

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM KALKOJENLERİN YAPISAL
ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Sıtkı DUMAN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Enstitü Bilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ

Nisan 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM KALKOJENLERİN YAPISAL
ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

Sıtkı DUMAN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 05/ 04 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet TOMAK
Jüri Başkanı

Prof. Dr. H. Murat TÜTÜNCÜ
Üye

Prof. Dr. Etem KÖKLÜKAYA
Üye

Doç. Dr. İbrahim OKUR
Üye

Doç. Dr. Mustafa KURT
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen, hem bilimsel çalışmalarındaki titizliği ve başarısı, hem de insani vasıflarından dolayı kendisini rehber edindiğim değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca çalışmalarım süresince manevi desteklerini esirgemeyen hocamın eşine ve oğluna, desteğini her zaman yanımda gördüğüm çalışma arkadaşım ve grubumuzun değerli üyesi Arş. Gör. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasının izlenmesinde değerli katkılarından dolayı üniversitemiz Elektrik Elektronik Müh. Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Etem KÖKLÜKAYA ve bölümümüz öğretim üyesi Doç. Dr. İbrahim OKUR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bölüm imkanlarını kullanmamı sağlayan Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Recep AKKAYA'ya teşekkür ederim. Tezin hazırlanmasında manevi desteklerini her zaman yanımda gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY olmak üzere Fizik Bölümünün değerli öğretim elemanlarına da şükranlarımı sunarım.

Araştırmalarım süresince bilgisayar sistemlerini kullandığım, Exeter Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. G. P. SRIVASTAVA'ya vermiş olduğu destek ve bilimsel katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi hazırlarken kullandığımız PWSCF kodunun hazırlanmasında emeği geçen başta Prof. Dr. S. BARONI olmak üzere tüm bilim adamlarına saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve vermiş oldukları manevi destekten dolayı anneme, babama, kardeşime özellikle de eşim ve oğluma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

İNCELENEN YARIİLETKENLERİN KRİSTAL YAPILARI.....	4
2.1. Kayatuzu Kristal Yapı.....	4
2.2. Çinko Sülfür Kristal Yapı.....	5
2.3. Wurtzite Kristal Yapı.....	6
2.4. Nikel Arsenik Kristal Yapı.....	7
2.5. Ters Örgü.....	8
2.5.1. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	9
2.5.2. Hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi.....	10

BÖLÜM 3.

DENEYSEL TEKNİKLER.....	12
3.1. Fotoelektron Spektroskopisi (PS).....	12
3.2. Nötronların İnelastik Saçılması.....	13
3.3. Fotonların İnelastik Saçılması.....	14

BÖLÜM 4.

TEORİ.....	17
4.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	17
4.1.1. Giriş.....	17
4.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	17
4.1.3. Enerji dönüşümü prensibi.....	18
4.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	19
4.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	20
4.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	23
4.1.7. Yapay (pseudo) potansiyel metodu.....	25
4.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	27
4.2. Katıların Örgü Dinamiği.....	29
4.2.1. Giriş.....	29
4.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	30
4.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	33
4.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	34
4.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	36
4.5. Teorinin Uygulanışı.....	37

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR: YAPISAL ÖZELLİKLER.....	40
5.1. Giriş.....	40
5.2. Magnezyum Kalkojenlerin Taban Durumu Fazları.....	40
5.3. Kayatuzu Fazının Yapısal Özellikleri.....	42
5.4. Çinko Sülfür Fazının Yapısal Özellikleri.....	46
5.5. Wurtzite Fazının Yapısal Özellikleri.....	49
5.6. Nikel Arsenik Fazının Yapısal Özellikleri	52
5.7. Yapısal Özelliklerin Karşılaştırılması	55

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR: ELEKTRONİK ÖZELLİKLER.....	58
6.1. Giriş.....	58
6.2. Kayatuzu Fazının Elektronik Özellikleri.....	58

6.3. Çinko Sülfür Fazının Elektronik Özellikleri.....	65
6.4. Wurtzite Fazının Elektronik Özellikleri.....	72
6.5. Nikel Arsenik Fazının Elektronik Özellikleri	78

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR: KAYATUZU FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ.....	84
7.1. Giriş.....	84
7.2. Kayatuzu MgS'nin Dinamik Özellikleri.....	84
7.3. Kayatuzu MgSe'nin Dinamik Özellikleri.....	90
7.4. Kayatuzu MgTe'nin Dinamik Özellikleri.....	95

BÖLÜM 8.

SONUÇLAR: ÇİNKO SÜLFÜR FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ.....	100
8.1. Giriş.....	100
8.2. Çinko Sülfür MgS'nin Dinamik Özellikleri.....	100
8.3. Çinko Sülfür MgSe'nin Dinamik Özellikleri.....	104
8.4. Çinko Sülfür MgTe'nin Dinamik Özellikleri.....	108
8.5. Çinko Sülfür ve Kayatuzu Fazlarının Dinamik Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	111

BÖLÜM 9.

SONUÇLAR: WURTZİTE FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ.....	113
9.1. Giriş.....	113
9.2. Tek Optik Eksenli (uniaxial) Kristaller İçin Loudon Modeli.....	113
9.3. Wurtzite MgS'nin Dinamik Özellikleri.....	115
9.4. Brillouin Bölge Merkezi Fonon Modlarının Sınıflandırılması.....	117
9.4.1. E_2^1 fonon modunun titreşim özellikleri.....	117
9.4.2. E_2^2 fonon modunun titreşim özellikleri.....	118
9.4.3. B_1^1 fonon modunun titreşim özellikleri.....	119
9.4.4. B_1^2 fonon modunun titreşim özellikleri.....	120
9.4.5. $A_1(LO)$ fonon modunun titreşim özellikleri.....	121

9.4.6. E_1 (TO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	122
9.4.7. A_1 (TO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	122
9.4.8. E_1 (LO) fonon modunun titreşim özellikleri.....	123
9.5. Wurtzite Yapıda Fonon Modlarının Açısız Bağlılığı.....	124
9.6. Wurtzite MgSe'nin Dinamik Özellikleri.....	130
9.7. Wurtzite MgTe'nin Dinamik Özellikleri.....	135
9.8. Wurtzite ve Çinko Sülfür Fazlarının Titreşim Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	142
BÖLÜM 10.	
SONUÇLAR: NİKEL ARSENİK FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ....	144
10.1. Giriş.....	144
10.2. Nikel Arsenik MgS'nin Dinamik Özellikleri.....	144
10.3. Nikel Arsenik MgSe'nin Dinamik Özellikleri.....	149
10.4. Nikel Arsenik MgTe'nin Dinamik Özellikleri.....	154
BÖLÜM 11.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	157
KAYNAKLAR.....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	169

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

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

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

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kayatuzu kristal yapı.....	4
Şekil 2.2.	Çinko sülfür kristal yapı.....	5
Şekil 2.3.	Wurtzite kristal yapı.....	6
Şekil 2.4.	Nikel arsenik kristal yapı.....	7
Şekil 2.5.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	9
Şekil 2.6.	Hegzagonal örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	10
Şekil 3.1.	Bir atom tarafından foton soğurulması ve elektron yayınlanmasının şematik gösterimi.....	12
Şekil 3.2.	Nötronların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.3.	Bir kristalden fotonların elastik olmayan olarak saçılmasının şematik gösterimi	16
Şekil 4.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi...	22
Şekil 4.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	25
Şekil 4.3.	Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_R ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir.....	27
Şekil 5.1.	Magnezyum kalkojenlerin dört fazına ait molekül başına enerji grafiği.....	41
Şekil 5.2.	Kayatuzu MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği.....	43
Şekil 5.3.	Çinko sülfür MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği....	47
Şekil 5.4.	Wurtzite MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği.....	50
Şekil 5.5.	Nikel arsenik MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği...	54
Şekil 6.1.	Kayatuzu MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik band yapısı grafikleri.....	59
Şekil 6.2.	Kayatuzu MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	62

Şekil 6.3.	Kayatzuzu MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	63
Şekil 6.4.	Kayatzuzu MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	64
Şekil 6.5.	Çinko sülfür MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik band yapısı grafikleri.....	66
Şekil 6.6.	Çinko sülfür MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	69
Şekil 6.7.	Çinko sülfür MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	70
Şekil 6.8.	Çinko sülfür MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	71
Şekil 6.9.	Wurtzite MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik band yapısı grafikleri.....	73
Şekil 6.10.	Wurtzite MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	75
Şekil 6.11.	Wurtzite MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	76
Şekil 6.12.	Wurtzite MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	77
Şekil 6.13.	Nikel arsenik MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik band yapısı grafikleri.....	79
Şekil 6.14.	Nikel arsenik MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	81
Şekil 6.15.	Nikel arsenik MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	82
Şekil 6.16.	Nikel arsenik MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri.....	83
Şekil 7.1.	Kayatzuzu MgS'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	85
Şekil 7.2.	Kayatzuzu MgS'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	87
Şekil 7.3.	Kayatzuzu MgS'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	88

Şekil 7.4.	Kayatuzu MgS'de L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	89
Şekil 7.5.	Kayatuzu MgSe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	91
Şekil 7.6.	Kayatuzu MgSe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri....	92
Şekil 7.7.	Kayatuzu MgSe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri....	93
Şekil 7.8.	Kayatuzu MgSe'de L noktası fononlarının atomik titreşimleri....	94
Şekil 7.9.	Kayatuzu MgTe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	96
Şekil 7.10.	Kayatuzu MgTe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri...	97
Şekil 7.11.	Kayatuzu MgTe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri....	98
Şekil 7.12.	Kayatuzu MgTe'de L noktası fononlarının atomik titreşimleri....	99
Şekil 8.1.	Çinko sülfür MgS'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	101
Şekil 8.2.	Çinko sülfür MgS'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.	102
Şekil 8.3.	Çinko sülfür MgS'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri..	103
Şekil 8.4.	Çinko sülfür MgSe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	105
Şekil 8.5.	Çinko sülfür MgSe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri	106
Şekil 8.6.	Çinko sülfür MgSe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri	107
Şekil 8.7.	Çinko sülfür MgTe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	108
Şekil 8.8.	Çinko sülfür MgTe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri	109
Şekil 8.9.	Çinko sülfür MgTe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri	110
Şekil 9.1.	Wurtzite MgS'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	116
Şekil 9.2.	Wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşimleri.....	117
Şekil 9.3.	E_2^1 fonon modunda atomik titreşimler.....	118
Şekil 9.4.	E_2^2 fonon modunda atomik titreşimler.....	119
Şekil 9.5.	B_1^1 fonon modunda atomik titreşimler.....	120
Şekil 9.6.	B_1^2 fonon modunda atomik titreşimler.....	120
Şekil 9.7.	A_1 (LO) fonon modunda atomik titreşimler.....	121

Şekil 9.8.	E_1 (TO) fonon modunda atomik titreşimler.....	122
Şekil 9.9.	A_1 (TO) fonon moduna ait atomik titreşimler.....	123
Şekil 9.10.	E_1 (LO) fonon modunda atomik titreşimler.....	124
Şekil 9.11.	Wurtzite MgS'nin Γ noktası fonon modlarının açısıl dispersiyonu.....	125
Şekil 9.12.	Wurtzite MgS'nin Γ noktası açısıl dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri.....	127
Şekil 9.13.	Wurtzite MgS'nin Γ noktası açısıl dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri.....	128
Şekil 9.14.	Wurtzite MgS'nin E_1 (LO) ve A_1 (LO) fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi.....	129
Şekil 9.15.	Wurtzite MgSe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	131
Şekil 9.16.	Wurtzite MgSe'nin Γ noktası fonon modlarının açısıl dispersiyonu.....	132
Şekil 9.17.	Wurtzite MgSe'nin Γ noktası açısıl dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri.....	133
Şekil 9.18.	Wurtzite MgSe'nin Γ noktası açısıl dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri.....	134
Şekil 9.19.	Wurtzite MgSe'nin E_1 (LO) ve A_1 (LO) fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi.....	135
Şekil 9.20.	Wurtzite MgTe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	136
Şekil 9.21.	Wurtzite MgTe'nin Γ noktası fonon modlarının açısıl dispersiyonu.....	137
Şekil 9.22.	Wurtzite MgTe'nin Γ noktası açısıl dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri.....	138
Şekil 9.23.	Wurtzite MgTe'nin Γ noktası açısıl dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri.....	139
Şekil 9.24.	Wurtzite MgTe'nin E_1 (LO) ve A_1 (LO) fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi.....	140

Şekil 10.1. Nikel arsenik MgS'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	145
Şekil 10.2. Nikel arsenik MgS'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1.....	147
Şekil 10.3. Nikel arsenik MgS'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2.....	148
Şekil 10.4. Nikel arsenik MgSe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	150
Şekil 10.5. Nikel arsenik MgSe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1.....	152
Şekil 10.6. Nikel arsenik MgSe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2.....	153
Şekil 10.7. Nikel arsenik MgTe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri.....	155
Şekil 10.8. Nikel arsenik MgTe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1.....	157
Şekil 10.9. Nikel arsenik MgTe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2.....	158

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1.	Magnezyum kalkojenlerin dört fazının atom başına toplam enerji farkları	42
Tablo 5.2.	Kayatzu magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri.....	44
Tablo 5.3.	Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin çinko sülfür fazlarının yapısal parametreleri.....	48
Tablo 5.4.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri.....	51
Tablo 5.5.	Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri....	53
Tablo 5.6.	Wurtzite yapıdaki MgS, MgSe ve MgTe'nin hesaplanan c/a , u ve bağ uzunlukları.....	57
Tablo 6.1.	Kayatzu magnezyum kalkojenlerin elektronik band aralıkları...	60
Tablo 6.2.	Kayatzu magnezyum kalkojenlerin değerlik band genişlikleri....	61
Tablo 6.3.	Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin elektronik band aralıkları	67
Tablo 6.4.	Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin değerlik band genişlikleri.....	68
Tablo 6.5.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin enerji aralığı değerleri.....	74
Tablo 6.6.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin değerlik band genişlikleri....	74
Tablo 6.7.	Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin enerji aralıkları.....	80
Tablo 6.8.	Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin değerlik band genişlikleri.....	80
Tablo 8.1.	Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin simetri noktaları fonon frekansları.....	112
Tablo 9.1.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası fonon modları farkı.....	141
Tablo 9.2.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası fonon frekansları..	142
Tablo 9.3.	Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası ile çinko sülfür fazlarının L noktası fonon modlarının karşılaştırılması	143

ÖZET

Anahtar kelimeler: MgS, MgSe, MgTe, yoğunluk fonksiyon teorisi, elektronik spectrum, band aralığı, fonon

Bu tezin amacı magnezyum kalkojen materyallerinin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerinin düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi ve lineer tepki metodlarıyla araştırılmasıdır. Bu çalışmanın seçilme nedeni Mg-kalkojenlerin dört farklı kristal yapıda (kayatuzu, çinko sülfür, wurtzite ve nikel arsenik) kristalleşmesi ve geniş bant aralığına sahip olmalarıdır. Bu ilgi çekici özelliklerinden dolayı bu yarıiletkenlerin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine büyük bir ilgi gösterilmiştir. Geniş bant aralıklarından dolayı bu materyaller mavi ışık spektrumu verdiklerinden dolayı optoelektronik teknolojisinde başarıyla kullanılabilirler. Bu sebeple onların yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, Mg-kalkojenler için yapılan önceki çalışmalar verilmiş ve tezin amacı açıklanmıştır. İkinci bölümde ise bu yarıiletkenlerin kristal yapıları sunulmuştur. Üçüncü bölümde, yarıiletkenlerin elektron ve fonon özelliklerinin incelenmesinde kullanılan deneysel teknikler açıklanmıştır. Tezin dördüncü bölümünde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi ve lineer tepki metodu özetlenmiş ve yoğunluk fonksiyon teorisinin magnezyum kalkojenlere nasıl uygulandığı açıklanmıştır.

Tezin beşinci bölümünde, Mg-kalkojenlerin kayatuzu, çinko sülfür, wurtzite ve nikel arsenik fazlarının yapısal özellik sonuçları sunulmuştur. Bu yarıiletkenlerin elektronik özellikleri inceleme sonuçları ise altıncı bölümde verilmiştir. Materyallerin titreşim özellikleri inceleme sonuçları kayatuzu fazları için yedinci, çinko sülfür fazları için sekizinci, wurtzite fazları için dokuzuncu ve nikel arsenik fazları için ise onuncu bölümlerde sunulmuştur. Bu çalışma magnezyum kalkojenlerin dört farklı fazının titreşim özelliklerini inceleyen literatürdeki ilk çalışmadır. Tezin son bölümünde ise elde edilen sonuçlar tartışılmış ve ileride yapılması planlanan çalışmalardan bahsedilmiştir.

STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM CHALCOGENIDES

SUMMARY

Key Words: MgS, MgSe, MgTe, density functional theory, electronic spectrum, band gap, phonons

The aim of this thesis is to investigate structural, electronic and dynamical properties of magnesium chalcogenide materials by employing the plane-wave pseudopotential method, density functional theory and linear response technique. The reason for choosing this topic is that these materials can be crystallized in different crystal structures (such as rocksalt, zincblende, wurtzite and nickel arsenide) and can exhibit a wide range of electronic band gap. Due to these interesting properties there has been great interest in the study of structural and electronic properties of these semiconductors. These materials are promising in the blue colour spectrum with large band gap. Thus, it is important to determine structural, electronic and vibrational properties of these semiconductors in order to successfully apply them to optoelectronic technology.

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

In the fifth chapter, we have presented our structural results for rocksalt, zincblende, wurtzite and nickel arsenide phases of Mg-chalcogenides. Electronic results for these semiconductors are presented in the chapter six. After discussing electronic properties, vibrational properties of Mg-chalcogenides have been presented in chapter seven for the rocksalt phase, chapter eight for zincblende phase, chapter nine for wurtzite phase and chapter ten for nickel arsenide phase. This work is the first theoretical study on vibrational properties of Mg-chalcogenides in four different phases to the best of our knowledge. In the last chapter of this thesis, our results have been discussed as well as the possible future works.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda Magnezyum Kalkojenlere (MgS, MgSe ve MgTe) bilimsel ve teknolojik ilginin arttığı görülmektedir. Bu yarıiletkenler geniş band aralığına ve düşük dielektrik sabitine sahip olduklarından yüksek sıcaklık elektroniğinde, mavi ve ultraviyole bölgedeki optik aletlerde kullanılabilirler[1-4]. Buna ilave olarak, bu yarıiletkenler sertliklerinden dolayı koruyucu malzeme yapımında son derece iyi bir seçimdirler. Erime sıcaklıklarının yüksek olması ve ısıl iletkenliklerinin büyüklüğü de bu maddelerin özelliklerindedir.

Bu yarıiletkenler kayatuzu, çinko sülfür, wurtzite ve nikel arsenik yapılarda kristalleşebilirler. Bu maddelerin incelenmesinde her bir fazın ayrı ayrı yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin belirlenmesi ve aralarındaki ilişkilerin tayin edilmesi son derece önemlidir. Bu yarıiletkenlerin kayatuzu ve çinko sülfür fazlarının örgü parametreleri pek çok deneysel grup tarafından incelenmiştir[5-8]. Wurtzite ve nikel arsenik fazlarının yapısal parametreleri üzerine pek çok deneysel çalışma yapılmıştır[6,9-11]. Yarıiletkenler üzerinde teorik olarak yapılan incelemelerde, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin tüm fazları için taban durumu özellikleri teorik olarak incelenmiştir[12]. Bu üç yarıiletkenin kayatuzu ve nikel arsenik fazlarının yapısal özellikleri Chakrabarti tarafından incelenmiştir[13]. MgS ve MgSe yarıiletkenlerinin kayatuzu, çinko sülfür ve wurtzite fazlarının yapısal ve elektronik özellikleri de teorik olarak araştırılmıştır[14]. MgS ve MgSe'nin çinko sülfür fazları da yapısal ve elektronik olarak incelenmiştir[15]. Her üç materyalin de kayatuzu ve çinko sülfür fazlarının yapısal ve elektronik özellikleri de teorik olarak incelenmiştir[16]. Ayrıca MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin çinko sülfür fazlarının elektronik band yapısı Fleszar tarafından tartışılmıştır[17]. MgTe yarıiletkeninin çinko sülfür ve wurtzite yapıları arasındaki toplam enerji farkları da detaylı bir şekilde incelenmiştir[18]. MgS ve MgSe yarıiletkenlerinin çinko sülfür fazlarını

elektronik özellikleri deneysel olarak da incelenmiştir[19]. MgTe'nin çinko sülfür fazının elektronik özellikleri üzerine ise iki deneysel çalışma mevcuttur[20, 21].

Bu maddelerin yapısal ve elektronik özellikleri bu kadar geniş bir biçimde çalışılmasına rağmen her bir maddenin dört ayrı fazı için dinamik özellikler yeterince incelenmemiş ve literatürde son derece zayıf kalmıştır. Halbuki biz biliyoruz ki, öz ısı, termal genleşme, ısı iletimi ve elektron fonon etkileşimi gibi maddeye ait fiziksel özelliklerin belirlenmesinde maddenin fonon özelliklerinin bilinmesi son derece önemlidir.

Bu maddelerin fonon özellikleri tipik olarak nötron saçılması tekniği ile belirlenir. Buna ek olarak yarıiletkenlerde fonon modları Raman ve Infrared spektroskopi teknikleri ile de incelenebilir. Ele alınan yarıiletkenlerden MgS ve MgSe'nin çinko sülfür yapılarının Brillouin bölge merkezi fonon modları Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir[22,23]. Magnezyum sülfür yarıiletkeninin kayatuzu yapısının bölge merkezi fonon frekansları Infrared spektroskopisi ile tespit edilmiştir[24]. MgTe yarıiletkeninin ise hiçbir fazının fonon özelliği deneysel olarak incelenmemiştir. MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin fonon özelliklerinin teorik olarak incelendiği çalışma sayısı son derece azdır. Çinko sülfür yapıdaki MgS yarıiletkeninin Brillouin bölge merkezi fonon modları Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile incelenmiştir[22]. Bu çalışmaya ek olarak aynı maddenin söz konusu fazı için Brillouin bölgesi merkezi fonon frekansları yarı deneysel bir metodla da hesaplanmıştır[25]. Fakat bu üç yarıiletkenin hiçbir fazı için fonon dispersiyonu teorik olarak belirlenmemiştir. Ayrıca her bir fazın tek tek ele alınarak karşılaştırıldığı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu tezin amaçları (i) incelenen yarıiletkenlerin dört farklı kristal yapısı için yapısal parametreleri hesaplamak, (ii) bütün yapılar için elektronik spektrumları elde etmek ve tartışmak, (iii) bu konuyla ilgili diğer bütün çalışmalardan farklı olarak incelenen yarıiletkenlerin fonon spektrumlarını tayin etmek ve fonon modlarının titreşim karakterlerini açıklamaktır.

İlk olarak yapısal özellikler yoğunluk fonksiyon teorisi ile tayin edilmiş ve sonuçlar Bölüm 5'te verilmiştir. İncelenen tüm fazlar için elde edilen örgü sabitleri deneysel sonuçlar[5-7,8,10,11,26-28] ile uyum içindedir. Hacim modülleri için yeterli sayıda deneysel sonuç mevcut değildir. Fakat MgS'nin kayatuzu fazı için elde edilen hacim modülü değeri deneysel veri ile[8] uyum içindedir. Bu çalışmada elde edilen tüm yapısal özellikler önceki teorik çalışmalar[12-16,29,30] ile de uyumludur. Yapısal özellikler tayin edildikten sonra elde edilen elektronik spektrumlar Bölüm 6'da sunulmuştur. Sonuçlar göstermiştir ki, bu yarıiletkenlerin kayatuzu ve nikel arsenik yapıları dolaylı bant aralığına sahiptir. Buna zıt olarak diğer iki fazın elektronik spektrumları direkt bant aralığı göstermektedir. Elektronik sonuçlar da tablolar halinde daha önceki deneysel[5,20,21] ve teorik[12,14-17,31-33] çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Tezin ana amacı olan titreşim özellikleri ise Bölüm 7'de kayatuzu fazı için Bölüm 8'de çinko sülfür fazı için, Bölüm 9'da wurtzite fazı için ve Bölüm 10'da ise nikel arsenik fazı için sunulmuş ve detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Kayatuzu ve çinko sülfür MgS için hesaplanan Brillouin bölge merkezi fononları deneysel veriler[22,24] ile uyumludur. Bu uyuma ek olarak MgSe'nin çinko sülfür fazı için hesaplanan Brillouin bölge merkezi fononları deneysel bulgularla[23] uyumaktadır.

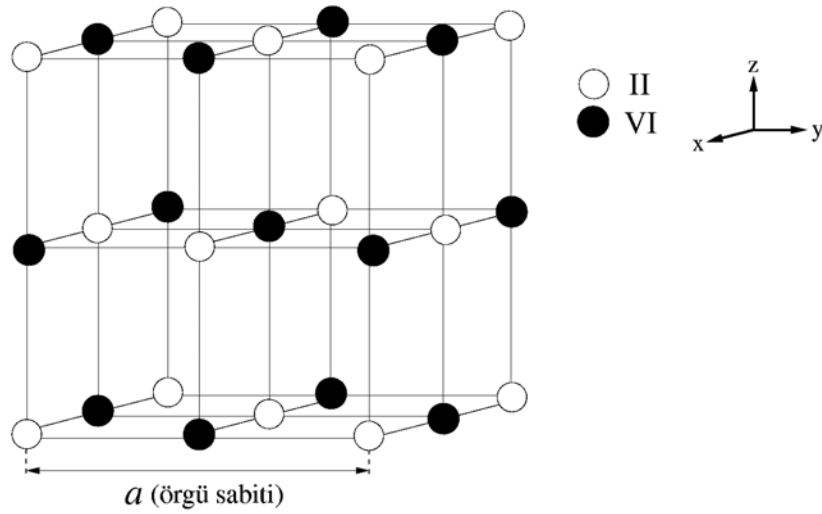
Wurtzite ve nikel arsenik fazları için Brillouin bölge merkezi fononları detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu modlar için atomik titreşimler gösterilmiştir. Wurtzite yapı ile çinko sülfür yapı arasındaki benzerlikten dolayı wurtzite yapıdaki fononlar ile çinko sülfür yapıdaki fononlar arasındaki ilişkiler yorumlanmıştır. Bölüm 11'de sonuçlar özet bir şekilde tartışılmış ve gelecekte yapılabilecek bilimsel çalışmalar sebepleriyle birlikte belirtilmiştir.

Özet olarak bu tez optoelektronik teknolojisine ışık tutan Mg-kalkojenlerin yapısal elektronik ve titreşim özelliklerini tüm fazları için sunan ve tartışan ilk çalışmadır.

BÖLÜM 2. İNCELENEN YARIİLETKENLERİN KRİSTAL YAPILARI

Magnezyum kalkojenler, kayatuzu (NaCl), çinko sülfür (ZnS), wurtzite (WZ) ve nikel arsenik (NiAs) yapıda kristalleşirler. Bu yapılardan kayatuzu ve çinko sülfürün örgüsü kübik iken wurtzite ve nikel arseniğin örgüsü hegzagonaldır. Aşağıda bu kristal yapılar ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır.

2.1. Kayatuzu Kristal Yapı



Şekil 2.1. Kayatuzu kristal yapı

Kayatuzu kristal yapı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. II (Mg) ve VI (kalkojen) atomları basit kübik örgü noktalarını doldururlar. Fakat tüm örgü noktaları özdeş değildir. Çünkü bazıları II, bazıları da VI atomları tarafından doldurulmuştur. Bu noktalar arasındaki fark kolay bir şekilde görülebilir. Çünkü noktalardaki atomlar farklıdır. Kayatuzu kristal yapının örgüsünü anlamak için Şekil 2.1’de hacmi a^3 olan hücreye bakmak gerekir. Bu şekil incelendiğinde II atomlarının yüzey merkezli kübik örgü noktalarına oturdukları açık bir şekilde görülür. Bu sebeple kayatuzu kristalinin

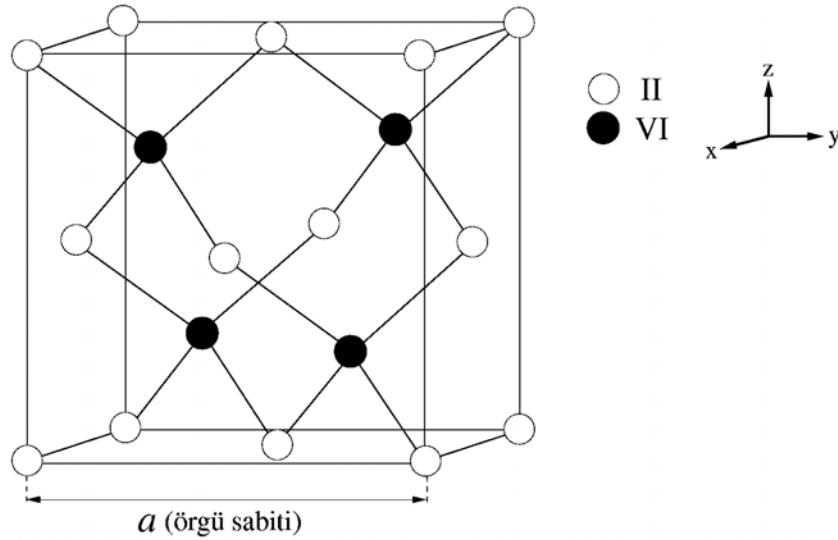
iskeleti yüzey merkezli kübik örgüdür. Her bir II atomu 6 tane VI atomu ile en yakın komşudur. Bundan dolayı kristal yapı oktahedral (altılı) bağlanmaya sahiptir.

Bu kristal yapının primitif birim hücresinde bir II ve bir de VI atomu bulunur. II atomu $\{0, 0, 0\}$ noktasında, VI atomu da $\{1/2, 1/2, 1/2\}$ noktasında yer alır. Buradaki pozisyonlar örgü vektörleri cinsindedir. Kristal yapı yüzey merkezli kübik örgüye sahip olduklarından örgü vektörleri,

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

olarak verilir.

2.2. Çinko Sülfür Kristal Yapı

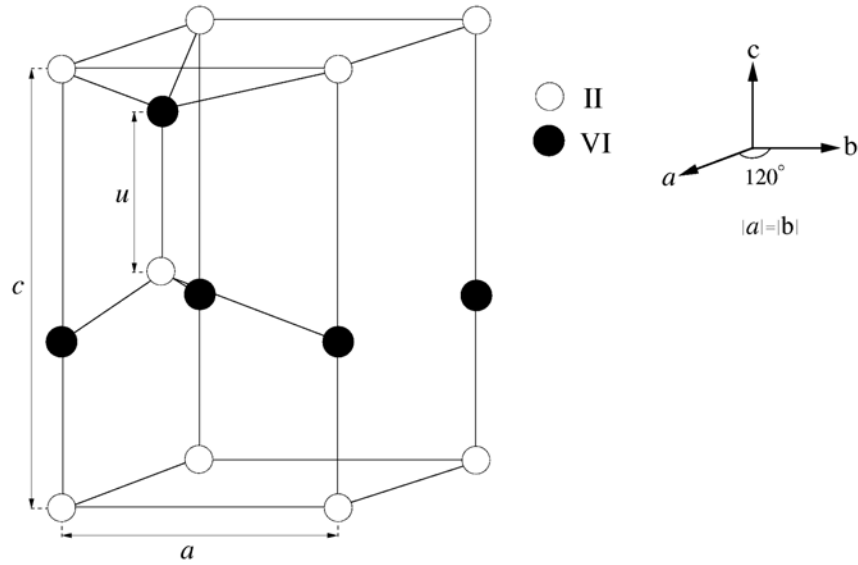


Şekil 2.2. Çinko sülfür kristal yapı

Çinko sülfür kristal yapı Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Bu kristal yapı dikkatli bir şekilde incelenirse II atomlarının bu kristal yapıda da yüzey merkezli kübik örgü noktalarına yerleştikleri açık bir şekilde görülür. VI atomları ise bu örgü noktalarından $\frac{1}{4}a\hat{i} + \frac{1}{4}a\hat{j} + \frac{1}{4}a\hat{k}$ uzaklıkta yerleşirler. Bu yapının ilkel birim hücresinde bir II ve bir de VI atomu olmak üzere iki atom bulunur. Yüzey merkezli

kübik örgü vektörleri cinsinden II atomunun pozisyonu $\{0, 0, 0\}$ ve VI atomunun pozisyonu da $\{1/4, 1/4, 1/4\}$ olarak verilir. Bu kristal yapıda her bir atom kendi cinsinden olmayan 4 atom ile en yakın komşudur. Bu sebeple bu kristal yapıda tetrahedral (dörtlü) bağlanma söz konusudur.

2.3. Wurtzite Kristal Yapı



Şekil 2.3. Wurtzite kristal yapı

Şekil 2.3'de wurtzite kristal yapı görülmektedir. Şeklin kenarlarına oturan II atomları bu kristalin örgüsünün hegzagonal olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Örgü vektörleri \vec{a} , \vec{b} ve \vec{c} şekilde görülmektedir. \vec{a} ve \vec{b} vektörleri arasındaki açı 120° iken \vec{c} vektörü bu iki vektöre de diktir. Kartezyen koordinatlarda bu vektörler,

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

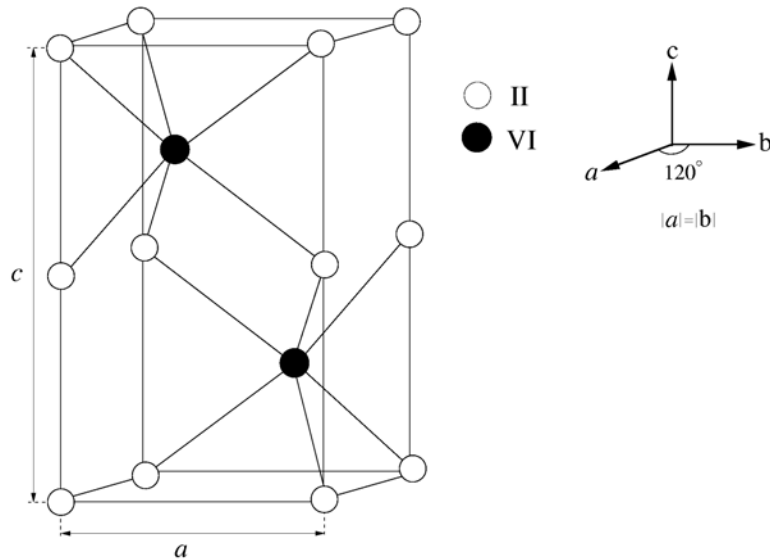
olarak verilir. Bu örgü vektörleri kullanılarak primitif hücredeki atomların konumları,

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

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

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

2.4. Nikel Arsenik Kristal Yapı



Şekil 2.4. Nikel arsenik kristal yapı

Nikel arsenik kristal yapı Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Tıpkı wurtzite kristal yapıda olduğu gibi üst ve alt paralelkenarların köşelerinde oturan II atomları bu kristalin örgüsünün hegzagonal olduğunu işaret etmektedir. Bu kristal incelenirken wurtzite

kristal yapı için seçilen örgü vektörleri aynen kullanılmıştır. Nikel arsenik kristal yapının da ilkel birim hücrede 4 tane atom vardır. Bu atomların örgü vektörleri cinsinden konumları,

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

$$\text{VI atomu } \left\{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right\} \text{ ve } \left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right\}$$

şeklinde verilir. Şekil 2.4 bu kristal yapıdaki bağlanmanın oktahedral olduğunu göstermektedir. Bu yüzden bu kristal yapı da kayatuzu kristal yapıya yakındır.

2.5. Ters Örgü

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

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

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

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

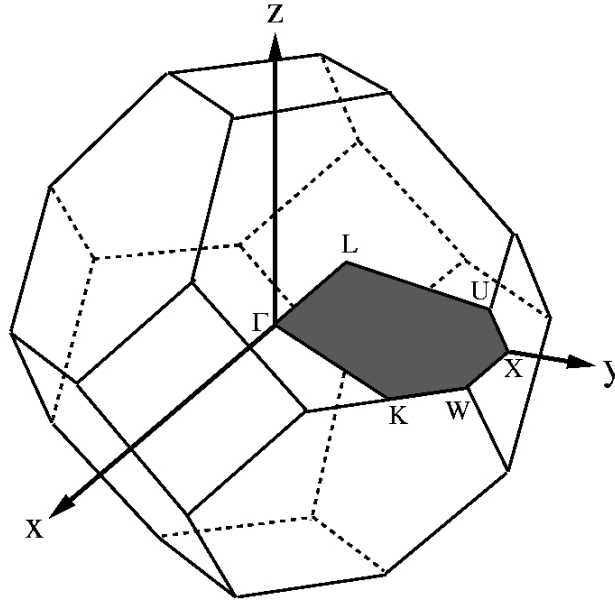
olarak ifade edilir. Burada $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ olarak verilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

2.5.1. Yüzey merkezli kübik örgünün birinci Brillouin bölgesi

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

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

olarak bulunur.



Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Taralı alan indirgenmiş 1. Brillouin bölgesidir ve bu bölge 1. Brillouin bölgesinin 1/48'ine eşittir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , X, U, L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

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

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

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

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

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

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

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X$$

$$\Lambda = \Gamma - L$$

$$\Sigma = \Gamma - K$$

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

2.5.2. Hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi

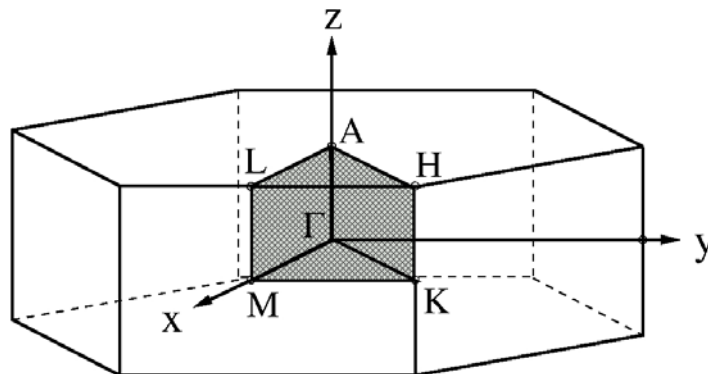
Hegzagonal örgünün temel vektörleri (2.1) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

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

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

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

olarak bulunur. Şekil 2.6'da hegzagonal örgünün birinci Brillouin bölgesi verilmiştir. Hegzagonal örgünün indirgenmiş Brillouin bölgesi taralı alan olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Hegzagonal örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

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

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

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

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

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

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

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

Bu indirgenmiş bölgedeki ana simetri yönleri

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

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

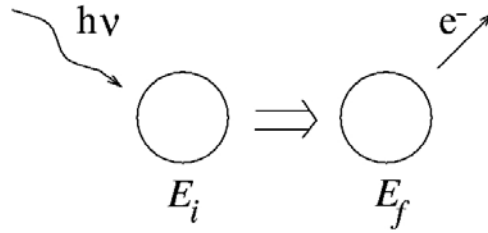
$$\Sigma = \Gamma - \mathbf{M}$$

olarak verilir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Fotoelektron Spektroskopisi (PS)

Yarıiletkenlerin elektronik yapılarının incelenmesi için en yaygın kullanılan yöntem fotoelektron spektroskopisi yöntemidir[34]. Bu yöntemin birkaç farklı çeşidi vardır. Bunlardan en yaygın olan ikisi Morötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS) ve X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)'dir. UPS yönteminde enerjisi 5 eV ile 100 eV arasında değişen mor ışık kullanırken, XPS değeri 100 eV'un üzerinde olan X ışını fotonlarını kullanır.



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

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

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

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

3.2. Nötronların Elastik Olmayan Saçılması

Deneysel olarak, tek kutuplu ve çok kutuplu yarıiletkenlerin fonon özellikleri, nötronların elastik olmayan saçılmaları kullanılarak incelenir[35]. Bu metotta, bir kristalin içine giren termal nötron demetinin w örgü dalgası ve \vec{q} dalga vektörü ile etkileşimi gözlenir. Nötron bu etkileşim sonucunda örgü dalgasından enerji alır veya örgü dalgasına enerji verir. Bu da nötronun kristalden farklı enerji ve momentum durumunda ayrılması demektir. Nötron ve örgü dalgası arasındaki enerji değişimi $\hbar w$ 'nın katları cinsinden ifade edilmelidir çünkü örgü dalgasının enerjisi kuantumludur. Nötron örgü dalgasından enerji almış ise bir fonon soğurmuş ve enerjisi ilk duruma göre $\hbar w$ kadar artmış demektir. Aynı zamanda momentum korunumuna göre nötronun momentumu da ilk momentumuna göre $\hbar q$ kadar artmıştır. Böylece, fonon soğurulması durumunda enerji ve momentumdaki değişim

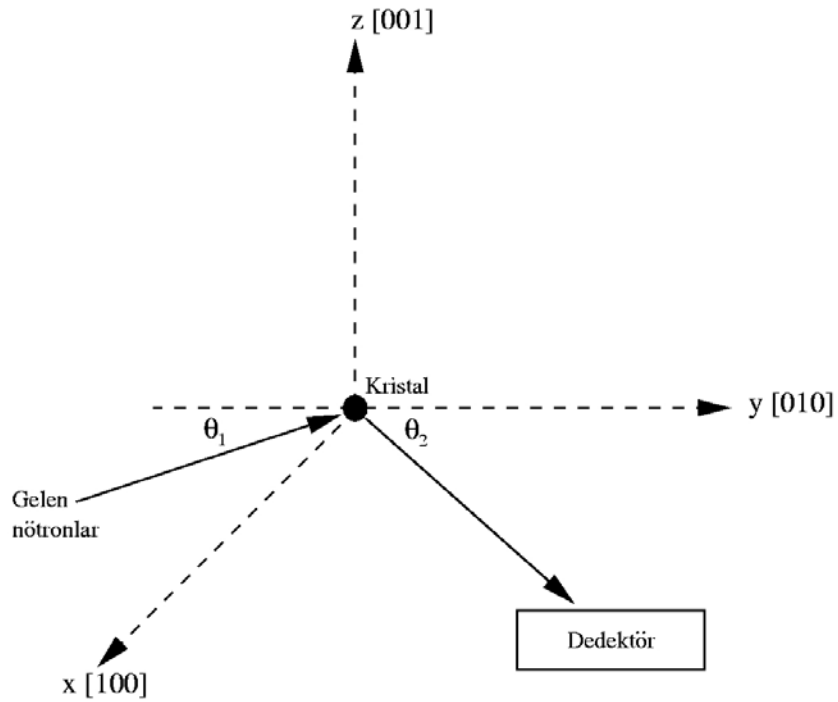
$$E_{ns} = E_{ni} + \hbar w \quad (3.1)$$

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

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

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

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



Şekil 3.2. Nötronların elastik olmayan saçılmasının şematik gösterimi

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

3.3. Fotonların Elastik Olmayan Saçılması

Işık dalgaları da nötron saçılmasında olduğu gibi, kristalin örgü dalgasından elastik olmayan bir şekilde saçılabilir[35]. Bu saçılma sırasında gelen foton ya bir fonon soğurarak saçılır, ya da bir fonon yayınlanmasına sebep olur. Kristalin örgü dalgasıyla etkileşen fotonun, örgü dalgasından bir fonon soğurması durumunda frekansı ve dalga vektöründeki değişim,

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

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

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

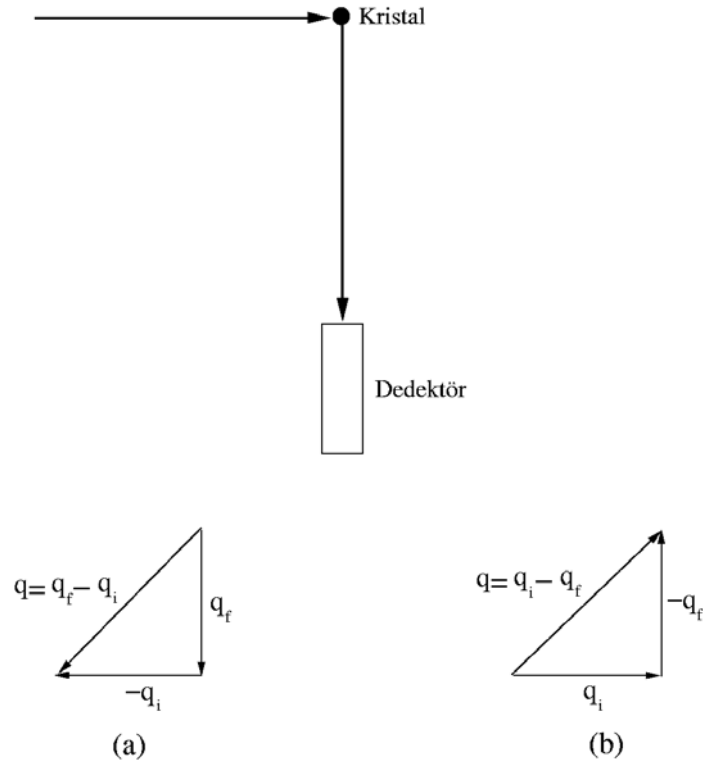
$$w_f = w_i - w \quad (3.7)$$

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

olarak verilir. Burada (w_i, \vec{q}_i) gelen fotonun, (w_s, \vec{q}_f) saçılan fotonun ve (w, \vec{q}) ise fononun frekans ve dalga vektörlerini temsil ederler.

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

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



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

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

BÖLÜM 4. TEORİ

4.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

4.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn[36] ve Kohn-Sham[37] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

4.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

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

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

şeklinde yazılabilir[38]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar[36,39]:

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

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

bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır[36]:

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

4.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır[39,40]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

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

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

olarak yazılabilir[41]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

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

Bu ifadeden açıkça,

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

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir[39,40].

4.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

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

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

Böylece denklem 4.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

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

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[37].

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

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

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

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır[39]:

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

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

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

4.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir[37].

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

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

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

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

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

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

Bu eşitliğin bir çözümü,

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

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 4.11 aşağıdaki şekli alır:

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

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

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

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[37]:

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

Burada V_{H} Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

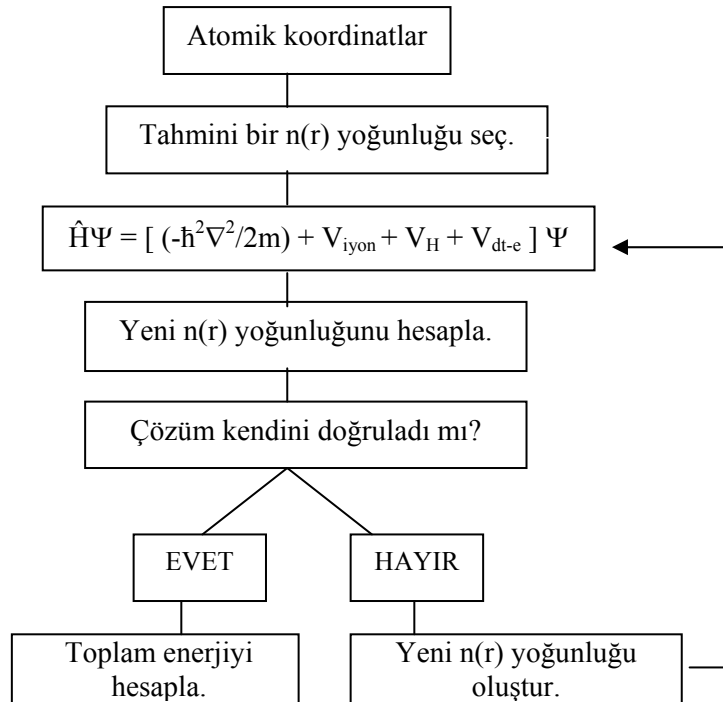
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (4.18)$$

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

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

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

olarak yazılabilir. Denklem 4.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler[37]. Bu doğrulama işlemi Şekil 4.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[42,43].



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

4.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 4.1.4'de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir[39,40,44]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wigner (1938)(Ryd biriminde)[45]

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

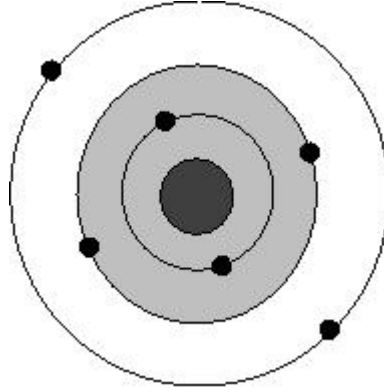
ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder[46], Perdew ve Zunger[47] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

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

Bu tez çalışmasında, son denklemden verdiğimiz Ceperley ve Alder'in sonuçları kullanılmıştır.

4.1.7. Yapay(Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[48] tarafından yazılan kitapta, ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[49] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metod kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.



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

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir[39]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Şimdi, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 4.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahiri potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (4.28)$$

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

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (4.29)$$

olarak yazılabilir[39]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (4.30)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 4.29 ve 4.30'dan yararlanarak denklem 4.28'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad (4.31)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir[39]:

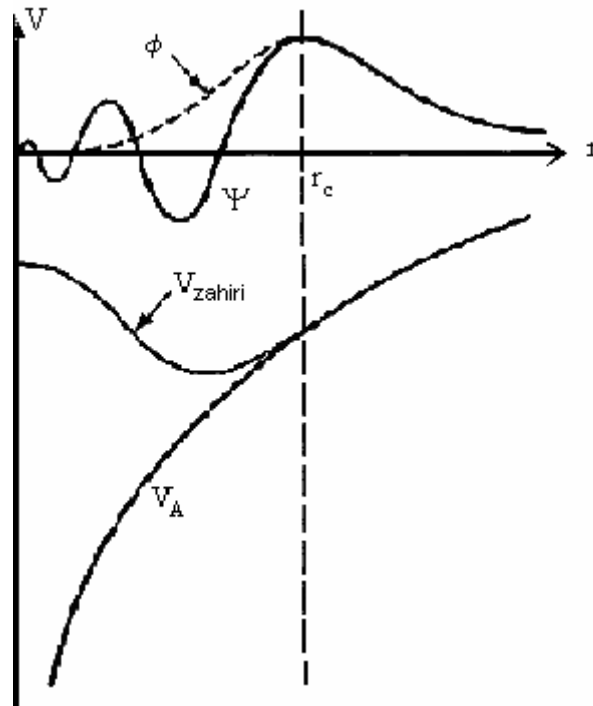
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (4.32)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (4.33)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[50] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar[51] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[39]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (4.34)$$

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



Şekil 4.3. 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 özbölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır

4.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \varepsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (4.35)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir[44,52]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (4.36)$$

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

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (4.37)$$

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

$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 4.36 ve 4.37 eşitlikleri, denklem 4.35'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (4.38)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (4.39)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir[44,52].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (4.40)$$

4.2. Katıların Örgü Dinamiği

4.2.1. Giriş

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

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

4.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

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

$$\vec{x}_1 = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3 \quad (4.41)$$

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

$$\vec{x}(b) = \vec{x}(l) + \vec{x}(b) \quad (4.42)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb)u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')u_\alpha(lb)u_\beta(l'b') \quad (4.43)$$

şeklinde yazılabilir[39]. Burada Φ_0 , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır. $\Phi_\alpha(lb)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b')$ ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(l'b')} \right|_0 \quad (4.44)$$

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

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_{\alpha}^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\alpha}(lb) u_{\beta}(l'b') \quad (4.45)$$

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

$$M_b \ddot{u}_{\alpha}(lb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(lb)} = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_{\beta}(l'b') \quad (4.46)$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b') \quad (4.47)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur[39,52].

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \end{aligned} \right\} \quad (4.48)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\Phi_{\alpha\beta}(lb, lb)$ kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemini,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') u_\beta(l'b') \quad (4.49)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(lb, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(l) - \omega t]} \quad (4.50)$$

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

$$\omega^2 u_\alpha(q, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb', q) u_\beta(q, b') \quad (4.51)$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[39]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[q \cdot x(l')]} \quad (4.52)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$| D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'} | = 0 \quad (4.53)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir. Bazen de hareket denkleminde,

$$u_\alpha(lb, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[q \cdot x(lb) - \omega t]} \quad (4.54)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 4.49'da yerine yazılırsa,

$$w^2 \ddot{u}_\alpha(q, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \ddot{u}_\beta(b', q) \quad (4.55)$$

çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(bb', q)$ ifadesine ‘C-tipi’ dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir[39].

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-iq \cdot [x(0b) - x(l'b')]} \quad (4.56)$$

4.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

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

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (4.57)$$

olarak yazılabilir[40,44,53]. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (4.58)$$

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

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (4.59)$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (4.60)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (4.61)$$

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

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (4.62)$$

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

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (4.63)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 4.61 ve 4.63'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 4.51'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 4.53'ün çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

4.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (4.64)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (4.65)$$

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

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

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (4.66)$$

şeklini alır[39]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (4.67)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 4.66,

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (4.68)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (4.69)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdeki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur[40].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (4.70)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir[54,55]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

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

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

$$\rho(w) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(w - w(q)) \quad (4.71)$$

denklemleri ile verilir[39]. Burada $\rho(w)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(w) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{İBB}} \Theta(w - w(q)) \quad (4.72)$$

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

daha fazla) q dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

4.5. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field)[56] kodu kullanılarak Magnezyum Kalkojen yarıiletkenlerine uygulanmıştır. İlk olarak bu teorinin bu yarıiletkenlerin kayatuzu ve çinko sülfür yapılarına nasıl uygulandığını açıklayalım. Kübik yapılara teori uygulanırken ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları kayatuzu kristal yapıda,

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

VI atomu $\{1/2, 1/2, 1/2\}$

çinko sülfür kristal yapıda,

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

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

olarak girilmiştir. Bundan sonra bu kristallerin toplam enerjileri hesaplanması denge durumu civarındaki farklı hacimler için başlatılmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi 50 Ryd olarak alınmış, örgü toplamları 56 k -vektörü kullanılarak hesaplanmış ve minimum enerjiye karşılık gelen hacim tespit edilmiştir. Bu işlemler sırasında düzlem dalgaları için 14000 G vektörü kullanılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapı hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 101 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 16 tane q vektörü kullanılmış ve bu q vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir. Fonon durum yoğunluğunun hesaplanması için indirgenmiş Brillouin bölgesinde 4000 tane dalga vektörü tayin edilmiş ve bu dalga vektörleri için fonon modları determinantı

çözülerek titreşim frekansları tayin edilmiştir. Daha sonra bu bölümde bahsedilen root-sampling (kök örnekleme) metodundan faydalanılarak durum yoğunlukları tayin edilmiştir. Çok sayıda dalga vektörü alınmasının nedeni hangi frekanslarda yığılmalar olacağını belirlemektir.

Yukarıdaki işlemler bu yarıiletkenlerin wurtzite ve nikel arsenik yapıları için de sırasıyla tekrarlanmıştır. Bu yapılar için primitif birim hücredeki atom pozisyonları sırasıyla,

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

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

ve

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

$$\text{VI atomları } \left\{ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4} \right\} \quad \left\{ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4} \right\}$$

olarak alınmıştır. Bu yapılar için de elektronların maksimum kinetik enerjileri 50 Ryd alınmıştır. Wurtzite yapı için denge durumu civarında farklı hacimlerde enerjiler hesaplanmış ve enerjinin minimum olduğu değer tespit edilerek u parametresinin tayin işlemi yapılmıştır. Aynı işlem nikel arsenik yapı için de yapılmıştır. Tek fark bu yapıda iç parametrenin yarıiletkenden yarıiletkene değişmemesi ve değerinin $1/4$ olmasıdır. Bu yapılar hegzagonal örgüye sahip olduğu için bunlarda kullanılan dalga vektörü sayısı kübik yapılardaki dalga vektörü sayısında farklıdır. Bu yapılarda örgü toplamlarını yapmak için wurtzite için 60 tane \mathbf{k} dalga vektörü, nikel arsenik yapı için 75 tane \mathbf{k} dalga vektörü kullanılmıştır. Bu yapılarda düzlem dalgaları için sırasıyla, 36000 ve 28000 \mathbf{G} vektörleri kullanılmıştır. Denge durumu hacimleri tespit

edildikten sonra wurtzite ve nikel arsenik yapılar için elektronik spektrumlar 106 dalga vektörü kullanılarak simetri yönlerinde çizilmiştir. Bu yapılarda fonon hesapları için sırasıyla 24 ve 21 dinamik matris hesaplanmış ve bu matrisler analiz edilerek fonon spektrumları çizilmiştir. Yine root-sampling metodu kullanılarak durum yoğunlukları her iki yapı için de hesaplanmıştır. Bu hesaplamada 4000 tane dalga vektörü kullanılmıştır.

Kullanılan maksimum kinetik enerji değerinin ve \mathbf{G} vektör sayılarının yüksek olması bu çalışmanın işlem olarak ne kadar zaman alıcı olduğunu gösterir. Çalışmalar esnasında İngiltere'nin Exeter üniversitesinde bulunan IBM paralel bilgisayar sistemleri kullanılmış ve bu zorluklar aşılmıştır.

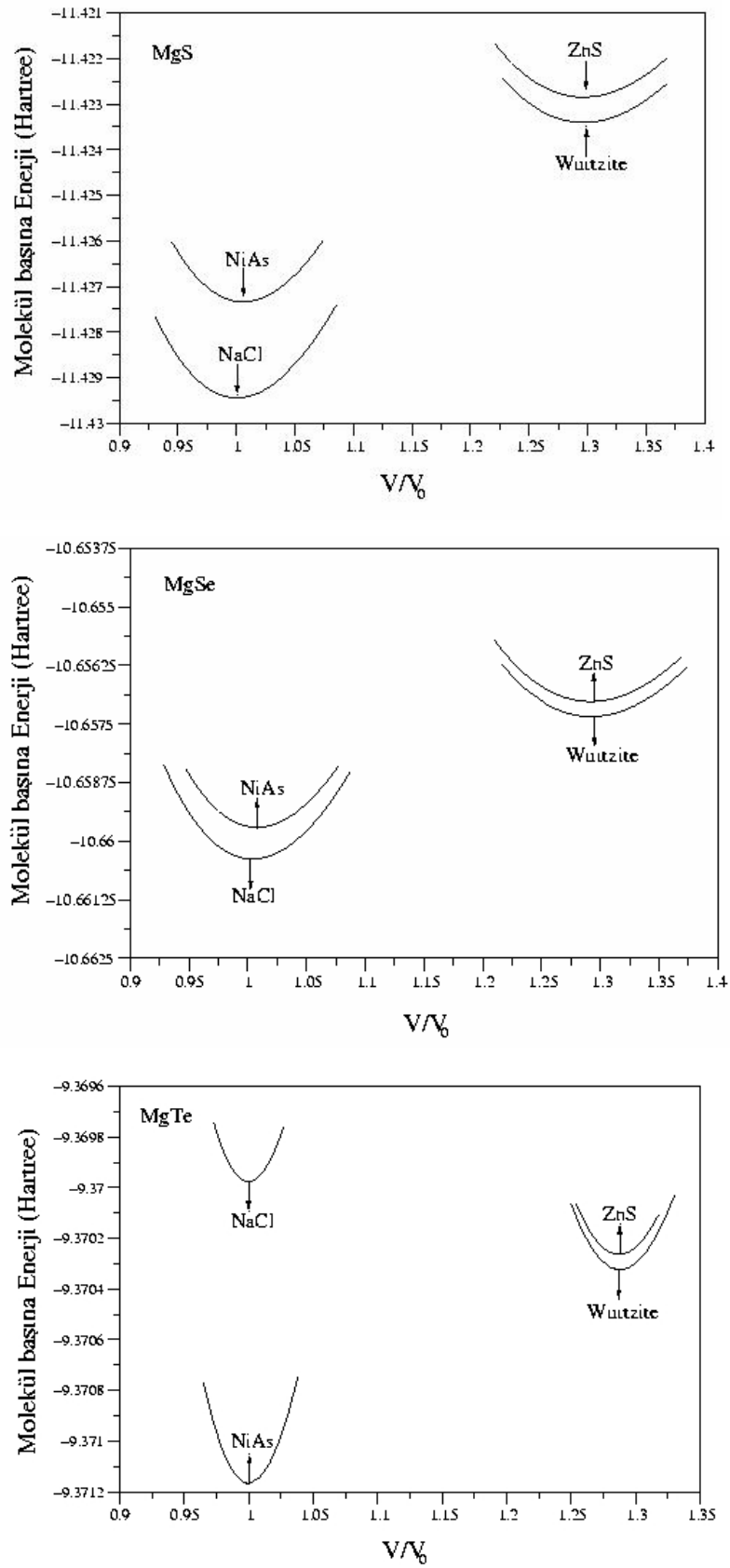
BÖLÜM 5. SONUÇLAR: YAPISAL ÖZELLİKLER

5.1. Giriş

Bu bölümde MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin kayatuzu, çinko sülfür, wurtzite ve nikel arsenik fazlarının yapısal özellikleri sırasıyla incelenecektir. Maddelerin yapısal özelliklerine geçmeden önce, taban durumunda hangi fazda kristalleştiklerini belirleyelim.

5.2. Magnezyum Kalkojenlerin Taban Durumu Fazları

MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenleri kayatuzu, çinko sülfür, wurtzite ve nikel arsenik yapılarda kristalleşebilir. Yarıiletkenlerin öncelikle taban durumunda hangi fazda kristalleştiğini belirlemek amacıyla, her bir yarıiletkenin tüm fazlarına ait molekül başına enerjiler hesaplandı. Elde edilen sonuçlar en düşük enerjili fazın hacmi baz alınarak Şekil 5.1'de görüldüğü gibi grafiğe aktarıldı. Şekilden MgS ve MgSe yarıiletkenlerinin kayatuzu fazında en düşük enerjiye sahip oldukları görülmektedir. Böylece bu iki yarıiletkenin taban durumunda kayatuzu fazda kristalleştikleri söylenebilir. Bu sonuç daha önce bu yarıiletkenler üzerine yapılan deneysel[26,27] ve teorik[12-14,29,57] çalışmalarla uyumludur. Bu iki yarıiletkenin taban durumu fazından farklı olarak MgTe'nin en düşük enerjili fazının nikel arsenik olduğu Şekil 5.1'den açıkça görülmektedir. Böylece MgTe taban durumunda nikel arsenik fazda kristalleşir. Elde edilen bu sonuç da daha önceki deneysel[11] ve teorik[12,13,16,57] bulgularla uyum içerisindedir. MgTe yarıiletkeninin diğer iki yarıiletkendeki farklı olarak nikel arsenik yapıda kristalleşmesinin, yapısındaki Te atomlarından ileri geldiği söylenebilir çünkü yapısında Te atomu içeren MnTe materyalinin de denge durumunda nikel arsenik yapıda kristalleştiği bulunmuştur[58].



Şekil 5.1. Magnezyum kalkojenlerin dört fazına ait molekül başına enerji grafiği. V_0 kristalin taban durumu fazının birim hücre hacmidir

İncelenen yarıiletkenlerin her bir fazı için, taban durumu fazının atom başına toplam enerjileri baz alınarak enerji farkları hesaplandı. Bu enerji farkları Tablo 5.1’de görülmektedir. Buradaki sonuçlar dikkatle incelenecek olursa üç önemli çıkarım yapılabilir. İlk olarak, yarıiletkenlerin taban durumu fazının enerjisi ile diğer fazlarının enerjisi arasındaki fark, MgS’den MgTe’ye doğru giderek azalmaktadır. İkinci olarak her bir materyal için çinko sülfür ve wurtzite yapıların enerji farklarının MgTe, MgSe ve MgS için sırasıyla, 1 meV/atom, 5 meV/atom ve 8 meV/atom gibi son derece küçük olduğu görülür. Üçüncü olarak ise MgTe’nin denge durumu ile diğer fazları arasındaki enerji farkı 16 meV/atom’dan daha küçüktür. Bu durum daha önceki teorik sonuçlarla[18] son derece uyumludur.

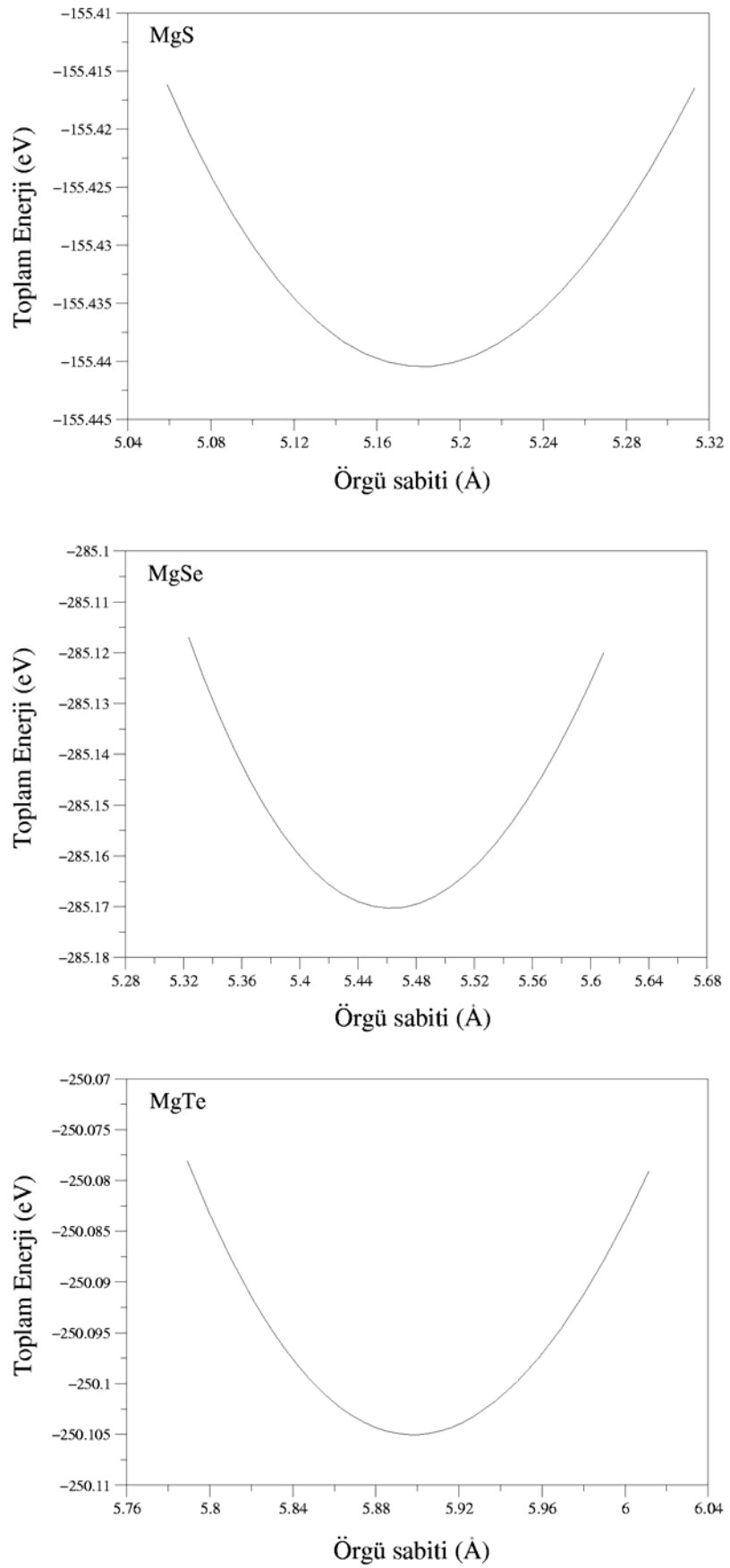
Tablo 5.1’den açıkça görülebileceği gibi MgTe’nin çinko sülfür ve wurtzite fazlarının enerjileri farkı 1 meV/atom’dur. Bu sonuç, daha önce bu yarıiletkenin enerji farkları üzerine yapılan teorik çalışmadaki sonuçla aynıdır[18]

Tablo 5.1. Magnezyum kalkojenlerin dört fazının atom başına toplam enerji farkları (meV/atom). Burada taban durumu enerjileri baz alınmıştır

	MgS		MgSe		MgTe		
	Bu çalışma	Ref. 13	Bu çalışma	Ref. 13	Bu çalışma	Ref. 13	Ref. 18
NaCl	0.0	0.0	0.0	0.0	16	22	13.7
ZnS	90		46		13		15
Wurtzite	82		41		12		14
NiAs	29	68	9	14	0.0	0.0	0.0

5.3. Kayatuzu Fazının Yapısal Özellikleri

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin bulunması ile, onunla ilgili fiziksel özelliklerin de tayini mümkün olur. Yapısal parametrelerin belirlenmesi amacıyla her bir yarıiletkenin kayatuzu fazları için, farklı örgü sabiti değerlerinde toplam enerjiler hesaplandı. Kristallerin farklı örgü sabiti değerlerinde sahip olduğu enerjiler Şekil 5.2’de görüldüğü gibi grafiğe aktarıldı.



Şekil 5.2. Kayatuzu MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği

Şekilden görüldüğü gibi her bir yarıiletken için toplam enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değerleri o yarıiletkenin denge durumu örgü parametresi olarak alındı. Bu örgü sabitlerinin MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenleri için sırasıyla 5.18 Å, 5.46 Å ve 5.90 Å olduğu görülmektedir. Belirlenen bu örgü sabitleri Tablo 5.2’de listelenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi yarıiletkenler için hesaplanan örgü sabitleri önceki deneysel ve teorik örgü sabitleri ile son derece uyumludur.

Tablo 5.2. Kayatuzu magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri. Tabloda örgü sabiti (Å), hacim modülü (Mbar) ve bağlanma enerjisi (eV/atom) birimindedir

Referanslar	a	B	B'	ϵ_{∞}	Z^B	E_c
MgS	5.18	0.81	4.15	5.66	2.35	-4.737
Teorik[16]	5.14	0.82	3.98	5.81		
Teorik[14]	5.14	0.92	4.44			
Deneysel [8]	5.20	0.79				
Deneysel [26]	5.19					
MgSe	5.46	0.65	3.90	6.83	2.48	-4.192
Teorik[12]	5.50	0.65	4.14			-4.083
Teorik[16]	5.40	0.68	4.15	6.85		
Teorik[14]	5.40	0.74	3.52			
Deneysel[27]	5.46					
MgTe	5.90	0.51	4.35	9.20	2.76	-3.314
Teorik[12]	5.92	0.54	4.04			-3.496
Teorik[16]	5.86	0.52	4.10	9.26		
Deneysel [28]	6.02					

Örgü sabiti parametresine ek olarak yarıiletkenlerin hacim modülleri ve hacim modüllerinin basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan eşitlikleri[59] kullanılarak elde edilmiştir:

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

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

Burada V_0 kristalin denge durumundaki hacmini, V ise basınç altındaki hacmi göstermektedir. E_0 ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir.

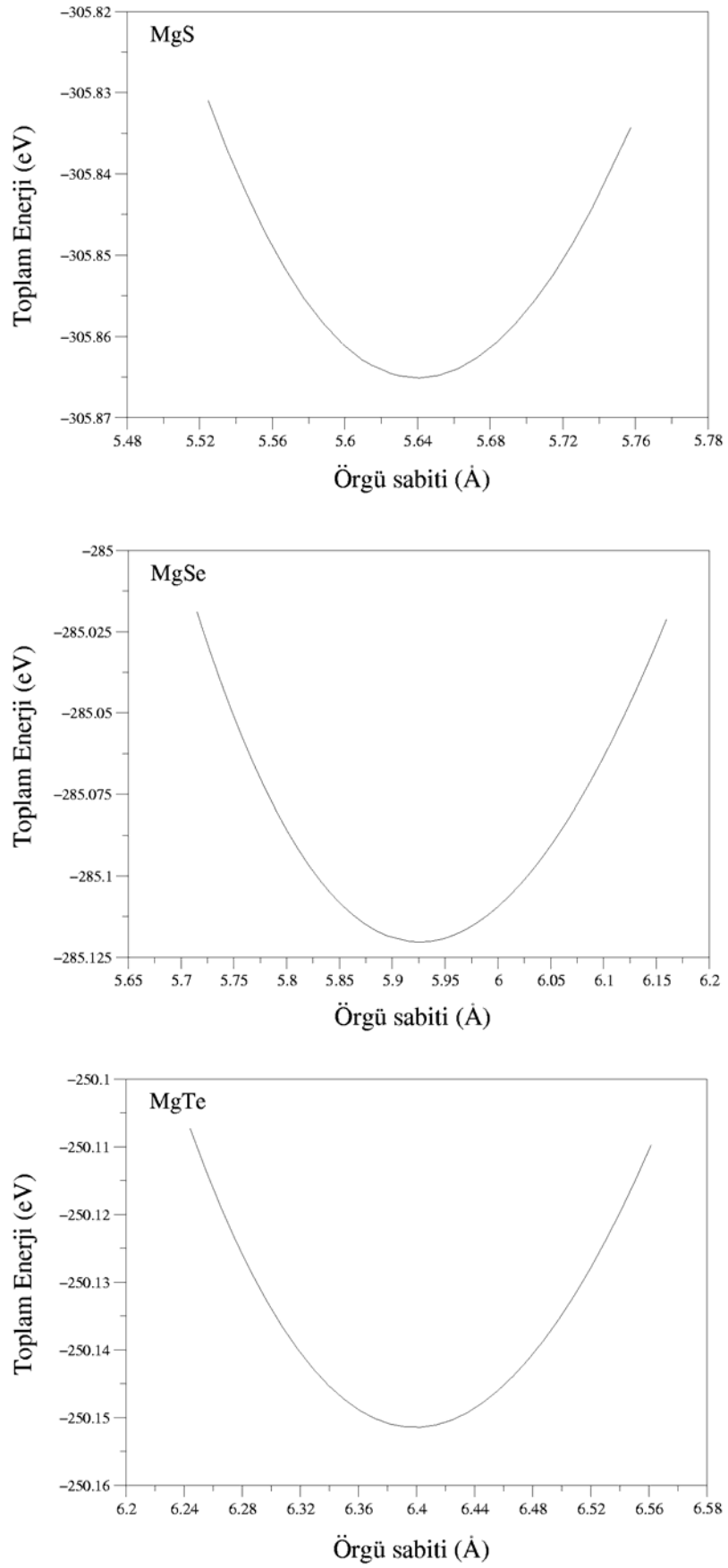
Tablo 5.2'den görüldüğü gibi elde edilen B ve B' değerleri önceki teorik sonuçlarla iyi bir uyum içerisindedir. Tabloda yarıiletkenler için hesaplanan örgü sabitlerinin MgS'den MgTe'ye doğru giderek arttığı görülür. Örgü sabitinin artması yarıiletkenin hacmini de büyüteceğinden yarıiletkenlerin hacim modüllerinin de giderek azalması beklenmektedir. Tabloya bakıldığında bu duruma uygun olarak örgü sabiti en küçük olan yarıiletken MgS'nin diğerlerinden daha büyük hacim modülüne sahip olduğu görülür. Böylece MgS'nin kayatuzu fazının diğer iki yarıiletkenin kayatuzu fazlarından daha sert olduğu söylenebilir.

Tablo 5.2'de dielektrik sabiti hesaplama sonuçları da verilmiştir. Dielektrik sabiti sonuçlarının diğer teorik sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Tabloda MgTe'nin dielektrik sabitinin diğer iki yarıiletkenin dielektrik sabitlerine göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumda MgTe'nin kayatuzu fazının MgS ve MgSe'nin aynı fazlarına göre daha yalıtkan olduğu söylenebilir. Tabloda her bir yarıiletken için hesaplanan Born etkin yükü değerleri ve bağlanma enerjileri de verilmiştir. Tabloya bakıldığında hesaplanan bağlanma enerjilerinin daha önceki teorik sonuçlarla son derece uyumlu oldukları görülmektedir. Yarıiletkenlerin bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında ise MgS yarıiletkeninin bağlanma enerjisi, diğer iki yarıiletkene göre daha büyüktür. Yarıiletkenlerin bağlanma enerjileri örgü sabitleri ilişkisine bakıldığında örgü sabitinin artmasına karşın yarıiletkene ait bağlanma enerjisinin azaldığı görülmektedir.

5.4. Çinko Sülfür Fazının Yapısal Özellikleri

MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin çinko sülfür yapılarına ait enerji-örgü sabiti grafikleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenleri için enerjinin minimum olduğu örgü sabiti değerlerinin sırasıyla 5.64 \AA , 5.92 \AA ve 6.39 \AA olduğu görülmektedir. Hesaplanan bu örgü sabiti parametreleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Tabloda, hesaplanan örgü sabiti parametrelerinin deneysel sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Yarıiletkenlerin sertliklerinin bir ölçüsü olan hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi de (5.1) ve (5.2) denklemlerinden yararlanılarak hesaplandı. Hesaplanan B ve B' değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi yarıiletkenlerin B ve B' değerleri daha önce hesaplanan teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Tabloda örgü sabiti değerlerinin MgS'den MgTe'ye doğru giderek artmasına karşın hacim modüllerinin giderek azaldığı görülmektedir. Bu durumda çinko sülfür fazdaki MgS'nin aynı fazda kristalleşen MgSe ve MgTe'ye göre daha sert olduğu söylenebilir.

Yarıiletkenler için hesaplanan dielektrik sabitleri ve born etkin yükü sonuçları da Tablo 5.3'te verilmiştir. Materyallerin çinko sülfür fazları için elde edilen dielektrik sabitlerinin, önceki teorik hesaplama sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Yarıiletkenler için hesaplanan born etkin yükü değerleri ve bağlanma enerjileri de Tablo 5.3'te verilmiştir. Elde edilen bağlanma enerjilerinin teorik sonuçlarla iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.3'e bakıldığında toplam enerjilerin MgS'den MgTe'ye doğru giderek azaldığı görülür. Bu duruma uygun olarak her bir yarıiletkenin bağlanma enerjileri de tablodan görüldüğü gibi büyükten küçüğe MgS, MgSe ve MgTe olarak sıralanmaktadır.



Şekil 5.3. Çinko sülfür MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği

Tablo 5.3. Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin çinko sülfür fazlarının yapısal parametreleri. Tabloda örgü sabiti ($\overset{\circ}{A}$), hacim modülü(Mbar) ve bağlanma enerjisi (eV/atom) birimindedir

Referanslar	a	B	B'	ϵ_{∞}	Z^B	E_c
MgS	5.64	0.60	4.06	4.24	1.91	-4.647
Teorik[16]	5.61	0.61	4.06	4.50		
Teorik[29]	5.58	0.57	3.70			-4.490
Teorik[15]	5.60	0.67	3.99			
Teorik[14]	5.61	0.60	3.89			
Deneysel[7]	5.66					
Deneysel[5]	5.62					
MgSe	5.92	0.49	3.75	4.87	1.91	-4.146
Teorik[14]	5.89	0.54	4.27			
Teorik[16]	5.88	0.50	4.02	5.16		
Teorik[12]	5.97	0.48	4.04			-4.041
Teorik[29]	5.87	0.47	4.00			-3.990
Deneysel[5]	5.89					
MgTe	6.39	0.38	3.79	5.72	1.93	-3.613
Teorik[12]	6.44	0.38	3.96			-3.502
Teorik[16]	6.38	0.38	3.89	6.09		
Deneysel[6]	6.36					

Yarıiletkenlerin kayatuzu ve çinko sülfür yapılarının yapısal özelliklerini içeren Tablo 5.2 ile Tablo 5.3 karşılaştırılırsa, aynı yarıiletkenler için kayatuzu fazında sahip olduğu örgü sabitinin, çinko sülfür fazındakinden daha küçük olduğu görülür. Bu durum yarıiletkenlerin kayatuzu fazlarının hacim modüllerinin, çinko sülfür fazına göre daha fazla olması sonucunu doğurmaktadır. Böylece yarıiletkenlerin kayatuzu fazları, çinko sülfür fazlarına göre daha sert olmaktadır.

Yarıiletkenler için Born etkin yükleri iyonikliklerinin bir ölçüsüdür[60]. Bu durumda yarıiletkenlerin kayatuzu ve çinko sülfür fazlarının Born etkin yükü değerleri karşılaştırılırsa, kayatuzu fazındaki yarıiletkenlerin, çinko sülfür fazında kristalleşenlere göre daha iyonik oldukları söylenebilir. Bu durumda çinko sülfür

fazındaki yarıiletkenlerin Born etkin yüklerinin birbirine yakın ve kayatuzu fazındakilere göre daha küçük olması, bu fazdaki yarıiletkenlerin güçlü bir kovalent bağlanmaya sahip olduğunu gösterir.

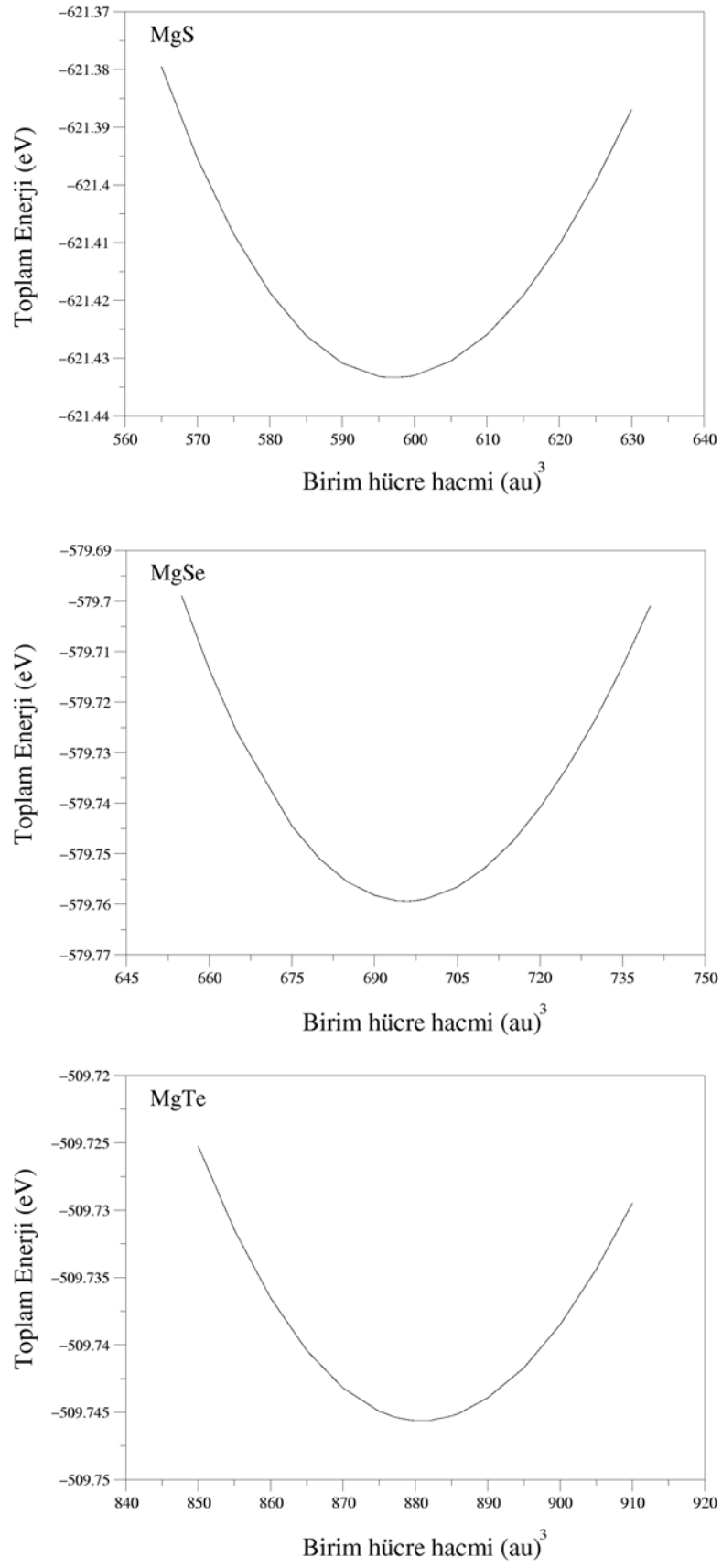
5.5. Wurtzite Fazının Yapısal Özellikleri

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

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

ile verilir. Formülden de açıkça görüldüğü gibi hacim hesabı için a ve c gibi iki farklı parametrenin belirlenmesi gerekir. Burada, öncelikle aynı hacmin farklı a ve c/a oranı değerleri için toplam enerjiler hesaplandı. Bu enerjiler karşılaştırılarak o hacmin minimum enerjisi bulundu ve bu işlem her bir hacim için ayrı ayrı yapılarak o hacme ait minimum enerjiler belirlendi. Farklı hacimler için hesaplanan minimum enerjiler Şekil 5.4'te görüldüğü gibi enerji-hacim grafiğine aktarıldı.

Enerjinin minimum olduğu hacme ait a ve c değerleri o yarıiletken için yapısal parametreler olarak alındı. Bu parametrelere bağlı olarak yapının iç yerdeğiştirme parametresi olan u 'nun farklı değerleri için toplam enerjiler hesaplandı ve enerjinin minimum olduğu u değeri alındı. Yarıiletkenlerin wurtzite yapıları için belirlenen a , c ve u değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi hesaplanan a ve c değerleri deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir.



Şekil 5.4. Wurtzite MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği

Tablo 5.4. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri. Tabloda örgü parametreleri a ve c , (\AA), hacim modülü (Mbar) ve bağlanma enerjisi (eV/atom) birimindedir

Referanslar	a	c	B	B'	u	$\epsilon_{\perp}(\infty)$	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$	Z_{\perp}^B	Z_{\parallel}^B	E_c
MgS	3.996	6.492	0.63	4.18	0.377	4.20	4.31	1.89	1.97	-4.655
Teorik[29]	3.945	6.443	0.57	4.10						
Teorik[14]	3.969	6.487	0.64	2.96						
Deneysel[28]	3.972	6.443								
MgSe	4.196	6.825	0.50	3.78	0.377	4.82	4.94	1.88	1.97	-4.151
Teorik[12]	4.237	6.836	0.50	3.94	0.378					-4.046
Teorik[14]	4.165	6.799	0.52	4.31						
Deneysel[10]	4.145	6.723								
MgTe	4.531	7.381	0.38	4.04	0.376	5.67	5.78	1.89	1.98	-3.614
Teorik[12]	4.530	7.405	0.43	3.82	0.375					-3.490
Teorik[13]	4.498	7.318	0.48	3.47	0.376					
Teorik[30]	4.503	7.355	0.42	4.31						
Deneysel[11]	4.548	7.394								
Deneysel[6]	4.540	7.386								

Yarıiletkenlerin wurtzite fazları için hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi (5.1) ve (5.2) denklemlerinden yararlanılarak hesaplandı. Her bir yarıiletken için elde edilen hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi değerleri Tablo 5.4'te görülmektedir. Tabloya bakıldığında hesaplanan B ve B' değerlerinin diğer teorik sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde olduğu görülür. Yarıiletkenlerin hesaplanan hacim modülleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, MgS yarıiletkeni için elde edilen hacim modülünün, MgSe ve MgTe'nin hacim modülünden daha büyük olduğu görülür. Bu durumda MgS'nin wurtzite fazının diğer iki yarıiletkenin aynı fazına göre daha sert olduğu söylenebilir. Tablo 5.4'te yarıiletkenlerin wurtzite fazının iç yerdeğiştirme parametreleri de verilmiştir. Tablodan MgSe ve MgTe için elde edilen u parametrelerinin önceki teorik sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Tabloda yarıiletkenlerin wurtzite fazları için hesaplanan dielektrik sabitleri ve Born etkin yükleri de verilmiştir. Bu yapıda fonon titreşimlerinin c-eksenine (optik eksen)

dik ve paralel olması dolayısıyla kayatuzu ve çinko sülfürden farklı olarak iki farklı dielektrik sabiti ve Born etkin yükü ortaya çıkmaktadır. Bu durumun ortaya çıkmasına neden olan fonon titreşimleri yarıiletkenlerin dinamik özelliklerinin incelenmesi sırasında ayrıntılarıyla tartışılacaktır. Elde edilen dielektrik sabitleri ve Born etkin yükü değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Bu yapısal parametrelere ilaveten her bir yarıiletkenin wurtzite fazına ait bağlanma enerjileri de daha önceki teorik hesaplama sonuçları ile birlikte tabloda görülmektedir. MgSe ve MgTe için elde edilen sonuçların önceki teorik hesaplamalarla iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Yarıiletkenlerin toplam enerjilerinin minimum olduğu hacimlerin büyüken küçüğe MgTe, MgSe ve MgS olarak sıralandığı Şekil 5.4'te görülmektedir. Buna karşın Tablo 5.4'e bakıldığında hacmi en küçük olan yarıiletken olan MgS'nin en büyük bağlanma enerjisine sahip olduğu görülür.

Wurtzite ve çinko sülfür yapıların birim hücrelerindeki bağ yapıları birbirine benzemektedir. Bu benzerliğin bir sonucu olarak çinko sülfür ve wurtzite yapıların yapısal özellikleri karşılaştırıldığında, Şekil 5.1'de görüldüğü gibi her bir yarıiletkenin çinko sülfür ve wurtzite fazlarının birim hücre hacimleri birbirine son derece yakındır. Bu durum, Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'ten görüldüğü gibi yarıiletkenlerin bu fazlarına ait hacim modüllerinin de birbirine yakın olmasına neden olmaktadır. Çinko sülfür yapıdaki yarıiletkenlerin dielektrik sabitleri ve etkin yükleri, wurtzite yapının c eksenine dik bileşenleri ile karşılaştırılırsa bunlar arasında da bir benzerlik olduğu dikkati çeker. Bu benzerlik her iki yapının da tetrahedral bağ yapısına sahip olması ile açıklanabilir.

5.6. Nikel Arsenik Fazının Yapısal Özellikleri

Nikel arsenik yapı da hegzagonal örgüye sahip olduğundan bu yapıda da, wurtzite yapıda olduğu gibi, minimum enerjiye sahip hacmi bulabilmek için a ve c gibi iki farklı parametrenin belirlenmesi gerekir. Bu parametrelerin belirlenmesi amacıyla wurtzite yapıdakine benzer şekilde Şekil 5.5'te görülen toplam enerji-hacim grafiği çizildi. Grafikte her bir yarıiletkenin enerjisinin minimum olduğu hacmin elde edildiği a ve c değerleri alınarak Tablo 5.5 oluşturuldu. Tablodan görüldüğü gibi MgTe için hesaplanan a ve c değerleri deneysel ve teorik sonuçlarla iyi bir uyum

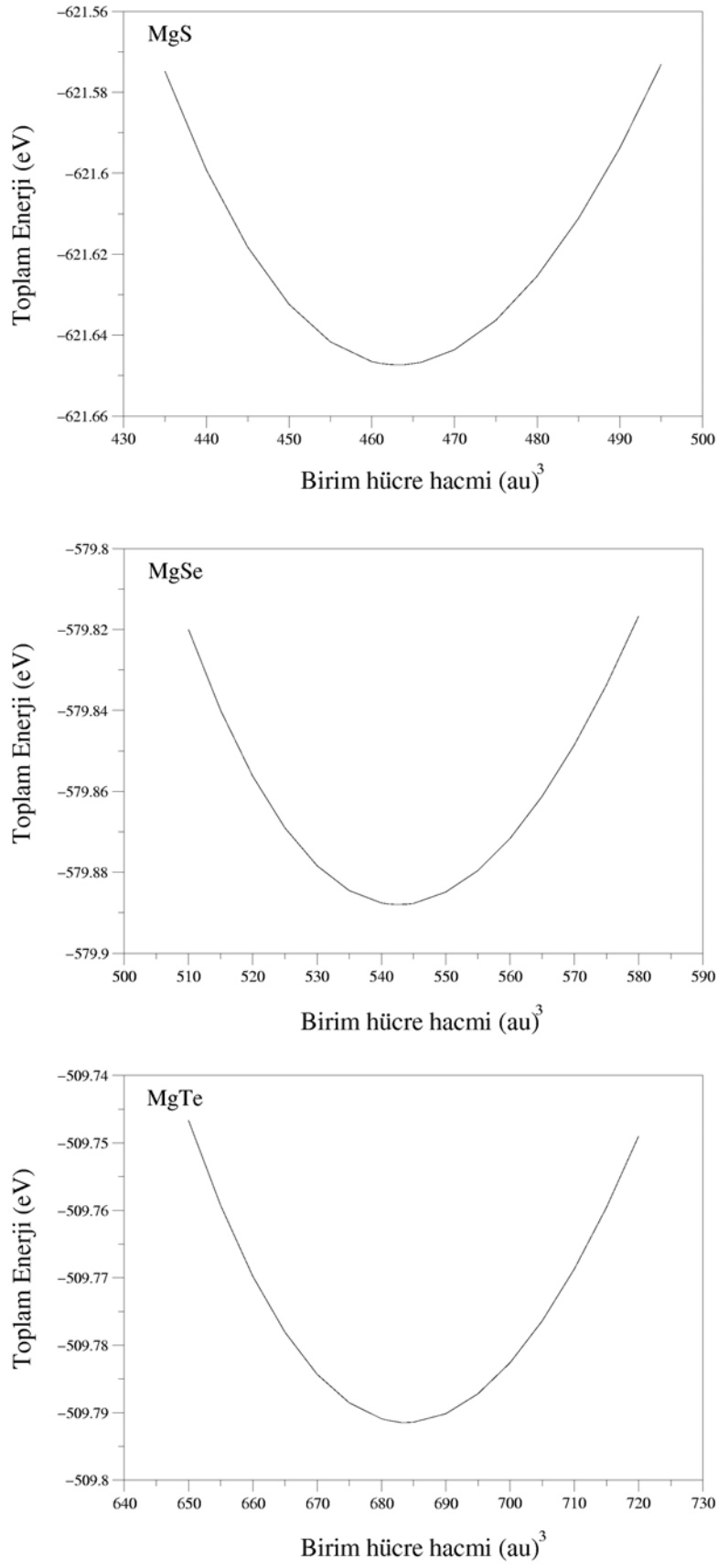
göstermektedir. MgS ve MgSe için ise hesaplanan a ve c değerleri de teorik sonuçlarla uyumludur.

Tablo 5.5. Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin yapısal parametreleri. Tabloda örgü parametreleri a ve c (Å), hacim modülü (Mbar) ve bağlanma enerjisi (eV/atom) birimindedir

Referanslar	a	c	B	B'	u	$\epsilon_{\perp}(\infty)$	$\epsilon_{\parallel}(\infty)$	Z_{\perp}^B	Z_{\parallel}^B	E_c
MgS	3.605	6.092	0.82	4.15	0.25	5.59	5.63	2.22	2.28	-4.708
Teorik[13]	3.598	5.995								
MgSe	3.819	6.367	0.67	4.15	0.25	6.78	6.79	2.34	2.39	-4.183
Teorik[12]	3.866	6.471	0.65	4.11						-4.067
Teorik[13]	3.809	6.248	0.63	3.96						
MgTe	4.158	6.768	0.53	4.28	0.25	9.16	9.35	2.57	2.60	-3.630
Teorik[12]	4.183	6.841	0.58	3.89						-3.510
Teorik[13]	4.127	6.723	0.48	3.47						
Deneysel[11]	4.029	6.563	0.61	4.13						

Yarıiletkenlerin nikel arsenik fazları için hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi (5.1) ve (5.2) denklemlerinden yararlanarak ele edildi. Hesaplanan B ve B' değerleri Tablo 5.5'te görülmektedir. Tabloya bakıldığında MgSe için hesaplanan hacim modülü teorik sonuçlarla, MgTe için hesaplanan hacim modülü de daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla uyumludur.

Yarıiletkenlerin kristal yapısı, wurtzite yapıda olduğu gibi hegzagonal örgüye sahip olduğundan burada da c eksenini boyunca ve c eksenine dik olmak üzere iki farklı makroskobik dielektrik sabiti ve Born etkin yükü ortaya çıkmaktadır. Yarıiletkenlerin nikel arsenik fazları için hesaplanan dielektrik sabitleri ve Born etkin yükü değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.5. Nikel arsenik MgS, MgSe, MgTe'nin enerji-örgü sabiti grafiği

5.7. Yapısal Özelliklerin Karşılaştırılması

Her bir yarıiletken için ait bağlanma enerjileri Tablo 5.4'te görülmektedir. MgSe ve MgTe için elde edilen bağlanma enerjileri daha önceki teorik sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Yarıiletkenlerin bağlanma enerjilerine bakıldığında MgS'den MgTe'ye doğru giderek azaldığı görülür. Yarıiletkenlerin bağlanma enerjileri, Şekil 5.4'te verilen denge durumu hacimleri ile karşılaştırılırsa hacmin artmasına karşın bağlanma enerjisinin azaldığı görülür. Birbirine benzer yapılar olan kayatuzu ve nikel arsenik yapıların yapısal özellikleri karşılaştırıldığında, benzer pek çok yön olduğu görülür. Bu benzerliklerden birincisi, Şekil 5.1'de görüldüğü gibi her bir yarıiletkenin kayatuzu ve nikel arsenik fazlarının birim hücre hacimlerinin birbirine yakın olmasıdır. Bu durum, Tablo 5.2 ve Tablo 5.5'ten görüldüğü gibi yarıiletkenlerin bu fazlarına ait hacim modüllerinin de birbirine yakın olmasına neden olmaktadır. İkinci bir benzerlik ise dielektrik sabitleri ve etkin yükler Tablo 5.2 ve Tablo 5.5'ten görüldüğü gibi birbirine yakınlığıdır.

Her bir yarıiletkenin sahip olduğu dört faza ait bağlanma enerjileri karşılaştırılırsa, MgS ve MgSe taban durumunda kayatuzu yapıda kristalleştiklerinden bu yapıdaki bağlanma enerjileri diğer yapılardakine göre daha yüksektir. MgTe ise taban durumunda nikel arsenik kristalleştiğinden en büyük bağlanma enerjisine bu fazda sahiptir.

İncelenen yarıiletkenlerin taban durumunda hangi fazda oldukları Şekil 5.1'de açıkça görülmektedir. Maddelerin hangi fazlarının taban durumuna daha yakın olduğu farklı bir yöntemle de belirlenebilir. $A^N B^{8-N}$ bileşiklerinde ($N=2,3$) yapıların benzerliği göz önüne alınarak, hangi fazın denge durumuna daha yakın olduğunu belirlemek için kritik parametre olan;

$$\Delta(c/a) = c/a - \sqrt{8/3} \quad (5.3)$$

ifadesi kullanılır[61]. Yalnız karşılaştırmalar aynı bağ düzenine sahip kristaller için yapılmalıdır. Eğer $\Delta(c/a)$ oranı negatif çıkıyorsa wurtzite kristal yapı, çinko sülfür

kristal yapıya göre daha kararlıdır. $\Delta(c/a)$ oranı hesaplandığında MgS, MgSe ve MgTe için sırasıyla -0.0837, -0.0064, -0.0039 değerleri bulunmuştur. Bu değerlerin negatif çıkması incelenen yarıiletkenler için wurtzite yapının çinko sülfür yapıya göre daha kararlı olduğunu gösterir. Bu durum Şekil 5.1’de de açıkça görülmektedir. Bu yarıiletkenlerin nikel arsenik yapıları için $\Delta(c/a)$ değerleri sırasıyla MgS, MgSe ve MgTe için 0.0568, 0.0341, -0.0052’dir. $\Delta(c/a)$ değerlerinin MgS ve MgSe için pozitif çıkması bu yarıiletkenlerde kayatuzu yapının nikel arseniğe göre daha kararlı olduğuna işaret eder. Fakat MgTe için çok küçük de olsa bu oran negatif çıkmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi bu yarıiletkenin taban durumu fazı diğer iki yarıiletkenden farklı olarak nikel arseniktir.

$\Delta(c/a)$ kritik parametresi maddenin iyonikliliği ile de ilişkilidir. $A^N B^{8-N}$ wurtzite bileşiklerde kritik parametrenin negatif değeri ne kadar büyük olursa maddenin o kadar güçlü iyonik bağlanma gösterdiği söylenebilir[61]. Buradan hareketle MgS yarıiletkeninin wurtzite fazı kritik parametresi negatif olarak daha büyük olduğundan diğer iki maddenin wurtzite fazlarına göre daha iyoniktir.

Wurtzite yapıda kristalleşen maddelerde iyoniklilik u iç parametresi ile de ilişkilidir. Bu maddelerde u parametresi arttıkça iyoniklilik de artar[62]. Bu çerçevede incelenen maddelerin wurtzite fazları için yapısal parametrelerin verildiği Tablo 5.4’e bakılacak olursa MgS den MgTe’ye doğru u parametresinin giderek azaldığı görülür. Bu durumda u parametresi en büyük olan MgS’nin diğer iki yarıiletkenden daha iyonik olduğu söylenebilir. Bu sonuç daha önce kritik parametreden elde edilen sonuçla da uyumludur.

Çinko sülfür yapıdan farklı olarak wurtzite yapıda en yakın komşu atomlar arası mesafe aynı değildir. Wurtzite yapıda [001] yönünde (c yönü) olan iki komşu atom arası bağ uzunluğu, diğer üç bağın uzunluğundan farklıdır. Bu bağın uzunluğu,

$$R^{(1)} = uc$$

ile verilir. Diğer üç bağın uzunluğu ise,

$$R^{(2)} = a\sqrt{1/3 + (1/2 - u)^2(c/a)}$$

bağıntısı ile verilir[63]. Wurtzite fazının çinko sülfür fazına göre, denge durumuna daha yakın olduğu maddelerin c/a oranları ile u iç parametleri arasında güçlü bir ilişki mevcuttur. Bu maddelerden c/a oranı az olanın u parametresinin daha büyük olması beklenir. Bu durum tetrahedral bağ açılarının değişmesine yol açar. $R^{(1)}$ ve $R^{(2)}$ bağ uzunluklarının birbirine eşit olduğu durumda u parametresi,

$$u = a^2/3c^2 + 1/4$$

bağıntısı ile hesaplanır[63]. İncelenen yarıiletkenlerin wurtzite yapıları için c/a , u ve bağ uzunlukları Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Wurtzite yapıdaki MgS, MgSe ve MgTe'nin hesaplanan c/a , u ve bağ uzunlukları

	c/a	u	$R^{(1)}$ (Å)	$R^{(2)}$ (Å)
MgS	1.624624	0.3777	2.4520284	2.439889
MgSe	1.626591	0.3770	2.573025	2.563888
MgTe	1.639000	0.3762	2.776732	2.770972

Tabloya bakıldığında MgS'den MgTe'ye doğru gidildikçe c/a değerlerin arttığı, buna karşın u değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durumda, u değeri ideal değere (0.375) daha yakın olan MgTe'nin bağ uzunluklarının birbirine yakın olması beklenir. Tablodan da MgTe için hesaplanan $R^{(1)}$ ve $R^{(2)}$ bağ uzunluklarının birbirine son derece yakın olduğu görülür. Bu durumda tetrahedral bozulmanın en az MgTe yarıiletkeninde olduğu söylenebilir. Tabloda MgS için hesaplanan $R^{(1)}$ ve $R^{(2)}$ bağ uzunluklarının birbirinden farkı, diğer yarıiletkenlere göre daha fazladır. Bu durumda tetrahedral bozulmanın en fazla olduğu yarıiletken de MgS'dir. Yarıiletkenlerin wurtzite fazlarındaki anizotropiye ait bir karşılaştırma da maddelerin wurtzite fazlarının dinamik özelliklerin incelenmesi sırasında yapılacaktır.

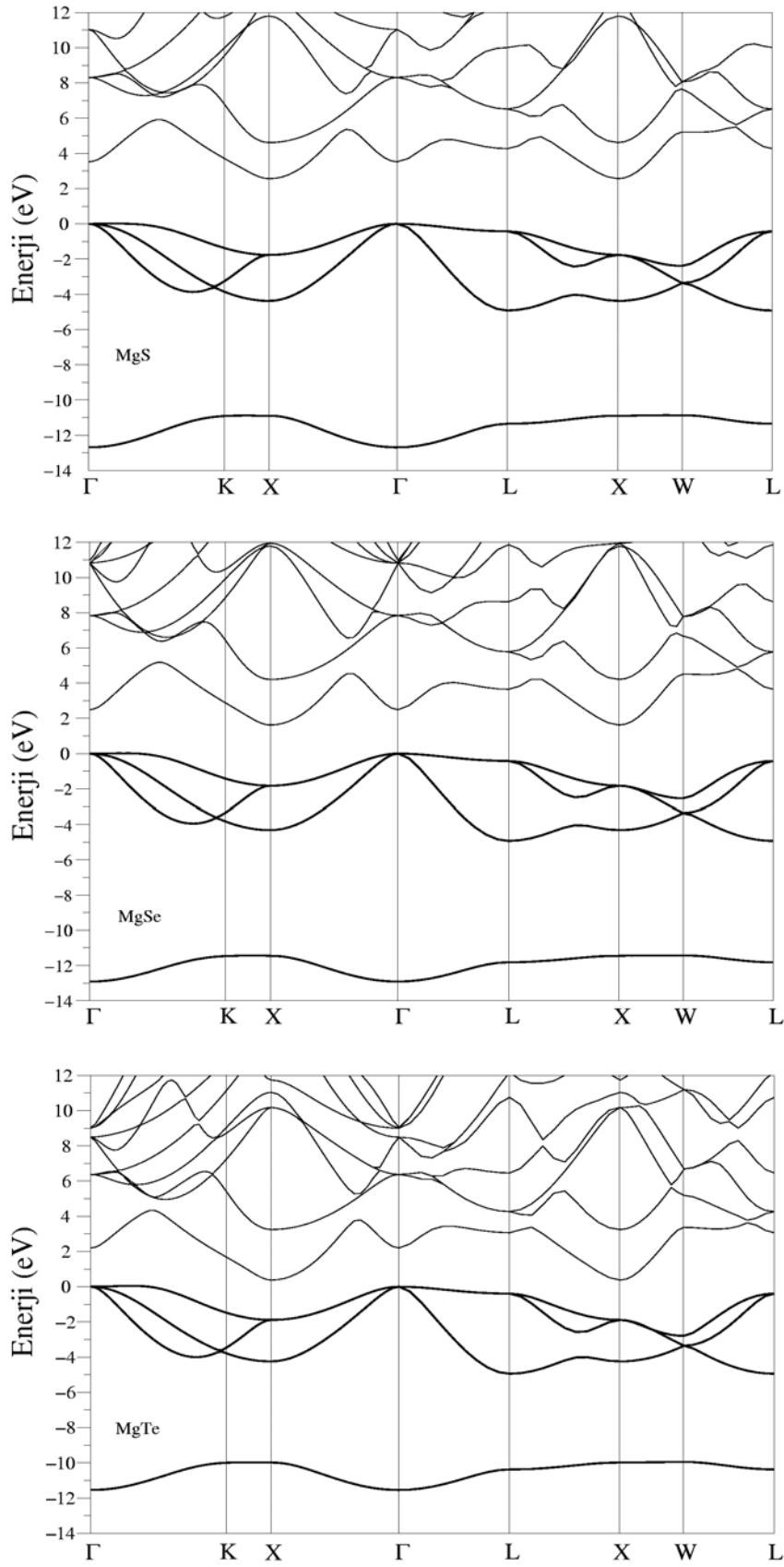
BÖLÜM 6. SONUÇLAR: ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

6.1. Giriş

Magnezyum kalkojenlerin elektronik yapıları hesaplanırken Mg atomu için ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk, ($3s^2$)'dekiler ise değerlik elektronları olarak alındı. S atomu için ise ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) elektronları öz bölgesi olarak alınırken, ($3s^2, 3p^4$) değerlik elektronları kabul edildi. Se atomunda ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$) elektronları kapalı kabuğu oluştururken, ($4s^2, 4p^4$) elektronları ise etkileşimlere katılan elektronlar olarak alındı. Te atomunda ise öz bölge olarak ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}$) orbitallerindeki elektronlar alınırken ($5s^2, 5p^4$) kabuklarındaki elektronların kimyasal etkileşimlere neden oldukları kabul edildi. Böylece bu duruma uygun olarak tanımlanan yapay potansiyellerle elektronik hesaplamalar gerçekleştirildi[56]. Materyallerin bant yapıları her birinin denge durumu örgü parametreleri baz alınarak belirlendi. Mg-kalkojenlerin elektronik özellikleri her bir faz için ayrı ayrı incelendi.

6.2. Kayatuzu Fazının Elektronik Özellikleri

Magnezyum kalkojenlerin kayatuzu fazlarının elektronik bant yapısı grafikleri Şekil 6.1'de verilmiştir. Grafiklere bakıldığında her bir yarıiletkenin değerlik bandının en yüksek enerjili noktasının Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu görülmektedir. Buna karşın yarıiletkenlerin iletkenlik bantlarının en düşük enerji değerine X simetri noktasında sahip oldukları görülür. Bu sebeple Mg-kalkojenlerin kayatuzu fazlarının dolaylı bant aralığına sahip olduğu söylenebilir. Şekil 6.1'deki her üç grafik incelendiğinde Γ noktasında üç değerlik bandının dejenere olduğu, X noktasında ise ikili dejenere olduğu görülür. Benzer bir durum diğer II-VI grubu yarıiletkenlerin elektronik bant yapılarında da görülmektedir[64,65].



Şekil 6.1. Kayatuzu MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik bant yapısı grafikleri

Yarıiletkenler için yüksek simetri noktalarında elde edilen enerji farkları Tablo 6.1’de verilmiştir. Tabloya bakıldığında, elde edilen sonuçların daha önceki teorik sonuçlarla iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir.

Tablo 6.1. Kayatuzu magnezyum kalkojenlerin elektronik bant aralıkları. Tabloda sonuçlar (eV) olarak verilmiştir

Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	X - X	L - L	$\Gamma - X$	$\Gamma - L$
MgS	3.52	4.33	4.70	2.56	4.27
Teorik[31]	3.60	4.60	5.50	2.70	4.70
Teorik[16]				2.21	
Teorik[32]				2.09	
Teorik[14]				2.65	
MgSe	2.50	3.44	4.10	1.62	3.65
Teorik[31]	2.50	3.50	4.70	1.50	3.90
Teorik[12]	2.20			1.605	3.65
Teorik[16]				1.95	
Teorik[14]				1.75	
MgTe	2.20	2.27	3.46	0.38	3.07
Teorik[16]				0.41	

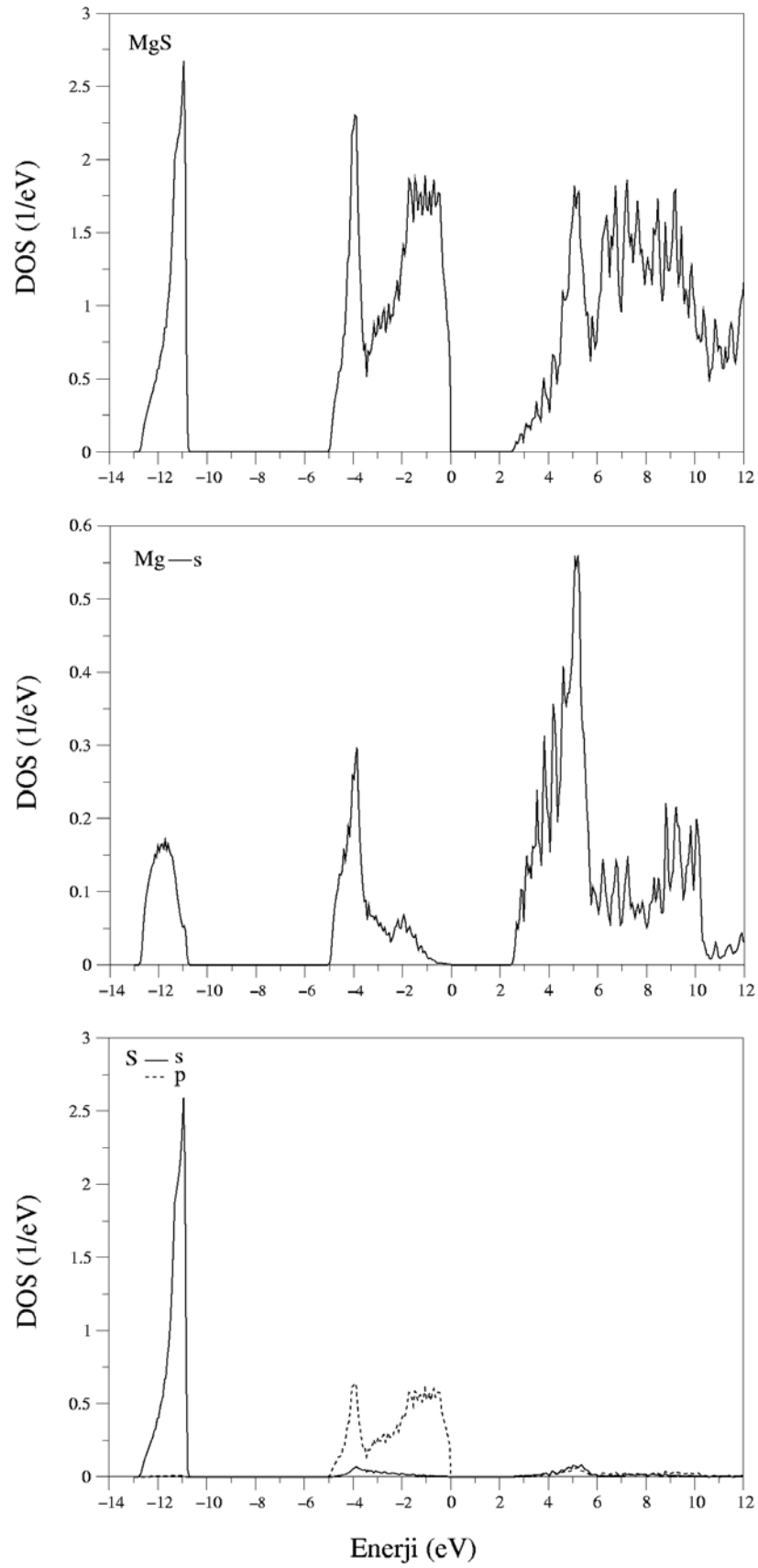
Yarıiletkenlerin bant yapısı grafiklerinde kalın çizgilerle gösterilen değerlik bantlarının alt ve üst bölgelerinin genişlikleri ile toplam genişliği (ΔE_d^{alt} , elektronik spektrumdaki minimum enerjili bandın genişliğini gösterirken, $\Delta E_d^{üst}$ elektronik spektrumdaki ilk üç değerlik bandının genişliğini ve ΔE ise değerlik bantlarının maksimumu ile minimumu arasındaki enerji farkını ifade eder.) Tablo 6.2’de verilmiştir. Tabloya bakıldığında, her bir yarıiletken için hesaplanan değerlik bant genişliklerinin daha önceki teorik hesaplamalarla uyum içerisinde olduğu görülür. Tabloda değerlik bant genişliğinin MgS’den MgTe’ye doğru düzgün bir şekilde artmadığı MgSe’de en yüksek değerine ulaştıktan sonra MgTe’de daha da düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni MgSe’nin kayatuzu fazının diğer yarıiletkenlerin aynı

fazına göre daha iyonik olmasıdır. Benzer bir durum grup II-VI yarıiletkenlerinden olan CaSe ve CaTe'nin kayatuzu fazlarının elektronik yapılarında da görülmektedir[65]. Burada diğer II-VI grubu yarıiletkenler olan Be-kalkojenlerden farklı olarak, MgSe'nin Phillips iyoniklik faktörleri diğer MgS ve MgSe'den daha büyüktür[66,67].

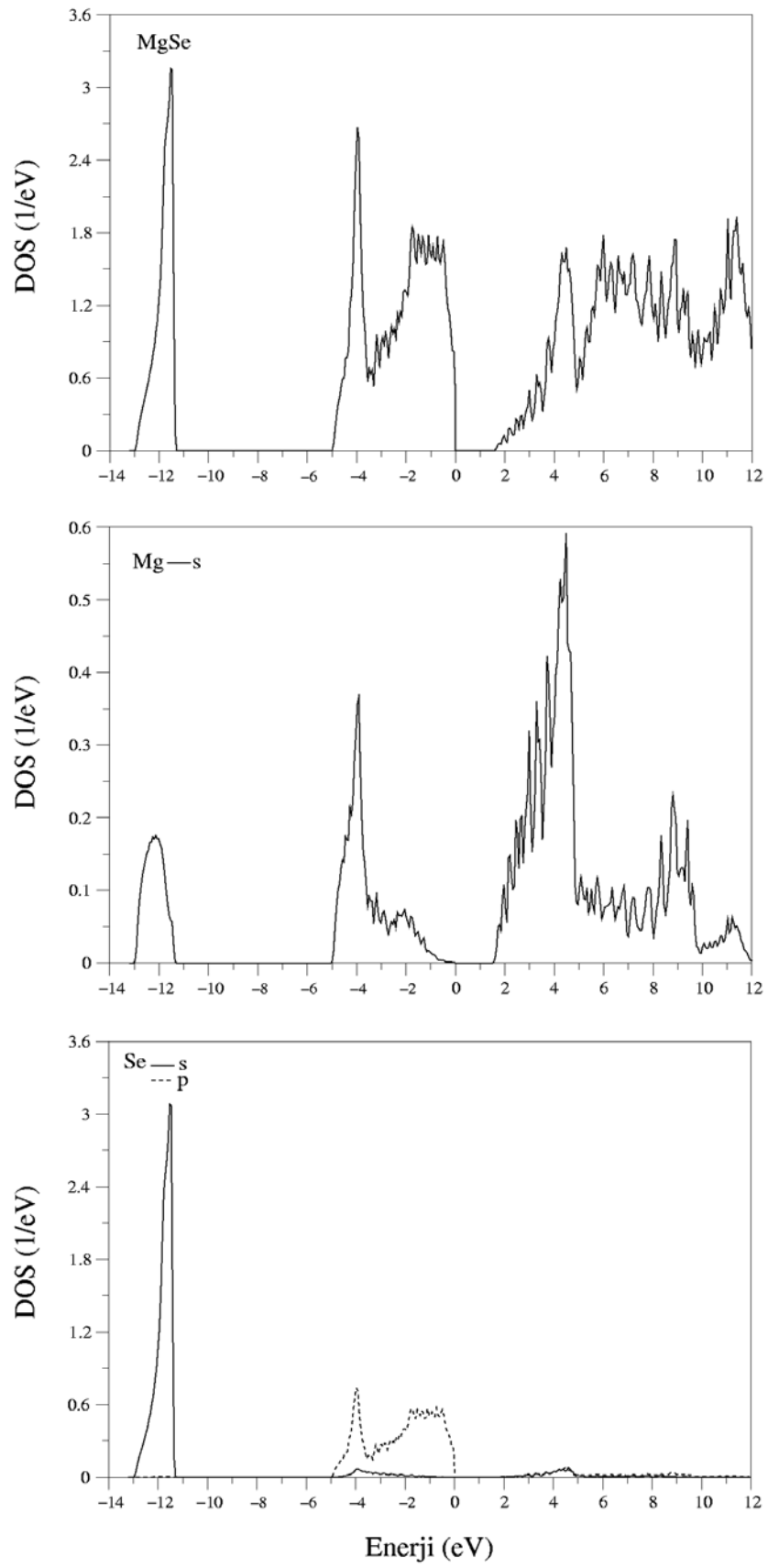
Tablo 6.2. Kayatuzu magnezyum kalkojenlerin değerlik bant genişlikleri. Değerler (eV) birimindedir

Referanslar	ΔE_d^{alt}	$\Delta E_d^{\text{üst}}$	ΔE
MgS	1.80	4.926	12.70
Teorik[31]	2.00	5.30	
Teorik[14]		5.47	12.91
MgSe	1.468	4.924	12.91
Teorik[31]	1.60	5.20	
Teorik[14]		5.18	13.16
MgTe	1.564	4.943	11.54

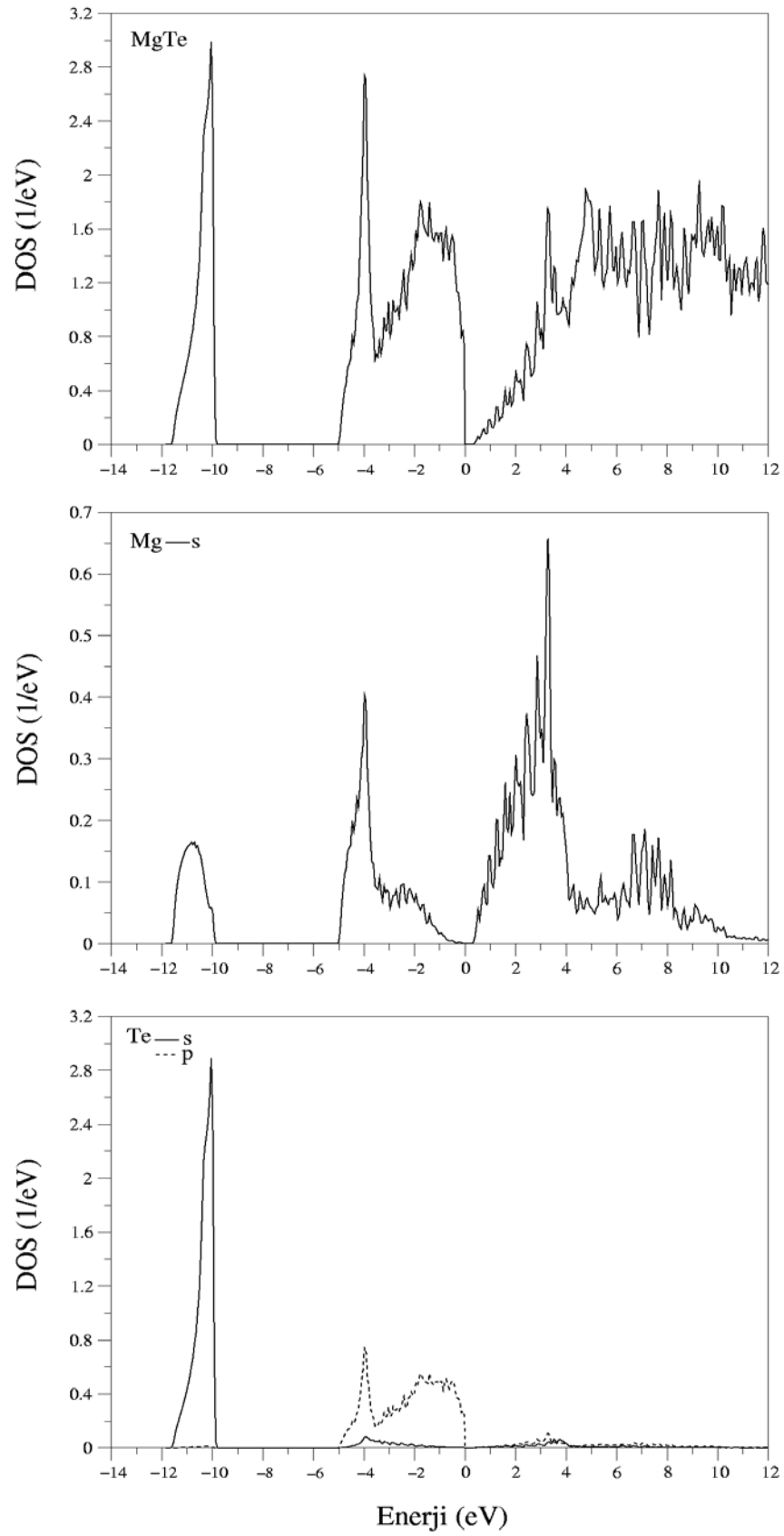
Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'de sırasıyla MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin kayatuzu fazları elektronik yapıları için parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Yarıiletkenlerin toplam durum yoğunluğu eğrileri karşılaştırıldığında birbirine son derece benzer oldukları görülmektedir. Durum yoğunluğu eğrilerine bakıldığında değerlik bandının alt bölgesinde keskin bir pik görülmektedir. Bu pik anyonun s bandından kaynaklanmaktadır. Değerlik bandının üst bölgesinde ise yaygın bir pik görülmektedir. Bu durumun oluşmasında şekilden de açıkça görüldüğü gibi öncelikle anyonun p bandı etkindir. Bu bölgenin daha düşük enerji değerlerinde ise katyonun s bandının da katkısı mevcuttur. Toplam durum yoğunluğu eğrisinin iletkenlik bandına anyonun katkısının son derece az olmasına karşın katyonun s orbitalinin bu bölgede etkin olduğu görülür.



Şekil 6.2. Kayatuzu MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.3. Kayatuzu MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



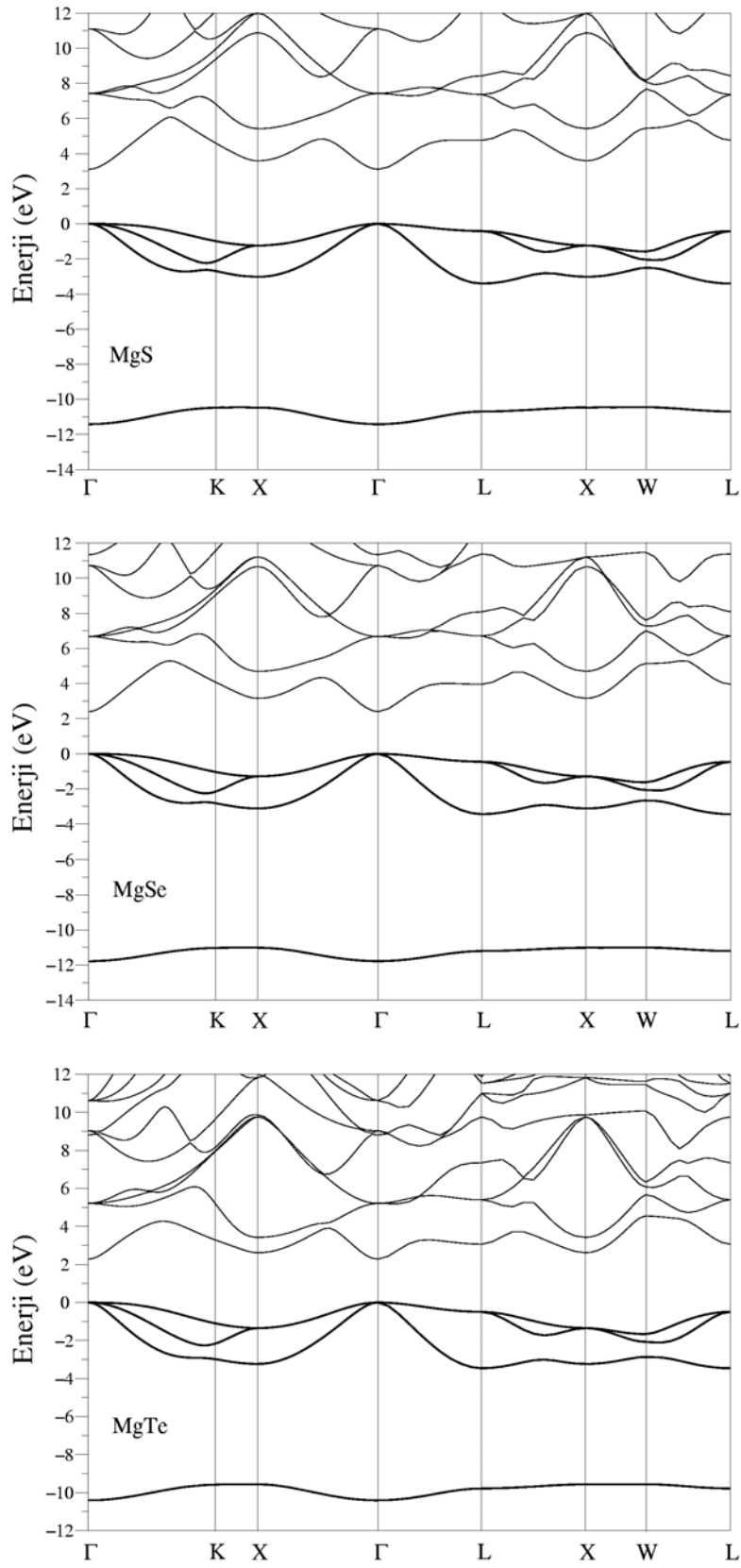
Şekil 6.4. Kayatuzu MgTe'nin parçali ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

6.3. Çinko Sülfür Fazının Elektronik Özellikleri

Çinko sülfür yapıda kristalleşen MgS, MgSe ve MgTe için elektronik bant yapısı grafikleri Şekil 6.5'te verilmiştir. Şekle bakıldığında her bir yarıiletken için değerlik bandının en üst noktasının ve iletkenlik bandının en düşük enerjiye sahip olduğu noktanın bölge merkezinde olduğu görülür ki bu sebeple doğrudan bant aralığına sahiptirler. Şekil 6.5'te yarıiletkenlerin anyonlarının elektron sayıları arttıkça yasak enerji aralığı değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum II-VI yarıiletkenleri için genel bir durumdur[67].

Simetri noktalarında hesaplanan enerji farkları değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçların daha önceki deneysel ve teorik verilerle uyum içerisinde olduğu tablodan açıkça görülmektedir. Brillouin bölge merkezinde belirlenen değerlik-iletkenlik bant aralığının ise deneysel değerden daha düşük olduğu görülür. Bu yerel yoğunluk yaklaşımı hesaplamalarında beklenen bir durum olarak karşımıza çıkar.

Çinko sülfür faz için elde edilen ΔE_d^{alt} , $\Delta E_d^{üst}$ ve ΔE değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir. Hesaplanan değerlik bant genişliklerinin daha önceki teorik verilerle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kayatuzu faza benzer şekilde değerlik bant genişliğinin anyonun kütlelerinin artması ile düzgün bir şekilde artmadığı, MgSe'de en yüksek değerine ulaştığı bulunmuştur. Bu durum grup II-VI yarıiletkenlerinden olan BeS, BeSe ve BeTe'nin değerlik bant genişlikleri için de benzer bir şekilde elde edilmiştir[68].



Şekil 6.5. Çinko sülfür MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik bant yapısı grafikleri

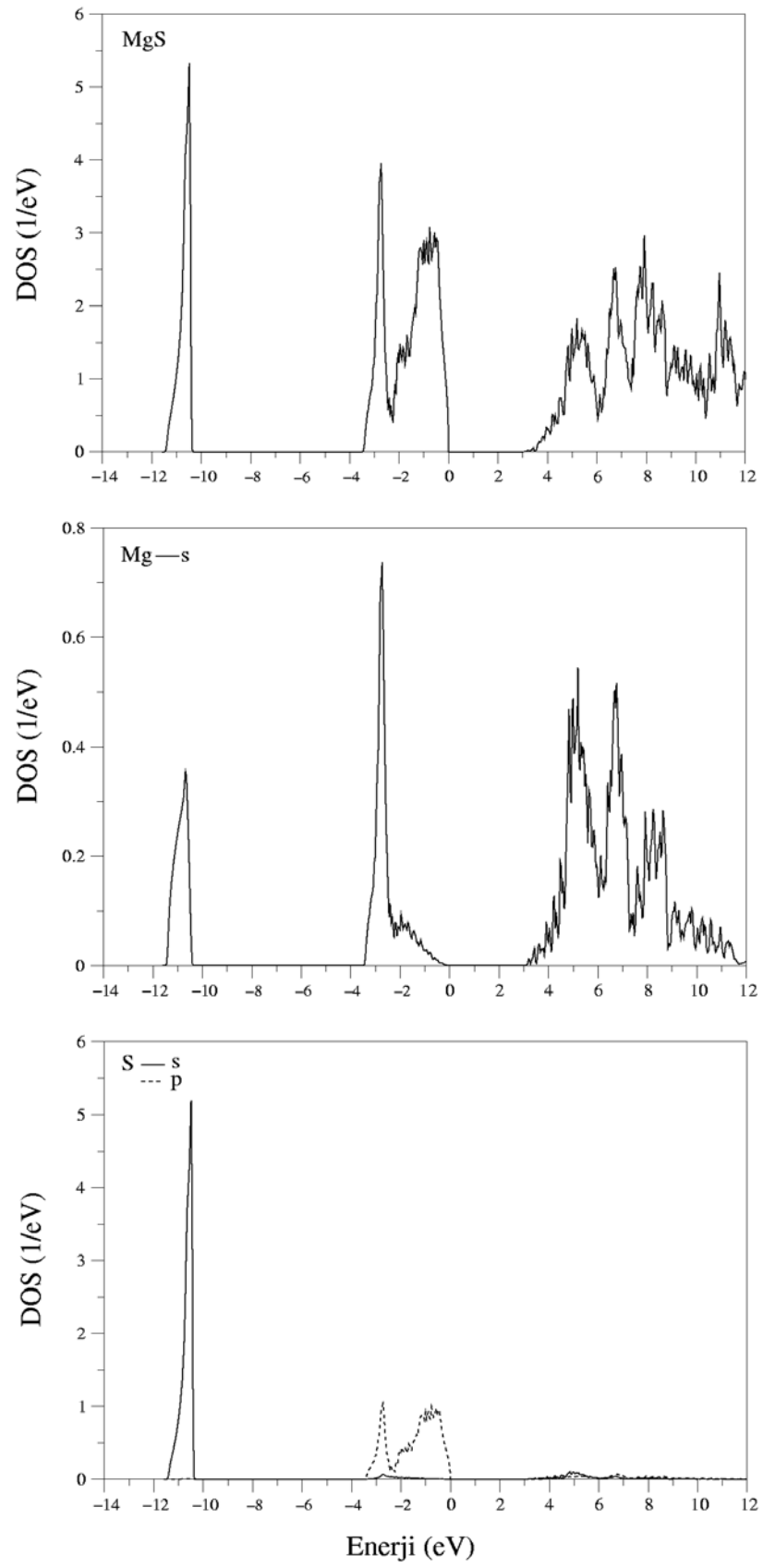
Tablo 6.3. Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin elektronik bant aralıkları. Tabloda sonuçlar (eV) olarak verilmiştir

Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	X - X	L - L	$\Gamma - X$	$\Gamma - L$
MgS	3.10	4.82	5.18	3.59	4.76
Teorik[15]	3.42			3.64	5.03
Teorik[16]	3.37				
Teorik[33]	3.32				
Deneysel[5]	4.45				
MgSe	2.40	4.45	4.41	3.16	3.97
Teorik[17]	2.47	4.31	4.43	3.11	4.03
Teorik[15]	2.82			3.27	
Teorik[31]				3.30	
Teorik[16]	2.82				
Teorik[33]	2.51				
Deneysel[5]	3.59				
MgTe	2.27	3.96	3.56	2.61	3.10
Teorik[17]	2.29	3.73	3.47	2.38	2.99
Teorik[16]	2.61				
Teorik[33]	2.29				
Deneysel[20]	3.47				
Deneysel[21]	3.13				

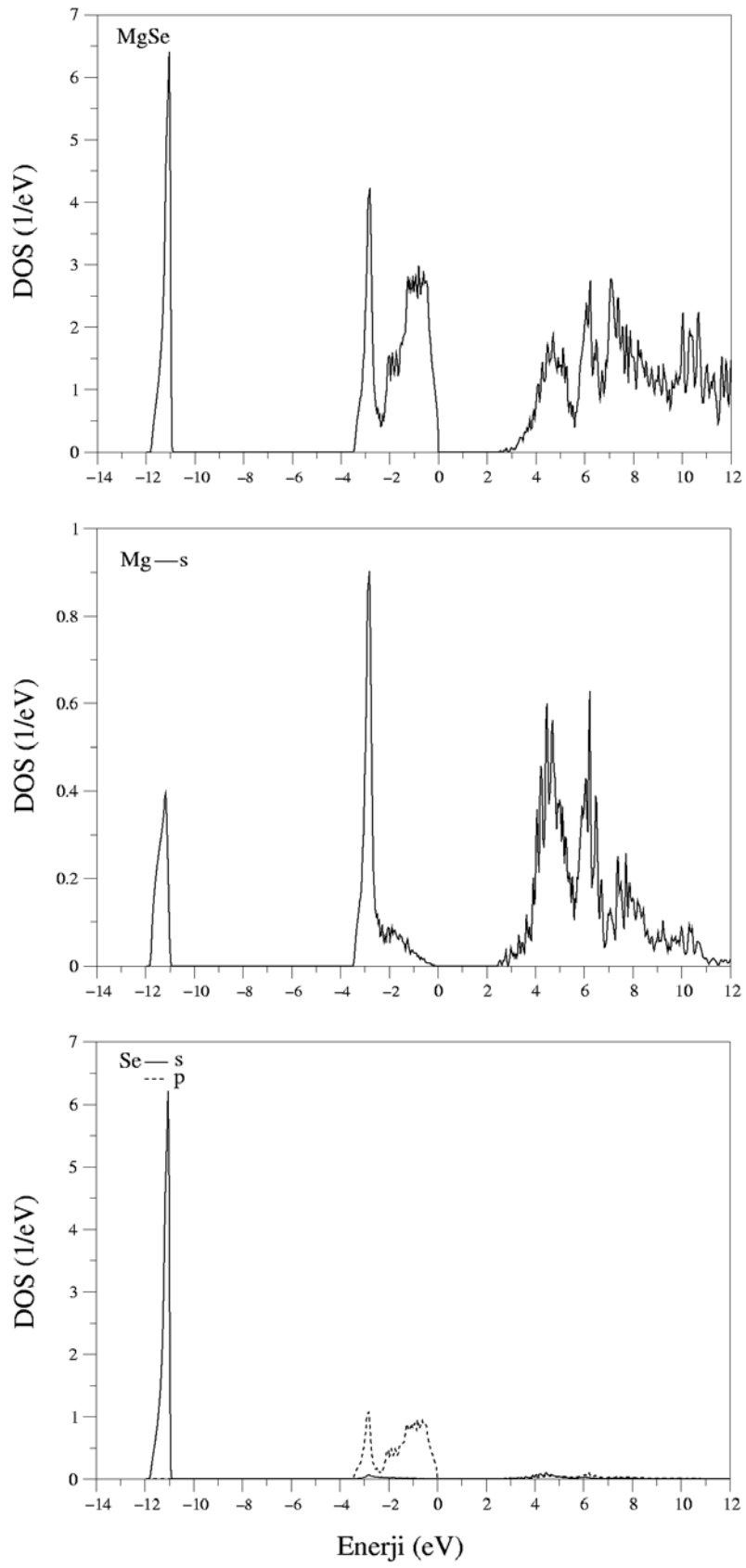
Tablo 6.4. Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin değerlik bant genişlikleri. Değerler (eV) birimindedir

	ΔE_d^{alt}	$\Delta E_d^{\text{üst}}$	ΔE
MgS	0.954	3.409	11.417
Teorik[14]		3.95	11.50
Teorik[15]	1.01		11.26
MgSe	0.767	3.438	11.780
Teorik[15]	0.88		11.29
Teorik[17]	0.78	3.46	11.80
MgTe	0.841	3.460	10.410
Teorik[17]	0.88	3.72	10.56

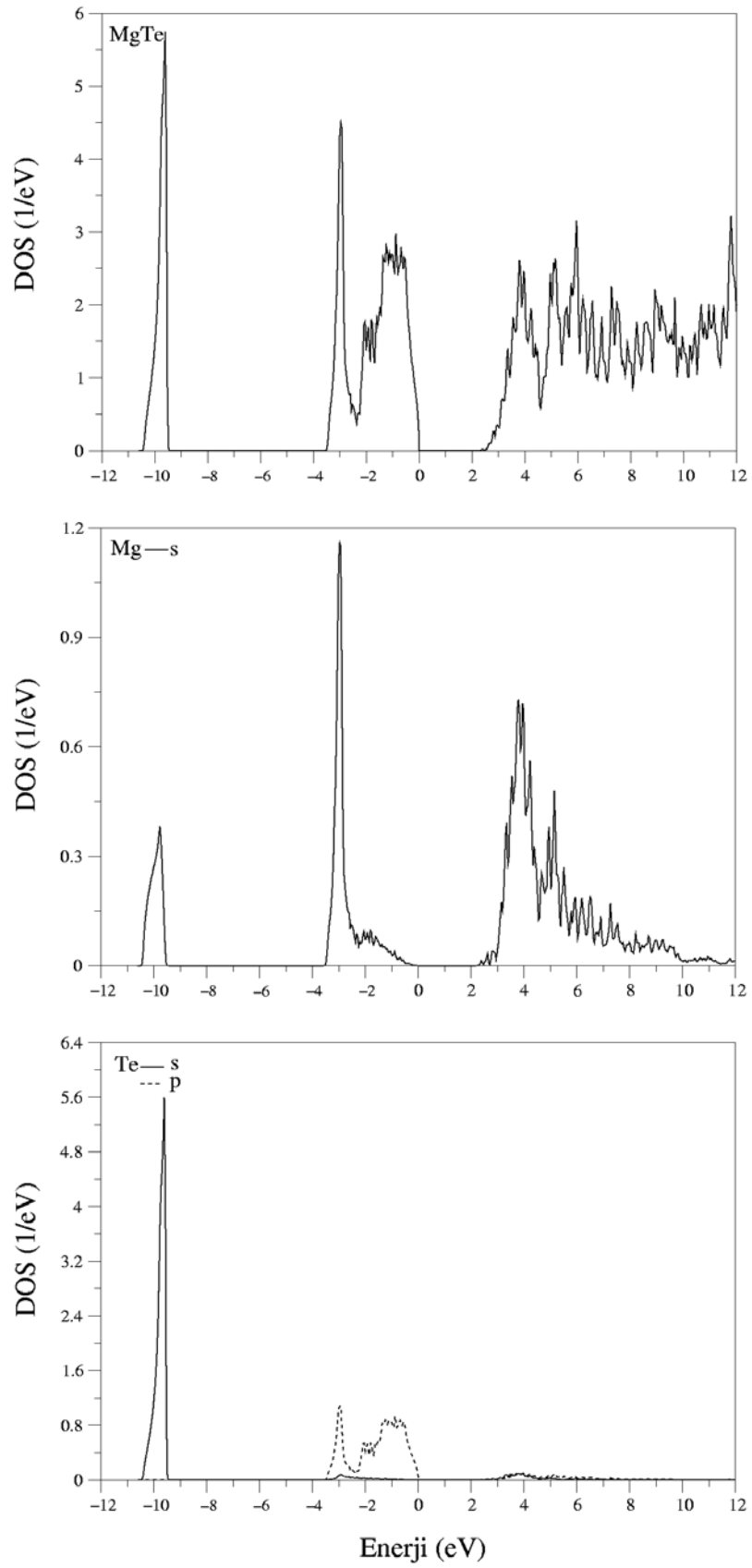
Mg-kalkojenlerin çinko sülfür fazlarının parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri Şekil 6.6, 6.7 ve 6.8’de sırasıyla verilmiştir. Toplam durum yoğunluğu eğrileri için bakıldığında değerlik bandının alt bölgesinde elde edilen keskin pikanyonun s bandından kaynaklanmaktadır. Değerlik bandının üst bölgesinde görülen yaygın pikin oluşmasında anyonun p bandı etkindir. Kayatuzu fazına benzer şekilde toplam durum yoğunluğu eğrisinin iletkenlik bandına anyonun katkısı son derece az olmasına karşın katyonun s orbitalinin katkısı çok daha büyüktür.



Şekil 6.6. Çinko sülfür MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.7. Çinko sülfür MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.8. Çinko sülfür MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

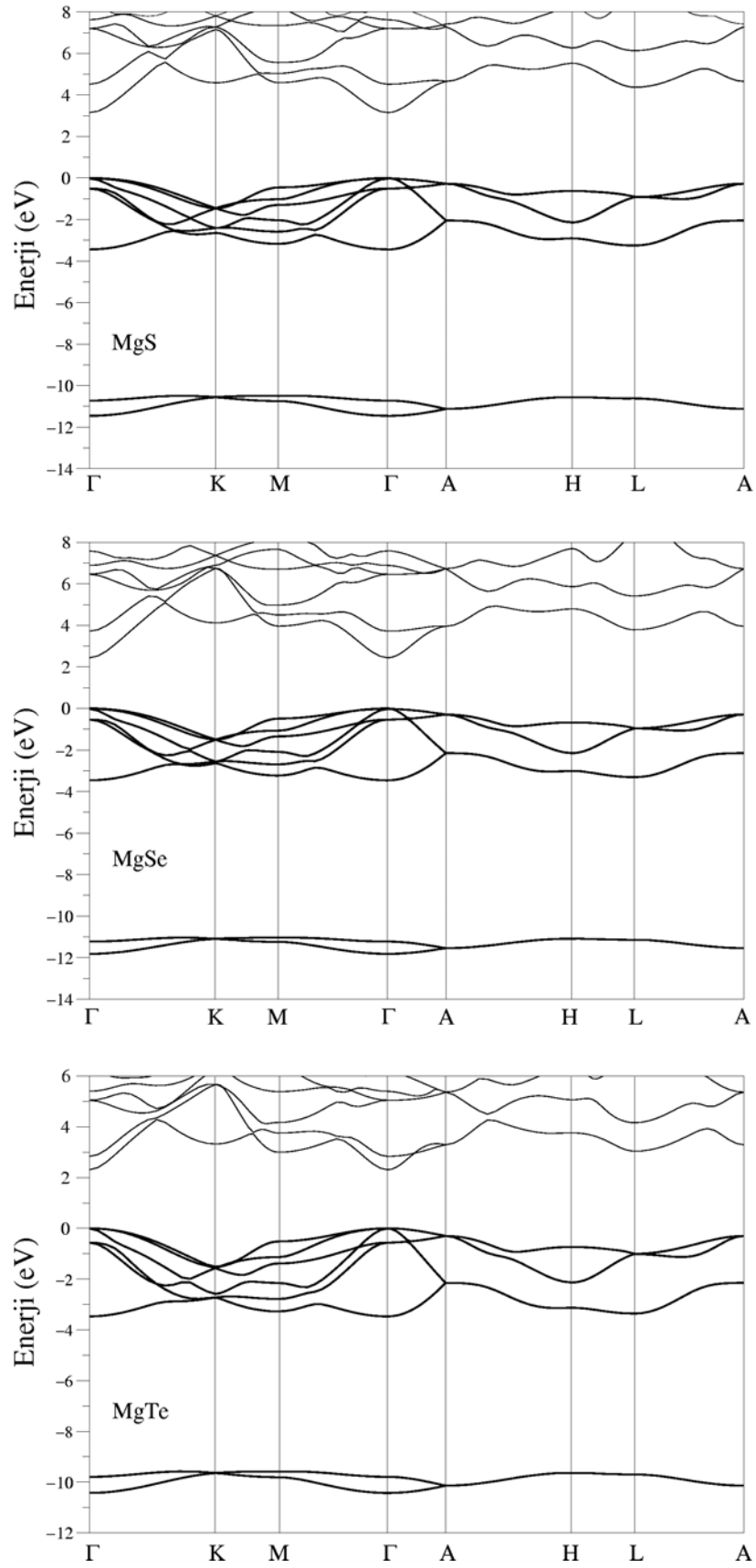
6.4. Wurtzite Fazının Elektronik Özellikleri

Şekil 6.9 Magnezyum kalkojenlerin wurtzite fazlarına ait elektronik bant yapısı grafiklerini göstermektedir. Şekle bakıldığında yarıiletkenlerin wurtzite fazlarının doğrudan bant aralığına sahip oldukları görülmektedir. Bant yapısı grafiklerinde, wurtzite yapının birim hücrelerinde dört atom olduğu için değerlik bant bölgesindeki bant sayısı kayatuzu ve çinko sülfür yapılarına göre daha fazladır.

Tablo 6.5’de simetri noktalarındaki enerji fark değerleri verilmiştir. MgS ve MgSe yarıiletkenleri için elde edilen sonuçların daha önceki teorik hesaplamalarla uyum içerisinde olduğu tablodan açıkça görülmektedir.

Yarıiletkenlerin wurtzite yapısı için hesaplanan ΔE_d^{alt} , $\Delta E_d^{üst}$ ve ΔE değerleri Tablo 6.6’da verilmiştir. Tabloya bakıldığında, MgS ve MgSe için elde edilen bant genişliği değerlerinin daha önceki teorik değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Tabloda değerlik bant genişliğinin anyonun kütlelerinin artması ile düzgün bir şekilde artmadığı, MgSe’de en yüksek değerine ulaştıktan sonra MgTe’de daha da düştüğü görülmektedir. Bu faz için de daha önceki iki faz için elde edilen sonuçlara benzer olarak MgSe’nin Phillips iyoniklik faktörünün daha büyük olması nedeniyle[69] ΔE değerinin diğer iki yarıiletkenlerden daha büyük olduğu bulunmuştur.

Kristal yapı olarak birbirine yakın olan çinko sülfür ve wurtzite yapılarda kristalleşen yarıiletkenlerin Tablo 6.4 ve Tablo 6.6’da verilen değerlik bant genişliği değerleri de birbirine son derece yakındır.



Şekil 6.9. Wurtzite MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik bant yapısı grafikleri

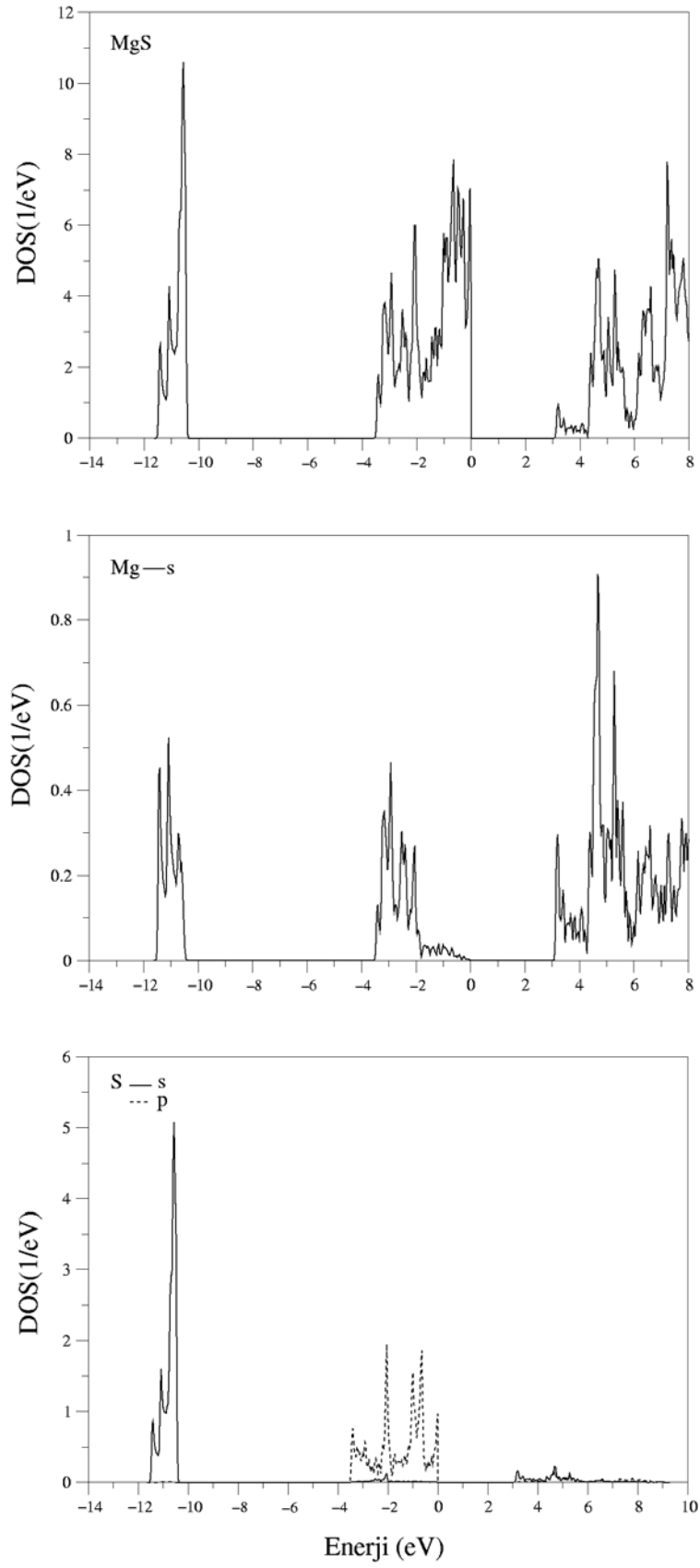
Tablo. 6.5. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin enerji aralığı değerleri. Değerler (eV) birimindedir

Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	K - K	$\Gamma - K$	$\Gamma - M$	$\Gamma - L$
MgS	3.15	6.04	4.58	4.59	4.36
Teorik[14]	3.50				
MgSe	2.44	5.61	4.11	3.96	3.78
Teorik[14]	2.61				
MgTe	2.31	4.83	3.32	3.00	3.04

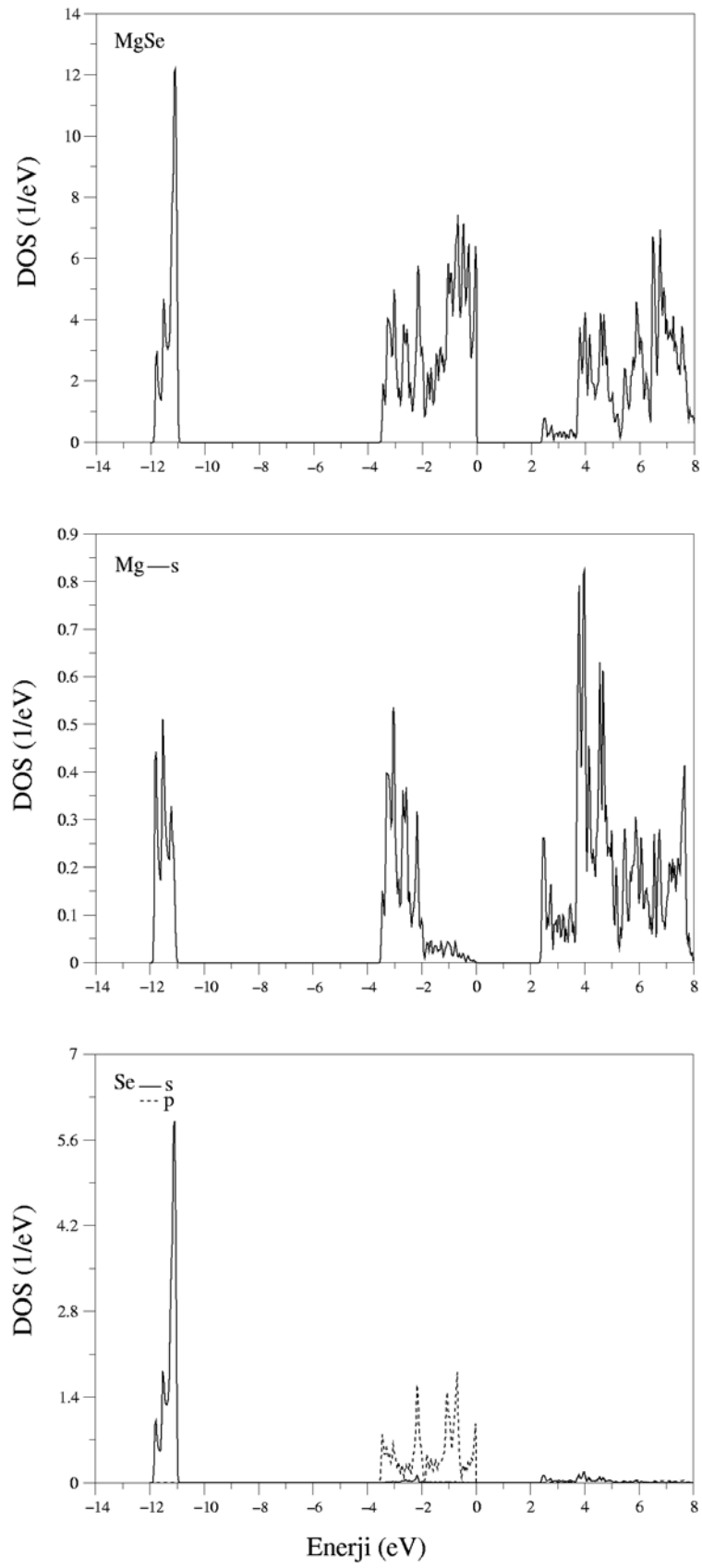
Tablo 6.6. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin değerlik bant genişlikleri. Tüm değerler (eV) birimindedir

Referanslar	ΔE_d^{alt}	$\Delta E_d^{\text{üst}}$	ΔE
MgS	0.957	3.441	11.456
Teorik[14]		3.96	11.53
MgSe	0.770	3.464	11.817
Teorik[14]		3.71	12.75
MgTe	0.840	3.470	10.426

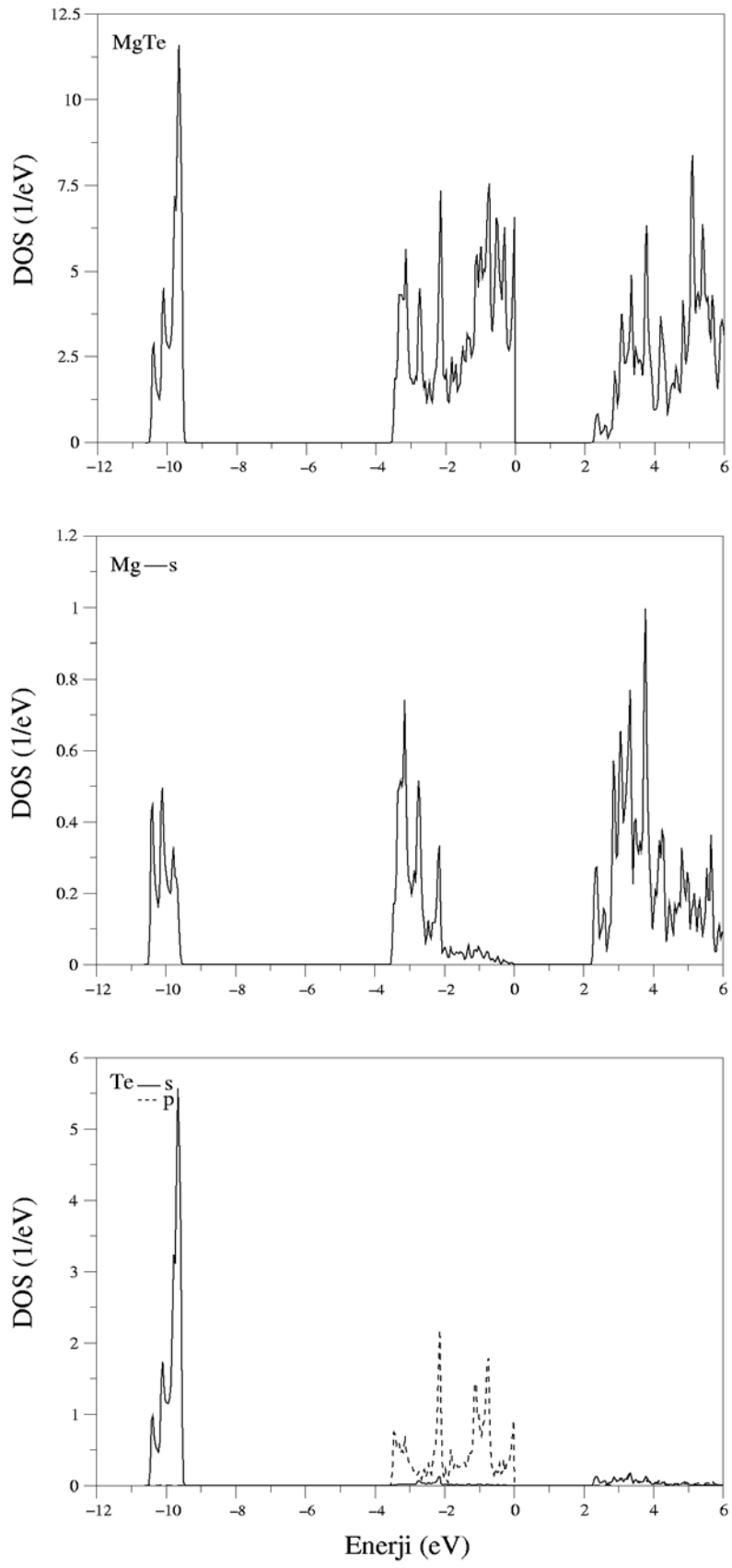
Yarıiletkenlerinin wurtzite fazlarının parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde oluşan eğrilerin kayatuzu ve çinko sülfür yapıda elde edilen sonuçlarla benzer oldukları göze çarpar. Toplam durum yoğunluğu eğrisinde görülen piklerin oluşma şekilleri de daha önceki yapılarla aynıdır. Ancak parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden gelen katkılar daha önceki fazlardan farklı oldukları için toplam durum yoğunluğundaki piklerin büyüklükleri ve şekillenimleri de farklıdır.



Şekil 6.10. Wurtzite MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.11. Wurtzite MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.12. Wurtzite MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

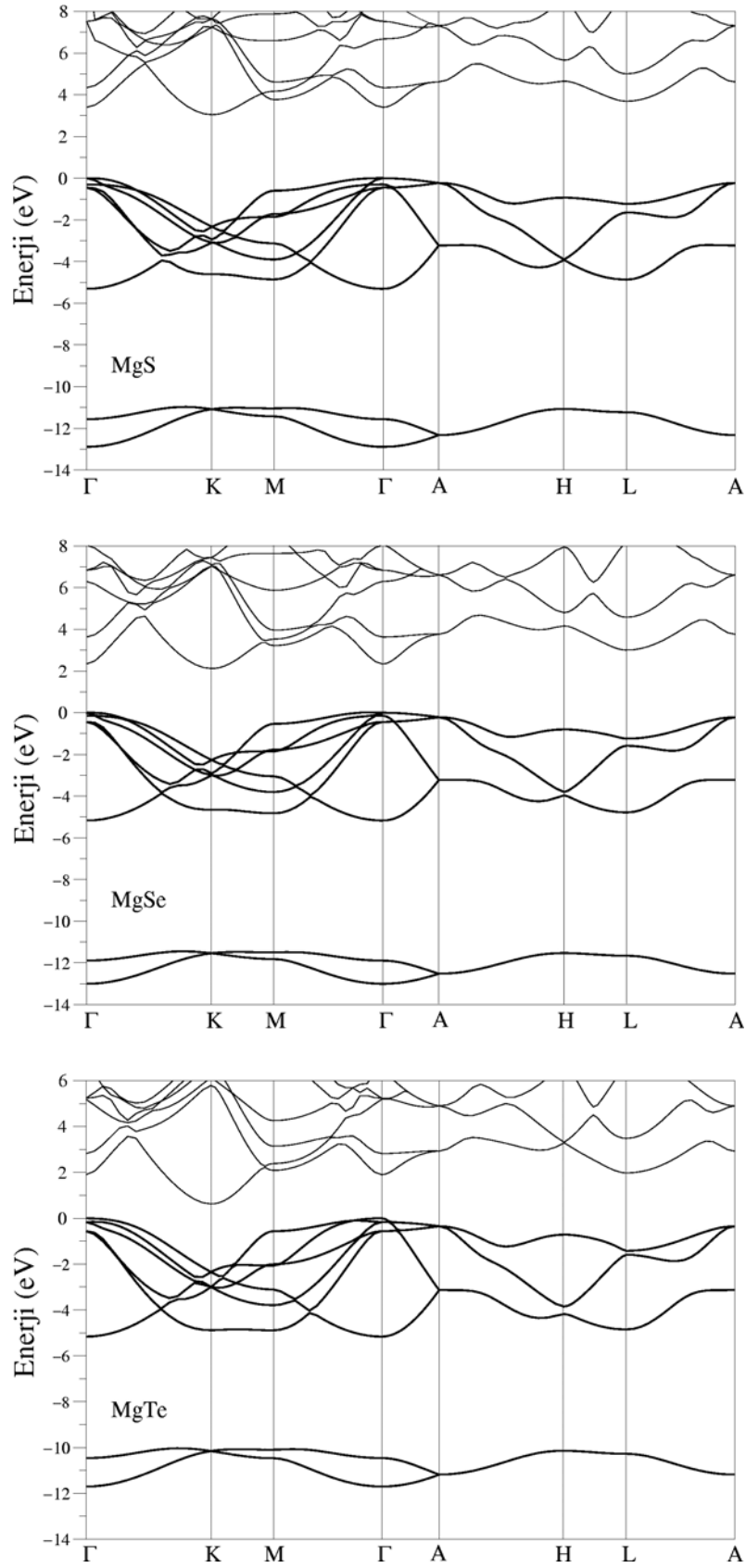
6.5. Nikel Arsenik Fazının Elektronik Özellikleri

Şekil 6.13, MgS, MgSe ve MgTe'nin nikel arsenik fazlarına ait elektronik bant yapısı grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden yarıiletkenlerin dolaylı bant aralığına sahip oldukları açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum kayatuzu fazından elde edilen sonuçla benzerdir. Ancak bu faz için farklı bir şekilde iletkenlik bandının en alt noktası K simetri noktasında bulunmuştur.

Yarıiletkenler için simetri noktalarındaki enerji fark değerleri Tablo 6.7'de verilmiştir. MgS ve MgSe'nin nikel arsenik fazlarının elektronik yapısı üzerine deneysel ve teorik olarak herhangi bir çalışma yapılmamıştır. MgTe yarıiletkenin bant yapısı sonuçlarının daha önceki teorik çalışma ile uyumlu olduğu Tablo 6.7'de görülmektedir.

Nikel arsenik faz için hesaplanan ΔE_d^{alt} , $\Delta E_d^{üst}$ ve ΔE değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir. Tabloya bakıldığında MgSe'nin değerlik bant genişliğinin daha önce hesaplanan tüm fazlarda olduğu gibi diğer yarıiletkenlere göre daha büyük olduğu görülür. Bu durum MgSe'nin daha iyonik olması ile ilişkilidir.

Tablo 6.8 ile Tablo 6.2 karşılaştırılırsa, yarıiletkenlerin kayatuzu fazlarının değerlik bant genişlikleri ile nikel arsenik fazlarının değerlik bant genişliklerinin birbirine son derece yakın oldukları görülür. Bunun nedeni bu iki faz için atomik bağlanmaların birbirine son derece benzer olmasıdır.



Şekil 6.13. Nikel arsenik MgS, MgSe ve MgTe'nin elektronik bant yapısı grafikleri

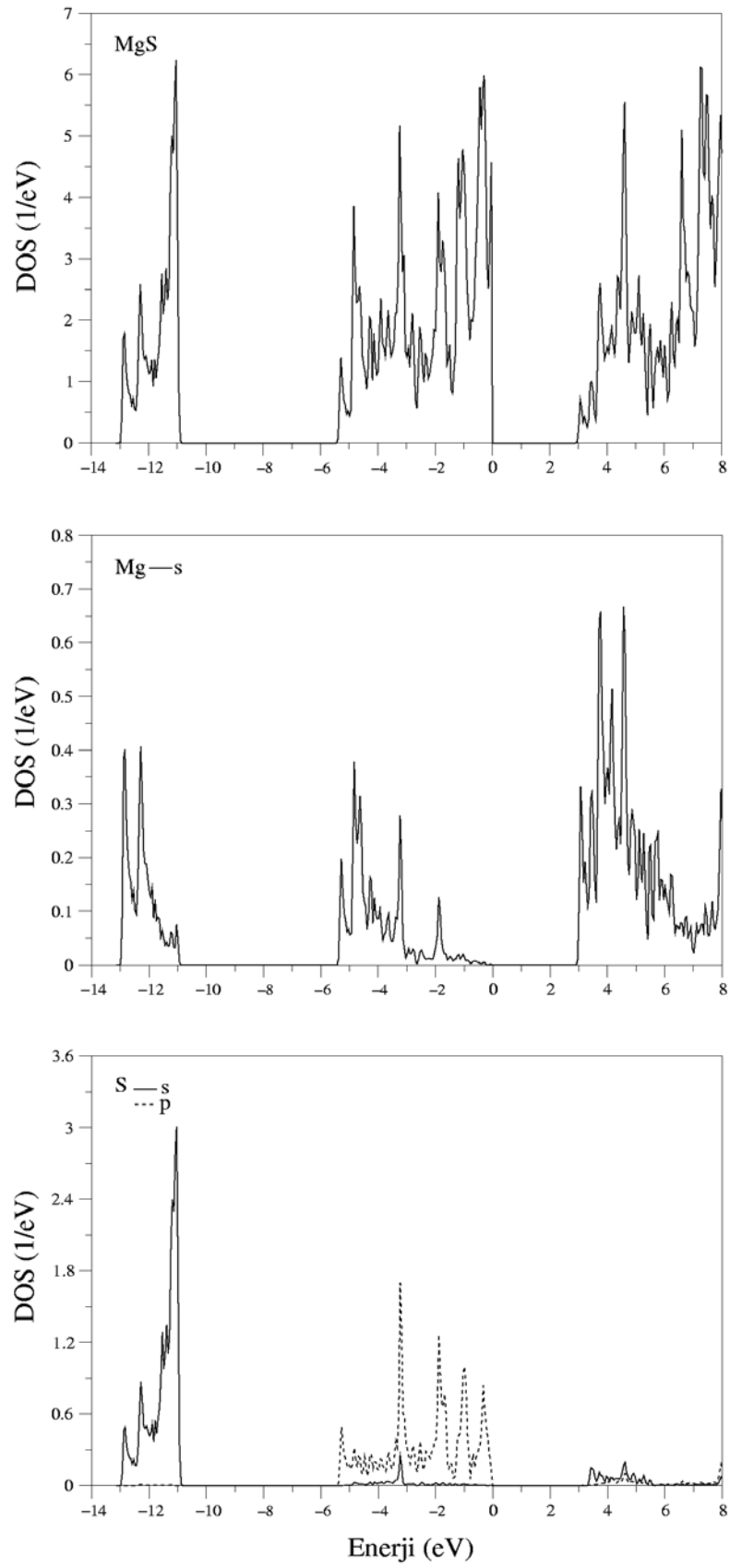
Tablo 6.7. Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin enerji aralıkları. Sonuçlar (eV) birimindedir

Referanslar	$\Gamma - \Gamma$	K - K	$\Gamma - K$	$\Gamma - M$	$\Gamma - L$
MgS	3.40	5.38	3.05	3.76	3.69
MgSe	2.34	4.39	2.12	3.22	3.00
MgTe	1.90	2.97	0.63	2.09	1.98
Teorik[12]	2.35		0.81	2.41	2.05

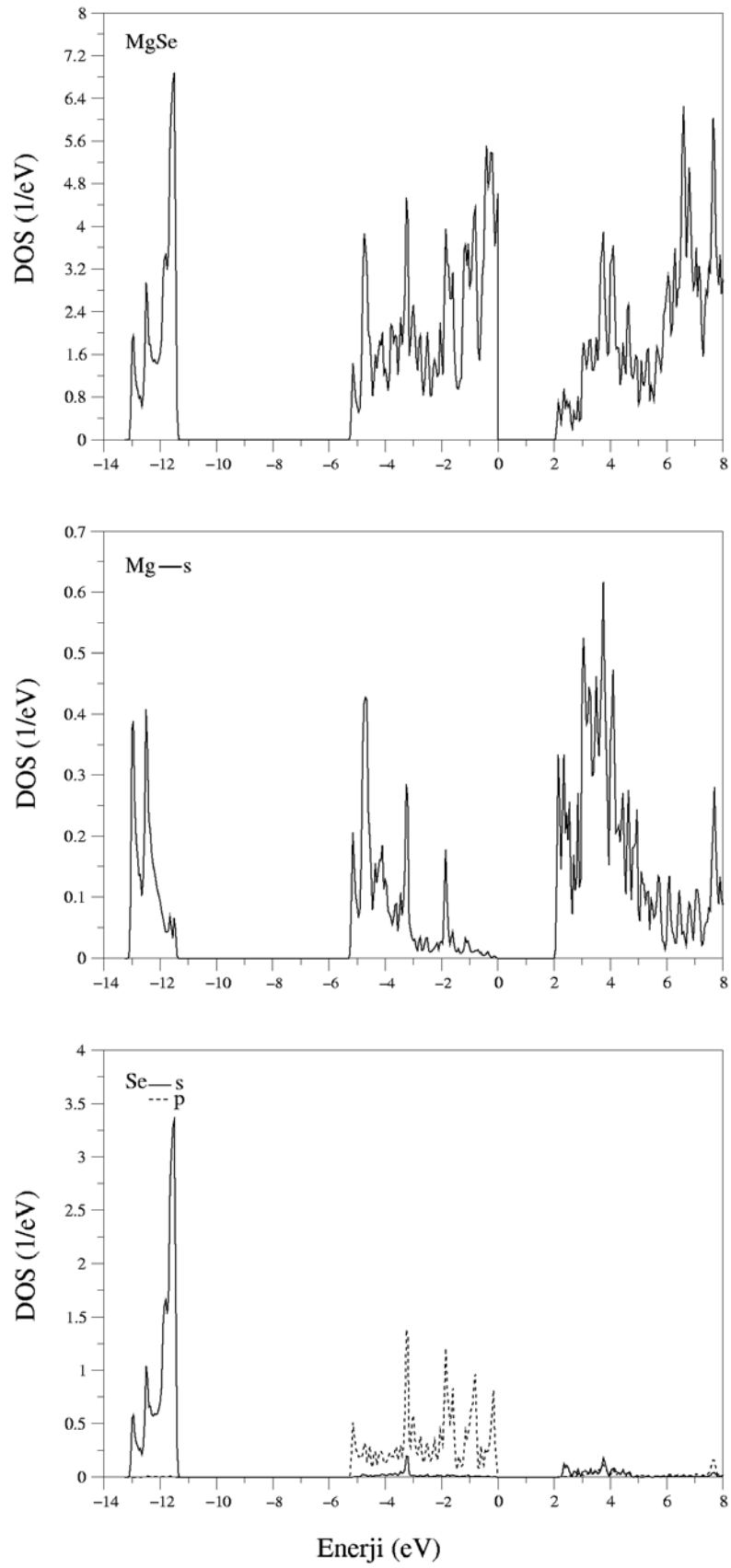
Tablo 6.8. Nikel arsenik magnezyum kalkojenlerin değerlik bant genişlikleri. Sonuçlar (eV) birimindedir.

Materyal	ΔE_d^{alt}	$\Delta E_d^{\text{üst}}$	ΔE
MgS	1.8484	5.3110	12.8937
MgSe	1.5093	5.1741	13.0065
MgTe	1.6042	5.1624	11.7019

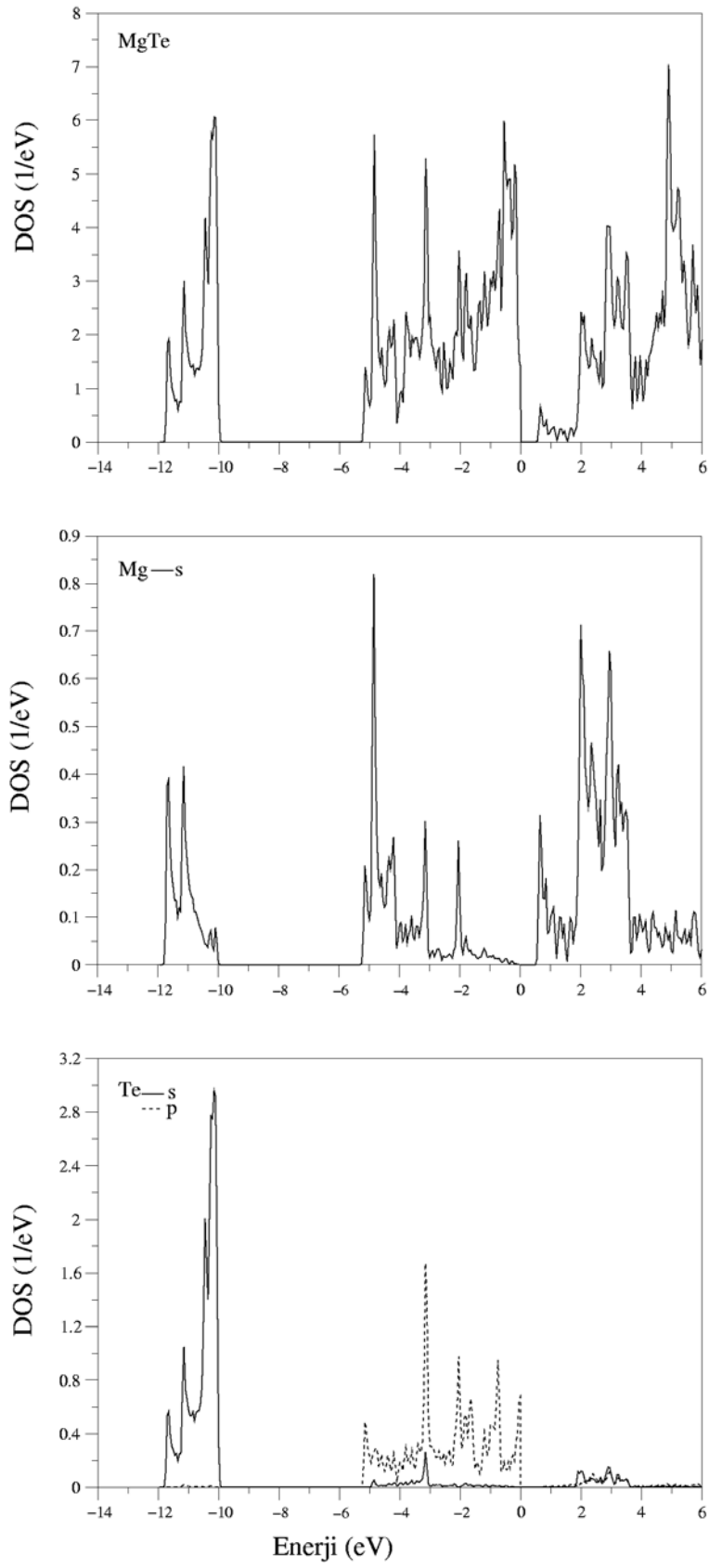
MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin nikel arsenik fazlarının parçalı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri Şekil 6.14, 6.15 ve 6.16'da sırasıyla verilmiştir. Bu faz için hesaplanan durum yoğunluğu eğrileri de diğer fazlar için elde edilen sonuçlarla son derece benzerdir. Ancak yapısal özelliklerin ve parçalı durum yoğunluğu eğrilerinden gelen katkıların farklı olması nedeniyle toplam durum yoğunluğunda oluşan piklerin şekillenimleri ve büyüklükleri de farklılık göstermektedir.



Şekil 6.14. Nikel arsenik MgS'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.15. Nikel arsenik MgSe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 6.16. Nikel arsenik MgTe'nin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu eğrileri

BÖLÜM 7. SONUÇLAR: KAYATUZU FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

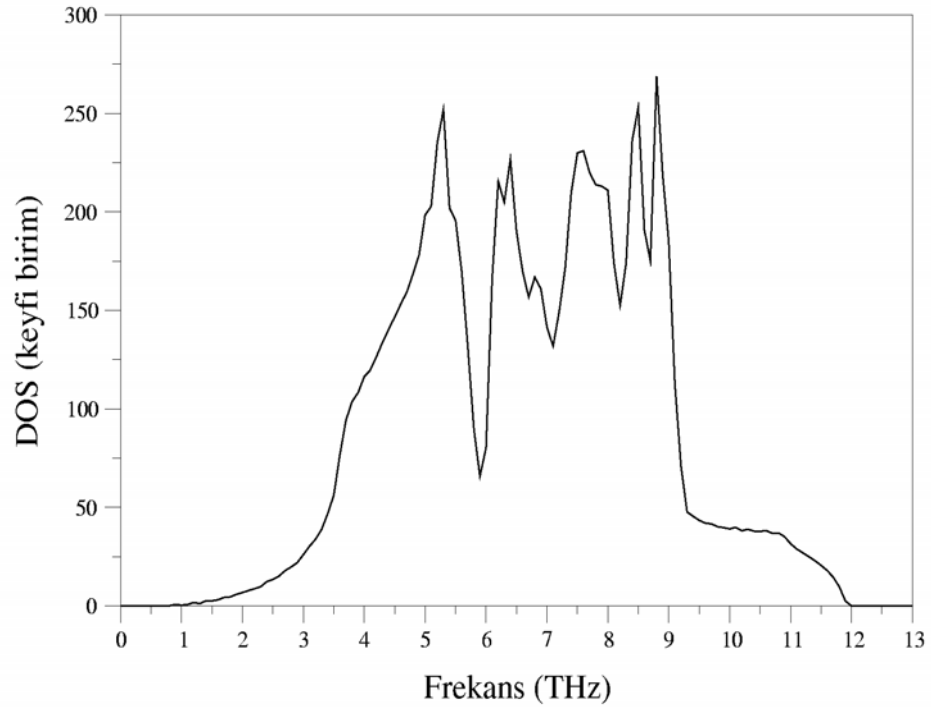
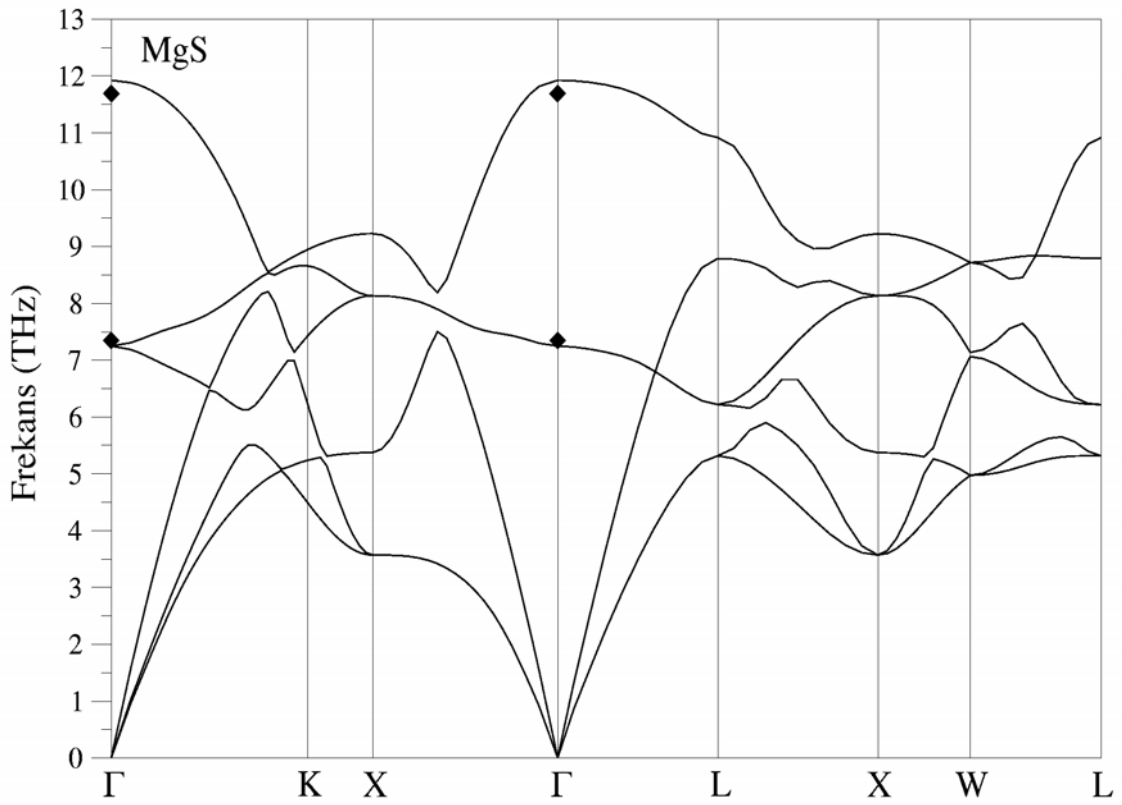
7.1. Giriş

Bu bölümde MgS, MgSe ve MgTe'nin kayatuzu fazlarının dinamik özellikleri incelenecektir. Bu materyallerin dinamik özellikleri teorik olarak incelenmemiştir. Deneysel olarak ise, yalnızca MgS'nin Brillouin bölge merkezi fonon frekansları İnfrared spektroskopisi ile belirlenmiştir[24]. Burada her bir yarıiletkenin dinamik özellikleri incelenecek, fonon özelliklerinin benzer ve farklı yönleri ortaya konulacaktır.

7.2. Kayatuzu MgS'nin Dinamik Özellikleri

Şekil 7.1'de MgS'nin kayatuzu fazı için hesaplanan fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Kayatuzu yapıda birim hücrede iki atom bulunduğu için, her bir dalga vektörü için 6 adet fonon modu bulunmaktadır. Fonon dispersiyon eğrisinde $\Gamma - K$ yönünde fonon modları dejenere olmadığından altı adet fonon modu açıkça görülürken, $\Gamma - X$ ve $\Gamma - L$ yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda dört adet fonon modu görülmektedir.

Şekil 7.1'de iyonik kristallerin önemli bir özelliği olan, Brillouin bölge merkezinde LO ve TO fonon modlarının büyük bir ayrışma gösterdikleri görülmektedir. Hesaplanan Brillouin bölge merkezi TO ve LO fonon frekansları sırasıyla 7.14 THz ve 11.92 THz olarak bulunmuştur. Bu değerlerin daha önce deneysel olarak tespit edilen TO (7.34 THz) ve LO (11.69 THz) fonon frekans değerleri ile son derece uyumlu olduğu fonon dispersiyon grafiğinden de açıkça görülmektedir[24].



Şekil 7.1. Kayatuzu MgS'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri. Koyu eğriler hesaplanan *ab initio* sonuçlarını, dolu elmaslar ise deneysel sonuçları gösterir[24]

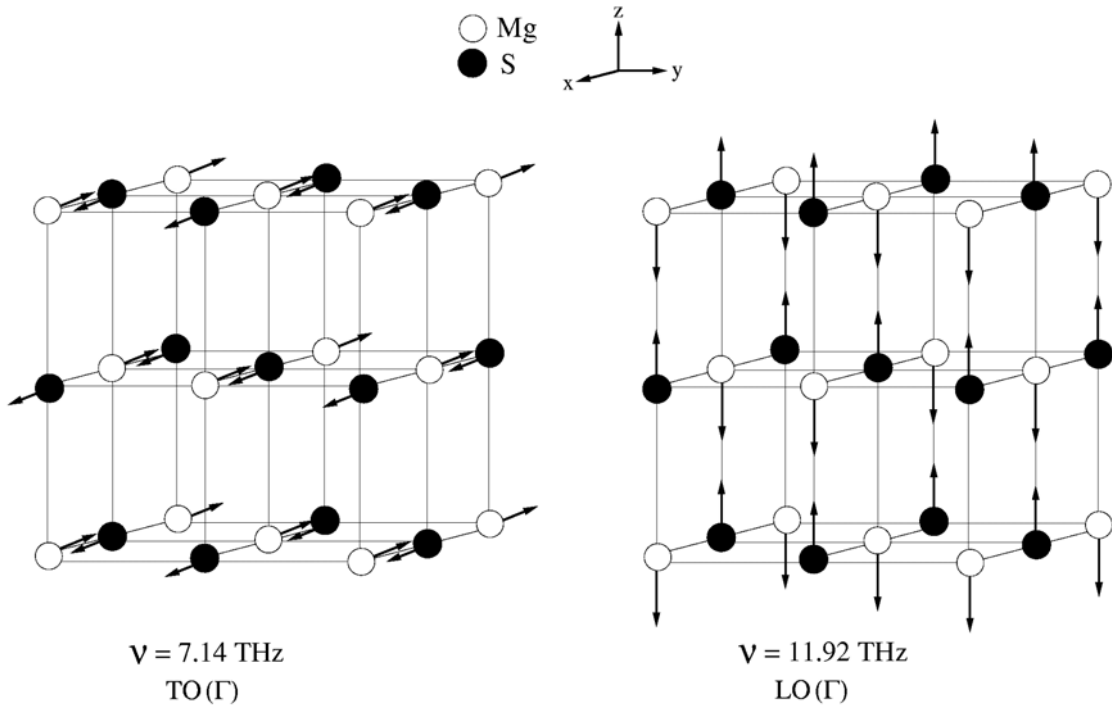
Fonon dispersiyon grafiğinde LO fonon modunun [100] ve [110] simetri yönlerinde büyük bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Bu durum yarıiletkenlerin kayatuzu yapısındaki atomik diziliş ve atomların bağlanmaları ile ilgilidir. Benzer bir durum aynı fazda kristalleşen PbS'nin örgü dinamiğinde de gözlenmiştir[71]. Söz konusu titreşim yönlerinde NaCl kristalinin LO fonon modu da büyük bir dispersiyon göstermektedir[72]. Fonon dispersiyon eğrisinde optik ve akustik modlar arasında bir boşluk olmadığı görülür. Bunun sebebi Mg ile S atomları arasında kütle farkının küçük olmasıdır. Benzer bir durum NaCl'nin fonon dispersiyonunda da görülmektedir[72].

Şekil 7.1'de [111] yönündeki LA fonon modunun frekansının büyük dalga vektörleri için TO fonon modunun frekansından daha büyük olduğu görülür. Benzer bir durum NaCl'nin fonon dispersiyon eğrisinde de gözlemlenmiştir[72].

Grafikte $\Gamma - L$ simetri yönünde LO ve TO fonon modlarının her ikisinin de dalga vektörünün büyük değerlerine gidildiğinde frekanslarının azaldığı açıkça görülmektedir. Benzer bir durum NaCl'nin fonon dispersiyonunda da mevcuttur[72]. Bu durum materyallerin katyon(II atomu)-anyon(VI atomu) kütle oranlarının birbirine son derece yakın olması ile açıklanabilir. NaCl kristali için bu oran 1.54 iken, MgS için ise 1.32'dir.

Şekil 7.1'deki durum yoğunluğu eğrisine bakıldığında fonon modlarının dispersiyon göstermesi sonucunda keskin bir pik oluşmadığı görülür. Durum yoğunluğundaki en düşük frekanslı pik enine akustik fononlardan kaynaklanırken, en yüksek frekanslı iki pik ise optik fononlardan kaynaklanmaktadır.

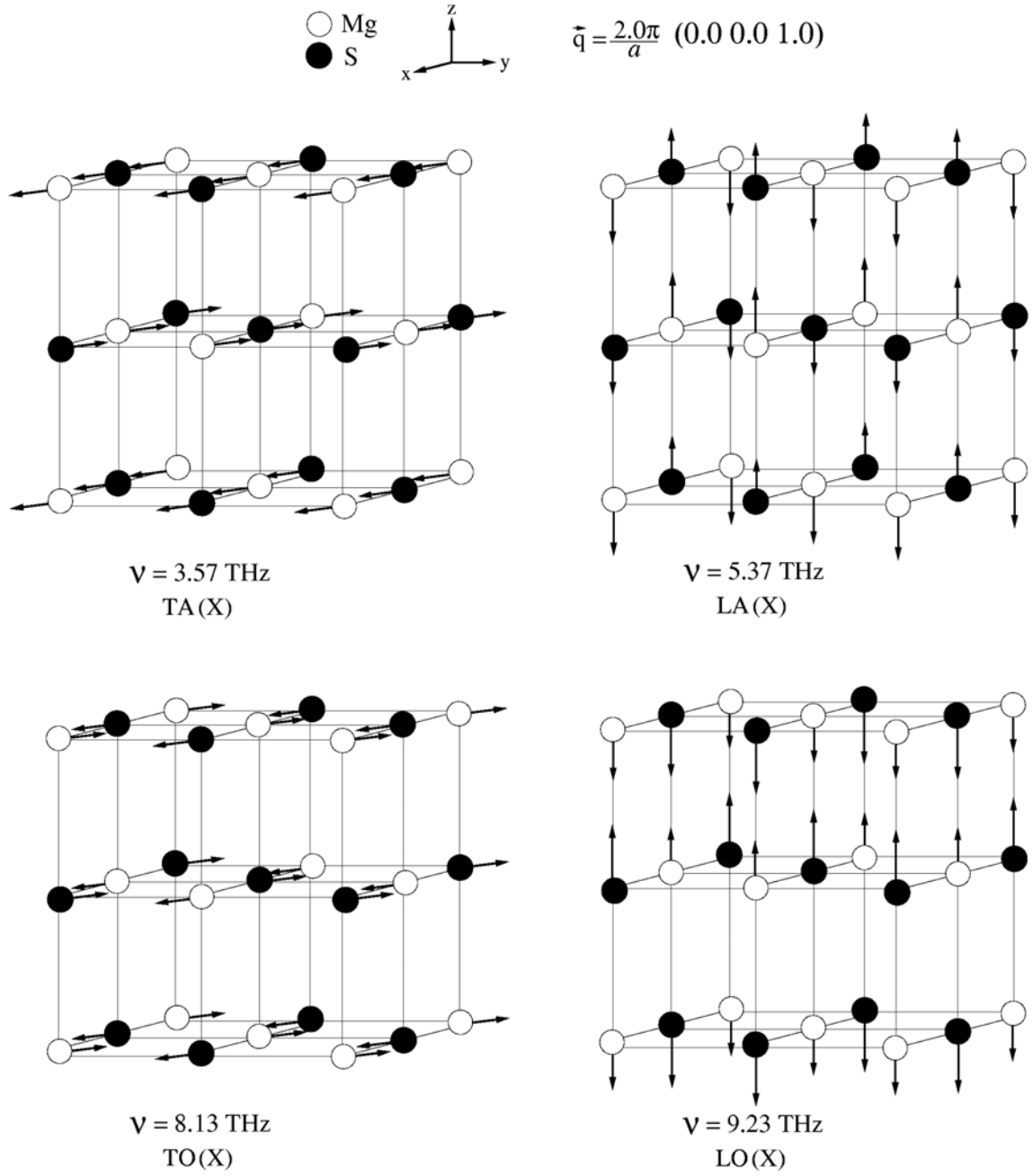
MgS'nin kayatuzu fazına ait bölge merkezi fonon titreşimleri Şekil 7.2'de verilmiştir. TO fonon modunda, Mg ve S atomlarının birbirine karşı ve [001] yönünde alınan dalga vektörüne dik titreştikleri görülür. Böylece TO fonon modu dalga vektörüne dik bir polarizasyona neden olur. LO fonon modunda ise atomlar birbirine zıt yönlerde titreşirler. Bu durumda atomik titreşimler dalga vektörüne paralel olduğu için z yönünde bir polarizasyon oluşur..



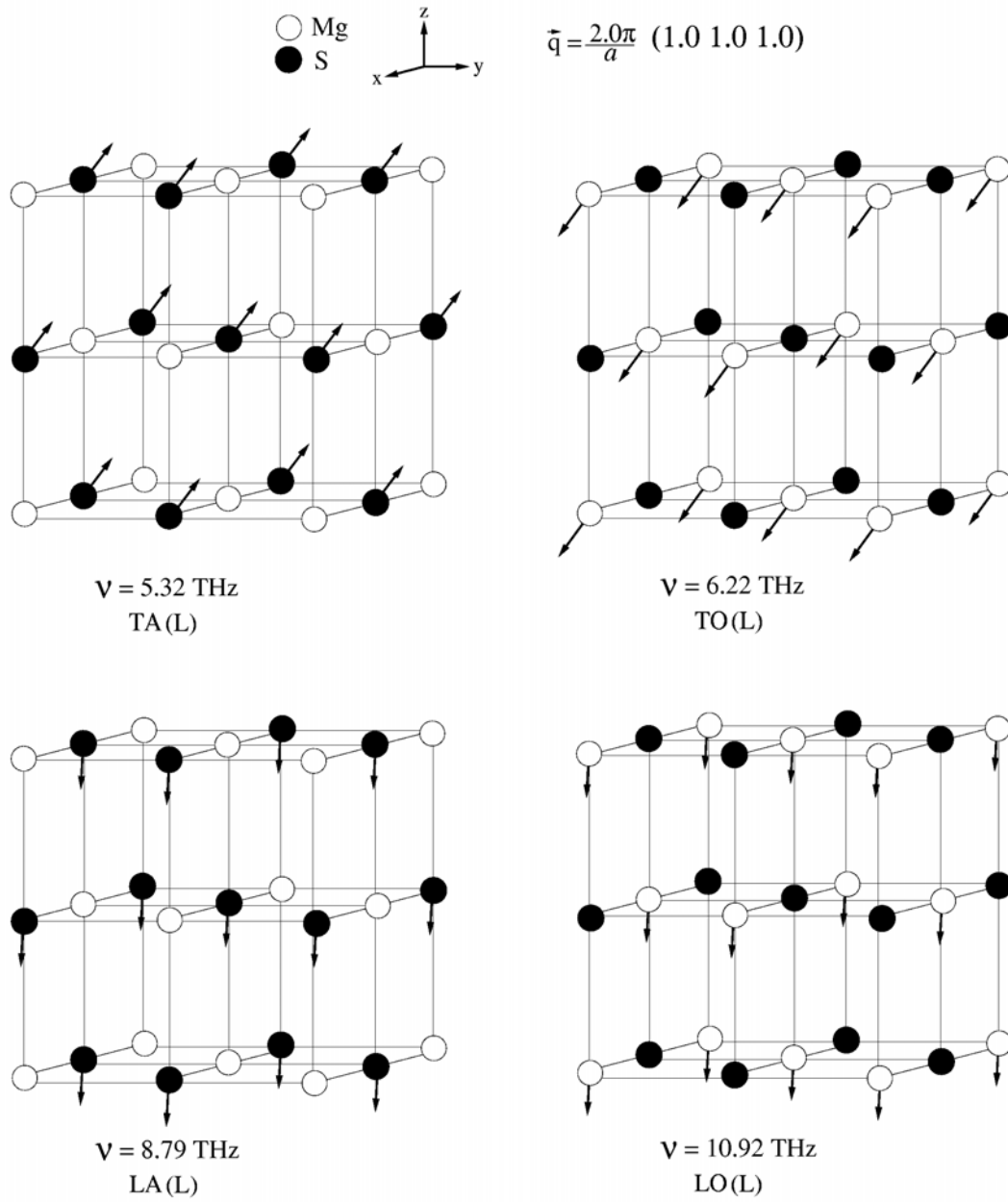
Şekil 7.2. Kayatuzu MgS'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

X simetri noktası atomik titreşimleri Şekil 7.3'te verilmiştir. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı olduğundan aynı tip atomlar farklı yönlerde titreşmektedirler. Fonon modlarının titreşim karakterleri şekilde açık bir şekilde belirtilmiştir.

L simetri noktasındaki atomik titreşimler Şekil 7.4'te verilmiştir. Bu şekilde modların titreşim karakterleri de belirtilmiştir. Bu simetri noktasında göze çarpan LA fonon modunun frekansının TO fonon modunun frekansından büyük olmasıdır.



Şekil 7.3. Kayatuzu MgS'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri



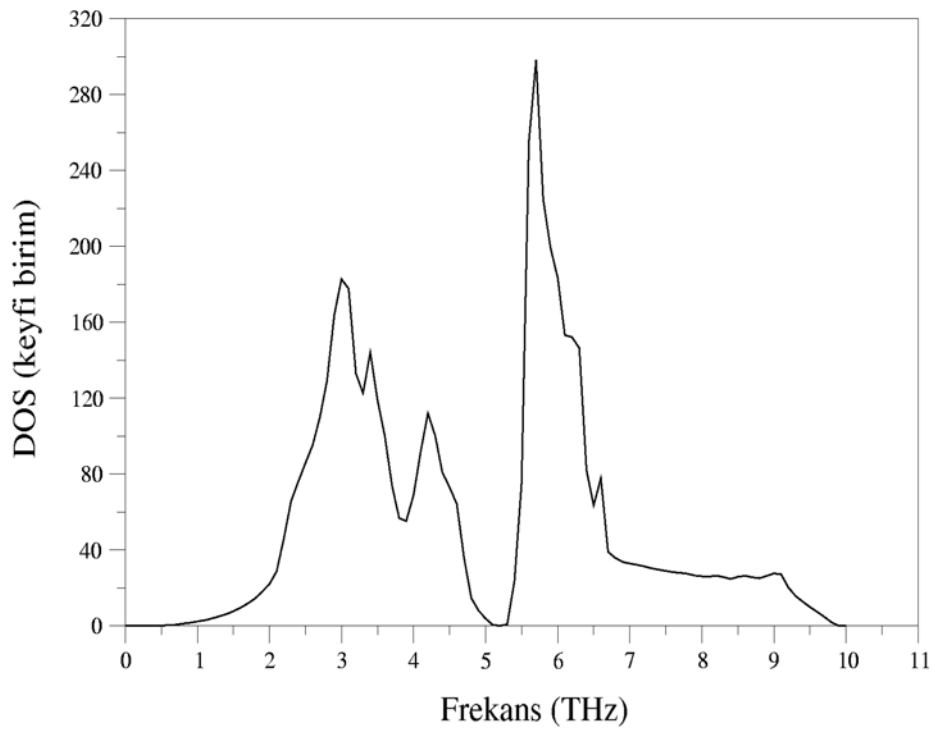
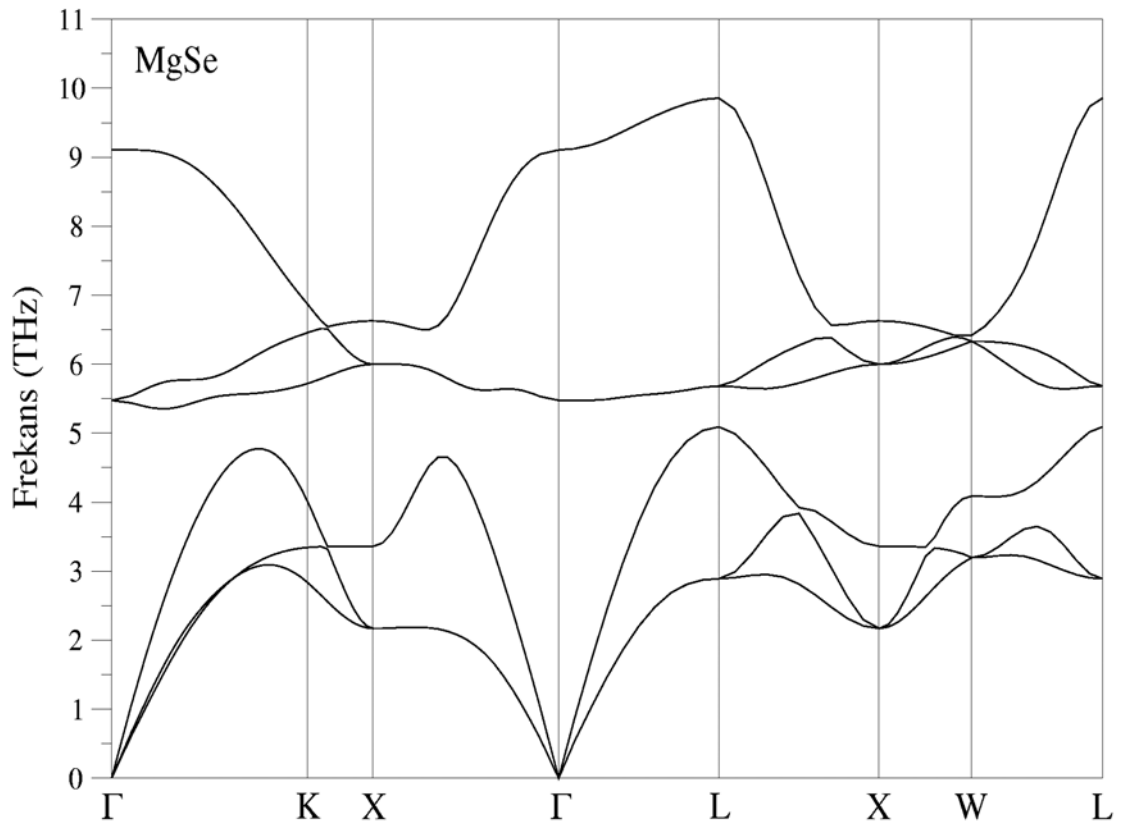
Şekil 7.4. Kayatuzu MgS'de L noktası fononlarının atomik titreşimleri

7.3. Kayatuzu MgSe'nin Dinamik Özellikleri

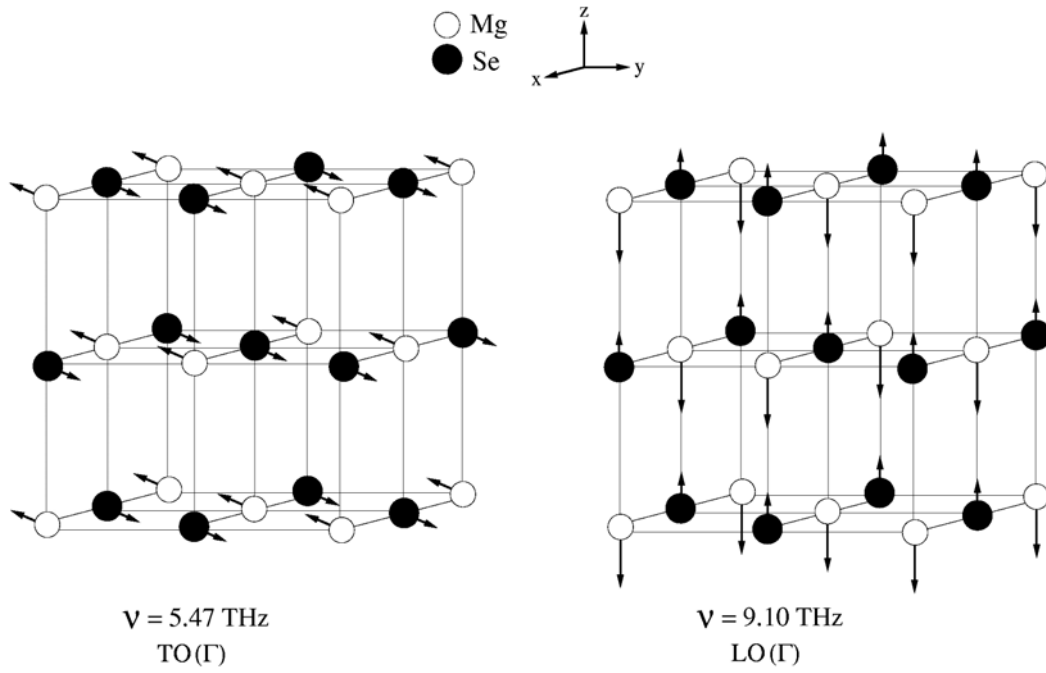
MgSe'nin kayatuzu fazı için hesaplanan fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 7.5'te verilmiştir. Fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında Brillouin bölge merkezinde hesaplanan LO (5.47 THz) ve TO (9.10 THz) fonon modlarının büyük bir ayrışma gösterdikleri görülür. Şekilde LO fonon modu [100] ve [110] yönlerinde büyük bir dağılım göstermektedir. Benzer bir durum aynı kristal yapıya sahip PbSe'nin fonon dispersiyon eğrisinde de görülmektedir[71]. Şekil 7.5'te MgS'nin fonon dispersiyonundan farklı olarak optik ve akustik fonon modları arasında bir boşluk olduğu görülür. Bu boşluğun sebebi katyon-anyon kütle farkıdır.

Fonon dispersiyonunda L simetri noktası civarında, TA fonon modunun dağılımının son derece az olması sebebiyle durum yoğunluğu eğrisinde 2.8 THz civarında bir pik olduğu görülmektedir. Frekans boşluğundan önceki iki pik ise LA fonon modlarından kaynaklanmaktadır. TO fonon modları az dispersiyon gösterdiklerinden 6 THz civarında keskin bir pik oluşturmuşlardır. LO fonon modunun fazla bir şekilde dispersiyon göstermesinden dolayı 7 THz ile 10 THz arasında, belirgin bir pik elde edilmemiştir.

Şekil 7.6'da MgSe'nin Γ noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde, TO fonon modu için Mg ile Se atomlarının birbirine zıt yönlerde titreşmektedirler. Bu fonon modunda Mg atomlarının titreşimleri, Şekil 7.2'deki Mg atomlarının titreşiminden daha az olduğu için frekans değeri daha düşüktür. LO fonon modunda ise katyon ve anyonlar birbirine zıt yönlerde ve dalga vektörüne paralel titreşmektedirler. Burada titreşimin hafif atomlardan kaynaklandığı belirgin bir biçimde görülmektedir.



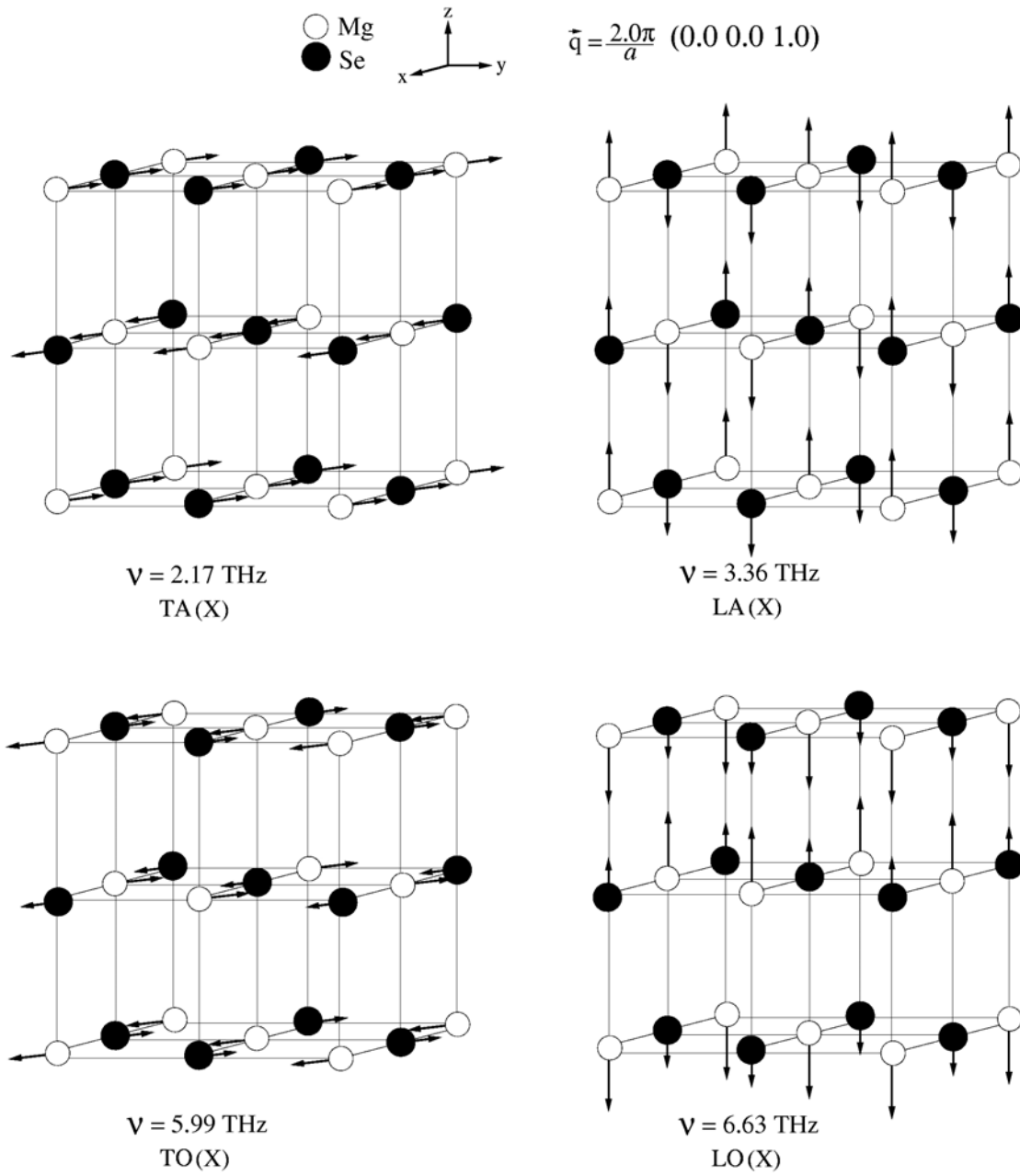
Şekil 7.5. Kayatuzu MgSe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri



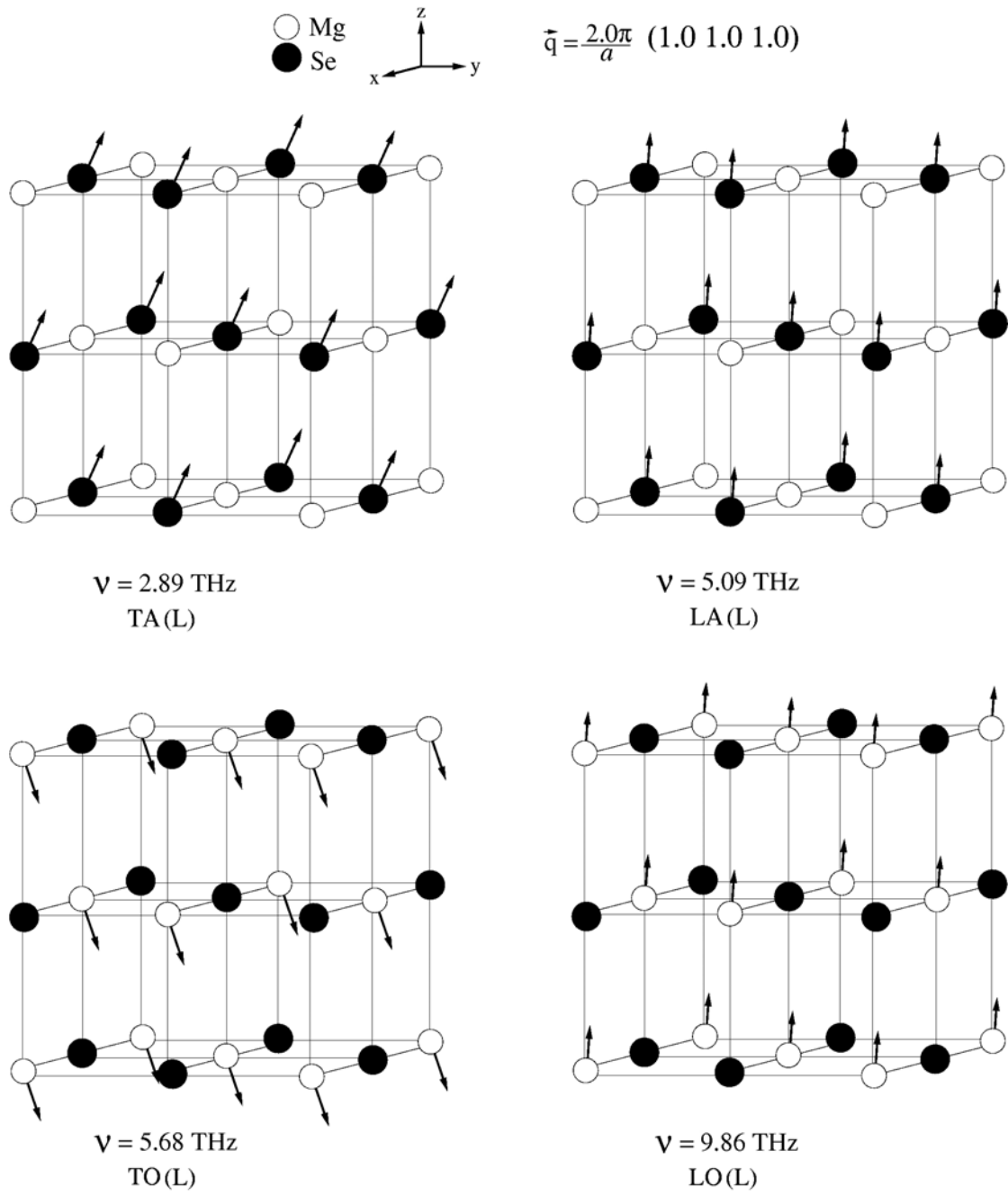
Şekil 7.6. Kayatuzu MgSe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

X simetri noktasındaki atomik titreşimleri Şekil 7.7'de verilmiştir. Her bir fononun titreşim karakteri frekans değerinin altında açık bir şekilde belirtilmiştir.

Şekil 7.8'de L simetri noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde akustik fononların titreşimlerinin kütlesi daha büyük olan Se atomundan, optik fononların titreşimlerinin ise küçük kütleli Mg atomunun titreşimlerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 7.7. Kayatuzu MgSe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 7.8. Kayatuzu MgSe’de L noktası fononlarının atomik titreşimleri

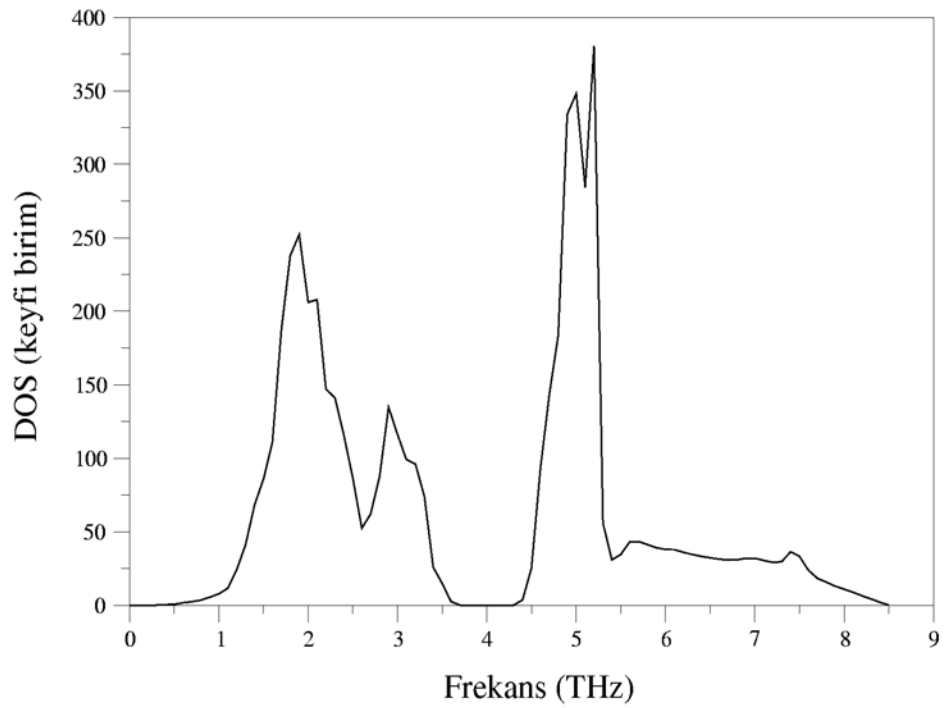
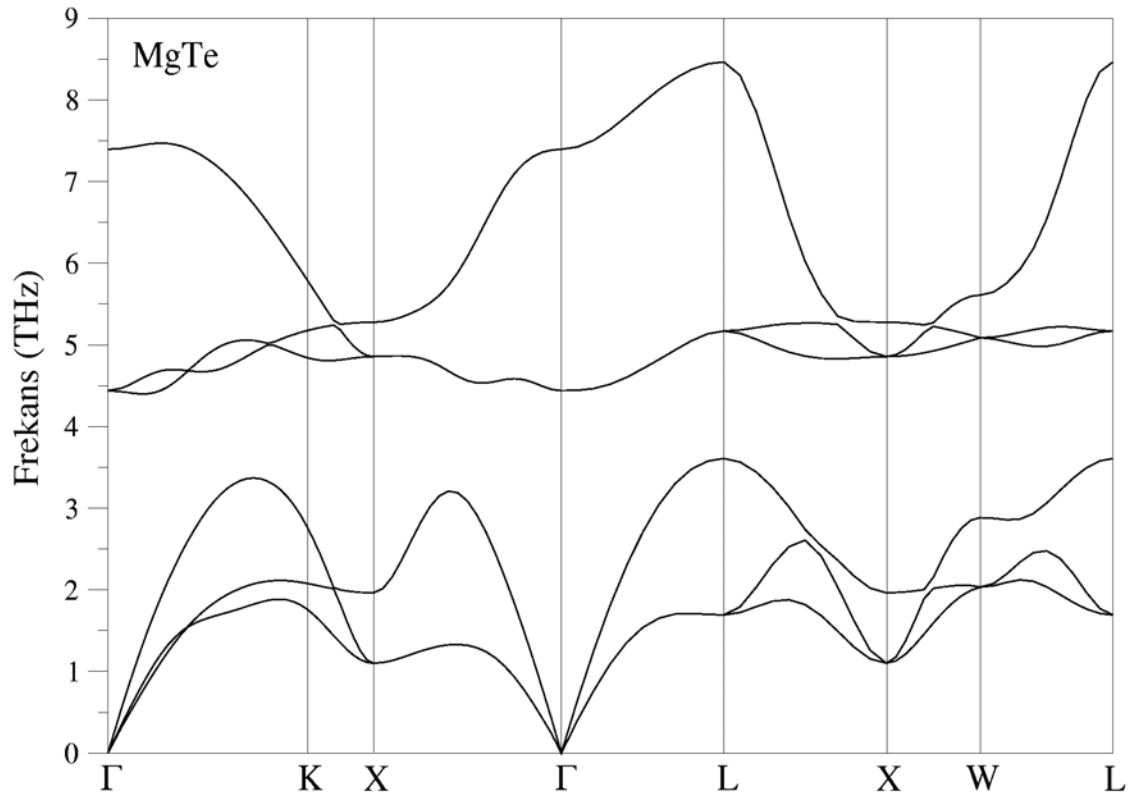
7.4. Kayatuzu MgTe'nin Dinamik Özellikleri

MgTe kayatuzu fazı için hesaplanan fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 7.9'da verilmiştir. Şekilde Brillouin bölge merkezinde hesaplanan LO (4.44 THz) ve TO (7.39 THz) fonon modlarının diğer yarıiletkenlerde olduğu gibi büyük bir ayrışma gösterdikleri görülür.

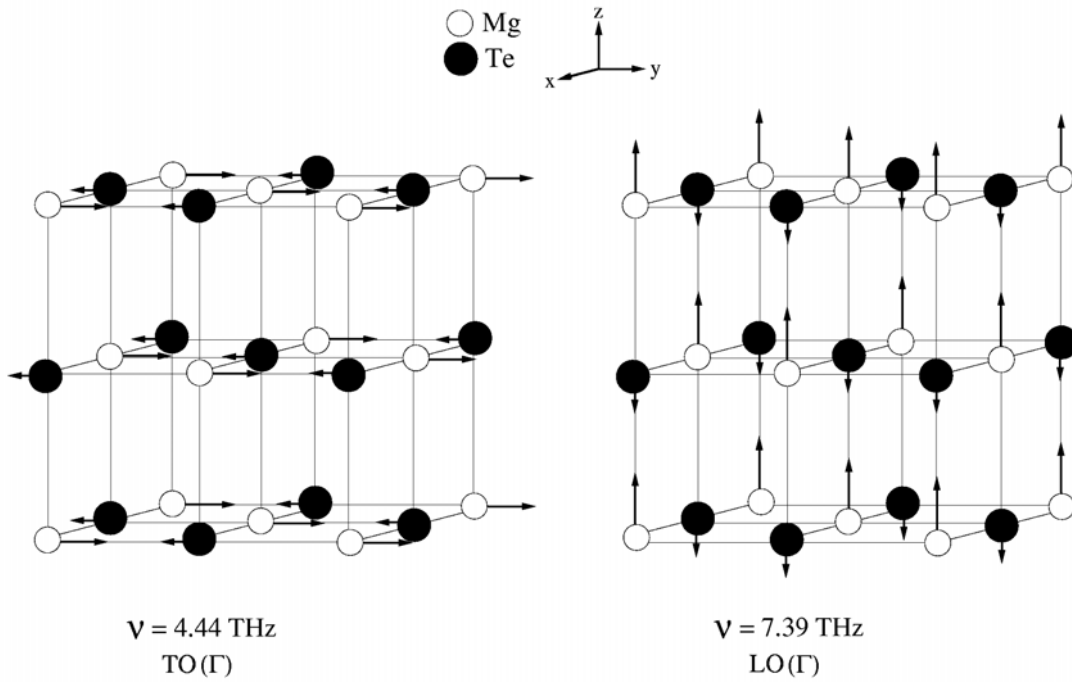
Fonon dispersiyon eğrisinde LO fonon modunda [100] ve [110] simetri yönlerinde büyük bir dağılım görülmektedir. Benzer bir durum kayatuzu fazda kristalleşen PbTe'nin fonon dispersiyon eğrisinde de mevcuttur[71]. Anyon-kasyon kütle farkının oldukça büyük olması akustik ve optik modlar arasında daha belirgin bir boşluk oluşturmuştur

Şekil 7.9'daki durum yoğunluğu eğrisinde akustik bölgede iki adet pik görülmektedir. Düşük frekanslı pik TA fonon modunun L noktası civarındaki dispersiyonundan, 3 THz civarındaki pik ise boyuna akustik fonon modularının dispersiyonundan kaynaklanır. Durum yoğunluğu eğrisinin optik bölgesindeki keskin pik TO fonon modunun dağılımının son derece az olması dolayısıyladır. LO fonon modunun büyük bir dağılım göstermesi dolayısıyla durum yoğunluğunun bu bölgesinde herhangi bir pik görülmemektedir.

Γ noktası fonon titreşimleri Şekil 7.10'da verilmiştir. Diğer iki yarıiletkene göre ağır atomların titreşiminde belirgin bir azalma olduğu bu şekilden açıkça görülmektedir. Bu değişim tamamen Te atomunun ağır kütlelerinden kaynaklanır.



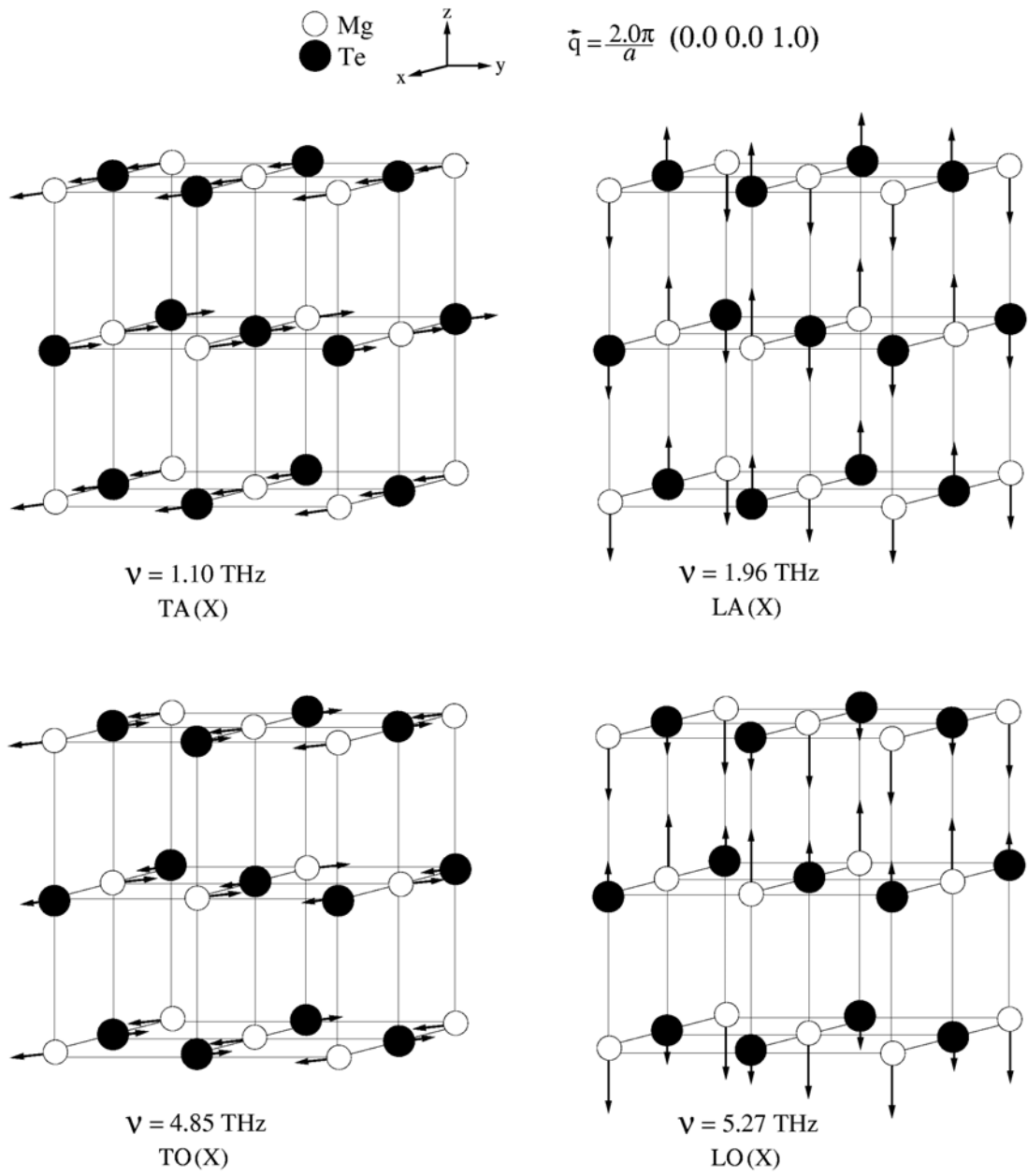
Şekil 7.9. Kayatuzu MgTe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri



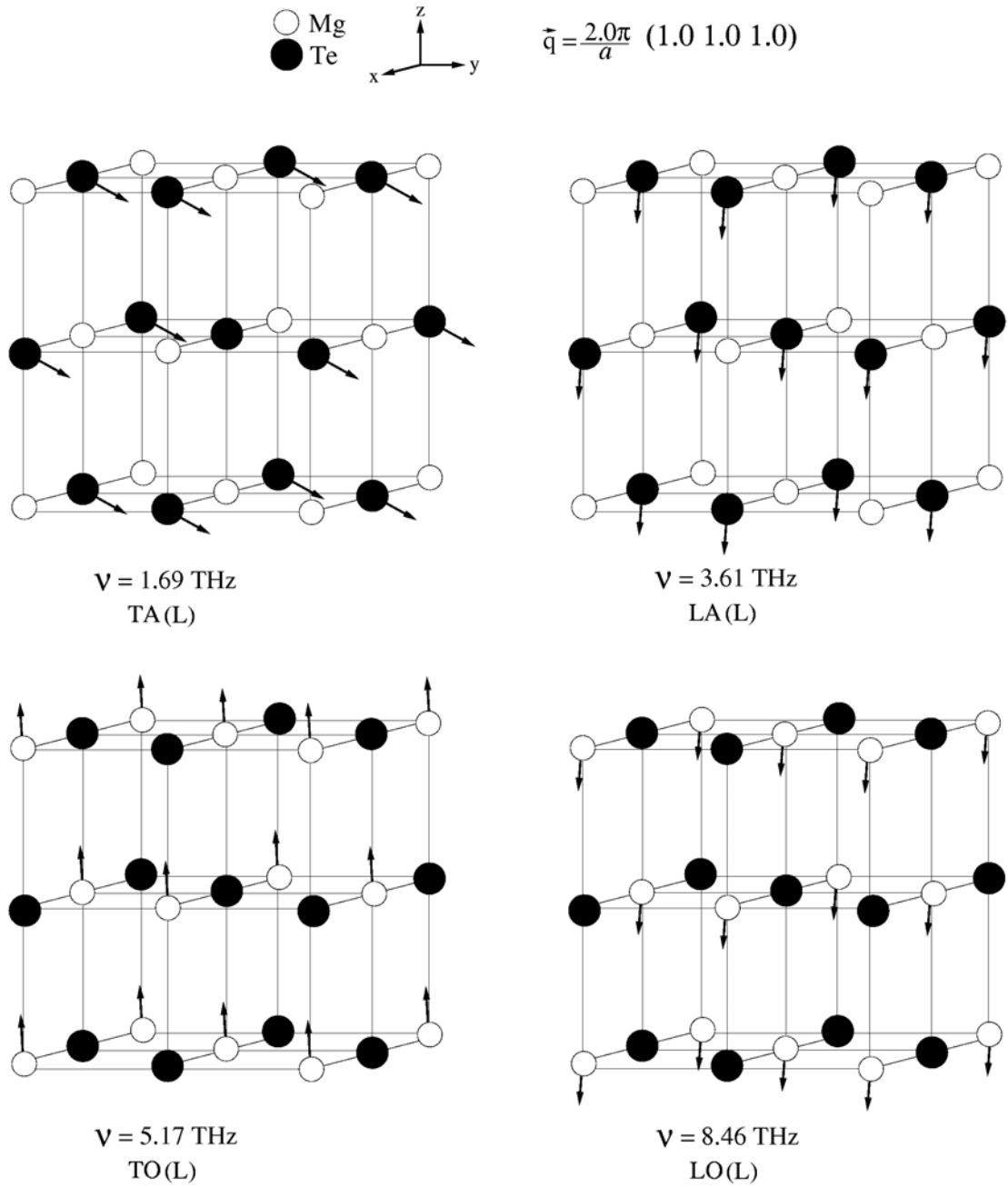
Şekil 7.10. Kayatuzu MgTe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

X simetri noktasındaki atomik titreşimler Şekil 7.11'de verilmiştir. Şekilde, TA fonon modunda atomların xy doğrultusunda ve dalga vektörüne dik titreşerek enine, LA fonon modunda ise z doğrultusunda ve dalga vektörüne paralel titreşerek boyuna bir titreşim gösterdikleri görülür. TO ve LO fonon modlarında atomlar sırasıyla xy ve z doğrultularında birbirlerine zıt yönlerde titreşmektedirler.

Şekil 7.12'de L simetri noktası fonon titreşimleri görülmektedir. Şekilde akustik fononların titreşimlerinin anyonlardan, optik fononların titreşimlerinin ise kationlardan ileri geldiği görülmektedir. TA fonon modunda Te atomları dalga vektörüne dik olacak şekilde, $[0\bar{1}\bar{1}]$ yönünde titreşirken, LA fonon modunda ise dalga vektörüne paralel, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ yönünde titreşmektedir. TO ve LO fonon modlarında daha küçük kütleli Mg atomlarının sırasıyla $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ve $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ yönlerinde titreştikleri görülür.



Şekil 7.11. Kayatuzu MgTe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri



Şekil 7.12. Kayatuzu MgTe'de L noktası fononlarının atomik titreşimleri

BÖLÜM 8. SONUÇLAR: ÇİNKO SÜLFÜR FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

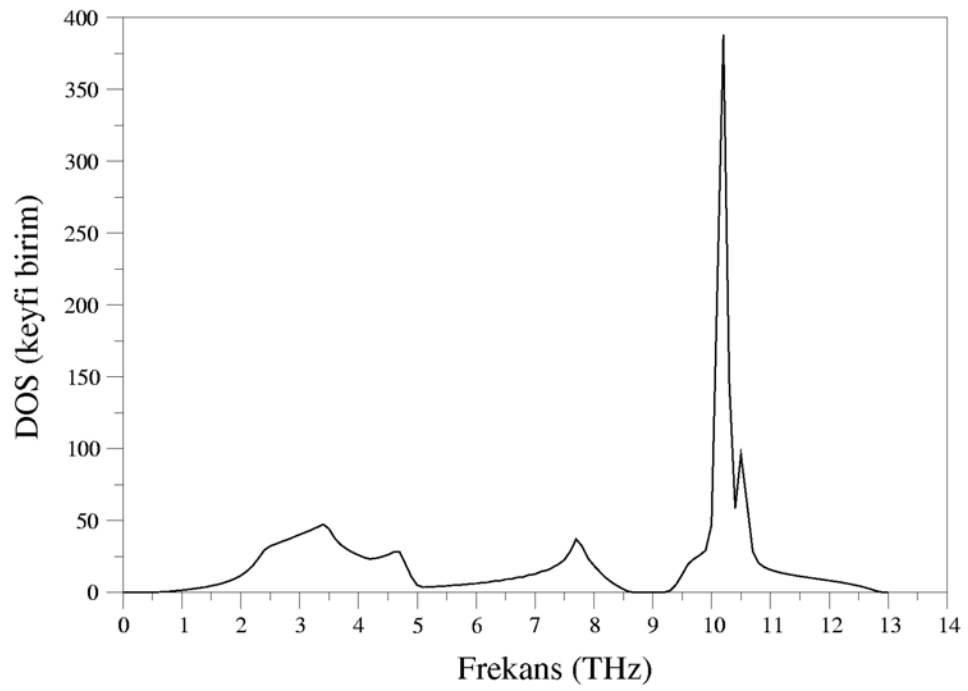
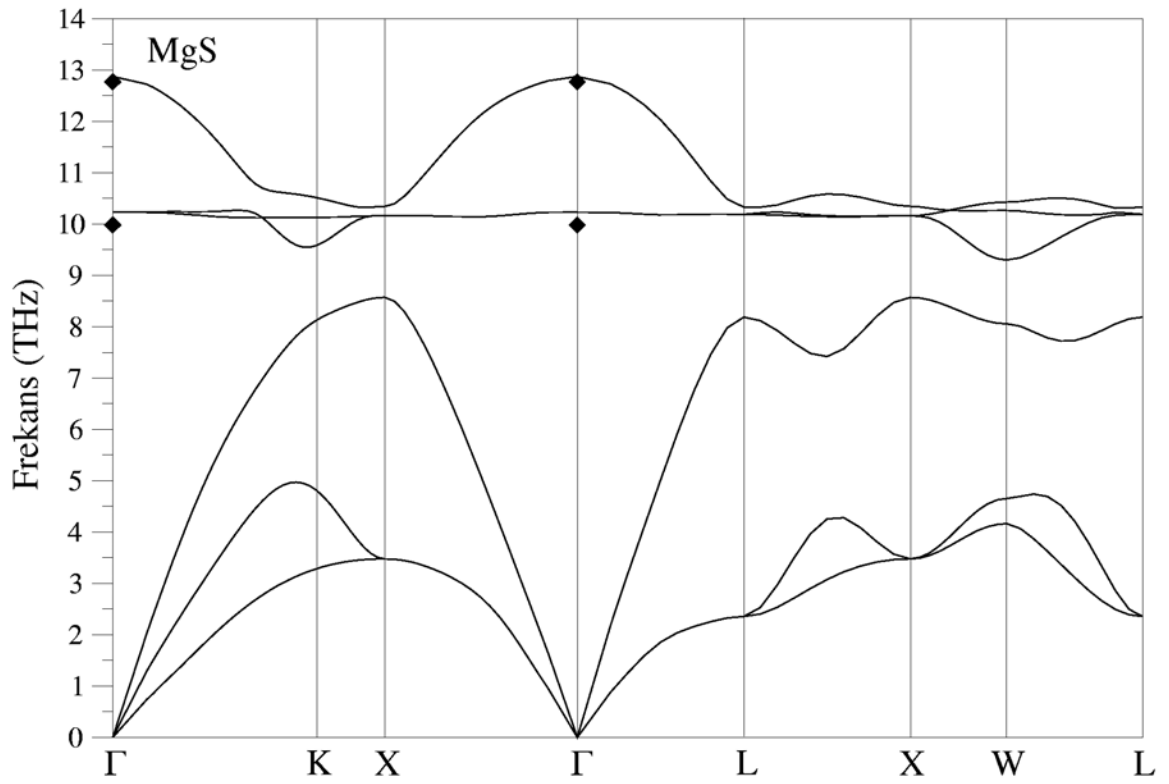
8.1. Giriş

Bu bölümde MgS, MgSe ve MgTe'nin çinko sülfür fazlarının dinamik özellikleri incelenecektir. Bu yarıiletkenlerden MgS ve MgSe'nin Brillouin bölge merkezi fonon frekansları Raman spektroskopisi ile belirlenmiştir[22,23]. Teorik çalışmalar ise sadece MgS'nin Γ noktası fonon frekansları için yapılmıştır[22,25]. Bu çalışmaların dışında literatürde yarıiletkenlerin bu fazlarının dinamik özellikleri üzerine çalışma bulunmamaktadır.

8.2. Çinko sülfür MgS'nin Dinamik Özellikleri

MgS'nin çinko sülfür fazı için hesaplanan fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 8.1'de verilmiştir. Çinko sülfür yapıda birim hücrede iki atom bulunduğu için her bir dalga vektöründe 6 adet fonon modu bulunmaktadır. Fonon dispersiyonu eğrisinde $\Gamma - K$ yönünde fonon modları dejenere olmadığından altı adet fonon modu bulunurken $\Gamma - X$ ve $\Gamma - L$ yönlerinde TA ve TO fonon modlarının ikili dejenere olması sonucunda dört adet fonon modu görülmektedir.

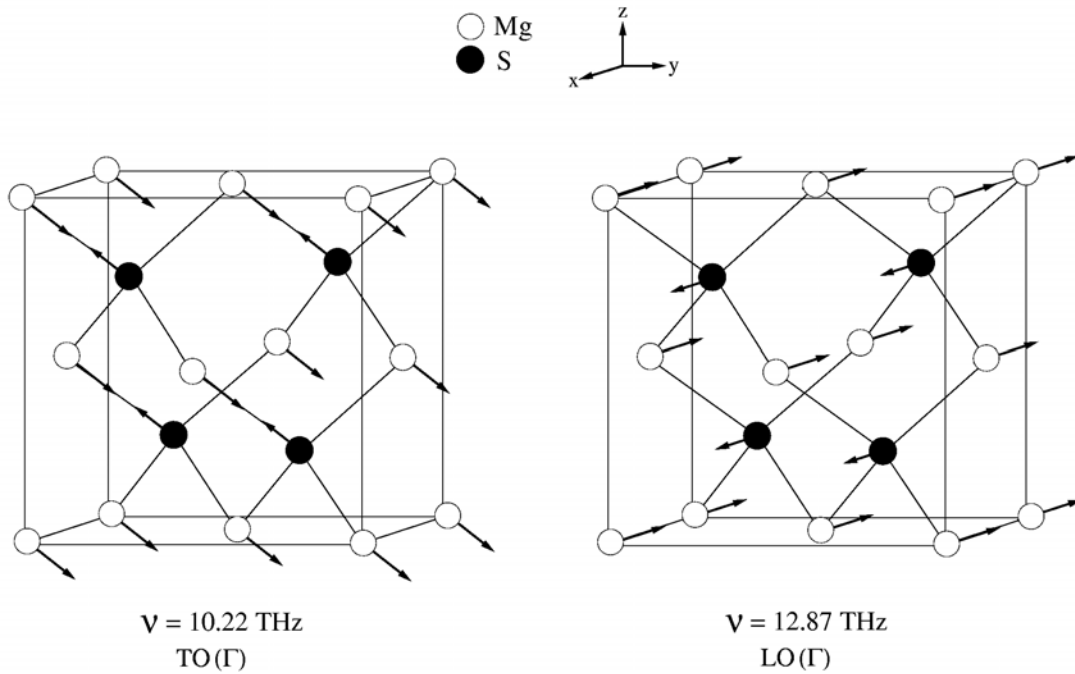
Bu yarıiletken için Brillouin bölge merkezinde TO ve LO fonon modları sırasıyla, 10.22 THz ve 12.87 THz olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler deneysel veriler 9.98 THz ve 12.77 THz frekanslarıyla uyum içindedir[22]. Daha önceki yoğunluk fonksiyon teorisi sonuçları olan 10.07 THz ve 12.83 THz frekansları da elde edilen sonuçlarla mükemmel bir uyum göstermektedir[22],.



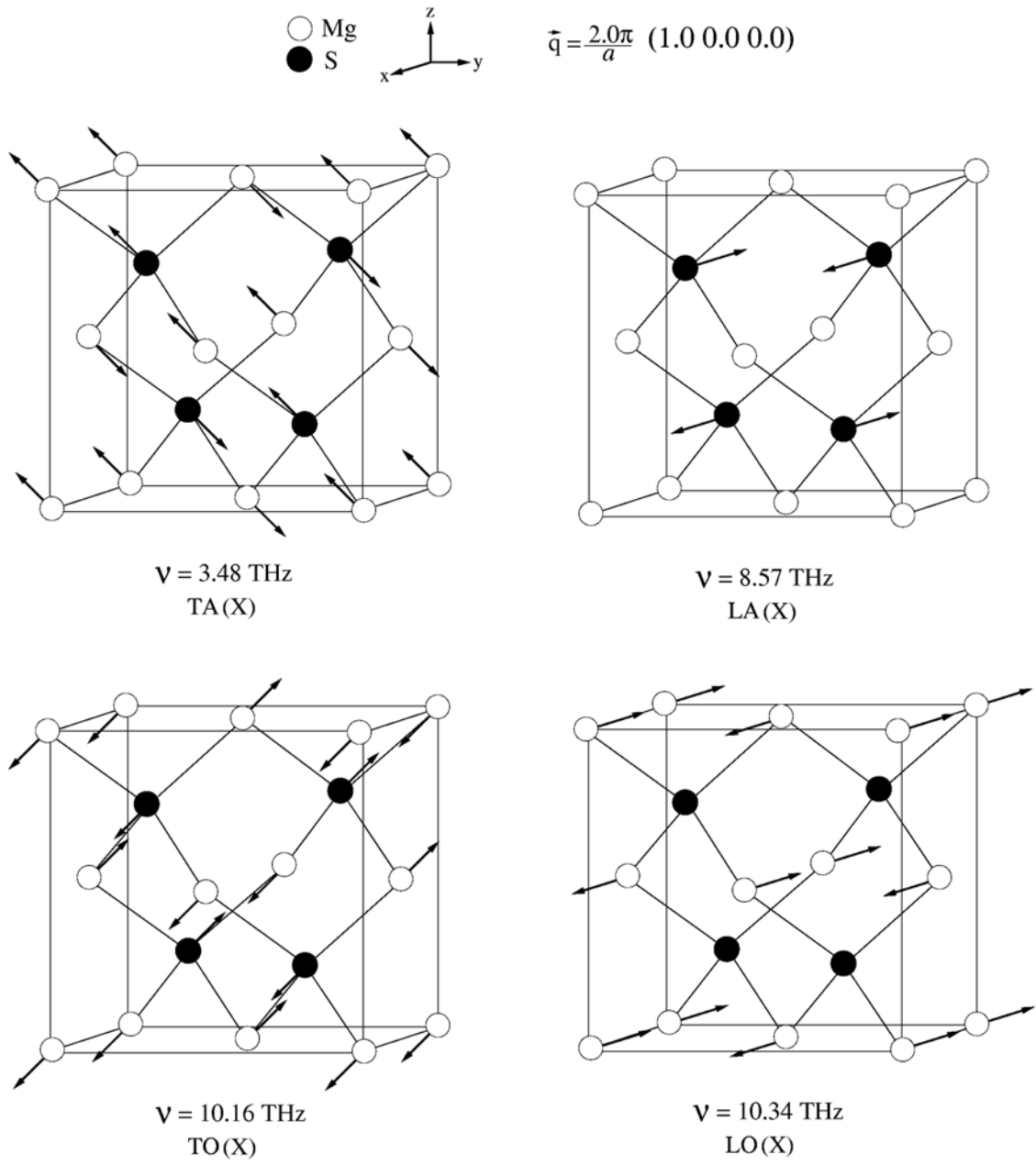
Şekil 8.1. Çinko sülfür MgS'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri. Koyu eğriler hesaplanan *ab initio* sonuçlarını, dolu elmaslar ise deneysel sonuçları gösterir[22].

MgS'nin bu yapısının fonon dispersiyonunda, kayatuzu yapısından (Şekil 7.1) farklı olarak optik-akustik fonon modları arasında bir boşluk bulunmaktadır. Bu optik-akustik boşluğun oluşmasında çinko sülfür yapının dörtdü (tetrahedral) bağ yapısının etkin olduğu söylenebilir. Yarıiletkenin kayatuzu ve çinko sülfür fazları arasındaki bir diğer fark ise TO fonon modunun [100] ve [111] yüksek simetri yönlerindeki dispersiyonudur. Bu fonon kolunun dağılımını çinko sülfür yapıda, kayatuzu yapıya göre daha azdır. Bu durum yarıiletkenin durum yoğunluğu eğrisinde 10.22 THz frekans değerinde keskin bir pik oluşmasına sebep olmuştur.

Durum yoğunluğu eğrisinde akustik bölgede keskin olmayan üç adet pik göze çarpmaktadır. Bu piklerden ilk ikisi enine akustik fononlardan ileri gelirken, optik akustik boşluğa yakın olan üçüncü pik ise, boyuna akustik fononlardan kaynaklanmaktadır. Optik akustik boşluk bölgesinin üstünde ise biri son derece keskin olmak üzere iki adet pik görülmektedir. Bunlardan ilki daha önce açıklandığı gibi enine optik fononlardan, ikincisi ise boyuna optik fononların dağılımından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.2. Çinko sülfür MgS'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri



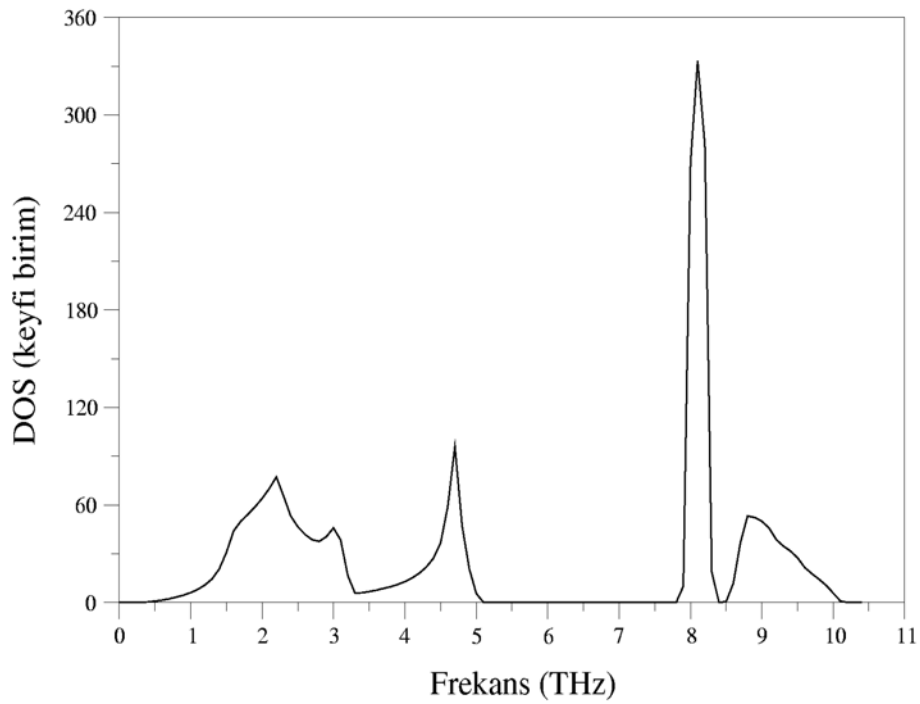
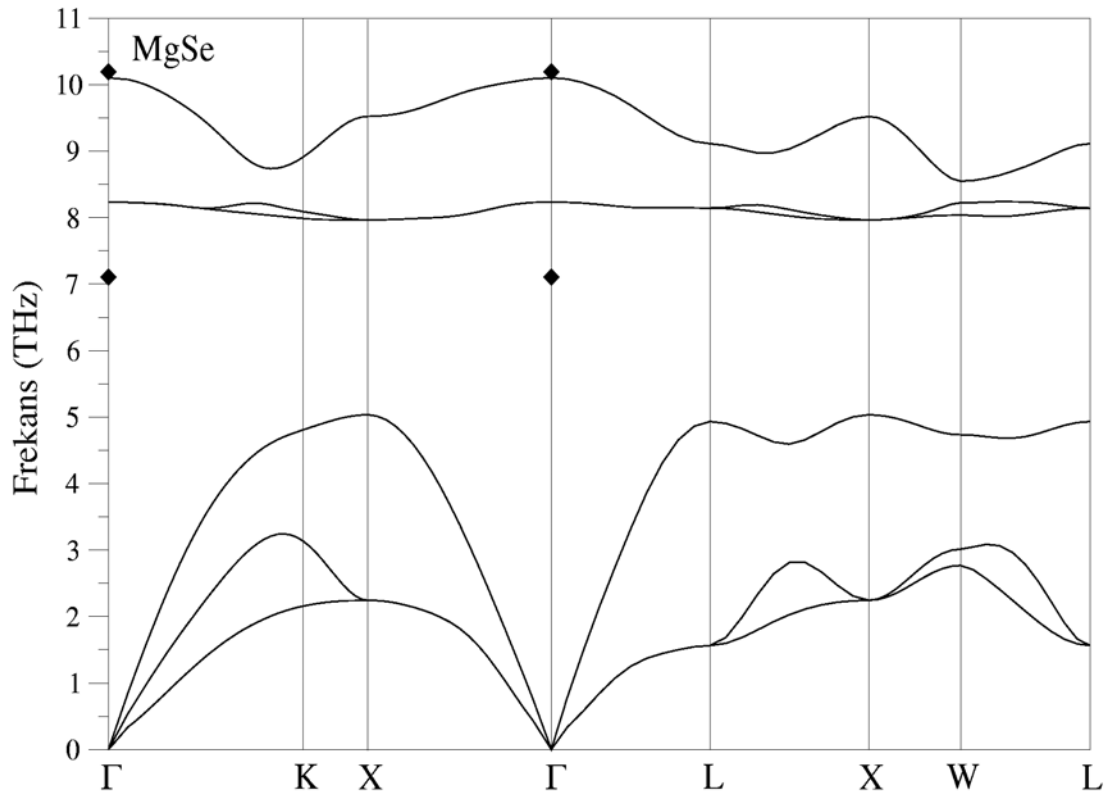
Şekil 8.3. Çinko sülfür MgS'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri

MgS'nin Γ noktası fonon titreşimleri Şekil 8.2'de verilmiştir. Bu noktadaki atomların titreşiminde aynı tip atomların aynı yönlü titreştikleri ve faz farkının olmadığı açıkça görülmektedir. TO fonon modunun atomik titreşimlerine bakılırsa, katyon ve anyon atomlarının birbirine zıt yönlerde ve [100] yönünde alınan dalga vektörüne dik titreştikleri görülür. Bu sebeple atomik titreşim sonucunda dalga vektörüne dik bir polarizasyon oluşur. LO fonon modunda ise atomlar birbirine zıt yönlerde titreşmekle birlikte dalga vektörü ile aynı yönlü titreşirler ki bu titreşimler dalga vektörüne paralel bir polarizasyona sebep olur.

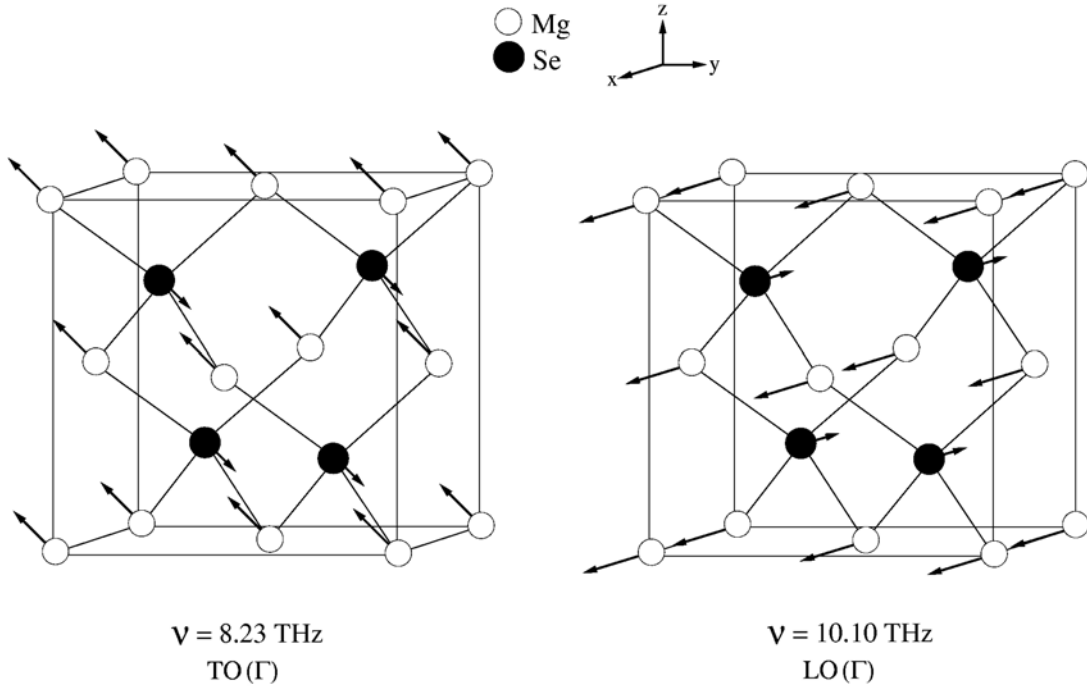
X simetri noktasındaki atomik titreşimlerin vektör gösterimi Şekil 8.3'te verilmiştir. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı olduğundan aynı tip atomlar farklı yönlerde titreşmektedirler. TA fonon modunda Mg ve S atomlarının titreşimleri farklı yönlerde, fakat bu titreşimlerin tümü dalga vektörüne dik gerçekleşmektedir. LA fonon modunda ise yalnızca kütlesi daha büyük olan S atomları, dalga vektörüne paralel titreşmektedirler. TO fonon modunda atomların titreşimleri dalga vektörüne diktir. LO fonon modunda ise yalnızca daha hafif olan Mg atomlarının dalga vektörüne paralel titreştikleri görülmektedir.

8.3. Çinko sülfür MgSe'nin Dinamik Özellikleri

MgSe'nin çinko sülfür fazı için fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 8.4'te görülmektedir. Hesaplanan Brillouin bölge merkezi fonon frekansları daha önce Raman spektroskopisi tekniği kullanılarak elde edilen 7.11 THz (TO) ve 10.19 THz (LO) [23] frekanslarıyla uyum içindedir. MgSe'nin fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında TO fonon modunun son derece az dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Bu sebeple durum yoğunluğu eğrisinde keskin bir pik oluşmuştur. Burada yarıiletkenin kayatuzu fazının fonon dispersiyonundan (Şekil 7.5) farklı olarak LO fonon modunun daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Bu durum katyon-anyon kütle farkı ile açıklanabilir. Böylece LO fonon modunun daha az dispersiyon göstermesi durum yoğunluğu eğrisinde küçük bir pik oluşmasına neden olmaktadır. Durum yoğunluğu eğrisinin akustik bölgesine bakıldığında ikisi TA fononlardan, diğeri de LA fononlardan olmak üzere üç adet pik görülmektedir.



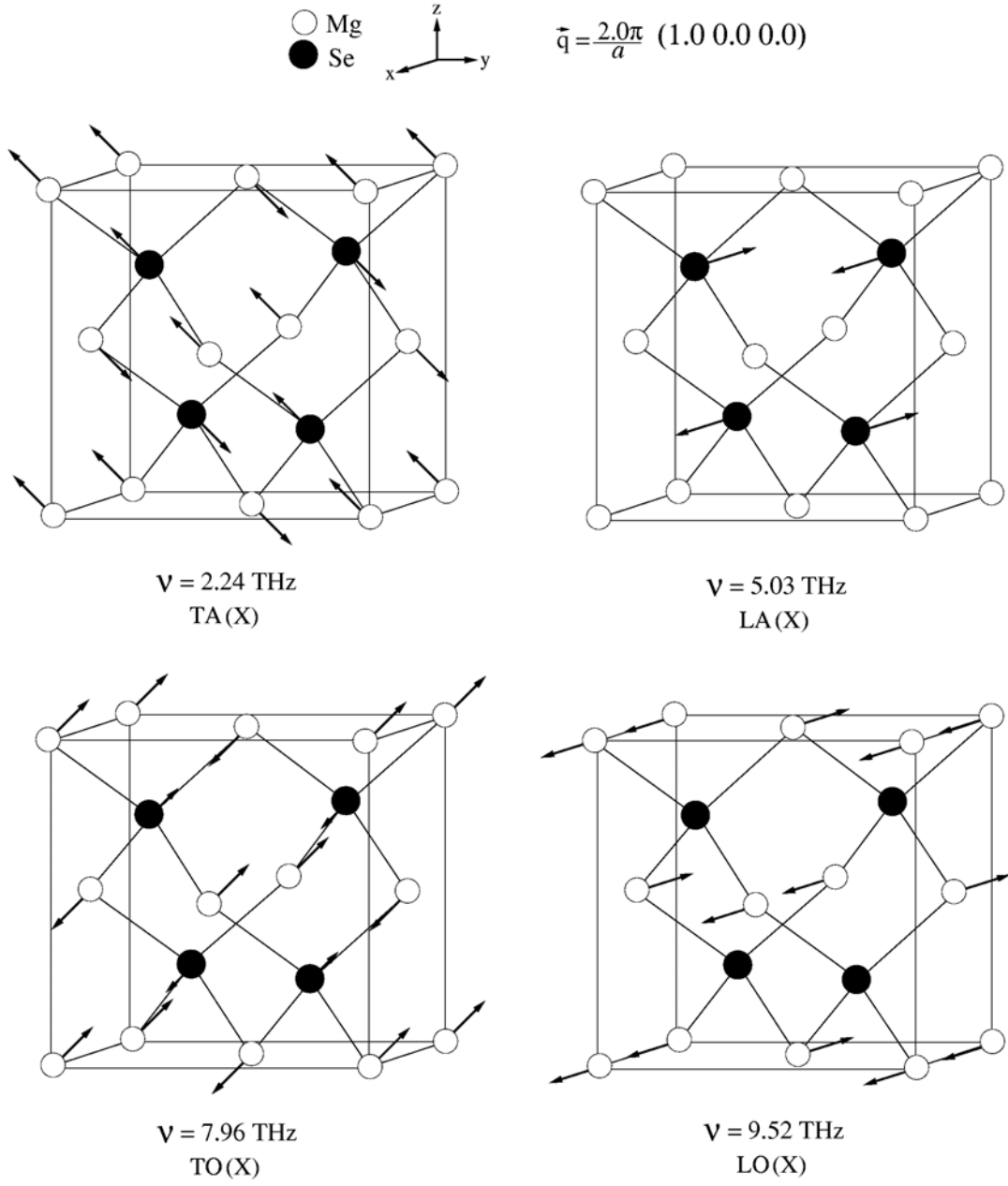
Şekil 8.4. Çinko sülfür MgSe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri Koyu eğriler hesaplanan *ab initio* sonuçlarını, dolu elmaslar ise deneysel sonuçları gösterir[23]



Şekil 8.5. Çinko sülfür MgSe’de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

MgSe’nin Γ noktası fonon titreşimlerinin vektör gösterimi Şekil 8.5’te verilmiştir. TO fonon modunda Mg ve Se atomlarının dalga vektörüne dik titreştikleri görülür (dalga vektörü $[100]$ yönündedir). LO fonon modunda katyon ve anyonlar dalga vektörüne paralel titreşerek $[100]$ yönünde bir polarizasyon oluştururlar.

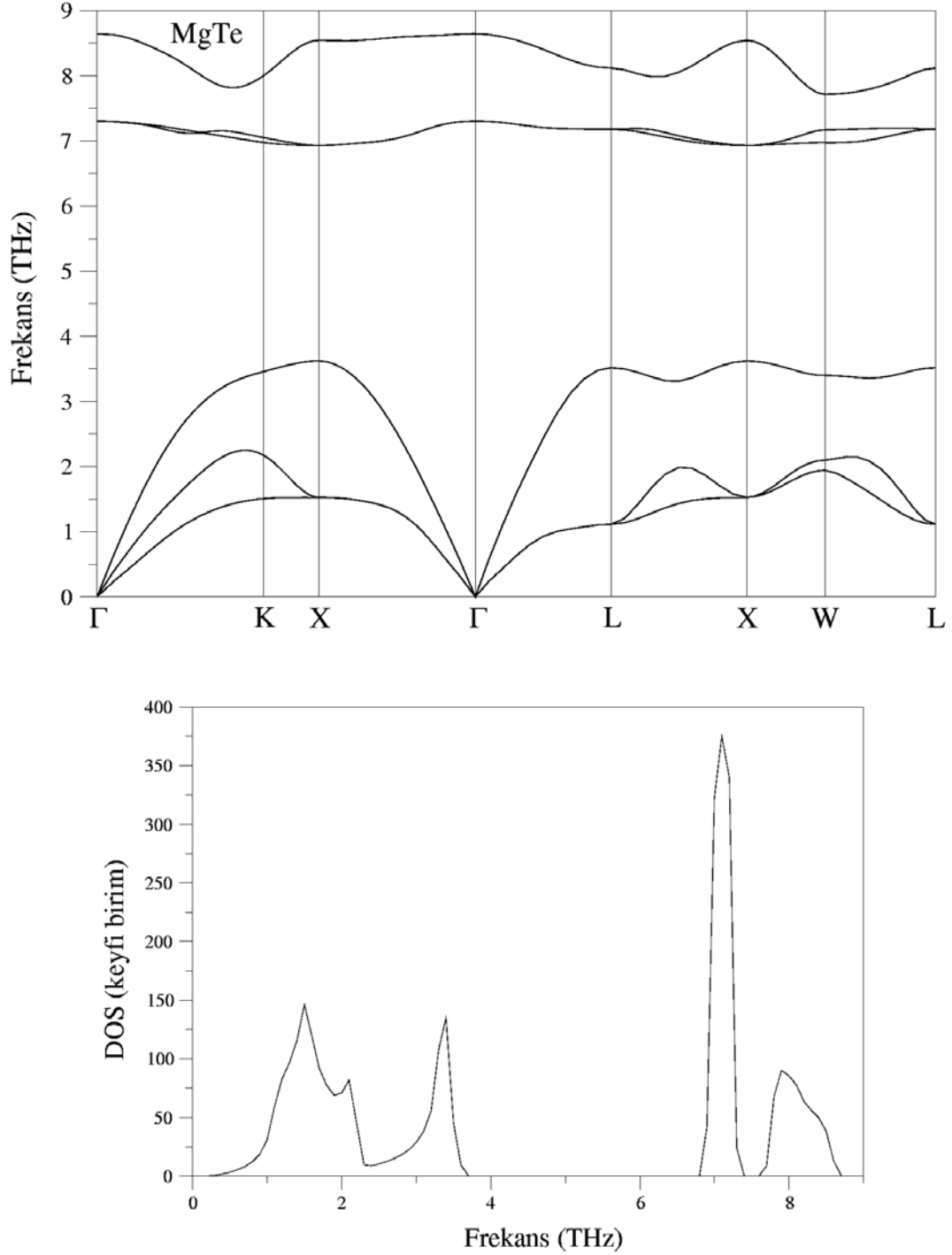
X simetri noktasındaki atomik titreşimler Şekil 8.6’da görülmektedir. Bu simetri noktası için de modların karakterleri frekanslarıyla birlikte verilmiştir. Şekil açık bir şekilde göstermektedir ki; LA fonon modu için sadece ağır kütle titreşirken, LO fonon modu için ise hafif kütle titreşim göstermektedir. Enine modlar için ise iki atom da hareket etmektedir.



Şekil 8.6. Çinko sülfür MgSe'de X noktası fononlarının atomik titreşimleri

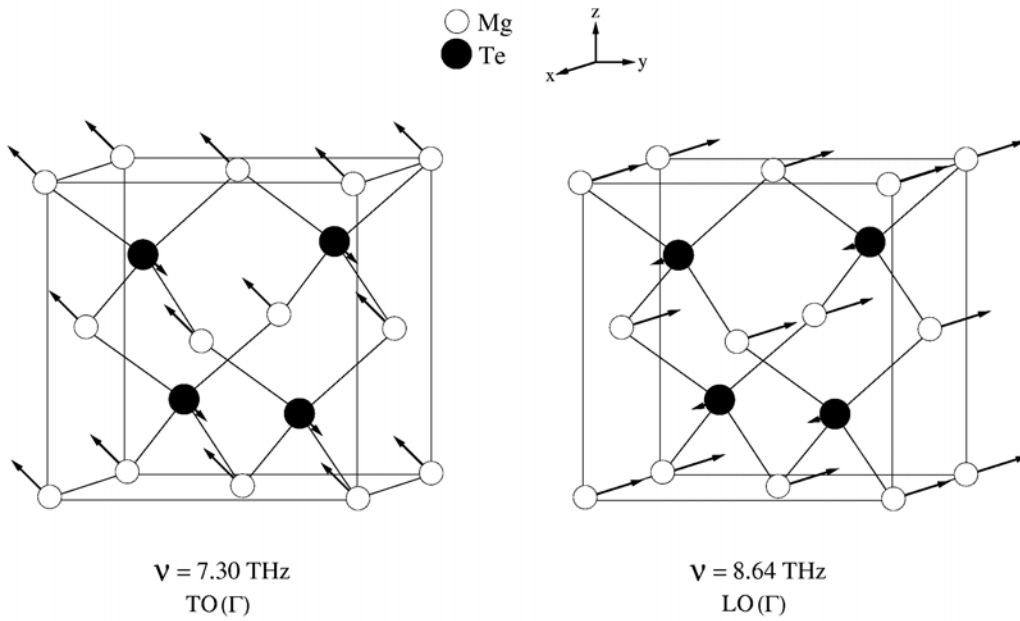
8.4. Çinko Sülfür MgTe'nin Dinamik Özellikleri

Çinko sülfür MgTe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 8.7'de görülmektedir.



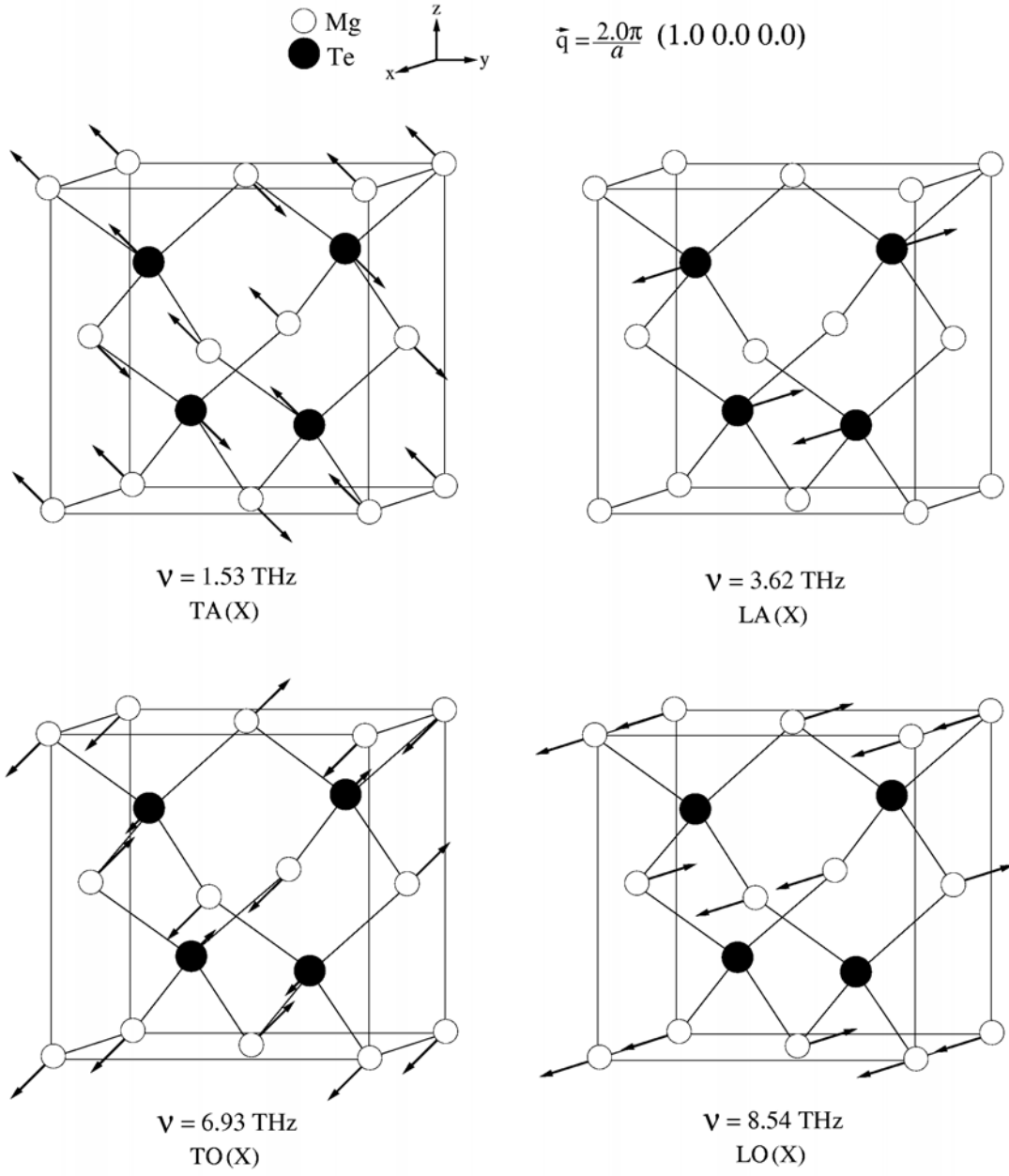
Şekil 8.7. Çinko sülfür MgTe'nin fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrileri

Kayatuzy yapısından farklı olarak bu yapıda en yüksek frekanslı fonon modunun çok daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Bu durum durum yoğunluğu eğrisinde bir pik oluşmasına sebep olmaktadır. Her iki yapının fonon dispersiyon eğrilerinde göze çarpan benzerlik ise her iki fazda da TO fonon modlarının daha az dispersiyon göstermesi ve bu nedenle her iki faza ait durum yoğunluğu eğrilerinde keskin bir pik görülmesidir. Yarıiletkenin durum yoğunluğu eğrisine bakıldığında akustik bölgede iki adet pik görülmektedir. Bu piklerden ilki enine akustik fononların dağılımından, optik-akustik boşluk bölgesine yakın olan bir diğeri de boyuna akustik fononların dağılımından kaynaklanmaktadır. Optik bölgedeki keskin pik TO fonon modunun dispersiyonunun son derece az olması dolayısıyladır. Şekilde, LO fononların $\Gamma - X$ yönündeki dispersiyonundan kaynaklanan küçük bir pik de görülmektedir.



Şekil 8.8. Çinko sülfür MgTe'de Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

Γ noktası fonon titreşimleri Şekil 8.8'de verilmiştir. Aşırı kütle farkından dolayı Te atomunun her iki mod için az bir miktarda titreştiği görülmektedir. X simetri noktası için de aynı özellik saptanmıştır. Şekil 8.9'dan görüldüğü gibi optik modlar için Te'nin oldukça az bir titreşimi vardır. Fakat düşük frekanslı olan akustik modlarda bu ağır kütle etkilidir.



Şekil 8.9. Çinko sülfür MgTe'de X noktası fononlarının atomik titreşimler

8.5. Çinko Sülfür ve Kayatuzu Fazlarının Dinamik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Çinko sülfür ve kayatuzu fazlarda kristalleşen yarıiletkenlerde LO ve TO fonon modlarının dispersiyonu üzerinde iyoniklik ve katyon-anyon kütle farkı olmak üzere iki etken vardır[64]. Magnezyum kalkojenlerin çinko sülfür ve kayatuzu fazlarının fonon dispersiyon grafikleri karşılaştırılırsa, çinko sülfür fazdakilerin LO ve TO fonon modlarının dağılımlarının daha az olduğu görülür. Bu durum çinko sülfür fazda kristalleşenlerde katyon-anyon kütle farkının daha etkin olduğunu gösterir.

Yarıiletkenlerde katyon-anyon kütle farkı fonon dispersiyon grafiğinde, optik-akustik boşluğun yanı sıra LO-TO fononları arasında da bir boşluk oluşmasına neden olur[60]. MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenleri için katyon, anyon kütle oranları sırasıyla, 1.32, 3.21 ve 5.24 olarak verilir. Yarıiletkenlerde kütle farkının artmasının optik akustik boşluğu artırdığı Şekil 8.1, 8.4 ve 8.7'den açıkça görülmektedir. MgS'nin fonon dispersiyonuna bakıldığında LO-TO fonon modları arasında kütle farkının az olması dolayısıyla bir boşluk oluşmazken, diğer iki yarıiletkende kütle farkının büyük olması dolayısıyla bir boşluk oluşur. Buna karşın aynı yarıiletkenlerin kayatuzu fazlarında aynı durum görülmemesinin nedeni, yarıiletkenlerin söz konusu fazının fonon dispersiyonunda maddelerin iyonikliğinin daha etkin olması dolayısıyladır. Benzer bir durum III-V grubu yarıiletkenler olan BN, AlN ve GaN'nin fonon dispersiyonlarında da görülmektedir[72].

Yarıiletkenlerin fonon dispersiyon eğrisinde optik-akustik boşluk $1 - \sqrt{M_{II}/M_{VI}}$ değerinin büyüklüğü ile artar. MgS, MgSe ve MgTe için bu ifadenin değeri 0.24, 0.69 ve 0.81 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar optik akustik boşluğun MgS'den MgTe'ye doğru artmasını doğrular[64].

Tablo 8.1. Çinko sülfür magnezyum kalkojenlerin simetri noktaları fonon frekansları. Birimler (THz) olarak verilmiştir.

Materyal	MgS			MgSe		MgTe
	Bu çalışma	Raman[22]	Teori[22]	Bu çalışma	Infrared[23]	Bu çalışma
TO(Γ)	10.22	9.98	10.07	8.23	7.11	7.30
LO(Γ)	12.87	12.77	12.83	10.10	10.19	8.64
TA(X)	3.48			2.24		1.52
LA(X)	8.57			5.03		3.62
TO(X)	10.16			7.96		6.93
LO(X)	10.34			9.52		8.54
TA(L)	2.35			1.56		1.11
LA(L)	8.18			4.93		3.52
TO(L)	10.19			8.14		7.18
LO(L)	10.33			9.11		8.12

Çinko sülfür faz için elde edilen fonon dispersiyon eğrileri ve Tablo 8.1’de verilen frekans değerleri karşılaştırıldığında, bu yapı için LA-TA farkının MgS’den MgTe’ye doğru azaldığı açık bir şekilde görülür. Bu azalma anyon kütleindeki artmadan kaynaklanmaktadır. Anyon kütlelerinin artması LA modunun frekansını düşürmekte bunun sonucu olarak LA-TA farkı azalmaktadır. Benzer bir durum diğer bir II-VI grubu yarıiletkenleri olan BeS, BeSe ve BeTe’nin çinko sülfür yapılarının karşılaştırılmasında da görülmektedir[64].

BÖLÜM 9. SONUÇLAR: WURTZITE FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

9.1. Giriş

MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin wurtzite fazlarının dinamik özellikleri üzerine yapılmış bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Burada yarıiletkenlerin dinamik özelliklerine geçmeden önce wurtzite yapının atomik bağlanmasının fonon dispersiyonunu nasıl etkilediği ve fonon frekanslarının alınan dalga vektörünün yönüne bağımlılığı incelenecektir. Önceki iki bölümde ele alınan kayatuzu ve çinko sülfür yapıların Brillouin bölge merkezi fonon titreşimlerinde dalga vektörünün yönünün seçimi fonon frekans değerlerini etkilememektedir. Yani fonon modlarının frekans değerleri dalga vektöründen bağımsızdır. Wurtzite yapının bölge merkezinde bazı fonon frekanslarının değeri dalga vektörünün seçimine göre değişmektedir. Aşağıda bu değişimin nasıl gerçekleştiği ve hangi fonon modlarının değişime uğrayacağı anlatılacaktır. Sonrasında ise fonon modları ayrı ayrı ele alınacaktır.

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

Loudon 1964 yılında wurtzite yapı gibi tek optik eksene sahip kristal yapılarda optik fonon modlarının özelliklerini tanımlayan bir model geliştirdi[74]. Bu modelde, tek optik eksenli kristallerde fonon frekansları c-ekseni (optik eksen) ile q dalga vektörü arasındaki θ açısına bağlı olarak farklılık gösterirler.

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

vektörünün seçimine bağlı değildir. Sıra dışı fononlar ise Loudon tarafından elde edilen,

$$w^2 \approx w_{TO,\parallel}^2 \sin^2 \theta + w_{TO,\perp}^2 \cos^2 \theta \quad (9.1)$$

ve

$$w^2 \approx w_{LO,\parallel}^2 \cos^2 \theta + w_{LO,\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (9.2)$$

denklemleri ile açıklanabilir. Bu denklemler tek optik eksenli kristal yapılar için LO ve TO fonon frekanslarının, dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısına nasıl bağlı olduklarını gösterir ve Loudon denklemleri olarak adlandırılırlar[77,78]

Bu denklemlerden z yönünde (c-eksenine paralel) ve xy düzleminde polarize olan iki farklı fonon modu açığa çıkar. z yönünde kutuplanan fonon modları A_1 , xy yönünde kutuplanan fonon modları ise E_1 simgeleri ile gösterilirler. Dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısı sıfır olduğunda, denklem 9.1'den $w_{TO,\perp}$ ve denklem 9.2'den $w_{LO,\parallel}$ olmak üzere iki sıra dışı fonon modu elde edilir. Bu fonon modları sırasıyla E_1 (TO) ve A_1 (LO) olarak da gösterilirler.

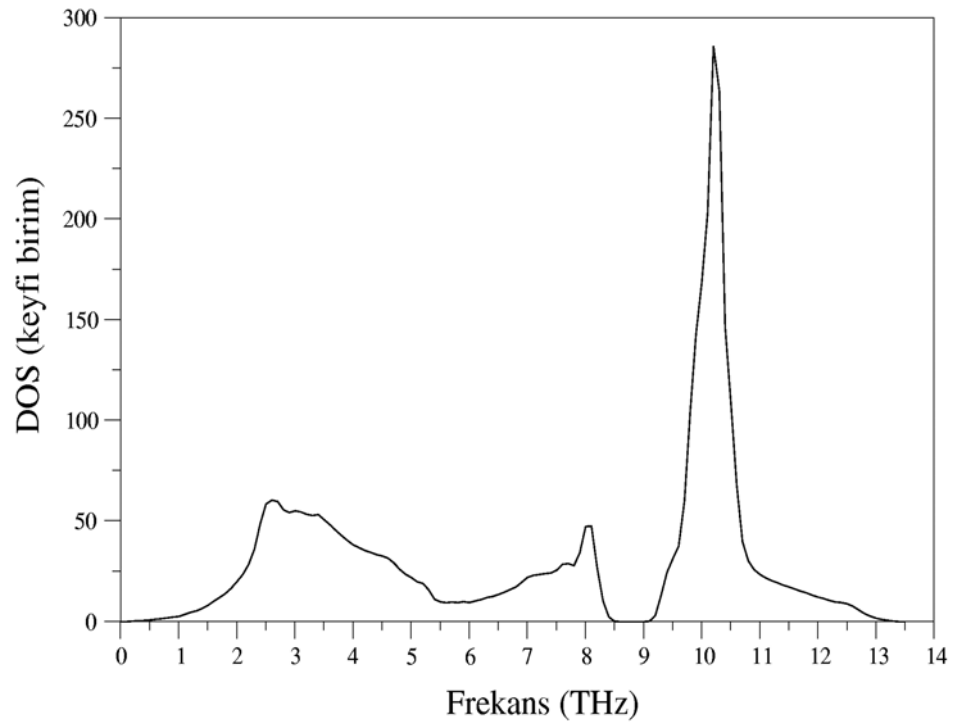
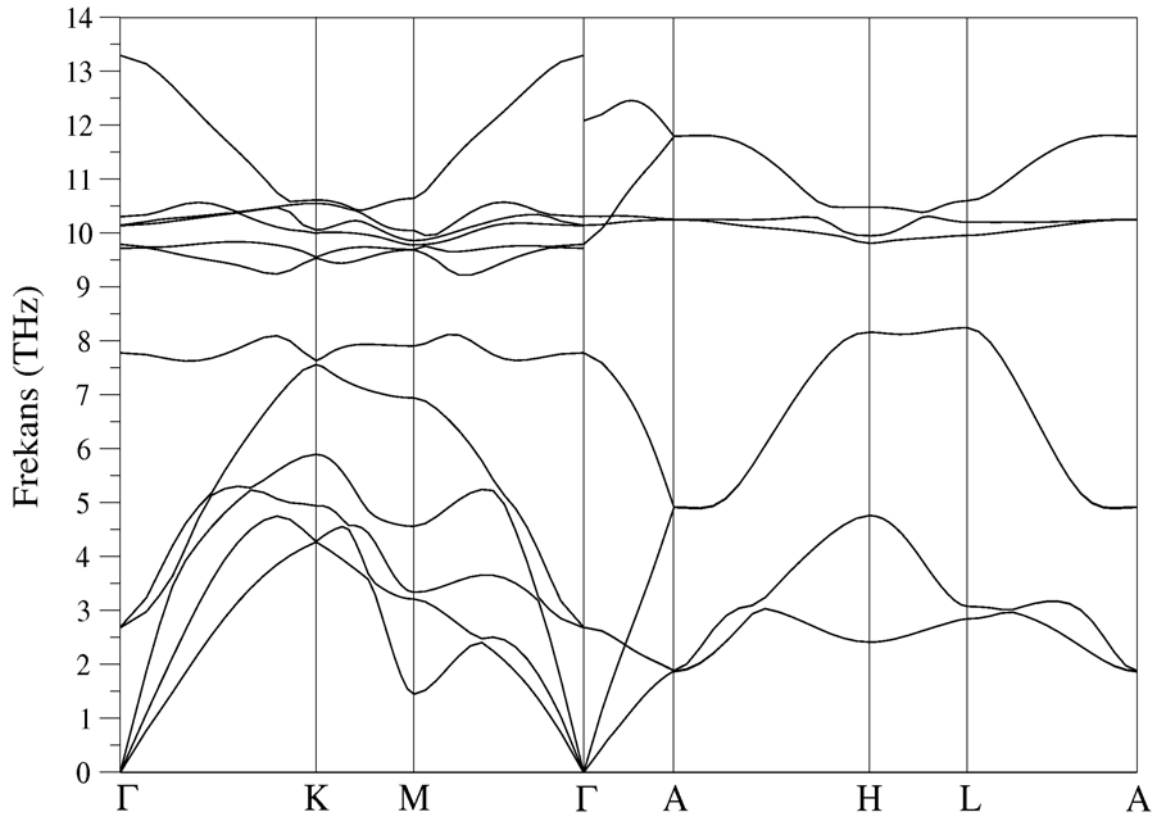
θ açısı 0° - 90° arasında olduğunda, fonon modlarının LO ve TO karakterlerinin A_1 ve E_1 'den hangisine ait oldukları belirsizdir[74]. θ açısı tam 90° olduğunda ise Loudon denklemlerinden $w_{TO,\parallel}$ ve $w_{LO,\perp}$ fonon modları elde edilir. Bu fonon modları sırasıyla A_1 (TO) ve E_1 (LO) olarak da gösterilirler. Böylece Loudon denklemlerinde θ açısı 0° 'den 90° 'ye değiştiğinde, bu fonon modlarından E_1 (TO)'nun A_1 (TO)'ya, A_1 (LO)'nun ise E_1 (LO)'ya, dönüştükleri görülür. Burada dalga vektörünün c-eksenine dik veya paralel olması durumuna göre fonon modlarının karakterleri değişmektedir. Bu sebeple Loudon denklemlerinden elde edilen bu fonon modları sıra dışı olarak adlandırılırlar.

9.3. Wurtzite MgS'nin Dinamik Özellikleri

MgS yarıiletkeninin wurtzite yapısı için elde edilen fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 9.1'de verilmiştir. Wurtzite yapıda birim hücrede 4 atom olduğundan herbir dalga vektörü için 12 adet fonon modu mevcuttur. $\Gamma - K$ ve $\Gamma - M$ yönleri için bu modlar açık bir şekilde görülmektedir. Diğer yönlerde ise dejenere modlardan dolayı toplam mod sayısı 12'den azdır. $\Gamma - A$ yönünde 8 fonon modu var iken $A - H$, $H - L$ ve $L - A$ yönlerinde 6 fonon modu mevcuttur.

Tek optik eksene sahip bir yapı olan wurtzite yapının Brillouin bölge merkezinde optik fonon frekansları $A_1(LO)$, $A_1(TO)$, $E_1(LO)$, $E_1(TO)$, E_2^1 , E_2^2 , B_1^1 ve B_1^2 olarak ayrışırlar. MgS yarıiletkeni için bu fonon modları sırasıyla 12.08 THz, 9.72 THz, 13.30 THz, 10.31 THz, 2.69 THz, 10.15 THz, 7.78 THz ve 9.80 THz olarak hesaplanmıştır. Bu fonon modlarından $A_1(LO)$, $A_1(TO)$, $E_1(LO)$, $E_1(TO)$ Raman ve Infrared aktiftir. E_2^1 ve E_2^2 ise sadece Raman aktiftir. B_1^1 ve B_1^2 fonon modları ise Raman ve Infrared aktif değildirler.

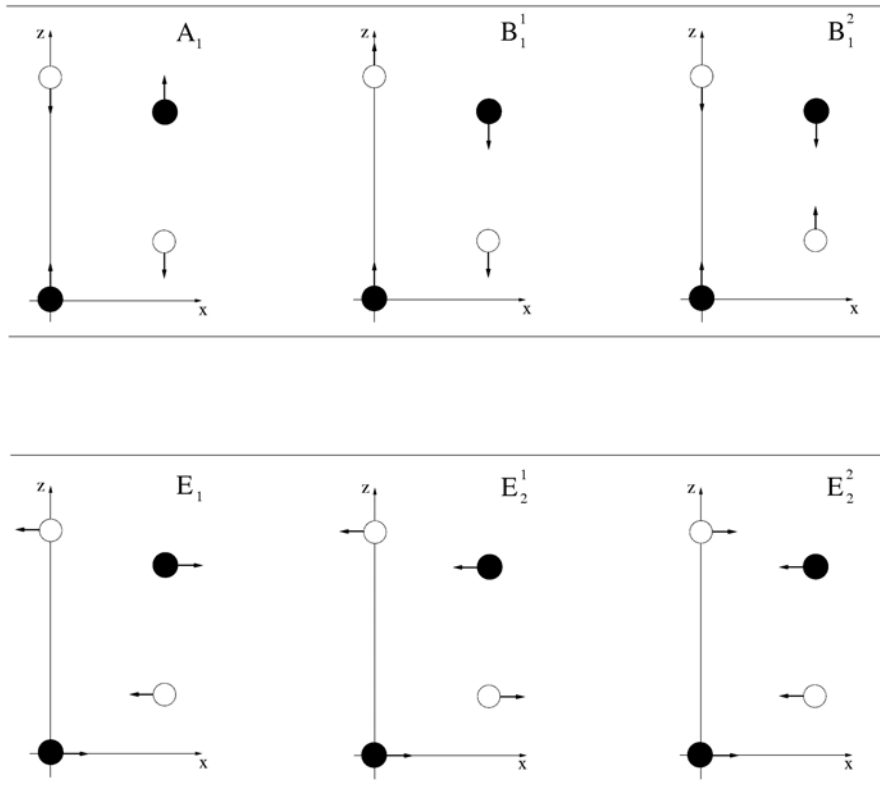
Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon grafiğinde en yüksek frekanslı fonon modu $\Gamma - K$ yönünde 2.69 THz ve $\Gamma - M$ yönünde 2.65 THz gibi büyük bir dispersiyon göstermektedir. Bu nedenle durum yoğunluğu eğrisinde bir pik oluşmamaktadır. Daha düşük enerjili optik fononların dispersiyonunun son derece az olması durum yoğunluğu eğrisinde 10 THz civarında keskin bir pik oluşmasına neden olur. 8 THz civarındaki küçük pik ise boyuna optik fononların dağılımından kaynaklanmaktadır. Enine optik fononların dispersiyonu ise 2.6 THz civarında küçük bir pik oluşturur.



Şekil 9.1. Wurtzite MgS'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafikleri

9.4. Brillouin Bölge Merkezi Fonon Modlarının Sınıflandırılması

Şekil 9.2’de wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşim karakterleri görülmektedir. Sıradan ve sıra dışı fonon modları bu titreşim karakterleri göz önüne alınarak tanımlanabilir.

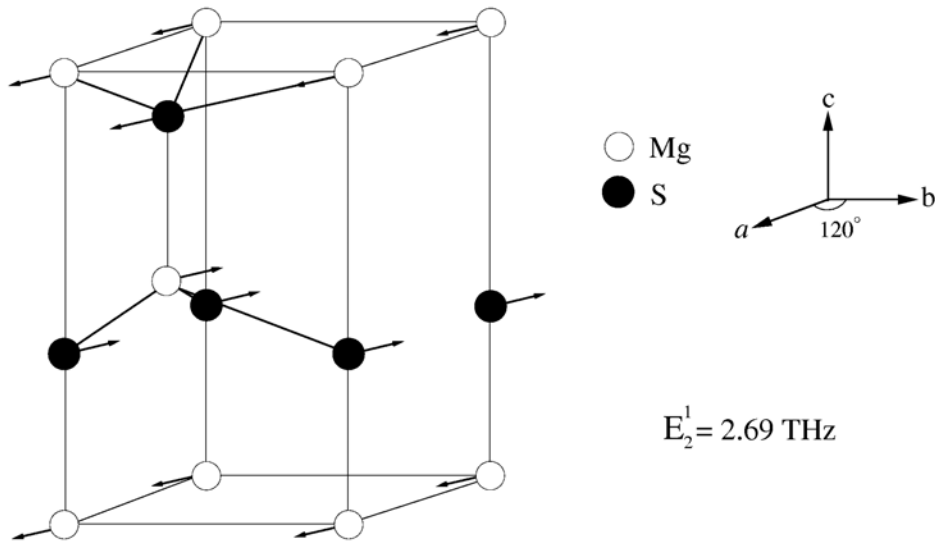


Şekil 9.2. Wurtzite yapıda optik fonon modlarının titreşimleri[79]

9.4.1. E₂¹ fonon modunun titreşim özellikleri

E₂¹ fonon modundaki atomik titreşimler Şekil 9.3’te verilmiştir. Buradaki atomların titreşimlerinin c-eksenine dik oldukları açıkça görülmektedir. Bu fonon titreşimlerinin, $\Gamma - K$ yönünde alınan $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{3}, 0 \right)$ dalga vektörüne dik oldukları görülür.

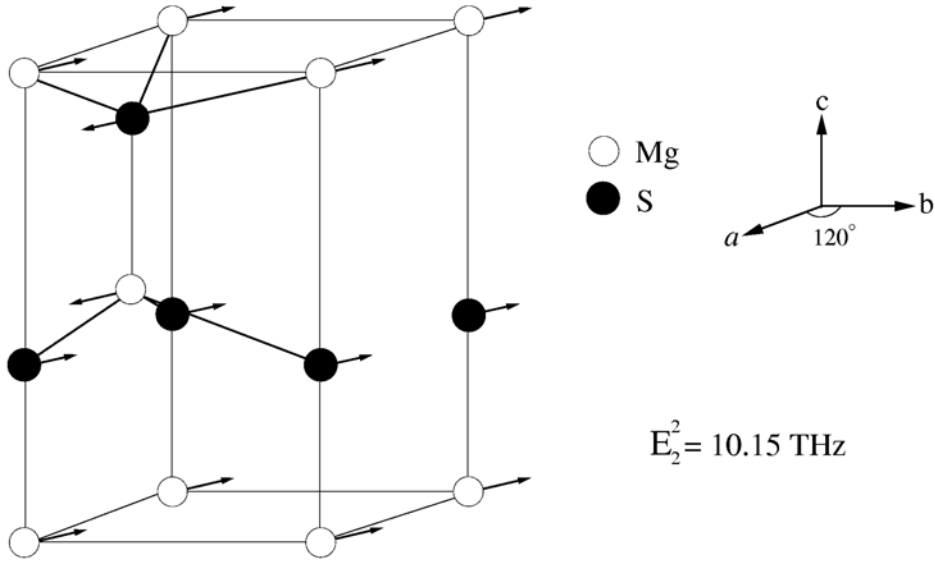
Fonon titreşimleri aynı zamanda $\Gamma - A$ yönündeki $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{2c} \right)$ dalga vektörüne de diktir. Bu sebeple E_2^1 fonon modu açısall dispersiyon göstermemelidir. Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon eğrisine bakıldığında bu fonon modunun 2.69 THz olarak hesaplanan frekans değerinin dalga vektörünün seçiminden bağımsız olduğu görülmektedir.



Şekil 9.3. E_2^1 fonon modunda atomik titreşimler

9.4.2. E_2^2 fonon modunun titreşim özellikleri

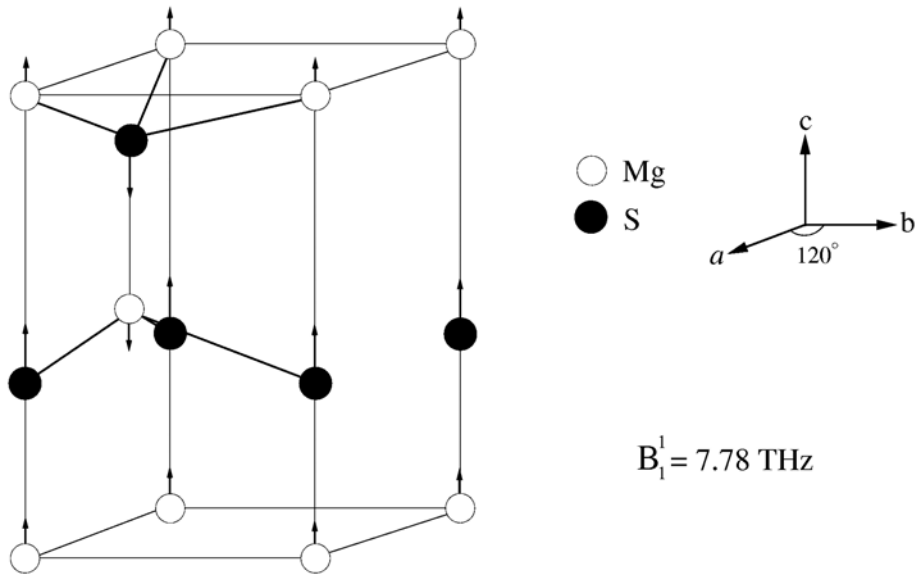
E_2^2 fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 9.4'te verilmiştir. Şekilde tüm atomlar optik eksene dik titreşmektedirler. Atomik titreşimlerin hem $\Gamma - K$ hem de $\Gamma - A$ yönlerinde dalga vektörlerine dik olduğu görülmektedir. Bu durumda fonon yayılmasından doğan polarizasyon her iki yönde de dalga vektörüne dik olmaktadır. Bu sebeple fonon modunun açısall dispersiyon göstermemesi gerekir. Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında 10.15 THz frekans değerine sahip E_2^2 fonon modunun frekans değerinin $\Gamma - K$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde değişmediği görülür. Bu durum fonon modunun açısall dispersiyona sahip olmadığını gösterir.



Şekil 9.4. E_2^2 fonon modunda atomik titreşimler

9.4.3. B_1^1 fonon modunun titreşim özellikleri

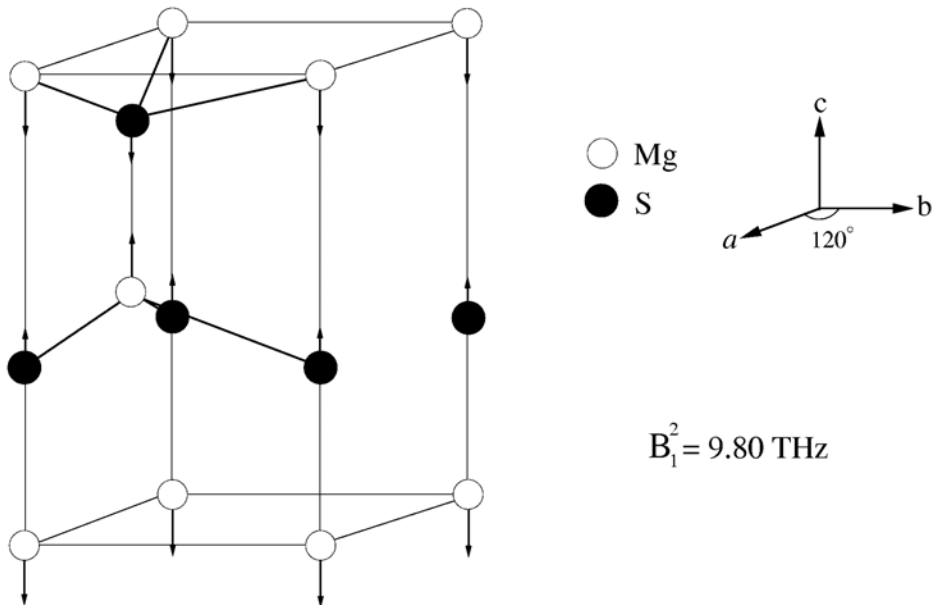
B_1^1 fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 9.5'te verilmiştir. Burada atomik titreşimlerin c-eksenine paralel olduğu görülür. Bu fonon modundaki kutuplanma yönü, $\Gamma - K$ yönündeki dalga vektörüne diktir. Fakat dalga vektörü $\Gamma - A$ yönünde alınrsa, kutuplanma ile dalga vektörü birbirine paralel olmaktadır ve fonon modunun açısallık gösterebileceği şüphesi ortaya çıkar. Ancak Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon grafiği incelenirse frekans değeri 7.78 THz olan B_1^1 fonon modunun, $\Gamma - K$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde değişmediği görülür. Bu durumda fonon modu açısallık göstermemektedir.



Şekil 9.5. B_1^1 fonon modunda atomik titreşimler

9.4.4. B_1^2 fonon modunun titreşim özellikleri

Şekil 9.6’da B_1^2 fonon moduna ait atomik titreşimler verilmiştir.

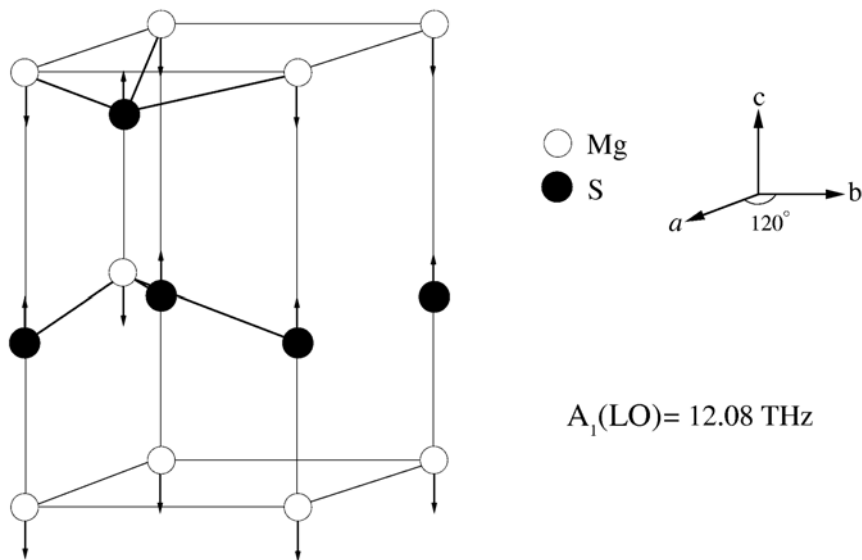


Şekil 9.6. B_1^2 fonon modunda atomik titreşimler

Bu fonon modunda atomlar c eksenine paralel titreşmektedirler. Bu durum c-ekseni boyunca bir polarizasyona neden olur. Bu kutuplanma $\Gamma - K$ yönünde alınan dalga vektörüne diktir. $\Gamma - A$ yönünde ise dalga vektörüne paralel olmaktadır. Bu durumda fonon modu sıra dışı bir fonon modu olabilir. Fakat Şekil 9.1'deki fonon dispersiyonu grafiğinde 9.80 THz frekansındaki bu fonon modunun $\Gamma - K$ ve $\Gamma - A$ yönlerinde frekansının sabit kaldığı görülmektedir. Bu durumda fonon modu açısız dispersiyon göstermemektedir.

9.4.5. $A_1(LO)$ fonon modunun titreşim özellikleri

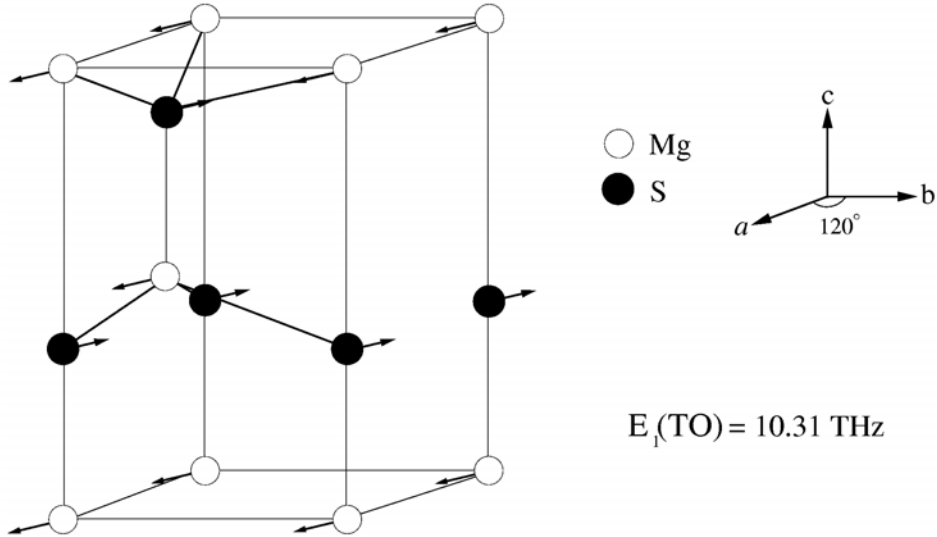
Şekil 9.7'de $A_1(LO)$ fonon moduna ait atomik titreşimler verilmiştir. Şekilde anyon ve katyonların optik eksen boyunca ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri görülmektedir. S atomları c-eksenine paralel titreşirlerken, Mg atomları ise bunlara zıt yönde titreşmektedirler. Bu durum c eksenini boyunca büyük bir polarizasyona neden olur. $\Gamma - A$ yönündeki $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{a}{2c} \right)$ dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısı sıfır olmaktadır. Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon grafiğinde, $\Gamma - A$ yönünde 12.08 THz frekans değerine sahip $A_1(LO)$ fonon modu açısız dispersiyon göstermesi nedeniyle $\Gamma - K$ yönünde görülmemektedir.



Şekil 9.7. $A_1(LO)$ fonon modunda atomik titreşimler

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

Şekil 9.8'de wurtzite MgS için $E_1(\text{TO})$ fonon moduna ait atomik titreşimler verilmiştir. Şekilde Mg ve S atomlarının optik eksene dik ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri görülmektedir. Bu durum c eksenine dik büyük bir polarizasyona neden olur. $E_1(\text{TO})$ fonon modu $\Gamma - A$ yönünde ikili dejeneredir. Dejenere olan bu fonon modlarından biri $\Gamma - K$ yönünde $A_1(\text{TO})$ fonon moduna dönüşürken, diğeri frekans değerini korumaktadır. Bu dönüşüm fonon modlarının açısallığına incelendiği 9.5 kısmında ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

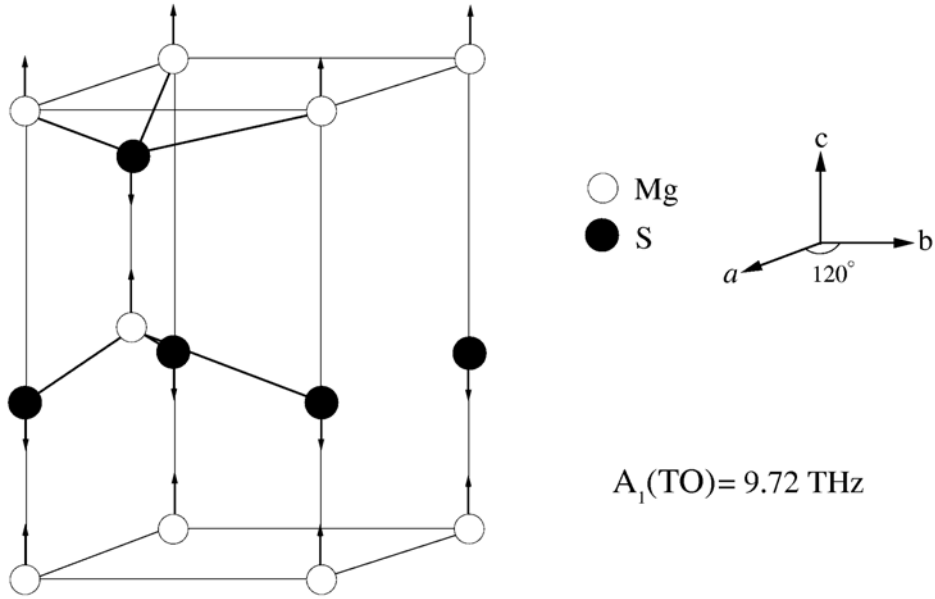


Şekil 9.8. $E_1(\text{TO})$ fonon modunda atomik titreşimler

9.4.7. $A_1(\text{TO})$ fonon modunun titreşim özellikleri

$A_1(\text{TO})$ fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 9.9'da verilmiştir. Şekilde Mg ve S atomlarının c-eksenine paralel olacak şekilde ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri açıkça görülmektedir. Bu titreşimler c-eksenine paralel bir polarizasyona neden olur.

Şekil 9.9'da atomların titreşim yönü, $\Gamma - K$ yönünde alınan dalga vektörüne dik olduğundan fonon modu enine optik karakterdedir. Şekil 9.1'de 9.72 THz değerine sahip bu fonon modu $\Gamma - K$ yönünde mevcutken, dalga vektörünün c-eksenine paralel olduğu $\Gamma - A$ yönünde açısıl dispersiyon gösterdiği için bulunmamaktadır.

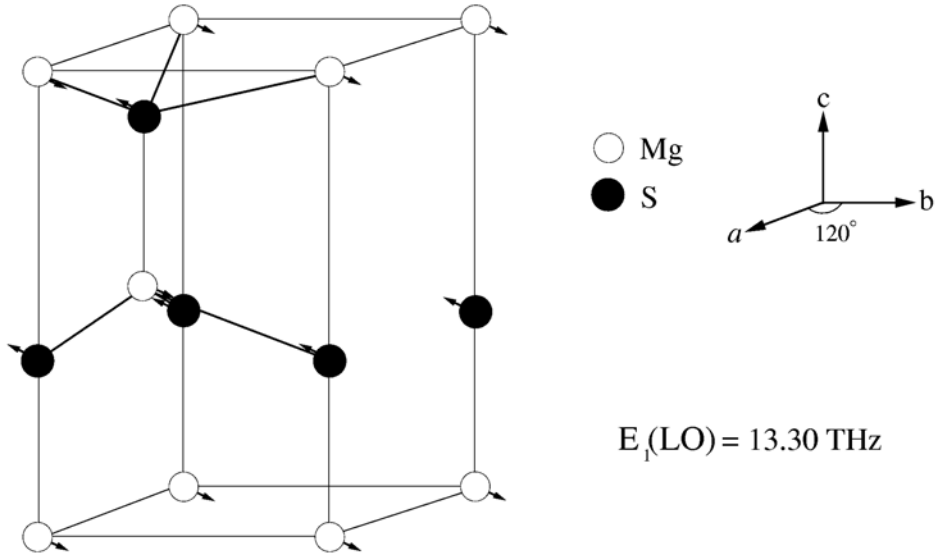


Şekil 9.9. $A_1(TO)$ fonon moduna ait atomik titreşimler

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

Bu fonon modunun atomik titreşimleri Şekil 9.10'da görülmektedir. Şekilde katyonlar ve anyonlar, c eksenine dik ve birbirlerine zıt yönlerde titreşmektedirler. Bu titreşim c-eksenine dik bir polarizasyon açığa çıkarır. Şekilde atomların titreşimleri $\Gamma - K$ yönündeki dalga vektörüne paralel olduğundan, fonon modu boyuna optik karakterdedir.

Şekil 9.1'deki fonon dispersiyon grafiğinde 13.30 THz değerinde görülen bu fonon modu, açısıl dispersiyon gösterdiğinden $\Gamma - A$ yönünde bulunmamaktadır.



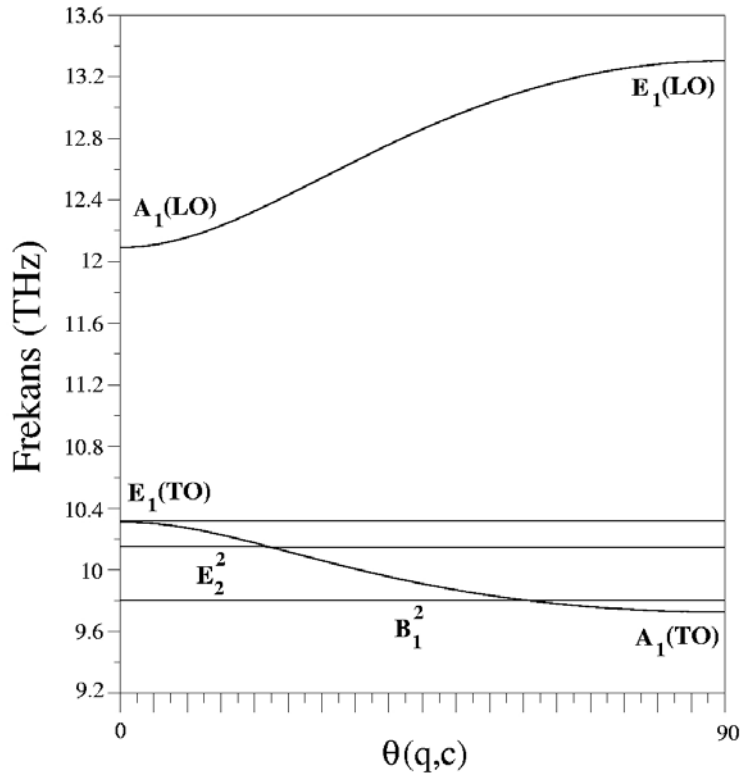
Şekil 9.10. $E_1(\text{LO})$ fonon modunda atomik titreşimler

9.5. Wurtzite Yapıda Fonon Modlarının Açısallığı

Bir kristalde açısallığın olabilmesi ve Loudon denklemlerinin uygulanabilmesi için fonon modları arasında, $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})| \ll A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})| \ll E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ ilişkisinin bulunması gerekir[77,78]. MgS'nin $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı sırasıyla 2.36 THz ve 2.99 THz olarak hesaplanmıştır. $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkı ise 0.59 THz olarak belirlenmiştir. Dikkat edilirse $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı, $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkından son derece büyüktür. Bu durumda wurtzite MgS'nin açısallık göstermesi beklenir.

MgS'nin bölge merkezi fonon modlarının \mathbf{q} ile c-ekseni arasındaki açığa bağlılığı Şekil 9.11'de görülmektedir. Şekilde dalga vektörünün c-eksenine paralel olduğu durumda, E_2^2 , B_1^2 , $A_1(\text{LO})$ ve $E_1(\text{TO})$ fonon modları görülmektedir. Grafikte dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki θ açısı 0° dan 90° 'ye değiştikçe E_2^2 ve B_1^2 fonon modlarının açısallık göstermediği, sırasıyla 10.15 THz ve 9.80 THz frekans değerlerini aynen korudukları görülmektedir. Bölüm 9.4'te anlatıldığı gibi bu fonon

modları sıradan fononlar olduklarından açısız dispersiyon göstermemektedirler. Şekil 9.11’de görüldüğü gibi $E_1(\text{TO})$ fonon modu, dalga vektörü, c-eksenine paralel olduğu durumda 10.31 THz değerinde dejeneredir. Dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki açı arttıkça bu dejenerelik bozulmakta ve \mathbf{q} , c-eksenine dik olduğunda 9.72 THz değerinde $A_1(\text{TO})$ fonon moduna dönüşmektedir. Dalga vektörü c-eksenine paralel olduğunda açığa çıkan $A_1(\text{LO})$ fonon modunun, \mathbf{q} , c-eksenine dik olduğundan $E_1(\text{LO})$ fonon moduna dönüştüğü açıkça görülmektedir.



Şekil 9.11. Wurtzite MgS'nin Γ noktası fonon modlarının açısız dispersiyonu

Şekil 9.12’de Γ noktasında açısız dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri verilmiştir. Şekilde E_2^1 ve E_2^2 fonon modlarında, $\{0, 0, 0\}$ konumunda

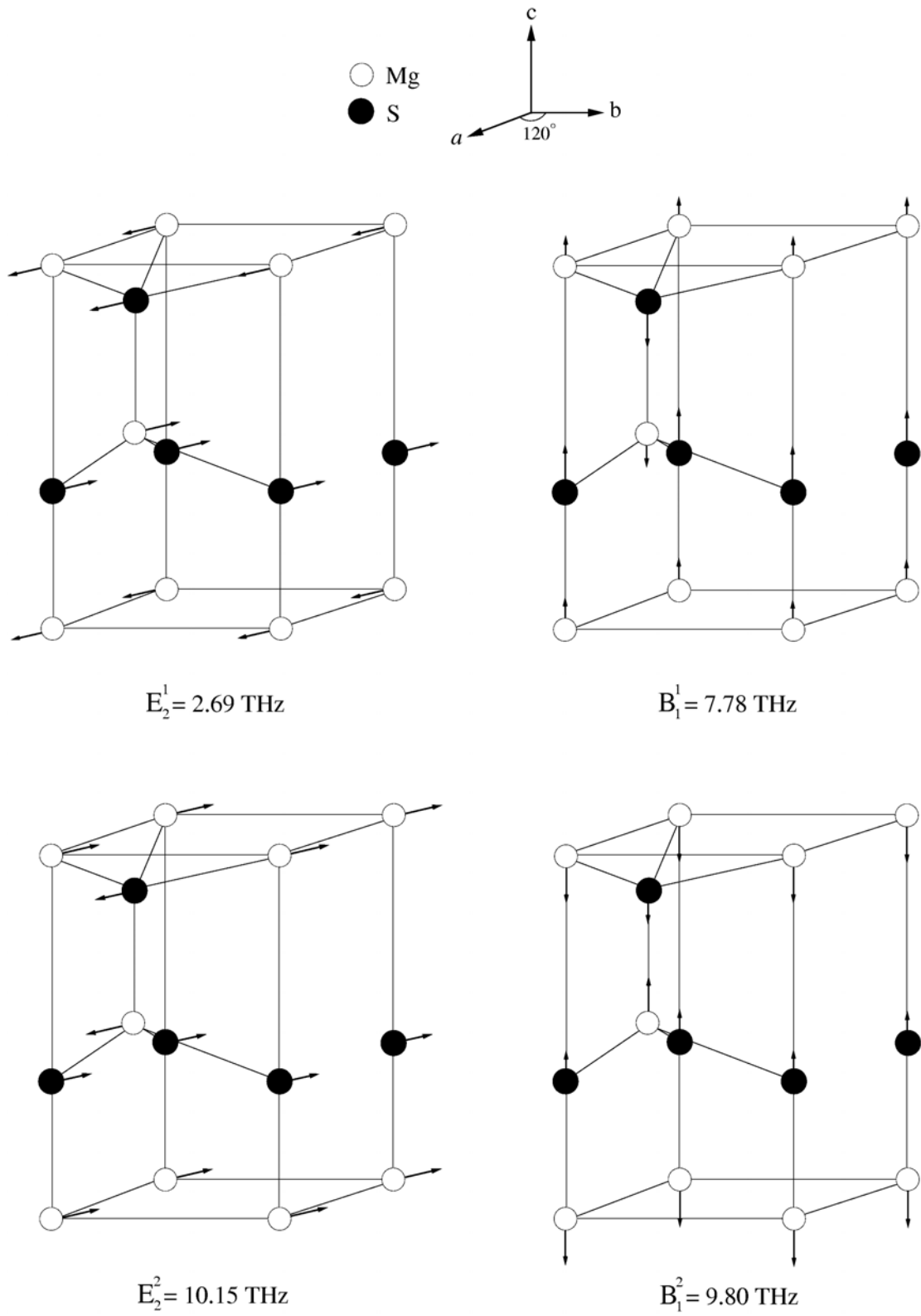
bulunan Mg atomu ile $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right\}$ konumunda bulunan diğer bir Mg atomu birbirine

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

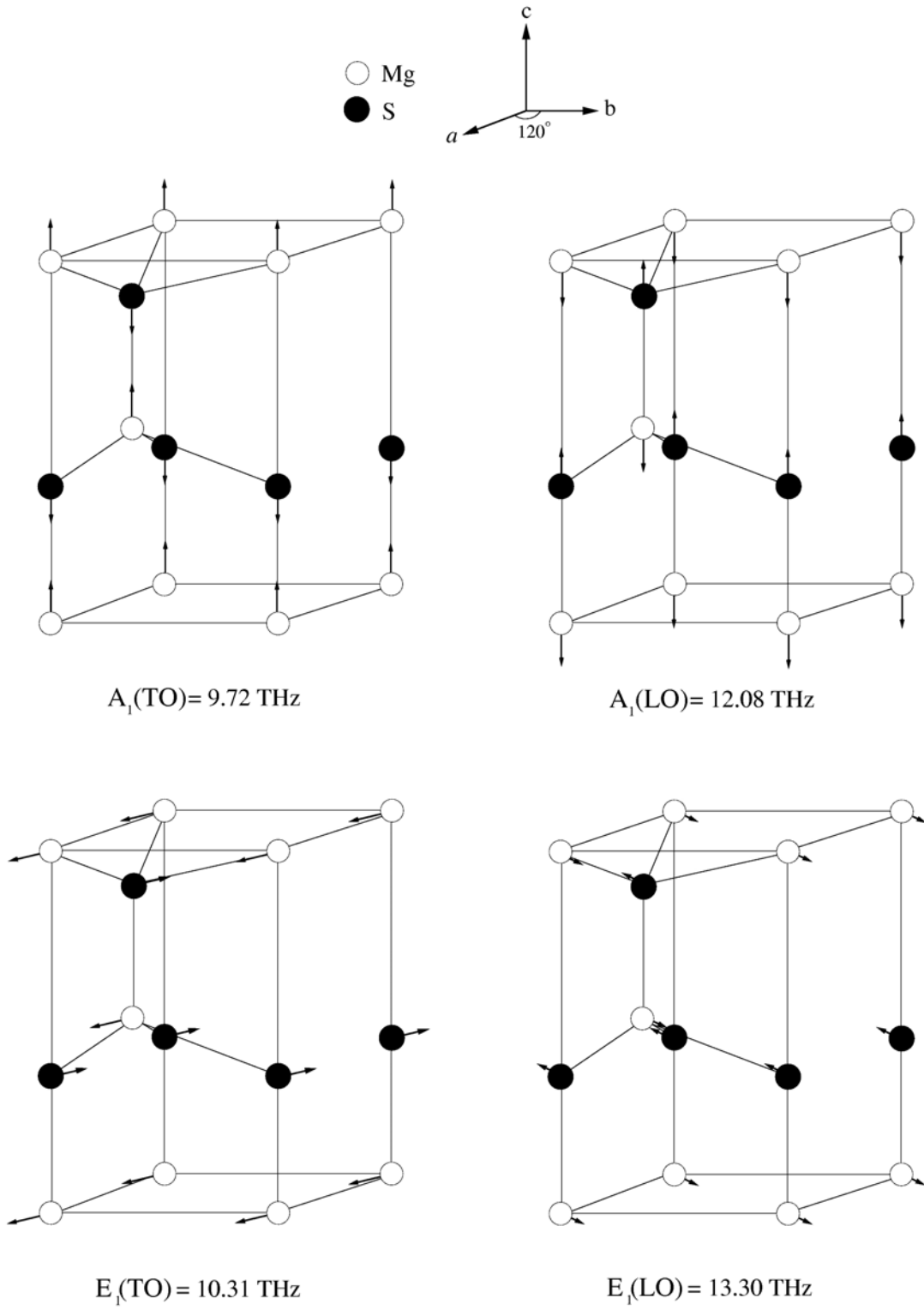
konumunda bulunan S atomunun da titreşimlerinin birbirine zıt yönlerde olduğu açıkça görülmektedir. Bu titreşimler c eksenine dik bir polarizasyonun oluşmasına neden olmaktadır. Şekilde B_1^1 fonon modunda S atomlarının, B_1^2 fonon modunda ise Mg atomlarının titreşimlerinin etkin olduğu açıkça görülmektedir.

Γ noktasında açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 9.13'de verilmiştir. Şekilde $A_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarında, $\{0, 0, 0\}$ ve $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right\}$ konumlarında bulunan Mg atomları aynı yönde titreşmektedirler.

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



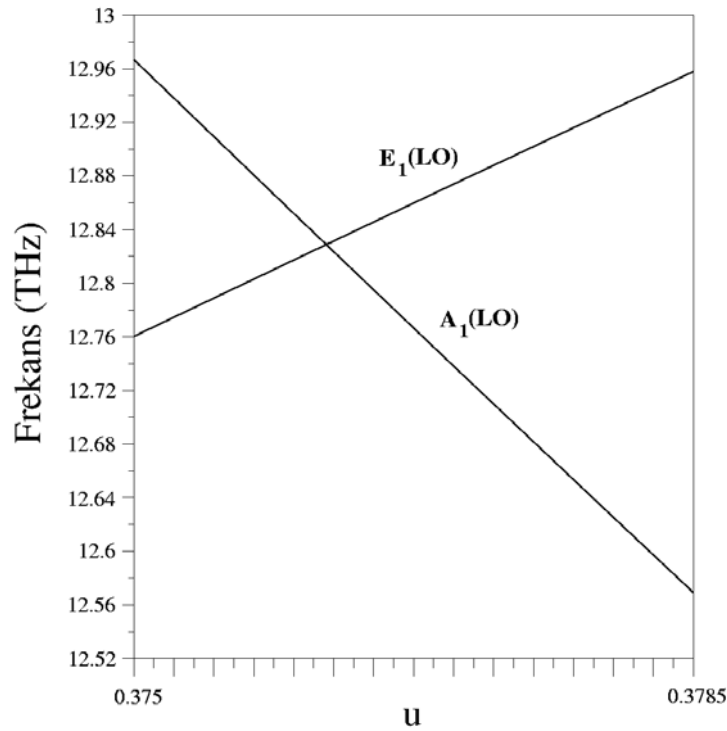
Şekil 9.12. Wurtzite MgS'nin Γ noktası açılal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri



Şekil 9.13. Wurtzite MgS'nin Γ noktası açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri

Wurtzite yapıda her bir atom biri uzun, üçü daha kısa olmak üzere dört bağla diğer atomlara bağlıdır. Bu bağların uzunluklarının farklılaşması $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modları üzerinde etkindir. İç parametrenin ideal değerinden daha büyük değerler alması durumunda, $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarındaki değişim Şekil 9.14'te verilmiştir.

İç parametre 0.375'ten daha büyük değerler aldıkça c eksenini boyunca olan bağın uzunluğu artacaktır. Bu durum c eksenini boyunca polarize olmuş $A_1(\text{LO})$ fonon modu için etkin kuvvet sabitinin zayıflamasına yol açar. Bu sebeple bu fonon modunun frekansı u'nun ideal değerinde 12.97 THz iken, 0.3785 değerinde 12.57 THz değerine düşmektedir. Bu değişimden c eksenine dik polarize olan $E_1(\text{LO})$ fonon modu da, frekans değeri 12.76 THz'den 12.96 THz değerine artacak şekilde etkilenmektedir.



Şekil 9.14. Wurtzite MgS'nin $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi

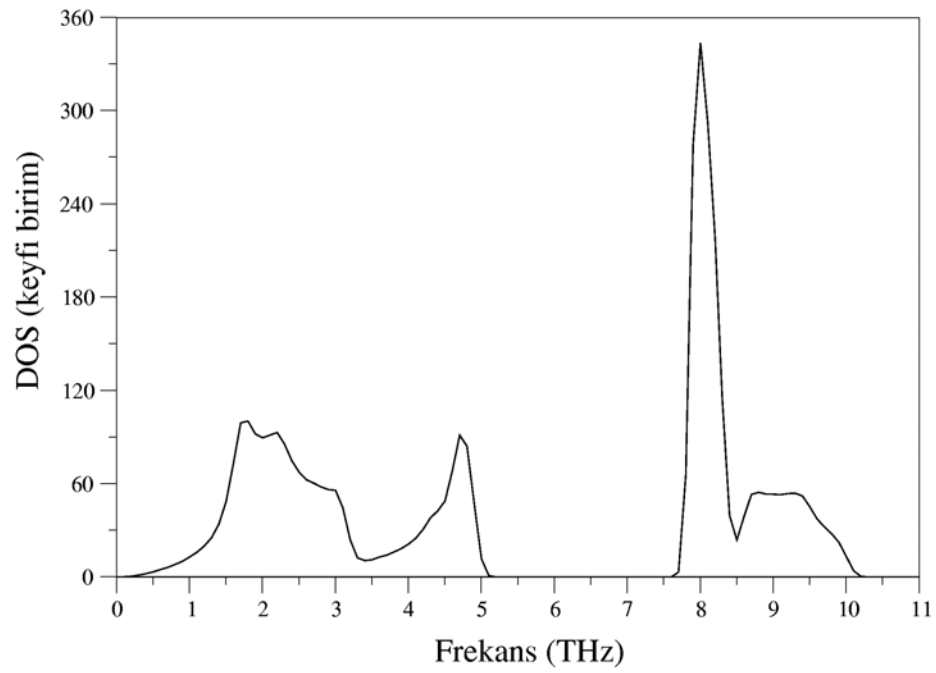
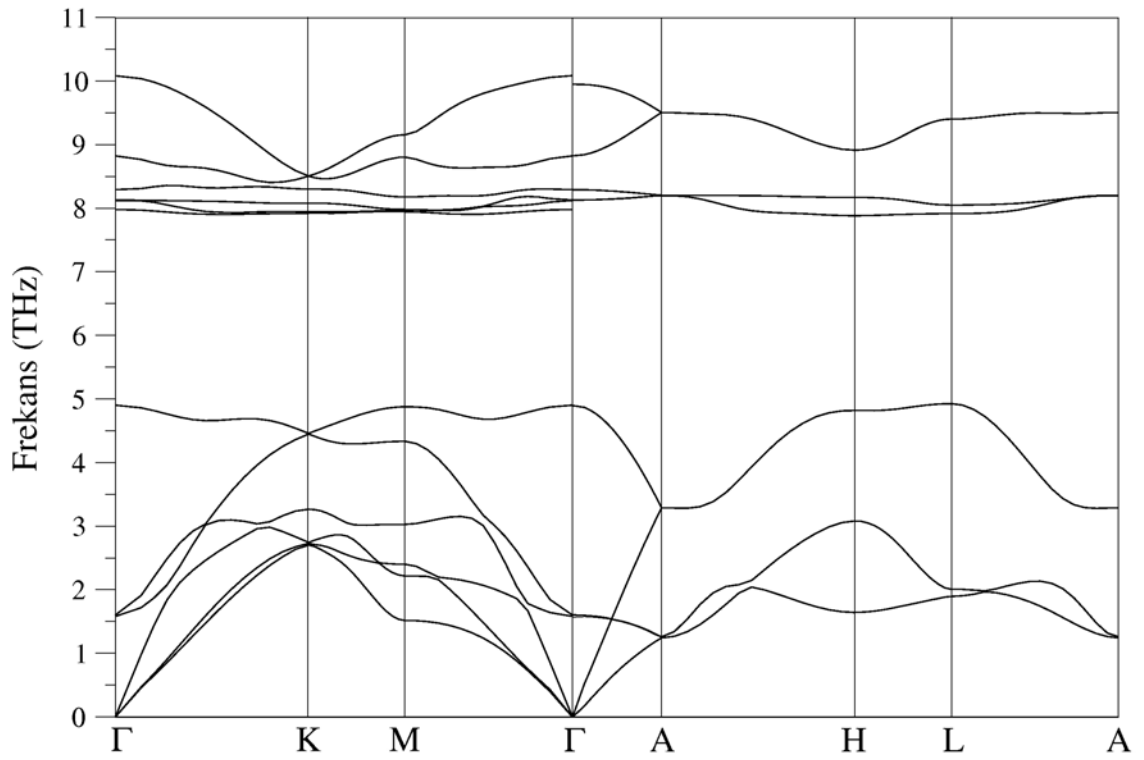
9.6. Wurtzite MgSe'nin Dinamik Özellikleri

MgSe'nin wurtzite fazının fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 9.15'te verilmiştir. Γ noktasında optik fonon frekansları küçükten büyüğe E_2^1 , B_1^1 , $A_1(\text{TO})$, E_2^2 , $E_1(\text{TO})$, B_1^2 , $A_1(\text{LO})$ ve $E_1(\text{LO})$ olarak bulunmuştur. Fonon modlarının frekans değerleri sırasıyla 1.60 THz, 4.89 THz, 7.98 THz, 8.13 THz, 8.29 THz, 8.82 THz, 9.95 THz ve 10.09 THz'dir. Şekil 9.15'te $\Gamma - \text{K}$ yönünde E_2^1 , B_1^1 , $A_1(\text{TO})$, E_2^2 , B_1^2 , ve $E_1(\text{LO})$ fonon modlarının, $\Gamma - \text{A}$ yönünde ise E_2^1 , B_1^1 , E_2^2 , $E_1(\text{TO})$, B_1^2 ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarının bulunduğu görülmektedir.

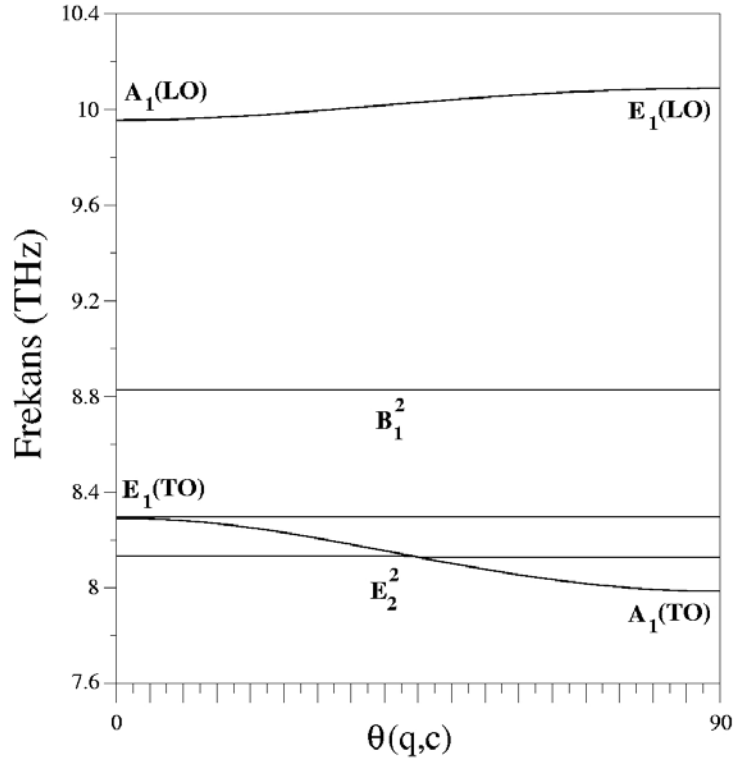
Fonon dispersiyon grafiğinde $\Gamma - \text{A}$ yönünde LA fonon modunun frekans değerinin optik fonon modunun üstüne çıktığı ve bu boyuna fonon modunun Γ noktasındaki B_1^1 fonon modu ile A noktasında 3.29 THz değerinde ikili dejenere olduğu görülmektedir. Fonon dispersiyon grafiğinde en üstteki boyuna optik fonon kolunun dispersiyonu $\Gamma - \text{K}$ yönü için 1.58 THz, $\Gamma - \text{M}$ yönü için ise 0.93 THz'dir. Bu dağılım MgS'nin fonon dispersiyonundakine (Şekil 9.1) göre daha azdır. Bu durum Mg ile Se arasındaki kütle farkının daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Grafikte optik fononlar arası boşluğun da kütle farkı nedeniyle arttığı görülmektedir.

Şekil 9.15'te durum yoğunluğu eğrisinde 8 THz civarında keskin bir pik görülmektedir. Bu pik optik fononların dispersiyonunun az olmasından kaynaklanmaktadır. Boşluk bölgesinin altında 4.7 THz civarındaki pik boyuna optik 1.8 THz civarındaki pik ise enine optik fononların dağılımından kaynaklanmaktadır.

MgSe'nin wurtzite fazında $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı sırasıyla 1.97 THz ve 1.80 THz olarak belirlenmiştir. $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkı da 0.31 THz olarak hesaplanmıştır. Burada $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı, $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkından son derece büyüktür. Bu durum MgSe'nin açılal dispersiyon göstermesinin temel sebebidir. Bu sonuç Şekil 9.16'da açıkça görülmektedir.



Şekil 9.15. Wurtzite MgSe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafikleri

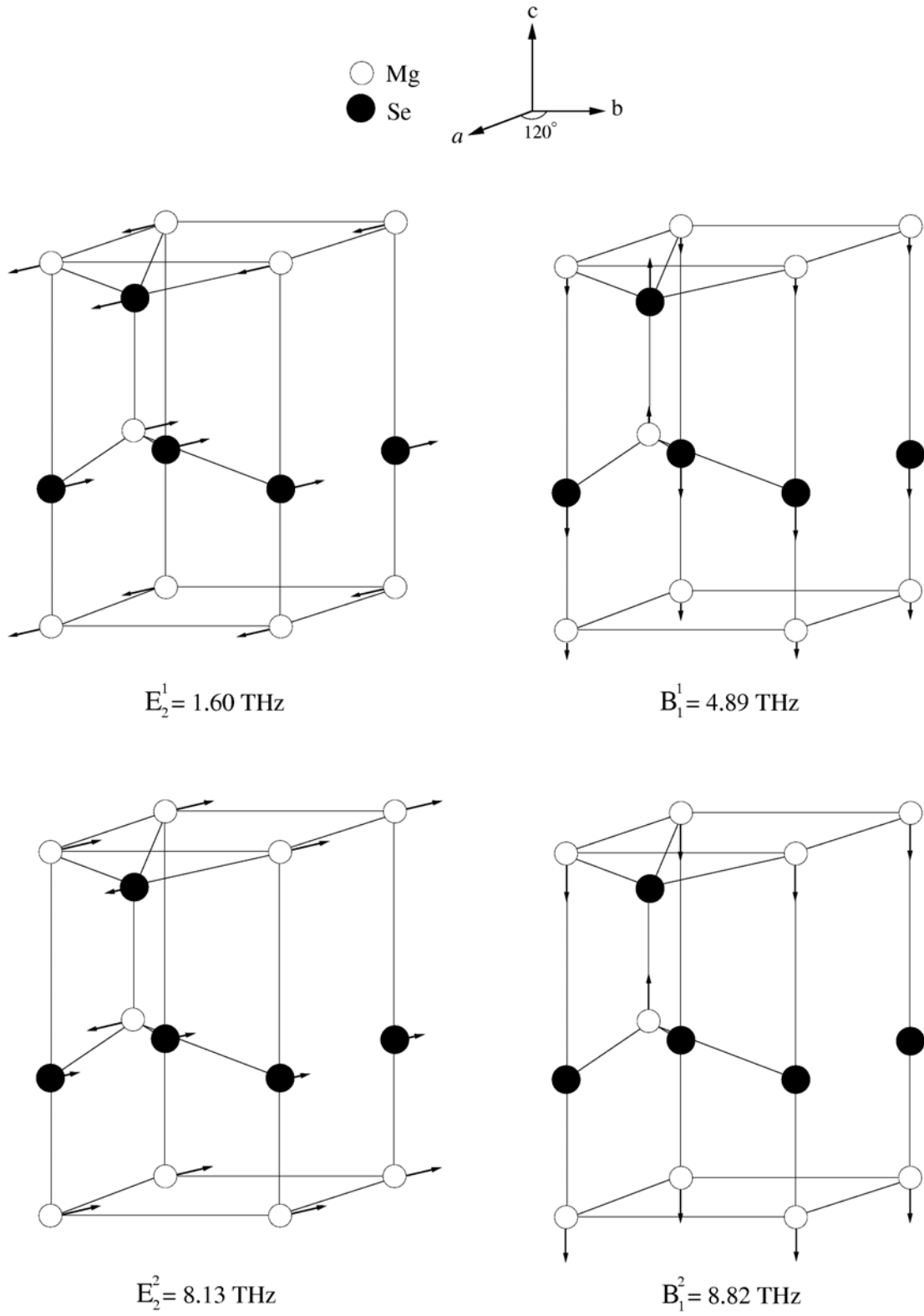


Şekil 9.16. Wurtzite MgSe'nin Γ noktası fonon modlarının açısıl dispersiyonu

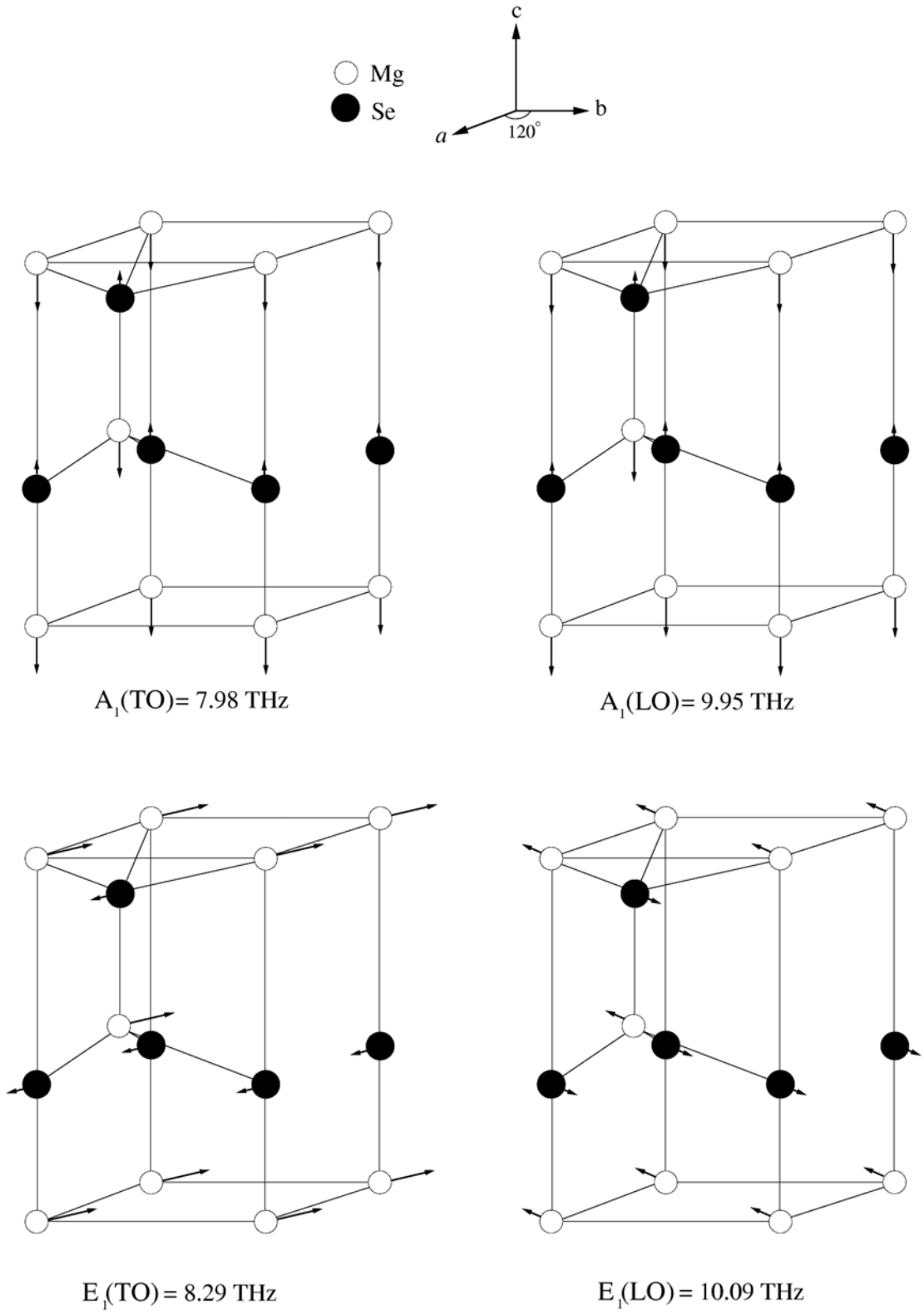
Γ noktasında açısıl dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 9.17'de verilmiştir. E_2^1 fonon modunda anyonların titreşimi belirginken, frekans değeri daha yüksek olan E_2^2 fonon modunda ise katyonların titreşimi son derece baskındır.

B_1^1 fonon modunda wurtzite MgS ile benzer şekilde ağır atomların titreşimi etkindir. B_1^2 fonon modunda ise yalnızca hafif atomlar titreşmektedir. Bu titreşimlere benzer bir durum diğer II-VI yarıiletkeni olan CdSe'nin atomik titreşimlerinde de görülmektedir[81].

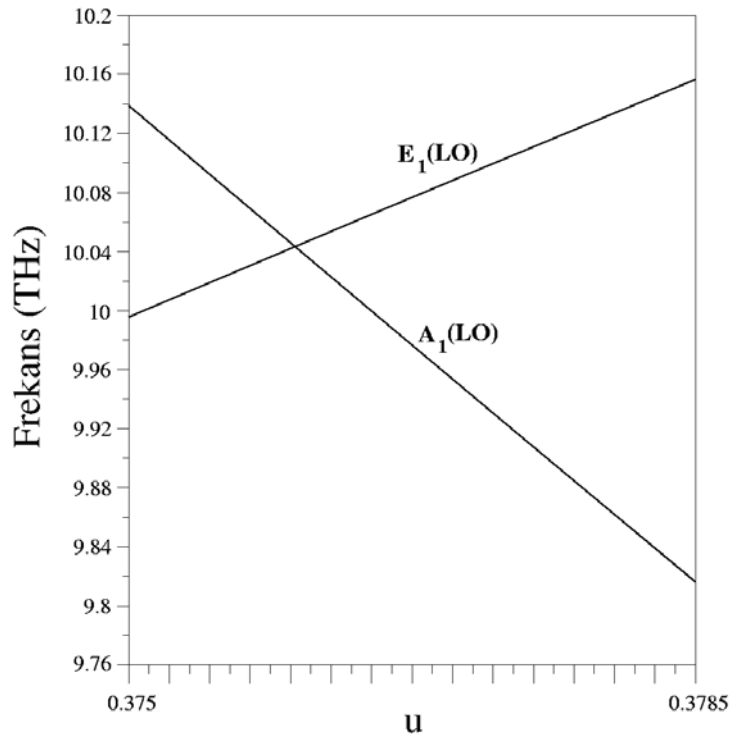
Γ noktası açısıl dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 9.18'de verilmiştir. Tüm fonon modlarında Mg atomunun titreşimi daha belirgindir. Bu şekilden $A_1(TO)$ ve $A_1(LO)$ fonon modlarında c-eksenine paralel, $E_1(TO)$ ve $E_1(LO)$ fonon modlarında da c-eksenine dik bir polarizasyon oluşacağı açıktır.



Şekil 9.17. Wurtzite MgSe'nin Γ noktası açılal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri



Şekil 9.18. Wurtzite MgSe'nin Γ noktası açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri

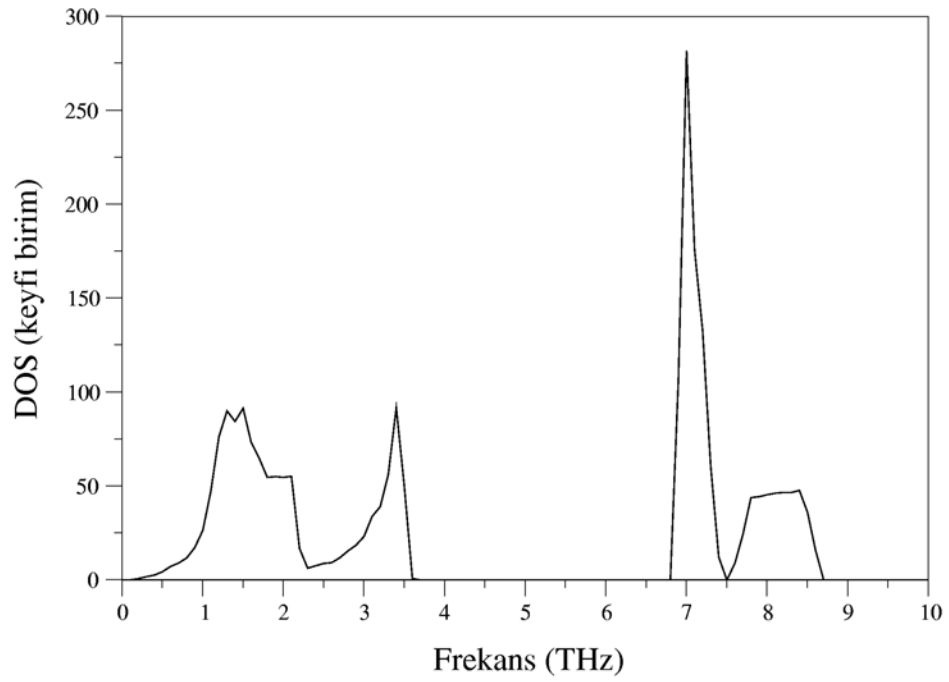
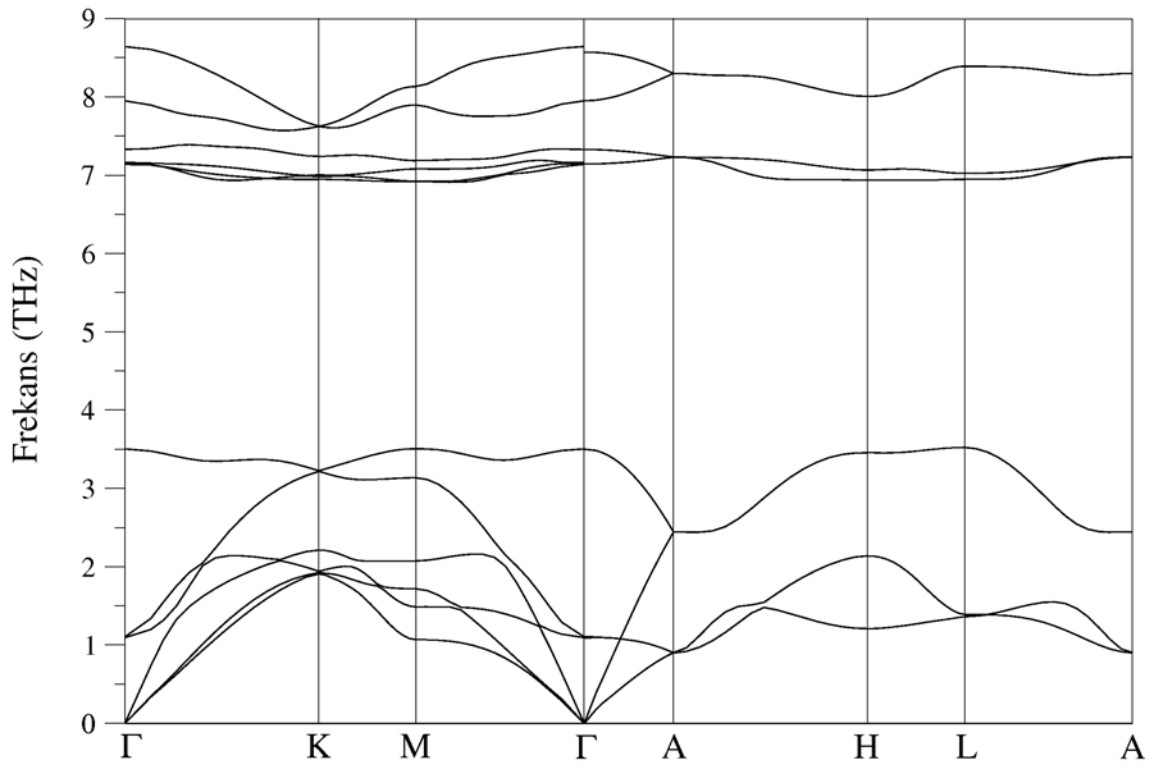


Şekil 9.19. Wurtzite MgSe'nin $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi

Şekil 9.19'da $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarının u parametresine göre değişimi görülmektedir. MgS ile benzer şekilde burada da u parametresi arttıkça $A_1(\text{LO})$ fonon modunun frekansı azalırken, $E_1(\text{LO})$ fonon modunun frekansı artmaktadır.

9.7. Wurtzite MgTe'nin Dinamik Özellikleri

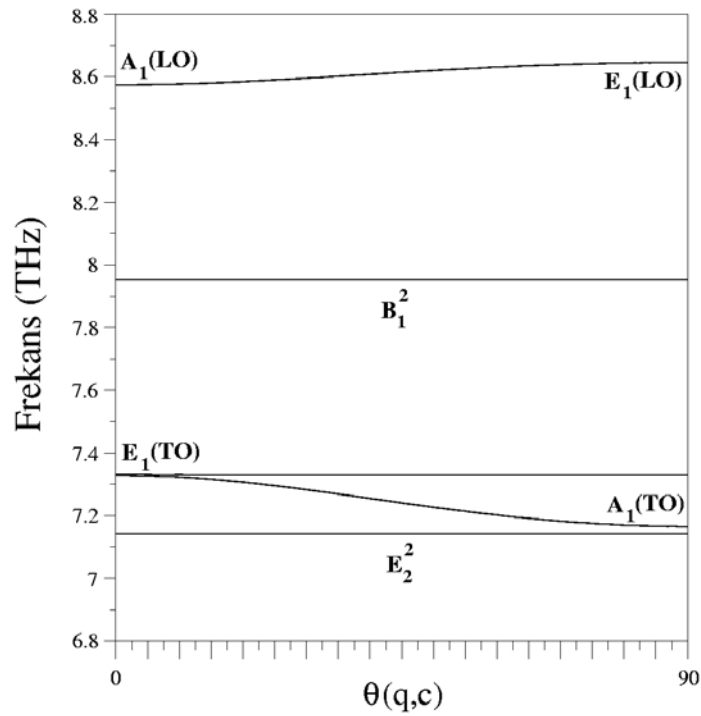
MgTe'nin wurtzite fazının fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 9.20'de verilmiştir. Γ noktasındaki optik fonon frekansları küçükten büyüğe E_2^1 (1.09 THz), B_1^1 (3.50 THz), E_2^2 (7.14 THz), $A_1(\text{TO})$ (7.16 THz), $E_1(\text{TO})$ (7.33 THz) B_1^2 (7.95 THz), $A_1(\text{LO})$ (8.57 THz) ve $E_1(\text{LO})$ (8.64 THz) olarak hesaplanmıştır.



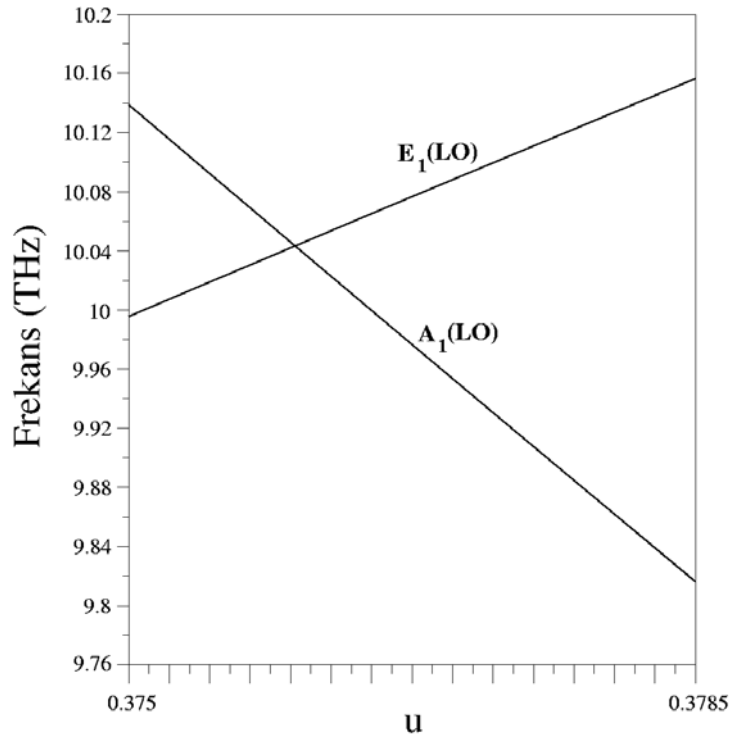
Şekil 9.20. Wurtzite MgTe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafikleri

Fonon dispersiyon eğrisinde en yüksek frekanslı boyuna optik fonon modunun dispersiyonunun son derece azdır. Bu duruma Te atomunun büyük kütlesi neden olmaktadır.

Şekil 9.20’de durum yoğunluğu eğrisinde 7 THz civarında optik fononların enerjisinin farklı dalga vektörleri için çok az değişmesi nedeniyle keskin bir pik görülmektedir. Boşluk bölgesinin altında 3.5 THz civarındaki keskin pik ise boyuna optik fononların dispersiyonundan kaynaklanmaktadır. $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı sırasıyla 1.41 THz ve 1.31 THz olarak bulunmuştur. $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkı ise 0.14 THz’dir. MgS ve MgSe’de olduğu gibi $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ fonon modları farkı, $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ fonon modları farkından son derece büyüktür. Şekil 9.21’de Γ noktası fonon modlarının dalga vektörü ile c-ekseni arasındaki açığa bağlılığı görülmektedir. Burada diğer iki yarıiletken farklı olarak, $A_1(\text{TO})$ fonon modunun frekansı, E_2^2 fonon modundan daha yüksektir.



Şekil 9.21. Wurtzite MgTe'nin Γ noktası fonon modlarının açıl dispersiyonu

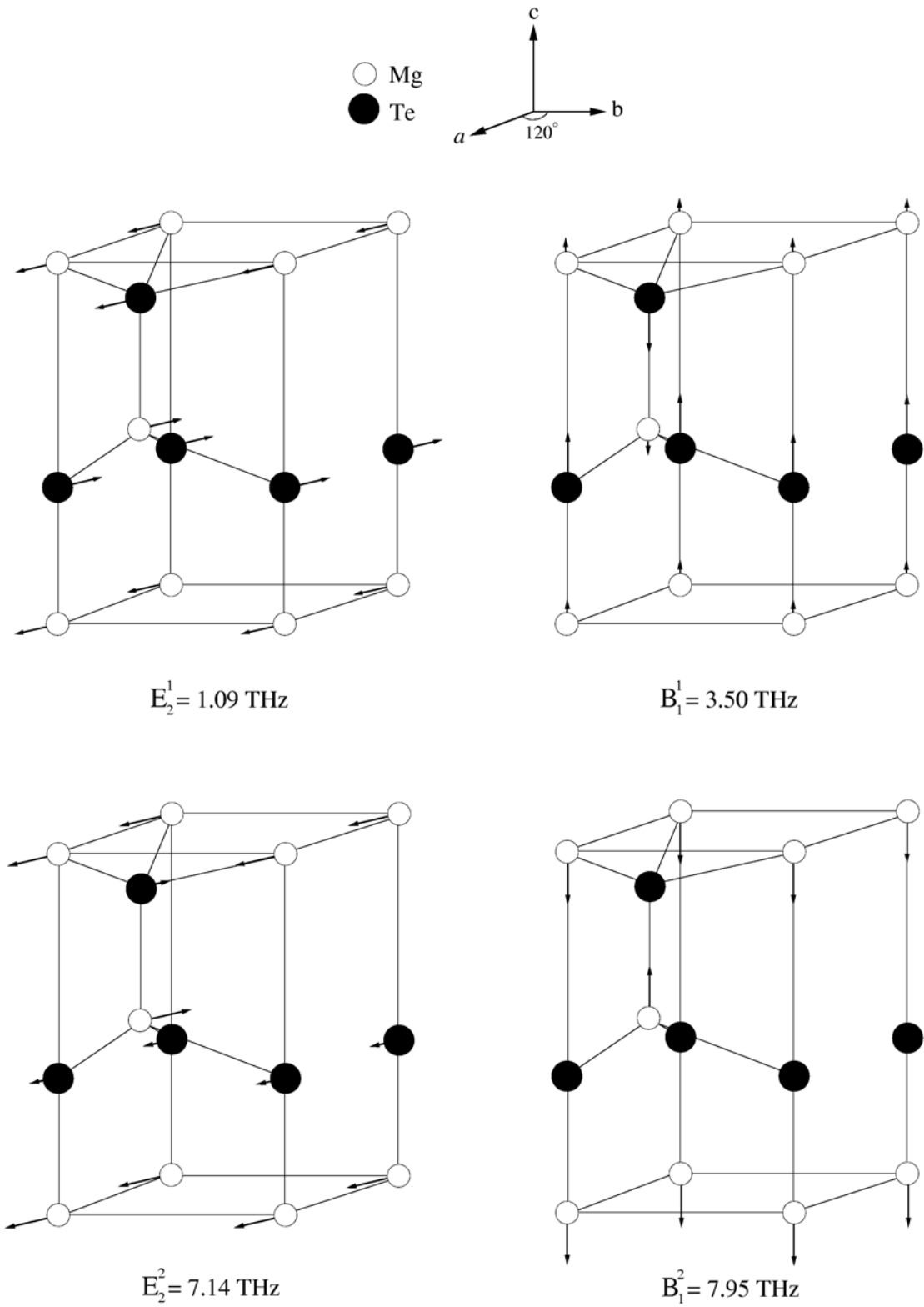


Şekil 9.22. Wurtzite MgTe'nin $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarının u iç parametresine göre değişimi

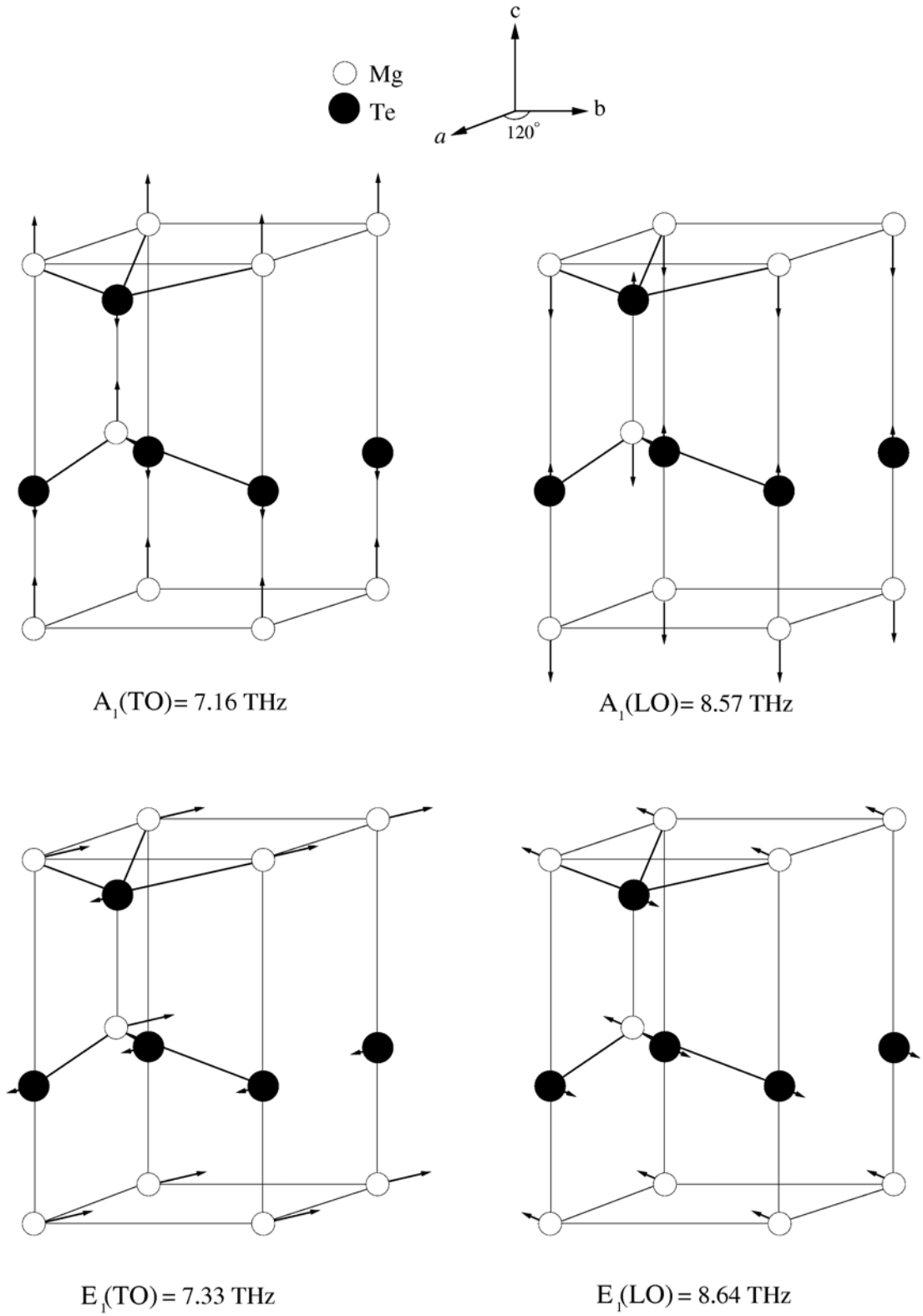
$E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fononlarının iç parametrenin değişiminden nasıl etkilendikleri Şekil 9.22'de verilmiştir. Burada da MgS ve MgSe'de olduğu gibi iç parametrenin artışı $A_1(\text{LO})$ fonon modunun frekans değerini azaltırken $E_1(\text{LO})$ fonon modunun frekansını artırmaktadır.

Γ noktasında açılal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 9.23'de verilmiştir. Burada E_2^1 ve B_1^1 fonon modlarında ağır atomların titreşimleri belirginken, E_2^2 ve B_1^2 fonon modunları için hafif atomların titreşimi önem kazanmaktadır.

Şekil 9.24'de Γ noktasında açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri görülmektedir. Her bir fonon modunda kütlesi daha büyük olan Te atomları son derece az titreşmektedirler.



Şekil 9.23. Wurtzite MgTe'nin Γ noktası açılal dispersiyon göstermeyen fonon modlarının atomik titreşimleri



Şekil 9.24. Wurtzite MgTe'nin Γ noktası açılal dispersiyon gösteren fonon modlarının atomik titreşimleri

Wurtzite fazların anizotropi faktörleri, $|E_1(\text{TO}) - A_1(\text{TO})|/E_1(\text{TO})$ oranı ile belirlenir. MgS, MgSe ve MgTe için anizotropi faktörleri sırasıyla, 0.056, 0.037, 0.023 olarak bulunmuştur. Bu durumda tetrahedral bozulma en fazla MgS'dedir. Bu sonuç bölüm 5'te yapılan tespitle uyumludur.

Yarıiletkenlerin anizotropisi üzerinde uzun menzilli kuvvetler ve kısa menzilli kuvvetler olmak üzere iki farklı etki mevcuttur. Bunlardan uzun menzilli kuvvetler etkin olduğunda $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ fonon modları farkı $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ ve $|A_1(\text{LO}) - E_1(\text{LO})|$ fonon modları farkından son derece büyük olmaktadır. Kısa menzilli kuvvetlerin anizotropide etkin olması durumunda ise bu durumun tersine, LO-LO ve TO-TO fonon modları farkı LO-TO farkından büyük olmaktadır[78]. Tablo 9.1'de yarıiletkenlerin fonon modları farkı verilmiştir. Tabloya bakıldığında $E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ fonon modları farkının $|A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO})|$ ve $|A_1(\text{LO}) - E_1(\text{LO})|$ fonon modları farkından son derece büyük olduğu görülmektedir. Bu sebeple bu yarıiletkenlerin anizotropisi üzerinde uzun menzilli kuvvetlerin etkin olduğu söylenebilir.

Tablo 9.1. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası fonon modları farkı. Değerler (THz) birimindedir

Frekans Farkı	MgS	MgSe	MgTe
$ A_1(\text{TO}) - E_1(\text{TO}) $	0.59	0.31	0.14
$ A_1(\text{LO}) - E_1(\text{LO}) $	1.22	0.14	0.07
$E_1(\text{LO}) - E_1(\text{TO})$	2.99	1.80	1.31
$A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$	2.36	1.97	1.41

9.8. Wurtzite ve Çinko Sülfür Fazlarının Titreşim Özelliklerinin Karşılaştırılması

Yarıiletkenlerin çinko sülfür ve wurtzite fazlarının atomik bağ yapıları benzer olduğundan bu iki yapının fonon özellikleri karşılaştırılabilir. Çinko sülfür yapının bölge merkezi TO ve LO fonon modları, $w_{TO} = [E_1(TO) + A_1(TO)]/2$ ve $w_{LO} = [E_1(LO) + A_1(LO)]/2$ bağıntıları ile de belirlenebilir. Bu fonon modları Tablo 9.2'de verilen frekans değerlerinden, w_{TO} hesaplanırsa MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenleri için sırasıyla 10.01 THz, 8.13 THz ve 7.24 THz bulunur. Bu değerler çinko sülfür fazlarının Γ noktası TO frekansları olan 10.22 THz, 8.23 THz ve 7.30 THz değerleri ile son derece yakındır. w_{LO} değerleri de MgS, MgSe ve MgTe için sırasıyla 12.69 THz, 10.02 THz ve 8.61 THz bulunur. Bu değerler çinko sülfür fazlarının Γ noktası LO frekansları olan 12.87 THz, 10.10 THz ve 8.64 THz değerleri ile son derece yakındır.

Tablo.9.2. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası fonon frekansları. Sonuçlar (THz) birimindedir

Materyal	E_2^1	B_1^1	E_2^2	B_1^2	$A_1(TO)$	$E_1(TO)$	$A_1(LO)$	$E_1(LO)$
MgS	2.69	7.78	10.15	9.80	9.72	10.31	12.08	13.30
MgSe	1.60	4.89	8.13	8.82	7.98	8.29	9.95	10.09
MgTe	1.09	3.50	7.14	7.95	7.16	7.33	8.57	8.64

Wurtzite yapıdaki B_1^1 ve B_1^2 fonon modları, çinko sülfür yapının L simetri noktasındaki LA ve LO fonon modları ile, E_2^1 ve E_2^2 fonon modları ise TA ve TO fonon modları ile karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma Tablo 9.3'de görülmektedir. Tablodan açıkça görüldüğü gibi fonon modlarının frekans değerleri birbirine oldukça yakındır.

Tablo.9.3. Wurtzite magnezyum kalkojenlerin Γ noktası ile çinko sülfür fazlarının L noktası fonon modlarının karşılaştırılması. Sonuçlar (THz) birimindedir

Materyal	Wurtzite Γ noktası fonon modları				Çinko sülfür L noktası fonon modları			
	E_2^1	E_2^2	B_1^1	B_1^2	TA	TO	LA	LO
MgS	2.69	10.15	7.78	9.80	2.35	10.19	8.18	10.33
MgSe	1.60	8.13	4.89	8.82	1.56	8.14	4.93	9.11
MgTe	1.09	7.14	3.50	7.95	1.11	7.18	3.52	8.12

Materyallerin, çinko sülfür fazlarının Γ noktasında LO-TO fonon modlarının ayrışımı, MgS, MgSe ve MgTe için sırasıyla 2.65 THz, 1.87 THz ve 1.34 THz, wurtzite fazlarındaki $A_1(\text{LO}) - A_1(\text{TO})$ ayrışımı ise sırasıyla 2.36 THz, 1.97 THz ve 1.41 THz'dir. Görüldüğü gibi Brillouin bölge merkezinde her iki fazda da LO-TO ayrışımı birbirine son derece yakındır.

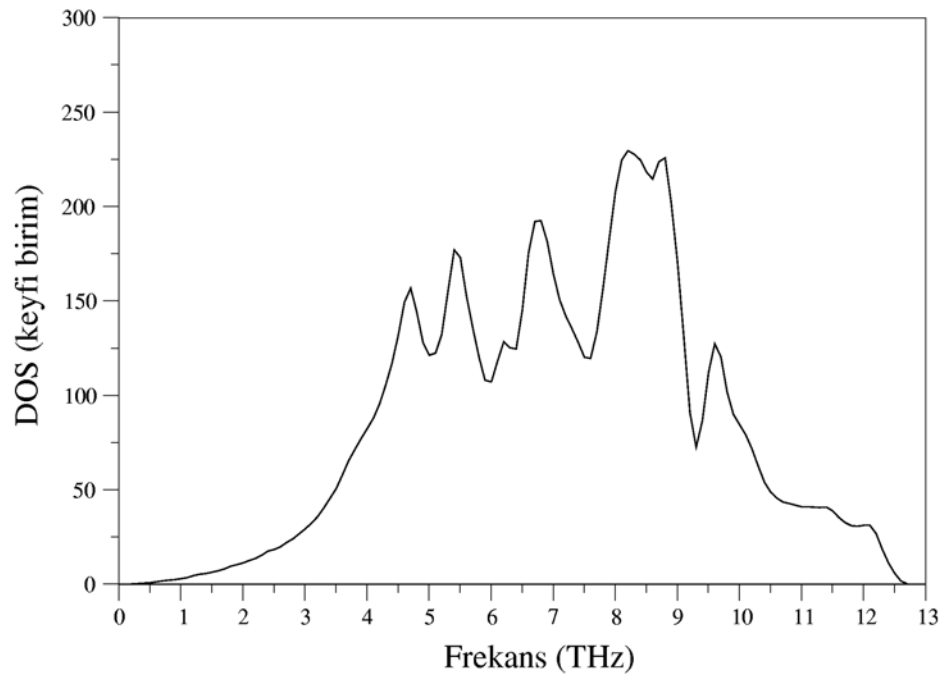
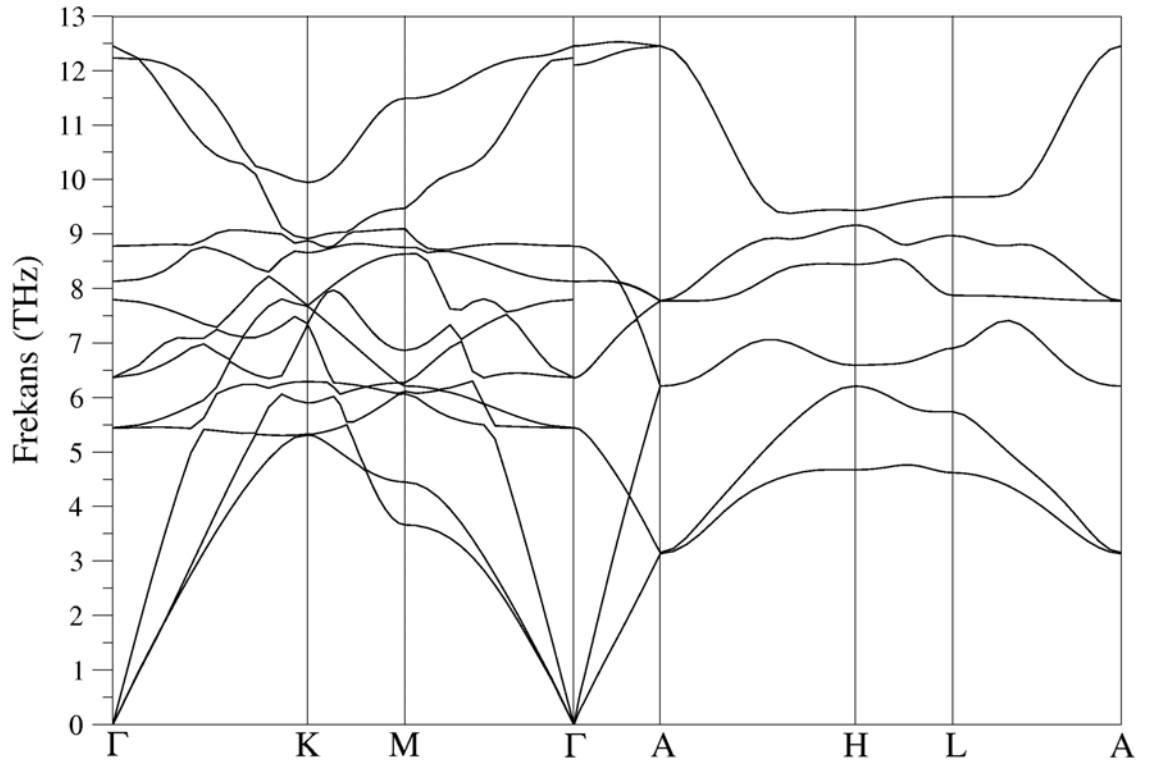
BÖLÜM 10. SONUÇLAR: NİKEL ARSENİK FAZININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİ

10.1. Giriş

Bu bölümde MgS, MgSe ve MgTe yarıiletkenlerinin nikel arsenik fazlarının dinamik özellikleri incelenecektir. Bu yarıiletkenlerin fonon özellikleri üzerine yapılmış bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

10.2. Nikel Arsenik MgS'nin Dinamik Özellikleri

MgS yarıiletkeninin nikel arsenik yapısı için elde edilen fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 10.1'de verilmiştir. Nikel arsenik yapıda birim hücrede 4 atom olduğundan her bir dalga vektörü için 12 adet fonon modu mevcuttur. Simetri yönlerinde fonon modlarının sayısı wurtzite yapıdaki ile aynıdır. Bu sebeple nikel arsenik yapının Γ noktası fonon modlarının titreşim karakterleri tıpkı wurtzite yapıda olduğu gibi belirlenmiştir. Bu modların frekansları küçükten büyüğe, E_2^1 5.45 THz, E_2^2 6.36 THz, $A_1(\text{TO})$ 7.79 THz, $E_1(\text{TO})$ 8.13 THz, B_1^1 8.78 THz, $A_1(\text{LO})$ 12.10 THz, $E_1(\text{LO})$ 12.24 THz, ve B_1^2 12.45 THz olarak belirlenmiştir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi $E_1(\text{LO})$ ve $A_1(\text{TO})$ yalnızca $\Gamma-K$ simetri yönünde mevcutken, $E_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ ise yalnızca $\Gamma-A$ yönünde görülmektedir. $\Gamma-A$ yönünde ikili dejenere olan TA ve E_2^1 fonon modları A simetri noktasında 3.15 THz değerinde dörtlü dejenere olmaktadır.



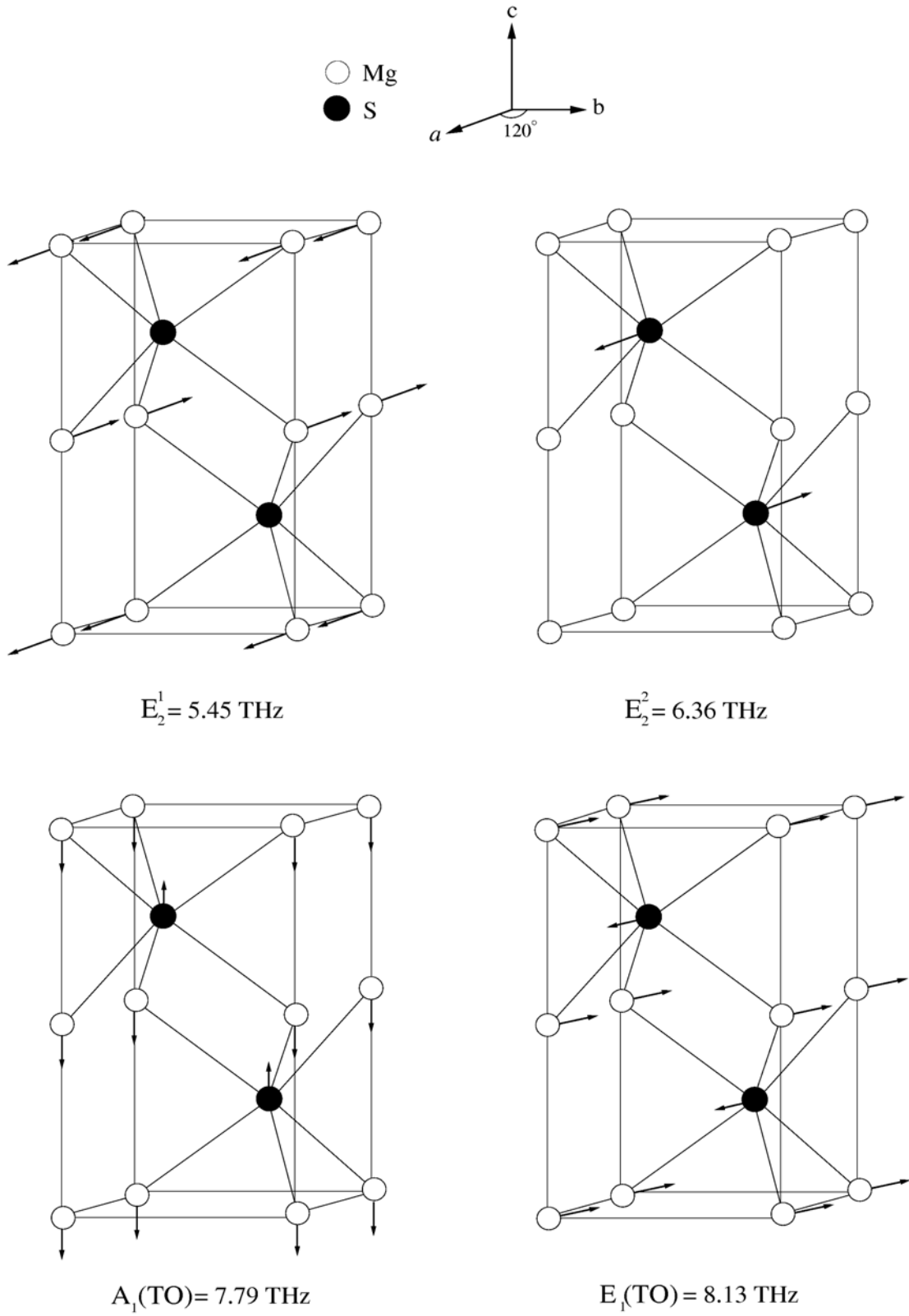
Şekil 10.1. Nikel arsenik MgS'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri

B_1^1 fonon modu da $\Gamma - A$ yönünde aşırı bir azalma göstererek 6.21 THz frekansında A simetri noktasında LA fonon modu ile dejenere olur. Γ noktasında birbirlerinden 2 THz farklı olan E_2^2 ve $E_1(TO)$ fonon modları dispersiyon göstererek A noktasında dejenere olmaktadır. Bu yöndeki en yüksek frekanslı B_1^2 ve $A_1(LO)$ fonon modları da A noktasında aynı frekans değerine sahiptirler.

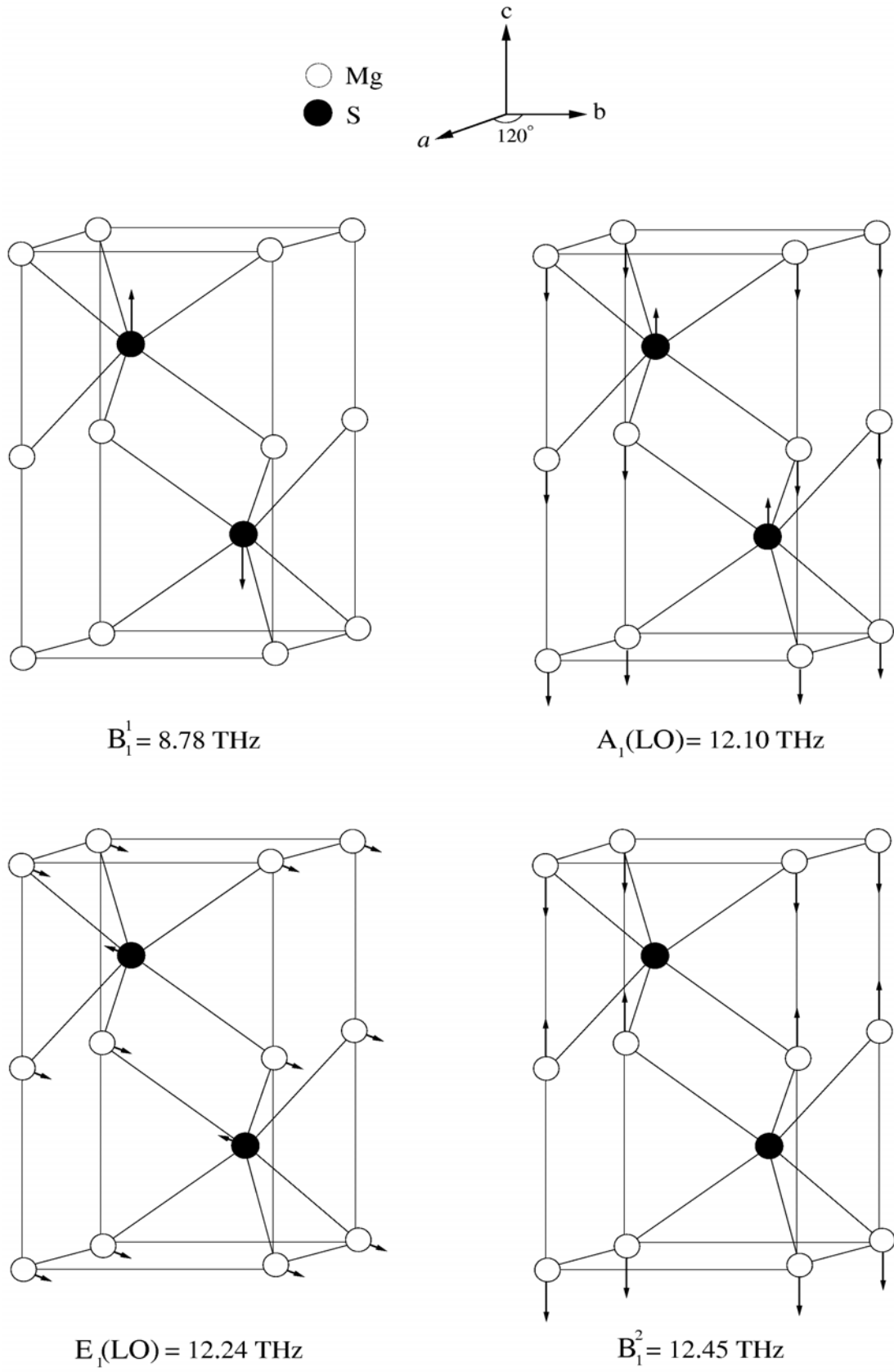
Wurtzite MgS'nin fonon dispersiyon grafiğinde (Şekil 9.1) optik fononlar arasında bir boşluk olmasına rağmen burada görülmemektedir. Bunun nedeni katyon ve anyon kütlelerinin yakınlığından daha çok yarıiletkenin bağ yapısının her iki faz için farklı olmasıdır.

Fonon dağılımı grafiğinde yüksek frekanslı boyuna fonon modunun büyük bir dispersiyon gösterdiği görülmektedir. Bu sebeple durum yoğunluğu eğrisinin bu bölgesinde keskin bir pik görülmemektedir. Yalnızca fonon modunun H-L yönündeki dağılımının az olması dolayısıyla durum yoğunluğu eğrisinde 9.70 THz civarında bir pik bulunmuştur.

Şekil 10.2 ve 10.3'te MgS'nin nikel arsenik fazı Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri verilmiştir. E_2^1 fonon modu incelendiğinde yalnızca $\{0, 0, 0\}$ ve $\left\{0, 0, \frac{1}{2}\right\}$ konumlarında bulunan Mg atomlarının birbirine zıt yönlerde titreştikleri görülür. E_2^2 fonon modunda ise $\left\{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right\}$ ve $\left\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right\}$ konumlarında bulunan S atomları birbirine zıt titreşmektedirler. Her iki titreşimin de c-eksenine dik bir polarizasyona neden olacağı açıktır.



Şekil 10.2. Nikel arsenik MgS'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1



Şekil 10.3. Nikel arsenik MgS'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2

Şekil 10.2’de $A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{TO})$ fonon modlarında, tüm katyonlar aynı yönlü titreşirken, bütün anyonlar da aynı yönlü fakat katyonlara zıt titreşmektedirler. Bu titreşimler $A_1(\text{TO})$ fonon modunda c-eksenine paralel, $E_1(\text{TO})$ fonon modunda ise c-eksenine dik bir polarizasyona neden olurlar.

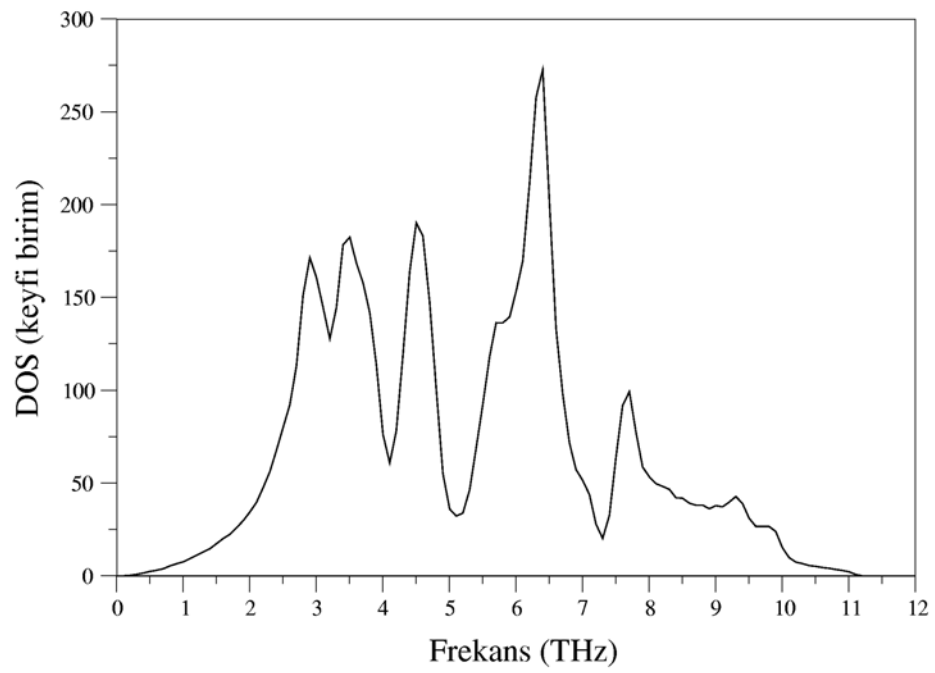
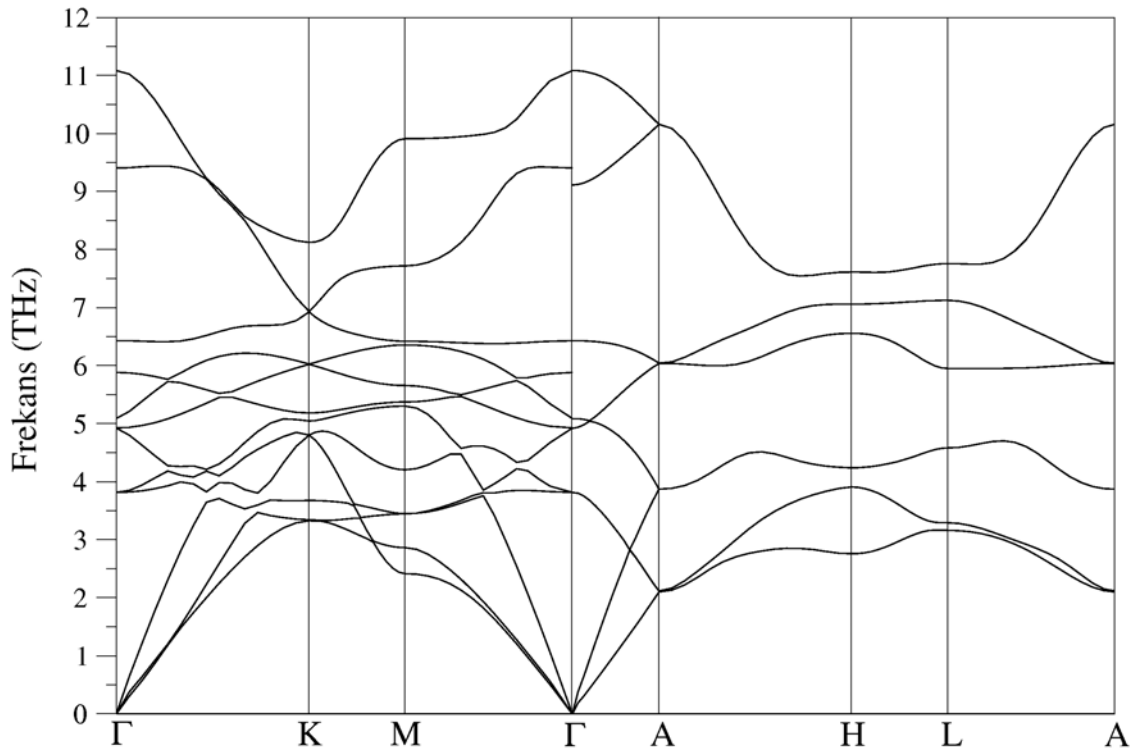
Şekil 10.3’te B_1^1 fonon modu S atomlarının birbirine zıt yönlerde titreşiminden kaynaklanır. B_1^2 fonon modunda ise yalnızca Mg atomları birbirine zıt yönlerde titreşmektedirler. Bu titreşimler c-eksenine paralel olduklarından bu doğrultuda bir polarizasyona neden olurlar. $A_1(\text{LO})$ ve $E_1(\text{LO})$ fonon modlarında anyonlar ve katyonlar birbirine zıt yönlerde titreşirler. $A_1(\text{LO})$ fonon modu için c-eksenine paralel, $E_1(\text{LO})$ fonon modunda ise c-eksenine dik bir polarizasyona neden olurlar.

10.3. Nikel Arsenik MgSe’nin Dinamik Özellikleri

MgSe’nin nikel arsenik yapısı için fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 10.4’te verilmiştir. E_2^1 , E_2^2 , B_1^1 , $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ ve B_1^2 fonon modlarının frekans değerleri sırasıyla 3.81 THz, 4.93 THz, 5.08 THz, 5.88 THz, 6.43 THz, 9.11 THz, 9.40 THz ve 11.08 THz olarak bulunmuştur.

Fonon dispersiyon grafiğinden görüldüğü gibi $A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO})$ fonon modları yalnızca $\Gamma - K$ simetri yönünde mevcuttur. $E_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modları da yalnızca $\Gamma - A$ yönünde görülmektedir.

Yarıiletkenin katyon ve anyon kütleleri arasında büyük bir fark olmasına karşın fonon dispersiyon eğrisinde de optik fononlar arasında bir boşluğun olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni nikel arsenik MgSe’nin bağ yapısıdır. En yüksek enerjili optik fonon modunun dispersiyonu dolayısıyla durum yoğunluğu eğrisinin bu bölgesinde keskin bir pik görülmemektedir. Buna karşın 6.20 THz civarındaki keskin pik enine optik fononların dağılımından kaynaklanmaktadır.

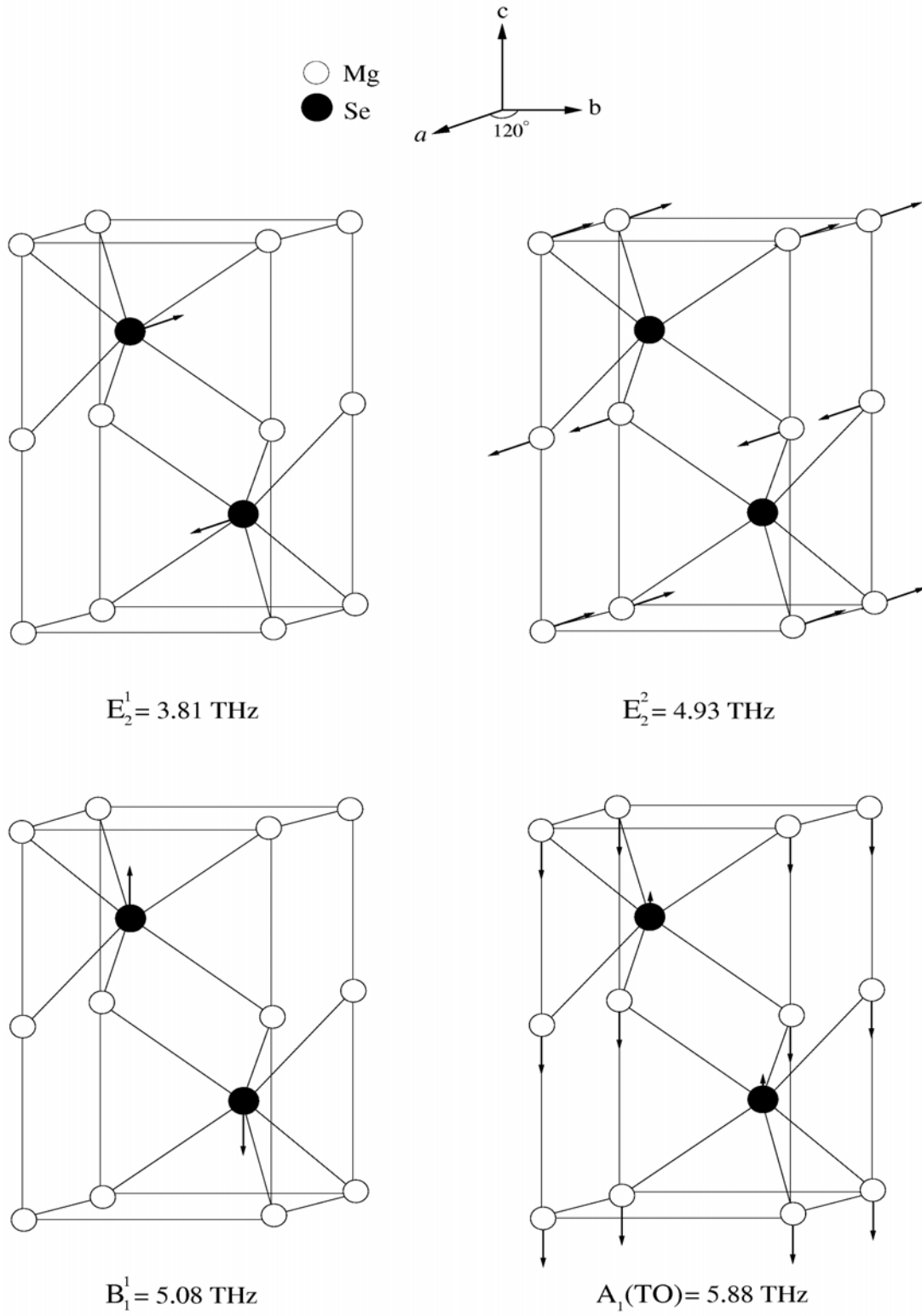


Şekil 10.4. Nikel arsenik MgSe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri

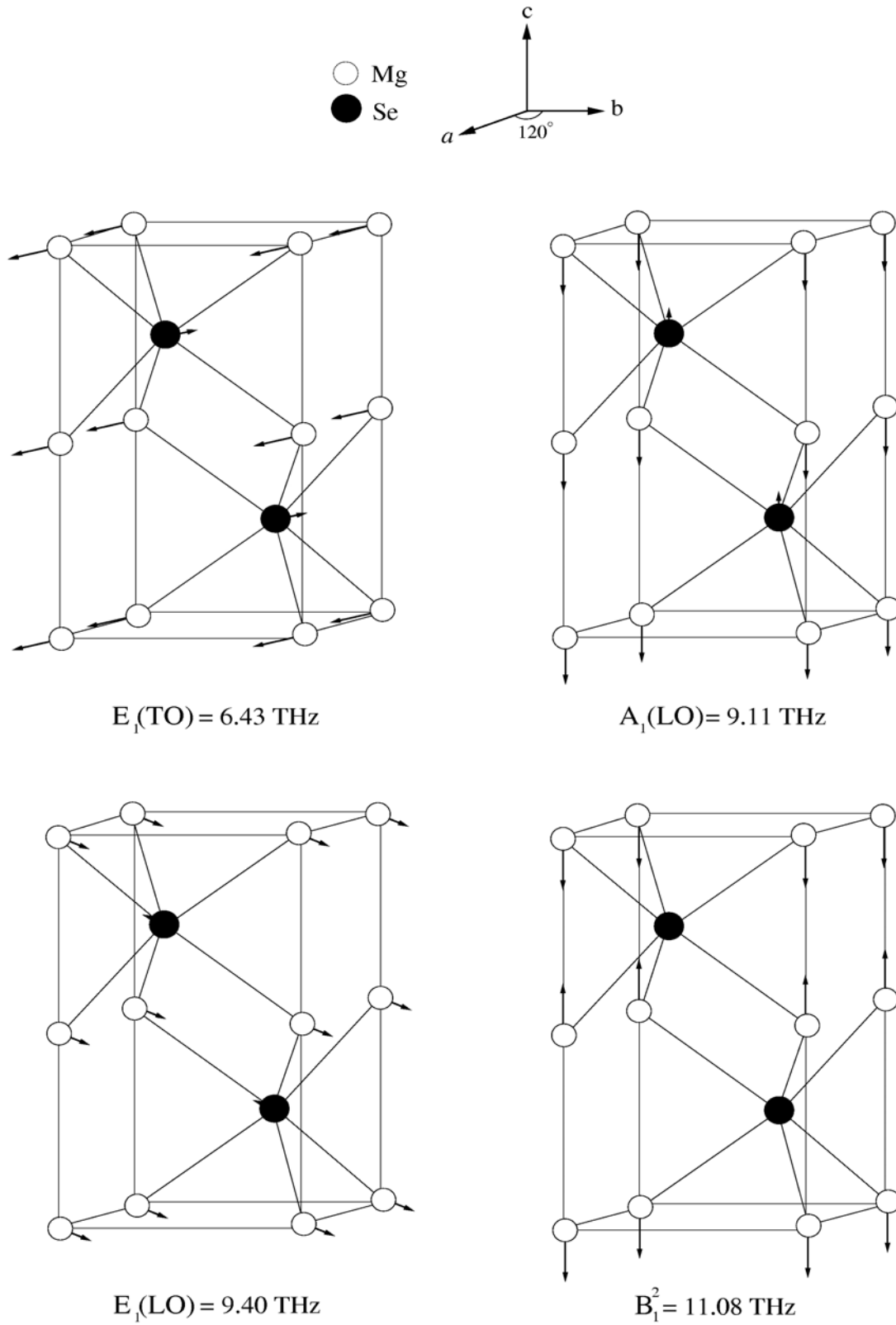
MgSe'nin nikel arsenik fazı Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 10.5 ve 10.6'da verilmiştir. E_2^1 ve B_1^1 fonon modlarında yalnızca Se atomları titreşmektedir. E_2^2 ve B_1^2 fonon modlarında ise yalnızca Mg atomları hareketlidir.

$A_1(\text{TO})$ fonon modunda ise kation ve anyonların birbirine zıt yönlerde titreşimi nedeniyle c-ekseni boyunca büyük bir polarizasyon ortaya çıkacağı açıktır. Burada atomik titreşimleri açısından MgS'ye çok benzeyen $A_1(\text{TO})$ ve B_1^1 fonon modları için enerji değerlerinin farklılık gösterdiği ve $A_1(\text{TO})$ fonon frekansının B_1^1 'den büyük olduğu görülmektedir.

MgS'nin frekans değerleri dağılımından farklı olarak $A_1(\text{TO})$ fonon frekansının B_1^1 'den büyük olduğu görülmektedir. Şekil 10.6'da $E_1(\text{LO})$ ve $E_1(\text{TO})$ fonon modlarında Mg ve Se atomlarının c-eksenine dik ve birbirlerine zıt yönlerde titreştikleri görülmektedir. $A_1(\text{LO})$ fonon modunda atomlar birbirine zıt ve c-eksenine paralel titreşirler. B_1^2 'de ise yalnızca Mg atomları titreşmektedirler. Dikkat edilirse bu fonon modlarının tümünde hafif atomların titreşimlerinin baskın olduğu görülür.



Şekil 10.5. Nikel arsenik MgSe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1



Şekil 10.6. Nikel arsenik MgSe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2

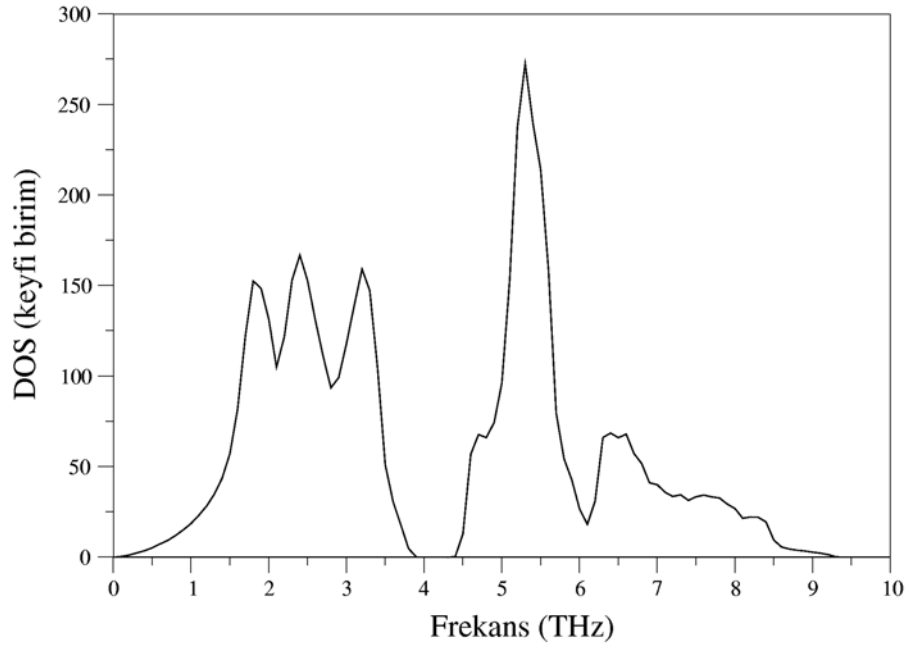
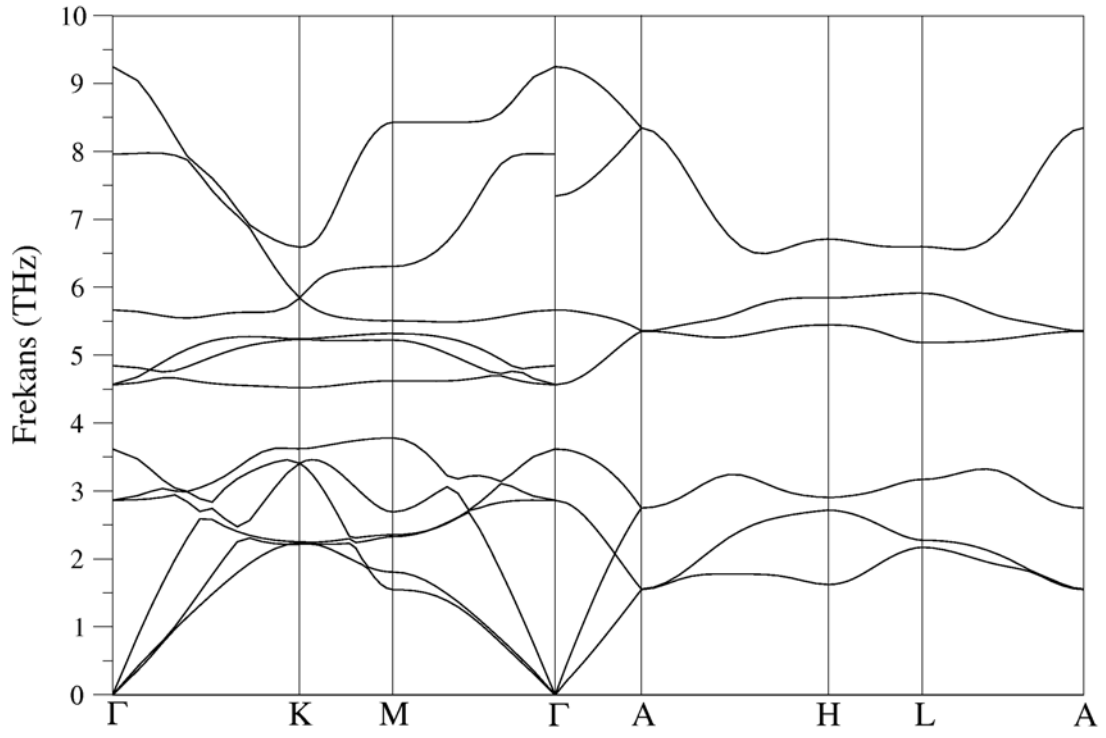
10.3. Nikel Arsenik MgTe'nin Dinamik Özellikleri

MgTe yarıiletkeninin nikel arsenik yapısı için elde edilen fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 10.7'de verilmiştir. E_2^1 , B_1^1 , E_2^2 , $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ ve B_1^2 fonon modlarının frekans değerleri sırasıyla 2.86 THz, 3.62 THz, 4.56 THz, 4.84 THz, 5.67 THz, 7.35 THz, 7.96 THz ve 9.25 THz olarak hesaplanmıştır. Fonon dispersiyon eğrisinde MgS ve MgSe'de olduğu gibi bu fonon modlarından $A_1(\text{TO})$ ve $E_1(\text{LO})$ fonon modlarının yalnızca $\Gamma - K$ simetri yönünde mevcut olduğu görülmektedir. $E_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modları da yalnızca $\Gamma - A$ yönünde görülmektedir.

Şekil 10.7'de MgS ve MgSe'nin fonon dispersiyonundan farklı olarak optik fonon modları arasında bir boşluğun varlığı dikkat çekmektedir. Bu boşluğun oluşumunda Mg ve Te arasındaki son derece büyük kütle farkının etkin olduğu söylenebilir. Bu boşluğun oluşması sebebiyle fonon dispersiyonunda E_2^2 fonon modunun frekans değeri MgS ve MgSe'nin fonon dispersiyonundan farklı olarak E_2^1 ve B_1^1 fonon modlarından daha büyük bulunmuştur.

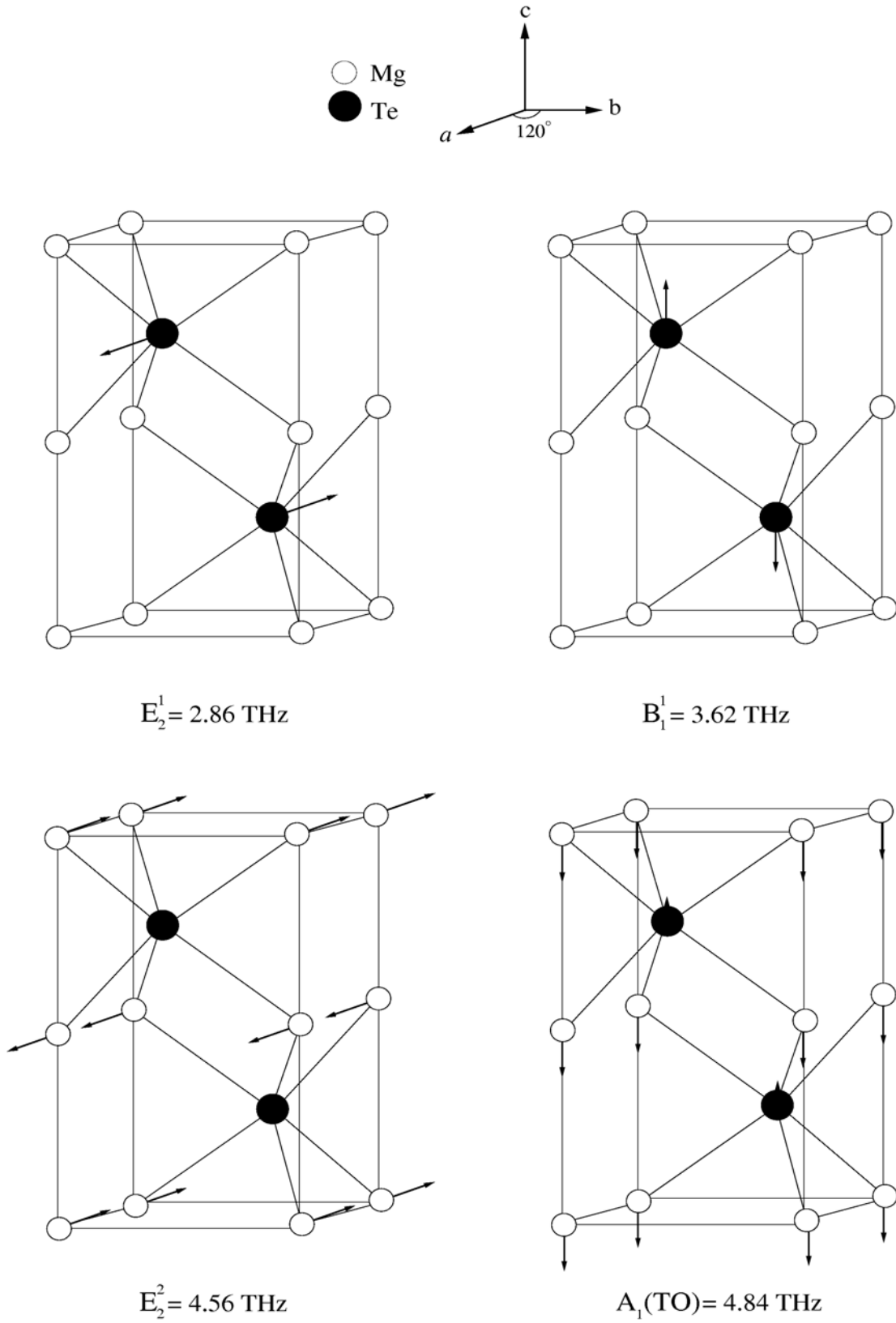
MgS ve MgSe'nin fonon dispersiyonlarına benzer şekilde $\Gamma - A$ simetri yönünde LA fonon modunun frekans değeri, E_2^1 'in üstüne çıkmaktadır. A simetri yönünde ise enine fonon modlarının dördü, boyuna fonon modlarının ise ikili dejenere oldukları fonon dispersiyon eğrisinden açıkça görülmektedir.

Yarıiletkenin durum yoğunluğu eğrisinde optik fononları dağınımından kaynaklanan son derece keskin bir pik görülmektedir. Boşluk bölgesinin altındaki en yüksek frekanslı pikin oluşmasında boyuna fonon modlarının dispersiyonu etkili olurken, diğer iki pik ise enine fonon modlarının dağınımından kaynaklanmaktadır.

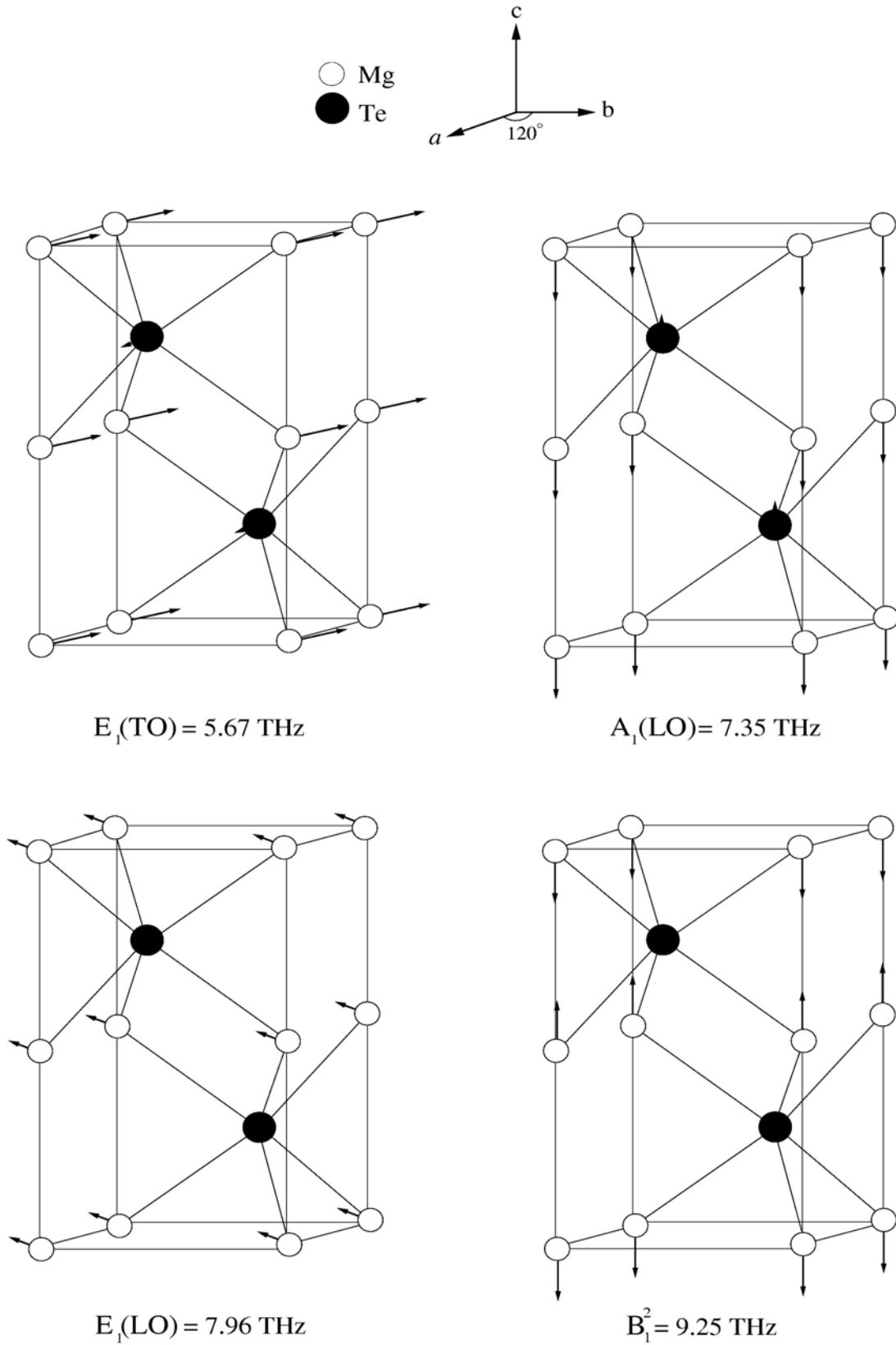


Şekil 10.7. Nikel arsenik MgTe'nin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu eğrileri

Şekil 10.9 ve 10.10'da Γ noktası fonon modlarının titreşimleri görülmektedir. $E_1(\text{TO})$, $A_1(\text{TO})$ ve $A_1(\text{LO})$ fonon modlarında Te atomlarının titreşimleri son derece azdır. E_2^2 , $E_1(\text{LO})$ ve B_1^2 fonon modlarında ise Te atomları hareketsizdir.



Şekil 10.8. Nikel arsenik MgTe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-1



Şekil 10.9. Nikel arsenik MgTe'de Γ noktası fonon modlarının atomik titreşimleri-2

BÖLÜM 11. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde dört farklı fazda kristalleşen magnezyum kalkojenlerin yapısal, elektronik ve dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisinin uygulanmasıyla incelenmiştir. Elde edilen statik özellikler, örgü sabitleri (a ve c/a), hacim modülleri (B) ve hacim modüllerinin basınca göre türevi (B') deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Hesaplanan elektronik spektrumlar kayatuzu kristal yapıda kristalleşen yarıiletkenlerin dolaylı bant aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Bu bant aralıkları MgS için 2.56 eV, MgSe için 1.62 eV ve MgTe için ise 0.38 eV'dir. Bu sonuçlar materyallerin kayatuzu yapılarının optoelektronik teknolojisine uygun olmadığını gösterir. Nikel arsenik faz için de dolaylı bant aralığı bulunmuştur. İki kristal yapı arasındaki bu benzerlik iki yapının da altılı (oktahedral) bağlanma sonucu oluşmasından kaynaklanır. Fakat çinko sülfür ve wurtzite yapıların elektronik spektrumlarının doğrudan bant aralığına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu her iki yapının bağ düzeninin dördü (tetrahedral) olması ile ilişkilidir. Özellikle çinko sülfür kristal yapıdaki MgS'nin 3.10 eV civarında olan enerji aralığı dalgaboyu olarak 4000 \AA 'a yani tam mor ışık bölgesine düşmektedir. MgSe ve MgTe'nin spektrumları ise yeşil ışık bölgesine kaymaktadır. Bu yarıiletkenlerin mavi-yeşil ışık bölgesinde spektrum vermesi onların optoelektronik teknolojisi için ne kadar uygun olduklarının kanıtıdır.

Bu tezde elektronik özelliklerin yanı sıra her dört fazın da titreşim özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. İlk olarak kayatuzu MgS için elde edilen Γ noktası fononlarının deneysel veriler ile mükemmel bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Kayatuzu yapılar için elde edilen fonon spektrumları karşılaştırıldığında MgTe'nin fonon frekanslarının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç MgTe'nin büyük örgü sabitine ve tellür atomunun büyük kütlesine bağlanabilir. Bu yarıiletkenlerin çinko sülfür yapıları için örgü titreşimleri incelendiğinde, MgS için Γ noktası

fononlarında deneysel sonuçlarla son derece iyi bir uyum gözlenmiştir. MgS'nin kayatuzu fazından farklı olarak, çinko sülfür fazının fonon dispersiyonunda optik ve akustik fononlar arasında bir boşluk tespit edilmiştir. Bu farklılık çinko sülfür kristal yapının kayatuzu kristal yapıya göre daha az iyonik olmasından kaynaklanır. Bu yarıiletkenlerin wurtzite fazları için de fonon spektrumları ve durum yoğunlukları ilk olarak bu tezde sunulmuştur. Wurtzite yapı primitif birim hücresinde 4 atom içermesinden dolayı 12 adet Γ noktası fononları tespit edilmiş ve bunlar simetrilerine göre adlandırılmıştır. Bu kristal yapıdaki fonon frekanslarının, çinko sülfür yapıdaki fonon frekanslarıyla ilişkisi gösterilmiştir. Her iki yapının da aynı bağ düzenine sahip olmasından dolayı bu sonuç şaşırtıcı değildir. Son olarak nikel arsenik faz için titreşim özellikleri detaylı bir şekilde tartışılmış ve Γ noktası fononları şekillendirilmiştir.

Bu tezde sunulan sonuçlar özellikle optoelektronik teknolojisine ışık tutacaktır. Bunun nedenini kısaca tartışalım. Özellikle mor ötesi ışık yayınlayan diyotlara ve lazer diyotlara duyulan büyük talebin artması magnezyum kalkojenler gibi direkt bant aralıklı malzemeler tarafından karşılanabileceğinin anlaşılmasıyla bu alandaki çalışmalar da yoğunluk kazanmıştır. Geleneksel III-V materyallere (GaAs, GaP, InP gibi) nispetle daha uzun ömürlü olmaları, yüksek kuantum verimlilikleriyle daha parlak ışığa yapabilmeleri ve optik spektrumun geniş bir kesimine, yüksek ısı iletimleri ve kayda değer enerji tasarruflarıyla özellikle mavi bölgede çalışan lazer diyotların, fotodedektörlerin, yüksek güç ve sıcaklık elektroniğinde kullanılan devre elemanlarının imalatında bu tür yarıiletkenler kullanılabilir. Bu çalışmada magnezyum kalkojenlerin dinamik özelliklerinin incelenmesi de kayda değerdir. Çünkü fononlar ısı sığası, ısıl genleşme, ısı iletimi ve elektron fonon etkileşimi için önemlidir.

Magnezyum kalkojen yarıiletkenlerin teknolojik açıdan ne kadar önemli olduğu yukarıdaki paragrafta açık bir şekilde belirtilmiştir. Fakat şu unutulmamalıdır ki, teknolojik aletlerin boyutları gün geçtikçe küçülmekte ve fiziksel ve kimyasal olaylar hacim boyutundan yüzey boyutuna taşınmaktadır. Her ne kadar literatürde bu yarıiletkenlerin hacim özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmış olsa bile yüzey

özellikleri ihmal edilmiştir. Gelecekteki çalışmalar bu yarıiletkenlerin çinko sülfür yapılarının (110) ve (001) yüzeyleri üzerine yoğunlaşacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] HASSE, M. A., QUI, J., DEPUTY, J. M., CHENG, H., Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1991; 59:1272-1274.
- [2] ALBIN, S., SATIRA, J. D., LIVINGSTON, D. L., SHULL, T. A., Stimulated electronic transition concept for an erasable optical memory. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992; 31:715-719.
- [3] WANG, M. W., PHILLIPS, M. C., SWENBERG, J. F., YU, E. T., MCCALDIN, J. O., MCGILL, T. C., n-CdSe/p-ZnTe based wide band-gap light emitters: numerical simulation and design. *J. Appl. Phys.* 1994; 73:4660-4668.
- [4] WANG, M. W., SWENBERG, J. F., PHILLIPS, M. C., YU, E. T., MCCALDIN, GRANT, R. W., MCGILL, T. C., X-ray photoelectron spectroscopy measurement of valence-band offsets for Mg-based semiconductor compounds. *Appl. Phys. Lett.* 1994; 64:3455-3457.
- [5] OKUYAMA, H., NAKANO, K., MIYAJIMA, T., AKIMOTO, K., Epitaxial growth of ZnMgSSe on GaAs substrate by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 1992; 117:139-143.
- [6] WAAG, A., HEINKE, H., SCHOLL, S., BECKER, C. R., LANDWEHR, G., Growth of MgTe and Cd_{1-x}Mg_xTe thin films by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 1993; 131:607-611.
- [7] KONCZENWICZ, L., BIGENWAL, P., CLOITRE, T., CHIBANE, M., RICOU, R., TESTUO, P., BRIOT, O., AULOMBARD, R. L., MOVPE growth of zincblende magnesium sulphide. *J. Cryst. Growth* 1996; 159:117-120.
- [8] PEIRIS, S. M., CAMPBELL, A. J., HEINZ, D. L., Compression of MgS to 54 GPa. *J. Phys. Chem. Solids* 1994; 55:413-419.
- [9] KLEMM, W., WAHL, K., Notiz über das magnesiumtellurid. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1951; 266:289-292.
- [10] MITTENDORF, H., Röntgenographische und optische untersuchungen aufgedampfter schichten aus erdalkalichalkogeniden, *Z. Phys.* 1965; 183:113-129.

- [11] LI, T., LUO, H., GREENE, R. G., RUOFF, A. L., TRAIL, S. S., DISALVO, F. J., High Pressure Phase of MgTe: Stable Structure at STP? *Phys. Rev. Lett.* 1995; 74:5232-5235.
- [12] CAMP, P. E. V., DOREN, V. E. V., MARTINS, J. L., High-pressure phase of magnesium selenide and magnesium telluride. *Phys. Rev. B* 1997; 55:775-779.
- [13] CHAKRABARTI, A., Role of NiAs phase in pressure-induced structural phase transitions in IIA-VI chalcogenides. *Phys. Rev. B* 2000; 62:1806-1814.
- [14] RACHED, D., BENKHETTOU, N., SOUDINI, B., ABBAR, B., SEKKAL, N., DRÍZ, M., Electronic structure calculations of magnesium chalcogenides MgS and MgSe. *Phys. Stat. Sol. b* 2003; 240:565-573.
- [15] RABAH, M., ABBAR, B., AL-DOURI, Y., BOUHAFS, B., SAHRAOUI, B., Calculation of structural, optical and electronic properties of ZnS, ZnSe, MgS, MgSe and their quaternary alloy $Mg_{1-x}Zn_xS_ySe_{1-y}$. *Material Sci. Eng. B* 2003; 100:163-171.
- [16] DRIEF, F., TADJER, A., MESRI, D., AOURAG, H., First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *Catalys. Tod.* 2004; 89:343-355.
- [17] FLESZAR, A., LDA, GW, and exact-exchange Kohn-Sham scheme calculations of the electronic structure of *sp* semiconductors. *Phys. Rev. B* 2001; 64:245204-245215.
- [18] YEH, C. Y., LU, Z. W., FROYEN, S., ZUNGER, A., Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors, *Phys. Rev. B* 1992; 46:10086-10097.
- [19] OKUYAMA, H., KISHITA, V., ISHIBISHI, A., Quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$. *Phys. Rev. B* 1998; 57:2257-2263.
- [20] PARKER, S. G., REINBERG, A. R., PINNELL, J. E., HOLTON, W. C., Preparation and Properties of $Mg_xZn_{1-x}Te$. *J. Electrochem. Soc.* 1971; 118:979-983.
- [21] LIU, X., FURDYANA, J. K., Optical dispersion of ternary II-VI semiconductor alloys. *J. Appl. Phys.* 2004; 95:7754-7764.
- [22] WOLVERSON, D. BIRD, D. M., BRADFORD, C., PRIOR, K. A., CAVENETT, B. C., Lattice dynamics and elastic properties of zinc-blende MgS. *Phys. Rev. B* 2001; 64:113203-113207.
- [23] HUANG, D., JIN, C., WANG, D., LIU, X., WANG, J., WANG, X.,

- Crystal structure and Raman scattering in $Zn_{1-x}Mg_xSe$ alloys. *Appl. Phys. Lett.* 1995; 67:3611-3613.
- [24] HOFMEISTER, A. M., KEPPLER, E., SPECK, A. K., Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon. Not. R. Aston. Soc.* 2003; 345:16-38.
- [25] JHA, P. K., TALATI, M., Mechanical, elastic and anharmonic properties of zinc blende MgS compound. *Phys. Stat. Sol. b* 2003; 239:291-296.
- [26] WYCKOFF, R. W. G., Crystal structures. John Wiley & Sons: New York, 1963.
- [27] DONNAY, J. H., ONDIK, H. M., Crystal Data Vol-II: Inorganic Compounds, Dept. of Commerce, Washington, DC, 1972.
- [28] VILLARS, P., CALVERT, L. D., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society of Metals: Metals Park, OH, 1985.
- [29] LEE, S., CHANG, K. J., First-principles study of the structural properties of MgS-, MgSe-, ZnS-, and ZnSe-based superlattices. *Phys. Rev. B* 1995; 52:1918-1925.
- [30] CHAUDHURI, C. B., PARI, G., MOOKERJEE, A., BHATTACHARYYA, A. K., High-pressure studies of MgTe using first-principle electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B* 60; 1999:11846-11847.
- [31] KALPANA, G., PALANIVEL, B., THOMAS, R. M., RAJAGOPALAN, M., Electronic and structural properties of MgS and MgSe. *Physica B* 1996; 222:223-228.
- [32] STEPANYUK, V. S., GRIGORENKO, A. A., KATSNELSON, A. A., FARBEROVICH, O. V., SZASZ, A., MIKHAILIN, V. V., Electronic structure and optical properties of MgS. *Phys. Stat. Sol. (b)* 1992; 174:289-294.
- [33] CHARIFI, Z., HASSAN, F. E. H., BAAZIZ, H., KHOSRIVAZADEH, Sh., HASHEMIFAR, S. J., AKBARZADEH, H., Structural and electronic properties of the wide-gap $Zn_{1-x}Mg_xS$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ and $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys. *J. Phys. Condens. Matter.* 2005; 17:7077-7088.
- [34] WILLIAMS, R. H., SRIVASTAVA, G. P., McGOVERN, I. T., Photoelectron spectroscopy of solids and their surfaces. *Rep. Prog. Phys.* 1980; 43:1357-1414.
- [35] STOKES, H. T., Solid state physics, Allyn & Bacon Inc.: Massachussets, 1987; pp. 102-111.

- [36] HOHENBERG P., KOHN W., Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964; 136:B864-B867.
- [37] KOHN W., SHAM L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965; 140:A1133-A1138.
- [38] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, 1999.; pp. 21-26.
- [39] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990; pp. 375-387.
- [40] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 2001; 73:515-562.
- [41] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. *SIAM Reviews*, 1972; 14:399-419.
- [42] MING-FU LI, Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.
- [43] PAYNE M. C., TETER M. P., ALLAN D. C., ARIAS T. A., JOANNOPOULOS J. D., 'Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients', *Rev. of Mod. Phys.*, 1992; 64:1045-1097.
- [44] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* 1991; 43:7231-7242.
- [45] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.* 1938; 34:678 – 685.
- [46] CEPERLEY D. M., ALDER B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 1980; 45:566-569.
- [47] PERDEW J., ZUNGER A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 1981; 23:5048-5079.
- [48] HARRISON, W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, Benjamin Press.: New York, 1966; pp. 336.
- [49] COHEN, M. L., HEINE, V., Solid state physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.

- [50] PHILLIPS, J. C. KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 1959; 116:287-294.
- [51] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959; 10:314-320.
- [52] TÜTÜNCÜ H. M. Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces., PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.
- [53] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 1987; 58:1861-1864.
- [54] HELLMANN H., Einführung in die quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937; pp. 285.
- [55] FEYNMAN R.P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 1939; 56:340-343.
- [56] BARONI, S., DAL CARSO, A., DE GIRONCOLI, S., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>
- [57] CAMP, P. E. V., DOREN, V. E. V., Total energy calculations in the DFT on binary compounds. *Int. J. Quantum Chem.* 1995; 55:339-345.
- [58] YOU, S. J., MIN, B. I., FREEMAN, A. J., Crossroads electronic structure of MnS, MnSe, and MnTe. *Phys. Stat. Sol. b* 2004; 241:1411-1414.
- [59] MURNAGHAN, F. D., The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 1944; 30:244-247.
- [60] KARCH, K., BECHSTEDT, F., PLETL, T., Lattice dynamics of GaN: Effects of 3d electrons. *Phys. Rev. B* 1997; 56: 3560-3563.
- [61] LAWAETZ, P., Stability of the Wurtzite Structure. *Phys. Rev. B* 5, 1972; 4039-4045.
- [62] BECHSTEDT, F., GROSSNER, U., FURTMULLER, J., Dynamics and polarization of group-III nitride lattices: A first-principles study. *Phys. Rev. B* 2000; 62:8003-8011.
- [63] KARCH, K., BECHSTEDT, F., Ab initio lattice dynamics of BN and AlN: covalent versus ionic forces. *Phys. Rev. B* 1997; 56:7404-7415.
- [64] SRIVASTAVA, G. P., TÜTÜNCÜ, H. M., GÜNHAN, N., First-principles studies of structural, electronic, and dynamical properties of Be chalcogenides. *Phys. Rev. B* 2004; 70:085206-085212.
- [65] KHENATA, R., SAHNOUN, M., BALTACHE, H., RERAT, M., RACHED, D., DRIZ, M., BOUHAFS, B., Structural, electronic, elastic and high-pressure properties of some alkaline-earth chalcogenides: An ab

- initio study. *Physica B* 2006; 371: 12-19.
- [66] OKOYE, C. M. I., Structural, electronic and optical properties of beryllium monochalcogenides. *Eur. Phys. J. B* 2004; 39:5-17.
- [67] GARCIA, A., COHEN, M. L., First-principles ionicity scales I. Charge asymmetry in the solid state. *Phys. Rev. B* 1993; 47:4215-4220.
- [68] WIE, S. H., ZUNGER, A., Chemical trends in band offsets of Zn- and Mn-based II-VI superlattices: *d*-level pinning and offset compression. *Phys. Rev. B* 1996; 53:R10457-R10460.
- [69] GONZALEZ-DIAZ, M., RODRIGEZ-HERNANDEZ, P., MUNOZ, A., Elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* 1997; 55:14043-14046.
- [70] PHILLIPS, J. C., Ionicity of the Chemical Bond in Crystals. *Rev. Mod. Phys.* 1970; 42:317-356.
- [71] UPADHYAYA, K. S., YADAV, M., UPADHYAYA, G. K., Lattice dynamics of IV-VI ionic semiconductors: An application to lead chalcogenides. *Phys. Stat. Sol. b*, 2002; 229:1129-1138.
- [72] RAUNIO, G., ALMQVIST, L., STEDMAN, R., Phonon Dispersion Relations in NaCl. *Phys. Rev.* 1969; 178:1496-1501.
- [73] TÛTÛTÛNCÛ, H. M., BAĞCI, S. SRIVASTAVA, G. P., ALBUDAK, A. T., UĐUR, G., Structural and dynamical properties of zinc-blende GaN, AlN, BN, and their (110) surfaces. *Phys. Rev. B* 2005; 71:195309-195319.
- [74] LOUDON, R., The raman effect in crystals. *Advan. Phys.* 1964; 13:423-482.
- [75] HUANG, K., On the Interaction between the Radiation field and ionic crystals. *Proc. R. Soc. A*, 1951; 208:352-365.
- [76] BORN, M., HUANG, K., Dynamical theory of crystal lattice. Oxford Univ. Press.: Oxford, 1954.
- [77] STROSCIO, M. A., DUTTA, M., Phonons in nanostructures, Cambridge Univ. Press.: Cambridge, 2005; pp. 18-25.
- [78] FELDMAN, D. W., PARKER, J. H., CHOYKE, W. J., PATRICK, L., Phonon dispersion curves by raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R, *Phys. Rev.* 1968; 173:787-793.
- [79] GORCZYCA, I., CHRISTENSEN, N. E., PELTZER BLANCA, E. L.,

RODRIGEZ, C. O., Optical phonon modes in GaN and AlN, *Phys. Rev. B* 1995; 51:11936-11939.

- [80] CAMACHO, J., CANTARERO, A., Phonon dispersion of wurtzite CdSe: the bond charge model. *Physica status solidi b* 2000; 220:233-236.

ÖZGEÇMİŞ

Sıtkı Duman, 03.04.1978'de Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 1995 yılında başladığı Selçuk Üniversitesi Fizik Eğitimi Bölümünü 1999 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi, Fizik Bölümünde Yüksek Lisansa başladı ve 2000 yılında Araştırma Görevlisi oldu. 2002 yılında Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. Bölümde doktora programının açılması ile birlikte 2004 yılında doktora eğitimine başladı. Halen Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünde Arş. Gör. olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk sahibidir.