

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZİTE $Al_xGa_{1-x}N$
MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI

Dilek KURALI

Temmuz, 2008
İZMİR

ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZITE $Al_xGa_{1-x}N$ MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Dilek KURALI

Temmuz, 2008
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DİLEK KURALI tarafından **Prof. Dr. İSMAİL SÖKMEN** yönetiminde hazırlanan ”**ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZITE Al_xGa_{1-x}N MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Danışman

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca bana yol gösterdiği ve destek olduğu için danışman hocam Prof. Dr. İsmail SÖKMEN' e,

Tez çalışmalarım boyunca destek olduğu ve her zaman anlayışlı davrandığı için hocam Prof. Dr. Coşkun İŞÇİ' ye,

Her zaman yanımda olan, onlar için her zaman herşeyden önemli olanın ben olduğumu hissettiren anneme ve babama,

Yard. Doç. Dr. Kadir AKGÜNGÖR' e, Yard. Doç. Dr. Hakan EPİK' e, Araş. Gör. Sevil SARIKURT' a, Giray KARABULUT' a, abime ve *yengeme*, Araş. Gör. Esmâ Ergüner ÖZKOÇ' a, Araş. Gör. Aylin YILDIZ' a, Araş. Gör. Serpil ŞAKİROĞLU' na, arkadaşlarım Özge AYBEY, İkbâl Yelda KILIÇ ve Melih ÖZAKAY' a ***çok teşekkür ederim...***

Dilek KURALI

ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZITE $Al_xGa_{1-x}N$ MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI

ÖZ

Geçtiğimiz birkaç yıldır, görünür bölgede ışık yayan diyot ve kısa dalgaboylu lazer diyot uygulamalarına bağlı olarak grup III-nitrat yarıiletkenleri dikkat çekmektedir.

Günümüzde III-V bileşiklerinde iki temel yapı kullanılmaktadır: hexagonal wurtzite yapı ve kübik zinblendede yapı. Wurtzite yapı, doğrudan band aralığına sahip olduğu için daha sık kullanılmaktadır.

Bu tezde, III-V nitratlarının yapısal ve elektronik özelliklerini elde etmek için pseudopotansiyel düzlem dalga yöntemi kullanılarak yoğunluk fonksiyoneli hesapları yapıldı. Sonuçlar, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanılarak elde edildi.

Zinblendede ve wurtzite GaN, AlN bileşikleri ile wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımı için örgü parametresi, yığın katsayısı ve türevleri ile band yapısı gibi bulk özellikler hesaplandı.

Hesaplanan bulk özellikleri deneysel ve teorik verilerle karşılaştırıldı.

Anahtar sözcükler: Zinblendede ve wurtzite yapılar, III-nitrat yarıiletkenler, örgü parametresi, Vegard kuralı, band yapısı

BAND STRUCTURE CALCULATION OF THE WURTZITE PHASE MATERIAL, TERNARY ALLOY, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

ABSTRACT

In the past few years, group III-nitride semiconductors attract much attention owing to their important application in the visible light emitting diodes (LEDs) and short wavelength laser diodes.

Two basic crystal structures of III-V compounds are used today: hexagonal wurtzite structure and cubic zincblende structure. Wurtzite structure is utilized in many applications due to its direct band gap energy.

In this thesis, density functional calculations using the pseudopotential plane-wave method were carried out for the structural and electronic properties of III-V nitrides. Results were obtained using both the Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient Approximation (GGA).

Bulk properties such as lattice constants, bulk moduli and derivatives, and band structures were reported for zincblende and wurtzite GaN, AlN and wurtzite $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

The calculated bulk properties were compared with the available experimental and theoretical data.

Key Words: Zincblende and wurtzite structures, III-nitride semiconductor, lattice parameter, Vegard's law, band structure.

İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ	1
BÖLÜM İKİ - KRİSTAL YAPI	3
2.1 Kristal Örgü	3
2.2 Kristal Örgü Türleri	4
2.2.1 İki Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri	5
2.2.2 Üç Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri	7
2.3 Simetri İşlemleri	7
2.4 Ters Örgü	18
2.5 Bloch Teoremi	22
2.6 Brillouin Bölgeleri	23
BÖLÜM ÜÇ - ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	28
3.1 Giriş	28
3.2 Kristalin Elektronik Yapısı	29
3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı	30
3.4 Hartree-Fock Yaklaşımı	31
3.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	32

3.5.1	Thomas-Fermi-Dirac Modeli	32
3.5.2	Hohenberg-Kohn Teoremi	33
3.5.3	Kohn-Sham Teoremi	35
3.5.4	Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi İçin Yaklaşımlar	36
3.6	Pseudopotansiyel Metodu (PP) ve Düzlem Dalga Baz Setleri	40
3.6.1	Düzlem Dalga Baz Setleri	40
3.6.2	Düzlem Dalga Gösterimi ve Kohn-Sham Denklemleri	40
3.6.3	Pseudopotansiyel Yaklaşım	41
3.6.4	Öz Uyumlu Hesap	46

BÖLÜM DÖRT-DÜZLEM DALGA ÖZ-UYUMLU ALAN PROGRAM SETİ 48

4.1	Espresso (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization)	48
4.2	Düzlem-Dalga Öz-Uyumlu Alan (PWscf - Plane-Wave Self-Consistent Field)	49
4.3	PWscf'nin Düzenlenmesi	51

BÖLÜM BEŞ - GaN ve AlN İKİLİ BİLEŞİKLERİNİN ENERJİ-BAND YAPISI HESAPLARI 54

5.1	Zincblende Yapı İçin PWSCF Sonuçları	56
5.1.1	Zincblende GaN Bileşiği	56
5.1.2	Zincblende AlN Bileşiği	64
5.2	Wurtzite Yapı İçin PWscf Sonuçları	68
5.2.1	Wurtzite GaN Bileşiği	68
5.2.2	Wurtzite AlN Bileşiği	75

BÖLÜM ALTI - WURTZITE $Al_xGa_{1-x}N$ ÜÇLÜ ALAŞIMININ	
ENERJİ-BAND YAPISI HESABI	82
6.1 Giriş	82
6.2 Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Alaşımı	83
6.2.1 Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Alaşımı İçin PWscf Sonuçları	86
BÖLÜM YEDİ- SONUÇ	98
EK 1	103
EK 2	107

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Yarıiletken büyütme ve işleme tekniklerindeki gelişmelerle birlikte özellikle yüksek performans gerektiren devre uygulamalarında yaygın olarak kullanılan silisyuma alternatif olarak, bileşik yarıiletkenler olarak adlandırılan ve periyodik cetvelin üçüncü ve beşinci sütunlarındaki elementlerin birleştirilmesiyle oluşan yeni yarıiletkenler günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlamışlardır. Bu malzemeler, geniş bir spektrumda değişik fiziksel özellikler göstermekte ve önemli avantajları olan heteroyapı ve kuantum aygıtlarının oluşturulmasına imkan vermektedirler.

III-As(P) yarıiletken sistemler yüksek frekans cihazlarında ve kızılötesi-sarı bölgedeki optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Fakat bu malzemeler, düşük band aralığına sahip oldukları için mavi ve mor bölgedeki optoelektronik uygulamalarda kullanılamaz.

III-N yarıiletken sistemler ise $0.7eV$ ' dan $6.2eV$ ' a kadar uzanan geniş direk band aralıkları ve atomlar arası güçlü bağlara sahip olmalarından dolayı elektronik ve optoelektronik uygulamalar için büyük bir potansiyele sahiptir. Kırmızı-morötesi bölgedeki optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca, nitrit yarıiletken malzemeler ayrıca yüksek sıcaklık, yüksek frekans ve yüksek güç uygulamaları (örneğin; yüksek elektron mobiliteli transistörler) için de büyük önem taşımaktadırlar. Bu yarıiletkenler sayesinde, lazer, dedektör gibi aletlerin geniş dalgaboyu spektrumunda yapılabilmesi mümkün olmuştur.

Nitrit yarıiletken malzemeler, zincblende ve wurtzite yapıda kristalleşebilir. Wurtzite yapı, bu malzemelerin termodinamiksel kararlı fazıdır. Bu yüzden uygulamalarda wurtzite yapı tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, zincblende ve wurtzite AlN, GaN bileşikleri ile wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri incelendi.

Bu incelemelere başlamadan önce kristal yapı ile ilgili genel bilgiler verildikten sonra üçüncü bölümde elektronik yapı hesaplama yöntemleri anlatıldı. Dördüncü bölümde ise Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT-Density Functional Theory) ve Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (DFPT - Density Functional Perturbation Theory)' ne dayanan Düzlem Dalga Öz-uyumlu Alan (PWscf - Plane-Wave Self-Consistent Field) bilgisayar kodları anlatıldı. Bu PWscf hesaplamalar sırasında pseudopotansiyeller ve düzlem-dalga baz setleri kullanıldı.

Bu hesaplamalar, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki *Beowulf Cluster Sistemi* ve bağımsız bilgisayarlar kullanılarak yapıldı.

Enerji hesaplamalarında ise Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA - Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki farklı yöntemle oluşturulan fonksiyoneller kullanıldı. Beşinci bölümde, zincblende ve wurtzite AlN, GaN bileşikleri için gerekli testler yapılarak örgü parametreleri ve enerji-band aralığı değerleri elde edildi. En iyi çalışan pseudopotansiyel çiftleri belirlendi. Altıncı bölümde ise belirlenen pseudopotansiyeller kullanılarak $Al_xGa_{1-x}N$ üçlü alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri belirlendi, belirlenen değerler deneysel sonuçlarla ve daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldı.

BÖLÜM İKİ

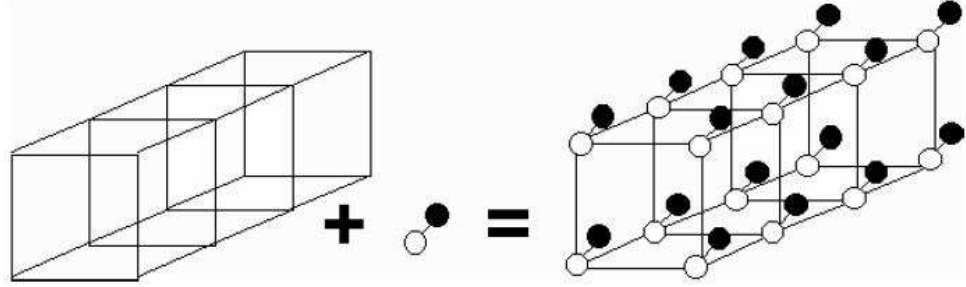
KRİSTAL YAPI

2.1 Kristal Örgü

Kristali oluşturan atomların ortaya çıkardığı olaylardan çok kristalin geometrik özellikleriyle ilgilenilir. Bu yüzden her atom o atomun denge konumuna yerleştirilen geometrik bir nokta ile temsil edilir. Böylece kristal ile aynı geometrik özelliklere sahip bir desen elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü veya Bravais örgüsü denir.

Örgü noktaları, sonsuz sayıda, düzgün biçimde, 1, 2 veya 3 boyutta düzenlenerek örgüyü oluşturur. Örgü noktalarının çevresi özdeşdir.

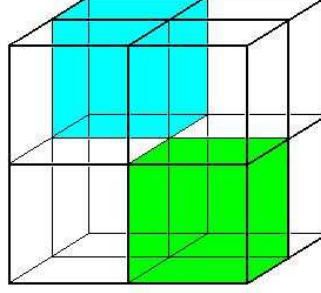
$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı}$$



Şekil 2.1 Kristal yapı.

Kristal örgüyü tanımlayan en küçük parçaya *birim hücre* adı verilir. Üç boyutta tekrarlanması kristali oluşturur. Kristalin tüm simetri elemanlarını içerir. Birim hücre seçilirken bu hücrenin hacminin kristalin hacmini boşluk bırakmadan doldurmasına dikkat edilmelidir. Birim hücrede bir veya birden fazla atom yada molekül bulunabilir. Birim hücrenin seçimi tamamen keyfidir.

İlkel birim hücre ise minimum hacimli birim hücredir. İlkel hücrenin yalnız köşelerinde örgü noktası bulunur. Her ilkel hücre bir birim hücredir.



Şekil 2.2 Birim hücre.

2.2 Kristal Örgü Türleri

Bravais örgü, sonsuz tane noktanın öyle düzenlenmesidir ki hangi noktadan bakılırsa bakılsın noktanın düzenlemesi aynıdır.

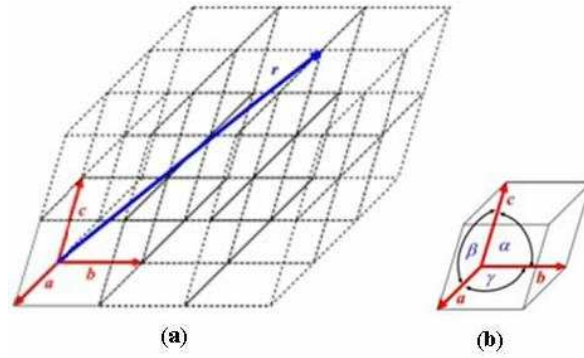
Bravais örgüsünde herhangi bir örgü noktası başlangıç seçilmek üzere başka bir örgü noktası

$$\vec{R} = \vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_1, n_2, n_3 tamsayılardır.

Kristalin eksenlerini oluşturan $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörleri birbirine dik olabilecekleri gibi aralarında farklı açılar da bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki açılar belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyar.

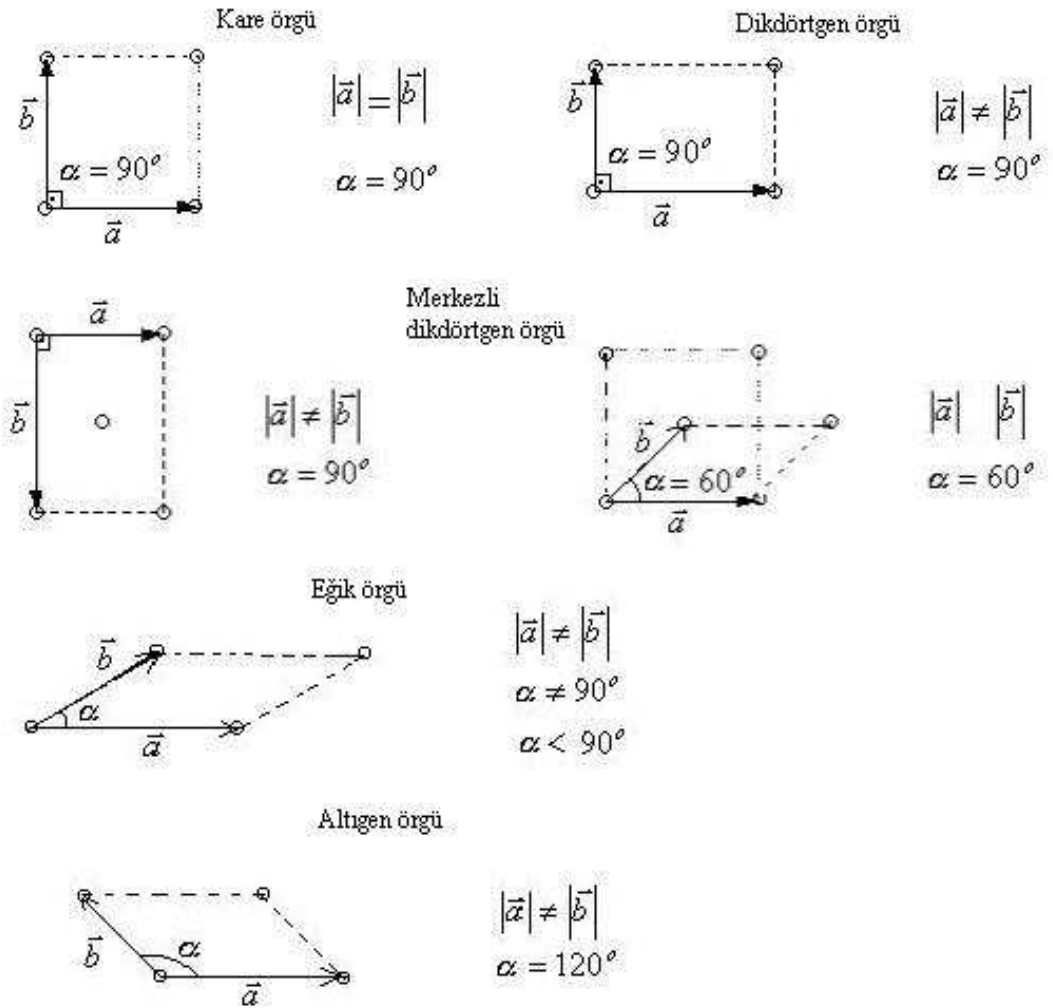
Kristallerdeki örgü kavramını belirleyen ilk gösterim Bravais tarafından ortaya çıkarıldığı için bu değişik örgü çeşitlerine Bravais örgüleri adı verilmiştir. İki boyutta toplam 5, üç boyutta ise toplam 14 Bravais örgüsü vardır.



Şekil 2.3 Kristal örgü ve Birim hücre.

2.2.1 İki Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri

İki boyutlu uzayda Bravais örgüleri ilkel öteleme vektörlerinin kendi aralarındaki ilişkiye ve α açısına göre sınıflandırılmıştır. Örgü tipleri: Kare örgü, dikdörtgen örgü, merkezli dikdörtgen örgü, eğik örgü ve altıgen örgüdür. Bunlar Şekil 2.4 de verildiği gibidir:



Şekil 2.4 İki boyutta örgü çeşitleri.

2.2.2 Üç Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri

3 boyutlu uzayda 14 farklı Bravais örgüsü vardır. Örgülerdeki $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vektörlerine ve α, β, γ açılarının hepsine birden hücre parametreleri denir. Bu 14 çeşit Bravais örgüden 7 tanesi kristal sistemin isimlerini içerir.

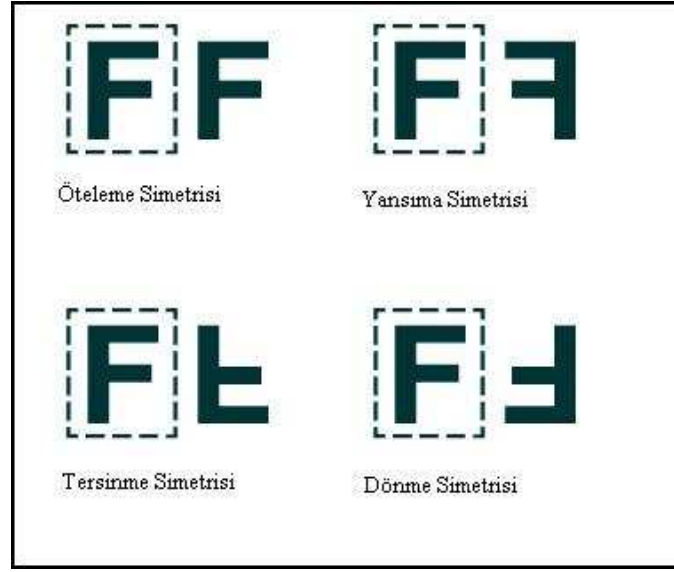
Tablo 2.1 Üç boyutlu uzayda kristal sistemi

Sistem	Bravais Örgüsü	Birim Hücre
Triklinik	Basit	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal	Basit	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Trigonal	Basit	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

2.3 Simetri İşlemleri

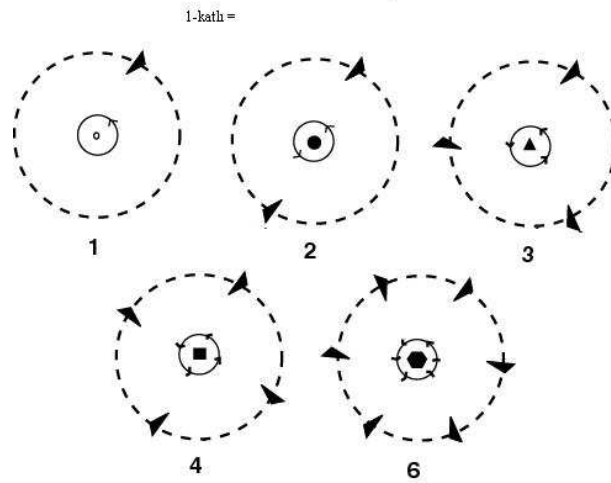
Bir kristale uygulanan simetri işlemleri kristal yapıyı yine aynı kristal yapıya dönüştürür. Yani kristal yapı değişmez kalır. Bir nokta, bir doğru veya bir düzleme göre simetri işlemi uygulanır.

Bir kristaldeki simetri elemanları: Dönme eksenleri, ayna düzlemleri, tersinme noktaları ve ötelemedir.



Şekil 2.5 Simetri İşlemleri.

Dönme simetrisi, kristalin bir noktaya veya eksene göre dönmesidir. Her dönme bir merkeze ve bir açıya sahiptir. Kristal $360/n$ derece döndürüldüğünde değişmez kalırsa n – katlı dönmeye sahip olduğu söylenir. Kristaldeki dönme simetrisi sırasıyla 360, 180, 120, 90 ve 60 dereceye karşılık gelen 1-katlı, 2-katlı, 3-katlı, 4-katlı ve 6-katlı dönme simetrisileridir.



Şekil 2.6 Dönme Simetrisi.

Ayna simetrisi, kristalin yansıma simetrisiyle değişmez kalmasıdır. Bunu sağlayan düzleme ayna düzlemi denir. Yansıma işlemi ile bir nokta ayna düzlemine dik ve eşit uzaklıkta başka bir noktaya hareket eder.

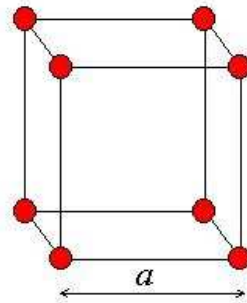
Tersinme simetrisi, önce 180^0 dönme ardından bu eksene göre dik bir düzlemden yansıma işlemlerinden oluşur.

Öteleme simetrisi'nde ise bir kristal, bir vektörün tamsayı katlarıncaya ötelenirse değişmez kalabilir. Tanım gereğince bütün kristaller ötelenme simetrisine sahiptir.

Tablo 2.1' den de görüldüğü gibi kübik sistemde üç örgü vardır: Basit Kübik Yapı(SC), Cisim Merkezli Kübik Yapı(BCC), Yüzey Merkezli Kübik Yapı(FCC).

Basit Kübik Yapı (SC)

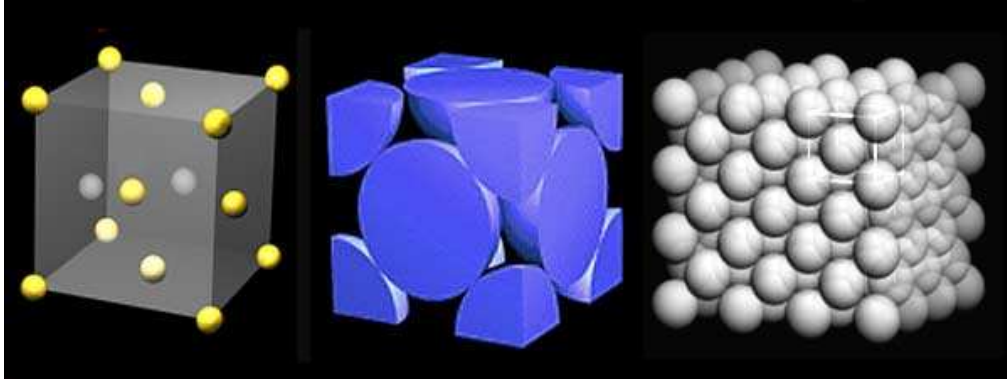
Eğer tek atom veya atom grupları kübik Bravais örgüsünün köşelerine yerleştirilmiş ise bu yapı basit kübik yapıdır. Birim hücre köşesindeki örgü noktası 8 komşu örgü noktası tarafından ortaklaşa kullanıldığından bu nokta $1/8$ örgü noktası olarak alınır. Bu noktaya yerleştirilen 1 atom da $1/8$ atom olarak ele alınır. Bu nedenle basit kübik yapının birim hücresinde 1 tane atom bulunur.



Şekil 2.7 Basit Kübik Yapı.

Yüzey Merkezli Kübik Yapı (FCC)

Yüzey merkezli kübik yapı, basit kübik yapının yüzey merkezlerine yeni örgü noktaları eklenmesiyle elde edilir.



Şekil 2.8 Yüzey Merkezli Kübik Yapı.

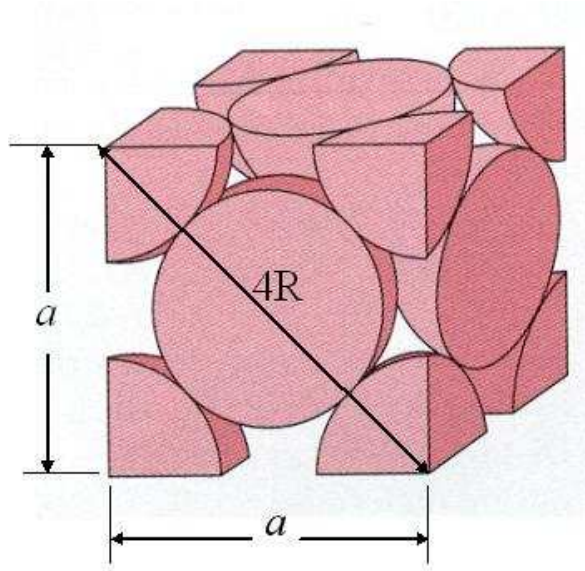
Köşe atomlar 8 hücre, yüzey atomları ise 2 hücre tarafından paylaşılır. Köşelerde $(8 * \frac{1}{8}) = 1$, yüzeylerde $(6 * \frac{1}{2}) = 3$ olmak üzere toplam 4 atom bulunur.

Yüzey merkezindeki küreler diğerlerine yüzey köşegenleri boyunca değer. Birim hücrenin kenar uzunluğu ile atomik yarıçap arasında ilişki kurulabilir. Pisagor teoreminden $a = 2\sqrt{2}R$ bulunur.

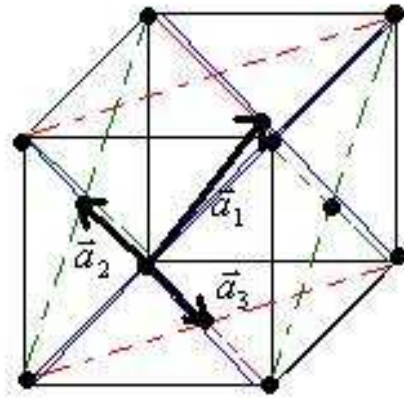
Yapının temel öteleme vektörleri ise şekil 2.10' dan da görüldüğü gibi

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad (2.3.1)$$

şeklindedir.



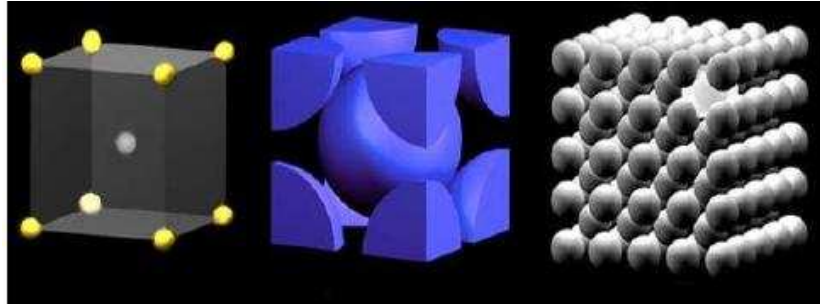
Şekil 2.9 Kenar uzunluğu ile yarıçap arasındaki ilişki.



Şekil 2.10 FCC yapının temel öteleme vektörleri.

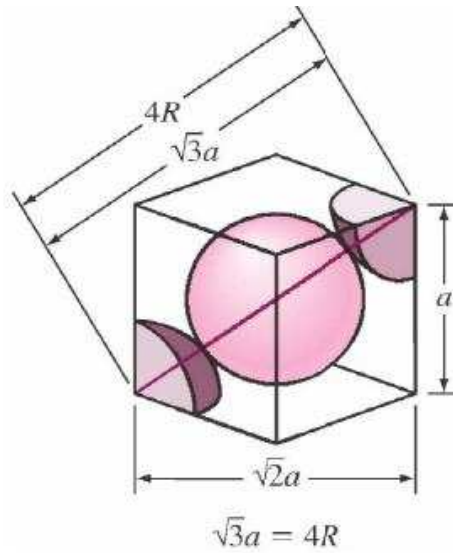
Cisim Merkezli Kübik Yapı (BCC)

Bu yapıda kübün her köşesinde ve merkezinde bir atom bulunur ve köşe atomları merkeze teğettir. Her köşedeki atom 8 komşu birim hücre tarafından paylaşılmaktadır. Bir köşede birim hücreye 1/8 atom düşer.

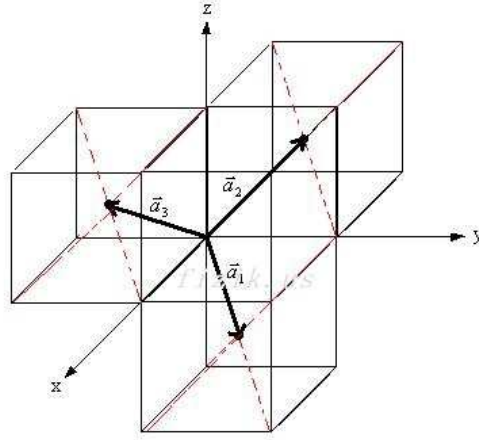


Şekil 2.11 Cisim Merkezli Kübik Yapı.

Merkezde 1, köşelerde $8 * \frac{1}{8}$ olmak üzere toplam 2 atom içerir. Birim hücrenin kenar uzunluğu ile atomik yarıçap arasında $a = 4R/3$ ilişkisi vardır.



Şekil 2.12 Kenar uzunluğu ile yarıçap arasındaki ilişki.



$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a$$

ilkel değildir

Şekil 2.13 Kenar uzunluğu ile yarıçap arasındaki ilişki.

İlkel öteleme vektörleri şekil 2.13' den görüldüğü gibi

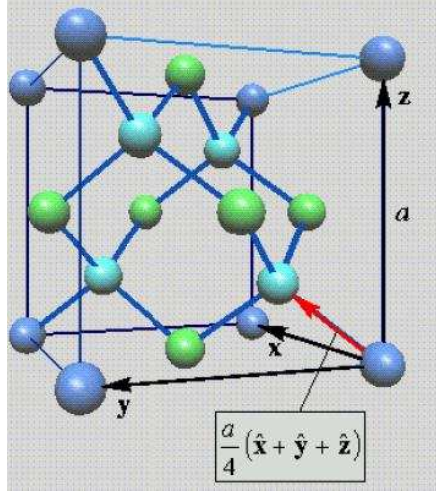
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} - \frac{a}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_2 = -\frac{a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y} + \frac{a}{2}\hat{z} \quad (2.3.2)$$

şeklindedir.

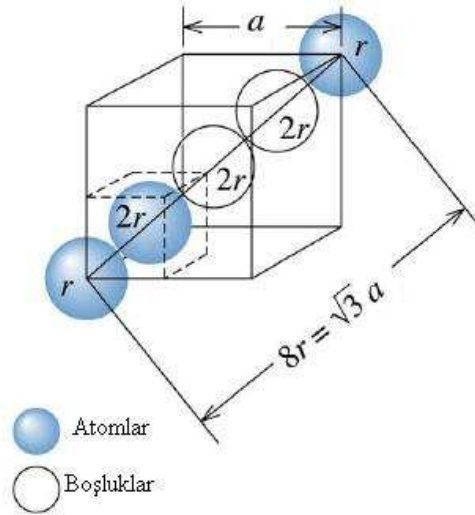
Elmas Yapı

Elmas yapı, iç içe geçmiş iki tane FCC yapıdan oluşur. Yapıyı oluşturan baz atomları özdeşdir. Baz atomlarının konumları $(0, 0, 0)$ ve $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ dür.

Elmas yapıda atomik yarıçap ve örgü parametreleri arasındaki ilişki şekil 2.15' deki gibidir.



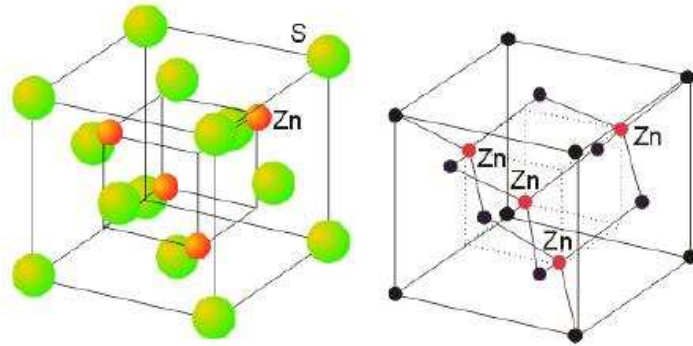
Şekil 2.14 Elmas yapı.



Şekil 2.15 Elmas yapıda atomlar arası uzaklıklar.

Zincblende Yapı

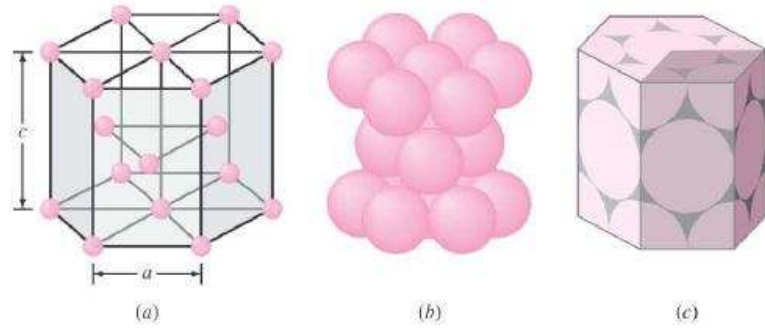
Kübik çinko sülfür yapısı *sphalerite* ya da *zincblende* olarak adlandırılmaktadır. Yapıdaki atom yerleşimi, elmastaki karbon atomlarının eşit miktardaki Zn ve S atomları ile yer değiştirmesi ile edle edilen yapıya benzemektedir. Elmas yapısı, birbirinden çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki fcc yapısı olarak görülebilir. Zincblende yapı da bu fcc örgülerinden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden oluşmaktadır (Kılınç, 2006). İlkel hücre küp olup, Zn atomlarının koordinatları $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ ve S atomlarının koordinatları $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$ tür. İlkel hücrede 4 tane ZnS molekülü vardır. Her atomun çevresinde, karşı cinsten 4 atom düzgün bir dörtgenin köşelerinde bulunurlar.



Şekil 2.16 Zincblende yapı.

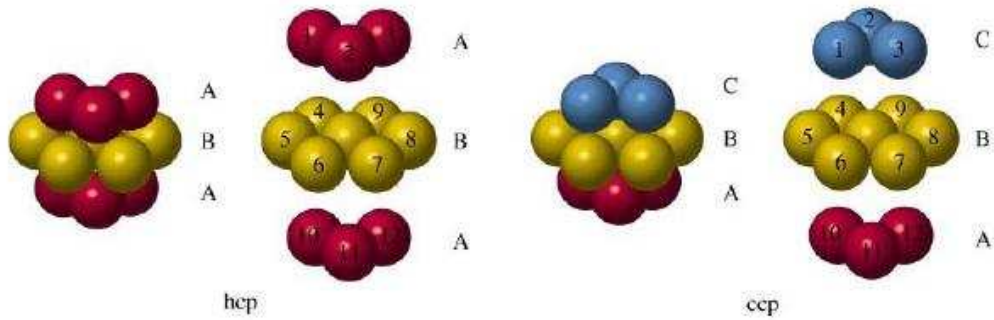
Hegzagonal Sıkı Paketli Yapı (HCP)

Hegzagonal sıkı paketli yapıda atomlar taban düzlemde altıgenin köşelerine ve bir tane de altıgenin tam ortasına yerleşmiştir. İki taban düzlemi arasında taban düzlemindeki üç atoma teğet olacak şekilde üç tane atom yerleşmiştir.



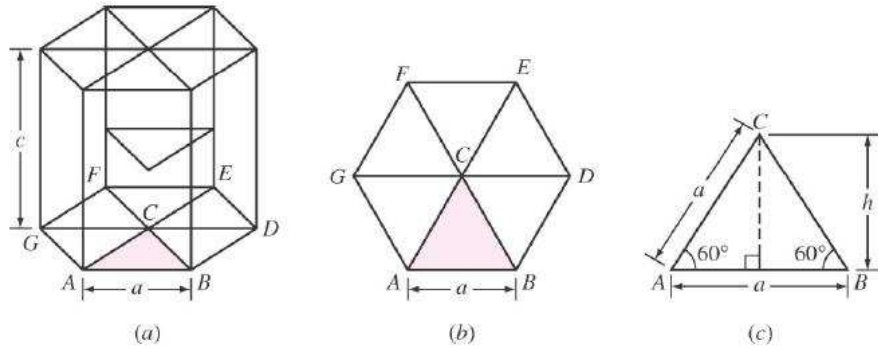
Şekil 2.17 Hegzagonal Sıkı Paketli Yapı.

Üçüncü katman, kendi küreleri birinci katmanın küreleri ile aynı hizaya gelecek şekilde ikinci katmanın üzerine yerleştirilirse, ABA... şeklinde tekrarlanan katmanlardan oluşan hcp yapı elde edilir. Üçüncü katman küreleri, birinci katmanın ikinci katman küreleri tarafından doldurulmayan küreler arası boşluğun hizasına gelecek şekilde ikinci katman üzerine yerleştirilirse, ABC... şeklinde tekrarlanan katmanlardan oluşmuş, yüzey merkezli kübik yapı olarak da adlandırılan, kübik sıkı paketlenmiş yapı (ccp) elde edilir.



Şekil 2.18 HCP ve CCP Yapı.

Yapıdaki iki altıgenin köşelerinde $12 * (1/6)$, merkezlerinde $2 * (1/2)$ ve birim hücrenin ortasında 3 tane olmak üzere toplam 6 tane atom bulunur.



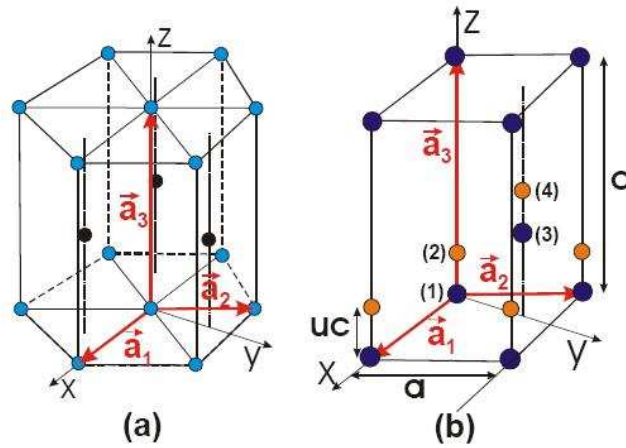
Şekil 2.19 Hegzagonal Sıkı Paketli Yapı Geometrisi.

İdeal hegzagonal yapıda c/a oranı $c/a = \sqrt{8/3}$ tür. u parametresi ise $u = (a/c)^2 = 3/8$ dir.

Yapının ilkel öteleme vektörleri

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \vec{a}_2 = a\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right) \quad \vec{a}_3 = c(0, 0, 1) \quad (2.3.3)$$

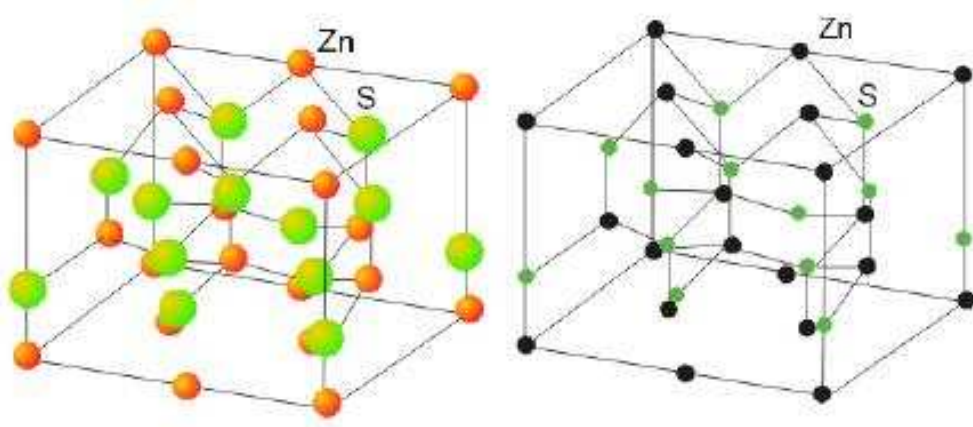
şekindedir.



Şekil 2.20 Hegzagonal yapının ilkel öteleme vektörleri.

Wurtzite Yapı

Wurtzite yapı, çinko sülfatın en az karşılaşılan mineral şeklidir. Yapı, elmasın altıgen yapısına çok benzemektedir. Kristal yapısı, altıgen kristal sistemin bir üyesi olup, ABABAB şeklinde bulunan ve tetrahedral olarak yerleştirilmiş çinko ve sülfür atomlarından oluşur. Zincblende deki iç içe geçmiş iki dörtyüzlü (tetrahedral) yapı [111] eksenini etrafında döndürülürse, yapı, wurtzite yapısına dönüşür. İdeal tetrahedral konumlara sahip wurtzite yapısında en yakın komşu mesafesi $(3/8)c$ veya $\sqrt{(3/8)a}$ dır; bu da c/a oranı için $\sqrt{8/3} = 1.632$ değerini verir (Kılınc, 2006).



Şekil 2.21 Wurtzite Yapı.

2.4 Ters Örgü

Ters örgü kavramı periyodik yapıların analitik olarak incelenmesinde önemli bir rol oynar. Ters örgü denilmesinin nedeni, bu örgüye ait temel örgü vektörlerinin biriminin gerçek uzaydaki vektörlerin biriminin tersi olmasıdır (1/uzunluk). Genel olarak bir düzlem dalga $\psi = \psi_0 \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ şeklinde açıklanır. Burada ψ_0 sabit sayı olup dalganın genliğini ifade eder. \vec{k} dalga vektörü, \vec{r} ise dalganın temsil ettiği yerin konum vektörüdür.

Gerçek uzayda bir bravais örgüsü içine bir düzlem dalga yollarırsa genel olarak düzlem dalganın periyodu ile örgünün periyodu aynı değildir. Özel $\vec{k} = \vec{G}$ değerleri için dalganın periyodu ile örgünün periyodu aynı olur. İşte bravais örgüsünün periyoduna uygun düzlem dalga oluşturan \vec{G} vektörlerinin oluşturduğu örgüye *ters örgü* denir.

Gerçek örgüdeki \vec{R} vektör seti ile ters örgüdeki \vec{G} vektör seti

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (2.4.1)$$

koşulunu sağlamalıdır.

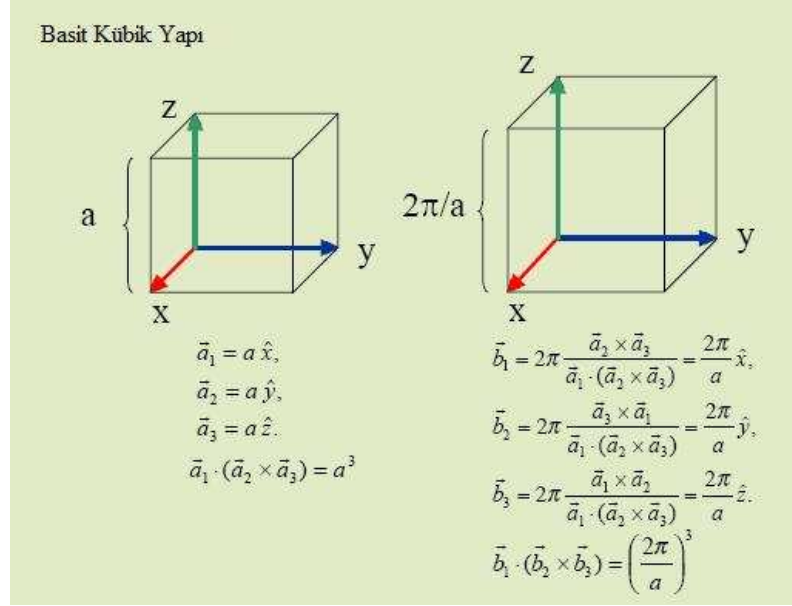
Gerçek örgüdeki $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleri ile ters örgüdeki ilkel öteleme vektörleri arasında

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.4.2)$$

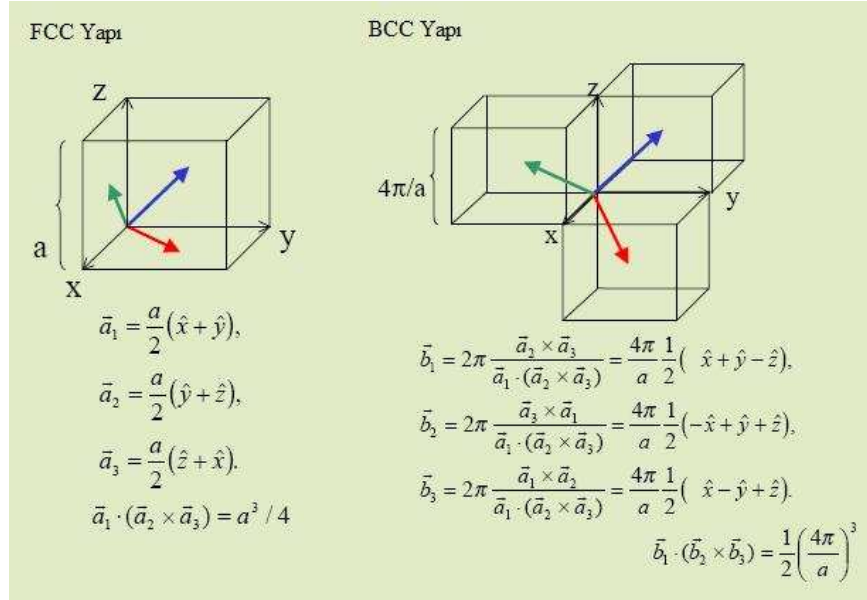
ilişkisi vardır.

Şekil 2.22 ve 2.23' de farklı yapılar için gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişkiler verilmiştir.

Kristal örgü vektörleri, gerçek uzayda mikroskop altında bakıldığında gözükten örgü vektörlerine denir. *Ters örgü vektörleri*, kristalin \vec{k} uzayı (Fourier uzayı) ile ilişkilidir. Ters örgü vektörleri, olası x-ışını yansımalarını (Bragg yansımalarını) belirler. Yani ters örgü, x-ışını kırınım deneyinin bir sonucudur (Erkişi, 2007).

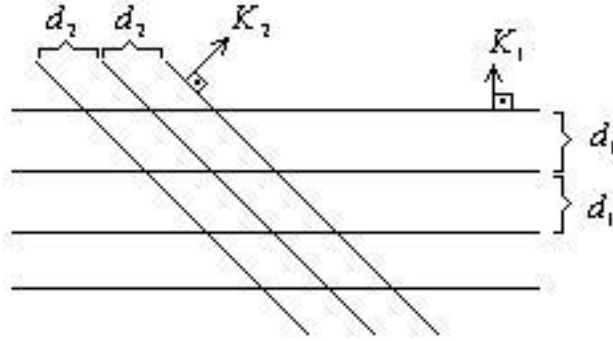


Şekil 2.22 SC yapının ters örgü vektörleri.



Şekil 2.23 FCC ve BCC yapıların ters örgü vektörleri.

Ters örgünün her vektörü, gerçek örgünün bir örgü düzlemi grubuna diktir.



Şekil 2.24 Ters örgü vektörünün gerçek örgü düzlemine dikliği.

Ters örgüdeki birim hücrenin hacmi, gerçek örgünün birim hücre hacmi ile ters orantılıdır.

$$\text{Gerçek örgü hacmi} : \quad \Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

$$\text{Ters örgü hacmi} : \quad \Omega_k = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{8\pi^3}{\Omega}$$

Ters örgünün tersi, gerçek örgüdür.

Gerçek örgünün $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ yazımına benzer olarak \vec{G} ters örgü vektörü

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3 \quad (m_i : \text{tamsayı}) \quad (2.4.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi(n_1k_1 + n_2k_2 + n_3k_3) = 2\pi \times \text{tamsayı}$ olur.

$f(\vec{r})$, \vec{R} ötelemesi altında değişmez kalan bir fiziksel büyüklüğü (yük yoğunluğu,

elektron sayı yoğunluğu, manyetik moment yoğunluğu gibi) ifade eden bir fonksiyon olmak üzere $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$ koşulunu sağlar. Matematiksel olarak periyodik bir fonksiyonda Fourier analizi yapılabilir. $f(\vec{r})$ fonksiyonu $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ düzlem dalgaları cinsinden açılırsa;

$$f(\vec{r}) = \sum_{\text{tüm } \vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} f_{\vec{G}} \quad (2.4.4)$$

yazılabilir. Burada \vec{G} ters örgü vektörü, $f_{\vec{G}}$ de $f(\vec{r})$ ' nin Fourier dönüşümüdür (Sarıkurt, 2007).

2.5 Bloch Teoremi

Bloch teoremi, periyodik bir yapıda olan katı içindeki her bir elektronik dalga fonksiyonunun, hücre periyodik ve dalga kısmı şeklinde iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabileceğini ifade eder.

$$\Psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} f_i(\vec{r}) \quad (2.5.1)$$

Dalga fonksiyonunun hücre periyodik kısmı, dalga vektörleri kristalin ters örgü vektörleri olan düzlem dalgaların, farklı bir setini içeren bir baz seti kullanarak açılabilir:

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.5.2)$$

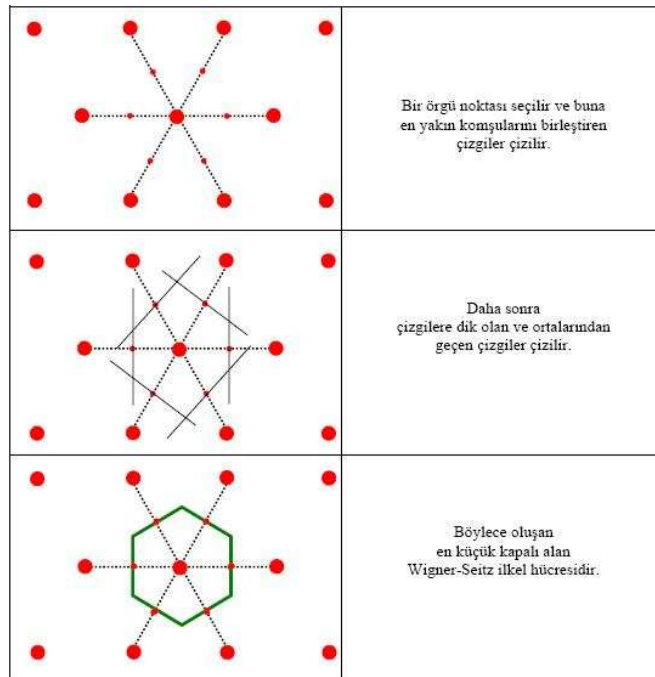
Burada \vec{G} ters örgü vektörüdür. Her bir elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalgaların toplamı şeklinde yazılabilir:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.5.3)$$

2.6 Brillouin Bölgeleri

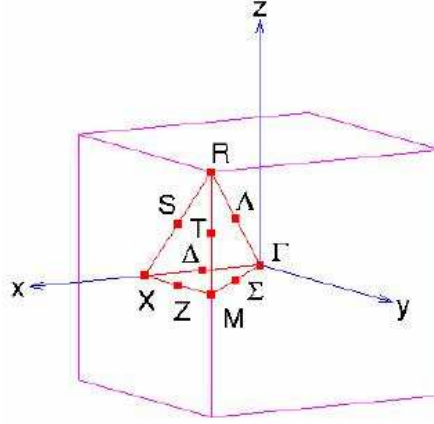
Bir Brillouin bölgesi ters uzayda Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Lineer örgünün bölge sınırları $k = \pm\pi/a$ da oluşur.

Bir örgü noktası ile en yakın komşularını birleştiren çizgileri dik olarak ortalarından kesen çizgilerin (3 boyutlu durumda düzlemlerin) oluşturduğu ve yalnızca merkezinde bir örgü noktası içeren hücre Wigner-Seitz hücresi olarak adlandırılır. Tüm uzay bu hücreler ile tamamen doldurulabilir (Kittel, 1986).



Şekil 2.25 Wigner Seitz İlkel Hücresi.

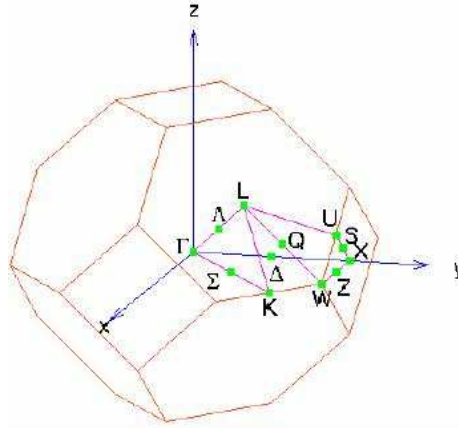
Basit kübik yapının Brillouin bölgesi Şekil 2.26' daki gibidir:



Şekil 2.26 Basit kübik yapının Brillouin bölgesi.

Burada; M: Kenar Merkezi, R:Köşe Nokta, X: Yüzey Merkezidir.

FCC yapının ters örgüsü BCC yapıdır. FCC yapının birinci Brillouin bölgesi ise Şekil 2.27' de gösterildiği gibidir:



Şekil 2.27 FCC yapının Brillouin bölgesi.

Burada temel simetri noktaları: K: İki altıgen yüzeyin birleşme noktasının ortası, L: Altıgen yüzeyin merkezi, U: Bir altıgen, bir kare yüzeyin birleştiği kenarın orta noktası, W: Köşe nokta, X: Kare yüzeyin merkezidir.

Konumları:

$$\vec{\Gamma} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ (0, 0, 0) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.1)$$

$$\vec{X} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.2)$$

$$\vec{L} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.3)$$

$$\vec{K} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.4)$$

$$\vec{U} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.5)$$

$$\vec{W} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.6)$$

ile verilir.

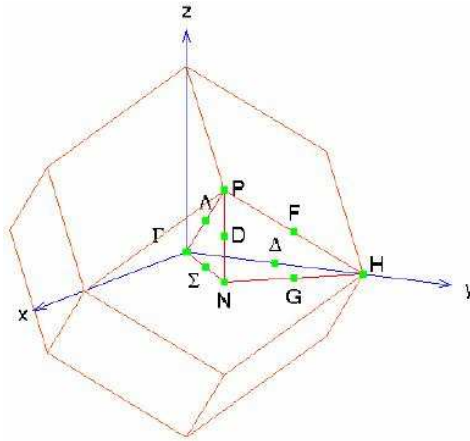
Temel simetri yönlerinin gösterilişinde $\vec{\Gamma} - \vec{X}$ noktaları arasındaki çizgi Δ , $\vec{\Gamma} - \vec{L}$ noktaları arasındaki çizgi ise Λ çizgisidir. $\vec{\Gamma} - \vec{K}$ noktaları arasındaki Σ , $\vec{X} - \vec{U}$ noktaları arasındaki S , $\vec{L} - \vec{W}$ noktaları arasındaki Q ve $\vec{X} - \vec{W}$ noktaları arasındaki Z çizgisidir.

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

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

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

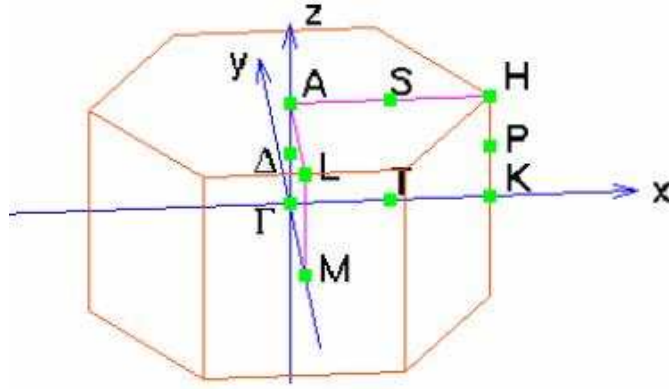
BCC yapının Brillouin bölgesi ise şekil 2.28' deki gibidir:



Şekil 2.28 BCC yapının Brillouin bölgesi.

Burada temel simetri noktaları: H: Dört kenarın kırıştiğı köşe noktası, N: Bir yüzeyin merkezi, P: Üç kenarın birleştiğı köşe noktasıdır.

Wurtzite yapının Brillouin bölgesi ise şekil 2.29 ile verilmiştir:



Şekil 2.29 Wurtzite yapının Brillouin bölgesi.

Yapının ters uzaydaki yüksek simetri noktalarının konumları:

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

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

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

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

$$\vec{H} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0, \frac{1}{2} \frac{a}{c} \right)$$

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

şeklinde yazılır.

BÖLÜM ÜÇ

ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

3.1 Giriş

Tezin bu bölümünde kristallerin enerji-band yapılarını oluşturmak için kullanılan yöntemler anlatılmıştır.

Bu yöntemler temel olarak iki grupta toplanabilir: İlk grup; deneysel olmayan metodlardır. Bunlar, deneysel parametreler gerektirmeden molekülün yapısı ve buna bağlı özellikleri hesaplamada kullanılabilir. Kuantum mekaniğine dayanan bu ab initio yöntemlerde iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır: Hartree-Fock Öz-uyumlu Alan (HF-SCF - Hartree-Fock Self Consistent Field) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT-Density Functional Theory)

HF modelinde, elektron - elektron etkileşimleri için ortalama bir potansiyel temel alınır. Bu yaklaşım, molekül geometrisinin ve molekül frekanslarının hesaplanması için uygundur.

DFT modelinde, molekül dalga fonksiyonları yerine elektron olasılık yoğunluğu hesaplanır. Molekül özelliklerinin belirlenmesinde çok daha doğru sonuçlar verir.

İkinci grup ise deneysel metodları içermektedir. Ortogonal Düzlem Dalga(OPW), Atomik Orbitalerin Lineer Kombinasyonu (LCAO) olarak bilinen tight-binding, $\vec{k} \cdot \vec{p}$ metodu, yerel ve yerel olmayan Deneysel Pseudopotansiyel Metod (EPM-Empirical Pseudopotansiyel Method) bunlardan bazılarıdır.

Deneysel metodlar, deneysel olmayan metodlar gibi paralel bilgisayar hesaplamalarına ihtiyaç duymadıklarından daha ucuz ve daha kolay yöntemlerdir.

3.2 Kristalin Elektronik Yapısı

Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir kristalin Hamiltoniyen'i şu şekilde ifade edilebilir:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2.1)$$

n elektron ve m iyondan oluşan bir sistem için verilen ifadedeki ilk terim; elektronlar için kinetik enerji operatörü, ikinci terim; çekirdekler için kinetik enerji operatörüdür. Sonraki üç terim ise sırasıyla; elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşimleridir.

Bu şekilde tanımlanan sistem, N tane parçacıktan oluşan çok parçacık sistemidir ve zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.2.2)$$

Burada $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, s)$, çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Bu problemin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden problemin çözümü için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlar, Born-Oppenheimer ve Hartree-Fock yaklaşımlarıdır.

3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup günümüzde de kullanılmaktadır (Erkişi, 2007). Born - Oppenheimer yaklaşımı temelde, çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden daha yavaş olduğunu ifade eder. Bir başka deyişle n tane elektronun, hareketsiz olduğu kabul edilen çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Dolayısıyla 3.2.1 denklemi ile verilen hamiltoniyendeki ikinci terim ihmal edilir. Sistemin Hamiltoniyen'i

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.3.1)$$

şeklinde verilir.

Sonuçta, çekirdek potansiyelinin etkisinde hareket eden elektronların oluşturduğu elektron bulutunun kinetik enerjisi, elektron-elektron etkileşiminin oluşturduğu potansiyel enerji ve çekirdeğin elektronlar üzerinde oluşturduğu dış potansiyel kalır.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{dış} \quad (3.3.2)$$

Bu yaklaşım, elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığı zamanlarda geçerli değildir. Kullanılan yaklaşımlardan bir diğeri de Hartree-Fock yaklaşımıdır.

3.4 Hartree-Fock Yaklaşımı

1928 yılında atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk adımlar Hartree tarafından atılmıştır. Yaklaşımında, çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, N tane tek elektron dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.4.1)$$

Bu yaklaşım, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini fakat her elektronun diğer elektronların alanı ile etkileştiğini söyler. Bu ifade tam olarak doğru değildir çünkü Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri birbirine bağlıdır. Ayrıca bu fonksiyon, parçacık indislerinin değiş - tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Oysaki çok parçacık dalga fonksiyonu Pauli dışarlama ilkesine göre antisimetri özelliğini sağlamalıdır. Bu yüzden bu metod tek elektronlu atomlarda kullanışlıdır.

1930 yılında, bu yaklaşıma Fock ve Slater tarafından sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliğini de taşıyacak şekilde bir değişiklik önerilmiştir.

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.4.2)$$

Burada $(\vec{r}_i\sigma_i)$, elektronun uzay ve spin koordinatlarını göstermektedir.

Bu yaklaşımın avantajı; tek elektron dalga fonksiyonunu içeren denklem 3.4.2 ile verilen slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi

minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock yaklaşımı elektronlar arasındaki ilişkiyi ve etkileşimi dikkate almaz.

Bu yüzden elektron sistemlerinin tanımlanması dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır (Erkişi, 2007).

3.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin temeli, etkileşim içindeki çok elektronlu bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ' ye bağlı olarak sistemin taban durum özelliklerini belirlemektir.

$\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, uzayda \vec{r} noktasında birim hacim başına elektronların sayısı olarak tanımlanır.

Konuma bağlı olan bu elektron yoğunluğu ifadesi taban durum ve tüm uyarılmış durumlar için çok elektron dalga fonksiyonlarındaki bütün bilgiyi içermektedir.

Çok sayıda çalışmada incelenen Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; parçacıklar arasındaki etkileşmeyi içeren bağımsız parçacık yaklaşımlarının geliştirilmesinde önemli bir kaynak olmuştur. Teorinin temelini Hohenberg-Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965) teoremleri oluşturur.

3.5.1 Thomas-Fermi-Dirac Modeli

1927 yılında önerilen Thomas - Fermi metodu günümüzde elektronik yapı hesaplamaları için yeterli hassasiyete sahip olmamasına rağmen DFT'nin temelini açıklamaktadır. Thomas - Fermi elektron sisteminin kinetik enerjisi

yoğunluğun bir fonksiyoneldir ve elektronlar arasındaki değiş-tokuş korelasyonu ihmal edilmiştir.

$$\langle T \rangle = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (3.5.1)$$

Taban durum yoğunluğu ve enerji, denklem 3.5.2 ile verilen Thomas-Fermi enerji fonksiyoneli minimize edilerek bulunabilir.

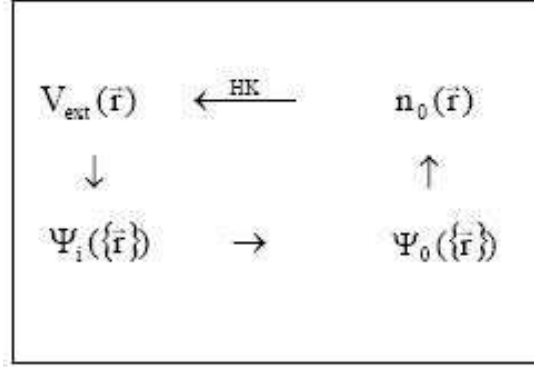
$$E^{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})Z}{|\vec{r} - \vec{R}|} + \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.5.2)$$

Thomas-Fermi tipi yaklaşımlar moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı noktaları açıklayamaz.

3.5.2 Hohenberg-Kohn Teoremi

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok elektron sistemini tam olarak çözen DFT'yi formüle etmişlerdir. Bu formülasyon bir $V_{\text{dış}}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında sabitlenmiş çekirdek alanında hareket eden elektronların etkileşim içinde olduğu bütün sistemlere uygulanabilir.

Şekil 3.1' de verilen küçük oklar, $\psi_i(\vec{r})$ sisteminin tüm durumlarını belirleyen $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyelinin olduğu Schrödinger denkleminin genel çözümünü ifade etmektedir. $\psi_i(\vec{r})$, $\psi_0(\vec{r})$ taban durumunu ve $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğunu içerir. HK ile gösterilen büyük ok ise çemberi tamamlayan Hohenberg ve Kohn teoremini gösterir.



Şekil 3.1 Hohenberg ve Kohn teoreminin şematik gösterimi.

DFT, Hohenberg ve Kohn tarafından iki temel teorem ile açıklanır. Bu teoremler arasındaki ilişki şekilde görüldüğü gibidir:

1. *Teorem*: Bir dış potansiyeli altında etkileşen çok parçacık sistemi için bu dış potansiyel, taban durum elektron yoğunluğu ile tanımlanır.

1. *Sonuç*: Hamiltoniyen tamamıyla belirlendiği için taban durumu ve uyarılmış tüm durumlar için çok elektron dalga fonksiyonları belirlenir. Dalga fonksiyonu belirlendiği için de sadece taban durum elektron yoğunluğu kullanılarak sistemin bütün özellikleri belirlenir.

2. *Teorem*: Herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan elektron yoğunluğuna bağlı enerji fonksiyoneli tanımlanabilir.

2. *Sonuç*: Taban durumu enerjisini ve elektron yoğunluğunu belirlemek için sadece enerji fonksiyoneli yeterlidir (Erkişi, 2007).

Hohenberg-Kohn enerji fonksiyoneli aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\begin{aligned}
 E[\rho] = & 2 \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{dış}}(\vec{r}) d\vec{r} \\
 & + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]
 \end{aligned} \tag{3.5.3}$$

3.5.3 denklemindeki ilk terim, etkileşmeyen sistemin kinetik enerjisi; ikinci terim, dış potansiyel ile etkileşim enerjisi; üçüncü terim, Hartree enerjisidir. Son terim ise elektronların spininin değişmesi durumunun sistemin enerjisinde oluşturacağı etkiyi (değiş tokuş - exchange) ve sistemdeki diğer elektronların hareketlerinin her bir elektronun enerjisinde oluşturduğu dinamik etkilerini içeren değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli.

3.5.3 Kohn-Sham Teoremi

Kohn-Sham Teoreminin amacı; denklem 3.2.1 ile verilen Hamiltoniye'nin sağlayan çok elektron sistemini daha kolay çözülebilecek bir sistemle değiştirmektir.

Bu nedenle gerçek sistem ile aynı elektron yoğunluğuna sahip yardımcı etkileşmeyen bir sistemin varlığını düşünerek etkileşen sistemin elektron yoğunluğunun, etkileşmeyen sistemin tek elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabileceğini söylemişlerdir.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{3.5.4}$$

3.5.3 denklemi ile verilen toplam enerji ifadesinin minimizasyonundan tek bir

elektron için Kohn-Sham denklemi;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.5.5)$$

şeklinde elde edilir (ε_i : Kohn-Sham özdeğerleri).

Hamiltoniyendeki her terim yoğunluğun fonksiyonu olarak ifade edilir. Burada Hartree potansiyeli;

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli;

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})}$$

şeklindedir.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak hesaplamak mümkün olmadığından Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA-Local Density Approximation) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA-Generalized Gradient Approximation) gibi yaklaşımlarla değeri yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

3.5.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi İçin Yaklaşımlar

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham'ın bu konuda yazılmış makalelerinde belirttikleri gibi, katılar homojen elektron gazının sınırında kapalı olarak düşünülebilir. Bu sınır içinde, değiş-tokuş korelasyon etkileri yerel bir karakterdedir.

Homojen elektron gazında olduğu gibi her noktada aynı kabul edilen değiş -

tokuş korelasyon enerjisi, tüm uzay üzerinden basit bir integrale

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5.6)$$

şeklinde yazılır. Burada $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$, elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ olan homojen elektron gazında elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.

LDA yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon potansiyeli;

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (3.5.7)$$

şeklindedir.

Yerel yoğunluk yaklaşımı için temel mantık, katı içindeki elektron yoğunluğunun yavaş değişmesi ve değiş-tokuş korelasyon etkilerinin aralığının da kısa olmasıdır.

LDA'nın bazı önemli özellikleri şunlardır:

- Homojen sistemler için LDA daha iyi çalışır.
- Moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini doğru değerlerinden daha büyük verir.
- Kimyasal eğilimler hakkında bilgi verir.
- Kovalent, iyonik ve metalik sistemler için bağ uzunlukları, bağ açıları ve fonon frekansları LDA ile daha iyi tahmin edilir.
- Zayıf bağlı sistemler için bağ uzunluğu çok kısa hesaplanır.

LDA'nın dezavantajlarından biri ise moleküler bağlanma enerjisindeki

%15–%20 hatadır. Yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği sistemlerde, hidrojen bağları gibi zayıf moleküler bağlarda, metalik yüzeylerde ve yarıiletkenlerin enerji boşluklarını hesaplamada da başarısızdır.

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı'nın geliştirilmesine imkan sağlamıştır. LDA'dan farklı ilk adım yoğunluk gradyentinin büyüklüğünün fonksiyonelinin kullanılmasıdır.

GGA yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

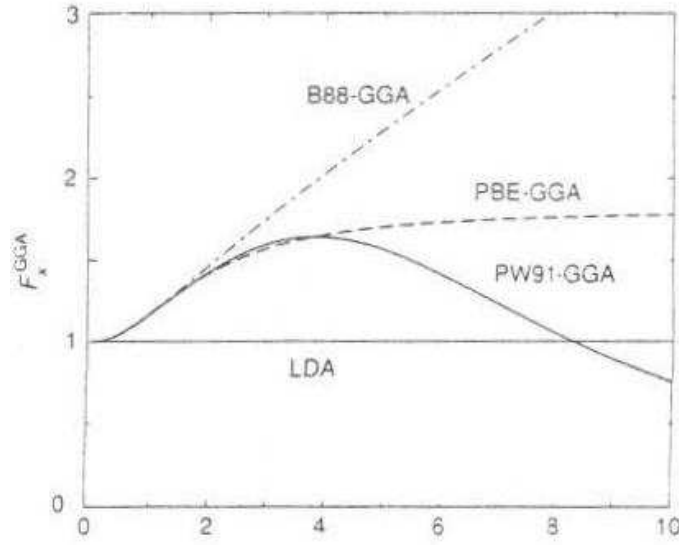
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] F_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.5.8)$$

ile ifade edilir.

Burada F_{xc} boyutsuz bir nicelik olan değiş-tokuş iyileştirme faktörüdür. Bu iyileştirme faktörü için Becke(B88), Perdew ve Wang (PW91) ve Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) tarafından üç tane form önerilmiştir.

Şekil 3.2' de bu üç yaklaşım için iyileştirme faktörleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 3.2' den de görüldüğü gibi GGA, ($\bullet < 3$) ve ($\bullet > 3$) olmak üzere iki bölgeye ayrılabilir. Pek çok fiziksel uygulama için yeterli olan birinci bölgede farklı F_{xc} değerleri yaklaşık olarak benzer şekillere sahiptir. Bu bölgede GGA'lar çoğu sistem için benzer bir iyileştirme sağlar. İkinci bölgede ise farklı fiziksel koşullar farklı F_{xc} davranışlarına neden olmaktadır. Hangi koşullarda hangi GGA'nın doğru sonuç vereceği kesin değildir.



Şekil 3.2 Farklı GGA yaklaşımları için değiş-tokuş iyileştirme faktörü F_{xc} in karşılaştırılması.

LDA'nın üzerine olası gelişmeler sağlayabilir düşüncesiyle DFT hesaplarında GGA'nın kullanımı giderek artmaktadır. GGA, genellikle toplam enerjinin tanımlanması, iyonizasyon enerjisi, atomların elektron eğilimi, moleküllerin atomizasyon enerjileri ve katıların özelliklerini geliştirmede kullanılır. Bundan başka GGA, frekans ayrışması için deneyle tutarlı aktivasyon enerjisi elde etmede çok önemlidir.

III- nitritlerin büyük iyoniklik ve geniş band aralığı verildiğinde, GGA'nın elektronik yapı üzerindeki etkilerini araştırmak önemlidir.

Genel olarak LDA ve GGA yöntemlerinin a örgü parametresi ve E_{coh} bağlanma enerjisine ilişkin verdiği sonuçlar için:

	LDA	GGA	Deney
a	• <X	• >X	X
E_{coh}	• >Y	• <Y	Y

yazılabilir.

3.6 Pseudopotansiyel Metodu (PP) ve Düzlem Dalga Baz Setleri

3.6.1 Düzlem Dalga Baz Setleri

Bloch teoremi, her bir \vec{k} noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının ayrı bir düzlem dalga baz seti olarak açılabilceğini ifade eder. Teorik olarak elektronik dalga fonksiyonlarını açmak için sonsuz tane düzlem dalga baz setine ihtiyaç vardır. $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$ ile verilen küçük kinetik enerjiye sahip düzlem dalgaların $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ katsayıları, büyük kinetik enerjiye sahip olanlardan daha önemlidir. Buradan yola çıkılarak düzlem dalga baz seti, sadece belirli kesme enerjisinden daha küçük kinetik enerjiye sahip olan düzlem dalgaları içerecek şekilde kesilebilir.

Düzlem dalga baz setinin sonlu bir kesme enerjisi değerinde kesilmesi hesaplanan toplam enerjide bir hataya neden olacaktır. Bu durumda kesme enerji değeri artırılarak hata miktarı azaltılabilir. Teorik olarak, hesaplanan toplam enerji yakınsak bir değer alınca kadar kesme enerjisi artırılmalıdır.

3.6.2 Düzlem Dalga Gösterimi ve Kohn-Sham Denklemleri

Düzlem dalgalar, elektronik dalga fonksiyonları için bir baz seti gibi kullanıldığı zaman Kohn-Sham denklemleri basit bir biçime indirgenir.

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.6.1)$$

denklemini Kohn-Sham denklemleri içinde kullanılırsa ve \vec{r} üzerinden integrali alınır,sa,

$$\sum_{\vec{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ds}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{\vec{k} + \vec{G}}^i = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k} + \vec{G}}^i \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \quad (3.6.2)$$

şeklinde bir denklem elde edilir.

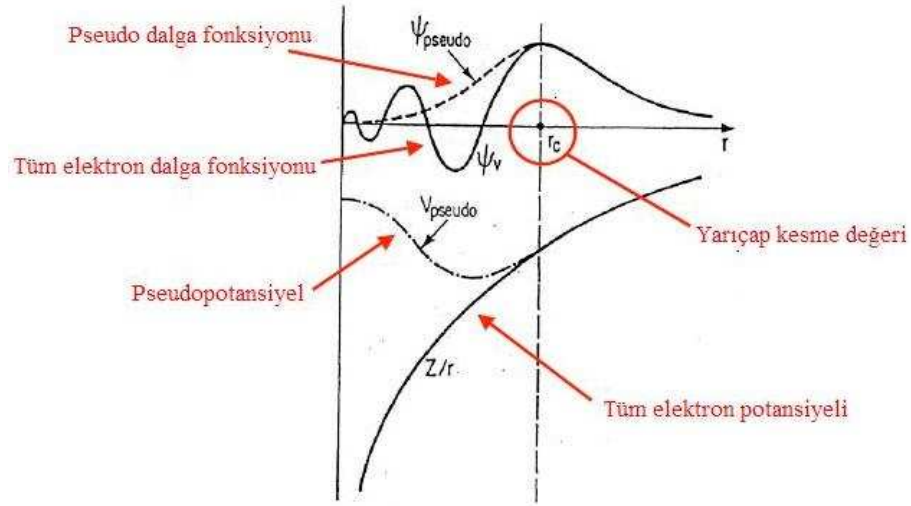
Parantez içinde verilen terimler matris elemanlarıdır. Denklemin çözümü, matrisin köşegenleştirilmesi ile gerçekleşir. Matrisin büyüklüğü, kesme kinetik enerjisi $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + G_{\text{kesme}}|^2$ 'nin seçimiyle belirlenir. Bu matris, hem valans hem de kor elektronlarını içeren sistemler için etkileşim olasılığının yüksek olduğu bir matristir, bu da problem yaratır. Fakat pseudopotansiyel yaklaşım kullanılarak problem çözülebilir.

3.6.3 Pseudopotansiyel Yaklaşım

Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların ayrık bir setini kullanarak açılabilirliğini ifade etmesine rağmen, sıkıca bağlı kor elektronlarını açmak ve kor bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bu durumda, kor elektronlarının dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazlarının toplamı şeklinde yazmak iyi bir yaklaşım değildir. Tüm elektron hesaplarını gerçekleştirmek için oldukça geniş bir düzlem dalga baz setine ihtiyaç duyulacaktır ve elektronik dalga fonksiyonlarını bilgisayarda hesaplamak için de çok zaman gerekecektir.

Pseudopotansiyel yaklaşım, kor elektronlarını yok sayarak sadece valans elektronları ile ilgilenir ve böylece elektron sayısı az olduğu için çok daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının açılabilmesine izin verir.

Bu yaklaşımda, güçlü iyonik potansiyel, valans elektronları gerçek dalga fonksiyonları yerine pseudo dalga fonksiyonlarına etki eden daha zayıf bir pseudopotansiyel ile yer değiştirir.



Şekil 3.3 Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun davranışı.

Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonunun davranışı şekil 3.6.3' de verildiği gibidir. Valans elektronları dalga fonksiyonları, çekirdeğin yakınında bulunan kor elektronları ile doldurulan bölgede, etkin iyonik potansiyel nedeniyle hızlı titreşirler. Bu hızlı titreşimler, kor elektronları dalga fonksiyonları ile valans elektronları dalga fonksiyonları arasındaki ortogonaliteyi koruyacak şekildedir. Pseudopotansiyel ideal olarak yapılandırıldığında, pseudo dalga fonksiyonlarının saçılma özellikleri ve faz kaymaları, valans elektronları dalga fonksiyonları için iyonların ve kor elektronlarının saçılma özellikleriyle aynı olur. Kor bölgesinin dışında iki potansiyel aynıdır ve saçılmayı ayırt etmek zordur. İyon tarafından

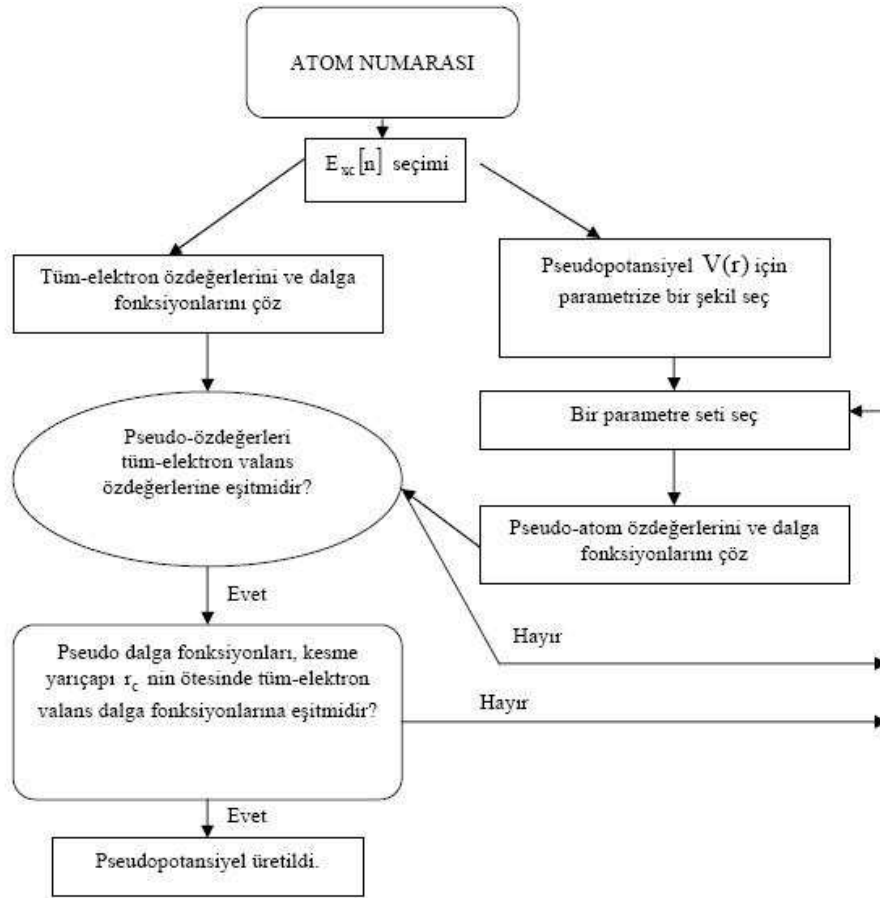
oluşturulan faz kayması, valans dalga fonksiyonunun her bir açısai momentum bileşeni için farklıdır. Dolayısıyla pseudopotansiyelin neden olduğu saçılma açısai momentuma bağımlı olmalıdır. Pseudopotansiyel için en genel ifade:

$$V^{PS} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l^{PS} \langle Y_{lm}| \quad (3.6.3)$$

şekindedir. Burada Y_{lm} küresel harmonikler, V_l^{PS} ise l açısai momentumu için pseudopotansiyeldir. Bu operatörün elektronik dalga fonksiyonu üzerine etkisi; dalga fonksiyonunu küresel harmoniklere ayırıp her birini ilgili V_l^{PS} pseudopotansiyeli ile çarpmak şeklindedir.

Dalga fonksiyonunun tüm açısai momentum bileşenleri için aynı pseudopotansiyel geçerli ise bu pseudopotansiyel *local pseudopotansiyel* olarak adlandırılır. Bir yerel pseudopotansiyel, sadece çekirdekten uzaklığın fonksiyonudur. Pseudopotansiyelin zayıflığı ve düzgünlüğü çok önemlidir. Bu özelliklerinin korunabilmesi için farklı açısai momentum durumları için üretilen faz kaymalarında sınırlamalar vardır. Düzgün ve zayıf bir pseudopotansiyel olmadan, dalga fonksiyonları uygun sayıda düzlem dalga baz seti kullanılarak açılmaz.

Şekil 3.4' de bir atom için iyonik pseudopotansiyelin üretilmesi tarif edilmektedir.



Şekil 3.4 Pseudopotansiyel üretimi akış diyagramı.

Pseudopotansiyeller

Pseudopotansiyeller, norm-korunumlu pseudopotansiyeller ve ultrasoft pseudopotansiyeller olmak üzere iki çeşittir.

Norm-Korunumlu Pseudopotansiyeller

Kleinman - Bylander ve Trouiller - Martins pseudopotansiyelleri norm-korunumludur.

İyi bir norm-korunumlu pseudopotansiyelin sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir:

1. Norm-korunumlu pseudopotansiyel ve gerçek potansiyel kor bölgesinin dışında aynı yük yoğunluğunu üretirler.
2. Norm-korunumlu pseudopotansiyel dalga fonksiyonları süreklilik koşulunu sağlarlar.
3. Bu pseudopotansiyeller gerçek potansiyellerden daha güçsüzdürler ve çok sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyarlar.

Ultrasoft Pseudopotansiyeller

Ultrasoft pseudopotansiyel fikri Vanderbilt tarafından ortaya konmuştur. Daha yumuşak pseudopotansiyeller üretebilmek için norm-korunum koşulu ortadan kaldırılmıştır. Bu durumda pseudo dalga fonksiyonları kor bölgesinde mümkün olduğu kadar yumuşaktır ve böylece enerji kesme değeri azaltılmış olur.

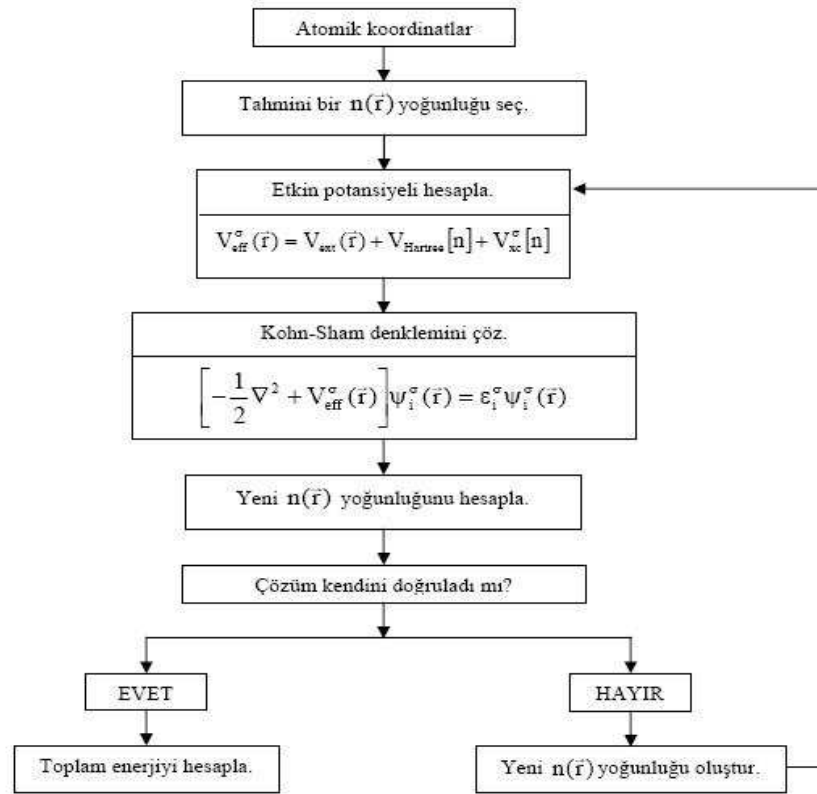
Bu pseudopotansiyellerde bütün valans dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalarla

göstermek yerine dalga fonksiyonunun sadece küçük bir bölümü hesaplanır.

Ultrasoft pseudopotansiyeller daha yumuşak olmalarına rağmen norm-korunumlu pseudopotansiyeller ile yapılan hesaplar daha kesin sonuçlar vermektedir. Fakat hiçbir atom için *en iyi pseudopotansiyel* yoktur.

3.6.4 Öz Uyumlu Hesap

Uygun *pseudopotansiyel* seçildikten sonra sistemin taban durum enerjisinin bulunabilmesi öz uyumlu hesap yapılır. Öz uyumlu hesap akış diyagramı Şekil 3.5' de verilmiştir:



Şekil 3.5 Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programı akış diyagramı.

Bu diyagrama genel olarak bakılacak olursa;

- ★ **1.adımda** : Uygun V_{pseudo} potansiyeli seçilir ve örgü tanımlanır. Hesap hassasiyeti belirlenir.
- ★ **2.adımda** : Kesme enerjisi (E_{kesme}) değeri ve k noktaları belirlenir.
- ★ **3.adımda** : Başlangıç için bir deneme yük yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ seçilir. Genellikle atomik yoğunlukları seçmek uygundur. (Farklı yoğunluklar alınarak hesaplara başlanır fakat sonuçta elde edilen yoğunluklar kesinlikle aynı olmak zorundadır. Bu sonuç Kohn-Sham denklemlerini verir: Belirli bir kristal potansiyelini veren yük yoğunluğu tektir.)
- ★ **4.adımda** : Bulunan yoğunluk kullanılarak $V_H(\vec{r})$ ve $V_{xc}(\vec{r})$ potansiyelleri hesaplanır.
- ★ **5.adımda**: Hamiltoniyenin matris temsili oluşturulur ve bu matris köşegenleştirilerek tüm sistem için Kohn-Sham denklemi çözülür.
- ★ **6.adımda** : Elde edilen dalga fonksiyonu çözülerek yeni yoğunluk

$$\rho_{\text{yeni}}(\vec{r}) = \int \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\tau$$

hesaplanır.

- ★ **7.adımda** : $\rho_{\text{yeni}}(\vec{r})$ ve $\rho(\vec{r})$ arasındaki farkın başlangıçta belirlenen hesap hassasiyetinden büyük olması durumunda $\rho_{\text{yeni}}(\vec{r})$ kullanılarak 4.adıma gidilir ve işlemler tekrarlanır. $|\rho_{n+1}(\vec{r}) - \rho_n(\vec{r})|$ farkı belirlenen hassasiyetten daha küçük olduğu durumda istenen çözüm bulunmuştur ve hesap tamamlanır.
- ★ **8.adımda** : Sistemin toplam enerjisi hesaplanır.

BÖLÜM DÖRT

DÜZLEM DALGA ÖZ-UYUMLU ALAN PROGRAM SETİ

4.1 Espresso (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization)

Espresso; elektronik yapı hesaplamalarında ve nano mertebesinde maddelerin modellenmesinde kullanılan bütünleştirilmiş bilgisayar kodlarıdır. DFT'ye, düzlem dalgalara ve pseudopotansiyellere dayanmaktadır.

Espresso'nun temel paketleri:

- PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field)
- CP (Car-Parrinello)

ile veri dosyaları ve pseudopotansiyeller yaratmak için kullanılan PWgui (graphical user interface for PWscf) dir.

Espresso kodlarının yazılması ve geliştirilmesi Carlo Cavazzoni' nin sorumluluğunda, Bolonya'daki CINECA Ulusal Süperbilgisayar Merkezi (National Supercomputing Center) 'nin desteğiyle Paolo Giannozzi' nin düzenlemeleriyle INFN Katıhal Fiziği İtalyan Enstitüsü (Italian Institute For Condensed Matter Physics)' nün DEMOCRITOS Ulusal Simülasyon Merkezi (National Simulation Center) tarafından gerçekleştirilmiştir.

Espresso kodları, Mesaj Gönderme Arayüzü (MPI-Message Passing Interface) kullanan paralel Unix makinelerin birçok çeşidinde kullanılabilir.

Espresso paketi, pseudopotansiyellerin bütün biçimleri için *birleştirilmiş*

pseudopotansiyel formatı (UPF - Unified Pseudopotential Format) kullanır. Fakat hala

- Norm-korunumlu pseudopotansiyeller için *eski PWscf* formatını
- Norm-korunumlu ve ultrasoft pseudopotansiyeller için *yeni PWscf* formatını
- Vanderbilt formatını kabul eder.

4.2 Düzlem-Dalga Öz-Uyumlu Alan (PWscf - Plane-Wave Self-Consistent Field)

S. Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilen PWscf, DFT içinde düzlem dalga baz setlerini, klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) ve Vanderbilt ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanarak elektronik band yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjiyi hesaplayan bir program setidir.

- Taban durum enerjisi ve tek elektron (*Kohn - Sham*) orbitallerinin hesaplanmasında,
- Atomik kuvvetlerin, basınçların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
- Taban durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
- Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (*DFPT*) kullanarak fonon frekansları ve genel bir dalga vektöründeki özvektörlerin hesaplanmasında,
- Etkin yüklerin ve dielektrik tensörlerin hesaplanmasında,
- Metaller için elektron-fonon etkileşim katsayılarının hesaplanmasında,

- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- Üçüncü mertebeden anharmonik fonon ömrü hesaplamalarında çok iyi sonuçlar vermektedir.

Seçilen elementler için gerekli pseudopotansiyeller PWscf' nin web sitesinin pseudopotansiyel sayfasından alınabilir. Eğer gerekli olan pseudopotansiyel burada yoksa üretilebilir ya da yayınlanan makalelerden alınabilir.

Bunların bulunabileceği bazı makaleler ve adresler:

- G.B. Bachelet, D.R. Hamann and Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199(1982)
- X. Gonze, R. Stumpf and M. Scheffler, Phys. Rev. B 44, 8503(1991)
- S. Goedecker, M. Teter and J.Hutter, Phys. Rev. B 54, 1703(1996)
- ★ Plane-Wave Self-Consistent Field
<http://www.pwscf.org>
- ★ David Vanderbilt's kodları (Ultrasoft PPs)
<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/index.html>
- ★ OPIUM (Norm-conserving PPs)
<http://opium.sourceforge.net>
- ★ Fritz Haber's kodları (Norm-korunumlu PPs)
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/fhi98mod/fhi98PP>
- ★ Jos-Lus Martins kodları (Norm-korunumlu PPs)
<http://bohr.inesc-mn.pt/~jlm/pseudo.html>

4.3 PWscf'nin Düzenlenmesi

Seçilen yapıyı karakterize eden giriş verileri bazı anahtar kelimeler ile belirlenir. Bunlar;

- ★ **&Control:** Çalışmayı kontrol eden genel değişkenler.
- ★ **&System:** Araştırma yapılan sistem hakkında yapısal bilgi.
- ★ **&Electrons:** Elektronik değişkenler: Özuyum(Self-Consistency), yayma (Smearing)
- ★ **&Ions (seçimli):** İyonik değişkenler: gevşeme,dinamik
- ★ **&Cell (seçimli):** Değişken hücre dinamiği
- ★ **&Phonon (seçimli):** Fonon hesaplamaları için veri üretmede gerekli bilgidir.

Hesaplamalarda gerek duyulmuyorsa ”*seçimli*” olanlar çıkarılabilir. Bu listelerdeki çoğu değişkenin varsayılan (default) değerleri vardır. Sadece ”&System” içindeki değişkenler özelleştirilmelidir:

- ★ **ibrav(tamsayı):** Seçilen kristal yapının Bravais örgü türü bu değişken ile belirtilir. Her bir Bravais örgüsü için ”*ibrav*” değişkenine karşılık gelen değerler Tablo 4.1’ deki gibidir.
- ★ **celldm(reel,boyut:6):** Kristal yapının örgü parametresi değerini belirtir.
- ★ **nat(tamsayı):** Her bir birim hücredeki atom sayısı değeridir.
- ★ **ntyp(tamsayı):** Her bir birim hücredeki atom çeşidi sayısıdır.

- ★ **ecutwfc(reel)**: Kullanılan düzlem dalgaların sayısını sınırlayan kinetik enerji kesme değeridir. *Ry* cinsinden belirtilir.

Yapı için özelleştirilmiş *Pwscf Input dosyası* bölüm 5’de örnek olarak verilmiştir.

Tablo 4.1 Bravais örgü indeksleri

<i>ibrav</i>	<i>structure</i>	<i>celldm(2)-celldm(6)</i>
0	"free"	not used
1	cubic P (sc)	not used
2	cubic F (fcc)	not used
3	cubic I (bcc)	not used
4	Hexagonal and Trigonal P	$celldm(3) = c/a$
5	Trigonal R	$celldm(4) = \cos(\alpha)$
6	Tetragonal P (st)	$celldm(3) = c/a$
7	Tetragonal I (bct)	$celldm(3) = c/a$
8	Orthorhombic P	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a$
9	Orthorhombic base-centered(bco)	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a$
10	Orthorhombic face-centered	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a$
11	Orthorhombic body-centered	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a$
12	Monoclinic P	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a,$ $celldm(4) = \cos(\beta)$
13	Monoclinic base-centered	$celldm(2) = b/a, celldm(3) = c/a,$ $celldm(4) = \cos(\beta)$
14	Triclinic	$celldm(2) = b/a,$ $celldm(3) = c/a,$ $celldm(4) = \cos(\beta),$ $celldm(5) = \cos(\alpha),$ $celldm(6) = \cos(\gamma)$

Programın içinde yapıyı tanımlayan bazı bölümler de vardır:

- ★ **ATOMIC_SPECIES** : Hesaplamalarda kullanılan atomların sembolleri, atomik kütleleri ve o atomlar için seçilen pseudopotansiyeller belirtilir.
- ★ **ATOMIC_POSITIONS** : Atomların uzaysal koordinatları belirtilir. Hangi atomun nereye oturtulacağı belirlenebilir.
- ★ **K_POINTS** : Simetrik durumlar gözönüne alındıktan sonra ters örgüde programın örnekeleyeceği ve öz-uyumlu enerji minimizasyonu hesabında kullanılacak olan k noktalarının sayısı verilir.

BÖLÜM BEŞ

GaN ve AlN İKİLİ BİLEŞİKLERİNİN ENERJİ-BAND YAPISI HESAPLARI

Bu tezde, zincblende ve wurtzite yapıdaki AlN ve GaN ikili bileşikleri ile $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ wurtzite üçlü alaşımının yapısal özellikleri ve band yapısı incelendi. Bu hesaplamalarda PWSCF program seti kullanıldı.

Bütün bileşikler için LDA ve GGA yönteminin her ikisi de kullanıldı. Bileşikleri oluşturan elementler için yazılmış olan pseudopotansiyeller PWscf'nin sayfasından alındı ve uyumlu olan pseudopotansiyeller kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamaların sonuçları literatürdeki değerleriyle karşılaştırılıp bileşikler için en uygun pseudopotansiyel çiftleri belirlendi.

Hesaplamaların sonucunda örgü parametreleri (a, c, u) , yığın katsayısı (B_0) gibi nicelikler belirlendi. Bu nicelikler kullanılarak enerji-band aralığı hesaplandı ve enerji-band grafikleri elde edildi.

Tablo 5.1 GaN ve AlN için LDA ve GGA pseudopotansiyel çiftleri

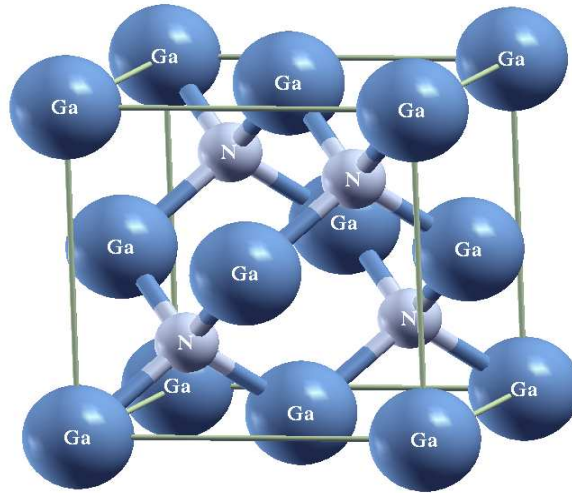
BİLEŞİK	LDA PSEUDOPOTANSİYEL	GGA PSEUDOPOTANSİYEL
GaN		
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA1 _{GaN})	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA1 _{GaN})
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA2 _{GaN})	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA2 _{GaN})
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA3 _{GaN})	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA3 _{GaN})
		Ga.pw91-nsp-van.UPF N.pw91-van_ak.UPF (GGA4 _{GaN})
AlN		
	Al.pz-vbc.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA1 _{AlN})	Al.pbe-rrkjus.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA1 _{AlN})
	Al.pz-vbc.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA2 _{AlN})	Al.pbe-rrkjus.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA2 _{AlN})
	Al.pz-vbc.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA3 _{AlN})	Al.pbe-rrkj.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA3 _{AlN})
		Al.pbe-n-van.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA4 _{AlN})
		Al.pbe-n-van.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA5 _{AlN})
		Al.pbe-n-van.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA6 _{AlN})
		Al.pw91-n-van.UPF N.pw91-van_ak.UPF (GGA7 _{AlN})
		Al.blyp-n-van_ak.UPF N.blyp-mt.UPF (GGA8 _{AlN})
		Al.blyp-n-van_ak.UPF N.blyp-van_ak.UPF (GGA9 _{AlN})
		Al.bp-n-van_ak.UPF N.bp-van_ak.UPF (GGA10 _{AlN})
		Al.pbe-n-van_ak.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA11 _{AlN})
		Al.pbe-n-van_ak.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA12 _{AlN})
		Al.pbe-n-van_ak.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA13 _{AlN})
		Al.pw91-n-van_ak.UPF N.pw91-van_ak.UPF (GGA14 _{AlN})

5.1 Zinblendede Yapı İçin PWSCF Sonuçları

İncelenecek bileşikler zinblendede yapıda olduğu için giriş dosyasında ”&system” içindeki değişkenler zinblendede yapıya göre özelleştirilerek GaN ve AlN bileşikleri için yapı ve enerji parametreleri hesaplandı.

AlN ve GaN için hesaplamalarda kullanılan bütün pseudopotansiyel çiftleri Tablo 5.1’ de verilmiştir.

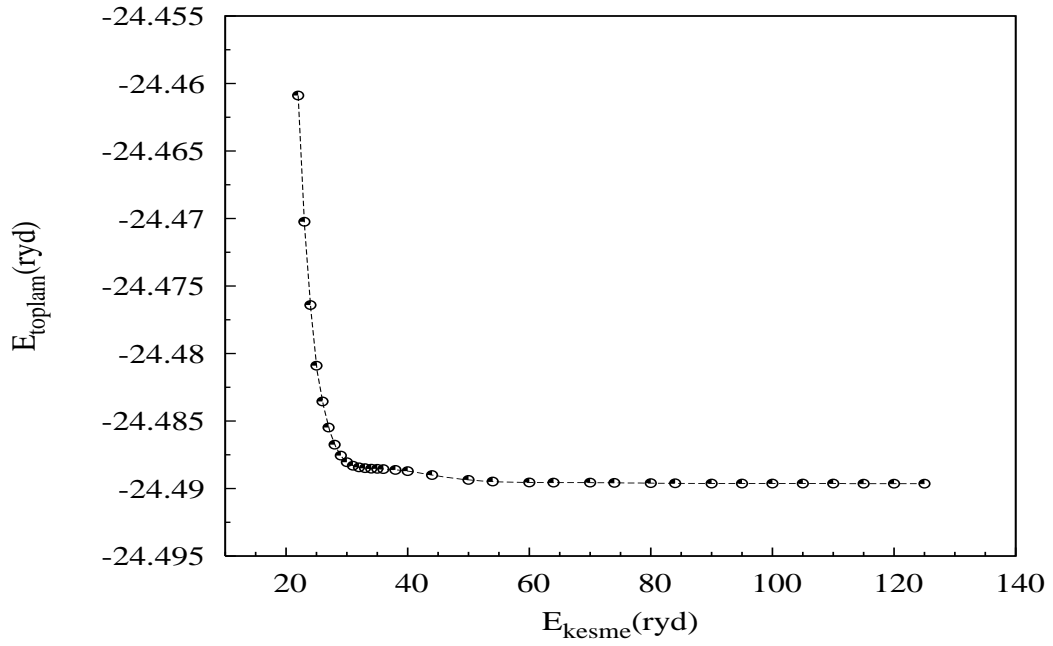
5.1.1 Zinblendede GaN Bileşiği



Şekil 5.1 Zinblendede GaN bileşiği.

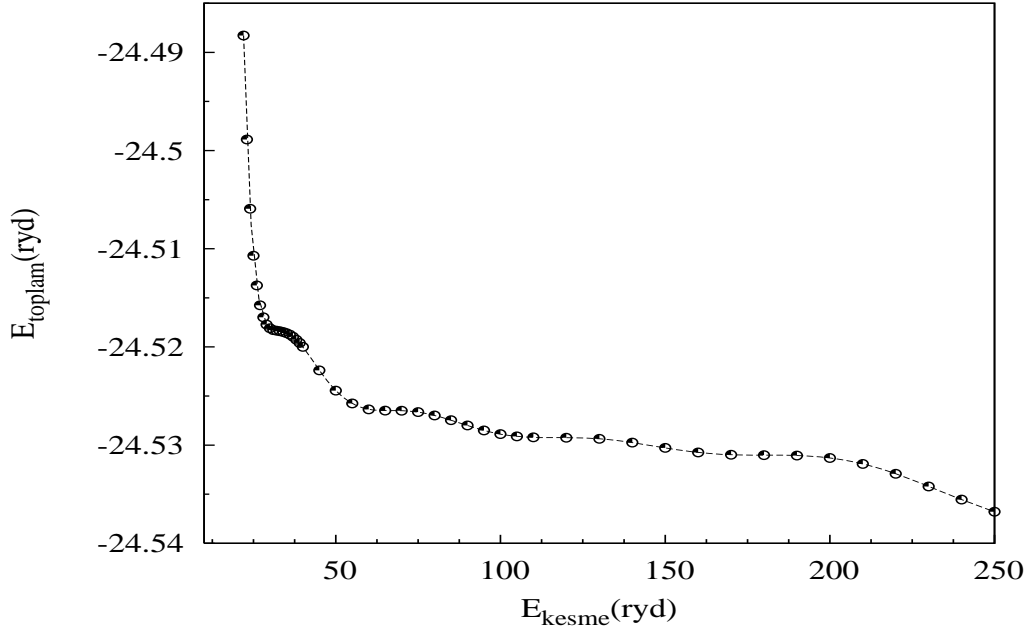
İlk olarak düzlem dalga yönteminde anlatıldığı gibi enerji kesme değerini belirlemek için E_{kesme} testi yapılır. Bu testte, ekte AlN bileşiği için verilen örnek dosyadaki pseudopotansiyel çifti, kesme enerjisi döngüsündeki değerler, $celladm(1)$ ile tanımlanan a örgü parametresi değeri, atomların türlerini ve konumlarını belirten nicelikler yapıya uygun olacak şekilde değiştirilip program çalıştırıldı. Program, döngüde yazılan her bir E_{kesme} değeri için ayrı bir giriş dosyası oluşturur.

Bu oluşturulan giriş dosyalarından biri örnek olarak *Ek 2* de verilmiştir. Yapılan özuyumlu alan hesabı ile zinblende GaN için toplam enerjinin (E_{toplam}), kesme enerjisine (E_{kesme}) göre değişim grafiği elde edildi (Şekil 5.2). Burada; toplam enerjinin yakınsadığı yani değerindeki değişim miktarının küçük olduğu bölgede E_{kesme} değeri belirlendi.



Şekil 5.2 Zinblende GaN için toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişim grafiği (Sarıkurt, 2007).

Bu E_{kesme} testi alınan bütün pseudopotansiyel çiftleri için tekrarlandı fakat bazı çiftler için çizilen $E_{toplam} - E_{kesme}$ grafikleri düzgün bir şekilde yakınsamadığı, toplam enerji değeri sürekli değiştiği için (Şekil 5.3) o pseudopotansiyel çiftinin seçilen bileşik için uygun olmadığı, güvenilir sonuçlar vermeyeceği söylenebilir.

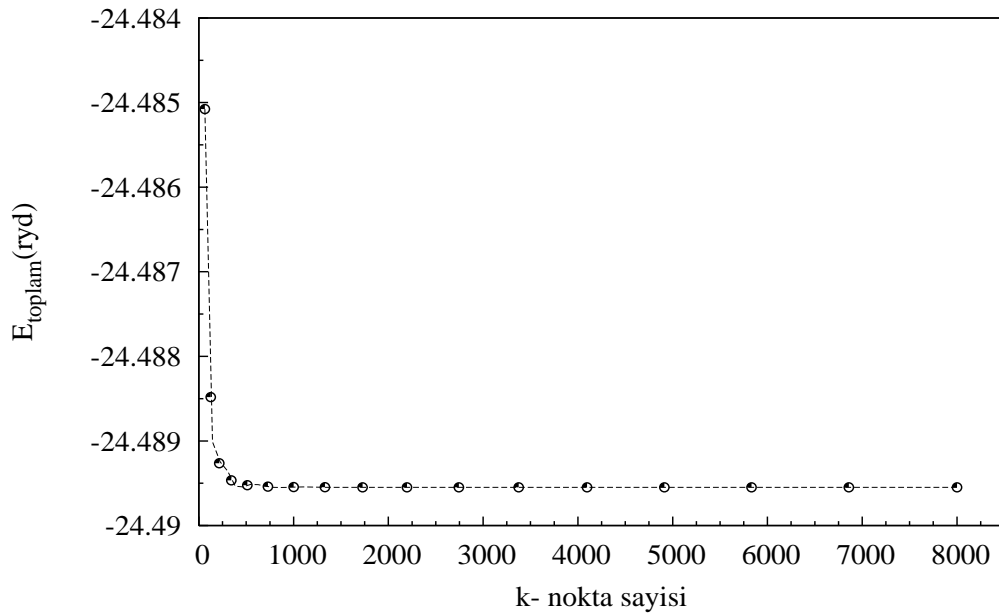


Şekil 5.3 Zincblende GaN için toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişim grafiği (Sarıkurt, 2007).

GaN için Tablo 5.1' de verilen pseudopotansiyel çiftleri ile yapılan E_{kesme} testleri sonucunda $LDA3_{GaN}$, $GGA2_{GaN}$, $GGA3_{GaN}$, $GGA4_{GaN}$ pseudopotansiyel çiftlerinin $E_{toplam} - E_{kesme}$ grafiklerinin yakınsamadığı görüldüğünden diğer hesaplara geçilmedi. $LDA1_{GaN}$, $LDA2_{GaN}$ ve $GGA1_{GaN}$ pseudopotansiyel çiftleri ile hesaplar yapılarak sistemin örgü parametreleri ve enerji-band aralığı değeri belirlendi.

E_{kesme} testinden sonra sonra k noktası testi yapıldı. Bu testte ise E_{kesme} testine benzer bir script kullanıldı. E_{kesme} testi sonucunda belirlenen E_{kesme} değeri

ecutwfc değişkenine atandı. k değerleri üzerinden bir döngü kurularak program çalıştırıldı. Farklı k değerlerine karşılık gelen toplam enerjilere bakılarak enerjinin yaklaşık olarak sabit kaldığı yerdeki k değeri belirlendi (şekil 5.4). Zincblende GaN bileşiinde alınan bütün pseudopotansiyel çiftleri için k noktaları seti $10 \times 10 \times 10$ olarak alındı. k noktası sayılarının arttırılmasının sistemin toplam enerji değerini değiştirmediği yapılan testler ile doğrulandı.



şekil 5.4 Toplam enerjinin k nokta sayısına göre değişimi (Sankurt, 2007).

k noktaları seti belirlendikten sonra a örgü sabitini belirlemek için belirli aralıktaki a değerleri değiştirilerek öz uyumlu alan hesabı yapıldı (Deneysel değeri $a = 4.5 \text{ \AA} = 8.5038 \text{ a.u.}$ olan zincblende GaN için örgü parametresi 7.00 a.u. den 9.30 a.u. e kadar 0.05 aralıktaki değiştirildi). k testi sonucunda elde edilen k değerleri *K_POINTS (automatic)* değişkeninde yerine yazılarak önceki scriptlere benzer şekilde bu kez a değerleri üzerinden döngü oluşturuldu ve program çalıştırıldı. Her bir a değeri için sistemin toplam enerjisi elde edildi. Bu enerjiler arasından mini-

mum enerjiye karşılık gelen a değeri bileşiğin en uygun (optimum) örgü parametresi olarak alındı. Toplam enerjinin hacime göre değişim grafiği çizdirilerek (Şekil 5.5) eğri,

$$P(x) = 3B_{T_0}(1-x)x^{-2}exp\left[\frac{3}{2}(B'_{T_0} - 1)(1-x)\right] \quad x = (V/V_0)^{1/3} \quad (5.1.1)$$

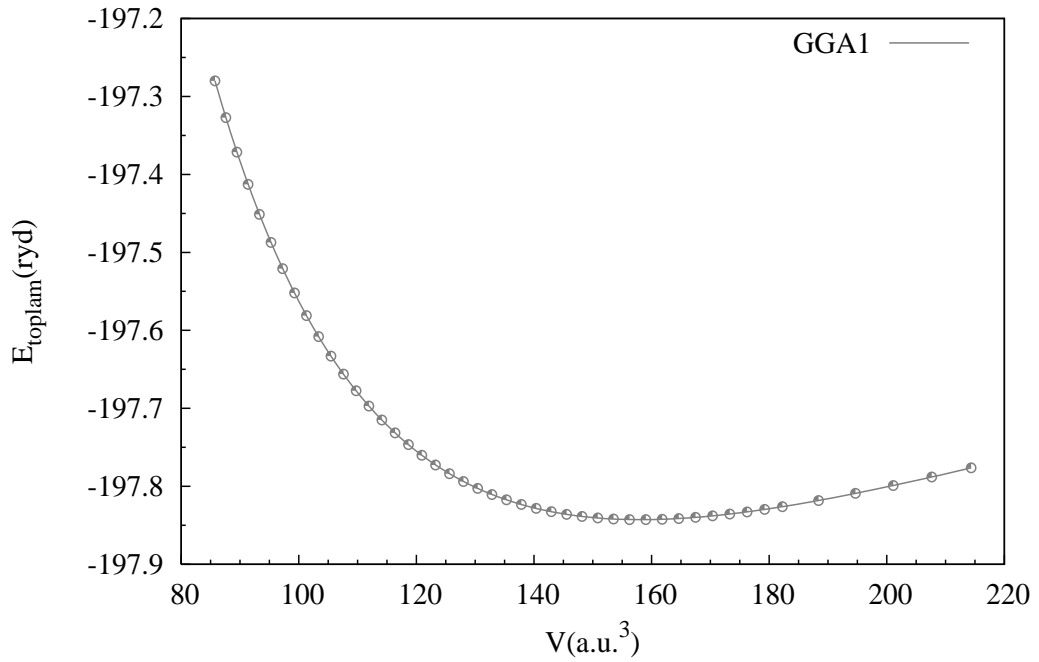
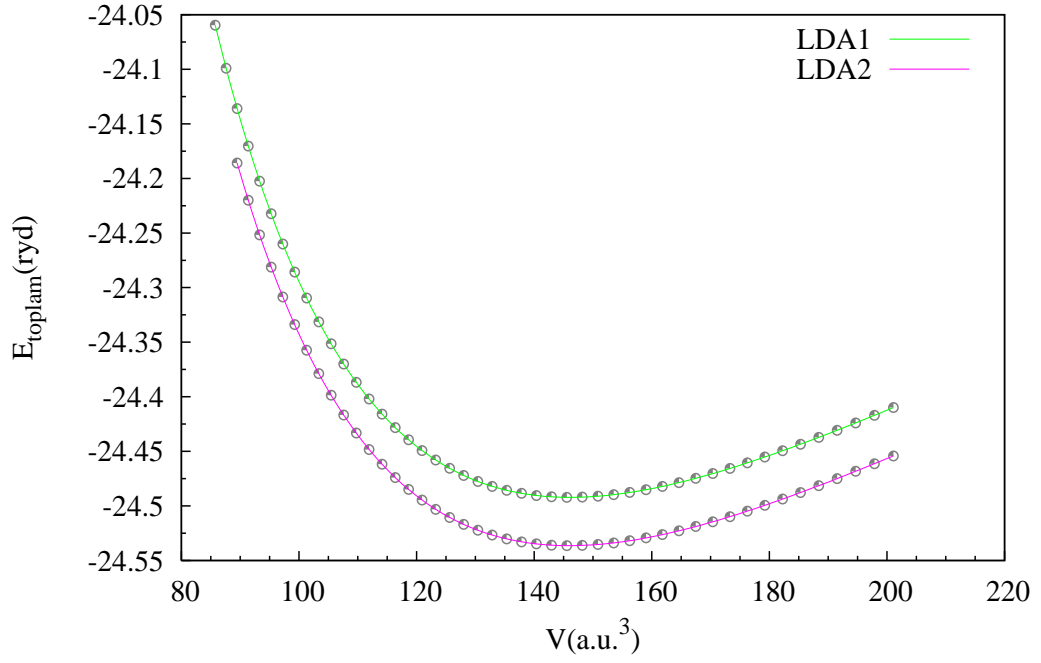
denklemleri ile verilen üçüncü mertebeye Vinet hal eşitliğine *xmgrace* kullanılarak fit edildi.

Yapılan fit sonucunda örgü parametresi a , yığın katsayısı (B_0) ve onun basınca göre birinci türevi (B'_0) elde edildi. Bir maddenin yığın katsayısı; o maddenin düzgün basınç altında gösterdiği dirençtir. Hacimdeki azalmadan kaynaklanan basınç artışı olarak da tanımlanır.

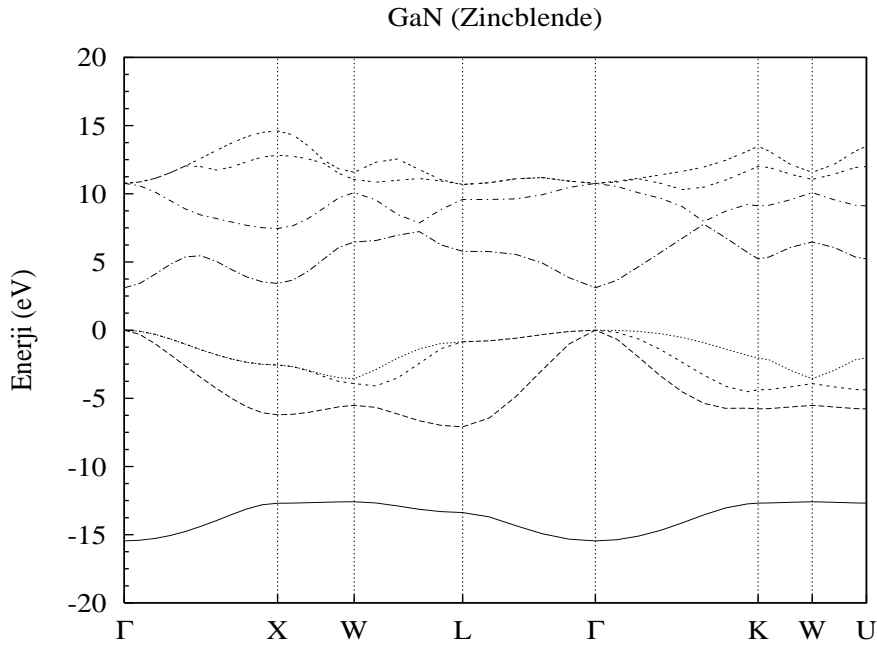
Parametreler hesaplandıktan sonra son olarak öz uyumlu olmayan hesapla, ilgili \vec{r} konumlarına karşılık gelen enerjiler belirlendi. Bu hesapta da daha önceki testlere benzer bir hesap dosyası kullanıldı. Daha önce yapılan testlerin sonucunda elde edilen bütün değerler ilgili parametrelere atanarak program çalıştırıldı. Bileşik, zincblende yapıda olduğu için FCC yapının Brillouin bölgesindeki Γ , X , W , L noktaları boyunca enerji-band grafiği çizdirildi (Şekil 5.6).

LDA1_{GaN} pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan hesaplar sonucu zincblende GaN için enerji-band aralığı değeri 3.1115 eV olarak bulundu. Doldurulmuş en yüksek seviye ile doldurulmamış en düşük seviye noktaları yani valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu Γ noktasında olduğu için zincblende GaN bileşiğinin doğrudan geçişli bir band yapısına sahip olduğu belirlendi.

Tablo 5.1' de verilen pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak yapılan hesapların sonucunda elde edilen örgü parametreleri, yığın katsayısı ve onun basınca göre birinci türevi ile enerji-band aralığı değerleri Tablo 5.2 deki gibidir.



Şekil 5.5 Zinblendende GaN için LDA ve GGA yaklaşım yöntemi kullanılarak elde edilen toplam enerji-hacim değişimi (Sarıkurt, 2007).



Şekil 5.6 Zincblende GaN bileşiminin enerji-band grafiği (Sarıkurt, 2007).

Ref. a : (Yeh ve diğer., 1992)

Ref. d : (Stampfl ve de Walle, 1999)

Ref. b : (Miwa ve Fukumoto, 1993)

Ref. e : (Wright ve Nelson, 1995)

Ref. c : (Jenkins ve diğer., 1994)

Bulunan sonuçlar, deneysel sonuçlarla uyumludur. Kullanılan yöntemle bağlı olarak örgü parametresinin ve diğer niceliklerin değerleri farklılık göstermektedir.

Genel olarak, LDA yöntemi kullanılarak bulunan örgü parametreleri deneysel sonuçlardan daha düşük, yığın katsayısı ise daha büyüktür. GGA yöntemi kullanıldığında ise tam tersi bir durum söz konusudur yani örgü parametresinin deneysel sonuçlardan daha büyük, yığın katsayısının daha küçük olduğu söylenebilir.

E_{gap} enerji-band aralığı değerlerine bakılırsa LDA ve GGA yöntemi ile elde edilen değerler arasında büyük oranda fark olduğu ve GGA yöntemi ile elde edilen değerlerin deneysel değerden yarı yarıya düşük olduğu farkedilmektedir. DFT, yapısal özelliklerin belirlenmesinde üstündür fakat; E_g değerinin belirlenmesinde

Tablo 5.2 Zincblende GaN bileşiği için LDA ve GGA yöntemi ile ele edilen parametreler (Sarıkurt, 2007)

	PPs	E_{kesme} (ryd)	a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_{gap}^{Γ} (eV)
LDA						
Bu Çalışma	LDA1_{GaN}	60.0	4.4242	210.185	4.296	3.112
	LDA2 _{GaN}	105.0	4.4224	207.319	4.316	3.127
Ref. a			4.3640			
Ref. b			4.4460	195.000		
Ref. c			4.3000	251.000	2.760	
Ref. d			4.5180	191.000	4.140	1.600
Ref. e			4.4600	187.000		1.890
GGA						
Bu Çalışma	GGA1_{GaN}	90.0	4.5413	170.385	4.638	1.617
Ref. d			4.5900	156.000	4.250	1.280
DENEY (Ref. d)			4.5000 4.5310	190.000		3.450 3.210

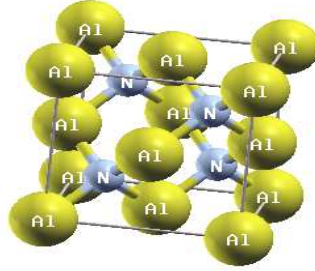
çok etkili ve güçlü bir yöntem değildir.

Tablo 5.2' deki LDA1_{GaN} ve LDA2_{GaN} pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak elde edilen sonuçlara bakıldığında a ve E_{gap} değerlerinin birbirine ve deneysel sonuçlara yakın olduğu, dolayısıyla her iki LDA çiftinin de bu yapı için uygun pseudopotansiyel çiftleri olduğu söylenebilir.

LDA1_{GaN} pseudopotansiyel çifti için E_{kesme} değeri, LDA2_{GaN} pseudopotansiyel çiftine göre daha küçük olduğundan hesap zamanı daha kısadır. Bu yüzden yapılacak üçlü alaşım hesaplamalarında LDA1_{GaN} pseudopotansiyel çiftinin kullanılması daha avantajlı olacaktır.

Verilen bütün zincblende GaN bileşiği sonuçları ve grafikleri daha önce yapılan çalışmadan alınmıştır (Sarıkurt, 2007). Bu çalışmada zincblende AlN bileşiği için hesaplar yapıp bu ikili bileşiklerden wurtzite Al_xGa_{1-x}N bileşiği oluşturulmuş ve incelenmiştir.

5.1.2 Zinblendede AlN Bileşigi



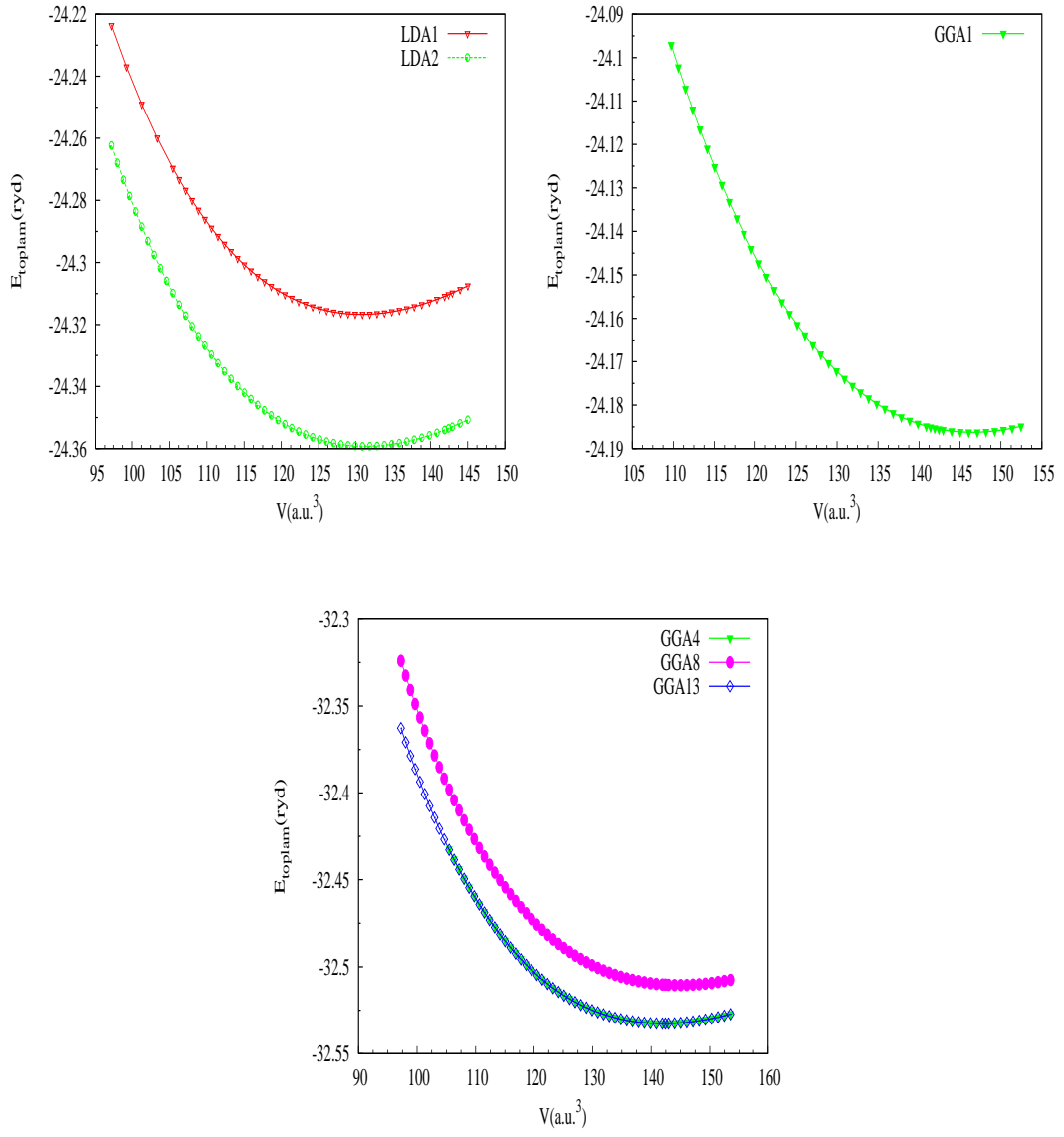
Şekil 5.7 Zinblendede AlN bileşigi.

Zinblendede AlN için yapılan bütün hesaplar zinblendede GaN için yapılan öz uyumlu ve öz uyumlu olmayan hesaplarla aynıdır. İlk olarak Tablo 5.1' de AlN için verilen pseudopotansiyel çiftlerinin her biri için E_{kesme} testi yapılırken bazı pseudopotansiyel çiftleri için $E_{toplam} - E_{kesme}$ grafiğinin yakınsamadığı ortaya çıktı ve bu çift için diğer hesaplar yapılmadı.

E_{kesme} değeri belirlendikten sonra k noktası testi ile $10 \times 10 \times 10$ luk k noktası seti seçildi.

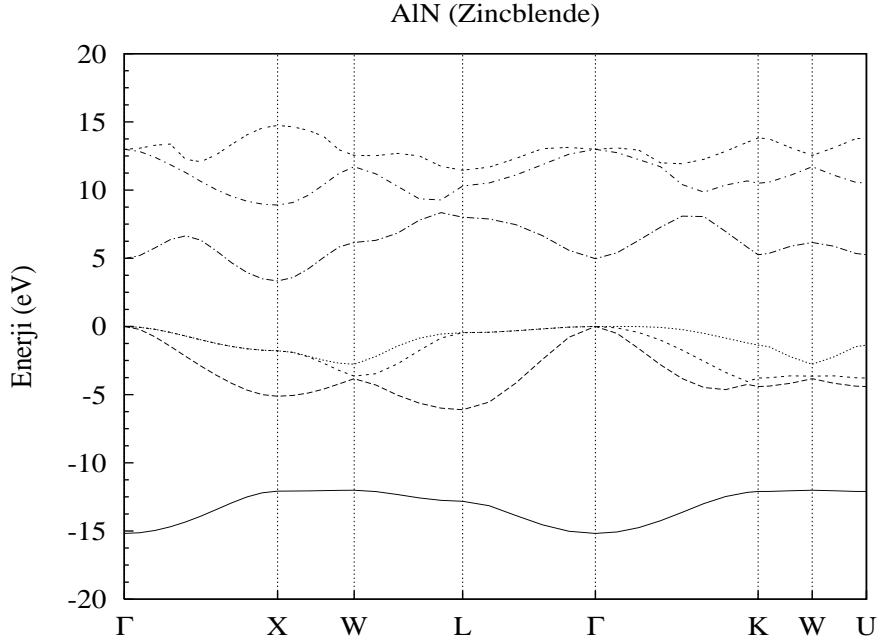
Yapılan hesaplamalarda her bir pseudopotansiyel çifti için elde edilen toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişim grafiği Şekil 5.8' deki gibidir.

Şekil 5.8' deki eğriler için gerekli fit işlemleri yapıldıktan sonra farklı pseudopotansiyel çiftleri için elde edilen veriler Tablo 5.3' deki gibidir. Bu veriler kullanılarak yapılan özuyumlu olmayan hesap sonucunda ise Şekil 5.9'da



Şekil 5.8 Zinblende AlN bileşiği için farklı pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak elde edilen toplam enerji-hacim değişimi.

gösterilen band grafiği elde edildi.



Şekil 5.9 Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca zincblende yapıdaki AlN bileşiğinin enerji band yapısı.

Band grafiği incelendiğinde zincblende AlN' in doğrudan geçişli bir band yapısına sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 5.3' deki değerlerden örgü parametresi ve yığın katsayısı deneysel değerleriyle karşılaştırıldığında GGA yöntemiyle yapılan $GGA1_{AlN}$, $GGA4_{AlN}$, $GGA8_{AlN}$ ve $GGA13_{AlN}$ hesaplamalarında örgü parametresinin deneysel değerlere daha yakın, yığın katsayısının ise deneysel değerlerden daha düşük çıktığı görülmektedir. LDA yöntemiyle yapılan $LDA1_{AlN}$ ve $LDA2_{AlN}$ hesapları sonucu bulunan değerlerde ise durum tam tersidir. Fakat üçlü alaşımlar için LDA yöntemiyle yapılan hesaplar daha doğru sonuçlar verdiği için pseudopotansiyel çifti olarak $LDA1_{AlN}$ 'i almak daha uygun olur.

Tablo 5.3 Zinçblende AlN ikili bileşiği için LDA ve GGA yöntemleri ile elde edilen parametreler

	PPs	E_{kesme} (ryd)	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_{gap}^{Γ} (eV)
LDA						
Bu Çalışma	LDA1_{AlN}	60.0	4.2633	204.2031	3.6802	3.3331
	LDA2 _{AlN}	115.0	4.2696	204.1581	3.7349	3.3143
Ref. a			4.3100	206.0000	3.8600	4.7500
Ref. b			4.3420	207.0000		4.3500
Ref. c			4.3230	203.2000	4.0280	4.5030
GGA						
Bu Çalışma	GGA1 _{AlN}	50.0	4.4281	184.4660	3.6621	3.3421
	GGA4 _{AlN}	50.0	4.3824	194.4255	3.9693	3.3220
	GGA8 _{AlN}	135.0	4.4109	184.9104	4.0569	3.6518
	GGA13 _{AlN}	55.0	4.3824	193.3916	4.0093	3.3218
Deneysel (Ref. a)			4.3800	202.0000		5.1100

Ref. a : (Stampfl ve de Walle, 1999)

Ref. b : (Wright ve Nelson, 1995)

Ref. c : (Wang ve Ye, 2002)

LDA1_{AlN} pseudopotansiyel çifti kullanılarak elde edilen örgü parametresi deneysel sonuçtan \sim %0.19 daha düşük, yığın katsayısı ise \sim %1 daha büyüktür.

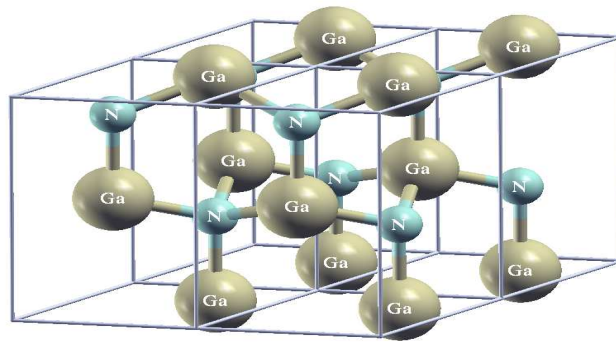
5.2 Wurtzite Yapı İçin PWscf Sonuçları

Wurtzite yapı kullanılarak yapılacak olan hesaplamalar için input dosyasında ”&system” içindeki değişkenler wurtzite yapıya göre özelleştirilir. Baz atomlarının konumları *ATOMIC_POSITIONS* kısmında yazılır. Bu baz atomlarının konumları denklem 5.2.1’ de verildiği gibidir:

$$\begin{aligned} \vec{B}_1 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0 \right) a & \vec{B}_2 &= \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2} \frac{c}{a} \right) a \\ \vec{B}_3 &= \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, u \frac{c}{a} \right) a & \vec{B}_4 &= \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2\sqrt{3}}, \left[\frac{1}{2} + u \right] \frac{c}{a} \right) a \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

Yapı, ideal wurtzite yapı olarak düşünülerek, c/a oranı $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$, u iç parametresi ise $u = 3/8 = 0.375$ olarak alınır.

5.2.1 Wurtzite GaN Bileşiği



Şekil 5.10 Wurtzite GaN’ in ilkel hücresi.

Wurtzite yapı zincblende yapıdan farklı ve yapıyı tanımlayan üç tane örgü

parametresi olduğundan (a, c, u) hesaplamalarda yapılan testler ve izlenen yol zincirinde yapıdan farklıdır.

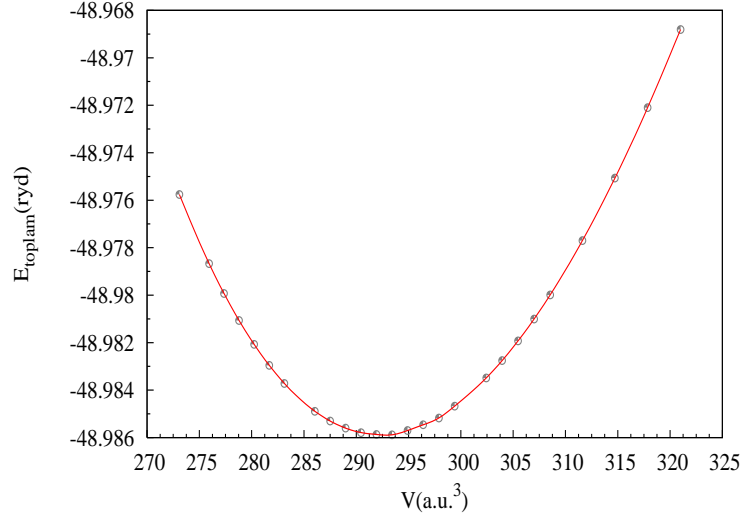
Wurtzite GaN bileşiğinin yapısal parametrelerini elde etmek için de yine ilk önce E_{kesme} ve k noktası testi yapıldı. Wurtzite yapı için k noktası testlerinin sonucunda $10 \times 10 \times 6$ lık k noktası seti alındı.

Daha sonra kabaca sistemin dengedeki hacim değeri V_0 ' ı belirlemek için hesap yapıldı. Bu hesapta ideal c/a oranı kullanılarak a değerleri belirli aralıkta değiştirildi ve toplam enerji hesaplandı. Fakat bu yapıda toplam enerji hesabı, öz uyumlu alan hesabı yerine denge (relaxation) hesabı ile yapıldı. Denge hesabına başlamadan önce öz uyumlu alan hesabı ile input (girdi) dosyasında verilen baz atomlarının atomik koordinatları için sistem üzerindeki kuvvet hesaplanır, baz atomları için olası izinli konumlar belirlenir ve baz atomlarının yeni koordinatları, her atom üzerindeki kuvvet minimum olacak şekilde belirlenir.

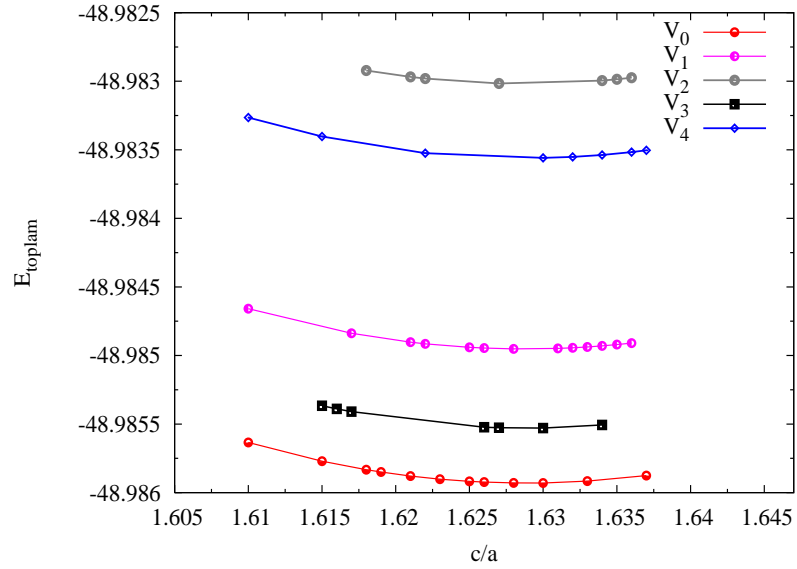
Wurtzite GaN için LDA1_{GaN} pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan E_{kesme} testi sonucunda çizdirilen $E_{toplama} - V$ grafiği Şekil 5.11 ' deki gibidir.

Bu $E_{toplama} - V$ grafiğinden, sistemin dengedeki hacim değeri (V_0) yaklaşık $V_0 = 291.9304$ (*a.u.*)³ olarak belirlendi. Bu V_0 değerinin altında ve üstünde farklı hacimler seçildi. Alınan bu hacim değerlerinin her biri için hacim değeri sabit kalacak şekilde c/a değerleri 1.615 den 1.637 ye kadar 0.001 adımla değiştirilerek toplam enerji hesabı yapıldı. Her bir hacim değeri için $E_{toplama} - c/a$ grafiği elde edildi.

Şekil 5.12 ile verilen grafiklerin her biri *Xmgrace* (*G*Raphing, *A*dvanced *C*omputation and *E*xploration of data) programı kullanılarak $y = a_0 + a_1 \cdot (x - a_2)^2$ gibi parabolik bir fonksiyona fit edildi. Fit edilen fonksiyondaki a_0 katsayısı $E_{toplama}$ değerine, a_2 katsayısı ise c/a oranına karşılık gelmektedir. Fit

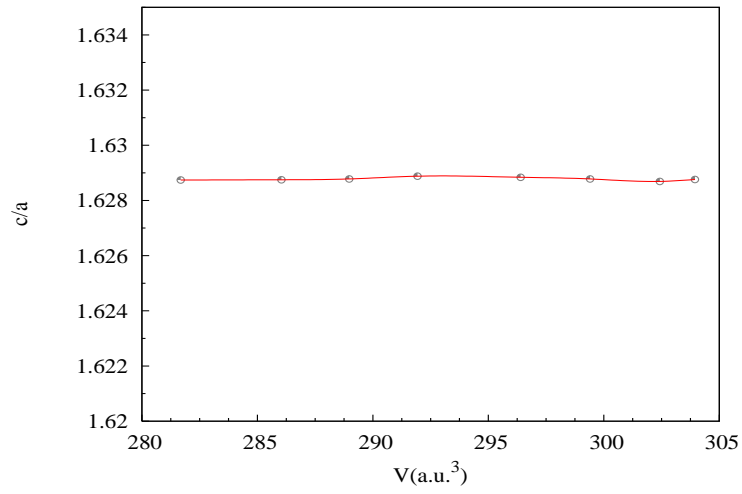


Şekil 5.11 Wurtzite GaN için toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişimi (Sarıkurt, 2007).

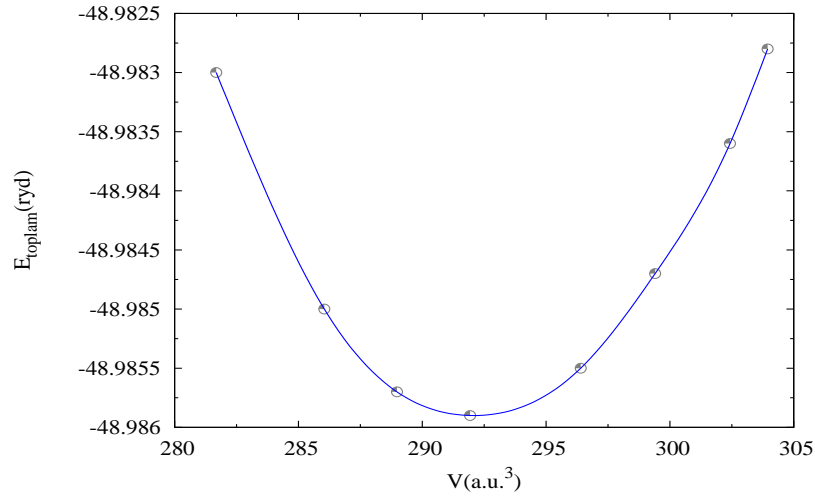


Şekil 5.12 Wurtzite GaN için $E_{\text{toplaml}} - c/a$ grafiği (Sarıkurt, 2007).

sonucunda her bir hacim değeri için en uygun (optimum) c/a değeri elde edildi. Elde edilen c/a değerleri arasında minimum enerjili olan sistemin dengedeki c/a değeridir. Fit sonucunda elde edilen parametreler kullanılarak $c/a-V$, $E_{toplam}-V$ grafikleri çizdirildi (Şekil 5.13 ve Şekil 5.14). $E_{toplam}-V$ eğrisi EOS' e fit edildi. Böylece sistemin dengedeki hacim değeri, örgü parametresi, yığın katsayısı ve onun basınca göre birinci türevi elde edildi.

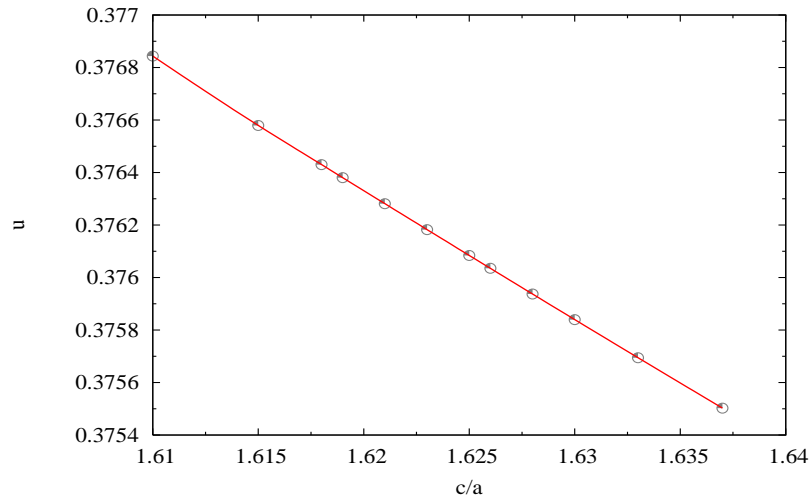


Şekil 5.13 c/a oranının birim hücre hacmine göre değişimi (Sarıkurt, 2007).



Şekil 5.14 EOS' e fit edilen, toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişim grafiği (Sarıkurt, 2007).

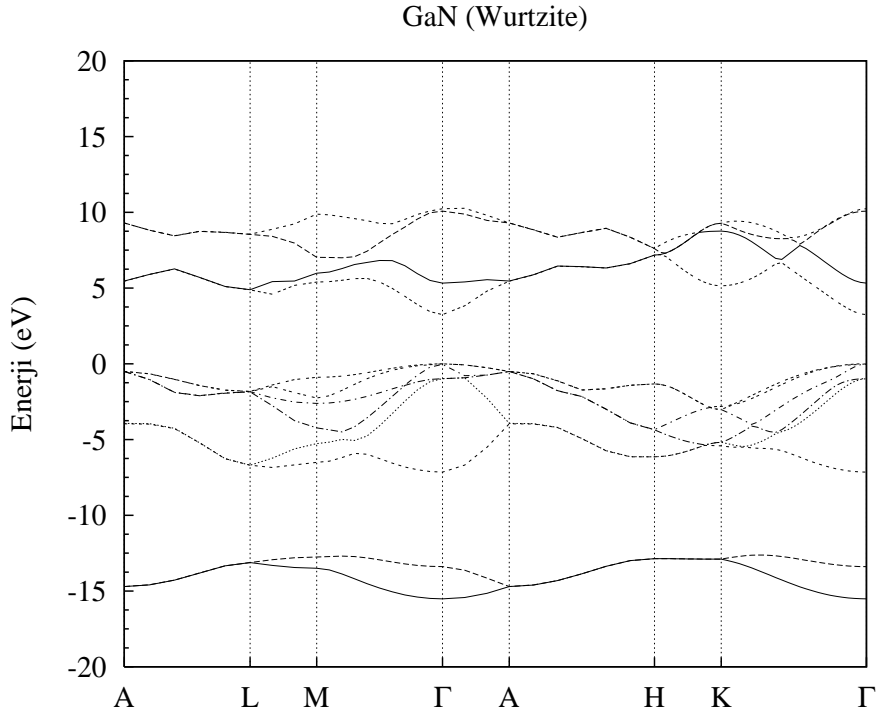
Başlangıçta yaklaşık olarak belirlenen V_0 hacmi ile yapılan denge hesabının sonuçları kullanılarak $u - c/a$ grafiği çizdirildi. Bu eğri, *Xmgrace* programında lineer bir fonksiyona fit edildi. Bu fit sonucunda da sistemin dengedeki u iç parametresinin değeri elde edildi.



Şekil 5.15 Wurtzite GaN için u parametresinin c/a oranına göre değişimi (Sarıkurt, 2007).

Son olarak, hesaplanan bütün parametreler kullanılarak öz uyumlu olmayan

hesap yapıldı ve Şekil 5.16 ile verilen enerji band grafiği çizdirildi.



Şekil 5.16 Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca wurtzite yapıdaki GaN bileşiğinin enerji band yapısı (Sarıkurt, 2007).

Şekil 5.16 ile verilen grafiğe bakıldığında wurtzite GaN bileşiğinin de doğrudan geçişli band yapısına sahip olduğu söylenebilir. $LDA1_{GaN}$ pseudopotansiyel çifti kullanılarak bulunan enerji band aralığı değeri $E_g = 3.250 \text{ eV}$ dur.

Wurtzite GaN bileşiği için farklı pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak elde edilen bütün yapısal ve elektronik parametreler Tablo 5.4 deki gibidir.

Tablo 5.4 incelendiğinde; LDA yöntemi kullanılarak farklı pseudopotansiyel çiftleri için yapılan hesap sonuçlarının birbirleriyle ve deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Zincblende GaN bileşiğinde olduğu gibi wurtzite GaN bileşiği için de $LDA1_{GaN}$ pseudopotansiyel çiftini seçmek uygundur.

Tablo 5.4 Wurtzite GaN bileşiği için sonuçlar (Sarıkurt, 2007)

	PPs	E_{kesme} (ryd)	a (Å)	c/a	u	B_0 (GPa)	B'_0	E_{gap}^{Γ} (eV)
<i>LDA</i>								
Bu Çalışma	LDA1_{GaN}	80.0	3.1307	1.6289	0.3759	210.547	6.905	3.25
	LDA2 _{GaN}	115.0	3.1300	1.6292	0.3759	208.567	4.144	3.26
Ref. a			3.1930	1.6340	0.3760			1.76
Ref. b			3.1620	1.6260	0.3770	202.000		2.04
Ref. c			3.0950	1.6330	0.3780			
Ref. d			3.1260					
Ref. e			3.0430	1.634	0.3750	240.000		3.00
Ref. f			3.1460	1.629	0.3770	195.000		
<i>GGA</i>								
Bu Çalışma	GGA1 _{GaN}	65.0	3.2143	1.6287	0.3760	173.468	4.567	1.78
Ref. a			3.2450	1.6320	0.3762	172.000	5.110	1.45
DENEY (Ref. a)			3.1800 3.1920	1.624	0.3750	188.000 245.000	3.200 4.300	3.65 3.44 3.41

Ref. a : (Stampfl ve de Walle, 1999)

Ref. b : (Wright ve Nelson, 1995)

Ref. c : (Yeh ve diğer., 1992)

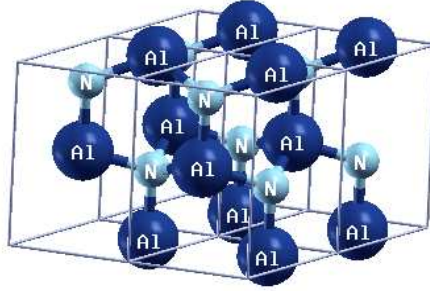
Ref. d : (Camp ve diğer., 1991)

Ref. e : (Min ve diğer., 1992)

Ref. f : (Miwa ve Fukumoto, 1993)

LDA1_{GaN} pseudopotansiyel çiftini kullanarak hesaplanan a örgü parametresi deneysel değerden daha düşük, c/a oranı ise daha büyüktür. GGA yöntemi ile elde edilen sonuçlarda ise durum tam tersidir.

5.2.2 Wurtzite AlN Bileşiği



Şekil 5.17 Wurtzite AlN bileşiği.

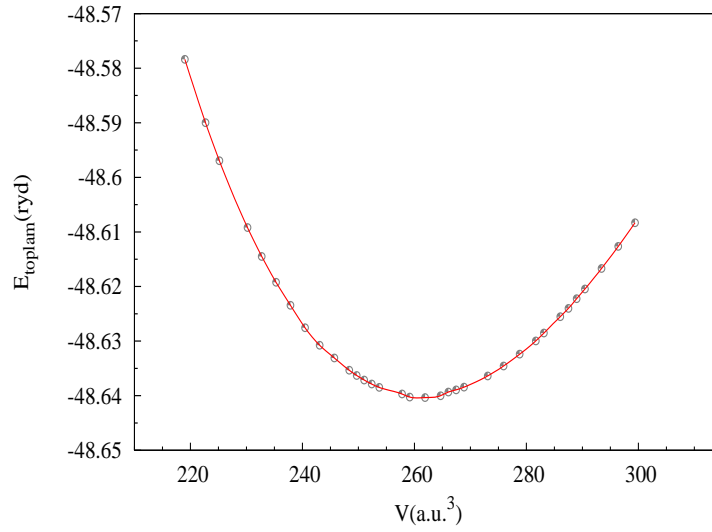
Wurtzite AlN bileşiği için yapılan öz uyumlu hesaplar, denge hesapları ve öz uyumlu olmayan hesaplar wurtzite GaN için yapılan hesaplarla aynıdır.

Tablo 5.1' de AlN için verilen pseudopotansiyel çiftlerinden LDA1_{AlN}, LDA2_{AlN}, GGA1_{AlN}, GGA4_{AlN} ve GGA13_{AlN} pseudopotansiyel çiftleri için bütün hesaplar yapıldı. Wurtzite AlN bileşiği için de wurtzite GaN bileşiğindeki yol izlendi.

Her bir pseudopotansiyel çifti için E_{kesme} değeri belirlendikten sonra k noktası

testlerinin sonucunda burada da yine $10 \times 10 \times 6$ lık k noktası seti seçildi.

Yapılan denge hesaplarının sonunda çizdirilen ve Şekil 5.18 ile gösterilen $E_{toplam} - V$ grafiğinden hacim değeri kabaca $V_0 = 260.6634$ ($a.u.$)³ olarak belirlendi.

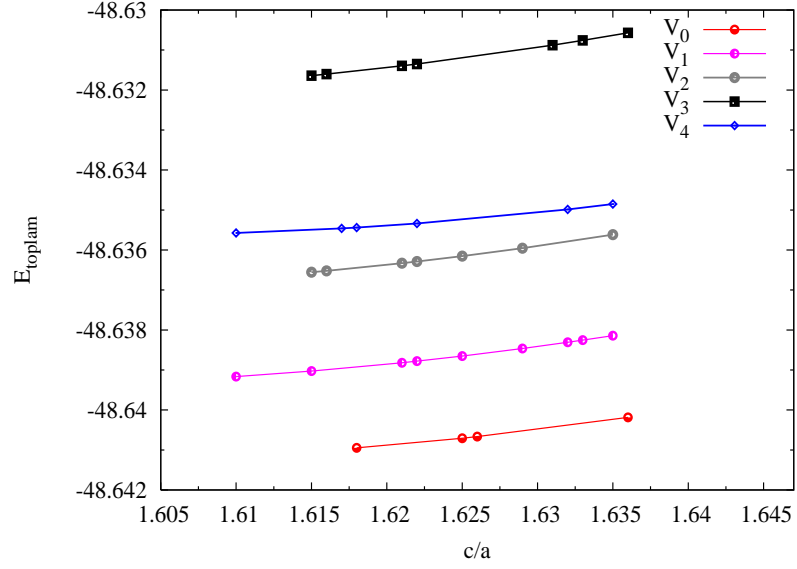


Şekil 5.18 Wurtzite AlN bileşiği için toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişimi.

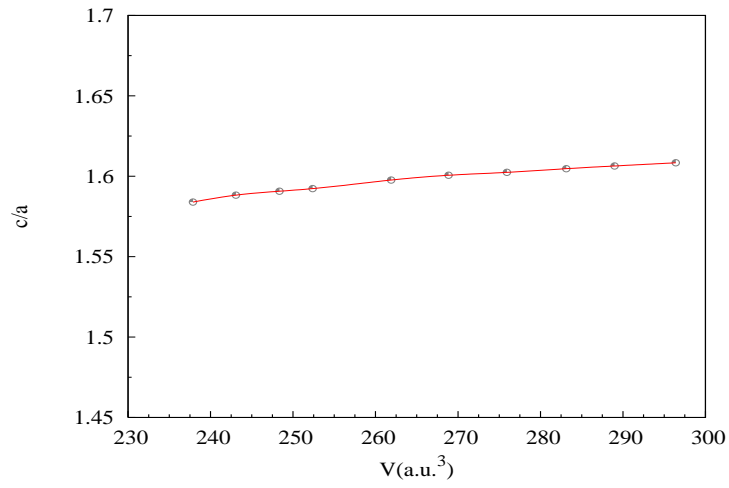
Bu V_0 değeri ve yakınlarında alınan farklı hacim değerlerinin her biri sabit tutularak yapılan denge hesaplarının sonucunda elde edilen $E_{toplam} - c/a$ grafiği ise Şekil 5.19' deki gibi elde edildi.

Şekil 5.19' daki grafiklerin her birinin *Xmgrace*' de fit edilmesiyle belirlenen parametreler kullanılarak çizdirilen $c/a - V$, $E_{toplam} - V$ grafikleri Şekil 5.20 ve Şekil 5.21' deki gibidir.

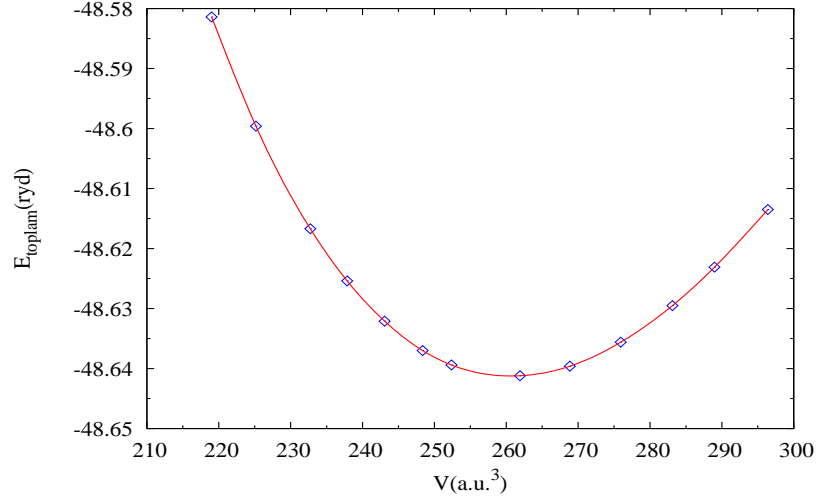
Çizdirilen $u - c/a$ grafiği de yine *Xmgrace* programında lineer bir fonksiyona fit edildi. Buradan da sistemin dengedeki u değeri elde edildi (Şekil 5.22).



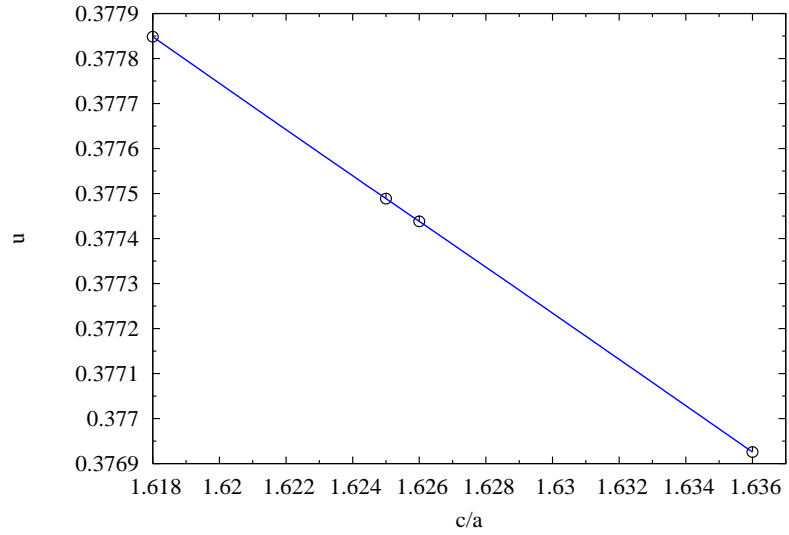
Şekil 5.19 Wurtzite AlN bileşiği için toplam enerjinin c/a oranına göre değişimi.



Şekil 5.20 c/a oranının birim hücre hacmine göre değişimi.

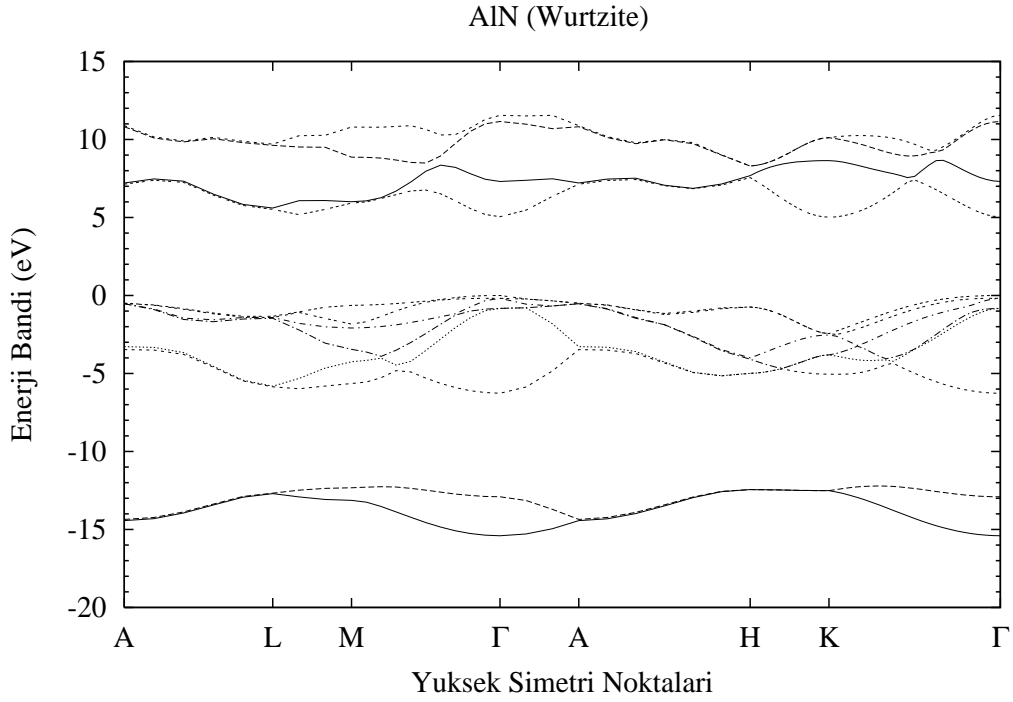


Şekil 5.21 EOS' e fit edilen, toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişim grafiği.



Şekil 5.22 Wurtzite AlN için u parametresinin c/a oranına göre değişimi.

Bütün bu hesaplardan elde edilen örgü parametreleri öz uyumlu olmayan hesapta kullanılarak wurtzite AlN bileşiği için Şekil 5.23 ile verilen enerji band grafiği çizdirildi.



Şekil 5.23 Wurtzite AlN bileşiğinin Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca çizdirilen enerji band grafiği.

Enerji band grafiğine bakıldığında diğer bileşikler gibi wurtzite AlN bileşiğinin de doğrudan geçişli band yapısına sahip olduğu görülmektedir. $LDA1_{AlN}$ pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan hesapların sonucunda $E_g = 5.0218 \text{ eV}$ olarak elde edildi.

Çalışılan diğer pseudopotansiyel çiftleri için elde edilen band aralığı değerleri ve yapısal özellikler Tablo 5.5' deki gibidir.

Wurtzite AlN için oluşturulan Tablo 5.5 incelendiğinde ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldığında zincblende AlN bileşiğinin sonuçlarına benzer şekilde $LDA1_{AlN}$

Tablo 5.5 Wurtzite AlN bileşği için sonuçlar

	PPs	E_{kesme} (ryd)	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B_0 (GPa)	B'	E_{gap}^I (eV)
LDA									
Bu Çalışma	LDA1_{AlN}	85.0	3.0336	4.8466	1.5976	0.3788	203.7170	3.5873	5.0218
	LDA2 _{AlN}	150.0	3.0383	4.8524	1.5971	0.3789	204.2711	3.6057	4.9993
Ref. a			3.0840	4.9480	1.6040	0.3814	205.0000		4.4100
Ref. b			3.1440		1.6050	0.3810	194.0000		4.0900
Ref. c			3.0920	4.9540	1.6020	0.3823	214.0000		4.4000
Ref. d			3.0770	4.9230	1.6000	0.3823	206.0900	3.1401	4.6202
GGA									
	GGA1 _{AlN}	85.0	3.1473	5.0514	1.6050	0.3781	182.6769	3.6903	4.0579
	GGA4 _{AlN}	95.0	3.1124	4.9902	1.6030	0.3780	228.0057	2.5488	4.2673
	GGA13 _{AlN}	95.0	3.1124	4.9902	1.6030	0.3780	228.0057	2.5488	4.2673
Deneyisel									
Ref. a			3.1100	4.9800	1.6010	0.3821	202.000		6.28

Ref. a : (Wright ve Nelson, 1995)

Ref. b : (Miwa ve Fukumoto, 1993)

Ref. c : (Dridi ve diğer., 2003)

Ref. d : (Wang ve Ye, 2002)

pseudopotansiyel çifti bu yapı için uygun olarak seçilebilir.

BÖLÜM ALTI

WURTZITE $Al_xGa_{1-x}N$ ÜÇLÜ ALAŞIMININ ENERJİ-BAND YAPISI HESABI

6.1 Giriş

Grup III-nitritleri (AlN, GaN, InN ve alaşımları) teknolojik uygulamalar için uygunluklarından dolayı son yıllarda büyük dikkat çekmektedirler. Wurtzite yapıda AlN, GaN ve InN doğrudan band aralığına sahiptirler ve band aralıkları sırasıyla spektrumun ultraviyole aralığından görünür bölgeye doğru kayan 6.2, 3.4 ve 1.9 eV değerlerindedir.

Bu da $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının, dalgaboyu kırmızıdan UV bölgeye kayan optik alet yapımında kullanılabileceğini göstermektedir. Bunlara ek olarak AlN ve GaN yüksek erime noktasına, yüksek termal iletkenliğe ve büyük esneklik modülü gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikler ve dolayısıyla geniş band aralığı, onların güçlü iyonik ve kovalent bağlarıyla yakından ilgilidir. Bu maddeler, kısa dalgaboylu ışık yayan diyotlar, lazer diyotlar ve optik dedektörler gibi yüksek sıcaklık, yüksek güç ve yüksek frekans aletlerinde kullanılabilir.

$Al_xGa_{1-x}N$ üçlü alaşımı; kuantum kuyuları olan yarıiletken lazerlerde bariyer katmanı, giydirme katmanı veya Dağıtımli Bragg Yansıtıcısı (DBR-Distributed Bragg Reflector) olarak ve kısa dalgaboylu (UV) ışık yayan diyotlarda ve yarıiletken lazerlerde etkin katman olarak alınmaktadır.

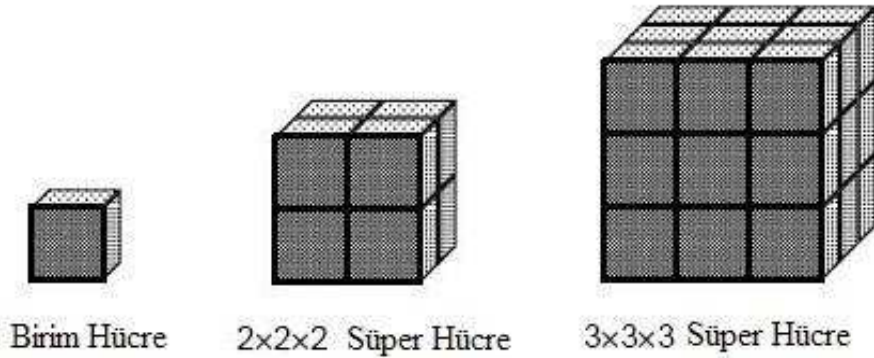
Üçlü alaşımlar genel olarak kübik zincblende ve hegzagonal wurtzite olmak üzere iki temel yapıdadır. Günümüzde wurtzite yapı doğrudan band aralığına sahip olduğu için daha sık kullanılmaktadır.

6.2 Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Alaşımı

Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ üçü alaşımının örgü parametreleri ve enerji-band aralığı değerleri de ikili bileşiklerde olduğu gibi PWscf programı kullanılarak elde edildi.

Yapıyı modellemek için boyutu $2 \times 2 \times 1$ olan 16-atomlu $Al_nGa_{8-n}N$ süper hücresi kullanıldı. Alınan $2 \times 2 \times 1$ lik süper hücrede, yapının örgü vektörü x ve y yönünde 2 katına çıkarken z yönündeki örgü vektörü birim hücrenin örgü vektörüne eşittir.

Süper hücre kavramı, birim hücrelerin farklı ve istenilen doğrultularda bir araya getirilmesi ile oluşmaktadır. Farklı boyutlardaki bazı süper hücreler Şekil 6.1' de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Farklı boyutlardaki süper hücreler.

Süper hücrelerin bir araya getirilmesi sonucu ise *cluster*lar oluşturulur.

İncelediğimiz $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımında katkı yapılan atom Al atomudur. Katkılanan Al atomunun yapıdaki yeri belli değildir. Belirli koşullarda herhangi bir yere yerleşebilir.

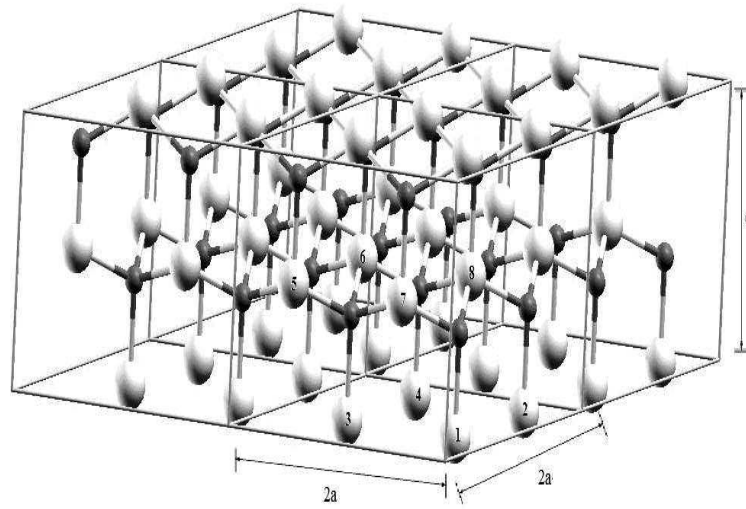
İncelenmek üzere, süper hücre yerine zincblende yapı birim hücre alınmış

olsaydı Al atomu katkılındığında Ga atomunun yerini alacaktı ve yapı GaN bileşiğinden AlN bileşiğine dönüşecekti.

Süper hücre yerine wurtzite yapı birim hücre alınmış olsaydı da Al atomu sadece %50 ve %100 oranlarında katkılanabilecekti.

Alınan 16-atomlu süper hücrede ise Al atomu yapıya $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1$ oranlarında katkılındı.

Üçlü alaşımları tanımlayan temel clusterlar, 16-atomlu süper hücreler olarak alınabilir. Şekil 6.2' de wurtzite yapıdaki clusterda atomlar ve konumları gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Beyaz atomlar Ga atomlarını (katyonları), siyah atomlar ise N atomlarını (anyonları) gösterir.

Daha önce belirtildiği gibi Al atomu katkısı $n_j = 0, \dots, 8$ ' e kadar değişecektir. Herhangi bir j clusterında n_j tane Al atomu varsa sadece bu cluster için oluşan farklı konfigürasyon sayısı $\binom{8}{n_j}$ dir. Dolayısıyla toplam konfigürasyon sayısı $\sum_{n_j=0}^8 \binom{8}{n_j} = 256$ olacaktır. Bu konfigürasyonlardan aynı enerjiye sahip olanlar yani dejenere durumlar bir grupta toplandığında 22 cluster oluşur. Bu clusterlar

Tablo 6.1 ile verilmiştir. Numaralandırılan Al atomlarına karşılık gelen konumlar ise Şekil 6.2' de gösterildiği gibidir.

Tablo 6.1 16- atomlu wurtzite yapı için bütün olası konfigürasyonlar

j	n_j	g_j	Al atomları	j	n_j	g_j	Al atomları
0	0	1		11	4	6	1, 2, 7, 8
1	1	8	1	12	4	6	1, 2, 5, 6
2	2	12	1, 2	13	4	24	1, 2, 5, 7
3	2	12	1, 7	14	5	24	3, 4, 5, 6, 8
4	2	4	1, 6	15	5	24	3, 4, 5, 7, 8
5	3	8	1, 2, 3	16	5	8	3, 5, 6, 7, 8
6	3	24	1, 2, 6	17	6	4	2, 3, 4, 5, 7, 8
7	3	24	1, 2, 7	18	6	12	2, 3, 4, 5, 6, 8
8	4	2	1, 2, 3, 4	19	6	12	3, 4, 5, 6, 7, 8
9	4	8	1, 2, 4, 5	20	7	8	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
10	4	24	1, 2, 3, 7	21	8	1	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

Üçlü alaşımların örgü sabitleri hesaplanırken iki farklı ikili bileşiklerin örgü sabitlerinin lineer kombinasyonu alınır. Bu yöntem **Vegard kuralı** olarak bilinmektedir.

$$\begin{aligned} a(x) &= x \cdot a_{AlN} + (1 - x) \cdot a_{GaN} \\ c(x) &= x \cdot c_{AlN} + (1 - x) \cdot c_{GaN} \end{aligned} \quad (6.2.1)$$

Burada; $a(x)$ ve $c(x)$, $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının örgü parametreleri, a_{AlN} ve c_{AlN} , AlN bileşiğinin örgü parametreleri, a_{GaN} ve c_{GaN} ise GaN bileşiğinin örgü parametreleri, x de katkı oranıdır.

Enerji band aralığı değeri ise benzer şekilde:

$$E_g(x) = xE_g(AlN) + (1 - x)E_g(GaN) - bx(1 - x) \quad (6.2.2)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada b , $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının doğrusallıktan sapma miktarını belirten band aralığı bowing parametresidir.

Yayımlanan dalga boyu, malzemenin enerji-band aralığına ve band aralığı bowing parametresi b' ye bağlıdır. III-nitrit alaşımların enerji band aralığının hesaplanmasında bowing parametresi çok önemlidir. Ancak henüz kesin olarak sonuca varılmamıştır. Bazı araştırmacılar hala grup III-nitrit malzemelerin bowing parametresini deneysel yöntemler ve nümerik hesaplamalarla elde etmeye çalışmaktadırlar.

6.2.1 Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ Alaşımı İçin PWscf Sonuçları

Çalışmada, $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1$ oranlarında Al atomu katkılı olduğu durumlarda $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri hesaplandı.

Katkı oranlarına bakıldığında; $x = 0$ olduğu durumda GaN süper hücresi, $x = 1$ olduğu durumda ise AlN süper hücresi elde edilir. $x = 0.125$ olduğu durum ise yapıya 1 tane Al atomu katkılı olduğunu belirtmektedir.

Yapısal Özellikler

Wurtzite yapıdaki ikili bileşikler için yapılan hesapların sonucunda uygun olduğu belirlenen $LDA1_{GaN}$ ve $LDA1_{AlN}$ pseudopotansiyel çiftleri alınarak üçlü alaşımda kullanıldı. Bu pseudopotansiyeller aşağıda verilmiştir:

Al.pz-vbc.UPF

Ga.pz-bhs.UPF

N.pz-rrkjus.UPF

Bu hesaplamalarda E_{kesme} ve k noktası testleri yapılmadı. İkili bileşiklerin $E_{kesme}(LDA1_{GaN}) = 80.0 \text{ Ryd}$ ve $E_{kesme}(LDA1_{AlN}) = 85.0 \text{ Ryd}$ değerleri referans alınarak $E_{kesme} = 85.0 \text{ Ryd}$ olarak, k noktası seti ise $5 \times 5 \times 6$ olarak belirlendi.

İkili bileşikler için elde edilen örgü parametreleri alınarak her bir x bileşim oranı için Vegard Kuralı uygulandı ve üçlü bileşik için örgü parametrelerinin başlangıç değerleri belirlenmiş oldu.

$$\begin{aligned} a &= 2 \cdot (x \cdot a_{AlN} + (1 - x) \cdot a_{GaN}) \\ c &= x \cdot c_{AlN} + (1 - x) \cdot c_{GaN} \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

Vegard Kuralı kullanılarak elde edilen a ve c/a örgü parametrelerine karşılık gelen V_0 hacmi başlangıç hacim değeri olarak kabul edildi. Bu sabit hacim değerinde c/a değerleri değiştirilerek denge hesabı yapıldı. Hesabın sonunda $E_{toplama} - c/a$ grafiği çizdirildi ve grafik *Xmgrace* programında "transformations \rightarrow regression" dönüşümü kullanılarak fit edildiğinde oluşan denklemin katsayıları $y = a_0 + a_1 \cdot (x - a_2)^2$ denkleminin katsayıları ile eşitlendi. Bu fit sonucunda elde edilen a_0 katsayısı $E_{toplama}$ değerine, a_2 katsayısı ise c/a oranına karşılık gelmektedir.

Daha sonra, belirlenen V_0 hacim değerinin altında ve üstünde iki farklı değer alınarak yine bu hacim değerleri sabit kalacak şekilde c/a değerleri değiştirilerek denge hesabı yapıldı. Hesabın sonunda üç farklı hacim değeri için optimum (en uygun) c/a ve bunlara karşılık gelen enerjiler belirlendi. Bu c/a değerleri arasından minimum enerjili olan değer, sistemin dengedeki c/a değeridir. Fit sonucunda elde edilen enerjilerin alınan hacim değerlerine göre değişim grafiği

çizdirildi. Bu $E_{toplama} - V$ grafiği yine aynı şekilde *Xmgrace* programında

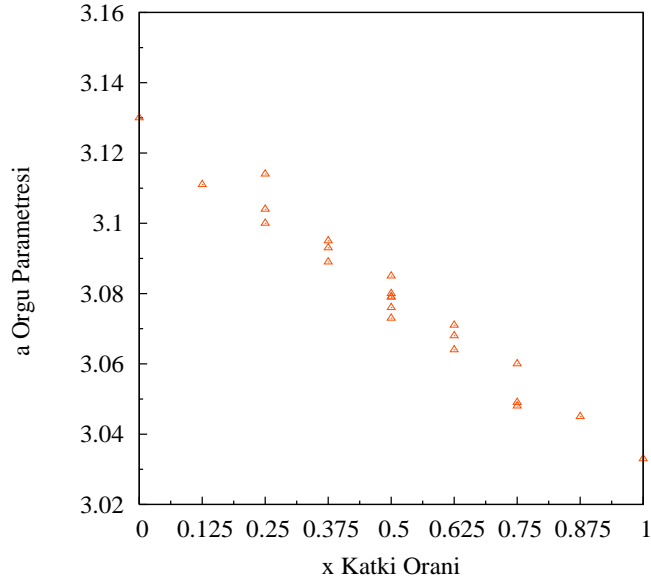
$$y = a_0 + a_1 \cdot (x - a_2)^2$$

fonksiyonuna fit edilerek $E_{toplama}$ değerine karşılık gelen a_0 katsayısı ve V_0 değerine karşılık gelen a_2 katsayısı belirlendi. Böylece sistemin denge durumundaki V_0 hacmi ve c/a değeri elde edilmiş oldu. $V = (\sqrt{3}/2)a^2c$ formülünde, bulunan V_0 ve c/a değeri yerlerine yazılarak a örgü parametresi hesaplandı. Bulunan a ve c/a değerleri kullanılarak denge hesabı yapıldı. Bütün bu hesapların sonucunda Tablo 6.2 oluşturuldu.

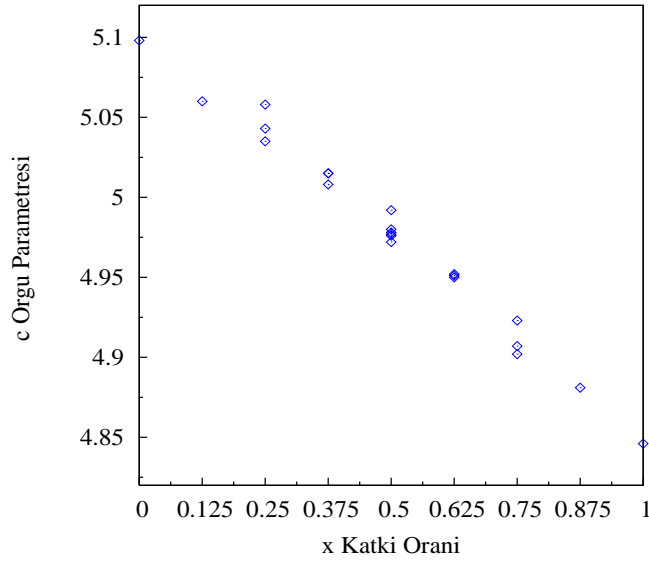
Tablo 6.2 22 Cluster için dengedeki örgü parametreleri

j	$\mathbf{a}_j(\text{Å})$	$\mathbf{c}_j(\text{Å})$	$\mathbf{c/a}$
0	3.130	5.098	1.6288
1	3.111	5.060	1.6266
2	3.100	5.035	1.6239
3	3.114	5.058	1.6238
4	3.104	5.043	1.6245
5	3.089	5.008	1.6209
6	3.093	5.015	1.6213
7	3.095	5.015	1.6202
8	3.076	4.977	1.6177
9	3.073	4.972	1.6177
10	3.080	4.978	1.6164
11	3.079	4.976	1.6160
12	3.085	4.992	1.6185
13	3.079	4.980	1.6173
14	3.071	4.952	1.6126
15	3.064	4.951	1.6160
16	3.068	4.950	1.6135
17	3.048	4.902	1.6083
18	3.049	4.907	1.6095
19	3.060	4.923	1.6088
20	3.045	4.881	1.6030
21	3.033	4.846	1.5978

Tablo 6.2' deki sonuçlar kullanılarak her bir cluster için a_j ve c_j değerlerinin farklı x bileşim oranına göre değişim grafikleri Şekil 6.3 ve Şekil 6.4 ile verilmiştir. Hesaplamalar bütün olası konfigürasyonlar için yapıldığında elde edilen sonuçlar Vegard kuralı ile elde edilen sonuçlara daha yakın olur.



Şekil 6.3 Her bir cluster için elde edilen a örgü parametresi değerlerinin x katkı oranına göre değişimi



Şekil 6.4 Her bir cluster için elde edilen c örgü parametresi değerlerinin x katkı oranına göre değişimi

Herhangi bir P niceliğinin ortalama değeri; her bir cluster için elde edilen karakteristik P_j değerleri ve clusterların ağırlık kesri x_j üzerinden toplam alınarak elde edilir.

$$P(x) = \sum_{j=0}^J x_j(x) P_j \quad (6.2.4)$$

Burada x_j ;

$$x_j = g_j x^{n_j} (1-x)^{n-n_j} \quad (6.2.5)$$

ile tanımlıdır (Teles ve diğer., 2000). n yapıdaki toplam atom sayısı, n_j ise j clusterındaki Al atomlarının sayısıdır (Sarıkurt, 2007).

$Al_xGa_{1-x}N$ alaşımına farklı oranlarda Al atomu katkılı olduğu zaman her bir x bileşim miktarı için örgü parametrelerinin ortalama değerleri denklem 6.2.4' e benzer şekilde;

$$a(x) = \sum_{j=0}^{21} x_j(x) a_j \quad c(x) = \sum_{j=0}^{21} x_j(x) c_j \quad (6.2.6)$$

eşitlikleri ile hesaplanır.

Burada, a_j ve c_j her bir cluster'a ait örgü parametreleridir.

Tablo 6.3 a örgü parametresinin ortalama değerleri

n_j	x	$a(\text{Å})$ Bu Çalışma	$a(\text{Å})$ Vegard Kuralı	$a(\text{Å})$ Ref. a
0	0.000	3.130	3.131	3.160
1	0.125	3.115	3.119	3.146
2	0.250	3.104	3.107	3.133
3	0.375	3.092	3.095	3.121
4	0.500	3.080	3.082	3.109
5	0.625	3.067	3.070	3.095
6	0.750	3.055	3.058	3.085
7	0.875	3.044	3.046	3.075
8	1.000	3.033	3.034	3.065

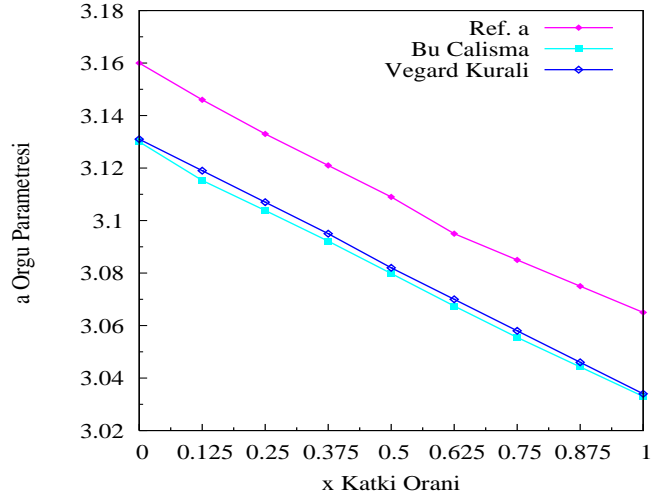
Ref. a: (Liou ve diğer., 2005a)

Tablo 6.4 c örgü parametresinin ortalama değerleri

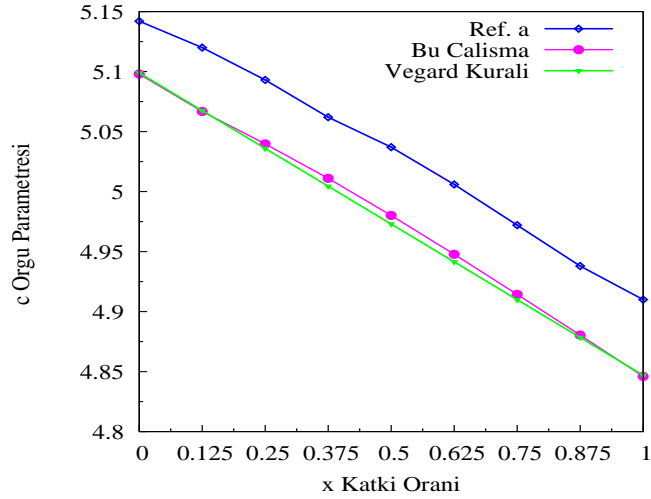
n_j	x	$c(\text{Å})$ Bu Çalışma	$c(\text{Å})$ Vegard Kuralı	$c(\text{Å})$ Ref. a
0	0.000	5.098	5.099	5.142
1	0.125	5.067	5.068	5.120
2	0.250	5.040	5.036	5.093
3	0.375	5.011	5.004	5.062
4	0.500	4.980	4.973	5.037
5	0.625	4.948	4.942	5.006
6	0.750	4.914	4.910	4.972
7	0.875	4.880	4.878	4.938
8	1.000	4.846	4.847	4.910

Ref. a: (Liou ve diğer., 2005a)

Şekil 6.5 ve Şekil 6.6, Tablo 6.3 ve 6.4' deki değerler kullanılarak çizilmiştir.



Şekil 6.5 a örgü parametresinin ortalama değerinin x katkı oranına göre değişimi



Şekil 6.6 c örgü parametresinin ortalama değerinin x katkı oranına göre değişimi

Tablo 6.3 ve 6.4'deki Vegard kuralına ait parametreler, 6.2.1 denkleminin sonucunda bulunan değerlerdir. Bu denklemde, a ve c örgü parametreleri için önceki bölümde LDA1_{GaN} ve LDA1_{AlN} pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak elde edilen değerler alındı.

Tablolardan da görüldüğü gibi Al atomu katkısı arttıkça a ve c örgü parametrelerinin değerleri azalmaktadır.

Elektronik Özellikler

Enerji band aralığı değeri ve bowing parametresi elektronik özellikler arasında incelenebilir. Wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiğinin enerji band aralığı da yapıyı oluşturan AlN ve GaN ikili bileşiklerinde olduğu gibi doğrudan geçişlidir.

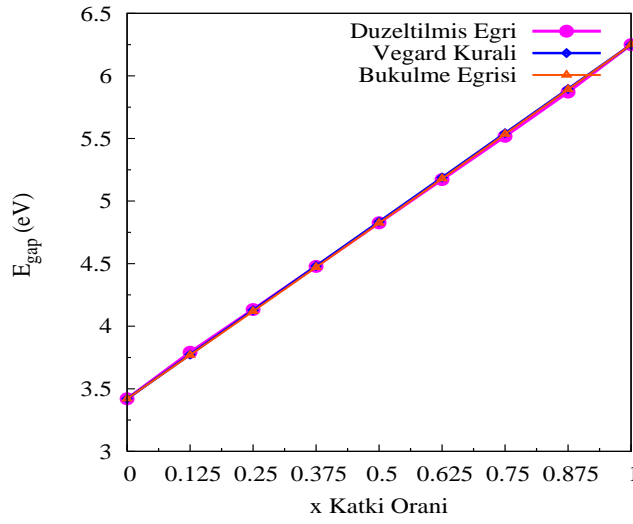
Örgü parametrelerinin ortalama değerinin hesaplanmasında izlenen yola benzer şekilde enerji band aralığının da ortalama değeri hesaplanabilir. Her bir x bileşim oranı için elde edilen ortalama enerji band değerleri Tablo 6.5' de verilmiştir.

Daha önce yapılan hesaplarda GaN ve AlN bileşiklerinin enerji band aralıkları $E_g(GaN) = 3.42 \text{ eV}$ (Sarıkurt, 2007) ve $E_g(AlN) = 5.02 \text{ eV}$ bulunmuştu. Bileşiklerin deneysel band aralığı değerleri ise $E_g(GaN) = 3.42 \text{ eV}$ ve $E_g(AlN) = 6.25 \text{ eV}$ ' dur. Bu deneysel değerler temel alınarak her bir x katkı oranı için elde edilen band aralığı değerleri lineer olarak kaydırıldı. E_g enerji band değerleri - x katkı oranı grafiği çizdirilip 6.2.2 denkleminde xm_{grace} de fit yapıldı ve bowing parametresi $b = 0.043 \text{ eV}$ olarak elde edildi.

Daha önce de belirtildiği gibi bazı araştırmacılar band aralığı bowing parametresi değerini hesaplamaya çalışmaktadırlar. Yapılan çalışmalarda ise çok farklı değerler bulunmuştur. $b = 0.53 \text{ eV}$, 0.6 eV , 1.0 eV , 1.3 eV bunlardan

bazılarıdır. Yoshida ve diğer. *AlGaN* alaşım için bowing parametresini negatif bir değer bulmuşlardır. Çoğu araştırmacılar da $b = 0$ değerini elde etmişlerdir. (Lin ve Kuo, 2002)

Bulunan bowing parametresi değeri 6.2.2 denkleminde yazılarak her bir x bileşim oranı için lineer doğrultudan sapan E_g değeri hesaplandı ve E_g değerlerinin x bileşim oranına göre değişimlerini gösteren şekil 6.7 ile verilen grafik çizildi.



Şekil 6.7 E_g değerlerinin x bileşim oranına göre değişimi

Tablo 6.5 $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiminin farklı Al atomu katkıları için enerji band aralığı değerleri

<i>Malzeme</i>	$E_{\text{gap}}^{\Gamma} (eV)$ Bu Çalışma	$E_{\text{gap}}^{\Gamma} (eV)$ Düzeltilmiş Enerji Band Aralığı	$E_{\text{gap}}^{\Gamma} (eV)$ Bükülme Parametresinin Etkisiyle	$E_{\text{gap}}^{\Gamma} (eV)$ (Vegard Kuralı)
GaN	3.258	3.420	3.420	3.420
$Al_{0.125}Ga_{0.875}N$	3.492	3.792	3.769	3.774
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	3.695	4.133	4.119	4.128
$Al_{0.375}Ga_{0.625}N$	3.902	4.478	4.471	4.481
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	4.112	4.826	4.824	4.835
$Al_{0.625}Ga_{0.375}N$	4.320	5.172	5.179	5.189
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	4.527	5.517	5.534	5.542
$Al_{0.875}Ga_{0.125}N$	4.742	5.871	5.892	5.896
AlN	4.983	6.250	6.250	6.250

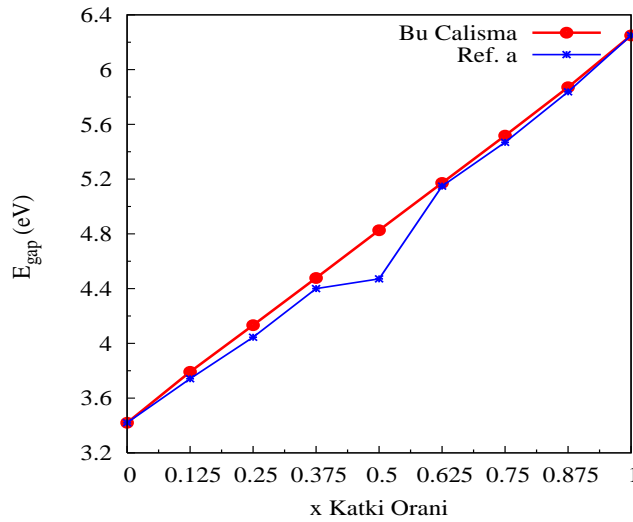
Tablo 6.5 incelendiğinde yapıya katkılanan Al atomu sayısı arttıkça $Al_xGa_{1-x}N$ üçlü alaşımının Γ noktasındaki enerji band aralığı değeri artmaktadır.

Tablo 6.6 $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiğinin enerji band aralığı değerleri

<i>Malzeme</i>	E_{gap}^{Γ} (eV) Bu Çalışma	E_{gap}^{Γ} (eV) Ref. a
GaN	3.420	3.420
$Al_{0.125}Ga_{0.875}N$	3.792	3.742
$Al_{0.25}Ga_{0.75}N$	4.133	4.045
$Al_{0.375}Ga_{0.625}N$	4.478	4.400
$Al_{0.50}Ga_{0.50}N$	4.826	4.471
$Al_{0.625}Ga_{0.375}N$	5.172	5.149
$Al_{0.75}Ga_{0.25}N$	5.517	5.469
$Al_{0.875}Ga_{0.125}N$	5.871	5.838
AlN	6.250	6.250

Ref. a: (Liou ve diğer., 2005b)

Şekil 6.8’de, Tablo 6.6’ da verilen değerlerin grafiği çizilerek bu çalışmada bulunan E_g değerleri ile referans alınan makaledeki E_g değerleri karşılaştırılmıştır.



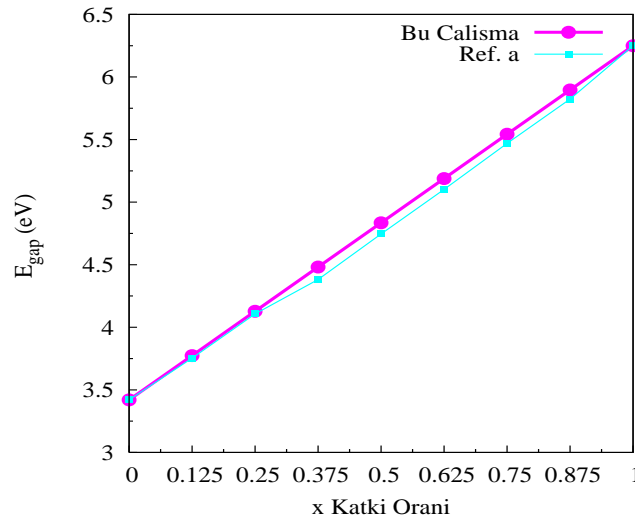
Şekil 6.8 $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiğinin enerji band aralığı değerleri

Tablo 6.7 $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiminin Vegard Kuralı ile bulunan enerji band aralığı değerleri

<i>Malzeme</i>	E_{gap}^{Γ} (eV) Bu Çalışma	E_{gap}^{Γ} (eV) Ref. a
<i>GaN</i>	3.420	3.420
<i>Al_{0.125}Ga_{0.875}N</i>	3.774	3.753
<i>Al_{0.25}Ga_{0.75}N</i>	4.128	4.107
<i>Al_{0.375}Ga_{0.625}N</i>	4.481	4.382
<i>Al_{0.50}Ga_{0.50}N</i>	4.835	4.746
<i>Al_{0.625}Ga_{0.375}N</i>	5.189	5.102
<i>Al_{0.75}Ga_{0.25}N</i>	5.542	5.469
<i>Al_{0.875}Ga_{0.125}N</i>	5.896	5.824
<i>AlN</i>	6.250	6.250

Ref. a: (Liou ve diğer., 2005b)

Hesaplamlarda ve referans alınan makalede Vegard Kuralı kullanılarak da E_g değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.9'da ise bu değerlerin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 6.9 $Al_xGa_{1-x}N$ bileşiminin Vegard Kuralı ile bulunan enerji band aralığı değerleri

BÖLÜM YEDİ

SONUÇ

Bu tezde, grup III-nitritlerinden AlN, GaN bileşikleri ile bunların üçlü alaşımı olan $Al_xGa_{1-x}N$, ilk prensipler yöntemi ile incelendi. İncelemeler sırasında Espresso temel paketlerinden PWscf program seti kullanıldı.

Zincblende ve wurtzite AlN, GaN bileşikleri için LDA ve GGA yöntemiyle oluşturulan bütün pseudopotansiyel çiftleri için hesaplamalar yapıldı, bu bileşikler için örgü parametreleri ve enerji band aralığı değerleri elde edildikten sonra deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

a örgü parametresinin değeri arttıkça E_g enerji band aralığı değeri azalmaktadır. Örgü parametresinin değeri elektronik yapıyı etkileyen önemli bir parametredir. Aynı zamanda yığın katsayısının değerini de etkiler. Ayrıca band grafikleri incelendiğinde bileşiklerin doğrudan band aralığına sahip oldukları görüldü.

Zincblende ve wurtzite yapıdaki GaN için "Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF", AlN için ise "Al.pz-vbc.UPF N.pz-rrkjus.UPF" pseudopotansiyel çiftleri en uygun pseudopotansiyel çiftleri olarak belirlendi. Üçlü alaşım için belirlenen bu pseudopotansiyel çiftleri kullanıldı.

Wurtzite yapıdaki $Al_xGa_{1-x}N$ üçlü alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için modellemede boyutu $2 \times 2 \times 1$ olan 16-atomlu $Al_nGa_{8-n}N$ süper hücresi kullanıldı. Al atomunun yapıya $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1$ oranlarında katkılanması durumlarında hesaplamalar yapıldı.

İkili bileşiklerde uygun olduğu belirlenen pseudopotansiyeller LDA yöntemiyle elde edilmiş oldukları için $Al_xGa_{1-x}N$ hesaplamalarında sadece LDA yöntemi

kullanıldı. Üçlü alaşım için "Al.pz-vbc.UPF Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF" pseudopotansiyelleri kullanıldı.

Yapılan hesaplamaların sonucunda farklı x katkı oranlarında, a ve c örgü sabitlerinin değişimleri elde edildi. Yapıya olan Al atomu katkısı arttıkça örgü parametrelerinin değerlerinin de azaldığı belirlendi.

Daha sonra Al atomunun farklı orandaki katkıları için Γ noktasında band hesabı yapılarak enerji band aralığı değeri hesaplandı. Al atomunun katkı oranı arttıkça alaşımın Γ noktasındaki enerji band aralığı değerinin arttığı görüldü.

Ayrıca; wurtzite GaN ve AlN ikili bileşiklerinin enerji band aralığı değerleri kullanılarak $Al_xGa_{1-x}N$ alaşımının enerji band aralığı değerleri Al atomunun farklı x katkı oranları için Vegard kuralına göre elde edildi.

Elde edilen parametreler, daha önce yapılan çalışmalarla ve Vegard kuralı ile uyumludur. Band hesabı sonuçları kullanılarak ek olarak $Al_xGa_{1-x}N$ üçlü alaşımı için bowing parametresi de $b = 0.043$ eV olarak hesaplandı. Bu değer de deneysel sonuçlara ve önceki çalışmaların sonuçlarına yakındır.

KAYNAKLAR

- Avar, B. (2007). Al - Cu - Fe kuazikristal alaşımların mekaniksel öğütme (mechanical alloying), normal katılaştırma (conventional solidification) ve hızlı katılaştırma (rapid solidification) ile üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Caetano, C., Teles, L., Marques, M., Dal Pino, J. A., ve Ferreira, L. G. (2006). Phase stability, chemical bonds, and gap bowing of $In_xGa_{1-x}N$ alloys: Comparison between cubic and wurtzite structures. *Phys. Rev. B*, 74.
- Camp, P. E. V., Doren, V. E. V., ve Devreese, J. T. (1991). High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride. *Phys. Rev. B*, 44(16):9056–9059.
- Dridi, Z., Bouhafs, B., ve Ruterana, P. (2002). First-principles calculation of structural and electronic properties of wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$, and $In_xAl_{1-x}N$ random alloys. *Physica Status Solidi (c)*, (1):315–319.
- Dridi, Z., Bouhafs, B., ve Ruterana, P. (2003). First-principles investigation of lattice constants and bowing parameters in wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ and $In_xAl_{1-x}N$. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:850–856.
- Erkişi, A. (2007). Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- Goumri-Said, S., Kanoun, M. B., Merad, A. E., Merad, G., ve Aourag, H. (2004). Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende aln: molecular dynamics simulation. *Chemical Physics*, 302(1-3):135–141.
- Harrison, W. A. (1970). *Energy band calculation*. New York: McGraw-Hill.
- Hohenberg, P. ve Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871.

- Jenkins, S. J., Srivastava, G. P., ve Inkson, J. C. (1994). An ab initio pseudopotential calculation of ground-state and excited-state properties of gallium nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(42):8781–8794.
- Kim, K., Lambrecht, W., ve Segall, B. (1996). Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 53:16310–16326.
- Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons.
- Kılınç, T. (2006). $Zn_{1-x}Fe_xS$ İnce filmlerinin fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi.
- Kohn, W. ve Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138.
- Kuo, Y. K. ve Lin, W. W. (2002). Band-gap bowing parameter of the $Al_xGa_{1-x}N$ derived from theoretical simulation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41(1):73–74.
- Lin, W. W. ve Kuo, Y. K. (2002). Band structures and bandgap bowing parameters of wurtzite and zincblende III-nitrides. *Proc. SPIE*, 4913:236–247.
- Liou, B. T., Yen, S. H., ve Kuo, Y. K. (2005a). First-principles calculation for bowing parameter of wurtzite $Al_xGa_{1-x}N$. *Appl. Phys.*, 81:1459–1463.
- Liou, B. T., Yen, S. H., ve Kuo, Y. K. (2005b). Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloys. *Applied Physics A*, 81(3):651–655.
- Min, B. J., Chan, C. T., ve Ho, K. M. (1992). First-principles total-energy calculation of gallium nitride. *Phys. Rev. B*, 45(3):1159–1162.
- Miwa, K. ve Fukumoto, A. (1993). First-principles calculation of the structural, electronic, and vibrational properties of gallium nitride and aluminum nitride. *Phys. Rev. B*, 48(11):7897–7902.

- Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188.
- Sarı Kurt, S. (2007). Üçlü alaşım wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ malzemenin band yapısı hesabı. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Singleton, J. (2001). *Band Theory and electronic properties of solids*. New York: Oxford Üniversitesi Basımevi.
- Stampfl, C. ve de Walle, C. G. V. (1999). Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 59(8):5521–5535.
- Teles, L. K., Furthmüller, J., Scolaro, L., Leite, J. R., ve Bechstedt, F. (2000). First-principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained $In_xGa_{1-x}N$ and $Al_xGa_{1-x}N$ alloys. *Phys. Rev. B*, 62(4):2475–2485.
- Wang, S. Q. ve Ye, H. Q. (2002). A plane-wave pseudopotential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:9579–9587.
- Wright, A. F. ve Nelson, J. S. (1995). Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B*, 51(12):7866–7869.
- Yeh, C.-Y., Lu, Z., Froyen, S., ve Zunger, A. (1992). Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46(16):10086–10097.

EK 1**PWscf Dosyası**

Zincblende AlN için "E_{kesme}" testi dosyası

```

*****
# /bin/sh
# run from directory where this script is
cd `echo $0 | sed 's/\(. * \)\. * /\1/'` # extract pathname
EXAMPLE_ DIR='pwd'
# check whether echo has the -e option
if test "echo -e" = "-e" ; then ECHO=echo ; else ECHO="echo -e" ; fi
$ECHO
$ECHO "AlN için LDA kesme enerjisi"
$ECHO
# set the needed environment variables
.../ environment_ variables
# required executables and pseudopotentials
BIN_ LIST="pw.x "
PSEUDO_ LIST="Al.pz-vbc.UPF N.pz-rrkjus.UPF"
$ECHO
$ECHO " executables directory: $BIN_ DIR"
$ECHO " pseudo directory: $PSEUDO_ DIR"
$ECHO " temporary directory: $TMP_ DIR"
$ECHO " checking that needed directories and files exist...\c"
# check for directories

```



```

for DIR in "$BIN_DIR" "$PSEUDO_DIR" ; do
if test ! -d $DIR ; then
$ECHO
$ECHO "ERROR: $DIR not existent or not a directory"
$ECHO "Aborting"
exit 1
fi
done
for DIR in "$TMP_DIR" "$EXAMPLE_DIR/sonuc_Ecut" ; do
if test ! -d $DIR ; then
mkdir $DIR
fi
done
cd $EXAMPLE_DIR/sonuc_Ecut
‡ check for executables
for FILE in $BIN_LIST ; do
if test -x $BIN_DIR/$FILE ; then
$ECHO
$ECHO "ERROR: $BIN_DIR/$FILE not existent or not executable"
$ECHO "Aborting"
exit 1
fi
done
‡ check for pseudopotentials
for FILE in $PSEUDO_LIST ; do
if test -r $PSEUDO_DIR/$FILE ; then
$ECHO
$ECHO "ERROR: $PSEUDO_DIR/$FILE not existent or not readable"
$ECHO "Aborting"
exit 1

```

```

fi
done
$ECHO " done"
‡ how to run executables
PW_ COMMAND="$PARA_ PREFIX $BIN_ DIR/pw.x $PARA_ POSTFIX"
BANDS_ COMMAND="$PARA_ PREFIX $BIN_ DIR/bands.x $PARA_ POST-
FIX"
PLOTBAND_ COMMAND="$BIN_ DIR/plotband.x"
$ECHO
$ECHO " running pw.x as: $PW_ COMMAND"
$ECHO
‡ clean TMP_ DIR
$ECHO " cleaning $TMP_ DIR...\c"
rm -rf $TMP_ DIR/*
$ECHO " done"
for ecut in 20.0 22.0 24.0 26.0 28.0 30.0 32.0 34.0 36.0 38.0 40.0 42.0 45.0
50.0 55.0 60.0 65.0 70.0 75.0 80.0 85.0 90.0 95.0 100.0 105.0 110.0 115.0
120.0 125.0 130.0 135.0 140.0 145.0 150.0 155.0 160.0 ; do
‡ self-consistent calculation
cat > AlN.scf.$ecut.in << EOF
&control
calculation='scf'
restart_ mode='from_ scratch',
prefix='AlN'
tstress = .true.
tprnfor = .true.
pseudo_ dir = '$PSEUDO_ DIR/',
outdir='$TMP_ DIR/'
/
&system

```

```

ibrav= 2, celldm(1) = 8.277, nat= 2, ntyp= 2,
ecutwfc = $ecut
/
&electrons
diagonalization='david'
mixing_ mode = 'plain'
conv_ thr = 1.0d-8
mixing_ beta = 0.7
/
ATOMIC_SPECIES
Al 26.981538 Al.pz-vbc.UPF
N 14.00674 N.pz-rrkjus.UPF
ATOMIC_POSITIONS
Al 0.00 0.00 0.00
N 0.25 0.25 0.25
K_POINTS (automatic)
16 16 16 0 0 0
EOF
$ECHO " AlN icin LDA hesap $ecut..."
$PW_COMMAND < AlN.scf.$ecut.in > AlN.scf.$ecut.out
$ECHO " tamam "
done
$ECHO
$ECHO " b i t t i "
grep "! total energy = " AlN.scf.*.out > AlN_lda_E

```

EK 2**PWscf Dosyası**

Zincblende AlN bileşiği için örnek giriş dosyası

&control

```

calculation='scf'
restart_ mode='from_ scratch',
prefix='AlN'
pseudo_ dir = '/home/sevil/pseudo/',
outdir='/home/sevil/DILEKKK/calisma_ zincblende/AlN_ LDA1/tmp/'
/

```

&system

```

ibrav = 2, celldm(1) = 8.277, nat = 2, ntyp = 2,
ecutwfc = 100.0
/

```

&electrons

```

conv_ thr = 1.0d - 8
mixing_ beta= 0.7
/

```

ATOMIC_ SPECIES

```

Al 26,981538 Al.pz-vbc.UPF
N 14.00674 N.pz-rrkjus.UPF

```

ATOMIC POSITIONS

Al 0.00 0.00 0.00

N 0.25 0.25 0.25

K POINTS (automatic)

16 16 16 0 0 0