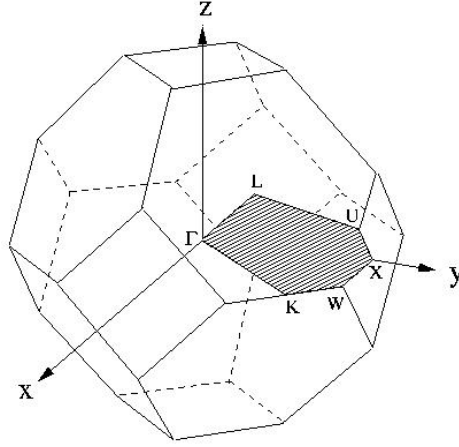
olarak bulunur. Bu sonuçlardan yüzey merkezli kübik örgünün ters örgüsünün, hacim merkezli kübik örgü olduğu açık bir şekilde görülür. Hacim merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Bu hacim simetriden dolayı 1/48'ine kadar küçültülebilir ve indirgenmiş Brillouin bölgesi adını alır. Bu 1/48'lik hacim Şekil 1.8'de taralı bölge olarak gösterilmiştir. Ana simetri yönleri;

$$\Delta = \Gamma(0,0,0) - X(0, \frac{2\pi}{a}, 0) \quad (1.14)$$

$$\Lambda = \Gamma(0,0,0) - L(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) \quad (1.15)$$

$$\Sigma = \Gamma(0,0,0) - K(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0) \quad (1.16)$$

olarak ifade edilir. Deneysel veriler bu yönlerde kolayca elde edilebildiğinden, teorik fonon eğrisi hesaplamaları bu yönlerde yapılır [3].



Şekil 1.8. Yüzey merkezli örgü için indirgenmiş Birinci Brillouin Bölgesi.

### 1.7. Yarıiletkenlerin Genel Özellikleri

Yarıiletkenler teknolojik öneme sahiptirler. Bu yüzden yarıiletkenlerde atomların ve elektronların davranışlarının incelenmesi elektronik aletlerin iyi şekilde düzenlenmesi açısından oldukça önemlidir. Yarıiletkenlerin ilkel birim hücrelerinde çift sayıda elektron bulunduğundan dolayı dolu olan en yüksek bant ile ondan bir sonraki bant arasında  $E_g$  ile gösterilen bir enerji aralığı vardır. Sonuç olarak  $T=0\text{ K}$ 'de bütün bantlar ya tam doludur yada boştur. Dolu olan en yüksek enerji bandı, değerlik bandı (DB), bundan sonra gelen bant ise iletkenlik bandı (İB) olarak adlandırılır.  $T=0\text{ K}$ 'de iletkenlik bandı tamamen boştur. Elektronları değerlik bandından bu banda taşımak için  $E_g$  kadar bir enerjiye ihtiyaç vardır.

$E_g$  aralığı fazla değilse bazı elektronlar oda sıcaklığında bile iletkenlik bandına geçebilecek enerjiye sahip olabilirler. İletkenlik bandına geçen bu elektronlar, değerlik bandında boşluklar bırakırlar. Böylece hem iletkenlik bandındaki elektronlar, hem de değerlik bandındaki boşluklar elektrik akımını iletirler. Bazı yarıiletkenler için enerji aralıkları Tablo 1.2'de listelenmiştir.

Tablo 1.2 Bazı yarıiletkenler için enerji aralığı değerleri.

Yarıiletken	$E_g$ (eV)	Yarıiletken	$E_g$ (eV)	Yarıiletken	$E_g$ (eV)
IV		III-V		II-VI	
Si	1.12	AlSb	1.52	CdS	2.42
Ge	0.67	GaAs	1.43	CdSe	1.74
C	5.48	GaP	2.26	CdTe	1.45
		GaSb	0.69	ZnS	3.6
		InAs	0.35	ZnSe	2.7
		InP	1.35	ZnTe	2.3
		InSb	0.16		

### 1.8. Yarıiletkenlerin Bant Yapısı İçin Klasik Model

Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumunun  $k=0$ 'da oluştuğunu düşünelim. Biz her zaman  $E=0$ 'ı istediğimiz yerde seçebildiğimiz için değerlik bandının üstünde  $E=0$  alalım. Böylece iletkenlik bandının başlangıç noktası  $E=E_g$  olacaktır.  $k=0$  civarında enerjiyi Taylor Serisine açarsak;

$$E_k = E(0) + \left. \frac{dE}{dk} \right|_{k=0} k + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2E}{dk^2} \right|_{k=0} k^2 + \dots \quad (1.17)$$

olur.  $k$  çok küçük olduğundan, sadece  $k$ 'nın ikinci mertebesine kadar olan terimler alınmıştır.  $E(0)$ ,  $k=0$ 'da iletkenlik bandının minimumuna tekabül eder, yani  $E_g$ 'ye eşittir.  $E_k$ ,  $k=0$ 'da minimum olduğundan  $\left. \frac{dE}{dk} \right|_{k=0}$  terimi sıfıra eşit olmalıdır. Enerjinin

ikinci türevi ise etkin kütle olan  $m_n^*$  cinsinden yazılabilir.  $\frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m_n^*}$  olduğundan;

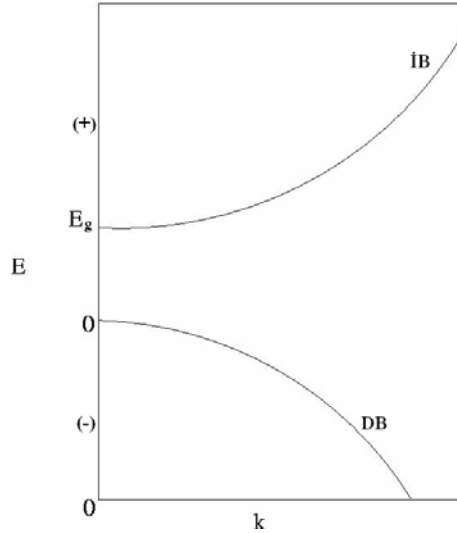
$$E = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_n^*} k^2 \quad (1.18)$$

bulunur. Bu ifade bize iletkenlik bandı için enerji değerlerinin nasıl hesaplanacağını verir. Değerlik bandı için  $E(0)=0$  olacağından;

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m_p^*}k^2 \quad (1.19)$$

olarak ifade edilir. Burada  $m_p^*$  boşlukların etkin kütlesidir.

Yukarıdaki enerji formüllerini kullanarak bir yarı iletkenin elektronik bant yapısı Şekil 1.9'da gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Bir yarıiletkenin elektronik bant yapısı.

### 1.9. Yarıiletkenlerin Fiziksel Yapıları

Yarıiletkenlerin birçoğu elmas veya çinko sülfür kristal yapıda kristalleşirler [2]. Bu yapılarda her atomun dört tane en yakın komşuluğu vardır. Atom bu komşuluklarla kovalent bağ yapar. Örneğin silisyum (Si) ve germanyum (Ge) elmas yapıda kristalleşirler. İndiyum fosfat (InP), galyum arsenik (GaAs), indiyum arsenik (InAs) ve galyum fosfat (GaP) gibi bileşikler, III-V grubu bileşikler olarak adlandırılırlar ve çinko sülfür kristal yapıya sahiptirler [1]. Galyum (Ga) ve indiyum (In) atomları üçer değerlik elektronuna sahipken, arsenik (As) ve fosfor (P) beşer değerlik elektronuna

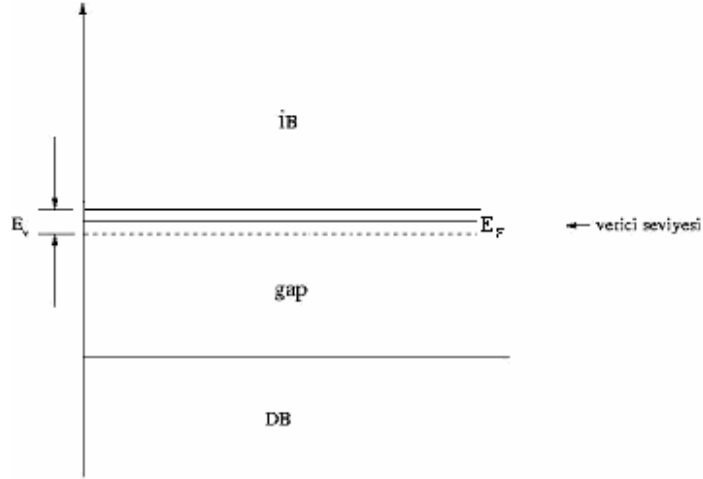
sahiptir. Böylece ortalama olarak her atoma dört değerlik elektronu düşer. Sonuç olarak atom dört komşuluğu ile kovalent bağ oluşturur. Diğer bir yarıiletken tipi ise kadmiyum sülfür (CdS) ve çinko sülfür (ZnS) gibi II-VI kristalleridir.

Her ne kadar komşu atomlar elektronlarını ortaklaşa kullanarak kovalent bağ oluştursalar da, bazı elektronlar gerekli ısı enerjisine sahiplerse, buldukları bağı terk edebilirler. Bu olayın olması için ısı enerjisi miktarının en az  $E_g$  'ye eşit olması gerekir. Eğer elektronların enerjileri  $E_g$  'den büyük ise elektronlar kristal içerisinde serbest olarak dolaşırlar. Böylece elektronların terk ettiği bağlarda boşluklar oluşur. Dolayısıyla iletkenlik bandında elektronlar, değerlik bandında ise boşluklar iletkenliği sağlarlar.

### 1.10. Katkılı Yarıiletkenler

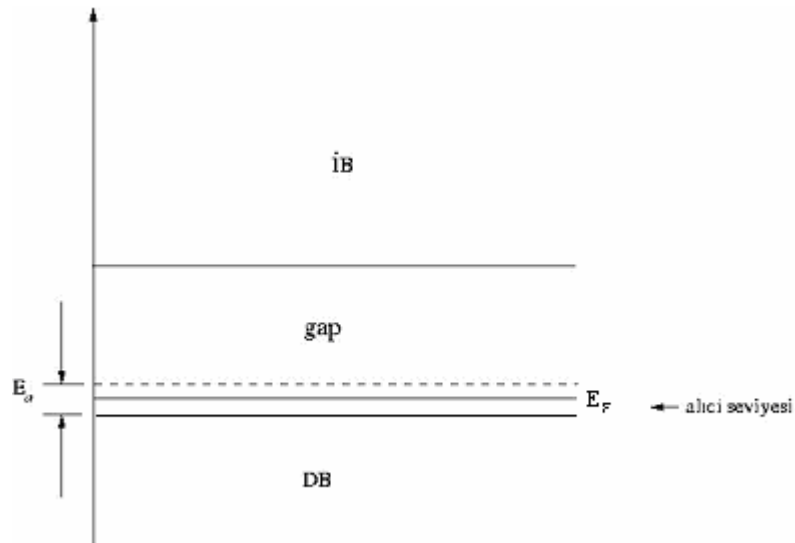
Silisyum (Si) kristalinin içerisine bir miktar arsenik (As) kattığımızda ne olacağını araştıralım. As atomları, safsızlık olarak ifade edilir. Böyle safsızlık içeren yarıiletkenler katkı yarıiletkenler olarak bilinir. As atomları daha önce Si atomları tarafından doldurulan, örgü noktalarını işgal ederler. Her As atomu dört tane Si atomu ile çevrelenmiştir. As atomu bu atomla kovalent bağ oluşturur. Her atom kovalent bağa bir elektron vererek katkıda bulunur. As'ın beşinci elektronu ise herhangi bir bağa katkıda bulunmadığından kolay bir şekilde serbest hale gelebilir. Bu elektronun bulunduğu durum safsızlık durumu olarak bilinir. Bu elektronu iletkenlik bandına uyararak için çok az bir enerji gerekir. Safsızlık durumunun enerji seviyesi, iletkenlik bandının minimumunun hemen altında yer alır. Bu yüzden As atomları, vericiler olarak adlandırılır. Verici enerji seviyesi, iletkenlik bandının minimumundan bir  $E_v$  enerjisi ile ayrılır. Şekil 1.10 bir yarıiletkende verici enerji seviyesini göstermektedir. Bu tür yarıiletkenler fazladan elektron içerdiklerinden n-tipi yarıiletkenler olarak bilinirler.





Şekil 1.10. Bir yarıiletkende verici enerji seviyesi. (İB: iletkenlik bandını, DB: değerlik bandını,  $E_F$  Fermi enerjisini, gap ise bu iki bant arasındaki boşluğu ifade eder.)

Şimdi Si'a As yerine Ga atomu katkısında bulunalım. Ga'nın üç tane değerlik elektronu olduğundan, dört tane Si atomuyla kovalent bağ yapmak için Ga atomları komşu Si-Si bandından bir elektron alarak bu bantta bir boşluk oluşmasına sebep olurlar. Bu boşluğun bulunduğu enerji seviyesi değerlik bandının maksimumunun  $E_a$  kadar üstünde yer alır. Bu enerji seviyesine alıcı enerji seviyesi de denir ve Ga atomları da alıcı atomlar olarak adlandırılır. Bir yarıiletkende alıcı enerji seviyesi Şekil 1.11'de gösterilmiştir. Fazladan boşluk içeren bu tür yarıiletkenler p-tipi yarıiletkenler olarak adlandırılır.



Şekil 1.11. Bir yarıiletkende alıcı enerji seviyesi.

### 1.11. Örgü Dinamiği

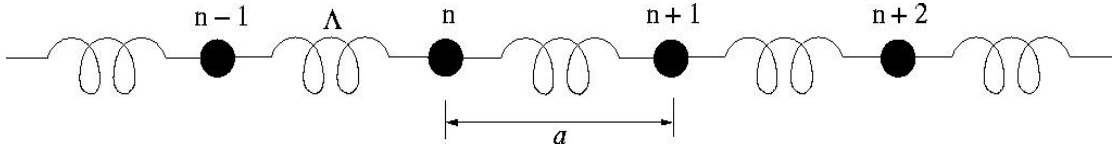
Örgü dinamiği konusu hemen-hemen bütün Katıhal Fiziği kitaplarında bir atomlu lineer örgünün incelenmesiyle başlar. Örgü sonsuz uzunlukta düşünülür ve atomlar tam sayılar ile ( $n-1, n, n+1, n+2$  gibi) gösterilir. Şekil 1.12’de bir boyutta tek atomlu lineer bir zincir görülmektedir. Bütün atomlar en yakın komşu atomlarına yay sabiti  $\Lambda$  olan bir yayla bağlanmışlardır. Denge durumunda, en yakın komşu atomlar arasındaki uzaklık  $a$  (örgü sabiti) ile gösterilir. Bir boyutta ilerleyen dalga;

$$U(x, t) = A \exp(i[qx - wt]) \quad (1.20)$$

olarak yazılır. Burada  $A$ : genlik,  $q$ : dalga vektörü ve  $w$ : açısal frekansı ifade eder. Newton’un II. Kanunu kullanıldığında açısal frekans;

$$w = \sqrt{\frac{4\Lambda}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (1.21)$$

olarak ifade edilir. Bu bağıntı  $w$  ile  $q$  arasındaki ilişkiyi verir ve Dispersiyon Bağıntısı olarak adlandırılır.



Şekil 1.12 En yakın komşu atomlarına  $\Lambda$  yay sabiti ile bağlanmış atomların indekslenmesi.  $a$ : iki atom arası uzaklık (örgü sabiti)

Üç boyutta dalga vektörünün ( $\vec{q}$ ) üç bileşeni bulunacaktır. Atomik yer değiştirme ( $\vec{U}$ ),  $\vec{r}$  ve  $t$ 'nin fonksiyonu şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\vec{r}$ ; atomun denge durumundaki pozisyonunu ifade eder. Eğer yer değiştirme vektörleri dalga vektörüne paralel ise bu tür polarizasyonlara boyuna, eğer dik ise enine polarizasyon denir. Dalga denklemleri üç boyutta;

$$\vec{U}(\vec{r}, t) = A \exp(i[\vec{q}\vec{r} - wt]) \quad (1.22)$$

biçimini alır. Eğer birim hücrede birden fazla atom varsa polarizasyonlar ne şekil alır? İki farklı titreşim modu Şekil 1.13’de gösterilmiştir. Modların birinde atomlar birbirine zıt olarak titreşirler. Diğer moda ise küçük ve büyük atomlar aynı fazda hareket etmektedirler. Birinci mod Optik Mod, ikinci mod ise Akustik Mod olarak adlandırılır. Birim hücresinde  $p$  tane atom bulunan bir kristal için şu kurallar bulunabilir; *i*) seçilen herhangi bir dalga vektörü için  $3p$  tane mod vardır, *ii*) bu modlardan 3 tanesi akustik moddur, *iii*)  $3p-3$  tanesi de optik moddur. Bu modların hesaplanması için atomlar arası kuvvet sabitlerinin belirlenmesi gerekir. Üç boyutta kuvvet sabiti  $3 \times 3$ ’lük bir matristir. Bu matrisin en genel formu;

$$\{\Phi_{i,j}\}(atom - atom) = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

şeklinde ifade edilir. Görüldüğü gibi bu matriste dokuz tane parametre bulunmaktadır. Grup simetrisine göre bu parametrelerin sayısı azaltılabilir.

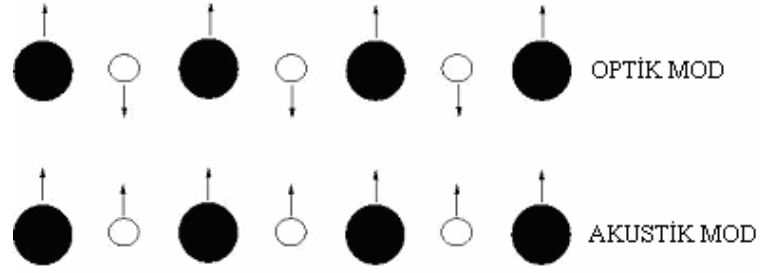
Örgü titreşimlerinin de enerjisi kuantumludur. Örgü dalgasının kuantumlu enerjisi  $E = \hbar\omega$  olarak verilir. Örgü dalgalarının kuantumlu enerjileri fonon olarak adlandırılır. Titreşimin enerjisi  $\hbar\omega$ ’nın katları cinsinden yazılabilir. Bir modun ortalama termal enerjisi;

$$E(\vec{q}, \nu) = \hbar\omega(\vec{q}, \nu) \langle n(\vec{q}, \nu) \rangle \quad (1.24)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada  $\langle n(\vec{q}, \nu) \rangle$   $\nu$ . moddaki fononların sayısıdır. Sıcaklığa bağlı olan bu sayı;

$$\langle n(\vec{q}, \nu) \rangle = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{q}, \nu)}{k_B T} - 1\right) \right]^{-1} \quad (1.25)$$

biçimini alır.  $k_B$  Boltzman sabitidir. Bu formül fononlar için Bose-Einstein dağılımı olarak bilinir.



Şekil 1.13. İki atomlu birim hücredeki iki farklı titreşim modu.

## 1.12. Yarıiletkenler İçin Örgü Dinamiği Modelleri

### 1.12.1. Teorik gelişmeler

Kristallerin örgü dinamiği teorisi Bohr ve Karman'ın 1912'de yayınladığı makale ile başlar. Bohr ve Karman teorilerinde atomun hareketini, atomik koordinatlara bağlı olan potansiyel fonksiyonu kullanarak elde ettiler. Bu teori, elmasın örgü dinamiğinin çalışılması amacıyla Smith tarafından kullanıldı. Smith, Bohr-Karman kuvvet sabitlerini hesaplamak için elmasın elastik sabitlerini kullandı ve daha sonra elmasın fonon spektrumunu yüksek simetri yönlerinde hesapladı. Herman işi daha ileriye götürerek kuvvet sabitlerini beşinci yakın komşuluğa kadar tayin etti ve Ge'un titreşim spektrumunu hesapladı. Bunu Tablo 1.3'de görülen Bohr-Karman kuvvet sabitlerini, deneysel elastik sabitleri ve titreşim frekansları değerlerini kullanarak tayin etti. Sadece en yakın komşu atomlar düşünüldüğünde kuvvet sabiti matrisi iki tane bağımsız parametre içerir ( $\alpha$  ve  $\beta$ ). Fakat beşinci komşuluklara kadar gidildiğinde bağımsız parametre sayısı on altıya çıkar. Her ne kadar bu modelden elde edilen sonuçlar deneysel fonon bulgularıyla uyumlu olsa da, model çok fazla bağımsız parametre içerdiğinden günümüzde fazla kullanılmaz.

1959 yılında Cochran kovalent kristaller için kabuk modelini geliştirdi. Bu modelde iyonun çekirdeği ve iç elektronları kor olarak adlandırılırken, değerlik elektronları ise bu korun çevresinde bir kabuk olarak düşünüldü. Şekil 1.14'te bu düşünce grafiksel olarak gösterilmiştir. Bu modelde toplam altı tane etkileşim vardır. Bu etkileşimler kor(1)-kor(2), kabuk(1)-kabuk(2), kor(1)-kabuk(1), kor(2)-kabuk(2), kor(1)-kabuk(2), kor(2)-kabuk(1) olarak ifade edilir. Bu model Si ve Ge'nin yanı sıra GaAs

için de başarılı bir şekilde Waugh-Dolling tarafından uygulanmıştır. Fakat bu model deneysel verilere ihtiyaç duymakta ve on dört tane bağımsız parametre içermektedir.

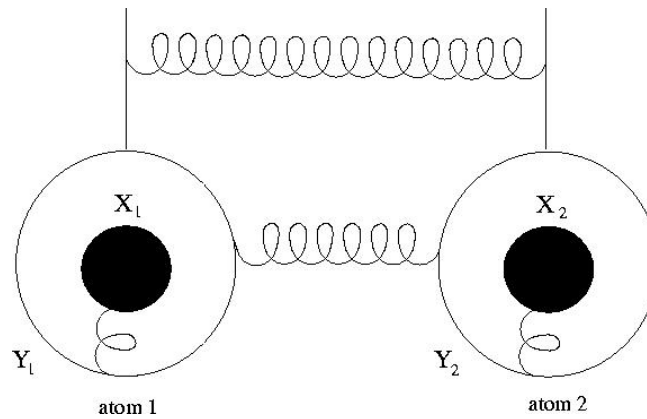
Tablo 1.3 Bohr-Karman kuvvet sabitleri [2].

Kabuklar	Genel Born-von Karman Matrisleri	Parametre Sayısı
1	$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{bmatrix}$	2
2	$\begin{bmatrix} \mu & \nu & \delta \\ \nu_1 & \mu_1 & \delta \\ -\delta & -\delta & \lambda \end{bmatrix}$	4
3	$\begin{bmatrix} \mu' & \nu' & \delta' \\ \nu' & \varepsilon' & \delta' \\ \delta' - \delta' & \lambda' \end{bmatrix}$	4
4	$\begin{bmatrix} \mu'' & 0 & 0 \\ 0 & \mu'' & 0 \\ 0 & 0 & \mu'' \end{bmatrix}$	2
5	$\begin{bmatrix} \mu''' & \nu''' & \delta''' \\ \nu''' & \mu''' & \delta''' \\ \delta''' & \delta''' & \lambda''' \end{bmatrix}$	4

Değerlik kuvvet modeli de yarıiletkenlerin deneysel özelliklerini incelemek için kullanılmıştır. Bu modelde potansiyel enerji, atomların koordinatları ve bağ açıları cinsinden yazılır. Keating potansiyel enerjisi bir O atomu için aşağıdaki formda yazdı.

$$\Phi = \frac{1}{2} \alpha \left( \frac{3}{4r_0^2} \right) \sum_{i=0}^4 [\Delta(r_{0i}, r_{0i})]^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 B_s \left( \frac{3}{4r_0^2} \right) \sum_{i,j} [\Delta(r_{0i}, r_{0j})]^2 \quad (1.26)$$

Burada  $\alpha$  ve  $B_s$  parametreleri sırasıyla merkezi ve merkezi olmayan kuvvet sabitleridir.  $i$  ve  $j$  O. atomun en yakın komşularıdır. Bu model Si ve Ge için fonon-dispersiyon eğrilerini deneysel verilerle uyumlu bir şekilde vermektedir. Bu modelin diğer modellere göre avantajı daha az sayıda bağımsız parametre içermesidir.



Şekil 1.14. Kovalent kristaller için kabuk modelinin şematik gösterimi. (X= kor, Y= elektron kabuk)

Phillips 1968 yılında temel yarıiletkenlerde iyonlar değiştirildiği zaman bile maksimum yük yoğunluğunun bağın tam ortasında bulunacağını söyledi. Bunu kullanan Weber örgü dinamiği için yeni bir model geliştirdi. Literatürde bu model Bağ Yükü Modeli olarak bilinir. Bu modelde elektronlar bağın tam ortasında bir parçacık olarak düşünülür. Bu parçacıklar bağ yükü parçacıkları olarak adlandırılır ve kısaca BY olarak ifade edilir. Bu model Bağ Kuvveti Modeline göre daha fizikseldir çünkü iyonların yanı sıra, değerlik elektronlarının da katkısını içermektedir. Her ne kadar değerlik elektronlarının katkısı Kabuk Modelinde de hesaplanmış olsa da, bu model Kabuk Modeline göre daha az parametre içerdiği için

günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu modellerin hepsi kuvvet sabitlerini hesaplamada deneysel verilere (elastiklik sabitleri, fonon frekansları gibi) ihtiyaç duymaktadır. Günümüzde hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymayan Lineer Tepki Metodu geliştirilmiştir. Bu metot sadece atomların pozisyonlarını veri olarak kullanmakta ve toplam enerjiyi hesapladıktan sonra, Harmonik Yaklaşım altında kuvvet sabitlerini hesaplamaktadır. Bu modelden elde edilen sonuç hem metaller hem de yarıiletkenler için deneysel verilerle oldukça uyumludur. Modelin diğer bir güzel yanı ise hakkında hiçbir deneysel veri bulunmayan sistemlere de sağlıklı bir şekilde uygulanmasıdır. Bu model diğer modellere göre daha fazla kuantum fiziği içerdiğinden bilgisayar hesaplamaları daha çok zaman almaktadır. Günümüzde bilgisayarların hızlı bir şekilde gelişmesi bu problemi de ortadan kaldırmaktadır. Bu tezdeki bütün hesaplamalar bu metot kullanılarak yapılacaktır.

### 1.12.2. Deneysel teknikler

Deneysel olarak, tek kutuplu ve çok kutuplu yarıiletkenlerin dispersiyon eğrileri, nötronların inelastik saçılmaları kullanılarak incelenir. Bu metotta, bir kristalin içine giren termal nötron demetinin  $w$  örgü dalgası ve  $\vec{q}$  dalga vektörü ile etkileşimi gözlenir. Nötron ve örgü dalgası arasındaki enerji değişimi  $\hbar w$ 'nın katları cinsinden ifade edilmelidir çünkü örgü dalgasının enerjisi kuantumludur. Örneğin, enerji bir  $\hbar w$  kadar değişecektir. Eğer nötron bir fonon soğursa, nötronun enerjisi  $E$ , enerjinin korunumlu olmasından dolayı  $\hbar w$ 'nın katları cinsinden artacaktır.

Bunun yanında, momentumun korunumu da sağlanmalıdır. Böylece, fonon soğurulması durumunda enerji ve momentumdaki değişim;

$$E_{ns} = E_{ni} + \hbar w \quad (1.27)$$

$$P_{ns} = P_{ni} + \hbar \vec{q} \quad (1.28)$$

olarak ifade edilir. Burada  $n_i$  nötronun ilk halini,  $n_s$  nötronun son halini ve  $P$  nötronun momentumunu temsil eder. Eğer nötron bir fonon yayınlarsa, aynı eşitlikler aşağıdaki şekilde yazılır:

$$E_{ns} = E_{ni} - \hbar\omega \quad (1.29)$$

$$P_{ns} = P_{ni} - \hbar\vec{q} \quad (1.30)$$

Bir kristaldeki inelastik saçılan nötronların algılanması genellikle Şekil 1.15'de gösterildiği gibi bir geometri kullanılarak mümkündür. Nötron detektörü şekilde gösterildiği gibi x-y düzlemlerine, y eksenine ile  $\theta_2$  açısı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Böylece detektör bu yön boyunca saçılan nötronların enerjilerini ölçer. Kristalin özellikleri ve detektörün pozisyonu ile değişen kristalin dispersiyon eğrileri bu yolla tespit edilebilir.

Nötron saçılmasındaki gibi, fotonlar da bir fonon soğurarak veya yayınlayarak saçılabilir. Fonon soğurması için;

$$\omega_s = \omega_i + \omega \quad (1.31)$$

$$\vec{q}_s = \vec{q}_i + \vec{q} \quad (1.32)$$

ve fonon yayınlaması için;

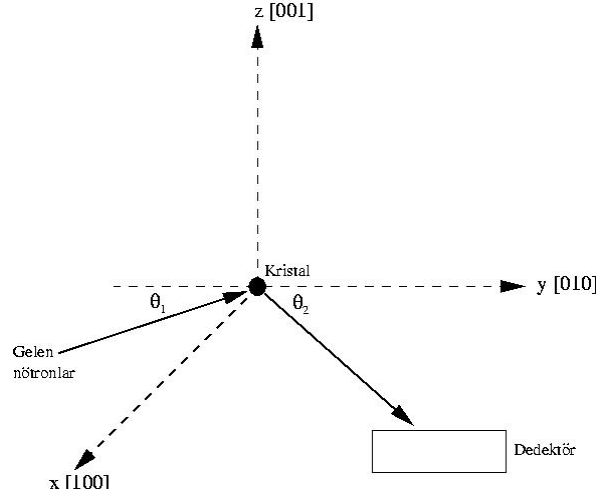
$$\omega_s = \omega_i - \omega \quad (1.33)$$

$$\vec{q}_s = \vec{q}_i - \vec{q} \quad (1.34)$$

denklemleri yazılabilir. Burada  $(\omega_i, \vec{q}_i)$  gelen fotonu,  $(\omega_s, \vec{q}_s)$  saçılan fotonu ve  $(\omega, \vec{q})$  fononu temsil eder. Akustik modlar tarafından fotonların saçılması Brillouin

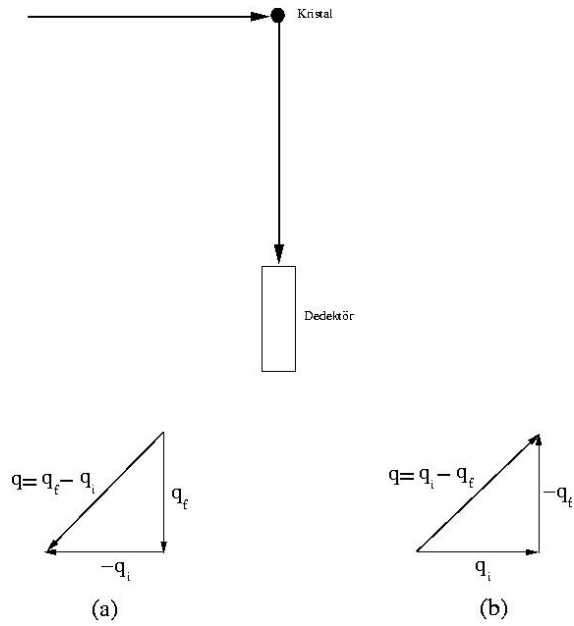


Saçılması olarak adlandırılır. Saçılma optik fononlar içerdiğinde ise Raman Saçılması olarak adlandırılacaktır.



Şekil 1.15. Bir kristalden inelastik saçılan nötronların algılanma şeması.

Bir kristaldeki fotonların inelastik olarak saçılmasının algılanması Şekil 1.16'da gösterilmiştir. Detektör gelen ışık demeti ile  $90^\circ$ lik açı yaparak saçılan ışığı tespit eder.



Şekil 1.16. Bir kristaldeki fotonların inelastik olarak saçılmasının algılanması şeması. a) Fonon soğuran kristalin dalga vektöründeki değişim. b) fonon yayınlayan kristalin dalga vektöründeki değişim. ( $q_f$ : kristalin son dalga vektörü,  $q_i$ : kristalin ilk dalga vektörü,  $q$ : kristalin dalga vektörü.)

Fotonların inelastik saçılmaları Brillouin bölgesi merkezine yakın fononlar ile dalga vektörlerinin ölçümünü gerçekleştirir çünkü bir foton birinci Brillouin bölgesindeki tipik boyutlardan çok daha az dalga sayısına sahiptir. Yine de tüm dalga vektörleri için nötron saçılması ile fonon frekansları ölçülebilir.

### 1.13. Yarıiletken Yüzeyler İçin Örgü Dinamiği Modelleri

#### 1.13.1. Deneysel teknikler

1887'de Lord Rayleigh elastik yüzey dalgalarını (uzun dalga boylu yüzey fononları) ortaya attı. Rayleigh dalgalarıyla uyum gösteren yüzey fonon modları özellikle Elastikiyet Teorisinin iskeletinin elde edilmesini sağladı. Böylece Rayleigh dalgasının doğasının cisimlerin elastik sabitlerine bağlı olduğu ortaya çıktı. Yüzey Brillouin bölgesi merkezindeki yüzey optik fononları ilk kez 1965'de, Fuchs ve Kliewer tarafından tespit edildi. Fuchs-Kliewer fononu frekansı, aşağıdaki gibi verilir:

$$w_{FK} = w_{To} \left[ \frac{(\varepsilon(0) + 1)}{(\varepsilon(\infty) + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.35)$$

Burada  $\varepsilon(0)$  ve  $\varepsilon(\infty)$  sırasıyla statik ve optik dielektrik sabitleridir ve  $w_{To}$  Brillouin bölgesi hacminin merkezindeki enine optik fononun frekansıdır.

Fuchs-Kliewer yüzey fononları ilk kez Yüksek Kararlılık Elektronları Enerji Kaybı Spektroskopisi (YKEEKS) kullanılarak ZnO (çinko oksit) yüzeyleri üzerinde tespit edildi. Bu deneyde yaklaşık aynı E ( $E \approx 10-300$  eV) enerjisine sahip bir elektron demeti  $\theta_i$  geliş açısıyla bir yüzeye etki ettirildi (Şekil 1.17). Çıkan demetin  $\theta_s$  açısı ise sabit tutuldu. Bir elektronun bir fonona göre yüzeyde çok daha fazla enerjiye sahip olduğu gözlemlendi. Böylece dalga vektörleri için  $|\vec{q}| \approx |\vec{q}'|$  ve momentumun korunumuna bağlı olarak yüzeyde;

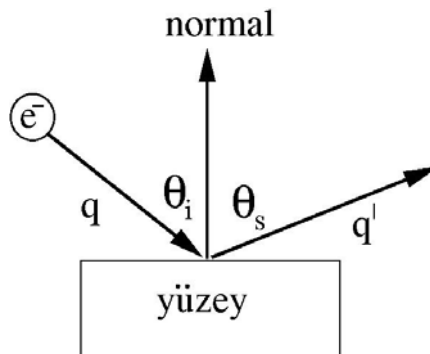
$$q|(\sin \theta_s - \sin \theta_i)| = q_{S\parallel} \quad (1.36)$$

denklemini yazılabilir. Bu eşitlik ve enerjinin korunumu kullanılarak, yüzey fonon dispersiyon eğrileri elde edilebilir. Bu teknik aynı zamanda III-V(110) yüzeylerindeki Fuchs-Kliwer yüzey fononlarının hesaplanmasında da kullanılabilir. Son zamanlarda GaAs(110) ve InP(110) yüzey fonon dispersiyonları bu teknik kullanılarak çalışılmaktadır.

Yüzey çalışmalarında, hacim fononlarının hesaplanması için kullanılan nötron saçılmasına tamamen benzer olan He(helyum) atom demetlerinin saçılması tekniği kullanılabilir. Bir He atomu demeti çalışılan yüzey ile etkileşir ve saçılan atomların enerjileri belirlenir. Gelen He atomları için dalga vektörü  $\vec{q}_i$  ile gösterilir ve buna karşılık gelen enerji;  $E_i = \frac{\hbar^2 q_i^2}{2M_{He}}$  olarak ifade edilir, saçılan dalga vektörü  $\vec{q}_s$  ile gösterilir ve buna karşılık gelen enerji;  $E_s = \frac{\hbar^2 q_s^2}{2M_{He}}$  olur.  $\Delta w$  enerji farkı ve atomların saçıldıkları düzleme paralel yöndeki enerji transferi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hbar w = E_s - E_i \quad (1.37)$$

$$\Delta \vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_{s\parallel} - \vec{q}_{i\parallel} \quad (1.38)$$

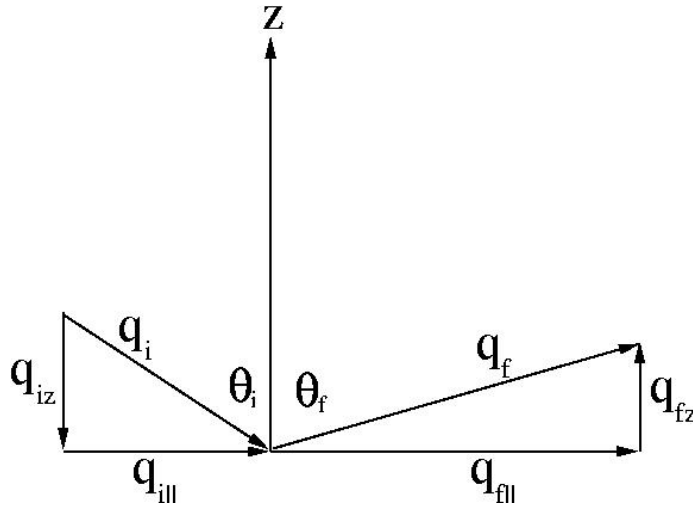


Şekil 1.17. Tipik YKEEKS deneyinde yüzeye gelen ( $q$ ) ve yüzeyden yansıyan ( $q'$ ) ışınların yaptıkları açıların değişimi görülmektedir. ( Dalga vektörü için  $\theta_i$  : geliş açısı,  $\theta_s$  : yansıma açısıdır.)

Şekil 1.18'de bir düzlemden elastik olmayan saçılma yöntemi görülmektedir. Bu şekilden açıkça görülebildiği gibi  $\Delta q_{\parallel} = q_s \sin \theta_s - q_i \sin \theta_i$  şeklindedir ve enerjinin korunumu ise:

$$\hbar \Delta w = E_i \left[ \frac{(\sin \theta_i + \frac{\Delta q_{\parallel}}{q_i})^2}{\sin^2 \theta_s} - 1 \right] \quad (1.39)$$

olarak verilmektedir. III-V(110) yüzey fononları da bu metot kullanılarak hesaplanmıştır. YKEEKS'e kıyasla bu metot daha yüksek enerji çözünürlüğünde daha avantajlıdır. YKEEKS için 1 meV'dekine kıyasla bu metotta enerji yaklaşık 0.3-0.6 meV olur. Diğer yandan, He atomlarının enerjileri çok düşük olduğunda (20-30 meV aralığında) bu teknikteki daha yüksek fonon enerjilerine ulaşamaz. Sb (antimon) atomunun III-V yarıiletkenlerinin (InP, GaAs, GaP) (110) yüzeylerindeki titreşimleri Raman Saçılması kullanılarak incelendi. Daha önce söylediğimiz gibi, bu teknik sadece sifıra yakın dalga vektörleri için ölçülen fononlarda kullanılır. Bu üç teknik arasında bir kıyaslama yapılırsa YKEEKS tekniği için söylenebilecek tek şey bu tekniğin yarıiletken yüzeylerdeki fononların çalışılmasında faydalı olduğudur.



Şekil 1.18. Bir düzlemden elastik olmayan saçılma yöntemi. ( $q_{i\parallel}$ : gelen düzlem dalga vektörü,  $\vec{q}_{f\parallel}$ : yansıyan düzlem dalga vektörüdür.)

### 1.13.2. Teorik bilgiler

Yarıiletken yüzeylerin titreşim özellikleri birçok teorik metot tarafından incelenmiştir. Bağ uzaması ve bağ dönmesi kuvvet sabitlerini kullanarak GaAs(110) ve Si(111) yüzeylerinin titreşim özellikleri incelenmiştir. Literatürde bu model Kuvvet Sabitleri Modeli olarak bilinir. Bu modelde kuvvet sabitleri deneysel fonon frekansları kullanılarak elde edilir. Şu bir gerçektir ki yüzeydeki atomların bağ uzunlukları, bozulan simetriden dolayı hacimdeki bağ uzunluklarından farklı olacaktır. Bu farklılıktan dolayı bu modelde elde edilen kuvvet sabitleri yeni bağ uzunluklarına göre modifiye edilmelidir. Bu işlem aşağıdaki formül kullanılarak yapılır:

$$c_{yüzey} = c_{hacim} \frac{d_{hacim}^2}{d_{yüzey}^2} \quad (1.40)$$

Burada  $c_{yüzey}$  ve  $c_{hacim}$  yüzey ve hacim için kuvvet sabitleridir,  $d_{yüzey}$  ve  $d_{hacim}$  ise yüzey ve hacim için bağ uzunluklarıdır. Yüzey fononları Sıkı Bağ Modeli kullanılarak da incelenmiştir. Fakat bu model de yukarıdaki model gibi deneysel verilere ihtiyaç duymaktadır. Son on yılda Adiyabatik Bağ Yükü Modeli yarıiletken yüzeylerine uygulanmıştır. Her ne kadar bu model de deneysel verilere ihtiyaç duysa da Sıkı Bağ Modeline göre daha az bağımsız parametre ve daha az bilgisayar hesaplaması içerdiğinden daha çok tercih edilmektedir. Bunların hepsinin ötesinde hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan Lineer Tepki Yöntemi de yarıiletken yüzeylerinde fonon hesaplamaları için kullanılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi modelin temel özelliği hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymaması ve yüzey için de kuvvet sabitlerini doğrudan hesaplamasıdır.

## BÖLÜM 2. TEORİ

### 2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Bu teorinin temelleri 1960'ların ortalarında çok elektronlu sistemlerin temel hal özelliklerinin (yapısal, elektronik ve titreşim) belirlenmesi için ortaya atılmıştır. Bu metot Hohenberg – Kohn (1964) ve onun devamı olan Kohn – Sham teoremi ile yerel yoğunluk yaklaşımı ve pseudo (yapay) potansiyel metodu kullanılarak birbirinden farklı birçok değişik sistem için, kesin ve beklenen sonuçların elde edilmesinde basit bir taslak oluşturmayı sağlar [4].

Çok elektronlu bir kristali oluşturan iyonlar ve elektronlar göz önüne alındığında Schrödinger eşitliği şu şekilde yazılabilir:

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

Burada  $\hat{H}$  hamiltoniyen,  $\Psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  ise konumları sırasıyla  $\mathbf{R}$  ve  $\mathbf{r}$  ile gösterilen iyonlar ve elektronlar için toplam dalga fonksiyonudur. İyonların ve elektronların kendi aralarında etkileşmelerini içeren yukarıda belirttiğimiz  $\hat{H}$  hamiltoniyenin açık şekilde yazılımı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{iyon}} + \hat{V}_{\text{iyon-iyon}} + \hat{T}_{\text{elektron}} + \hat{V}_{\text{elektron-elektron}} + \hat{V}_{\text{elektron-iyon}} \quad (2.2)$$

Bu denklemdeki  $\hat{T}_{\text{iyon}}$  ve  $\hat{V}_{\text{iyon-iyon}}$  sırasıyla iyonların kinetik ve potansiyel enerji işlemcileri,  $\hat{T}_{\text{elektron}}$  elektronların kinetik enerji işlemcisi,  $\hat{V}_{\text{elektron-iyon}}$  elektronlarla iyon arasındaki etkileşim terimi ve  $\hat{V}_{\text{elektron-elektron}}$  ise elektronların birbiriyle etkileşiminden kaynaklanan potansiyel enerji terimidir.

Yoğunluk Fonksiyon teorisi (2.1) denklemiyle verilen enerji öz değerlerini ve öz fonksiyonlarını bulmakta kullanılır. Yoğunluk fonksiyon teorisi, bir elektron sistemi için sadece elektronlar düşünüldüğünde toplam enerji ifadesindeki her bir terimin elektron yük yoğunluğu  $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyonu olarak yazılması esasına dayanır. Bu yaklaşım elektronların yanında çekirdek hareketsiz kabul edildiğinden tutarlı olmaktadır.

### 2.1.1. Hohenberg – kohn teoremi

Bir kristal ele alındığında ortamda bulunan iyonlardan kaynaklanan bir  $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$  potansiyelinde hareket eden elektronlardan oluşmuş bir sistem toplam enerji elektron yük yoğunluğu  $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılır [5]:

$$E_{\text{el}}[V_{\text{dış}}, n] = T[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{dış}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.3)$$

(2.3) denkleminin sağ tarafındaki birinci ve üçüncü terimler sırasıyla sistemin kinetik enerjisi ve elektron – elektron etkileşme enerjisidir. Bu denklemdeki ikinci terim ise, iyonlardan kaynaklanan potansiyel enerjiyi göstermektedir. Denklem (2.3)'de yer alan  $\mathbf{r}$  ve  $\mathbf{r}'$ , birbirleriyle etkileşen iki farklı elektronun konumlarını gösterir. Bu teorem daha sonraki yıllarda Kohn ve Sham tarafından geliştirilmiştir.

### 2.1.2. Kohn – sham teoremi

Bu teoremin Hohenberg – Kohn teoremine getirdiği yenilik, kullanılan toplam enerji eşitliğine  $E_{\text{dt-e}}$  şeklinde ifade edilen yeni bir enerji terimi eklenmesidir. Böylece toplam enerji ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir [6]:

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{dış}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{dt-e}}[n] \quad (2.4)$$

Yeni eklenen  $E_{\text{dt-e}}$  terimi, elektronların spinlerinden kaynaklanan karşılıklı etkileşme ve değiş-tokuş enerjisi olarak tanımlanır.

Bu teoremdede toplam enerjide yazılan tüm potansiyel ifadeleri, Kohn – Sham potansiyeli olarak adlandırılan tek bir potansiyel terimi altında toplanmaktadır. Bu potansiyel ifadesi,

$$V_{dt-e} = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n[r]} \quad (2.5)$$

olmak üzere,

$$V_{KS}[n(r)] = V_{dış}(r) + V_C + V_{dt-e}(n) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır. Böylece bu teoremdede, (2.6) ile verilen potansiyel ifadesi de kullanılarak Kohn – Sham hamiltoniyeni adıyla yeni bir hamiltoniyen aşağıdaki gibi tanımlanır:

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

Artık denklem (2.7)'de belirtilen hamiltoniyen ifadesinden yararlanılarak, ( $j = 1, 2, 3, \dots, N$ ) olmak üzere  $\Phi_j(r)$  terimi, birbiriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonları ve  $\epsilon_j$  terimleri de enerji özdeğerleri olmak üzere Kohn - Sham eşitlikleri adıyla bilinen denklemler aşağıdaki gibi yazılabilir [6]:

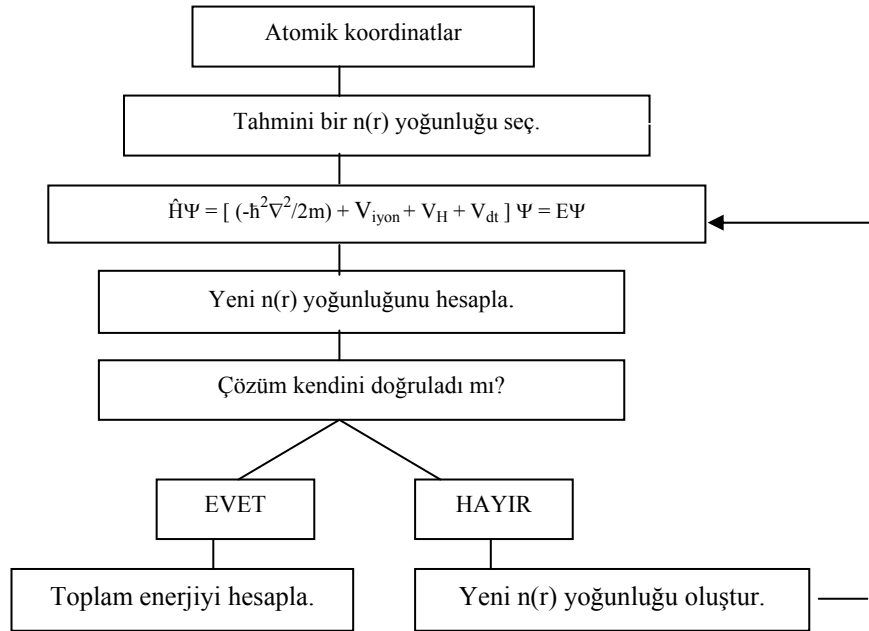
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \Phi_j(r) = \epsilon_j \Phi_j(r) \quad (2.8)$$

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\Phi_j(r)|^2 \quad (2.9)$$

Denklem (2.9)'daki köşeli parantez içerisindeki ifade Kohn – Sham hamiltoniyeni olarak bilinir [6]. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözüm yapmaktadır. Bu yüzden kendini doğrulayabilen Kohn –Sahm eşitlikleri olarak bilinirler. Bu doğrulama işlemi Şekil (2.1)'deki algoritma ile gösterilmiştir [7,8].



Bu diyagrama bakılırsa programın çalışma prensibi kısaca açıklanabilir. Programda, girilen atomik koordinatlara göre tahmini bir  $n(r)$  yoğunluğu seçilmekte ve (2.8) denkleminde  $\Phi_j(r)$  dalga fonksiyonları elde edilmektedir. Daha sonra bulunan bu dalga fonksiyonları kullanılarak (2.9) denklemiyle yeni bir  $n(r)$  yoğunluğu hesaplanır. Eğer bu  $n(r)$  yoğunluğu, başta girilen  $n(r)$  yoğunluğuna eşitse program toplam enerjiyi hesaplayıp durur; değilse yeni bir  $n(r)$  yoğunluğu seçilerek döngü devam eder. Bu program bizim verdiğimiz  $n(r)$  yoğunluklarını kullanarak enerjinin minimum değerini bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren  $n(r)$  elektronik yük yoğunluğu fonksiyonu, taban hali yoğunluk fonksiyonu olur ve  $\rho(r)$  şeklinde gösterilir.



Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodu ile hesaplama şeması.

Bundan sonraki işlemler bu  $\rho(r)$  değeri esas alınarak yapılır. Artık denklem (2.4) ile verilen toplam enerji ifadesi şu şekilde olur:

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_o[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} E_{dt-e}[\rho] \quad (2.10)$$

### 2.1.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Bu yaklaşıma göre sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir [4,9]. Böylece  $\rho(r)$  yük yoğunluğu sistem içinde değişmez kabul edilir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \quad (2.11)$$

Bu formülden de anlaşılacağı gibi yerel yoğunluk yaklaşımının amacı bir kaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız  $E_{dt-e}[\rho]$  değerinin belirlenmesidir. Denklem 2.11'deki  $\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)]$  ifadesi elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş etkileşim enerjisini gösterir. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş potansiyeli ise

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (2.12)$$

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

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (2.13)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 2.12'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (2.14)$$

Sonuç olarak denklem 2.10, denklem 2.6, denklem 2.11 ve denklem 2.12'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \} \rho(r) \quad (2.15)$$

Bu eşitlikteki 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 belirlenmesidir.  $\varepsilon_{dt-e}$  için uygun olan bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Wigner (1938)(Ryd biriminde  $1Ryd=13.6 \text{ eV}$  )

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

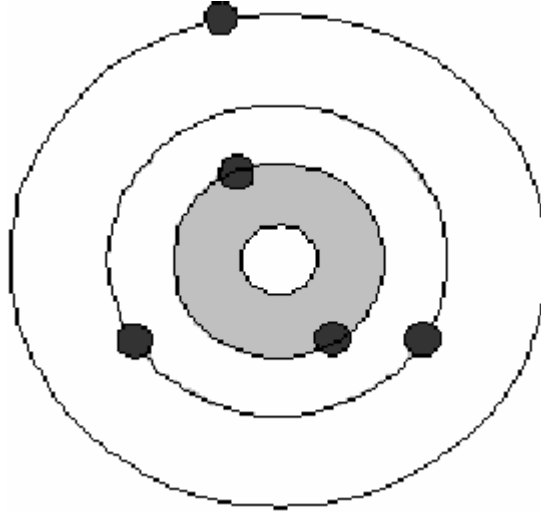
Ceperley ve Alder [10], Perdew ve Zunger [11]'in belirledikleri parametreleri kullanarak, kutuplanmamış bir elektron gazı için (Hartree biriminde,  $1Hartree=2Ryd$ ) aşağıdaki sonucu bulmuşlardır:

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

Bu tez hazırlanırken, son denklemde verilen Ceperley ve Alder'in sonuçları kullanılmıştır.

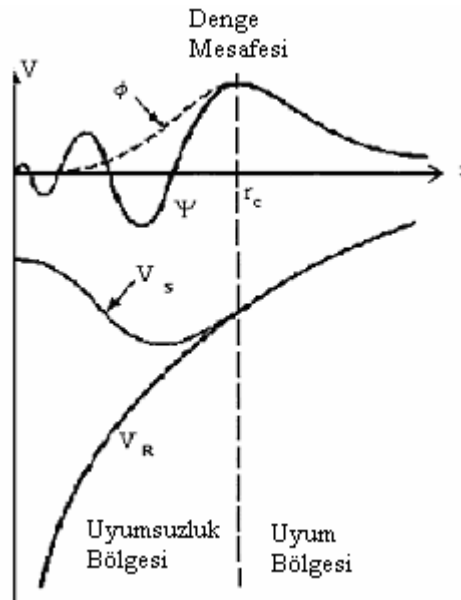
#### 2.1.4. Yapay (pseudo) potansiyel metodu

Bu yaklaşımda bir atom öz bölgesi ve değerlik elektronları olmak üzere iki kısımdan meydana gelmiş bir sistem olarak düşünülür. Öz bölgesi çekirdek ve elektronlar tarafından tamamen doldurulmuş bölgeleri içerir; örneğin  $1s^2 2s^2 2p^1$  elektronik dizilimine sahip B atomunda  $1s^2$  yörüngesindeki elektronlar öz elektronlardır. Bu Şekil 2.2'deki taralı kısımdır.



Şekil 2.2. Çekirdek, öz elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.

Sözde potansiyel teorisine göre kimyasal ve fiziksel özellikler incelenirken değerlik elektronları çok önemli bir rol oynar. Bu yaklaşım ile Şekil 2.3'de görüldüğü gibi kolayca sonlu bir değere ulaşmayan coulomb potansiyeli ( $V_R$ ) yerine, sadece değerlik elektronları düşünülerek hesaplanan ve sonlu bir değer alabilen sözde potansiyel ( $V_s$ ) kullanılabilir.



Şekil 2.3. Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel  $V_R$  ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki  $r_c$  öz bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse öz bölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır.

Buradaki  $V_s$  potansiyeli kısa menzilli bir potansiyeldir ve şekilde de görüldüğü gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Sözde potansiyele ait olan  $\Phi$  dalga fonksiyonu kullanılarak toplam enerjiyi şu şekilde ifade edebiliriz:

$$(T + V_s)\Phi = \varepsilon\Phi \quad (2.18)$$

Bu denklemdeki  $V_s$  potansiyeli, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ile onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir işlemcidir [4].

$$V_s = V_A + V_R \quad (2.19)$$

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  $V_s$  potansiyeline yapay potansiyel ve  $\Phi$ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir.

### 2.1.5. Kohn-sham denklemlerinin ters örgü uzayına taşınması

En son 2.18 eşitliği ile verdiğimiz toplam enerji ifadesi ters örgü uzayında aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$(\hat{T} + \hat{V}_s)\Phi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{q},n}\Phi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Burada  $\vec{r}$  ve  $\vec{q}$  sırasıyla elektronların konum vektörlerini ve birinci Brillouin bölgesindeki dalga vektörlerini gösterirken,  $n$  ise enerji bantlarını ifade eder. Buradaki  $V_s$ ,  $V_s(\vec{r})$  şeklinde bir yerel potansiyel olarak düşünülecek olursa aşağıdaki gibi Fourier serisine açılabilir [12].

$$V_s(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.21)$$

2.21 denklemindeki  $V(\vec{G})$ ,  $V_s$ 'nin fourier katsayılarını gösterirken,  $\vec{G}$  ise ters örgü vektörüdür. Kohn – Sham eşitliklerini sözde potansiyel metodu ile çözmek için dalga fonksiyonu düzlem dalgaların lineer bileşeni şeklinde yazılabilir. Aranılan sözde potansiyelle yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir.  $n$  bandındaki,  $\vec{q}$  dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 V_c} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} \quad (2.22)$$

Denklemden görülen  $N_0 V_c$  ifadesi, kristalin toplam hacmidir. Elektronik dalga vektörü  $\vec{q}$ , Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.  $\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{\text{kesme}}$ .  $A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$  ifadesi  $\Phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 2.21 ve denklem 2.22, denklem 2.20'de yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' - \vec{G})\vec{r}} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} = 0 \quad (2.23)$$

sonucunu elde ederiz. Bu eşitliği bazı matematiksel işlemler sonunda şu şekilde yazabiliriz:

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left[ \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_s(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (2.24)$$

Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [12].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V_s(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (2.25)$$

## 2.2. Katılarda Örgü Dinamiği

### 2.2.1. Giriş

Katıların titreşim özelliklerinin incelenmesi, Katıhal fiziğinde çok önemli bir yere sahiptir. Çünkü katılara ait ısı sığası, elastiklik sabitleri gibi özelliklerin hesaplanmasında katıların titreşim özellikleri kullanılır. Örneğin süperiletkenlik olayı katının örgü titreşimlerine bağlıdır. Bununla birlikte doğrudan bant aralığına sahip olmayan yarıiletkenler elektron fonon etkileşimleri içerirler. Burada elektronlar en küçük enerjili geçişi yapmak için momentumun korunumu göz önüne alınarak örgü titreşimleri ile etkileşmek zorundadır. Sonuç olarak pek çok katı için örgü titreşimleri hesaplanması gerekmektedir. Bu sebeple, katıların titreşim özelliklerinin hesaplanmasında bazı deneysel ve yarı deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler, ilk ortaya atıldıkları dönemde yoğun olarak kullanılmış ama ihtiyaç duydukları deneysel veriler sebebiyle hiçbir zaman çok kullanışlı olmamışlardır. Örgü titreşimlerini incelemeye kullanılan nötron saçılması yöntemi hem çok pahalı bir yöntemdir hem de tüm maddeler için deneysel veri bulmak mümkün değildir. Günümüzde ise katıların titreşim özelliklerini incelemeye hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymayan ve özellikle metaller ve yarıiletkenler için deney sonuçları ile çok iyi uyum gösteren Lineer Tepki Metodu kullanılmaktadır. Diğerlerine göre daha kuantum mekaniksel olan ve daha çok bilgisayar hesaplamasına ihtiyaç duyulan bu metot kullanılarak her türlü maddenin titreşim özelliklerini incelemek mümkündür. Hatta hakkında hiçbir deneysel veri bulunmayan maddeler bile bu metotla incelenebilir. Bu bölümde, bu yöntem hakkında bilgi verilerek katıların örgü dinamiği hesaplamalarının nasıl yapıldığına değinilecektir.

### 2.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  örgü geçiş vektörleri ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü aşağıdaki şekilde gösterilir [3,12]:

$$\vec{x}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (2.26)$$

Buradaki  $\ell_1$ ,  $\ell_2$  ve  $\ell_3$  katsayıları, sıfır ile, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik konumu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu  $\bar{x}(b)$  vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,.....,p gibi değerler alır. Böylece  $\ell$ . birim hücredeki b. atomun konumu şöyle verilir:

$$x(\ell b) = x(\ell) + x(b) \quad (2.27)$$

Atom denge konumundan  $\bar{u}(\ell b)$  kadar uzaklaştığında kristalin potansiyel enerjisi,

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\ell b \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell b) u_{\alpha}(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir [3]. Burada  $\Phi_0$ , 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.  $\Phi_{\alpha}(\ell b)$  ve  $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b')$  şöyle verilir:

$$\Phi_{\alpha}(\ell b) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell b) \partial u_{\beta}(\ell' b')} \right|_0 \quad (2.29)$$

Yukarıda yazdığımız iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder.  $\Phi_{\alpha}(\ell b)$  kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için Hamiltonyeni harmonik yaklaşımı kullanarak aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell b \alpha} M_b \dot{u}_{\alpha}^2(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (2.30)$$

$\ell$ . birim hücredeki b. atomun hareket denklemi ise aşağıdaki gibi verilir:



$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b)} = -\sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.31)$$

$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b')$ 'ye atomik kuvvet sabiti denir ve bu sabit ( $\ell' b'$ ) atomu  $\beta$  yönünde yer değiştirdiğinde, ( $\ell b$ ) atomuna etki eden  $\alpha$  yönündeki kuvvetin negatif değerini verir:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (\ell' - \ell)b') \quad (2.32)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [3,12]. Bu durumda aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz. Bu eşitliklerden her bir atomun üzerine etkiyen kuvvetin kuvvet sabitlerine bağlı olarak yazıldığını görmekteyiz. Bunun nedeni atomun üzerine etki eden kuvvetin, kuvvet sabitine, doğru orantılı bir şekilde bağlı olmasıdır.

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') &= 0 \\ \sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell b) &= -\sum_{\ell' b' \neq \ell b} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') \end{aligned} \right\} \quad (2.33)$$

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

Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi şöyle yazılabilir:

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = -\sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.34)$$

Yukarıdaki denkleme şöyle bir çözüm önerilebilir:

$$u_\alpha(\ell b, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(\ell) - \omega t]} \quad (2.35)$$

Burada  $\bar{q}$  dalga vektörüdür ve  $u_\alpha(\mathbf{b}, \mathbf{q})$ ,  $\ell'$ 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemi aşağıdaki şekli alır:

$$w^2 u_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{b}) = \sum D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) u_\beta(\mathbf{q}, \mathbf{b}') \quad (2.36)$$

Burada,  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q})$  ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir [9]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(\ell')]} \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları aşağıdaki determinanı çözerek elde edilir.

$$| D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) - w^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{b}\mathbf{b}'} | = 0 \quad (2.38)$$

Bazen de çözüm şöyle seçilir:

$$u_\alpha(\ell\mathbf{b}, \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(\mathbf{b}, \mathbf{q}) e^{i[\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}(\ell\mathbf{b}) - w\mathbf{t}]} \quad (2.39)$$

Bu ifadeyi hareket denkleminde yazarsak,

$$w^2 \dot{u}_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{b}) = \sum_{\mathbf{b}'\beta} C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) \dot{u}_\beta(\mathbf{b}', \mathbf{q}) \quad (2.40)$$

çözümünü elde ederiz.  $C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}'; \mathbf{q})$  ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [9]:

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', \mathbf{q}) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') e^{-i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{x}(0\mathbf{b}) - \mathbf{x}(\ell'\mathbf{b}')] } \quad (2.41)$$

### 2.2.3. 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,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.42)$$

olarak yazılabilir. Burada  $E_\lambda$ , elektronların temel hal enerjisini ve  $n_\lambda$  ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklemi Taylor serisine açarsak:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr \quad (2.43)$$

olur. Denklem 2.43'den yararlanarak  $\lambda = 0$  civarında türevler hesaplanırsa aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (2.44)$$

Kullandığımız  $\lambda$  parametreleri,  $u_{ai}(R)$  şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} = \Phi_{ai,bj}(R - R') = \Phi_{ai,bj}^{iyon}(R - R') + \Phi_{ai,bj}^{elektron}(R - R') \quad (2.45)$$

$$\Phi_{ai,bj}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} \quad (2.46)$$

Son yazdığımız denklemdeki  $E_{iyon-iyon}$  terimi:

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.47)$$

şeklindedir. Sonsuz bir kristalde 2.47 denklemindeki toplam yakınsamaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabitini de şöyle yazabiliriz:

$$\Phi_{\alpha_i, \beta_j}^{elektron}(R - R') = \int \left( \frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta_j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R) \partial u_{\beta_j}(R)} \right) dr \quad (2.48)$$

Denklem 2.46 ve denklem 2.48 ile verdiğimiz iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 2.36'da yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 2.38'in çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

### 2.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

Toplam enerjinin iyonik konumlara göre birinci türevi, seçilen konumlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir:

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.49)$$

Buradaki  $x_i$ , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. Biz E toplam enerjisini şu şekilde tanımlayabiliriz:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.50)$$

Yukarıdaki eşitlikte görülen  $\hat{H}_{KS}$ , daha önce tanımladığımız Kohn-Sham Hamiltoniyenidir.  $\Psi$  ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi:

$$F_i = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \hat{H}_{KS} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.51)$$

şeklini alır. Bununla birlikte,  $\hat{H}_{KS}$  bir Hamiltoniyen işlemcisidir ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman,  $\Psi$  bu işlemcinin bir öz fonksiyonudur:

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.52)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 2.51'i aşağıdaki şekilde basitleştirebiliriz:

$$F_i = -[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle] \quad (2.53)$$

Yazdığımız son eşitliğin ilk iki terimi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \left\langle \Psi \middle| \Psi \right\rangle \quad (2.54)$$

Son denklemdeki  $\left\langle \Psi \middle| \Psi \right\rangle$  ifadesi, dalga fonksiyonu normalleşmiş olduğu için sabit olacaktır. Bu nedenle türevinden sıfır gelecektir. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, Hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur [12]:

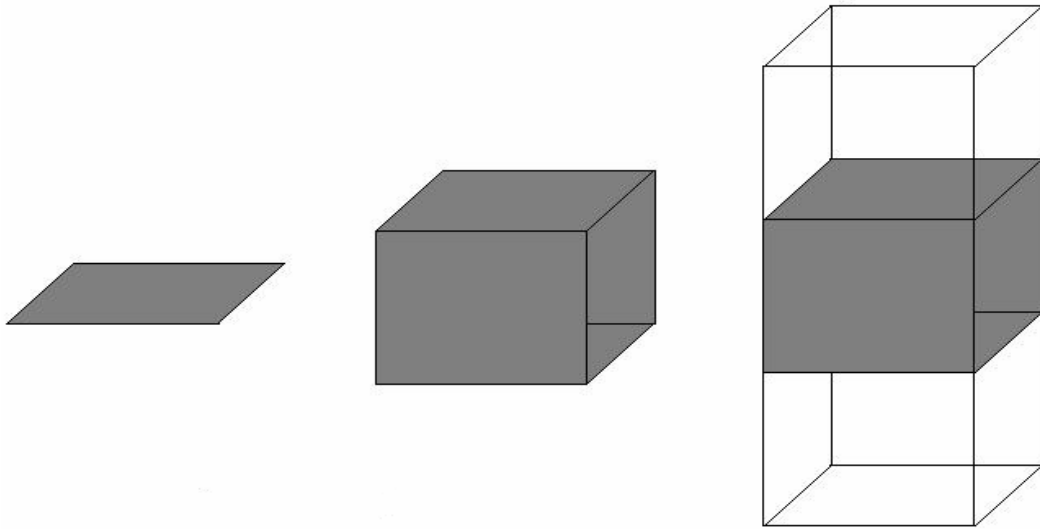
$$F_i = - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \quad (2.55)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [13,14]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu olan  $\Psi$

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.

#### 2.4. Süper Hücre Metodu

Bizim yüzey hesaplamalarını yaparken kullandığımız süper hücre yaklaşımı, yüzey normalini boyunca periyodiklik şartını kullanmak amacıyla yüzeyi hacme genişletmeyi esas alır. Bu genişletme sırasında yüzeyin özelliklerinin bozulmaması gerekir. Bu nedenle boşluk-hacim-boşluk şeklinde yüzeyin kendini tekrar edebileceği bir süper hücre yapısı oluşturulur. Bu yapının oluşturulması Şekil 2.4'te sistematik olarak gösterilmiştir [15,16].



Şekil 2.4. Sistematik olarak süper hücrenin oluşturulmasını gösteren şekil.

Bu teknik, yüzeyin bizim oluşturduğumuz bir periyodikle tüm uzaya genişlemesini sağlar. Böylece sistemimiz için, düzlem dalgalar ve üç boyutta periyodik sınır şartları kullanılabilir. Eğer periyodik sınır şartları bu süper hücreye uygulanırsa, her biri sonlu kalınlığa ve ayrılmış boşluk bölgelerine sahip süper hücrelerin birleşmesiyle oluşmuş yarı iletken katmanlarını içeren bir sistem tanımlanabilir. Böylece eğer bu katmanlar yeterince kalınsa, aynı katmanın herhangi iki kenarı üzerindeki yüzeyler birbirleriyle etkileşmezler. Benzer olarak, eğer boşluk bölgeleri de yeterince geniş

alınırsa, komşu yüzeyler de birbirleriyle etkileşmeyeceklerdir. Bu durumda her yüzey, diğerleriyle etkileşmeyen yalıtılmış bir sistem olarak düşünülebilir.

Eğer bir kristal hacim durumundan yüzey durumuna getirilirse, kristalin geometrik yapısı bozulacağı için atomların denge durumları bozular. Bu durumda en üstte boşta kalan iki atom tekrar kararlı hale, yani denge durumuna gelmek için sahip oldukları elektronları ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar. Böylece sistem tekrar denge durumuna ulaşır. Yüzey titreşimleri için hesaplamalar bu durumda yapılır.

## BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

### 3.1. Giriş

Son yıllarda, III-V(110) yüzeylerinin oluşturdukları bileşikler yüksek hızlı elektronik aletler ve uzun dalga boylu optik devrelerdeki potansiyel uygulamalarından dolayı önemli düzeyde araştırılmaya başlanmıştır. Böylece, günlük hayatta kullanılan yüksek hızlı elektronik aletler III-V(110) yüzeyleri ile kaplanmış bileşiklerin yapısal ve elektronik özelliklerine yoğun bir ilginin oluşmasını sağlamıştır.

Oda sıcaklığında bileşik atomlarının III-V(110) yüzeylerindeki yer değiştirmeleri, düzenli büyütülmüş katkılama geometrisi (1x1) periyodikliği ile bulunabilir [17]. Bu katkılama bileşik atomları ve P atomu arasında bir değişim reaksiyonunun meydana gelmesine neden olabilir [18]. Atomik geometri ve elektronik yapı için teorik hesaplamalar yoğunluk fonksiyon teorisini esas alan yerel yoğunluk yaklaşımı ve sözde potansiyel yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

Son yıllarda katkısız III-V(110) yüzeyleri teorik [19,20] ve deneysel olarak [21] incelenmiştir. Fakat Se ve Te katkılanmış III-V(110) yüzeylerinin örgü dinamiği hesaplamaları şimdiye kadar hiç kimse tarafından incelenmemiştir.

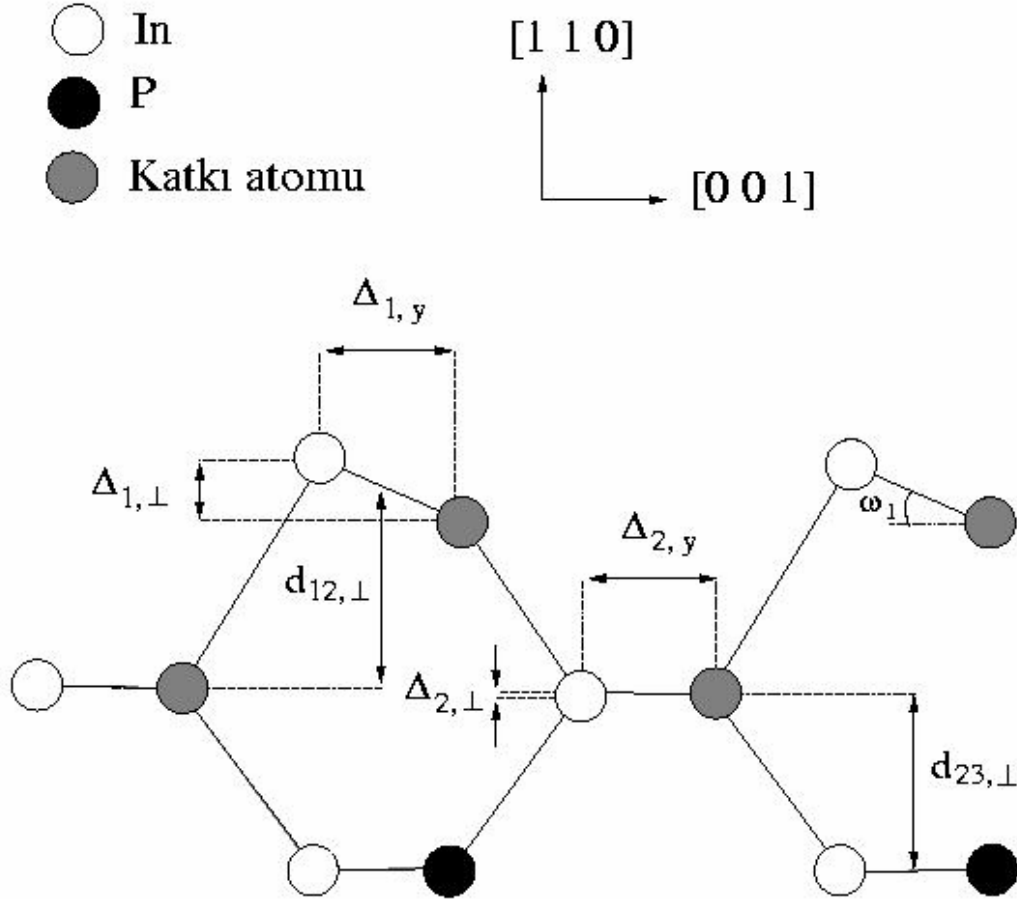
Bununla birlikte dinamik özelliklerin incelenmesi, yüzey yapısının belirlenmesinde, faz geçişinde ve elektronik veya titreşim yoluyla uyarılmış seviyelerin denge durumlarının elde edilmesinde çok faydalı olacaktır.

Bu tezde Se ve Te katkılanmış InP'nin (110) yüzeyinin yapısal ve dinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile incelenmiştir.



### 3.2. Se:InP(110) ve Te:InP(110) Yüzeylerinin Yapısal Özellikleri

Katkılanmış III-V(110) yüzeyinin denge durumundaki geometrik yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir. InP(110) yüzeyine Se ve Te katkılındığında bir yerdeğiştirme reaksiyonu olur ve katkı maddeleri ilk iki atomik tabakada P ile yer değiştirirler.



Şekil 3.1. Katkı atomu (Se,Te):InP(110) yüzey denge geometrisi.

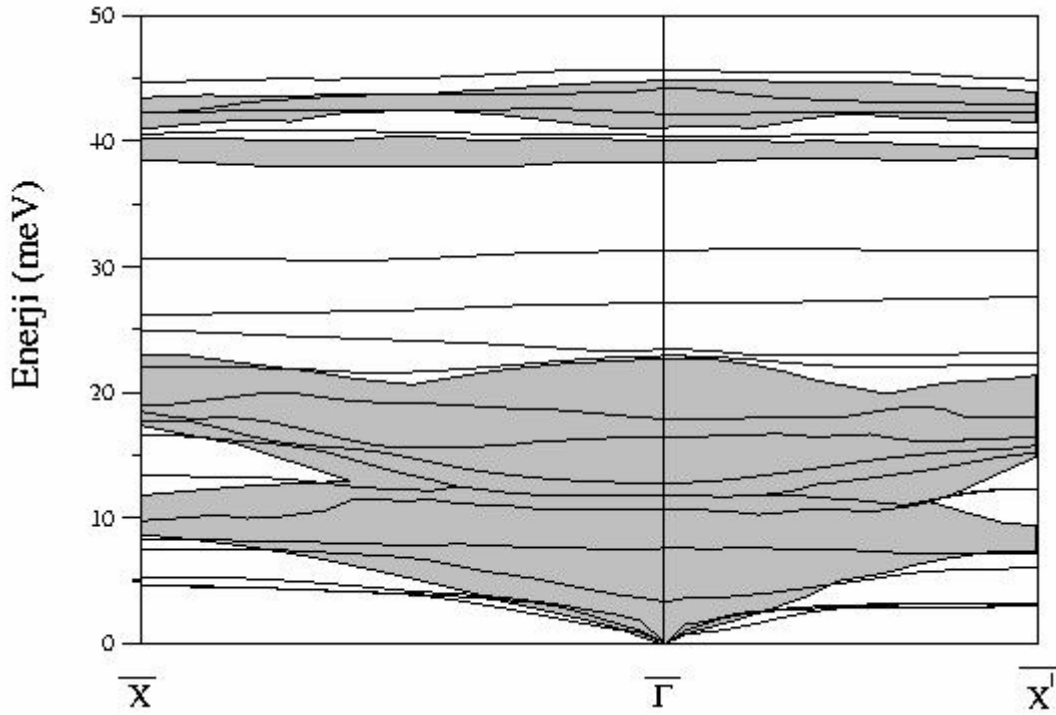
Şekilden de açıkça görülebileceği gibi ilk iki tabakada katkı atomları, In atomlarına göre biraz daha aşağıda yer almaktadırlar. Bunun nedeni, elektronik yükün yüzey katkı atomundan, yüzey In atomuna doğru geçmesidir. En üst tabakadaki In-katkı atomu arasındaki bağ açısı yaklaşık  $18^{\circ}$ - $19^{\circ}$  civarında değişmektedir. Şekil 3.1'de hesaplanan yüzey denge geometrisine ait parametreler Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu tabloda ayrıca Se:InP(110) için daha önce hesaplanan teorik değerlerle bir karşılaştırma da yapılmıştır.

Tablo 3.1. Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzey denge geometrilerine ait Şekil 3.1’de gösterilen parametreler sunulmuş ve uygun teorik değerlerle karşılaştırılmıştır. Tüm uzunluklar Angström( $\text{\AA}$ ) birimindedir.

	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{1,y}$	$\Delta_{2,y}$	$d_{12,\perp}$	$d_{23,\perp}$	$\omega_1$
Se:InP(110)	0.58	0.01	1.69	1.60	2.36	2.08	18.9 <sup>0</sup>
<i>ab initio</i> [22]	0.49	0.09	1.73		2.34		15.8 <sup>0</sup>
Te:InP(110)	0.64	0.13	1.94	1.85	2.59	2.24	18.3 <sup>0</sup>

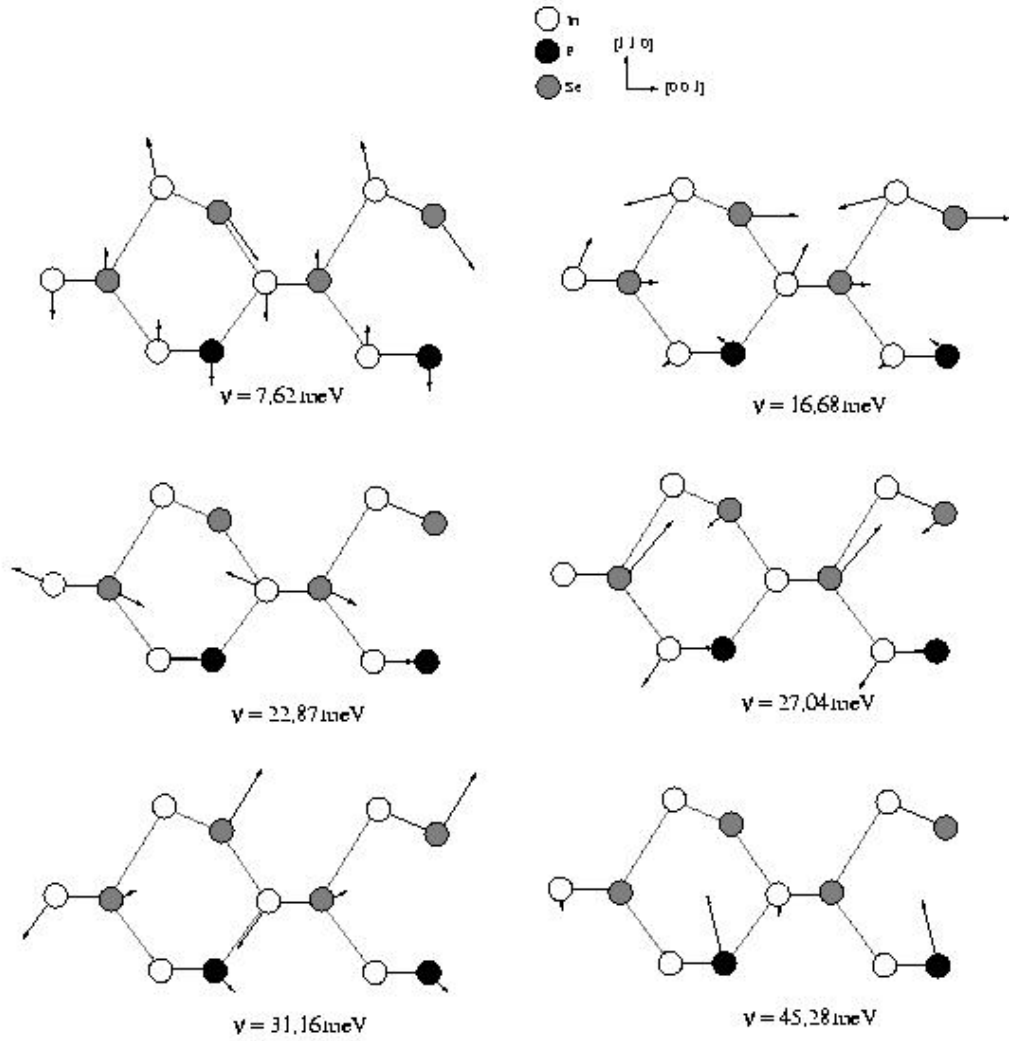
### 3.3. Se:InP(110) Yüzeyinin Titreşim Özellikleri

Se:InP(110) yüzeyi için yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanmış fonon dispersiyon grafiği Şekil 3.2 de sunulmuştur. Taralı bölgeler InP hacim halinde ele alındığında elde edilen fonon modlarını gösterirken, yüzey fononları koyu çizgilerle gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, ilk göze çarpan akustik ve optik fonon modları arasında oluşan geniş bant aralığıdır. Bu enerji aralığının nedeni, In ve P atomlarının kütlelerinin birbirinden oldukça farklı olmasıdır. Enerji aralığı bölgelerinde hacim fonon modu bulunamaz. Bu nedenle şekilde açıkça görülen geniş enerji aralığında yer alan üç yerleşik fonon modunun yüzey titreşimlerine ait olduğu kesindir ve bu yönleriyle büyük önem taşırlar. Ayrıca daha üst bölgede bulunan daha dar olan enerji aralığında bulunan fonon frekansı da yine aynı sebepten gösterilmeye değerdir. Son olarak en yüksek yüzey optik fonon modunun 45 meV civarında ve tüm simetri yönleri boyunca neredeyse hiçbir dağılım göstermeden düz bir çizgi boyunca meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 3.2. Se:InP(110) yüzeyi için fonon dispersiyon grafiği Taralı bölgeler InP hacmine ait fonon modlarını gösterirken, koyu çizgiler yüzey titreşimlerinden elde edilmiştir.

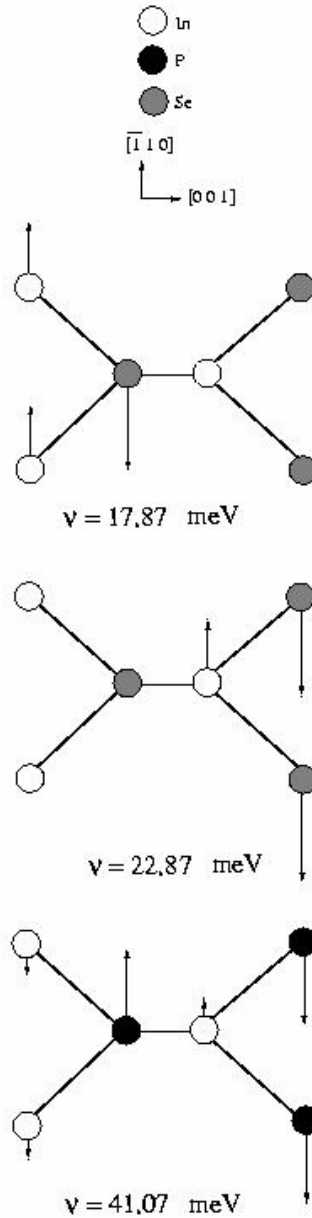
Şekilde 3.2'de  $\bar{\Gamma}$  ile gösterilen simetri noktası yüzey Brillouin merkezini ifade ederken  $\bar{X}$  ve  $\bar{X}'$  noktaları yüzey Brillouin bölgesinin sınırlarını göstermektedir. Brillouin merkezi fonon modları titreşim karakterlerine göre farklı şekillerde isimlendirilirler.  $[\bar{1}10]$  yönü boyunca olan atomik titreşimler  $A''$  fonon modları olarak ifade edilirken; bu yöne dik doğrultuda ( $[110]$  veya  $[001]$ ) olan titreşimler ise  $A'$  fonon modları olarak isimlendirilir. Şekil 3.3'de  $\bar{\Gamma}$  noktasında seçilen bazı  $A'$  fonon modlarının titreşim şekilleri görülmektedir. Bu modlardan enerjisi en düşük olan mod III-V(110) yüzeylerinin örgü dinamiği hesaplamalarında sıkça rastlanan ilginç modlardan biridir. Enerjisi 7.62 meV olarak bulunan bu mod, yüzey tabakasında bulunan atomların yüzey normaline doğrultusunda birbirlerine zıt yönde titreşmeleri ile meydana gelmiştir ve bağ döndürme modu olarak adlandırılır. Enerjisi 16.68 meV olan titreşim modu ise bağ germe fonon modu olarak belirlenmiştir. Şekil 3.3'de yer alan ve enerjileri sırasıyla 22.87 meV, 27.04 meV ve 31.16 meV olan fonon modları ise daha önce de belirtildiği gibi akustik-optik fonon modlarını ayıran enerji aralığında bulunmaları dolayısıyla büyük önem taşımaktadırlar.



Şekil 3.3. Yüzey Brillouin Bölgesi merkezinde seçilen bazı  $A'$  fonon modlarının titreşimleri.

Enerji aralığında yer alan ilk iki fonon modunun titreşim karakterlerinin belirlenmesinde ikinci tabaka atomlarının titreşimleri rol oynamaktadır. Enerjisi 31.16 meV olan mod ise birinci tabaka Se atomu ve ikinci tabaka In atomunun titreşimleri ile oluşmaktadır. Katılanmamış InP(110) yüzeyi için daha önceki çalışmalardan elde edilmiş sonuçlar incelendiğinde, bu çalışmada hesaplanan enerji aralığı fonon modlarının enerjilerinin daha düşük olduğu bulunmuştur [20]. Bunun nedenleri ise yüzeylerin yapısal parametrelerinin farklı olması ile Se ve P atomlarının kütle farkıdır. Yüzey dispersiyon grafiğinde görülen en yüksek enerjili yüzey optik fonon modunun enerjisi ise 45.28 meV olup, titreşim karakteri  $A'$  olarak bulunmuştur. Şekil 3.3'den açıkça görülebileceği gibi bu modun oluşmasında üçüncü tabaka P atomu oldukça etkindir.

Se:InP(110) yüzeyinin titreşim özellikleri incelenirken yüzey Brillouin Bölgesi merkezinde  $A''$  karakterine sahip üç yerleşik fonon modu daha bulunmuştur. Bu fonon modlarının enerjileri sırasıyla 17.87 meV, 22.87 meV ve 41.07 meV olarak hesaplanmış olup, titreşim şekilleri Şekil 3.4'de görülmektedir.



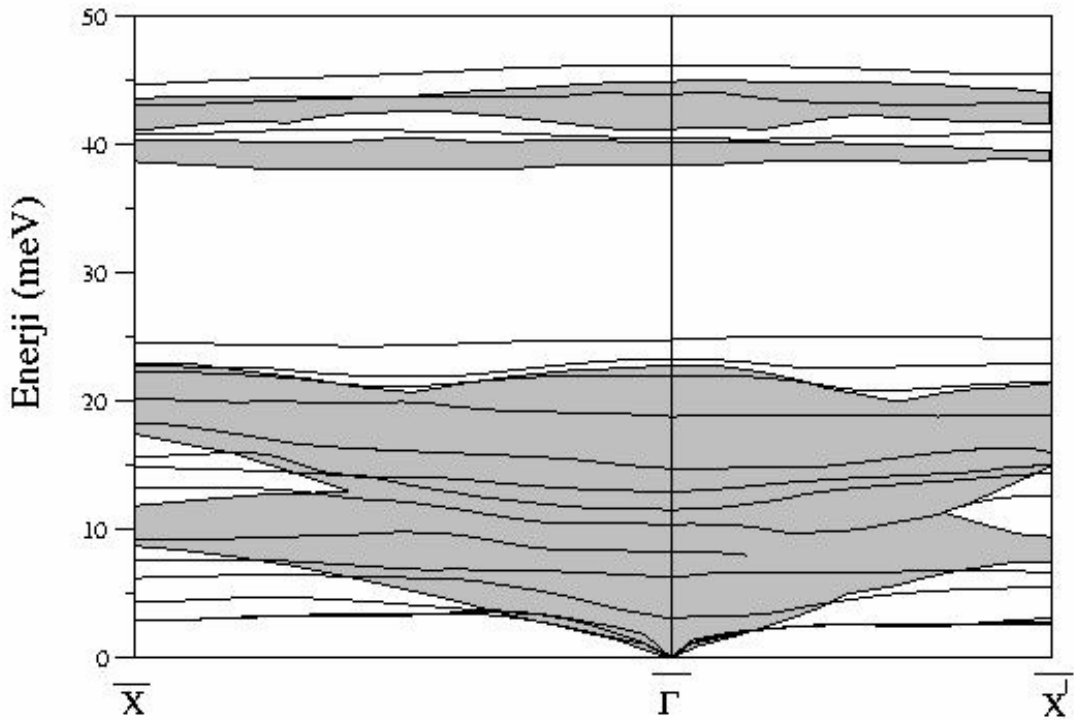
Şekil 3.4. Se:InP(110) yüzeyi için Yüzey Brillouin Bölgesi merkezinde seçilen  $A''$  karakterine sahip fonon modları.

Bulunan bu modlardan enerjisi en düşük olanı yüzey tabakasındaki atomların titreşiminden kaynaklanmaktadır. Enerjisi 22.87 meV olan modun ise ikinci tabaka

atomlarının  $[\bar{1}10]$  yönünde titreşmeleri ile oluştuğu görülmektedir. A" karakterine sahip en büyük enerjili fonon modunun meydana gelmesinde ise üçüncü tabaka P atomlarının etkili olduğu görülmektedir.

### 3.4. Te:InP(110) Yüzeyinin Titreşim Özellikleri

InP(110) yüzeyine Te atomu katılmasından elde edilmiş olan bu yüzey için hesaplanan fonon dispersiyon grafiği Şekil 3.5'de sunulmuştur. Şekilde, elde edilen hacim spektrumu sonuçları taralı bölge ile gösterilirken, yüzey fonon titreşimleri koyu eğrilerle belirtilmiştir.



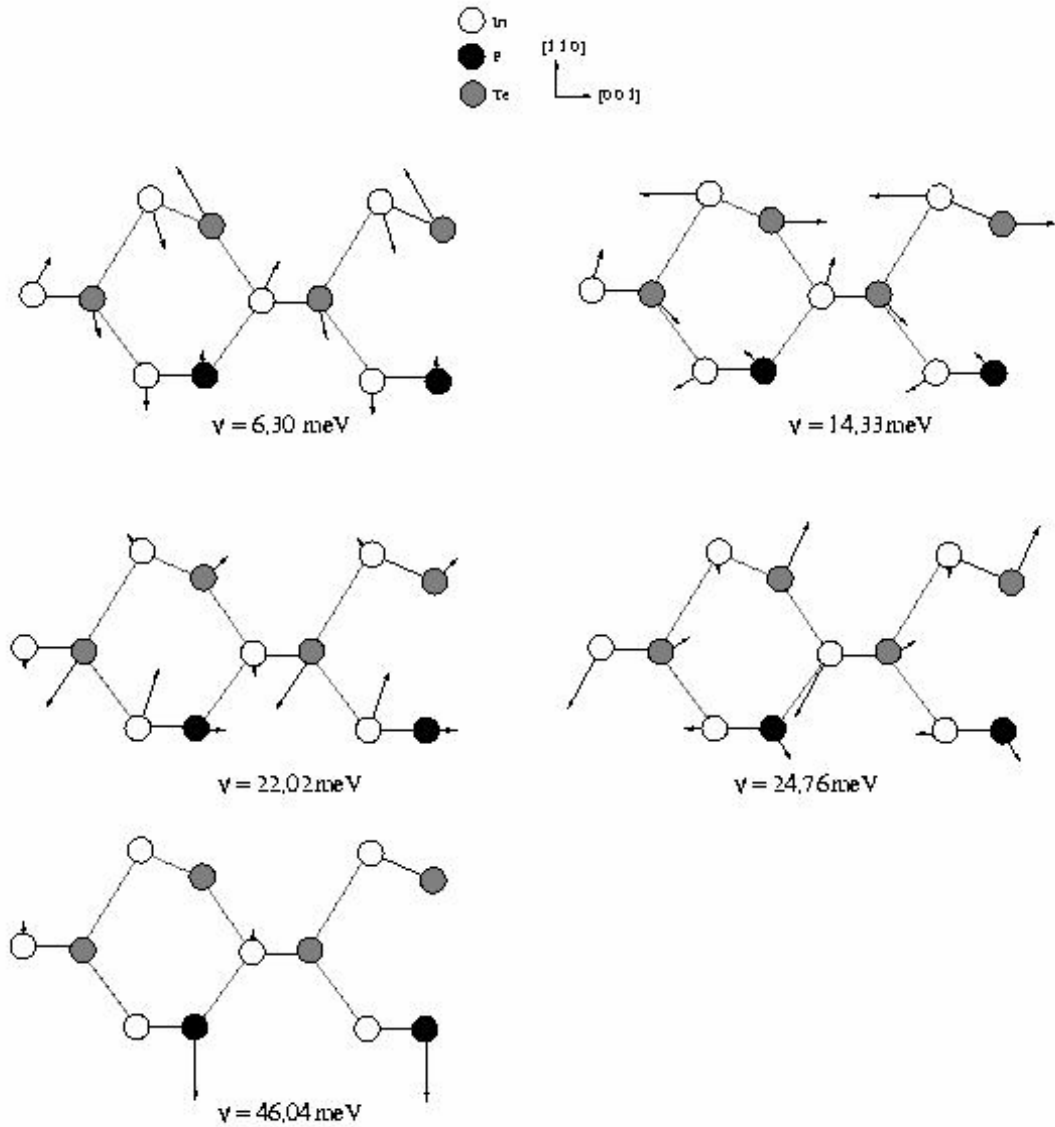
Şekil 3.5. Te:InP(110) yüzeyi için hesaplanan fonon dispersiyon grafiği.

Şekil 3.5 ile verilen fonon dispersiyon grafiğinden görüldüğü gibi, bu yüzey için elde edilen akustik fonon modlarının enerjileri, Se:InP(110) yüzeyi için hesaplanan değerlerle karşılaştırıldıklarında daha düşük seviyededirler. Bunun nedeni Te atomunun kütlelerinin Se atomuna göre daha büyük olmasıdır. Şekil incelendiğinde iki yüzey arasında göze çarpan başka bir büyük fark ise, grafiğin ortasında yer alan

geniş akustik-optik enerji aralığında Te:InP(110) yüzeyi için 25 meV civarında sadece bir yüzey fonon modu bulunmasıdır. Optik fonon modları ise Se:InP(110) yüzeyi için yapılan hesaplamalarla oldukça büyük bir benzerlik göstermektedir. Örneğin grafiğin üst kısmında bulunan daha dar enerji aralığında yine 41 meV civarında bir yüzey fonon modu bulunmuştur. Ayrıca en yüksek optik fonon modunun, Se:InP(110) yüzeyine benzer olarak her iki simetri yönünde de hemen hemen hiç dağılım göstermediği görülmektedir.

Te:InP(110) yüzeyi için yüzey Brillouin merkezinde yer alan  $A'$  karakterine sahip bazı fonon modlarının titreşim şekilleri Şekil 3.6'da görülmektedir. En düşük enerjili fonon modunun enerjisi 6.30 meV olup, bağ döndürme fonon modu olduğu görülmektedir. Enerjisi 14.33 meV olan ikinci  $A'$  fonon modu ise yüzey tabakasındaki atomların birbirlerine zıt yönde titreşmeleri sonucu oluşan bir bağ germe modudur. Bu mod Se:InP(110) yüzeyinde hesaplanan ve enerjisi 16.68 meV olan bağ germe modu ile büyük bir benzerlik göstermektedir. Ayrıca  $\bar{\Gamma}$  noktasında akustik fononların 0.5 meV ve 2 meV üstünde akustik-optik enerji aralığına gelen bir bölgede iki adet  $A'$  karakterli fonon modu bulunmuştur. Bu modların enerjileri sırasıyla 22.02 meV ve 24.76 meV'dur. Bunlardan ilki, birinci ve ikinci tabakalarda bulunan Te atomlarının birbirlerine zıt yönde titreşmeleri ile üçüncü tabaka In atomunun büyük titreşiminden meydana gelmiştir. Diğer enerji aralığı modu ise, birinci tabaka Te atomları ile ikinci tabaka In atomlarının birbirlerine zıt yönde titreşmeleri sonucu oluşmuştur. Enerjisi 46.04 meV olan en yüksek enerjili fonon modunun titreşim şekli, baskın bir şekilde üçüncü tabaka P atomlarının büyük titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Te:InP(110) yüzeyi için yüzey Brillouin bölgesi merkezinde  $A''$  karakterine sahip üç fonon modu bulunmuştur. Enerjileri 15.00 meV, 18.00 meV ve 41.02 meV olan bu fonon modlarının titreşim şekilleri, Se:InP(110) yüzeyi için hesaplanan ve enerjileri 17.87 meV, 22.87 meV ve 41.07 meV olan  $A''$  karakterli fonon modlarıyla çok büyük bir benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.6. Te:InP(110) yüzeyi için  $\bar{\Gamma}$  noktasında seçilen  $A'$  karakterine sahip bazı fonon modlarının titreşimleri.

### 3.5. Te:InP(110) ve Se:InP(110) Yüzeylerinin Titreşim Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bu tartışmada vurgulanması gereken ilk nokta, her iki yüzey için de katkısız III-V(110) yüzeylerinde daha önceki hesaplamalarla elde edilen bağ döndürme, bağ germe, yüzey tabakası ve yüzey altı tabakası fonon modlarının bulunmuş olmasıdır. Bu tezde katkılı InP(110) yüzeyi için hesaplanan yukarıda belirttiğimiz fonon modları, Tablo 3.2'de de görüldüğü gibi katkısız InP(110) yüzeyi için hesaplananlardan daha düşük enerji değerlerinde elde edilmiştir [19]. Bu enerji



farklılıkları, yüzeylerin geometrik yapılarının hesaplanması sonucu bulunan bağ uzunluklarının farklı olmasından ve Te(veya Se) ile P atomlarının kütlelerinin aynı olmamasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.2. InP(110), Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeyleri için Yüzey Brillouin Bölgesi merkezinde hesaplanan yüzey tabakası(YTFM), yüzey altı tabakası(YATFM), bağ döndürme(BDFM) ve bağ germe(BGFM) modlarının titreşim karakterlerine göre karşılaştırılması.

Yüzey	A'' modları (meV)		A' modları (meV)	
InP(110)	31.03	36.68	9.10	28.13
Se:InP(110)	17.87	22.87	7.62	16.58
Te:InP(110)	15.00	18.80	6.30	14.33
	YTFM	YATFM	BDFM	BGFM

Se:InP(110) ve Te:InP(110) yüzeylerinin her ikisi için de bulunan akustik fonon modlarının en üstteki iki tabakada bulunan atomların titreşimleri sonucu meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak, yüzey akustik fonon modları yüzeyler için hesaplanmış fonon dispersiyon grafiklerinden de görülebileceği gibi, her iki simetri yönünde de hacim bölgesinin altında yer almaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] KITTEL C., ‘Introduction to Solid State Physics’ John Wiley&Sons, Inc., 1986.
- [2] STOKES H., ‘Solid State Physics’, Massachusetts, 1987.
- [3] TÛTÛNCÛ 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.
- [4] SRIVASTAVA G.P., ‘The Physics of Phonons’ , Adam Hilger, Bristol, 1990.
- [5] HOHENBERG P., KOHN W., Phys. Rev. 136, B 864, (1964).
- [6] KOHN W ., SHAM L.J., Phys. Rev. 140, A 1133, (1965).
- [7] MING-FU LI, ‘Modern Semiconductor Quantum Physics’ , World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994.
- [8] PAYNE M.C., TETER M.P., ALLAN D.C., ARIAS T.A., JOANNOPOLUOS J.D., ‘Iterative Minimization Techniques for Ab-initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients’, Rev . of Mod. Phys., 64,4,1992
- [9] BARONÍ S., GIRONCOLÍ S. de, CORSO A.D., GIANNOZZÍ P., Rev. of Mod. Phys., 73,515,2001.
- [10] CEPERLEY D.M., ALDER B.I., Phys. Rev. Lett, 45, 566, 1980.
- [11] PERDEW J., ZUNGER A., Phys. Rev. B, 23, 5048, 1981.
- [12] P .P AVONE PhD. Thesis, , SISSA, Trieste, 1990.
- [13] HELLMANN H., Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Leipzig, 1937.
- [14] FEYNMAN R.P., Phys. Rev., 56, 340, 1939.
- [15] TÛTÛNCÛ H.M., JENKINS S.J., SRIVASTAVA G.P., Phys. Rev. B, 56, 4656, 1997.
- [16] TÛTÛNCÛ H.M., JENKINS S.J., SRIVASTAVA G.P., Phys. Rev. B, 57, 4649, 1998.
- [17] D.P. WOODRUFF, D.L. SEYMOUR, C.F. McCONVILLE, C.E. RILEY, M.D. CRAPPER, N.P. PRINCE, R.G. JONES, Phys. Rev. Lett. 58 (1987).

- [18] T. SCHRÖTER, A. CHASSE, I. ECKARDT, K. TIEDTKE, N. WAGNER, D.R.T. ZAHN, C. NOWAK, A. HEMPELMANN, W. RICHETER, *Surf. Sci.* 307-309 (1994) 650.
- [19] H. M. TÜTÜNCÜ, G. P. SIRVASTAVA, *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1997) 685.
- [20] J. FRITSCH, P. PAVONE, U. SCHRÖDER, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11326.
- [21] H. NIENHAUS, W. MÖNCH, *Surf. Sci.* 328 (1995) L561.
- [22] G. P. SIRVASTAVA, A. UMERSKI, *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 590

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Aydın'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini burada tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Öğretmenliği Anabilim Dalında tezsiz yüksek lisans programından mezun oldu. 2003 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yüksek lisans programını 2006 yılında tamamladı. Halen Emniyet Genel Müdürlüğüne bağlı Tuzla İlçe Emniyet Müdürlüğü kadrosunda polis memuru olarak görev yapmaktadır.