

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AgXS₂ (X: B, Al, Ga, In) MALZEMELERİNİN
YAPISAL, ELEKTRONİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdullah Serhat AYIK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Mayıs 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AgXS₂ (X: B, Al, Ga, In) MALZEMELERİNİN
YAPISAL, ELEKTRONİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

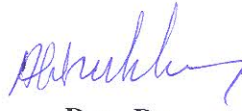
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Abdullah Serhat AYIK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 24.05.2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.
Sadık BAĞCI
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Ali ÇORUH
Üye



Doç. Dr.
Kadir GÖKŞEN
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Abdullah Serhat AYIK

24.05.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisansa başlamamda beni teşvik eden, ders ve tez aşamasında her zaman desteğini esirgemeyen değerli eşime şükranlarımı sunarım. Tez yazarken, kendisiyle oyun oynadığımız vakitlerden kimi zaman çalmak zorunda kaldığım sevgili oğluma teşekkür ederim. Yine bu süreçte, beni destekleyen Sakarya Valiliği İl Basın ve Halkla İlişkiler bürosundaki mesai arkadaşlarıma da teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca, bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2014-50-01-027) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| TEŞEKKÜR | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | iv |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | vii |
| TABLolar LİSTESİ | ix |
| ÖZET | x |
| SUMMARY | xi |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| KALKOPİRİT MALZEMELERİN KRİSTAL YAPISI | 4 |
| 2.1. Kristal Yapı ve Örgü | 4 |
| 2.1.1. Üç boyutlu örgü türleri | 5 |
| 2.2. Cisim Merkezli Tetragonal Örgü | 6 |
| 2.3. Kalkopirit Kristal Yapı | 9 |
| BÖLÜM 3. | |
| TEORİ | 11 |
| 3.1. Giriş | 11 |
| 3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi | 11 |
| 3.2.1. Thomas Fermi modeli | 12 |
| 3.2.2. Hohenberg-Kohn modeli | 12 |
| 3.2.3. Kohn-Sham denklemleri | 13 |

| | |
|---|----|
| 3.2.4. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA) | 15 |
| 3.2.5. Hibrit fonksiyonları | 16 |
| 3.3. Teorinin Uygulanışı: WIEN2k Programı | 17 |
| | |
| BÖLÜM 4. | |
| SONUÇLAR | 19 |
| 4.1. Malzemelerin Yapısal Özellikleri | 19 |
| 4.2. Malzemelerin Elektronik Özellikleri | 21 |
| 4.3. Elektronik Durum Yoğunluğu | 24 |
| 4.4. Malzemelerin Optik Özellikleri | 28 |
| 4.4.1. Malzemelerin reel ve imajiner dielektirik fonksiyonu | 29 |
| 4.4.2. Malzemelerin kırılma indisi | 36 |
| 4.4.3. Malzemelerin soğurma katsayısı | 39 |
| | |
| BÖLÜM 5. | |
| TARTIŞMA VE ÖNERİLER | 42 |
| | |
| KAYNAKLAR | 44 |
| ÖZGEÇMİŞ | 49 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|----------------------------|--|
| a | : Örgü parametresi |
| α | : Soğurma katsayısı |
| α_x | : Düzeltme terimi |
| $\alpha_{xx}(\omega)$ | : x ve y yönlerindeki soğurma eğrisi |
| $\alpha_{zz}(\omega)$ | : z yönündeki soğurma eğrisi |
| b | : Örgü parametresi |
| \vec{b} | : Ters örgünün temel yer değiştirme vektörü |
| c | : Örgü parametresi |
| DFT | : Yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| $E(n)$ | : Taban durumu enerjisi |
| E_{TF} | : Thomas-Fermi modelinde kinetik enerji |
| $E_{xc}[n]$ | : Değiş-tokuş korelasyon enerjisi |
| E_{xc}^{GGA} | : Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi |
| E_{xc}^{hybrid} | : Hybrid fonksiyonu değiş tokuş korelasyon enerjisi |
| E_x^{HF} | : Hartree-Fock değiş-tokuş fonksiyonu |
| E_x^{GGA} | : Genelleştirilmiş gradyent değiş-tokuş fonksiyonu |
| ϵ_{ij} | : Lagrange çarpanı |
| ϵ_{xc} | : Değiş-tokuş çarpanı |
| $\tilde{\epsilon}(\omega)$ | : Kompleks dielektrik fonksiyon |
| $\epsilon_1(\omega)$ | : Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı |
| $\epsilon_2(\omega)$ | : Kompleks dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı |
| $\epsilon_{xx}(\omega)$ | : x ve y yönlerindeki kutuplanmaya karşılık gelen dielektrik fonksiyonu |
| $\epsilon_{zz}(\omega)$ | : z yönündeki kutuplanmaya karşılık gelen dielektrik fonksiyonu |
| η | : Tetragonal oran |

| | |
|------------------|---|
| $F[n]$ | : Enerji fonksiyoneli |
| F_{xc} | : Değiş-tokuş korelasyon faktörü |
| $f(kn)$ | : Kristalin k dalga fonksiyonuna sahip n'inci öz değerine karşılık gelen Fermi dağılım fonksiyonu |
| \vec{G}_M | : Ters örgü vektörü |
| GGA | : Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı |
| HK | : Hohenberg ve Kohn |
| $J[n]$ | : Klasik elektrostatik itme terimi |
| \vec{k} | : Ana simetri vektörü |
| kn | : Kristalin n'inci öz değerine karşılık gelen dalga vektörü |
| k_{max} | : Maksimum ters örgü vektörü |
| κ | : İmajiner kırma indisi |
| LDA | : Yerel yoğunluk yaklaşımı |
| MP | : Monkhorst ve Pack |
| n | : Kırılma indisi |
| \tilde{n} | : Kompleks kırılma indisi |
| $n_{xx}(\omega)$ | : x ve y yönlerindeki kırma indisi değişimi |
| $n_z(\omega)$ | : z yönündeki kırma indisi değişimi |
| $n(\vec{r})$ | : Taban durumu elektronik yük yoğunluğu |
| OLS | : En küçük kareler |
| Ω | : Birim hücre hacmi |
| Ω' | : Ters örgü biri hücre hacmi |
| PBE | : Perdew-Burke-Enzerhof |
| Ψ | : Dalga fonksiyonu |
| R | : Yansıma katsayısı |
| R_{mt} | : Düzlem dalga yarıçapı |
| R_y | : Rydberg enerji birimi (13.6 eV=0.5 Hartree) |
| \vec{r} | : Konum vektörü |
| SPLS | : En küçük seyrek kısmi kareler |
| TF | : Thomas-Fermi |
| \vec{T} | : Kristal öteleme vektörü |
| $T[n]$ | : Kinetik enerji fonksiyonu |

| | |
|--------------------|---|
| $T_s[n]$ | : Etkileşmeyen elektron enerjisi |
| u | : Atomik yer değiştirme parametresi |
| $V_{ee}(n)$ | : elektron-elektron etkileşim enerjisi |
| $V_{eff}(\vec{r})$ | : Elektron yoğunluğu tarafından belirlenen etkin potansiyel |
| $V_{xc}(\vec{r})$ | : Değiş tokuş potansiyel enerjisi |
| $V_H(\vec{r})$ | : Klasik elektrostatik itme terimi |
| V_{xc} | : Değiş tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyel enerjisi |
| YS-PBE0 | : Yukawa Screened Hibrit Fonksiyonu |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Cisim merkezli tetragonal örgü | 7 |
| Şekil 2.2. Cisim merkezli tetragonal örgü için Birinci Brillouin Bölgesi | 8 |
| Şekil 2.3. AgInS ₂ için kalkopirit kristal yapısı | 9 |
| Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı | 15 |
| Şekil 3.2. Bir kristalin toplam enerjisini WIEN2k programı kullanılarak bilgisayarla yapılan hesaplamalardaki akış diyagramı | 18 |
| Şekil 4.1. AgBS ₂ kalkopirit malzemesinin PBE ve PBE0 enerji-hacim grafikleri .. | 19 |
| Şekil 4.2. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri | 21 |
| Şekil 4.3. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri | 22 |
| Şekil 4.4. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik durum yoğunluğu grafikleri | 26 |
| Şekil 4.5. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik durum yoğunluğu grafikleri | 27 |
| Şekil 4.6. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun reel kısmı | 31 |
| Şekil 4.7. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun reel kısmı | 32 |
| Şekil 4.8. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı | 34 |
| Şekil 4.9. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı | 35 |
| Şekil 4.10. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için kırılma indisi grafikleri | 37 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.11. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri için kırılma indisi grafikleri | 38 |
| Şekil 4.12. AgBS ₂ ve AgAlS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri soğurma katsayısı grafikleri | 40 |
| Şekil 4.13. AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenleri soğurma katsayısı grafikleri | 41 |

TABLolar LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü | 6 |
| Tablo 2.2. Tetragonal Örgü İçin Ters Örgü Vektörleri | 8 |
| Tablo 4.1. AgBS ₂ , AgAlS ₂ , AgGaS ₂ , AgInS ₂ kalkopirit malzemelerinin yapısal özellikleri | 20 |
| Tablo 4.2. AgBS ₂ , AgAlS ₂ , AgGaS ₂ , AgInS ₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin enerji aralığı değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması | 24 |
| Tablo 4.3. AgBS ₂ , AgAlS ₂ , AgGaS ₂ ve AgInS ₂ kalkopirit malzemeleri için hesaplanan dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ ve kırılma indisi $n_1(0)$ değerleri | 33 |

ÖZET

Anahtar Kelimeler: I-III-VI₂ bileşikleri, Kalkopirit yarıiletkenler, AgXS₂ malzemeleri.

Nüfusun ve sanayileşmenin arttığı, fosil enerji kaynaklarının azaldığı dünyamızda, enerji talebini karşılamak, temiz, ucuz, yüksek verimli enerji elde etmek için yapılan bilimsel çalışmalarda büyük bir artış gözlenmektedir. Özellikle, güneş enerjisi ve fotovoltaik hücrelerin üretilmesi bir hayli ilgi çekmektedir. I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenler, düşük maliyetleri, yüksek soğurma katsayıları, düşük toksik etkileri, mükemmel elektrik ve optik özellikleri nedeniyle güneş pillerinde soğurucu malzeme olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Bu yarıiletkenler, non-lineer optik uygulamalarda, ışık yayan diyotlarda, optik dedektörlerde, güneş pillerinde kullanılmaları nedeniyle yoğun bir biçimde çalışılmışlardır.

Bu tezde I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenler ailesinin üyeleri olan AgXS₂ (X: B, Al, Ga, In) malzemelerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri teorik bir model olan yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile incelenmiştir. Tüm malzemeler için elde edilecek sonuçlar, literatürde bulunan teorik ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Bu tez kapsamında optik özellikleri ilk kez incelenecek olan AgBS₂ malzemesi tezin özgün değerine büyük katkı sağlamaktadır. Son olarak tez kapsamında bulunacak sonuçlar kullanılarak, araştırılacak malzemelerin teknolojideki kullanım alanları tartışılmıştır.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF AgXS_2 (X: B, Al, Ga, In) MATERIALS

SUMMARY

Keywords: I-III-VI₂ compounds, Chalcopyrite semiconductors, AgXS_2 materials,

In our world where the population and industrialization are increasing and the sources of fossil energy are decreasing, there is a great increase in scientific studies to satisfy the energy demand and to obtain clean, cheap, high efficiency energy. In particular, the production of solar energy and photovoltaic cells is of great interest. Chalcopyrite semiconductors of type I-III-VI₂ have potency to be used as absorbing materials in solar batteries due to their low cost, high absorption coefficients, low toxicity, excellent electrical and optical properties. These semiconductors have been extensively studied because of their usability potential in technological areas as non-linear optical applications, light emitting diodes, optical detectors and solar cells.

In this thesis, the structural, electronic and optical properties of AgXS_2 (X: B, Al, Ga, In) materials, which are members of I-III-VI₂ type chalcopyrite semiconductors family, have been investigated by density functional theory which is a theoretical model. The results obtained for all materials are compared with the theoretical and experimental data available in the literature. Within the scope of this thesis, the optical properties of AgBS_2 material, which will be examined for the first time, make a great contribution to the original value of the thesis. Finally, using the results of the thesis, the areas of use of the materials to be investigated are discussed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda dünya çapında artan enerji tüketimi nedeniyle; temiz, ucuz, yüksek verimli fotovoltaik hücrelerin üretilmesi üzerine yapılan çalışmalarda büyük bir artış gözlenmektedir. I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenler, düşük maliyetleri, yüksek soğurma katsayıları, düşük toksik etkileri, mükemmel elektrik ve optik özellikleri nedeniyle güneş pillerinde soğurucu malzeme olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Bu yarıiletkenler, non-lineer optik uygulamalarda, ışık yayan diyotlarda, optik dedektörlerde, güneş pillerinde kullanılmaları nedeniyle yoğun bir biçimde çalışılmışlardır.

I-III-VI₂ ve II-IV-VI₂ kalkopirit bileşikleri elektronik aletlerin daha küçük boyutlarda üretilmesi ve güneş enerjisinin soğurulması gibi teknolojik uygulamalarda kullanılma potansiyelleri nedeniyle çok sayıda çalışmaya konu olmuşlardır [1-5]. Bu malzemeler tetragonal yapıda olduklarından çift kırıcılık özelliği de gösterebilmekte ve bu özellikleriyle lineer olmayan optik ile ilgili de uygulamalarda da kullanılabilirler [6,7]. Bu iki tip kalkopirit kristal çeşidinden I-III-VI₂ ailesi ve özellikle de I atomu olarak Cu içeren bileşikler ile ilgili çok daha fazla sayıda çalışma bulunmaktadır [8-12]. Özellikle CuInS₂ ve bileşikleri kullanılarak güneş pili uygulamalarında %10 - %20 aralığında elde edilen yüksek verimler bu malzemelere olan ilgiyi daha da artırmıştır [13-16]. Cu bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların yoğun ilgi görmesi nedeniyle, I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenlerde I atomu Ag seçilerek de yeni araştırmalar da hız kazanmıştır. Ag içeren bileşiklerle ilgili ilk çalışmada AgGaS₂, AgAlS₂ ve AgAlSe₂ yarıiletkenleri 1971 yılında tek kristal olarak elde edilmiş ve enerji aralığı değerleri bulunmuştur [17]. 1975 yılında Koschel, Sarger ve Baars AgInS₂ için infrared spektroskopisi ile optik fonon modlarını belirlemişlerdir [18]. 1976 yılında yapılan çalışmada ise AgInS₂'nin elektrik ve optik özellikleri deneysel olarak incelenmiştir [19]. 1983 yılında Martinez ve arkadaşları farklı x

değerleri için $\text{AgInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ yarıiletkenlerini sentezleyerek örgü parametrelerini, enerji aralıklarını, erime noktalarını ve manyetik duygunluklarını ölçmüşlerdir [20]. 1993 yılında Horinaka ve arkadaşları AgAlM_2 (M: S, Se, Te) bileşiklerinin optik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarında, bu malzemelerin optik ışık ayırıcı bir filtre olarak kullanılabilme potansiyellerinin olduğunu göstermişlerdir [21]. Lavrentyev ve arkadaşları ise 1997 yılında AgGaS_2 ve AgInS_2 kalkopirit yarıiletkenlerinin kimyasal bağlanmalarını X-ışınları spektroskopisi yöntemi ile incelemişlerdir [22]. 2000'li yıllara gelindiğinde kalkopirit malzemelerin teknolojik uygulamalarda kullanımı üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Bununla birlikte yapılan teorik çalışmalar da artmıştır. 2000 yılında Steiner ve arkadaşları kalkopirit tabanlı güneş pilleri üreterek özelliklerini incelemişlerdir [23]. Bir yıl sonra, $\text{AgIn}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$ kristalleri deneysel olarak elde edilmiş, optik ve elektrik özellikleri araştırılmıştır [24]. Akaki ve arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada AgInS_2 ince filminin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemişlerdir [25]. Aynı yıl yapılan başka bir çalışmada ise Bodnar ve Yasyakevich, farklı x değerleri için ürettikleri tek kristal $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ malzemelerinin termal genleşmelerini ve termal iletkenliklerini araştırmışlardır [26]. Brik, 2009 yılında ilk prensipler metodu ile AgGaS_2 için elektronik ve optik özellikleri hesaplamıştır [27]. Aynı yıl Kumar ve arkadaşları I-III-VI₂ ve II-IV-V₂ tipi kalkopirit yarıiletkenler için teorik olarak Debye sıcaklıklarını ve erime noktası değerlerini bulmuşlardır [28]. Yine 2009 yılında Omata, Nose ve Matsuo AgInSe_2 , AgGaS_2 , AgGaSe_2 malzemelerinin farklı nanokristal büyüklükleri için bant aralıklarının nasıl değiştiğini hesaplamışlardır [29]. 2011 yılında Mishra ve Ganguli yaptıkları teorik çalışmada yerel yoğunluk yaklaşımı kullanarak AgAlM_2 (M: S, Se, Te) kalkopirit yarıiletkenlerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelenmiş ve hepsinin direk bant aralığına sahip olduklarını bulmuşlardır [30]. Ancak bu çalışmada elde edilen enerji aralığı değerleri de deneysel verilerden oldukça uzaktır. Aynı yıl, Chen, Zhong ve Zou CuInS_2 , AgInS_2 gibi I-III-VI₂ tipi yarıiletken nanokristallerin sentezlenmesi ve spektroskopik çalışmaların geliştirilmesi konusunda bir çalışma yapmışlardır [31]. 2012 yılında Zhong, Bai ve Zou CuInS_2 , AgInS_2 gibi I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenlerin nanokristal yapılarının optoelektronik ve biyoteknoloji uygulamalarındaki önemini anlatmışlardır [32]. 2013 yılında Liu ve arkadaşları yüksek kalitede CuInS_2 ve AgInS_2 nanokristalleri üreterek

biyogörüntüleme için uygunluklarını araştırmışlardır [33].

2014 yılında Ho ve Pan CuAlS_2 ve AgAlS_2 tek kristallerini üreterek yapısal analizini yapmışlar ve optik özelliklerini incelemişlerdir [34]. Yapılan diğer bir deneysel çalışmada çok eklemlili fotovoltaiik aygıtlarda AgInS_2 nano yapısının aktif malzeme olarak kullanılabilceği belirtilmiştir [35]. AgInS_2 ince filmi ile yapılan başka bir çalışmada ise güneş pili uygulamaları için iyi bir soğurucu olduğu sonucuna ulaşılmıştır [36]. Sharma ve arkadaşları yaptıkları farklı iki teorik çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak AgInS_2 , AgInSe_2 , AgAlS_2 ve AgAlSe_2 kalkopiritlerinin yapısal, elektronik, optik, elastik ve termal özelliklerini incelemişlerdir [37,38]. 2015 yılında yoğunluk fonksiyonel teorisi ve hibrit fonksiyonları kullanılarak yapılan teorik bir çalışmada AgAlX_2 (X: S, Se, Te) yarıiletkenlerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir [39].

Bu tezde I-III-VI₂ tipi kalkopirit yarıiletkenler ailesinin üyeleri olan AgXS_2 (X: B, Al, Ga, In) malzemelerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri teorik bir model olan yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenecektir. Tüm malzemeler için elde edilecek sonuçlar, literatürde bulunan teorik ve deneysel verilerle karşılaştırılacaktır. Bu tez kapsamında optik özellikleri ilk kez incelenecek olan AgBS_2 malzemesi tezin özgün değerine büyük katkı sağlamaktadır. Son olarak tez kapsamında bulunacak sonuçlar kullanılarak, araştırılacak malzemelerin teknolojideki kullanım alanları tartışılacaktır.

BÖLÜM 2. KALKOPİRİT MALZEMELERİN KRİSTAL YAPISI

2.1. Kristal Yapı ve Örgü

Kristal, periyodik olarak düzenli bir şekilde dizilmiş atom veya atom gruplarından oluşan, üç boyutlu bir örgüdür. “Tüm kristallerin yapısı kendine has bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur” [40]

Örgü ise, kristalin atomlarıyla sabit bir bağıntısı olan ve gerçek kristalin üzerine kurulduğunu varsaydığımız, bir nevi iskelet ve ya çatıdan ibaret sanal noktalar takımıdır. “Bir örgü \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r} = \vec{r}' + m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

olan \vec{r}' konumlu yerde de aynıdır” [40]. Buradaki m_1 , m_2 ve m_3 tamsayılarıdır. Böylece kristali basit şekilde şöyle de tanımlayabiliriz.

$$\text{Kristal yapı} = \text{Örgü} + \text{Baz} \quad (2.2)$$

“Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktasından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{u_1, u_2, u_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 vektörlerine ilkel öteleme

vektörleri denir. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu vektörlerle oluşturulur. Bir örgü öteleme operasyonu,

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.3)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir.

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 ilkel eksenleriyle tanımlanan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir”[40]:

$$\Omega = |\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.4)$$

2.1.1. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutta Tablo 1.1.’de görüldüğü gibi 14 farklı örgü türü vardır. “En genel örgü triklinik olup, 13 tane özel örgü bulunur. Hücre yapısı özelliğine göre ayrılmak istendiğinde, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve altıgen olmak üzere 7 farklı hücre türüne dayanan sistemler şeklinde bu örgüleri sınıflandırabiliriz” [40].

Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü

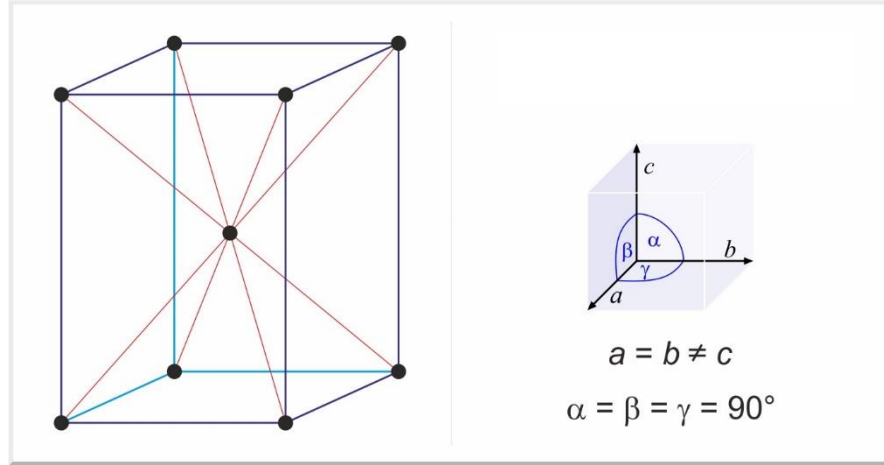
| Sistem | Örgü sayısı | Birim hücre eksen ve açılarının özellikleri |
|------------|-------------|---|
| Triklinik | 1 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ |
| Monoklinik | 2 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ |
| Ortorombik | 4 | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Tetragonal | 2 | $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Kübik | 3 | $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| Trigonal | 1 | $a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Altıgen | 1 | $a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ |

Tezde çalışılan malzemeler cisim merkezli tetragonal örgüde olduğundan bu kısımda cisim merkezli tetragonal örgüden bahsedeceğiz.

2.2. Cisim Merkezli Tetragonal Örgü

Şekil 2.1.'de görülen bu yapıda örgü noktaları, köşelerde ve cisim merkezinde bulunur. Bu yapının temel örgü vektörleri aşağıdaki gibidir.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) - \frac{c}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y}) + \frac{c}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y}) + \frac{c}{2}\hat{z} \quad (2.5)$$



Şekil 2.1. Cisim merkezli tetragonal örgü

Bilindiği gibi işlemleri kolaylaştırmak amacıyla ters örgü vektörleri kullanılmaktadır.

Ters örgü aşağıdaki gibi bir eşitlikle tanımlanır [41]:

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.6)$$

Burada m_j değerleri sıfır olabileceği gibi, pozitif ve negatif tamsayı değerleri de alabilirler. \vec{b}_j değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri şu şekilde verilir:

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \Omega' = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.7)$$

İlk ifadede yer alan \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün yer değiştirme vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

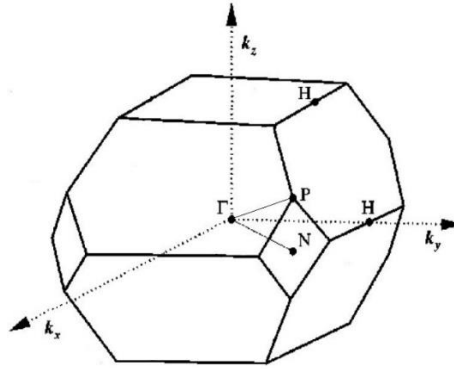
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.8)$$

Bu eşitliklerden yüzey merkezli yapının ters örgüsünün temel yer değiştirme vektörleri,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{k}_x + \hat{k}_y), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{k}_x) + \frac{2\pi}{c}(\hat{k}_z), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{k}_y) + \frac{2\pi}{c}(\hat{k}_z) \quad (2.9)$$

şeklinde bulunurlar.

Bu yapının I. Brillouin bölgesi Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Cisim merkezli tetragonal örgü için Birinci Brillouin Bölgesi

Bu şekildeki ana simetri yönleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

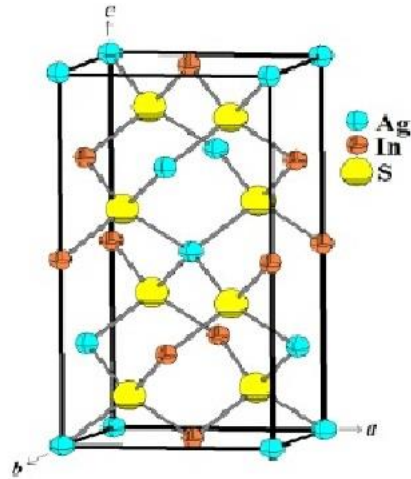
$$\vec{k} = u\vec{b}_1 + v\vec{b}_2 + w\vec{b}_3 : (u, v, w) \quad (2.10)$$

Tablo 2.2. Tetragonal Örgü İçin Ters Örgü Vektörleri

| Simetri Noktaları (u, v, w) | $[k_x, k_y, k_z]$ |
|--|--|
| $\Gamma : (0, 0, 0)$ | $[0, 0, 0]$ |
| $X : \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$ | $\left[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right]$ |
| $N : \left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$ | $\left[\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{c}\right]$ |
| $P : \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ | $\left[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c}\right]$ |

2.3. Kalkopirit Kristal Yapı

Bu tezde çalışılan malzemelerin Bravais Örgüsü cisim merkezli tetragonal örgü olup kristal yapıları ise uzay grubu I-42m olan kalkopirit kristal yapıdır. Bu yapı, daha kolay anlaşılabilmesi için Çinko Sülfür (ZnS) yapı ile ilişkilendirilebilir. Bu yapıda anyon (S) atomları, ZnS yapıdaki yerlerine benzer yerlerde bulunmakla beraber, kation (Ag ve In) atomları farklı bir dağılıma sahiptir. Kation atomlarının yerlerinin farklı olması ZnS yapıdaki a ekseninin yaklaşık iki katı uzunluğunda bir c eksenini oluşmasına ve dolayısıyla birim hücrenin tetragonal yapıya dönüşmesine yol açar. Oluşan bu yeni yapıda her S atomu iki Ag ve iki In atomu ile bağlanmıştır. Bu yapı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. AgInS₂ için kalkopirit kristal yapısı

Bu kristal yapıdaki atomların pozisyonları şu şekildedir:

$$Ag(0, 0, 0), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); In\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}\right); S\left(u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right), \left(u, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right), \left(\frac{3}{4}, u, \frac{7}{8}\right), \left(\frac{1}{4}, u, \frac{7}{8}\right)$$

Buradaki u değişkeni, anyon yer değiştirme parametresi olarak adlandırılır ve örgü sabitleri cinsinden aşığıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$u = \frac{1}{2} - \left[\frac{c^2}{32a^2} - \frac{1}{16} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Bu parametre anyon atomlarının ideal yerlerinden ne kadar yer değiştireceklerinin bir ölçüsüdür.

BÖLÜM 3. TEORİ

3.1. Giriş

Alaşımların elektronik yapıları oldukça karmaşıktır. Bu karmaşık yapıyı belirlemeye yönelik birçok deneysel teknik ve teorik model geliştirilmiştir. Teorik modellemeler özellikle kristal yapı halindeki katı cisimlerin yapısal, elektronik ve optiksel özelliklerinin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teorik modellerden biri de Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine “Density Functional Theory” (DFT) dayalı modellemedir. Bu teorik modelleme özellikle kristal yapı halindeki katı cisimlerin yapısal ve elektronik analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. DFT, diğer çok cisim teorilerine göre hem daha basit, hem de nicel olarak doğru sonuçlar veren güçlü bir tekniktir. Bu modelleme ile yapılan hesaplamalar deneysel yöntemlerle yapılan hesaplamalar ile uyum içinde olmaktadır. Bu bölümde öncelikle DFT'nin dayandığı temellerden biri olan çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı anlatılacaktır. Daha sonra yoğunluk fonksiyon teorisinin dayandığı temel esaslar hakkında bilgi verilecektir.

3.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Temeli yoğunluk fonksiyonel 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 kullanılabilmeleri ve bu metotların hesaplanmasında sadece atom numarası ve kristal yapıya ihtiyaç duyulmasıdır. DFT, elektron yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ temel değişken kabul ederek çok elektrona sahip sistemlerin taban durumu özelliklerini belirler. Ayrıca, katıların elektronik yapılarını başarılı şekilde hesaplayabilen çok önemli bir yaklaşımdır. DFT temel değişken olarak elektron

yoğunluğunu kullandığından dolayı, çok büyük sistemleri bile hesaplama olanağına sahiptir. Yoğunluk fonksiyonel teorisinin temelleri, 1920’lerde Thomas ve Fermi’nin [42], [43], [44] ve Lundqvist’in [45] yaptığı çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn [46] ve Kohn-Sham [47] tarafından atılmıştır.

3.2.1. Thomas-Fermi modeli

DFT’de karmaşık N-elektron dalga fonksiyonu $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ yerine çok daha basit olan elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ göz önüne alınır. Bununla ilgili ilk çalışmalar Thomas – Fermi tarafından 1927’de yarı-klasik bir yaklaşım kullanılarak yapılmıştır [42]. Bu modelde temel varsayım, çok-parçacık sistemindeki elektronik dağılımın istatistiksel olarak ele alınabileceğidir. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF}(n) = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

eşitliğiyle verilmektedir. (3.1) denklemi TF kinetik enerji fonksiyoneli olarak adlandırılır. TF teoremi önemli bir adım olmasına rağmen bir atomun değiş-tokuş enerjisini dikkate almamasından dolayı sınırlıdır.

3.2.2. Hohenberg–Kohn modeli

Hohenberg ve Kohn [46], 1964 yılında çok cisim problemini yoğunluk fonksiyonel teorisini geliştirerek çözmüşlerdir. Hohenberg ve Kohn yoğunluk fonksiyonel teorisini iki teorem ile açıklamışlardır.

Birinci Hohenberg–Kohn (HK) teoremi, N-elektron sistemi ve $v(\vec{r})$ dış potansiyeli yerine, temel değişken olarak $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunu kabul eder. Küçük bir sabit eklenmesiyle $v(\vec{r})$ dış potansiyelini, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu belirler [46]. “Dış potansiyel elektron yoğunluğu ile belirlenir.” şeklinde ifade edilir.

İkinci HK teoremi elektron yoğunluğuna bağlı enerji fonksiyonelinin, $E(n)$, taban durumu enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterli olduğunu söyler. İkinci HK

teoremi enerji varyasyon ilkesine dayanır [46]. Bu teorem, TF modelindeki varyasyon ilkesini doğrulamaktadır, yani $E_{TF}(n)$ ifadesi DFT’de yer alan $E(n)$ ’nin yaklaşık bir ifadesidir.

3.2.3. Kohn–Sham denklemleri

Kohn–Sham 1965 yılında elde ettikleri eşitliklerle, hem taban durumu enerjisini minimum yapan $n(\vec{r})$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamışlardır hem de dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından $n(\vec{r})$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisi hakkında bilgi edinmişlerdir [47].

Çok elektronlu bir sistemin taban durumu enerjisini aşağıdaki enerji fonksiyoneli yardımıyla minimize edebiliriz:

$$E[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad (3.2)$$

Burada $F[n] = T[n] + V_{ee}(n)$ olup, birinci terim kinetik enerji ile ikinci terim elektron-elektron etkileşim enerjisinin toplamından oluşmaktadır. $F[n]$, dış $v(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız olarak tanımlanır ve evrensel bir fonksiyondur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için Kohn ve Sham [47], kinetik enerji fonksiyonu $T[n]$ için bir yaklaşım önerdiler. Burada $F[n]$ fonksiyoneli için daha genel bir ifade yazabiliriz:

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3)’deki $T_s[n]$ ifadesi bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, $J[n]$ ifadesi klasik elektrostatik itme terimi ve son olarak $E_{xc}[n]$ ifadesi ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Sonuç olarak, Eşitlik (3.3)’ün minimum olabilmesi için:

$$H_{eff}\Psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.4)$$

şartını sağlaması gerekmektedir. Burada, ε_{ij} Lagrange çarpanıdır. $v_{eff}(\vec{r})$ ifadesi de elektron yoğunluğu tarafından belirlenen etkin potansiyel olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik (3.4)'deki $v_{eff}(\vec{r})$ ifadesini aşağıdaki gibi daha genel olarak ifade edebiliriz:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Burada $v_{xc}(\vec{r})$ 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve $v_H(\vec{r})$ ifadesine de klasik elektrostatik itme terimi denir. Dolayısıyla verilen bir $v_{xc}(\vec{r})$ için aşağıdaki tek elektron denklemlerini (N tane) çözersek

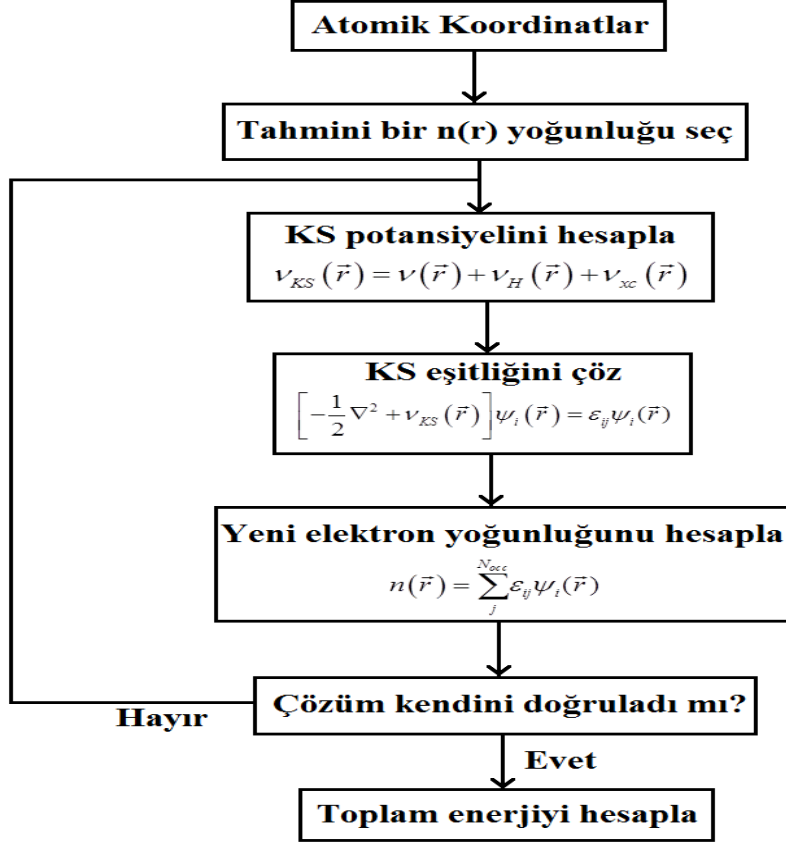
$$n(\vec{r}) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \Psi_j(\vec{r}) \quad (3.6)$$

niceliğini hesaplayabiliriz.

Yukarıdaki Eşitlik (3.4), Eşitlik (3.5) ve Eşitlik (3.6) denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [47]. Bu denklemler kendini doğrularak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1.'de verilen algoritma diyagramıyla açık şekilde gösterilmiştir [48], [49]. Eşitlik 3.4'de yer alan $v_{eff}(\vec{r})$ etkin potansiyel ifadesi değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$ cinsinden Eşitlik 3.5'de gösterilmiştir. $E_{xc}[n]$ ifadesini daha açık olarak aşağıdaki ifadeyle belirtilebilir:

$$E_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{dis}[n] - H[n] \quad (3.7)$$

Eşitlik (3.7) ile verilen değiş-tokuş korelasyon enerjisinin elde edebilmenin bir çok yolu vardır. Burada sadece tezde kullanılan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı “Generilized Gradian Approximation” (GGA) açıklanacaktır.



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı

3.2.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

“Yerel yoğunluk yaklaşımının (LDA) başarısı, bir adım daha ileri gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA) oluşmasına imkân sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktadaki elektronik yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ ’nin yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla_n|$ olarak ifade edilen gradyentinin de hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. GGA birçok sistem için LDA’ya göre bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin eder. Bu yaklaşımın genel ifadesi:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.8)$$

şeklindedir” [50].

Eşitlik (3.8)’deki F_{xc} fonksiyonelinin çeşitli formları birçok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Perdew-Burke-Wang [51], Lee-Yang-Parr [52], Perdew-Wang [53], Perdew-Shewey [54] ve Perdew-Burke-Ernzerhof [55] örnek olarak gösterilebilir. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü LDA üzerine eklenerek aşağıdaki şekilde genişletildi:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (3.9)$$

3.2.5. Hibrit fonksiyonları

Bilindiği gibi, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) gibi standart yarı-yerel yaklaşımlar (LDA ve GGA) yarı iletkenlerin bant aralığı için deneysel sonuçlardan yaklaşık %30-%100 kadar daha düşük sonuçlar vermektedir [56,57]. Bu nedenle, bu tezde GGA yaklaşımının yanı sıra elektronik ve optik özellikler için daha iyi sonuçlar veren Yukawa Screened-PBE0 (YS-PBE0) hibrit fonksiyonları da kullanılmıştır [58]. Bu fonksiyonlar daha önce anlatılan değiş-tokuş korelasyon enerjisinin aşağıdaki gibi yeniden düzenlemesiyle elde edilir.

$$E_{xc}^{hybrid} = E_{xc}^{GGA} + \alpha_x (E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad (3.10)$$

Buradaki E_x^{HF} ve E_x^{GGA} terimleri sırasıyla Hartree-Fock ve GGA değiş-tokuş fonksiyonlarını temsil ederken, α_x ise 0-1 aralığında değişebilen bir düzeltme terimidir. Bu parametre geniş bant aralıklı yalıtkanlar için büyük değerler alırken metaller için çok küçük değerler almalıdır.

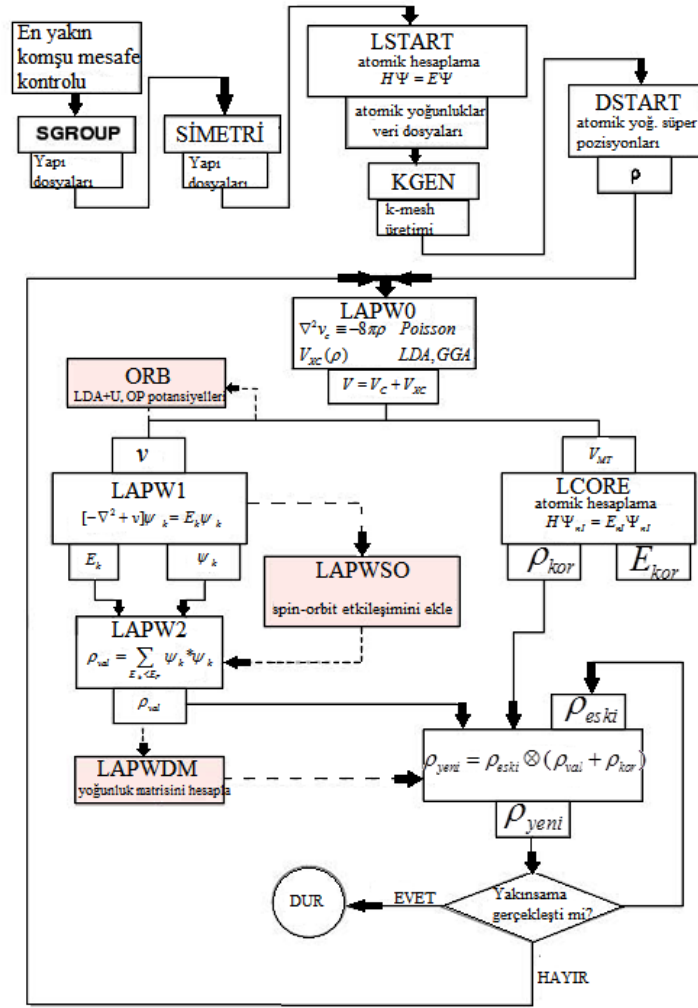
3.3. Teorinin Uygulanışı: WIEN2k Programı

Bu çalışmada yoğunluk fonksiyonel teorisi tabanlı WIEN2k [59] simülasyon programı kullanılarak AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂, AgInS₂ kalkopirit yarı iletkenlerinin yapısal, elektronik ve optiksel özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada WIEN2k simülasyon programı kullanılarak bilgisayarla yapılan hesaplamalarda Şekil 3.2’de görülen algoritma diyagramı kullanıldı [59]. “Kullanılan program, tahmini bir elektron yoğunluğunu kullanarak enerjinin minimum değerini bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren elektron yoğunluğu fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözülmesi gerekir.” [59]

Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim etkileri hem GGA fonksiyonlarından biri olan Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) [60] hem de hibrit fonksiyonları kullanılarak ele alınmıştır. Toplam enerjiyi elde etmek için, Kohn-Sham dalga fonksiyonları $R_{mt}K_{max}=7.5$ ’a genişletildi (Burada, R_{mt} düzlem dalga yarıçapı, K_{max} ise maksimum ters örgü vektörünü temsil etmektedir). Açısal momentum genişlemesi $l_{max} = 10$ olarak seçilmiştir. Yük yoğunluğu Fourier genişlemesi için en büyük G vektörünün büyüklüğü $12 R_y^{1/2}$ olarak tanımlanmıştır. Kor seviyelerini değerlik seviyelerinden ayırmak için kesilme (cut-off) enerji değeri $-6 R_y$ olarak belirlendi. Brillouin bölgesini tanımlamak için Monkhorst ve Pack’ın (MP) standart özel k-noktaları tekniği kullanılmıştır [61].

Bu çalışmada, ters uzayda I. Brillouin bölgesinin tanımlanmasında yarı-yerel GGA hesaplamaları için $6 \times 6 \times 6$ MP örgüsü (k-mesh), YS-PBE0 hibrit hesaplamalarında ise $4 \times 4 \times 4$ MP örgüsü (k-mesh) kullanılmıştır. Hibrit hesaplamalarında kullanılan ekranlama parametresi (λ) 0.165 bohr^{-1} olarak seçilmiştir.

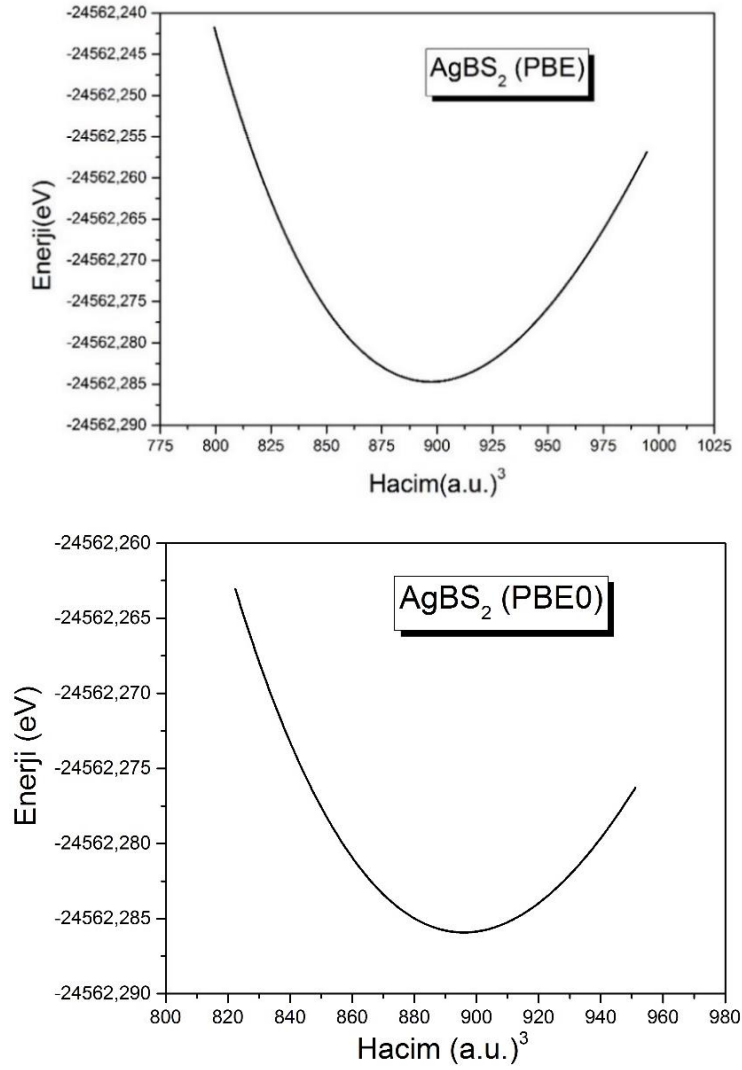


Şekil 3.2. Bir kristalin toplam enerjisini WIEN2k programı kullanılarak bilgisayarla yapılan hesaplamalardaki akış diyagramı

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Malzemelerin Yapısal Özellikleri

Malzemelerin diğer özelliklerini hesaplayabilmek için ilk olarak yapısal özellikleri incelenmelidir. Bu nedenle, bu kısımda enerji-hacim grafiği kullanılarak her bir malzeme için örgü parametreleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. AgBS₂ kalkopirit malzemesinin PBE ve PBE0 enerji-hacim grafikleri

AgBS₂ kalkopirit malzemesinin enerji-hacim grafiği Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekildeki ilk grafik GGA hesaplama sonuçlarını gösterirken, ikinci grafikte hibrit fonksiyonları kullanılarak elde edilen sonuçlar görülmektedir. Bu grafiklerde farklı örgü sabiti değerlerinden elde edilen hacim değerleri için bağlanma enerjileri bulunmuştur. Grafiklerden görüldüğü üzere, parabol bir minimum değere ulaşmaktadır. Bu minimum değer, malzemenin en kararlı olduğu durumu göstermektedir ve örgü parametrelerinin hesaplanması için kullanılır. Benzer şekilde tezde çalışılan diğer malzemeler için de grafikler çizilmiş ve örgü parametreleri hesaplanmıştır. Tablo 4.1.'de GGA ve hibrit fonksiyonları için hesaplanan örgü parametreleri ve bu değerlerle kıyas yapmak için deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilen değerlere de yer verilmiştir.

Tablo 4.1. AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂, AgInS₂ kalkopirit malzemelerinin yapısal özellikleri.

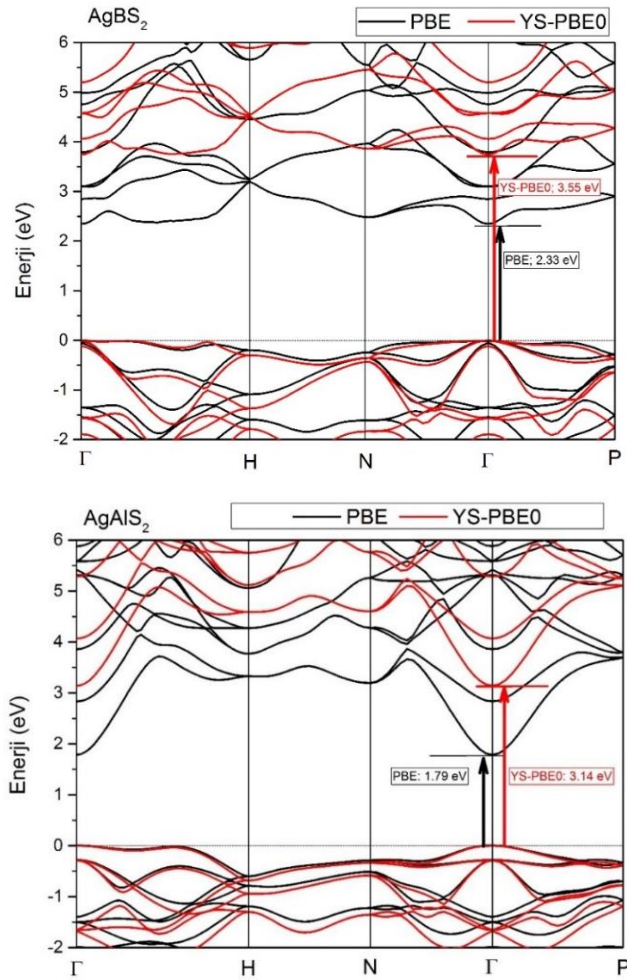
| | a(A ⁰) | c(A ⁰) | η:c/2a | u |
|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| AgBS ₂ | 5.120 (PBE) | 10.138 (PBE) | 0.990 (PBE) | 0.330 (PBE) |
| | 5.119 (PBE0) | 10.136 (PBE0) | 0.990 (PBE0) | 0.332 (PBE0) |
| AgAlS ₂ | 5.773 (PBE) | 10.515 (PBE) | 0,910 (PBE) | 0.293 (PBE) |
| | 5.770 (PBE0) | 10.453 (PBE0) | 0.905 (PBE0) | 0.291 (PBE0) |
| | 5.647 [62] (GGA) | 10.057 [62] (GGA) | 0.889 [62] (GGA) | 0.326 [62] (GGA) |
| | 5.695 [63] (Den) | 10.260 [63] (Den) | 0.901 [63] (Den) | 0.300 [64] (Den) |
| AgGaS ₂ | 5.811 (PBE) | 10.597 (PBE) | 0.911 (PBE) | 0.285 (PBE) |
| | 5.750 (PBE0) | 10.465 (PBE0) | 0.910 (PBE0) | 0.285 (PBE0) |
| | 5.757 [63] (GGA) | 10.299 [62] (GGA) | 0.898 [62] (GGA) | 0.281 [62] (GGA) |
| | 5.754 [64] (Den) | 10.304 [63] (Den) | 0.895 [63] (Den) | 0.291 [64] (Den) |
| AgInS ₂ | 5.952 (PBE) | 11.591 (PBE) | 0.973 (PBE) | 0.257 (PBE) |
| | 5.949 (PBE0) | 11.517 (PBE0) | 0.968 (PBE0) | 0.259 (PBE0) |
| | 5.861 [62] (GGA) | 11.203 [62] (GGA) | 0.950 [62] (GGA) | 0.264 [62] (GGA) |
| | 5.876 [63] (Den) | 11.201 [63] (Den) | 0.953 [63] (Den) | 0.250 [64] (Den) |

Tabloda, a ve c değerleri kalkopirit kristal yapının örgü parametrelerini gösterirken, u atomik yer değiştirme parametresi, η ise tetragonal orandır. Görüldüğü gibi GGA ve hibrit hesaplamalarından elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyum içindedir. Bu uyum ileride yapılacak olan elektronik ve optik özelliklerin incelenmesi işlemleri için oldukça güven vericidir. Tabloya bakıldığında a ve c değerlerinin AgBS₂ yarı iletkeninden AgInS₂ yarı iletkenine giderken arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, her

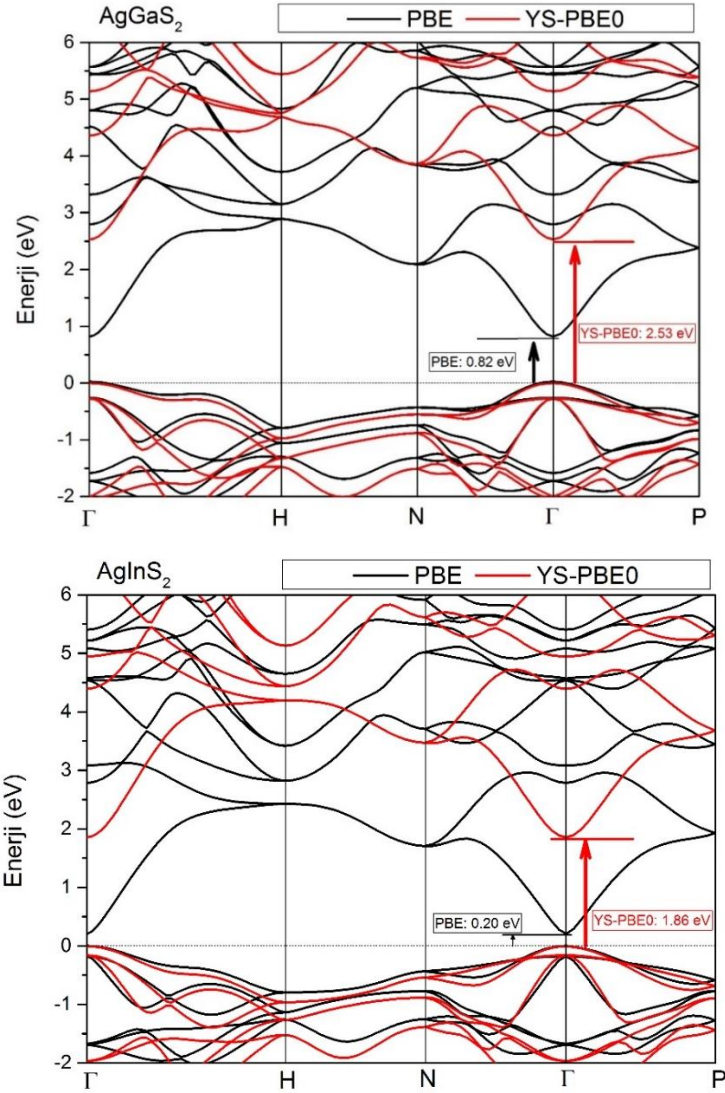
materyalde bulunan Grup III (B, Al, Ga, In) atomlarının atom yarıçapının giderek büyümesidir. Kalkopirit malzemeler için eski çalışmalarda [65] genelde 1 olarak elde edilen η değeri hesaplamalarımızda da 1'e yakın çıkmıştır. Anyon yer değiştirme parametresi u ise kalkopirit yapıdaki yarı iletkenlerde anyon atomunun konumunu belirlemede önemli bir rol oynar. Görüldüğü gibi bu değer de daha önce elde edilen deneysel verilerle uyum içindedir.

4.2. Malzemelerin Elektronik Özellikleri

AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik özellikleri bu kısımda incelenecektir. Bu inceleme için iki farklı metot kullanılmıştır. Bu iki metot ile elde edilen veriler Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'de sunulmuştur.



Şekil 4.2. AgBS_2 ve AgAlS_2 kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri. Siyah çizgiler PBE hesaplamalarını gösterirken, kırmızı çizgiler YSPBE-0 metodu ile elde edilen sonuçlardır.



Şekil 4.3. AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri. Siyah çizgiler PBE hesaplamalarını gösterirken, kırmızı çizgiler YSPBE-0 metodu ile elde edilen sonuçlardır.

Şekil 4.2.'de AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerde PBE sonuçları siyah çizgilerle gösterilirken, kırmızı çizgiler YS-PBE0 hesaplama sonuçlarını göstermektedir. İki farklı metot ile elde edilen sonuçlar şekil bakımından birbirine benzer olmasına rağmen, bant aralığı değerleri birbirinden oldukça farklıdır.

AgBS₂ ve AgAlS₂ yarıiletkenleri için PBE metodu ile hesaplanan bant aralığı sonuçları sırasıyla 2.33 eV ve 1.79 eV olarak bulunmuştur. YS-PBE0 kullanılarak elde edilen bant aralığı değerleri ise AgBS₂ ve AgAlS₂ için 3.55 eV ve 3.14 eV'dir. Literatürde AgBS₂ için deneysel bant aralığı değeri bulunmazken, AgAlS₂ için deneysel bant aralığı 3.13 eV olarak ölçülmüştür [66]. Ayrıca her iki yarıiletken için de valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı dalga vektörüne karşılık gelmektedir. Dolayısıyla hem AgBS₂ hem de AgAlS₂ doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerdir.

Şekil 4.3.'de ise AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenlerinin elektronik bant yapısı grafikleri sunulmuştur. Şekillerdeki siyah ve kırmızı çizgiler sırasıyla PBE ve YS-PBE0 sonuçlarını ifade etmektedir. AgGaS₂ yarıiletkeni için hesaplanan bant aralığı değeri PBE metodu ile 0.82 eV değerini verirken, YS-PBE0 metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda bu değer 2.53 eV olarak bulunmuştur. Bu değer deneysel ölçüm sonucu olan 2.51 eV ile çok iyi bir uyum içindedir [67]. Enerji bant aralığı değeri AgInS₂ için ise PBE ve YS-PBE0 hesaplama metodlarıyla sırasıyla 0.20 eV ve 1.86 eV olarak elde edilmiştir. AgInS₂ için YS-PBE0 değeri 1.86 eV olarak ölçülen deneysel veri ile oldukça uyumludur [68]. AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenleri de AgBS₂ ve AgAlS₂ yarıiletkenlerine benzer şekilde doğrudan bant aralığına sahiptirler.

Tablo 4.2.'de AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için hesaplanan elektronik enerji aralığı değerleri ile daha önce elde edilen teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi AgBS₂ yarıiletkeni için OLS (Ordinary Least Squares)(En küçük kareler) ve SPLS (Sparse Partial Least Squares) (En küçük seyrek kısmi kareler) metodları ile elde edilen sonuçlar bu çalışmada YS-PBE0 metodu ile bulunan sonuç ile uyum içindedir. Ayrıca diğer yarıiletkenler için yine YS-PBE0 metodu ile elde edilen sonuçların deneysel değerlerle mükemmel bir uyum içinde olduğu da tablodan görülmektedir.

Bu çalışmada hibrit fonksiyonları kullanılarak elde edilen bant aralığı değerlerinin, literatürden alınan ve diğer metotlar kullanılarak bulunan sonuçlara göre deneysel verilerle daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla kalkopirit yarıiletkenlerin elektronik özelliklerinin incelenmesinde hibrit fonksiyonların kullanılmasının daha isabetli olacağı sonucuna ulaşılmıştır.

Tablo 4.2. AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂, AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin enerji aralığı değerlerinin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

| Malzeme | Enerji Aralığı (E _g) (eV) | Metot | Referans |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|------------|
| AgBS ₂ | 2.17 | PBE | Bu çalışma |
| | 3.45 | YS-PBE0 | Bu çalışma |
| | 2.93 | Teori (OSL) | [69] |
| | 3.25 | Teori (SPLS) | [69] |
| AgAlS ₂ | 1.79 | PBE | Bu çalışma |
| | 3.14 | YS-PBE0 | Bu çalışma |
| | 3.13 | Deneysel | [66] |
| | 3.34 | Teori (HSE06) | [70] |
| | 3.05 | Teori (WC-GGA mBj) | [38] |
| AgGaS ₂ | 0.82 | PBE | Bu çalışma |
| | 2.53 | YS-PBE0 | Bu çalışma |
| | 2.51 | Deneysel | [67] |
| | 2.42 | Teori (WC-GGA mBj) | [71] |
| AgInS ₂ | 0.20 | PBE | Bu çalışma |
| | 1.86 | YS-PBE0 | Bu çalışma |
| | 1.86 | Deneysel | [68] |
| | 1.61 | Teori (WC-GGA mBj) | [37] |

4.3. Elektronik Durum Yoğunluğu

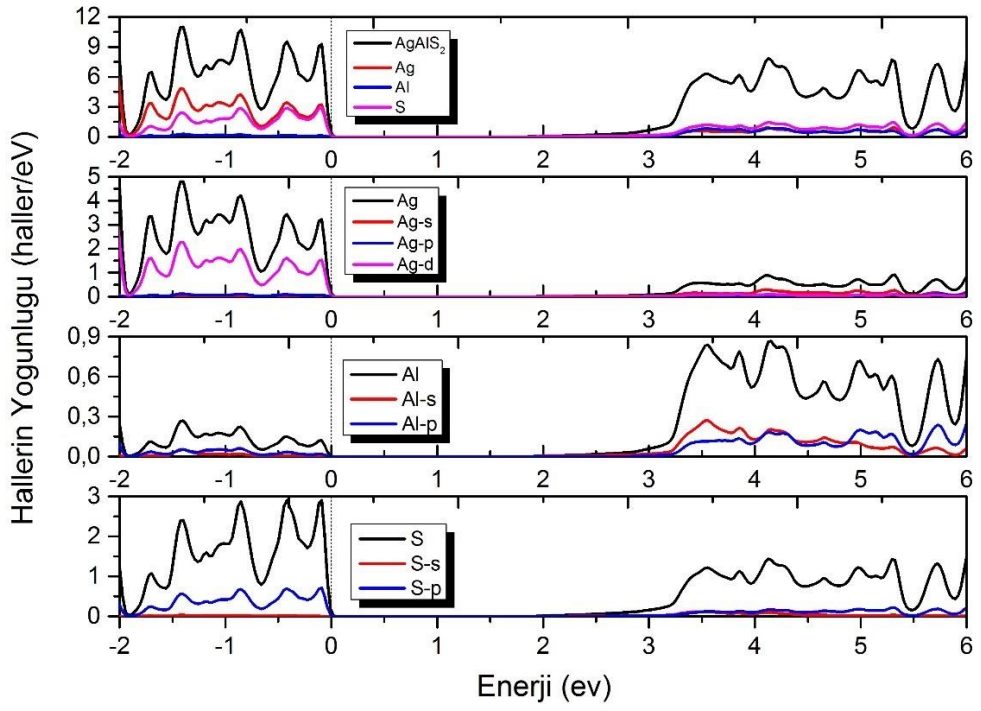
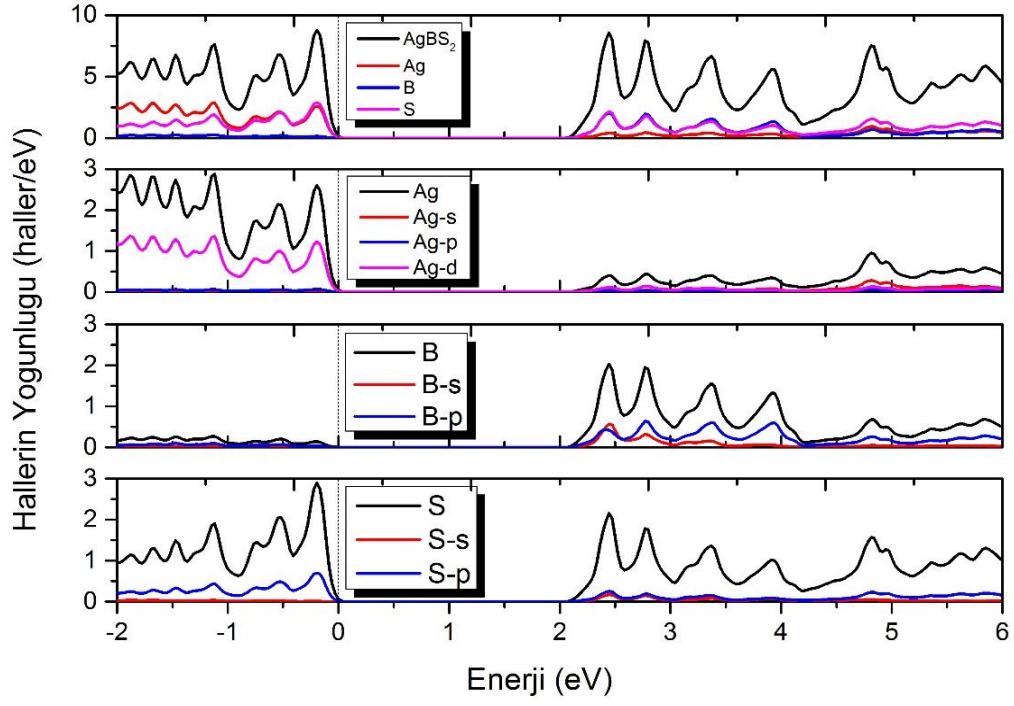
Elektronik durum yoğunluğu grafikleri, yukarıda sunulan elektronik bant yapısı grafiklerini tamamlar niteliktedir. Durum yoğunluğu grafiklerinden, bant yapısı grafiklerindeki değerlik ve iletkenlik bantlarının hangi atomun hangi orbitalinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılabilmektedir. Bu yönüyle malzemelerin elektronik özelliklerinin anlaşılmasına katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmada AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin durum yoğunluğu hesaplamalarında PBE metodu kullanılmıştır.

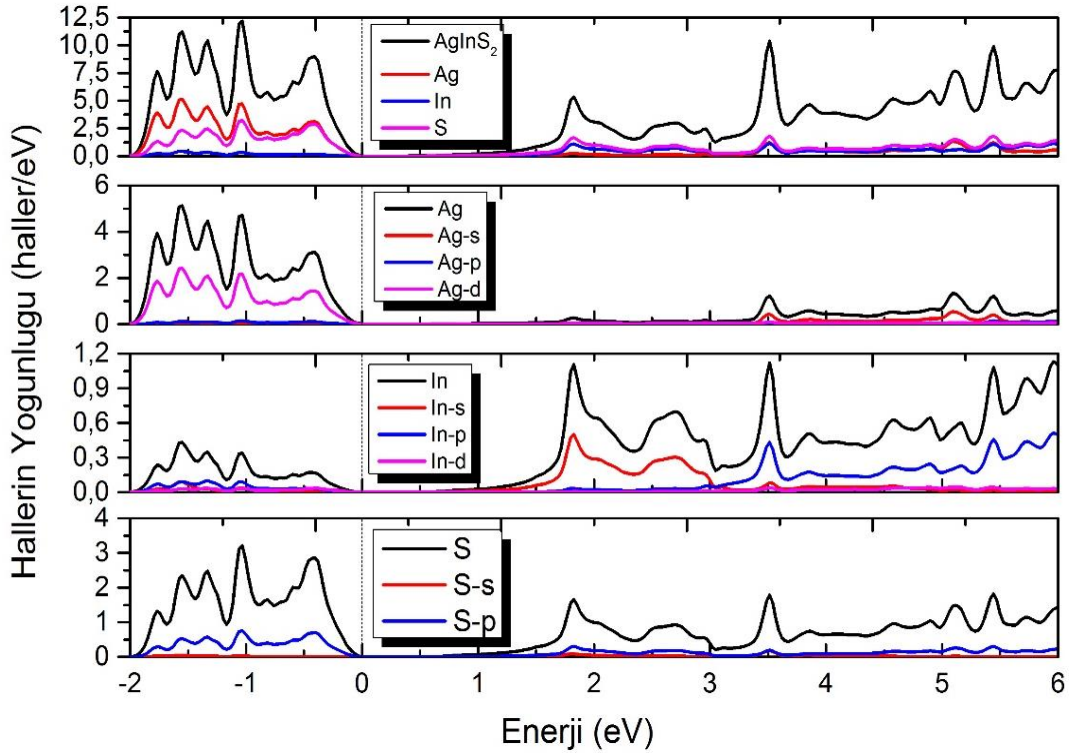
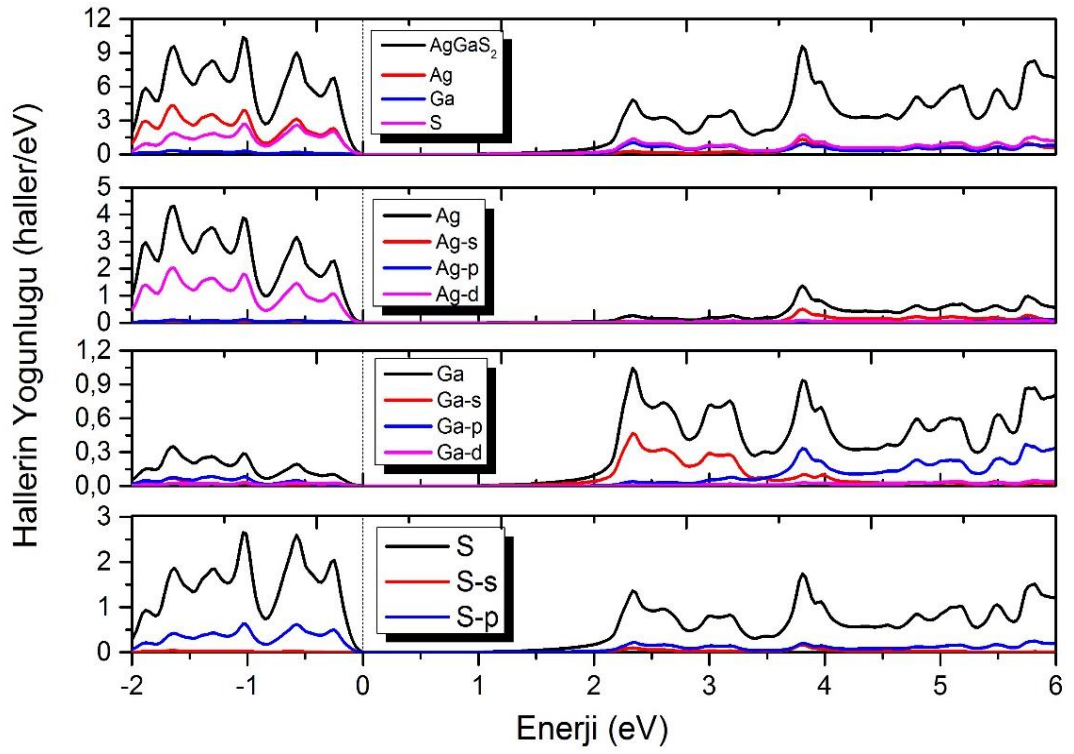
Kullanılan fonksiyon için atomların elektronik dizilimleri, ⁴⁷Ag:[Kr] 5s¹4d¹⁰, ⁵B:[He] 2s²2p¹, ¹³Al:[Ne] 3s²3p¹, ³¹Ga:[Ar] 3d¹⁰4s²4p¹, ⁴⁹In:[Kr] 4d¹⁰5s²5p¹ ve ¹⁶S:[Ne] 3s²3p⁴ şeklinde alınmıştır.

AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.4.'de sunulmuştur. AgBS₂ yarıiletkenin durum yoğunluğu grafiği incelendiğinde, değerlik bantlarının oluşumunda Ag ve S atomlarının sırasıyla 4d ve 3p seviyelerinin etkili olduğu görülmektedir. İletkenlik bantlarına katkının ise daha çok B atomunun 2s ve 2p elektronları ile S atomunun 3s ve 3p elektronlarından geldiği sonucuna ulaşılmıştır. AgAlS₂ için değerlik bantlarının oluşumlarına Ag-4d ile S-3p elektronlarının önemli bir katkı sağladığı bulunmuştur. İletkenlik bantlarına ise Ag, Al ve S atomlarının neredeyse aynı derecede katkı yaptığı görülmektedir.

Şekil 4.5.'de AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenleri için durum yoğunluğu grafikleri verilmiştir. AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenlerinin her ikisi için de değerlik bantlarının oluşumuna en önemli katkıların Ag-4d ve S-3p elektronlarından geldiği görülmektedir. Bununla birlikte iletkenlik bantlarına en büyük katkının ise AgGaS₂ için Ga-4s ve S-3p, AgInS₂ için In-5s ve S-3p seviyelerinden geldiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.4. AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik durum yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.5. AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin elektronik durum yoğunluğu grafikleri.

4.4. Malzemelerin Optik Özellikleri

Bu kısımda, AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin optik özellikleri incelenecektir. Bir malzemenin optiksel özellikleri frekansa bağlı olan kompleks dielektrik fonksiyonuyla $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ tanımlanır. Burada $\epsilon_1(\omega)$ ve $\epsilon_2(\omega)$ kompleks dielektrik fonksiyonun sırayla reel ve imajiner kısımlarını oluştururlar.

Dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı, $\epsilon_2(\omega)$, dolu ve boş dalga fonksiyonları arasındaki momentum matris elemanlarıyla aşağıda verilen denklemle hesaplanır [72]:

$$\epsilon_2 = \frac{Ve^2}{2\pi m^2 \omega^2} x \int d^3k \sum_{nn'} |kn|p|kn'|^2 f(kn)x[1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \omega) \quad (4.1)$$

Burada p, n ve n' seviyeleri arasındaki momentum matris elemanı, e; elektronun yükü, m; elektronun kütlesi; V; kristalin hacmi, f(kn); Fermi dağılım fonksiyonu, kn ise k dalga fonksiyonuna sahip n. özdeğere karşılık gelen kristal dalga fonksiyonudur.

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı, $\epsilon_1(\omega)$, Kramer-Kronig bağıntıları [72,73] kullanılarak imajiner kısımdan elde edilir:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.2)$$

Diğer optiksel sabitler ise yansımaya katsayısı (R), soğurma katsayısı (α) ve kırılma indisi (n) dir.

Yansımaya, yansıtıcılık veya yansımaya katsayısıyla tanımlanır. Genellikle R ile gösterilir. Maxwell denklemlerinden yararlanarak yansımaya (R) hem n hem de κ 'ya aşağıdaki ifadeyle bağlıdır:

$$R = \left| \frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (4.3)$$

Burada \tilde{n} kompleks kırılma indisini ($\tilde{n} = n + i\kappa$), κ ise imajiner kırılma indisini temsil etmektedir. Diğer bir optiksel sabit olarak bilinen kırılma indisi (n) foton enerjisine bağlıdır. Bir ortamın soğurma, kırılma ve sönüm parametreleri basit bir nicelik olan kompleks kırılma indisi ile tanımlanır ve aşağıdaki denklemlerle temsil edilir.

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

Soğurma katsayısı, ortam boyunca ışığın şiddetinde meydana gelen azalma olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\alpha = \frac{\omega\sqrt{2}}{c}(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{\lambda}(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

Bu analizler \tilde{n} ile kompleks dielektrik sabiti $\tilde{\varepsilon}$ 'nin bağımsız değişkenler olmadığını gösterir. Eğer ε_1 ve ε_2 bilinirse n ve κ bulunabilir. Eğer ortam zayıf soğurucu ise κ 'nın çok küçük olduğu durumlarda aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$n = \sqrt{\varepsilon_1} \quad (4.6)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n} = \frac{c}{2\omega} \alpha \quad (4.7)$$

Bu eşitlikler kırılma indisinin temelde dielektrik sabitinin reel kısmıyla, soğurmanın ise ağırlıklı olarak imajiner kısım ile tanımlanabileceğini gösterir. Bu genelleme, ortamın çok büyük bir soğurma katsayısına sahip olduğu durumda geçerli değildir.

4.4.1. Malzemelerin reel ve imajiner dielektrik fonksiyonu

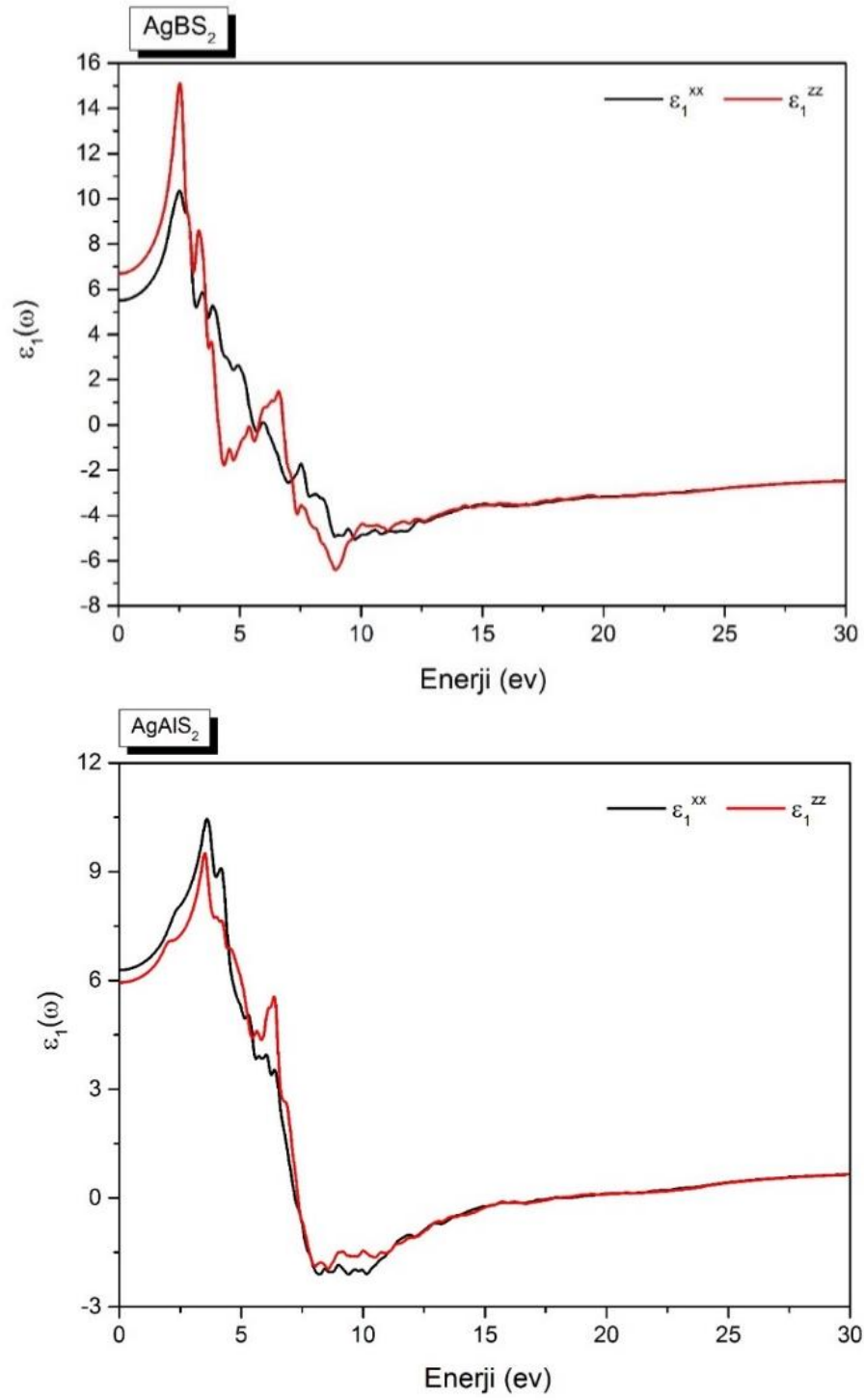
Bu kısımda, tezde çalışılan kalkopirit yarıiletkenlerin reel ve imajiner dielektrik fonksiyonları anlatılacaktır. Kalkopirit yapıdaki malzemeler için dielektrik fonksiyonu $\varepsilon^{xx}(\omega)$ ve $\varepsilon^{zz}(\omega)$ olmak üzere iki kısımdan meydana gelir.

$\epsilon^{xx}(\omega)$ x ve y yönlerindeki kutuplanmadan oluşurken ($E \perp c$ -ekseni), $\epsilon^{zz}(\omega)$ ise z yönündeki kutuplanmaya karşılık gelir ($E \parallel c$ -ekseni).

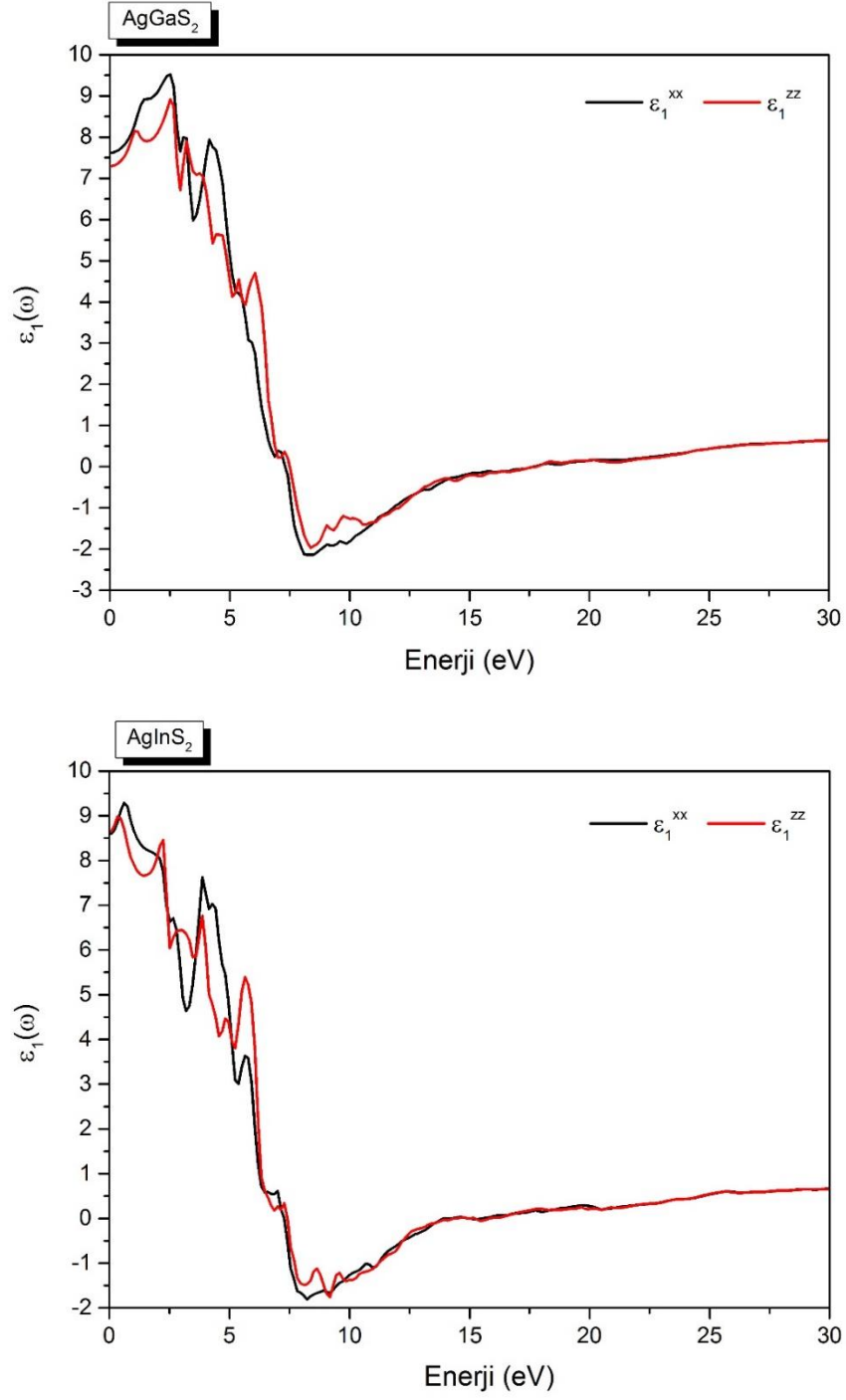
AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun reel kısmı Şekil 4.6.'da ve Şekil 4.7.'de sunulmuştur. Şekillerde grafiğin x=0 değeri için y eksenini kestiği nokta statik dielektrik fonksiyonu olarak adlandırılır ve $\epsilon_1(0)$ şeklinde gösterilir. Bu parametre için bulunan değerler Tablo 4.3.'de verilerek, literatürde daha önce yapılmış teorik ve deneysel çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Statik dielektrik fonksiyonu AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ için sırasıyla 5.88, 6.17, 7.49 ve 8.61 olarak bulunmuştur. Bu malzemeler için hesaplanan enerji bant aralığı değerlerinin AgBS₂'den AgInS₂'ye doğru azaldığı düşünülürse, $\epsilon_1(0)$ için elde edilen sonuçlar beklendiği gibi AgBS₂'den AgInS₂'ye doğru artmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen değerler bazı teorik sonuçlarla uyumlu iken bazıları ile ise bir miktar farklıdır. Bunun nedeni yapılan teorik çalışmalarda kullanılan metotların farklı olmasıdır. $\epsilon_1^{xx}(0)$ ve $\epsilon_1^{zz}(0)$ değerleri her bir malzeme için kendi aralarında karşılaştırıldığında, aralarında büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Bu sonuç malzemelerin statik dielektrik fonksiyonu bakımından birbirinden farklı yapıya sahip her iki yönde de benzer davranışları gösterdiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Şekil 4.6.'daki ve Şekil 4.7.'deki grafikler incelendiğinde AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenleri için maksimum pik değerleri sırasıyla 2.5, 3.5, 2.5 ve 0.6 eV civarında bulunmuştur. AgBS₂ ve AgGaS₂ bulunan değerler görünür bölgede kalırken, AgAlS₂ morötesi bölgeye ve AgInS₂ ise yakın kızılötesi bölgeye düşmektedir. Bu grafiklerde dielektrik fonksiyonunun eksi değerler aldığı bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgeler, gelen foton dalgalarının tamamen yansıtıldığı bölgelere karşılık gelmektedir.



Şekil 4.6. AgBS_2 ve AgAlS_2 kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun reel kısmı.



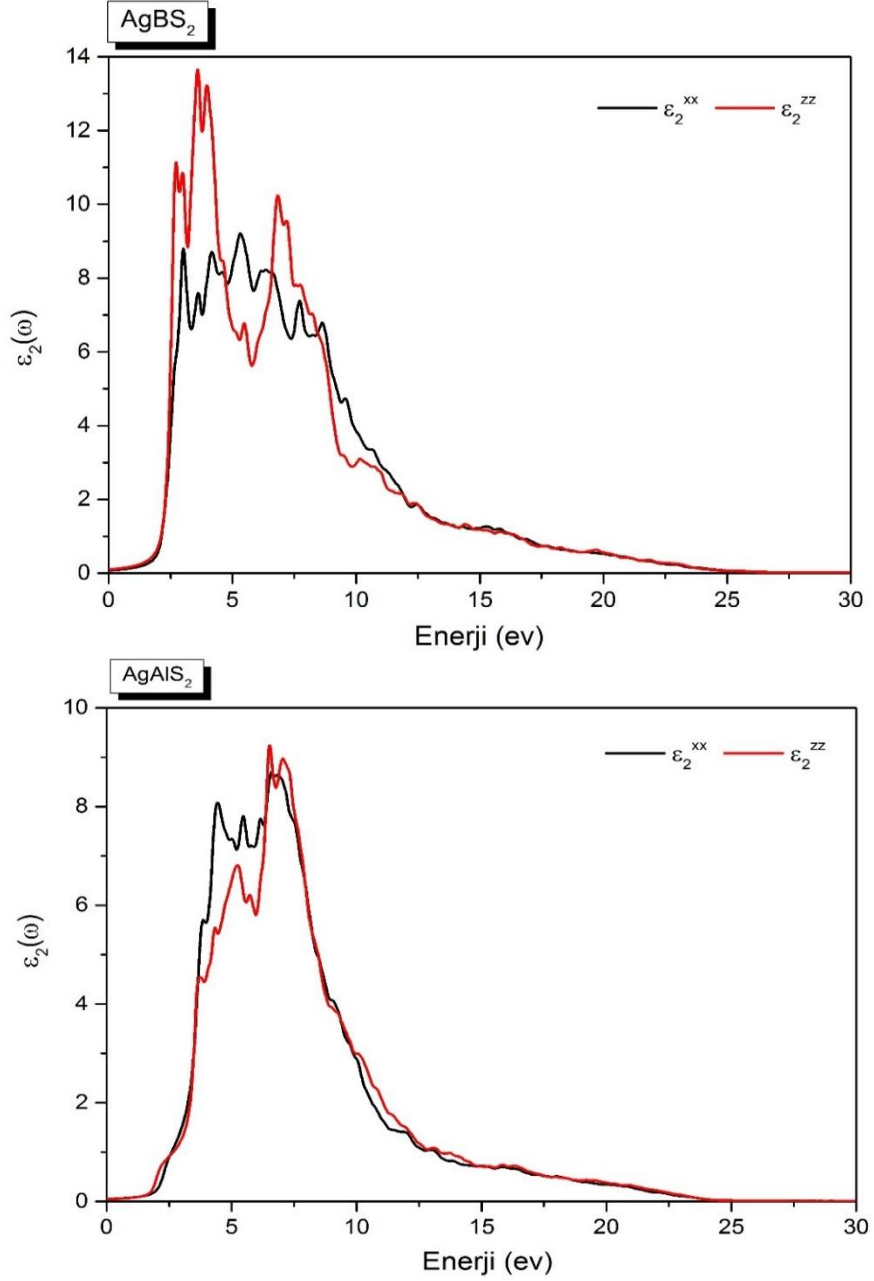
Şekil 4.7. AgGaS_2 ve AgInS_2 kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun reel kısmı.

Tablo 4.3. AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit malzemeleri için hesaplanan dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ ve kırılma indisi $n_1(0)$ değerleri.

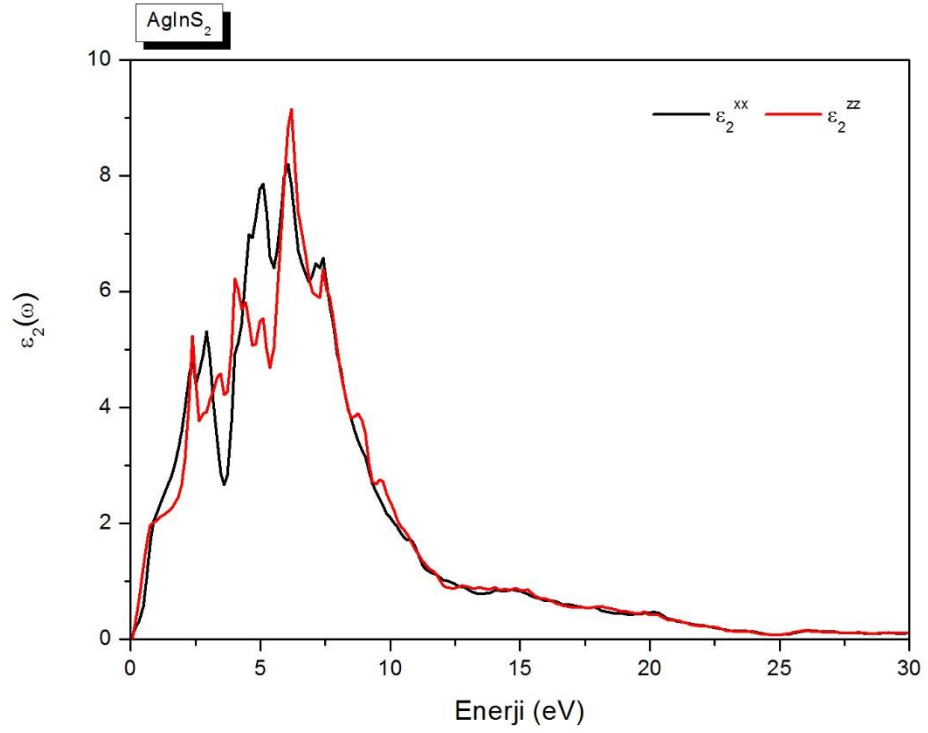
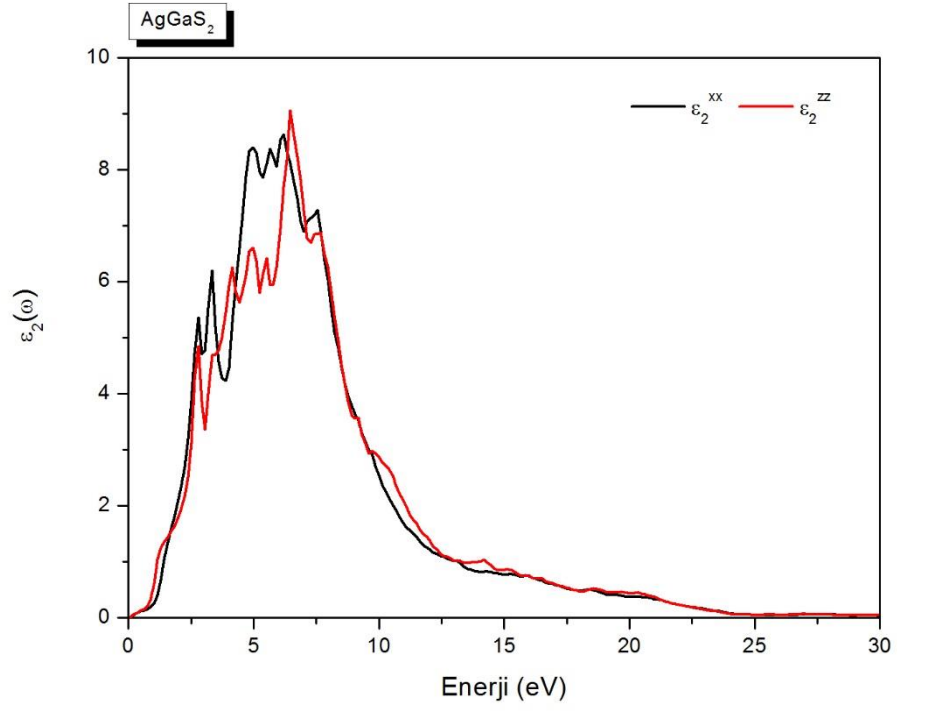
| Malzeme | Yöntem | $\epsilon_1(0)$ | $\epsilon_1^{xx}(0)$ | $\epsilon_1^{zz}(0)$ | $n(0)$ | $n^{xx}(0)$ | $n^{zz}(0)$ |
|--------------------|--------|-----------------|----------------------|----------------------|--------|-------------|-------------|
| AgBS ₂ | PBE | 5.88 | 5.49 | 5.68 | 2.42 | 2.35 | 2.55 |
| AgAlS ₂ | PBE | 6.17 | 6.28 | 5.95 | 2.48 | 2.51 | 2.43 |
| Teori [70] | PBEsol | 5.78 | 6.22 | 4.90 | 2.48 | - | - |
| Teori [70] | HSE06 | 5.67 | 6.10 | 4.82 | 2.21 | - | - |
| Teori [38] | WC-GGA | 4.90 | - | - | 2.21 | - | - |
| AgGaS ₂ | PBE | 7.49 | 7.60 | 7.28 | 2.73 | 2.75 | 2.69 |
| Teori [74] | LDA | 7.95 | 8.02 | 7.81 | 2.82 | 2.83 | 2.80 |
| Teori [71] | WC-GGA | 5.24 | - | - | 2.30 | - | - |
| Deney [75] | Optik | - | - | - | - | 2.33 | 2.27 |
| Deney [76] | Optik | - | - | - | 2.40 | - | - |
| AgInS ₂ | PBE | 8.61 | 8.60 | 8.64 | 2.93 | 2.93 | 2.94 |
| Teori [37] | WC-GGA | 5.27 | - | - | 2.31 | - | - |

Şekil 4.8.'de ve Şekil 4.9.'da, AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmının grafikleri görülmektedir. Dielektrik sabitinin imajiner kısmı, $\epsilon_2(\omega)$, malzemelerin optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Grafiklerde görülen pikler malzemelerin elektronik bantları arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.8. incelendiğinde AgBS₂ için maksimum pik değerlerinin 2.6 eV ile 4.1 eV aralığında kaldığı görülmektedir. Bu bölgede oluşan piklerin nedeninin, AgBS₂ yarıiletkeninin elektronik DOS grafiği incelendiğinde, Ag-4d seviyesinden B-2s ve B-2p seviyelerine olan geçişler olduğu bulunabilir. Diğer üç yarıiletken için ise maksimum pik değerleri yaklaşık olarak 4.5 eV ile 7 eV aralığında elde edilmiştir. Bu piklerin nedeni ise AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenleri için Ag-4d enerji seviyesinden sırasıyla Al-3p, Ga-4p ve In-5p seviyelerine olan geçişlerdir. $\epsilon_2(\omega)$ grafiklerinden çıkarılabilecek bir diğer önemli sonuç ise yarıiletkenlerin enerji bant aralığı hakkında bilgi veren temel soğurma limiti (fundamental absorption limit) değeridir. Bu değer grafiğin belirgin bir şekilde çıkış yapmaya başladığı ilk bölgenin eğimine çizilecek teğetin x-eksenini kestiği nokta hesaplanarak bulunur. Bu değerler AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için sırasıyla 2.1, 1.4, 0.5 ve 0.1 eV olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada malzemelerin optik özellikleri PBE metodu ile hesaplandığı için bu

yöntemle bulunan sonuçlar daha önce bulduğumuz PBE sonuçlarına yakındır. $\epsilon_2(\omega)$ grafiği kullanılarak yapılan bu hesaplama yöntemi enerji bant aralığının tahmini için kullanılabilirken kesin bir sonuç vermemektedir. O nedenle, daha çok elde başka veri olmadığında, örneğin deneysel ölçüm sonuçlarından sonra enerji bandını tahmin etmekte kullanılır.



Şekil 4.8. AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı.

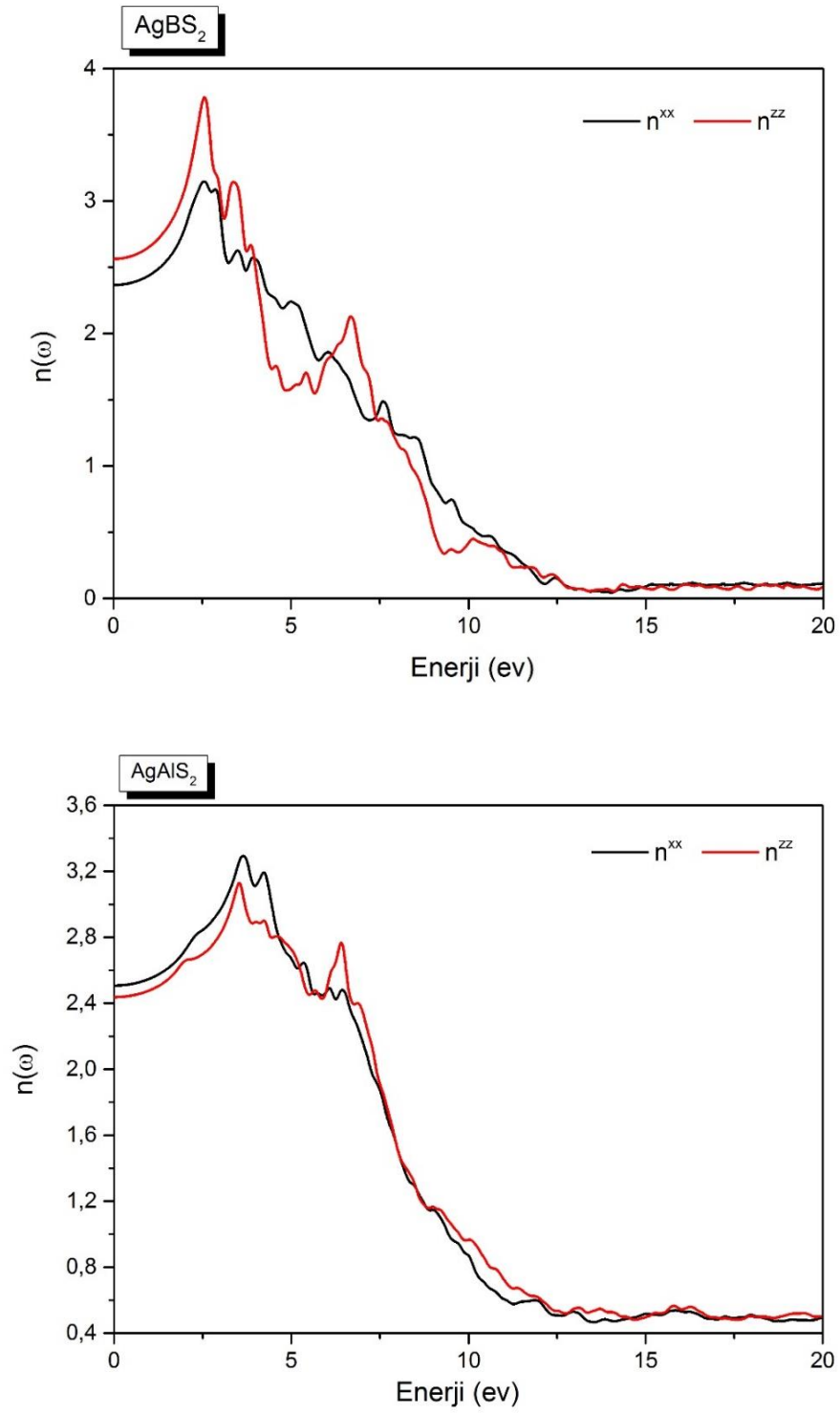


Şekil 4.9. AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı.

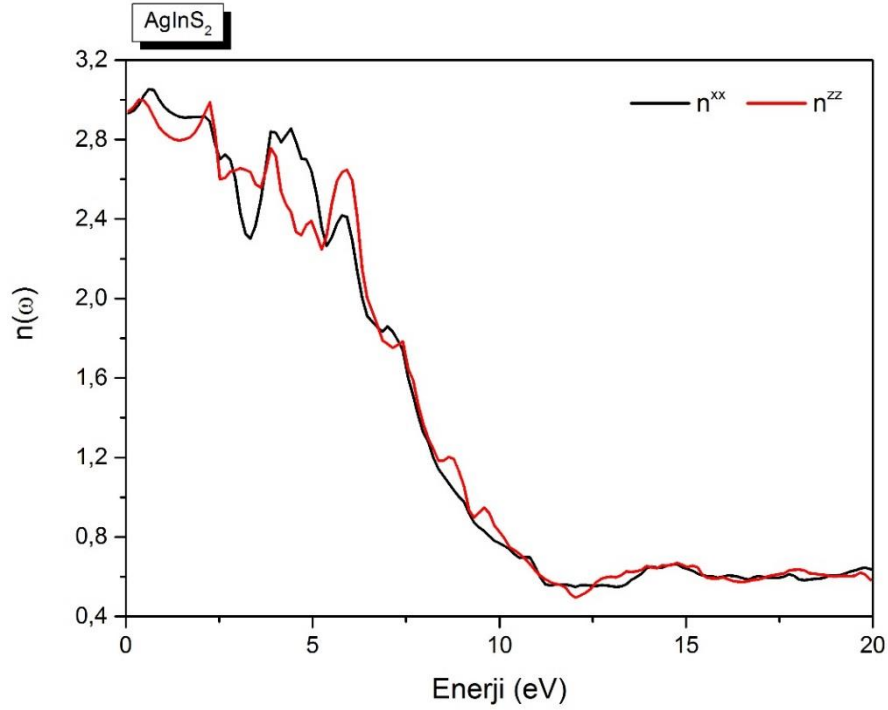
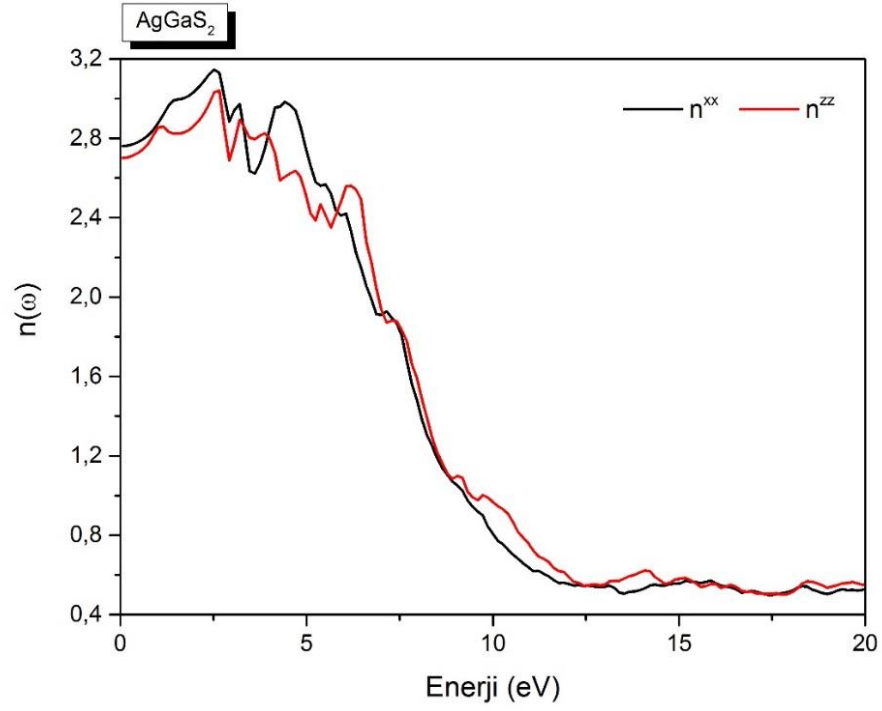
4.4.2. Malzemelerin kırılma indisi

Kırılma indisi $n(\omega)$, bir malzemenin elektronik ve optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 kalkopirit yarıiletkenleri için hesaplanan kırılma indisi grafikleri Şekil 4.10.'da ve Şekil 4.11.'de görülmektedir. Grafiklerde verilen $n^{xx}(0)$ x ve y yönlerindeki kırılma indisi değişimini gösterirken, $n^{zz}(0)$ ise z yönündeki değişimlere karşılık gelir. Ayrıca bu grafiklerden elde edilen statik kırılma indisi $n(0)$ değerleri Tablo 4.3.'de literatürde bulunan teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 için $n(0)$ değerleri sırasıyla 2.42, 2.48, 2.73 ve 2.93 olarak hesaplanmıştır. Bu malzemelerden sadece AgGaS_2 yarıiletkeninin kırılma indisi için deneysel bir sonuç olup, 2.40 olarak ölçülmüştür. Tabloda bulunan $n^{xx}(0)$ ve $n^{zz}(0)$ değerlerinin de aynı malzeme için birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra grafikler incelendiğinde $n^{xx}(\omega)$ ve $n^{zz}(\omega)$ eğrilerinin birbirine benzer davranışlar sergilediği bulunmuştur. Dolayısıyla burada çalışılan malzemelerin çift kırıcılık özelliği olmadığı sonucuna varılabilir. Grafiklerde en yüksek pikler ise enerji bant aralığı sınırlarındaki eksiton geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler de AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 için sırasıyla 2.5, 3.6, 2.5 ve 0.7 eV civarında bulunmuştur.



Şekil 4.10. AgBS₂ ve AgAlS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için kırılma indisi grafikleri.

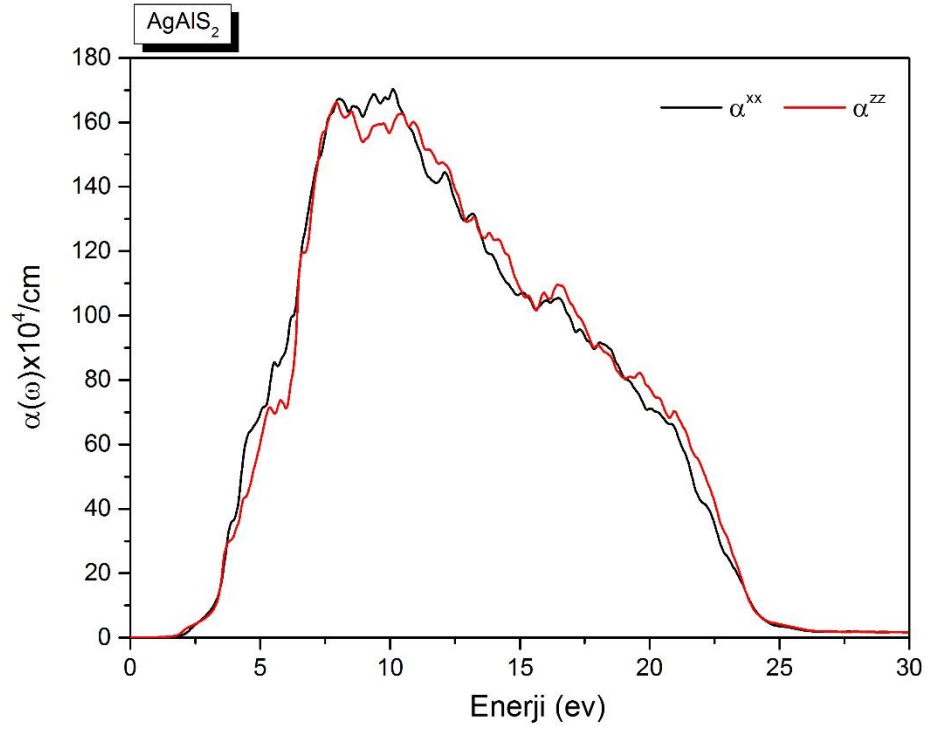
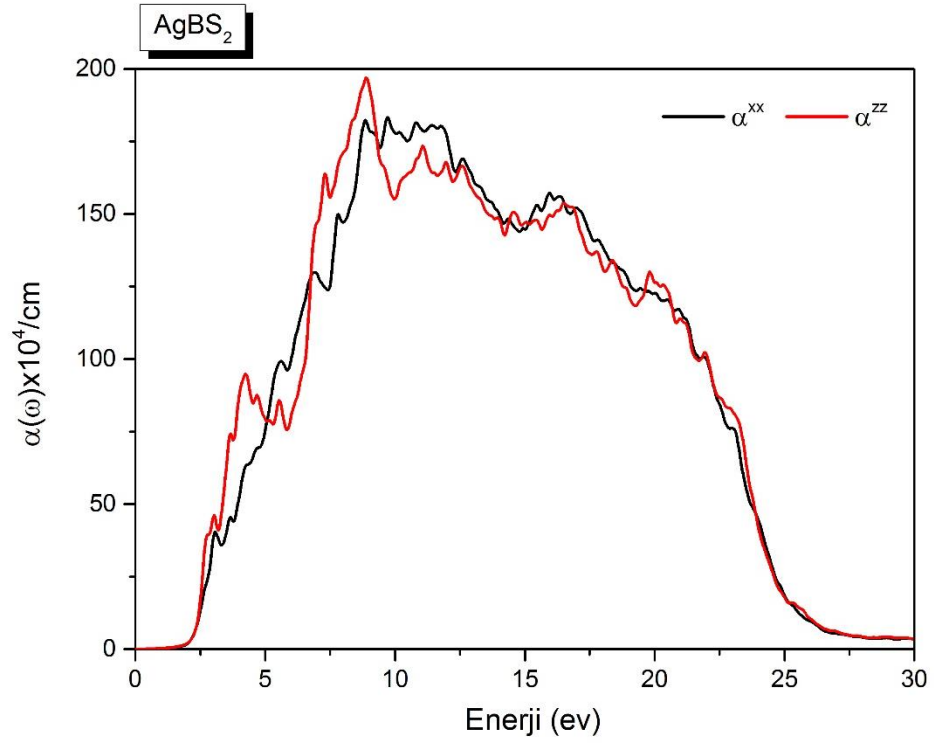


Şekil 4.11. AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri için kırılma indisi grafikleri.

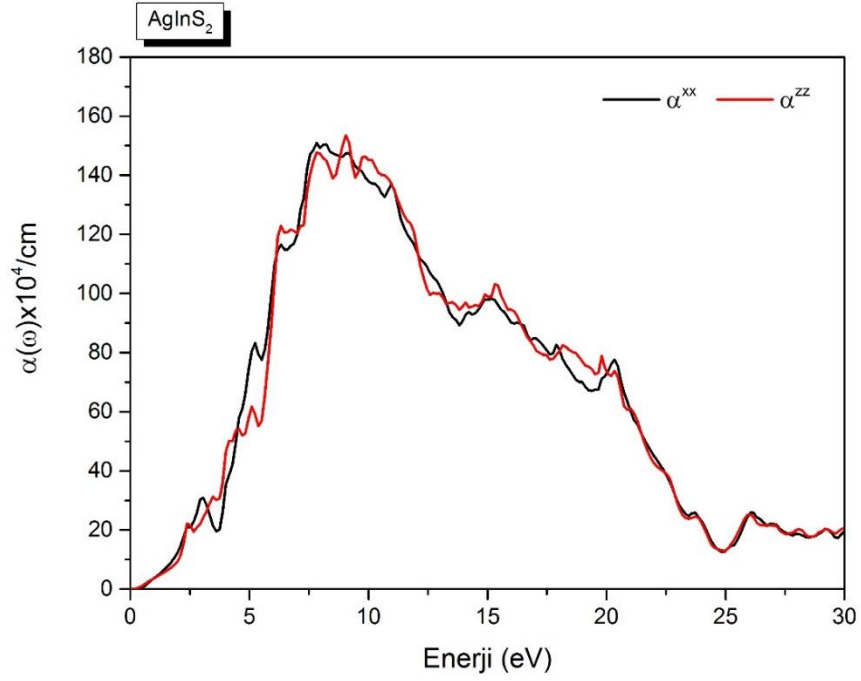
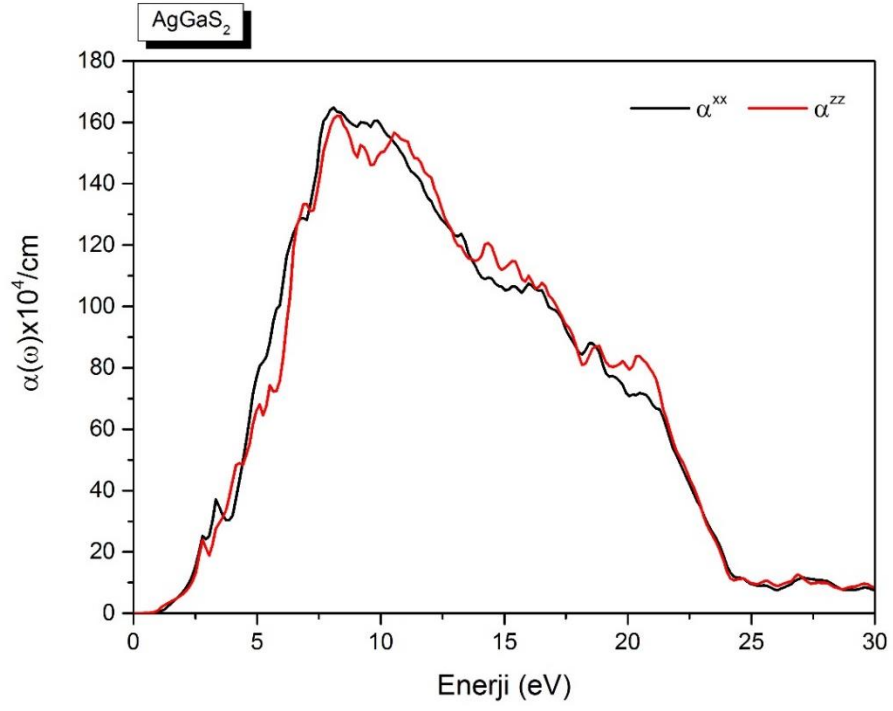
4.4.3. Malzemelerin soğurma katsayısı

Bir malzemenin optik özelliklerini belirlemek için kullanılan bir diğer optik sabit soğurma katsayısıdır. Bu sabit $\alpha(\omega)$ şeklinde gösterilmektedir ve bir ortama gelen ışığın ne kadarının soğurulacağını belirlemek için bir fikir verir. AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenlerinin soğurma katsayıları Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Bu şekillerde görülen pikler, elektronik bant spektrumunda bulunan yüksek simetri noktalarındaki bantlar arası geçişlerden ortaya çıkmaktadır. AgBS₂, AgAlS₂, AgGaS₂ ve AgInS₂ yarıiletkenleri için elde edilen en yüksek soğurma pikleri sırasıyla 8.30 eV – 11.95 eV, 7.85 eV – 10.35 eV, 7.70 eV – 9.90 eV ve 7.65 eV – 10.00 eV bölgelerinde bulunmuştur. Bu enerji aralığı değerlerinin hepsi de UV spektrum bölgesine düşmektedir ve bu malzemelerin düşük dalga boyuna sahip UV ışığı iyi soğurabileceği sonucu çıkarılabilir.

Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de ayrıca her bir malzeme için farklı iki yöndeki soğurma eğrileri α^{xx} ve α^{zz} olarak verilmiştir. Bu eğrilerden hangisinin diğerine göre daha yüksekte olduğuna bakılarak malzemeler için hangi yöndeki soğurmanın daha kuvvetli olacağı bulunabilir. Malzemeler için verilen grafikler incelendiğinde farklı enerji bölgeleri için farklı yönlerdeki soğurmaların baskın olduğu görülmektedir. Ancak AgAlS₂ ve AgGaS₂ yarıiletkenlerinin en yüksek soğurma piklerine bakıldığında, α^{xx} değerinin daha büyük olduğu ve bu nedenle x veya y yönündeki soğurmanın z yönündeki soğurmaya göre daha iyi olacağı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.12. AgBS₂ ve AgAIS₂ kalkopirit yarıiletkenleri soğurma katsayısı grafikleri.



Şekil 4.13. AgGaS₂ ve AgInS₂ kalkopirit yarıiletkenleri soğurma katsayısı grafikleri.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde $AgXS_2$ ($X : B, Al, Ga, In$) malzemelerinin yapısal, elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. $AgBS_2$, $AgAlS_2$, $AgGaS_2$ ve $AgInS_2$ kalkopirit yarıiletkenlerinin yapısal özellikleri ile ilgili a ve c kristal yapı örgü parametreleri, u atomik yer değiştirme parametresi ve η tetragonal oran parametresi PBE ve YS-PBE0 metotları ile hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde PBE ve YS-PBE0 metotlarının kullanımının hesaplanan parametre değerlerini çok fazla değiştirmedeği bulunmuştur. Ayrıca hesaplanan yapısal parametrelerin daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla da iyi bir uyum içinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Daha sonra her malzeme için elde edilen yapısal parametreler kullanılarak her malzemenin elektronik bant yapısı grafikleri çizilmiş ve enerji bant aralıkları belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar tezde incelenen malzemeler için enerji bant aralığı hesaplamalarında kullanılan metodun, bant aralığı değerini önemli derecede değiştirdiğini göstermiştir. $AgBS_2$, $AgAlS_2$, $AgGaS_2$ ve $AgInS_2$ için PBE metodu kullanılarak hesaplanan sonuçlar sırasıyla 2.33, 1.79, 0.82 ve 0.20 eV iken aynı sonuçlar YS-PBE0 metodu ile 3.55, 3.14, 2.53 ve 1.86 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar $AgAlS_2$, $AgGaS_2$ ve $AgInS_2$ yarıiletkenlerinin deneysel olarak ölçülen enerji bant aralıkları ile karşılaştırıldıklarında YS-PBE0 metodunun PBE metoduna göre çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Tezde çalışılan malzemelerin özellikle deneylerle daha uyumlu olan YS-PBE0 bant aralığı sonuçları incelendiğinde güneş pillerinin yapımında kullanılmaya çok da elverişli olmadıkları yorumu yapılabilir. Elektronik bant yapısı hesaplamalarından sonra, bant yapısı grafiklerindeki değerlik ve iletkenlik bantlarının hangi atomun hangi orbitalinden kaynaklandığının anlaşılmasına yardımcı olan elektronik durum yoğunluğu grafikleri sunulmuştur. PBE metodu kullanılarak elde edilen bu grafiklerden, tüm malzemeler için değerlik bantlarının oluşumunda daha çok Ag ve S atomları etkiliyken, iletkenlik bantlarının oluşumunda ise temel katkının her malzemenin X ile gösterilen III. Grup atomundan geldiği bulunmuştur. Tezin son kısmında $AgBS_2$, $AgAlS_2$, $AgGaS_2$ ve $AgInS_2$

kalkopirit yarıiletkenlerinin optik özellikleri PBE metodu ile incelenmiştir. Bu kapsamda ilk olarak malzemelerin reel ve imajiner dielektrik fonksiyonlarının grafikleri hesaplanmıştır. Statik dielektrik fonksiyonu $\epsilon_1(0)$ için elde edilen sonuçlar AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 için sırasıyla 5.88, 6.17, 7.49 ve 8.61 olarak bulunmuştur. Ayrıca reel dielektrik fonksiyonu grafiklerinde foton dalgalarının tamamen yansıtıldığı bölgeler de açıkça gösterilmiştir. Bu verilerden yararlanarak ışığın belli bir spektrumunun yansıtılması istenen teknolojik aletlerin yapımında bu yarıiletkenler kullanılabilir. Bu tez kapsamında hesaplanan bir diğer optik parametre kırılma indisidir. AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 için $n(0)$ değerleri sırasıyla 2.42, 2.48, 2.73 ve 2.93 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca malzemelerin farklı yönlerdeki kırılma indisleri $n_{xx}(\omega)$ ve $n_{zz}(\omega)$ için enerjiye bağlı değişim grafikleri ortaya konmuştur. Bu grafikler incelendiğinde $n_{xx}(\omega)$ ve $n_{zz}(\omega)$ eğrilerinin birbirine benzer davranışlar sergilediği için burada çalışılan malzemelerin çift kırıcılık özelliği olmadığı sonucuna varılabilir. Son olarak tezde çalışılan her malzeme için optik soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ değerlerinin enerji ile değişimleri incelenmiştir. AgBS_2 , AgAlS_2 , AgGaS_2 ve AgInS_2 yarıiletkenleri için elde edilen en yüksek soğurma pikleri sırasıyla 8.30 eV – 11.95 eV, 7.85 eV – 10.35 eV, 7.70 eV – 9.90 eV ve 7.65 eV – 10.00 eV bölgelerinde bulunmuştur. Bu enerji aralığı değerlerinin hepsi de UV spektrum bölgesine düşmektedir ve bu malzemelerin düşük dalga boyuna sahip UV ışığı iyi soğurabileceği sonucu çıkarılabilir. Bu sonuç tezde kullanılan malzemelerin, UV ışığın soğurulması istenen teknolojik aletlerin yapımında kullanılmaya elverişli olabileceği sonucunu çıkarmamıza yardımcı olur.

Kalkopirit yarıiletkenler için yapılan çalışmalar yakın bir gelecekte başlamış olup, bundan sonra da özellikle güneş pilleri için kullanılmaya elverişli olanları belirlenerek teorik çalışmalar yapılmaya devam edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Xu, B., Han, H., Sun, J., Yi, L. *Physica B*, 404, 1326, 2009.
- [2] Zunger, A., Jaffe, J. E. *Phys. Rev. Lett.*, 51, 662, 1983.
- [3] Wan, F. C., Tang, F. L., Zhu, Z. X., Xue, H. T., Lu, W. J., Feng, Y. D., Rui, Z. Y. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 16, 1422, 2013.
- [4] Chiker, F., Abbar, B., Tadjer, A., Aourag, H., Khelifa, B. *Mater. Sci. Eng. B*, 81, 98, 2003.
- [5] Ouahrani, T., Otero-de-La-Roza, A., Reshak, A. H., Khenata, R., Faraoun, H. I., Amrani, B., Mebrouki, M., Luãna, V. *Physica B*, 405, 3658, 2010.
- [6] Boyd, G. D., Buehler, E., Storz, F., Wernick, J. *Quantum Electron., IEEE J.*, 8, 419, 1972.
- [7] Reshak, A. H. *Physica B*, 243, 369, 2005.
- [8] Reshak, A. H., Auluck, S. *Solid State Commun.*, 145, 571, 2008.
- [9] Sato, K. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 6, 335, 2003.
- [10] Pohl, J., Albe, K. *J. Appl. Phys.*, 108, 023509, 2010.
- [11] Brik, M. G. *Phys. Status Sol. C.*, 8, 2582, 2011.
- [12] Zhou, H. G., Chen, H., Chen, D., Li, Y., Ding, K. N., Huang, X., Zhang, Y. F. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 27, 2805, 2011.
- [13] Scheer, R., Walter, T., Schock, H. W., Fearheiley, M. L., Lewerenz, H. J. *J. Appl. Phys.*, 63, 3294, 1993.
- [14] John, T. T., Mathew, M., Kartha, C. S., Vijayakumar, K. P., Abe, T., Kashiwaba, Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 89, 27, 2005.
- [15] Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D., Tiwari, A. N. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 18, 434, 2010.
- [16] Klenk, R., Klaer, J., Köble, C., Mainz, R., Merdes, S., Alvarez, H. R., Scheer, R., Schock, H. W. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1441, 2011.

- [17] Honeyman, W. N., Wilkinson, K. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4, 1182, 1971.
- [18] Koschel, W. H., Sorger, F., Baars, J. *J. Phys. Colloques*, 36, C3-177, 1975.
- [19] Okamoto, K., Kinoshita, K. *Solid-State Electronics*, 19, 31-IN3-33-32-IN4-35, 1976.
- [20] Martinez, Z. L., Lopez-Riviera, S. A., Sagredo, V. *II Nuovo Cimento*, 2, 1687, 1983.
- [21] Horinaka, H., Mononobe, S., Yamamoto, N. *Japan J. Appl. Phys.*, 32, 109, 1993.
- [22] Lavrentyev, A. A., Nikiforov, I. Y., Gabrelian, B. V. *Journal de Physique IV*, 7, 283, 1997.
- [23] Steiner, M. C. L., Ennaoui, A., Fischer, C. H., Waldau, A. J., Klaer, J., Klenk, R., Könenkamp, R., Matthes, T., Scheer, R., Siebentritt, S., Weidinger, A. *Thin Solid Films*, 361 533, 2000.
- [24] Yoshino, K., Mitani, N., Sugiyama, M., Chichibu, S. F., Komaki, H., Ikari, T. *Physica B*, 302, 349, 2001.
- [25] Akaki, Y., Kurihara, S., Shirahama, M., Tsurugida K., Seto, S., Kakeno, T., Yoshino K. *J. of Phys. and Chem. of Solids*, 66, 1858, 2005.
- [26] Bodnar, I. V., Yasyukevich, L. V. *Technical Physics*, 50, 1178, 2005.
- [27] Brik, M. G. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 485502, 2009.
- [28] Kumar, V., Shrivastava A. K., Banerji, R., Dhirh, D. *Solid State Commun.*, 149 1008, 2009.
- [29] Omata, T., Nose, K., Matsuo, S. O. *Y. J. Appl. Phys.*, 105, 073106, 2009.
- [30] Mishra, S., Ganguli, B. *Solid State Commun.*, 151, 523, 2011.
- [31] Chen, B. K., Zhong, H. Z., Zou, B. S. *Progress In Chemistry*, 23, 2276, 2011.
- [32] Zhong, H., Bai, Z., Zou, B. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 3167, 2012.
- [33] Liu, L. W., Hu, R., Law, W. C., Roy, I., Zhu, J., Ye, L., Hu, S. Y., Zhang, X. H., Yong, K. T. *Analyst*, 138, 6144, 2013.
- [34] Ho, C. H., Pan, C. C. *Applied Optics*, 53, E7, 2014.
- [35] Bose R., Manna, G., Jana, S., Pradhan, N. *Chemical Communications*, 50, 3074, 2014.

- [36] Sunil, M. A., Deepa, K. G., Nagaraju, J. *Thin Solid Films*, 550, 71, 2014.
- [37] Sharma, S., Verma, A. S., Jindal, V. K. *Physica B*, 438, 97, 2014.
- [38] Sharma, S., Verma, A. S., Bhandari, R., Kumari, S., Jindal, V. K. *Mat. Sci. in Semicond. Process.*, 26, 187, 2014.
- [39] Nguimdoa, G. M. D., Joubert, D. P., *Eur. Phys. J. B.*, 88 1, 2015.
- [40] Kittel, C., 'Introduction to Solid State Physics', John Wiley&Sons, Inc., 1986.
- [41] Tütüncü, H. M. 'Lattice Dynamics of Semiconductors and Their Surfaces', Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Physics in the Faculty of Science of the University of Exeter, 1998.
- [42] Fermi, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I, *Rend. Accad.*, 6:602-7, 1927.
- [43] Thomas, L. H., The calculation of atomic fields, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23:542-550, 1927.
- [44] Fermi E. A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, *Z. Phys.*, 48:73-79, 1928.
- [45] S. Lundqvist, N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press, New York, 115-142, 1983.
- [46] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864-B867, 1964.
- [47] Kohn, W., Sham, L. J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133-A1138, 1965.
- [48] Ming-Fu, L. *Modern semiconductor quantum physics*. Chih-Tang S ed; World Scientific: New York, 1995.
- [49] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for abinitio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. of Mod. Phys.*, 64:1045-1097, 1992.
- [50] Sprik, M., Hutter, J., Parrinello, M. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals, *J. Chem. Phys.*, 105:1142-115, 1996.

- [51] Perdew, J. P., Burke, K., Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B*, 54:16533–16539, 1996.
- [52] Lee, C., Yang, W., Parr, G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [53] Perdew, J. P., Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [54] Perdew, J. P., Shevay, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, 1992.
- [55] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [56] Wang, C. S., Pickett, W. E. *Phys. Rev. Lett.*, 51, 97, 1983.
- [57] Jones, R. O., Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689, 1989.
- [58] Tran F., Blaha, P. *Phys. Rev. B*, 83, 235118, 2011.
- [59] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J. An Augmented Plane Wave plus Local orbital program for Calculating the Crystal Properties. 12th ed. WIEN, 2012.
- [60] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868, 1996.
- [61] Monkhorst, H. J., Park, J. D. *Phys Rev B*, 13, 5188–5192, 1976.
- [62] Ullah, S., Din, H. U., Murtaza, G., Ouhriani, T., Kheneta, R., Omran, N. S. B. *Journal of Alloys And Compounds*, 617, 575–583, 2014.
- [63] Xiao, H., Tahir-Kheli, J., Goddard, W. A. *Phys. Chem Lett.*, 2, 212–217, 2011.
- [64] Jaffe, J. E., Zunger, A. Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado, *Phys. Rev. B*, 29, 80401, 1983.
- [65] Stanbery, B. J. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*, 27, 73, 2002.
- [66] Mishra, S., Ganguli, B. *Solid State Commun.*, 151, 523, 2011.
- [67] Brik, M. G., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 29, 485502, 2009.

- [68] Shay, J. L., Tell, B., Schiavone, L. M., Kasper, H. M., Thiel, F. Phys. Rev. B, 9, 1719, 1973.
- [69] Dey, P., Bible, J., Datta, S., Broderick, S., Jasinski, J., Sunkara, M., Menon, M., Rajan, K. Comp. Mat. Sci., 83, 185, 2014.
- [70] Nguimdo, G. M. D., Joubert, D. P. Eur. Phys. J. B., 88, 113, 2015.
- [71] Sharma, S., Verma, A. S., Jindal, V. K. Mat. Res. Bull. 53 218, 2014.
- [72] Kronig, L., De R. On The Theory Of Dispersion Of X-Rays, J. Opt. Soc. Am. 12, 547-556, 1926.
- [73] Kramers, H. A. Atti Congr. Int. Fis (Transactions of Volta Centenary Congress) 2, 545-557, 1927.
- [74] Laksari, S., Chahed, A., Abbouni, N., Benhelal, O., Abbar, B. Comp. Mat. Sci., 38, 223, 2006.
- [75] Boyd, G. D., Kasper, H., McFee, J. H., IEEE J. Quantum Electron, QE-7, 563, 1971.
- [76] Verma, A. S., Sharma, S., Jindal, V. K. Mod. Phys. Lett. B, 24, 2511, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

27 Kasım 1982'de İstanbul'da doğdu. İlk ve Ortaöğretimini İstanbul'da tamamladı. 1999 Öğrenci Seçme Sınavı sonucunda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak 2003 yılında bölümden mezun oldu. Hemen akabinde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında Tezli Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans bölümlerini kazanarak eğitimine devam etti. Aynı anda dershanede Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaya başladı. İş yoğunluğundan dolayı 2003 yılında Tezli Yüksek Lisans eğitimini bırakmak zorunda kaldı. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans bölümünden mezun oldu. 2003-2011 yılları arasında kesintisiz olarak Adapazarı'nda çeşitli dershanelerde görev yaptı. 2011 yılının Aralık ayında Sakarya Valiliği'ne Bilgisayar İşletmeni unvanıyla atandı. 2014 yılında aftan faydalanarak Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalındaki Tezli Yüksek Lisans eğitimine geri döndü. Evli ve bir çocuk babası olup, halen Sakarya Valiliğindeki görevine devam etmektedir.