

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZİTE  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$   
MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI

Sevil SARIKURT

Temmuz, 2007  
İZMİR

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

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

Sevil SARIKURT

Temmuz, 2007  
İZMİR

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**Sevil SARIKURT** tarafından **İsmail SÖKMEN** yönetiminde hazırlanan  
”**ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZITE  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  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

Hayatımın her döneminde, her konuda bana destek olan aileme her zaman yanımda oldukları için,

Çok değerli danışman Hocam Prof. Dr. İsmail SÖKMEN' e bu çalışma sürecinin her aşamasında yol gösterdiği, hiçbir zaman bilimsel desteğini esirgemediği, çalışmalarım için her türlü imkanı sağladığı ve sonsuz sabrı için,

Yard. Doç Dr. Kadir AKGÜNGÖR' e bölümdeki *Beowulf Cluster Sistemi*' ni kullanabilmem için her türlü kurulumu üstlendiği, çalışmalarımın olan desteği, bana olan güveni ve yardımları için,

Yard. Doç. Dr. Hakan EPİK' e *Beowulf Cluster Sistemi*' ni oluşturan proje bilgisayarlarını kullanmam konusunda sağladığı imkanlar için,

Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü' nden Sayın Doç. Dr. Oğuz GÜLSEREN' e tezdeki çalışmalarda PWscf programı kullanılarak yapılan hesapların yürütülmesi süresince her türlü bilimsel desteği sağladığı, yol göstericiliği, her konuda olan yardımları ve desteği için,

Araş. Gör. Aylin YILDIZ' a Bilkent Üniversitesi' nde ve Dokuz Eylül Üniversitesi' nde yürütülen çalışmalar süresince olan yardımları, karşılaşılan sorunların kısa sürede çözüme ulaşması konusunda desteğini ve kendi doktora çalışmaları arasında ilgisini esirgemediği için,

Mart 2007' den itibaren Fizik Bölümü' nde aynı odayı paylaştığım çok sevgili hocam Araş. Gör. Ümit AKINCI' ya tez çalışmalarımın başladığım ilk günden itibaren her aşamada ve her konuda olan yardımı, desteği ve yol göstericiliği için,

Evren KALAYCIKLIOĞLU'na her zaman yanımda olduğu, hiç bir zaman desteğini esirgemediği ve yazdığı scriptler ile de tezdeki hesapların yürütülmesinde büyük ölçüde sağladığı katkılar için,

Pelin ALTAN ve Resul SEVİNÇEK' e dostlukları, yardımseverlikleri ve her konuda bana destek oldukları için,

Dilek KURALI' ya, Yarkın ÖNGEL' e, Mesut ALTÜRK' e, Nezh ÇETİNSÖZ' e ve Onur BAYSAL' a ilgilerini ve desteklerini esirgemedikleri, ihtiyaç duyduğum her an yanımda oldukları için,

Fizik Bölümü Araştırma Görevlileri Serpil ŞAKİROĞLU' na, Aytaç Gürhan GÖKÇE'ye, Hasan KARABIYIK'a, Cenk AKYÜZ' e, Gönül BİLGEÇ' e, Nazlı BOZ YURDAŞAN' a, Ebru KIŞ ÇAM' a, Sinem ERDEN GÜLEBAĞLAN' a çalışmam süresince destekleri ve dostlukları için sonsuz teşekkür ediyorum.

Sevil SARIKURT

# ÜÇLÜ ALAŞIM WURTZITE $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ MALZEMENİN BAND YAPISI HESABI

## ÖZ

GaN, AlN ve InN gibi ikili bileşiklerle InAlN, AlGaIn ve InGaIn gibi üçlü alaşımlar günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu tür yarıiletken malzemeler elektronik sanayinin ve buna bağlı teknolojilerin ilerlemesi için sürekli araştırılmakta ve yüksek kalitede elektronik aletler geliştirilmektedir.

III-V bileşiklerinin elektronik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesini amaçlayan bu tezde, öncelikle kristal yapı hakkında genel bilgiler verilmektedir. Daha sonra kristal katıların enerji band yapılarını elde etmek için kullanılan elektronik yapı hesaplama yöntemleri incelenmiştir. Bu yöntemlerden Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanılmıştır.

Tezin ilk kısmında GaN ve InN ikili bileşiklerin zincblende ve wurtzite yapıları incelenerek bu bileşiklerin yapısal özellikleri elde edilmiştir. Belirlenen yapısal parametreler kullanılarak GaN ve InN ikili bileşikler için enerji-band grafikleri çizdirilmiştir. Bu hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'ne, düzlem dalgalara ve pseudopotansiyellere dayanan, Espresso'nun temel bileşenlerinden biri olan PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field - Düzlem Dalga Öz-Uyumlu Alan) program seti kullanılmıştır.

Tezin ikinci kısmında ise wurtzite  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri elde edilmiştir. GaN ve InN enerji band aralıkları kullanılarak In elementinin her bir x bileşimine karşılık gelen enerji band aralıkları belirlenmiştir.

Son kısımda ise elde edilen sonuçlar, deneysel sonuçlarla ve daha önce yapılmış olan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Yarıiletkenler, zincblende ve wurtzite yapılar, III-nitrat alaşımları, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Vegard kuralı.

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

## ABSTRACT

Nowadays, binary compounds such as GaN, AlN, InN and ternary alloys such as InAlN, AlGaIn, InGaIn are very important. These semiconductor materials are always being searched to improve the technology of electronics and its related industry and high quality electronic devices are produced.

This thesis aims electronic and structural characteristics of III-V compounds. Firstly, general knowledge about crystal structure was given. After this, electronic structure calculation methods which are used to obtain energy-band structure of crystal solids are considered. In this thesis, Density Functional Theory (DFT) was used from these methods.

At the first section of this thesis, zincblende and wurtzite structure of GaN and InN binary compounds were searched and obtained their structural characteristics. Using determined structural parameters, energy-band diagrams were plotted for GaN and InN binary compounds. In this calculations, PWscf program set which depends on DFT, plane waves and pseudopotentials and one of the basic components of espresso were used.

At the second section of this thesis, electronic and structural characteristics of wurtzite  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy were obtained. The energy-band width of per x composition of In element were obtained by using the energy-band widths of GaN and InN.

In the last section, results were compared with empirical results and previous works.

**Key Words:** Semiconductors, zincblende and wurtzite structures, III-nitride alloys, Density Funtional Theory, Vegard's law.

## İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU . . . . .	ii
TEŞEKKÜR . . . . .	iii
ÖZ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vi
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ - KRİSTAL YAPI . . . . .</b>	<b>2</b>
2.1 Kristal Örgü Nedir? . . . . .	2
2.2 Örgü Simetrisi . . . . .	4
2.3 Kristal Örgü Türleri . . . . .	5
2.3.1 İki Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri . . . . .	6
2.3.2 Üç Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri . . . . .	6
2.4 Ters Örgü . . . . .	14
2.5 Bloch Teoremi . . . . .	17
2.6 Brillouin Bölgeleri . . . . .	20
2.6.1 FCC Yapının Örgü Vektörleri ve I.Brillouin Bölgesi . . . . .	21
2.6.2 Wurtzite Yapının I.Brillouin Bölgesi . . . . .	24
<b>BÖLÜM ÜÇ - ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ</b>	<b>25</b>
3.1 Giriş . . . . .	25
3.2 Kristalin Elektronik Yapısı . . . . .	26
3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı . . . . .	27



3.4	Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı . . . . .	28
3.5	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) . . . . .	30
3.5.1	Thomas-Fermi Modeli . . . . .	30
3.5.2	Hohenberg-Kohn Teoremi . . . . .	31
3.5.3	Kohn-Sham Teoremi . . . . .	32
3.5.4	Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi İçin Yaklaşımlar . . . . .	34
3.6	Düzlem Dalga Yöntemi . . . . .	38
3.6.1	Kohn-Sham Denklemlerinin Düzlem Dalga Gösterimi . . . . .	38
3.6.2	k Noktası Örnekleme . . . . .	45
3.6.3	Pseudopotansiyel Yaklaşım . . . . .	47
3.6.4	Düzlem Dalga Yöntemi İle Taban Durumun Belirlenmesi . . . . .	52
3.6.5	Enerji Band Diyagramının Oluşturulması . . . . .	54
3.7	Ortogonal Düzlem Dalga (OPW) Metodu . . . . .	55
3.8	Empirical Pseudopotansiyel Metod (EPM) . . . . .	59
3.8.1	Elektronik Enerjilerin Hesaplanmasında EPM nin Kullanılışı . . . . .	60
3.8.2	Yerel Pseudopotansiyel Metod . . . . .	62
3.8.3	Yerel Olmayan Pseudopotansiyel Metod . . . . .	73
3.8.4	Spin-Yörünge Etkileşimi . . . . .	75

## BÖLÜM DÖRT-DÜZLEM DALGA ÖZ-UYUMLU ALAN PRO-

<b>GRAM SETİ</b> . . . . .	<b>80</b>
4.1 Espresso ( <i>open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization</i> ) . . . . .	80
4.2 PWscf (Düzlem-Dalga Öz-Uyumlu Alan - <i>Plane-Wave Self-Consistent Field</i> ) . . . . .	82
4.3 Espresso İle Elektronik Ve İyonik Yapı Hesaplamaları . . . . .	84

## BÖLÜM BEŞ - GaN ve InN İKİLİ BİLEŞİKLERİNİN ENERJİ-

<b>BAND YAPISI HESAPLARI</b>	<b>87</b>
5.1 Zinblendede Yapı İçin PWSCF Sonuçları	89
5.1.1 Zinblendede GaN Bileşiği	89
5.1.2 Zinblendede InN Bileşiği	97
5.2 Wurtzite Yapı İçin PWscf Sonuçları	101
5.2.1 Wurtzite GaN Bileşiği	101
5.2.2 Wurtzite InN Bileşiği	108

## BÖLÜM ALTI - WURTZITE $In_xGa_{1-x}N$ ALAŞIMININ ENERJİ-

<b>BAND YAPISI HESABI</b>	<b>115</b>
6.1 Giriş	115
6.2 Wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ Alaşımı	115
6.2.1 Wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ Alaşımı İçin PWscf Sonuçları	119

## BÖLÜM YEDİ- SONUÇ

## KAYNAKLAR

## EK

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

Bu çalışmada; taban durum özelliklerinin ve elektronik yapının belirlenmesinde çok etkin bir yöntem olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT)' ne dayanan PWscf (Plane - Wave - Self - Consistent - Field) programlar seti (versiyon: espresso-3.2) kullanılarak III-V bileşiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerini elde etmek için hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalarda, baz fonksiyonları seti için büyüklüğü uygun bir kesme (cut-off) değeri ile belirlenen düzlem dalgalar seti kullanıldı. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi, LDA (Local Density Approximation - Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) ve GGA (Generalized Gradient Approximation - Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı) yöntemlerine göre oluşturulan fonksiyoneller yardımıyla hesaplandı. Brillouin bölgesi *Monkhorst-Pack* (Monkhorst ve Pack, 1976) modeline göre örneklendi. Matris elemanlarının hesabında Hızlı Fourier Dönüşümleri (Fast Fourier Transformations, FFT) kullanıldı.

PWSCF ile yapılan bu hesaplar, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki *Beowulf Cluster Sistemi* ve bağımsız bilgisayarlar kullanılarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmanın amacı; temel ilkeler hesap yöntemlerini (first principles calculations) kullanarak zincblende ve wurtzite kristal yapılarındaki GaN ve InN bileşiklerinin ve wurtzite yapıdaki  $In_xGa_{1-x}N$  üçlü alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini incelemek, elde edilen sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırmaktır.

## BÖLÜM İKİ

### KRİSTAL YAPI

#### 2.1 Kristal Örgü Nedir?

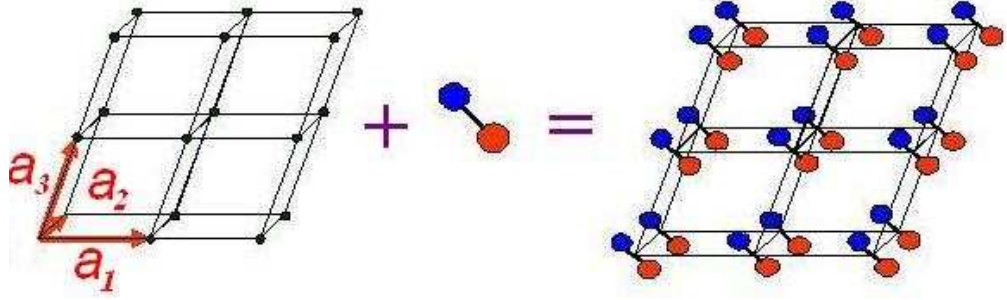
Kristal yapının en önemli özelliklerinden birisi; kristali oluşturan atom veya moleküllerin, bunların gruplarının katıya özgün olarak belli bir biçimde dizilmiş olmalarıdır. Bu periyodik ve çok düzgün yapılanmaların analizleri yapılırken doğrudan kristal yapı ile ilgilenmek yerine atom veya moleküllerin buldukları noktaların oluşturduğu geometrik şekil ve bu noktalarda bulunan atom ve moleküller olarak iki kavram ile ilgilenilir.

Kristal yapı katılar, üç boyutta düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahip katılardır.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. *Örgü*, atom veya moleküllerin uzaydaki bulunuş ve diziliş şekillerini veren noktalar grubudur. Bu uzay örgüsünde her bir noktaya eşlik eden ve tamamen birbirinin aynısı olan atom veya molekül gruplarına ise *baz* adı verilir. Gerçekte herhangi bir baz; atom, molekül veya bunların gruplarını, uzayda kapladıkları yeri ve atom ve moleküller arasındaki açıları içerir.

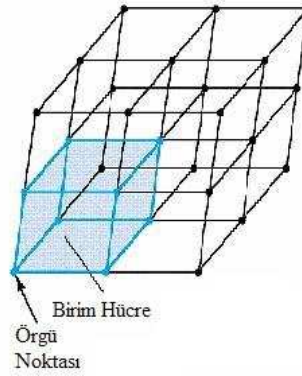
*Kristal yapı*, kristal örgüdeki örgü noktalarına atomların, iyonların ya da moleküllerin yerleşmeleri ile oluşan yapıdır.

*Uzay Örgüsü + Baz = Kristal Yapı*



Şekil 2.1: Kristal yapı

*Birim hücre*, kristal simetrisine sahip minimum hacimli hücredir. Tekrarı ile tüm kristali oluşturur. Bir kristal için tanımlanan birim hücre, bu kristalin bütün özelliklerini üzerinde taşır.



Şekil 2.2: Kristaldeki örgü noktaları, birim hücre

Birim hücrenin seçimi tamamen keyfidir. Dolayısıyla içinde bulunan atom ve molekül sayıları değişebilir. Birim hücre kavramı dışında bir de *ilkel hücre* kavramı vardır. En küçük hacimli birim hücre "*ilkel hücre*" olarak tanımlanabilir.

İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır.

Birim hücreyi tanımlayan üç temel vektör;  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleridir ve  $\alpha, \beta, \gamma$  açıları da bu temel vektörler arasındaki açılardır. Kristal bir örgü bu üç temel öteleme vektörü ile aşağıdaki gibi tanımlanır :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.1.1)$$

( $n_i$  : tamsayı)

Birim hücrenin hacmi ise;

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.1.2)$$

denklemleri ile verilir.

## 2.2 Örgü Simetrileri

Kristal örgülerinin en temel karakteristiği simetrik özellikler taşımalarıdır. Bir kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri kristali tekrar eski konumuna getirir. Bir örgü noktasına uygulandığında bu örgüyü kendi üzerinden geri getiren tüm simetri işlemleri kümesine *örgü noktasal grubu* denir. Temel simetri işlemleri şunlardır:

*Öteleme simetrisi*, kristallerde en açık simetri şeklidir. Bu simetri operasyonu için üç temel öteleme vektörüne ihtiyaç vardır. Dolayısıyla herhangi bir örgü noktasından üç boyutta;  $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$  kadar öteleme hareketi yapıldığında bu nokta etrafındaki atomik dizilmelerin aynı olması gerekir. Burada  $n_1, n_2, n_3$  birer tamsayıdır. Her kristal yapıda öteleme simetrisi mutlaka vardır.

*Yansıma veya ayna simetrisi*; kristal örgünün herhangi bir noktasına bir düzlem yerleştirildiğinde bu düzlemin her iki tarafında kalan kristal yapının aynı olması durumudur.

Herhangi bir örgüde bir örgü noktası, herhangi bir eksen etrafında " $2\pi/n$ " lik bir açı kadar döndürüldüğünde örgünün diğer bir noktası ile çakışırsa bu örgünün söz konusu dönme eksenine göre *dönme simetrisi* vardır. Her biri sırasıyla  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$ ,  $2\pi/6$  radyanlık dönme işlemlerine karşılık gelen 1, 2, 3, 4 ve 6 kat simetriye sahip dönme eksenleri bulunabilir. Bu dönme eksenleri 1, 2, 3, 4 ve 6 sembolleriyle gösterilir. Ancak  $2\pi/5$  veya  $2\pi/7$  radyanlık dönme altında simetrik örgü yoktur. Sonsuz bir uzay böyle bir yapıyla doldurulamaz.

*Terslenme işlemi*;  $\pi$  radyan kadar dönme ve ardından bu eksene dik bir düzleme göre yansıma işlemlerinden oluşur. Bu iki işlemin net sonucu  $r$  konumunu  $-r$  ye dönüştürür.

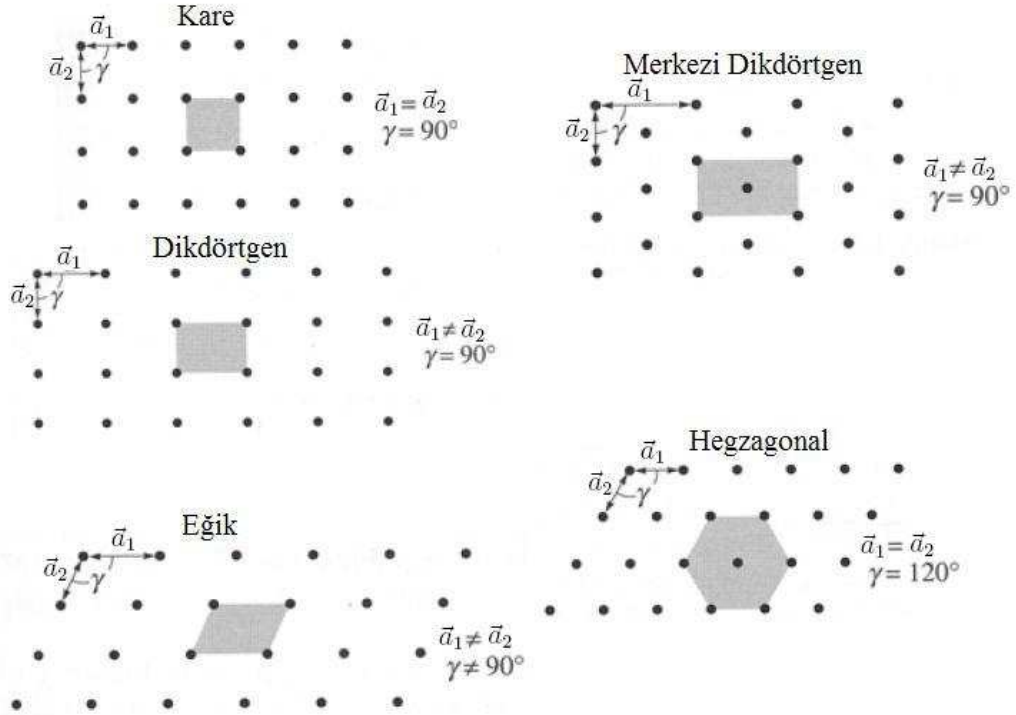
### 2.3 Kristal Örgü Türleri

Kristal örgüsü, örgü birim hücrelerinin yan yana ve üst üste dizilmeleri ile uzayı düzgün bir şekilde doldurur. Dolayısıyla örgü birim hücrelerinin geometrik şekli rastgele bir şekil olamaz.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleri kristalin referans eksenlerini oluştururlar ve bu vektörler birbirlerine dik olabilecekleri gibi aralarında birbirinden farklı açılar da bulunabilir. Bu vektörlerin uzunlukları ile aralarındaki  $\alpha, \beta, \gamma$  açıları belirli bir kristalin özelliklerini ortaya koyarlar.

### 2.3.1 İki Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri

İki boyutlu uzayda 5 değişik Bravais örgü biçimi vardır. Bu örgüler  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  ilkel öteleme vektörlerinin kendi aralarındaki ilişkiye ve  $\gamma$  açısına göre sınıflandırılmıştır. Bunlar Şekil 2.3 de verildiği gibidir.



Şekil 2.3: İki boyutta örgü çeşitleri

### 2.3.2 Üç Boyutlu Uzayda Bravais Örgü Türleri

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  öteleme vektörleri ve bunların arasındaki açılar sırası ile  $\alpha, \beta, \gamma$  olmak üzere yapılan hesaplamalar sonucunda sadece köşelerinde örgü noktaları bulunan 7 farklı birim hücre tipi elde edilmiştir (Tablo 2.1).

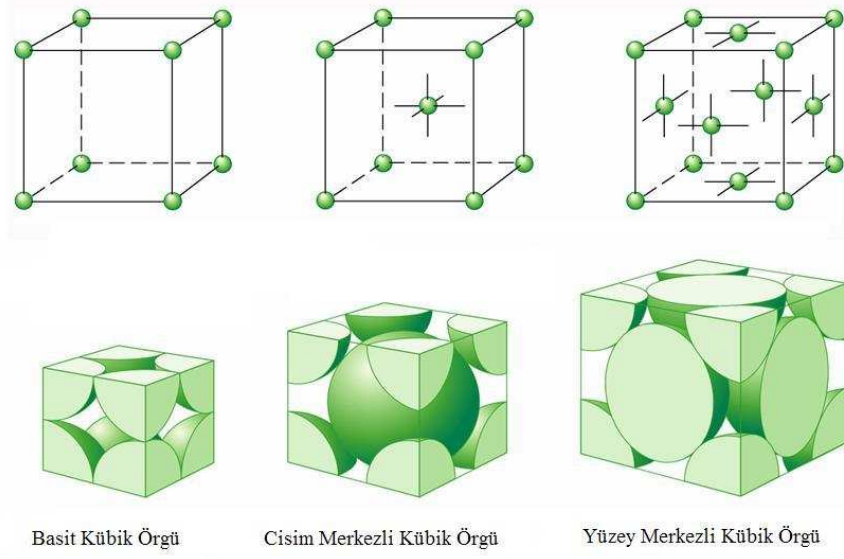


Üç boyutlu uzayda en genel örgü biçimi  $\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3$  ve  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$  olan triklinik yapıdır. Açılar ve kenarları arasındaki özel durumlar gözönüne alındığında bu en genel triklinik yapıya ek olarak 13 tane daha özel örgü yapısının olduğu bulunmuştur.

Tablo 2.1: Üç boyutlu uzayda kristal sistemi

Sistem	Bravais Örgüsü	Birim Hücre
Triklinik	Basit	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoklinik	Basit Taban Merkezli	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	Basit Taban Merkezli Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Basit Cisim Merkezli	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	Basit Cisim Merkezli Yüzey Merkezli	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal	Basit	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Trigonal	Basit	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

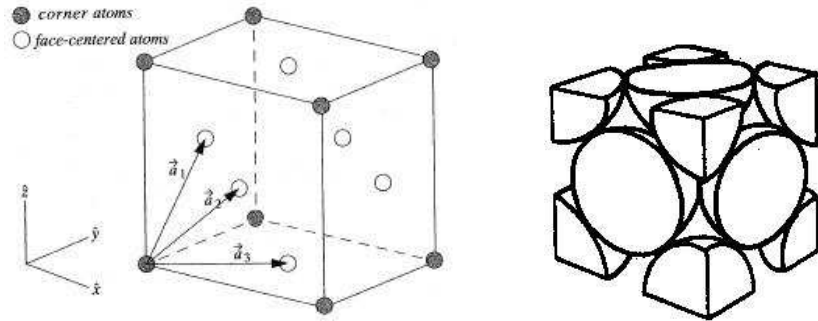
Tablo 2.1 den de görüldüğü gibi kübik sistemde üç örgü vardır: Basit Kübik Örgü(SC), Cisim Merkezli Kübik Örgü(BCC), Yüzey Merkezli Kübik Örgü(FCC).



Şekil 2.4: Kübik sistemdeki örgü türleri

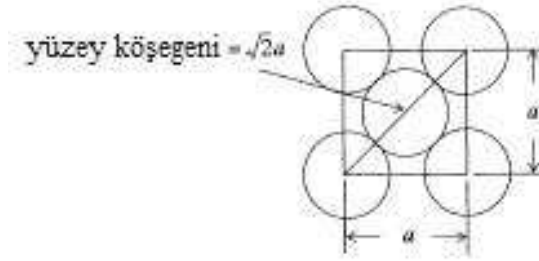
### Yüzey Merkezli Kübik Yapı (FCC)

Yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi Şekil 2.5 deki gibidir. Kübün köşelerinde ve yüzey merkezlerinde birer örgü noktası vardır. Örgü noktaları birbirine yüzey köşegeni boyunca değer. Köşelerdeki her bir örgü noktasında  $\frac{1}{8}$  tane, yüzey merkezlerindeki her bir örgü noktasında ise  $\frac{1}{2}$  tane atom bulunur. FCC yapıda toplam atom sayısı;  $(8 * \frac{1}{8}) + (6 * \frac{1}{2}) = 4$  dür.



Şekil 2.5: Yüzey merkezli kübik yapının örgü noktaları

Şekil 2.6 da gösterildiği gibi bir kürenin yarıçapı fcc birim hücrenin yüzey köşegeninin dörtte biri kadardır. ( $r_{\text{küre}} = a\sqrt{2}/4$ ) FCC örgünün ilkel öteleme



Şekil 2.6: Örgü sabiti  $a$  olan fcc örgünün bir yüzü

vektörleri;

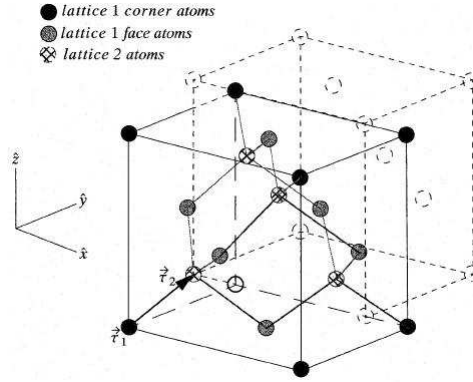
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1) \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(1, 1, 0) \quad (2.3.1)$$

Örgü vektörleri;

$$\vec{d}_1 = 0 \quad \vec{d}_2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1) \quad (2.3.2)$$

### ***Diamond Yapı***

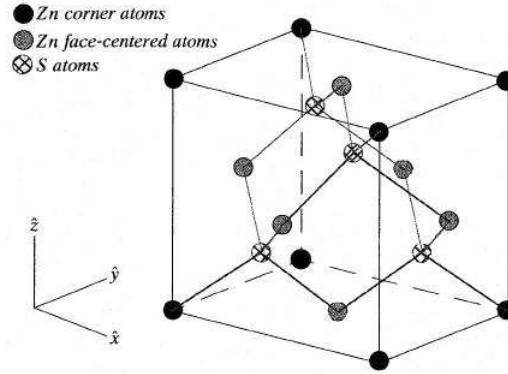
Diamond yapı, iç içe geçmiş iki tane FCC yapıdan oluşur. Yapıyı oluşturan baz atomları özdeştir. İki atom arasındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin  $\frac{1}{4}$  ü kadardır. Birinci örgünün koordinatları  $(0, 0, 0)$ , ikinci örgünün koordinatları ise  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  ile verilir.



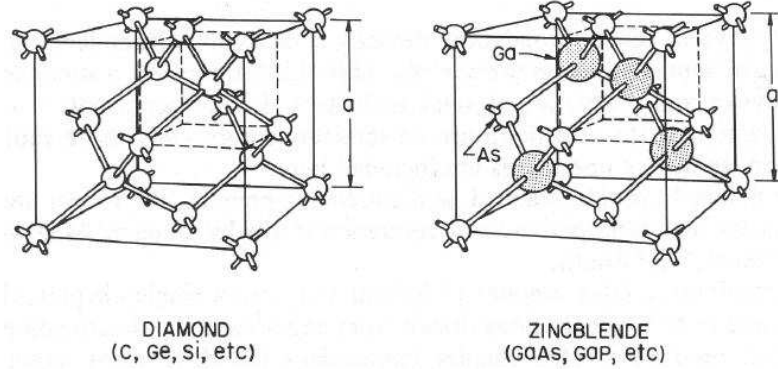
Şekil 2.7: Diamond yapı

### Zincblende Yapı

Bu yapı da iç içe geçmiş iki FCC yapıdan oluşur. Diamond yapıdan farkı iki farklı baz atomu içermesidir. İki atom arasındaki uzaklık kübün cisim köşegeninin  $\frac{1}{4}$  ü kadardır. Örneğin ZnS yapısında; fcc yapılardan birinin bazında Zn atomları varken diğerinin bazında S atomları vardır.



Şekil 2.8: Zincblende yapı



Şekil 2.9: Diamond ve zincblende yapı

### Sıkı Paketli Hegzagonal Yapı (HCP)

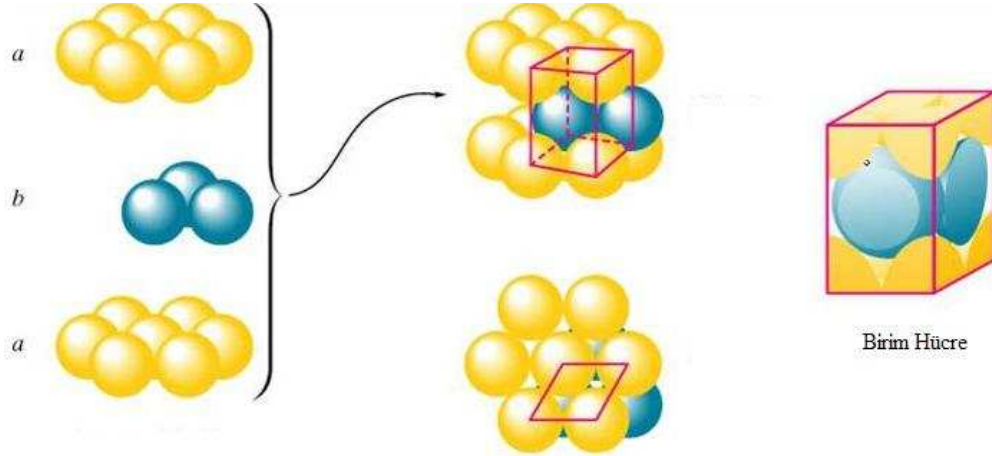
Hegzagonal örgü  $a$  örgü sabitine ve  $c/a$  oranına sahiptir. İdeal hegzagonal yapıda  $c/a$  oranı  $c/a = \sqrt{8/3}$  tür.  $c/a$  oranı bu değerden çok büyükse kristal yapı, sıkı paketlenmiş tabakaların gevşek sıralanması olarak düşünülebilir.  $u$  parametresi ise  $u = (a/c)^2 = 3/8$  dir.

Sıkı paketli hegzagonal örgü eşit aralıklı üç düzlemde oluşur. Her düzlemde atomlar altıgen şeklinde dizilmiştir.

Altıgen sistemde ilkel hücre, tabanda  $120^\circ$  derecelik açısı olan bir eşkenar dörtgen üzerine kurulu dik bir prizmadır.

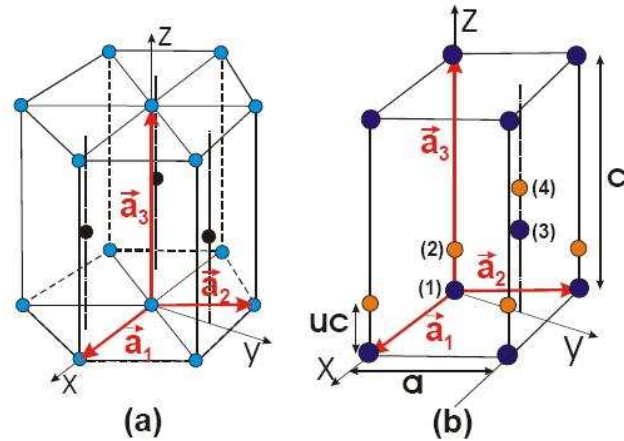
Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirilirler. Bu tabaka hem hcp yapısının taban düzlemine ve hem de fcc yapısının (111) düzlemine karşılık gelir. İkinci bir B tabakası bunun üstüne, her küre alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde, yerleştirilir. Üçüncü C tabakası ise iki farklı şekilde konulabilir. Eğer üçüncü tabakanın küreleri, en alttaki tabakanın bıraktığı boşlukların üzerine ve B tabakasında boş bırakılan yerlere geliyorsa fcc yapısı elde edilir. Tersine

üçüncü tabakanın küreleri birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilirse hcp yapısı oluşur.



Şekil 2.10: Hegzagonal yapı

Yapının altındaki ve üstündeki altıgenlerin köşelerinde  $\frac{1}{6}$  tane, merkezlerinde de  $\frac{1}{2}$  tane atom bulunur. Birim hücrenin ortasında ise 3 tane atom bulunur. HCP yapıda toplam atom sayısı ;  $(12 * \frac{1}{6}) + (2 * \frac{1}{2}) + 3 = 6$  dır.



Şekil 2.11: Hegzagonal yapının ilkel öteleme vektörleri

Hegzagonal örgünün ilkel öteleme vektörleri;

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

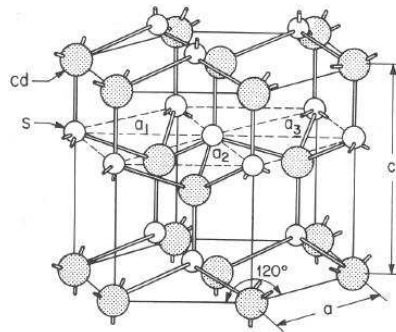
Örgü vektörleri;

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= 0 & \vec{d}_2 &= (0, 0, uc) \\ \vec{d}_3 &= \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2}\right) & \vec{d}_4 &= \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{c}{2} + uc\right) \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

### ***Wurtzite Yapı***

Wurtzite yapı, iç içe geçmiş iki HCP yapıdan oluşur. Her bir birim hücrede iki tür baz atomu vardır. Toplam 4 tane baz atomu vardır. Baz atomlarının konumları;

$$\begin{aligned} \vec{B}_1 &= \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{2}{3}\vec{a}_2 & \vec{B}_2 &= \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \\ \vec{B}_3 &= \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{2}{3}\vec{a}_2 + u\vec{a}_3 & \vec{B}_4 &= \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \left(\frac{1}{2} + u\right)\vec{a}_3 \end{aligned} \quad (2.3.5)$$



Şekil 2.12: Wurtzite yapı

## 2.4 Ters Örgü

Bir kristaldeki elektronların hareketi genellikle hem gerçek uzayda hem de k-uzayında (ters örgüde) tanımlanır. Bravais örgüsü, gerçek uzayda öteleme simetrisine sahip olan bir örgüdür. Ters örgü; işlemleri kolaylaştırmak için tanımlanan ve çok sık kullanılan bir kavramdır, kristallerde meydana gelen kırınım ve bunu ifade eden Bragg koşulunun bir başka açıdan anlaşılmasını sağlar. Yarı iletkenlerin ve metallerin önemli birçok fiziksel, elektriksel ve optik özellikleri ters örgü kavramı kullanılarak anlaşılabilir.

$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  düzlem dalgasını ve Bravais örgüsünü oluşturan  $\vec{R}$  noktalar seti göz önünde bulundurulsun.  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  Bravais örgüsünün periyodikliğini her zaman sağlamamasına rağmen;  $\vec{k}$  dalga vektörünün  $\vec{k} = \vec{G}$  özel seçimiyle oluşan düzlem dalga,  $e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ , Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlasın.  $\vec{G}$  dalga vektörleri setinin oluşturduğu Bravais örgüsünün periyodikliğini sağlayan düzlem dalgalar *ters örgü* olarak bilinir. Gerçek örgüdeki  $\vec{R}$  vektör seti ile ters örgüdeki  $\vec{G}$  vektör seti arasında aşağıdaki ilişki vardır;

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

ve aşağıdaki periyodiklik koşulu sağlanır:

$$e^{i\vec{G}\cdot(\vec{R}+\vec{r})} = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.4.2)$$

Gerçek uzayda  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel öteleme vektörleri ile tanımlanan bir kristalin ters örgüdeki ilkel vektörleri ;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.4.3)$$



ile verilir. Dolayısıyla ters örgü ilkel vektörleri için genel olarak;

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_j \times \vec{a}_k) \quad (2.4.4)$$

ifadesi yazılabilir.

2.4.4 denklemleri kullanılarak ters örgünün ilkel vektörleri ile gerçek örgünün ilkel vektörleri arasında

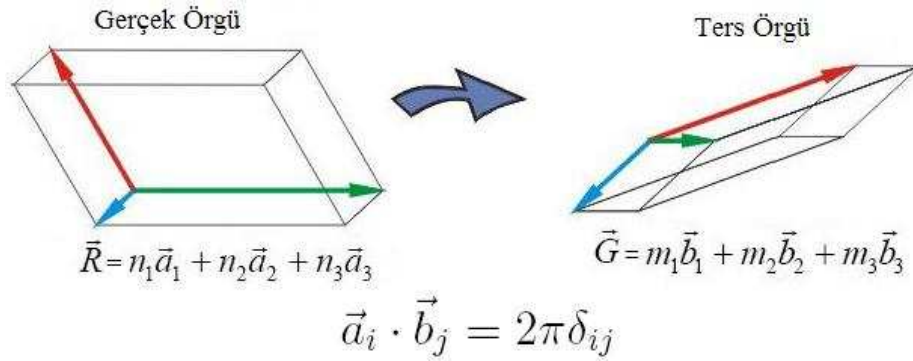
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.4.5)$$

denklemindeki gibi bir ilişki olduğu görülür.

$\vec{G}$  ters örgü vektörü,  $\vec{b}_i$  ilkel öteleme vektörlerinin lineer kombinasyonu olarak yazılabilir:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (2.4.6)$$

( $m_i$  : tamsayı)



Şekil 2.13: Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

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

$$f(\vec{r}) = \sum_{\text{tüm } \vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} f_{\vec{G}} \quad (2.4.7)$$

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

Ters örgünün bazı önemli özellikleri:

1. Gerçek uzayın birim vektörleri olan  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleriyle tanımlanan her örgünün  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  vektörleri ile verilen bir karşıt örgüsü vardır.
2. Eğer  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ortogonal ise (yani bu vektörler birbirine dikse)  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  de ortogondur.
3. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir. 2.1.1 ve 2.4.6 denklemlerinden;

$$\begin{aligned} \vec{R} \cdot \vec{G} &= (n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) \cdot (m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3) \\ &= 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) = 2\pi N \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

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

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

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

5. Gerçek örgü, kendi ters örgüsünün tersidir.

## 2.5 Bloch Teoremi

Özel bir tek elektron Hamiltoniyeni göz önüne alındığında bir elektron için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.5.1)$$

uygun sınır koşulları altında çözülür. Bir kristal katıdaki iyonlar, kristal yapılarına rağmen periyodik bir düzende dizildiklerinden 2.1.1 denklemi ile verilen bütün Bravais örgü vektörleri için potansiyel ifadesi basit bir periyodik fonksiyon biçiminde

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad (2.5.2)$$

denklemindeki gibi yazılabilir.

Tek elektron Hamiltoniyenindeki potansiyel, Bravais örgüsünün periyodikliğine sahip olduğunda tek elektron dalga fonksiyonu da aynı simetriye sahip olur. 2.5.1 denkleminin öz durumları ve 2.5.2 denkleminin periyodiklik ifadesi dikkate alınarak özfonksiyonlar, Bravais örgüsünün periyodikliği ile  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  düzlem dalgasının çarpımı olarak seçilebilir. F. Bloch, periyodik bir potansiyeldeki Schrödinger denkleminin çözümünün

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.5.3)$$

formunda olması gerektiğini bir teorem ile ispatlamıştır. 2.5.3 denklemi formundaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir.

Burada;

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.5.4)$$

dir. 2.5.4 ve 2.5.3 denklemleri;

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.5.5)$$

denklemini ifade eder. Bloch teoremi bu formda da belirtilebilir.

2.5.3 denklemi ile tanımlanan  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  özfonksiyonları 2.5.1 ile verilen Schrödinger denkleminde kullanıldığında;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.5.6)$$

ifadesi elde edilir.

Bloch teoremini ispatlamak için, özfonksiyonları ve özdeğerleri kolayca belirlenebilen  $T(\vec{R}_n)$  öteleme operatörleri kullanılabilir.  $T(\vec{R}_n)$  öteleme operatörü herhangi bir  $f(\vec{r})$  fonksiyonuna uygulandığında fonksiyonun  $\vec{R}_n$  kadar yer değiştirmesini sağlar.

$$T(\vec{R}_n)f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_n) \quad (2.5.7)$$

2.5.7 denkleminde iki öteleme operatörünün çarpımı başka bir öteleme operatörünü verir. Eğer  $\vec{R}_n + \vec{R}_m = \vec{R}_l$  ise;

$$T(\vec{R}_n)T(\vec{R}_m) = T(\vec{R}_m)T(\vec{R}_n) = T(\vec{R}_n + \vec{R}_m) = T(\vec{R}_l) \quad (2.5.8)$$

olarak elde edilir.  $\vec{R}_n$  ve  $\vec{R}_m$  operatörlerinin çarpımının  $T(\vec{R}_n)T(\vec{R}_m)$  veya  $T(\vec{R}_m)T(\vec{R}_n)$  şeklinde uygulanması sonucu değiştirmez. Dolayısıyla  $\vec{R}_n$  ve  $\vec{R}_m$  operatörleri birbirleriyle komüte eder.

$T(\vec{R}_n)$  öteleme operatörü ve  $\mathcal{H}$  Hamiltoniyeni  $\Psi(\vec{r})$  fonksiyonuna uygulanırsa 2.5.7 denklemine göre;

$$T(\vec{R}_n)[\mathcal{H}\Psi(\vec{r})] = \mathcal{H}(\vec{r} + \vec{R}_n)\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

elde edilir. Hamiltoniyen örgü ötelemeleri altında değişmez kaldığından ve

$\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = T(\vec{R}_n)\Psi(\vec{r})$  olduğundan;

$$\mathcal{H}(\vec{r} + \vec{R}_n)\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = \mathcal{H}(\vec{r})T(\vec{R}_n)\Psi(\vec{r}) \quad (2.5.9)$$

olur. Herhangi bir  $\Psi(\vec{r})$  fonksiyonu için;

$$T(\vec{R}_n)\mathcal{H} = \mathcal{H}T(\vec{R}_n) \quad (2.5.10)$$

elde edilir. Buradan  $T(\vec{R}_n)$  operatörünün Hamiltoniyen ile komüte ettiği söylenebilir ( $[\mathcal{H}, T(\vec{R}_n)] = 0$ ). Kuantum mekaniğine göre; eğer iki operatör komüte ediyorsa bunlar aynı öz durumlara sahiptir. Sonuç olarak; elektronun dalga fonksiyonu aynı zamanda enerji ve bütün öteleme operatörlerinin özfonksiyonu olarak seçilebilir.

$$T(\vec{R}_n)\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = \lambda(\vec{R}_n)\Psi(\vec{r}) \quad (2.5.11)$$

Kristal periyodik ise elektron yük yoğunluğu da periyodik olmalıdır,  $\vec{R}_n$  yerdeğişimlerine karşı değişmez kalmalıdır.

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r} + \vec{R}_n) = |\Psi(\vec{r} + \vec{R}_n)|^2 \quad (2.5.12)$$

2.5.11 ve 2.5.12 denklemlerinden

$$\lambda^*(\vec{R}_n)\lambda(\vec{R}_n) = |\lambda(\vec{R}_n)|^2 = 1$$

olduğu açıkça görülebilir. Buna göre, öteleme operatörü  $T(\vec{R}_n)$  nin  $\lambda(\vec{R})$  özdeğeri kompleks bir sayı olmalıdır. Bu koşul ve denklem 2.5.8 den;

$$\lambda(\vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} \quad (2.5.13)$$

elde edilir.

$\vec{k}$  vektörü, tüm ötelemelerin özdeğerini belirleyen özvektörü karakterize eder.

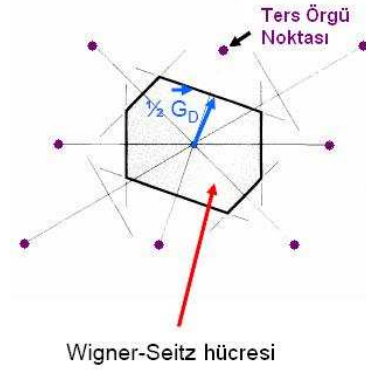
2.5.11 ve 2.5.13 denklemlerinden Bloch teoremi elde edilir:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

## 2.6 Brillouin Bölgeleri

Ters örgünün birim hücresi, Brillouin Bölgesi ya da Wigner-Seitz Hücresi olarak bilinir.

Verilen bir örgü noktasını en yakın komşularıyla birleştiren doğru parçaları seçilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğrular çizilir. Böylece oluşan en küçük alanlı bölge Wigner-Seitz ilkel hücresi olur.



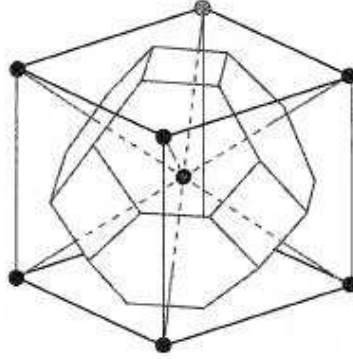
Şekil 2.14: Wigner-Seitz hücresi

Wigner-Seitz hücresi örgünün dönme simetrisini gösterir.

*I.Brillouin Bölgesi* : I. Brillouin Bölgesi, ters örgünün Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Merkezdeki örgü noktasından en yakın örgü noktalarına çizilen ters örgü vektörlerinin orta noktasından geçen düzlemlerin sınırladığı bölgedir.

### 2.6.1 FCC Yapının Örgü Vektörleri ve I.Brillouin Bölgesi

FCC Bravais örgüsünün ters örgüsü BCC örgüsüdür. Bcc ters örgüsünün Wigner-Seitz ilkel hücresi Şekil 2.15 deki sekizyüzlüdür.

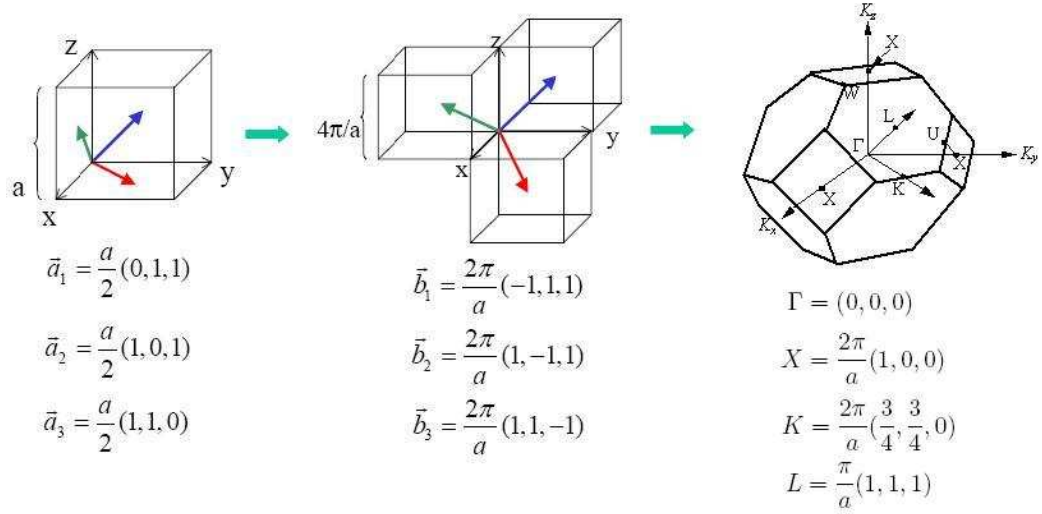


Şekil 2.15: Bcc örgünün Wigner-Seitz hücresi

Diamond ve Zinblend yapıların I. Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları ile birlikte Şekil 2.16 da gösterilmiştir.  $\vec{\Gamma}$  noktası Brillouin bölgesinin merkezinde yer alır. Kare yüzeylerin merkezinde toplamda 6 tane eş  $\vec{X}$  noktası vardır. Altıgen yüzeylerin merkezinde de 8 tane eş  $\vec{L}$  noktası vardır. Bunlara ek olarak; iki hegzagonal yüzeyi birbirine bağlayan çizgilerin ortasında 36 tane  $\vec{K}$  noktası, hegzagonal yüzeyi kare yüzeye bağlayan çizgilerin ortasında 24 eş  $\vec{U}$  noktası ve bölgenin köşelerinden birinde yer alan 24 eş  $\vec{W}$  noktası vardır.

Ters uzaydaki yüksek simetri noktalarının konumları;

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



Şekil 2.16: FCC yapının örgü vektörleri ve I. Brillouin Bölgesi

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

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

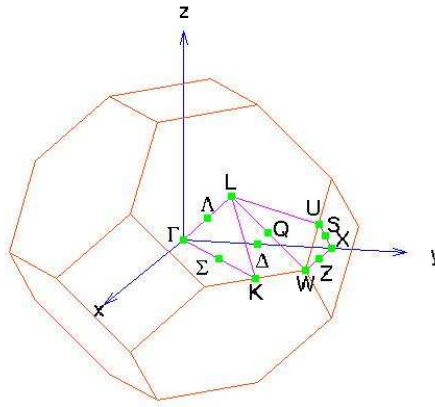
$$\vec{K} \equiv \begin{cases} \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) & \text{Kartezyen koordinatlar} \\ \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right) & \text{Örgü koordinatları} \end{cases} \quad (2.6.4)$$

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



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

I. Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları setine ek olarak I. Brillouin bölgesinde yüksek simetri çizgileri vardır. Belirli olarak,  $\vec{\Gamma}-\vec{X}$  noktaları arasındaki çizgi  $\bar{\Delta}$ ,  $\vec{\Gamma}-\vec{L}$  noktaları arasındaki çizgi ise  $\bar{\Lambda}$  çizgisidir.  $\vec{\Gamma}-\vec{K}$  noktaları arasındaki  $\bar{\Sigma}$ ,  $\vec{X}-\vec{U}$  noktaları arasındaki  $\bar{S}$ ,  $\vec{L}-\vec{W}$  noktaları arasındaki  $\bar{Q}$  ve  $\vec{X}-\vec{W}$  noktaları arasındaki  $\bar{Z}$  çizgisidir (Şekil 2.6).



Şekil 2.17: FCC yapının I. Brillouin Bölgesi

2.6.1 - 2.6.6 denklemleri ile tanımlanan yüksek simetri noktaları arasındaki uzaklıklar ya da yüksek simetri çizgileri, verilen bu denklemler kullanılarak bulunabilir.

$$\bar{\Delta} \equiv d(\Gamma, X) = \frac{2\pi}{a} \quad (2.6.7)$$

$$\bar{\Lambda} \equiv d(\Gamma, L) = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} \quad (2.6.8)$$

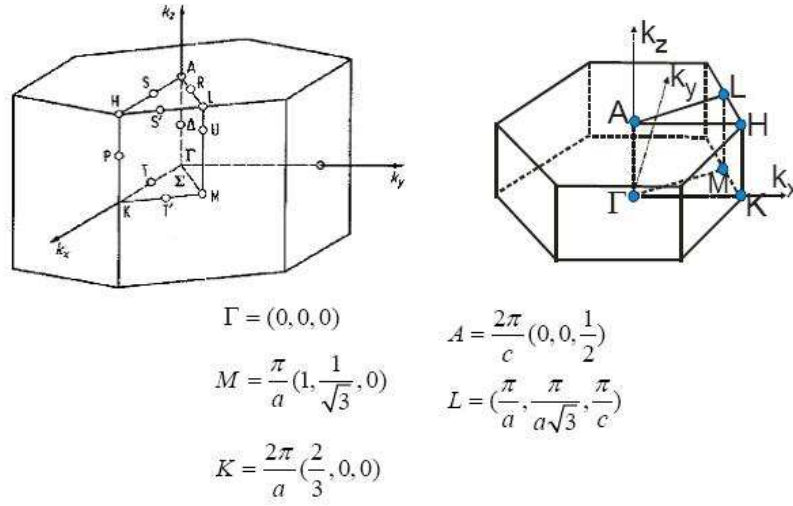
$$\bar{\Sigma} \equiv d(\Gamma, K) = \frac{3\sqrt{2}\pi}{2a} \quad (2.6.9)$$

$$\bar{S} \equiv d(X, U) = \frac{\sqrt{2}\pi}{2a} \quad (2.6.10)$$

$$\bar{Z} \equiv d(X, W) = \frac{\sqrt{2}\pi}{2a} \quad (2.6.11)$$

$$\bar{Q} \equiv d(L, W) = \frac{\sqrt{2}\pi}{a} \quad (2.6.12)$$

### 2.6.2 Wurtzite Yapının I.Brillouin Bölgesi



Şekil 2.18: Wurtzite yapının I.Brillouin Bölgesi

Wurtzite yapının ters uzaydaki yüksek simetri noktalarının konumları;

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

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

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

## BÖLÜM ÜÇ

### ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

#### 3.1 Giriş

Bu bölümde kristal katıların enerji band yapılarını elde etmek için kullanılan yöntemler incelenmiştir. Katıların enerji band yapıları kullanılarak fiziksel ve optiksel özellikleri açıklanabilir.

Elektronik yapı yöntemleri kuantum mekaniği yasalarını temel alarak hesaplamalar yapar. Kuantum mekaniği, molekülün enerji ve ilgili diğer özelliklerinin Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilebileceğini ifade eder.

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

Schrödinger denklemi çoğu sistem için tam çözülemediğinden, elektronik yapı yöntemleri çözüme ulaşmak için çeşitli matematiksel yaklaşımlar yapar. Elektronik yapı yöntemlerini genel olarak iki grupta toplamak mümkündür.

İlk grup; deneysel parametrelere gerek olmadan temel prensipler (first principle) den elektronik yapı hesaplayan DFT(Density Functional Theory - Yoğunluk Fonksiyonel Teori) ya da Hartree-Fock gibi ab initio yöntemleri içerir. Genel olarak bu yöntemler atomik düzeyde tanımlanmış çok parçacıklı bir sistemin taban durum enerjisini hesaplamak için varyasyonel(değişimler) yaklaşımını kullanırlar. Orijinal hesaplamalar birkaç atom içeren sistemlerde gerçekleştirilir. Bugün, hesaplamalar yaklaşık 1000 atom kullanılarak yapılmaktadır. Bunun için paralel bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Ab initio yaklaşımın tersine ikinci grup deneysel metodları içerir : Ortogonal Düzlem Dalga (OPW), atomik orbitallerin lineer kombinasyonu(LCAO) olarak

bilinen tight-binding,  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  metodu, yerel ve yerel olmayan Empirical Pseudopotansiyel Method(EPM). Bu metodlar, optik soğurma deneylerinden elde edilen özel yüksek simetri noktalarındaki band aralıkları için elde edilen deneysel verileri deneysel parametrelerle kıyaslamayı içerir. Bu metodların çekiciliği; tek elektron Schrödinger Dalga Denkleminin (SWE) çözülerek elektronik yapının hesaplanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Deneysel metodlar, ab initio metodlar gibi paralel bilgisayarlara ihtiyaç duymadıklarından daha ucuzdur ve elektronik band yapısı oluşturmakta oldukça kolay yöntemler sağlar.

### 3.2 Kristalin Elektronik Yapısı

Bir kristal, etkileşen elektronların ve çekirdeğin bir toplamı gibi düşünülebilir. Bu yüzden elektronik yapıyı hesaplamak zor bir problemdir(Bassani and Parravicini). Bir takım yaklaşımlar yapılarak problem basitleştirilebilir ve çözüm kolayca elde edilebilir.

Kristallerin elektronik ve optik özelliklerini incelemek için elektronik band yapılarını buna bağlı olarak da dalga fonksiyonlarını bilmek gerekir. Genel olarak  $N$  tane parçacıktan oluşan bir sistemi karakterize eden dalga fonksiyonu; tüm elektronların koordinatları( $\mathbf{r}_i$ ), çekirdeklerin koordinatları( $\mathbf{R}_j$ ) ve spin( $s$ ) olmak üzere pek çok parametrenin fonksiyonu olan kompleks bir ifadedir. Dolayısıyla Schrödinger dalga denklemi;

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N, s) \quad (3.2.1)$$

olarak yazılır.

Kristalin Hamiltoniyen( $\mathcal{H}$ ) ifadesi; kinetik enerji ile elektronların ve çekirdeğin etkileşme terimlerini içerir.  $n$  elektron ve  $m$  iyondan oluşan bir sistem için

Hamiltoniyen operatörü;

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j^m \frac{\nabla_j^2}{M_j} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_j^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^m \sum_{j \neq i}^m \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.2.2)$$

denklemleri ile verilir. Burada 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.

Kristalin elektronik yapısını çözmek için Schrödinger denklemleri çözümlenmelidir. 3.2.1 denklemini bilinen matematiksel yöntemlerle çözmek mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak yaklaşık bir çözüm elde edilir.

### 3.3 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşımlardan ilki adyabatik yaklaşım olarak da bilinen *Born-Oppenheimer* yaklaşımıdır. Elektronlar ve çekirdek arasındaki büyük kütle farkından dolayı ( $m_e/M \approx 10^{-3} - 10^{-5}$ ) elektronlar, çekirdeğin hareketine hemen cevap verirler. Dolayısıyla çekirdek, belli bir konumda hareketsiz olarak kabul edilebilir. Yani çok parçacıklı sistemde sadece elektronların hareketi incelenir. *Born-Oppenheimer* yaklaşımında; çekirdeğin kinetik enerjisi sıfır kabul edilir. Dolayısıyla 3.2.2 denklemleri ile verilen hamiltoniyendeki ikinci terim ihmal edilir. Hamiltoniyen, elektronik Hamiltoniyene indirgenir.

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

Sonuç olarak geriye, 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.

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

Bir sistemde bulunan çok sayıdaki elektron hesaba katıldığında 3.3.1 denklemini çözmek hala zordur. Sistemin uygun çok parçacık dalga fonksiyonunu ve toplam enerjisini bulmak için başka yaklaşımlar da yapılmalıdır.

### 3.4 Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımında çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu,  $N$  tane tek elektron dalga fonksiyonunun çarpımı olarak yazılabilir.

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

Hartree teorisinde, elektronların spinin değişmesi durumunun sistemin enerjisinde oluşturduğu etkinin (değiş-tokuş) ve sistemdeki diğer elektronların hareketlerinin her bir elektronun enerjisinde oluşturduğu dinamik etkilerin(korelasyon) sistemin toplam enerjisine olan katkıları hesaba katılmamaktadır. Çok parçacık dalga fonksiyonu  $\Psi$  nin antisimetrik olması gerektiğinden sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilmelidir.

Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği,

sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots) \quad (3.4.2)$$

Dalga fonksiyonun antisimetrik özelliği ve değiş-tokuş etkilerinin oluşturduğu enerji hesaba katılarak geliştirilen *Hartree-Fock Teorisi* ile deneysel verilere daha yakın sonuçlar elde edilir. 3.4.2 denklemini sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir.

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (3.4.3)$$

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

Hartree-Fock yaklaşımında her elektron diğer tüm  $N - 1$  tane elektronun itiminden kaynaklanan bir etkin potansiyel iğerisinde hareket etmektedir. Ancak bu durum diğer elektronların dalga fonksiyonlarının bilinmesini gerektirmektedir.  $N - 1$  elektronun dalga fonksiyonları ilk olarak, tek elektron dalga fonksiyonları gibi alınırsa tek elektron dalga fonksiyonu elde edilebilir. Bu işlem tüm elektronlar iğerinde geręekleřtirilir ve yeni dalga fonksiyonları kullanılarak öz uyumlu çözümler elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir. Etkileşen sistemin tam taban durum dalga fonksiyonu tek Slater determinantı olarak temsil edilemez, fakat yine de Slater determinantı varyasyonel deneme fonksiyonu olarak kullanılabilir. Bu deneme fonksiyonu Hamiltoniyen'in beklenen değerinin  $i$ . elektronun dalga fonksiyonu  $\psi_i(\vec{r})$  ye göre minimize edilmesiyle (*varyasyon ilkesi*) en iyi şekilde elde edilir ve öz uyumlu Hartree-Fock denklemleri elde edilir:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{\text{dış}}(\vec{r}) + \hat{v}_{HF}(\vec{r}\sigma; \{\psi_j\}) \right] \psi_i(\vec{r}\sigma) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}\sigma) \quad (3.4.4)$$

Parantez içindeki ilk terim kinetik enerji operatörü, ikinci terim elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşim potansiyeli operatörü ve son terim Hartree-Fock potansiyeli operatörüdür.

### 3.5 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi; atomların, moleküllerin ve katıların elektronik yapılarının hesaplanmasında çok başarılı bir yöntemdir.

DFT' de minimizasyon, dalga fonksiyonunun kendisinden çok, elektron yoğunluğuna ( $\rho(\vec{r})$ ) göre yapılır.  $\rho(\vec{r})$  *elektron yoğunluğu*, uzayda  $\vec{r}$  noktasında birim hacim başına elektronların sayısı olarak tanımlanır.

DFT' nin amacı; herhangi bir referans dalga fonksiyonu olmaksızın yoğunluğun bir fonksiyoneli cinsinden sistemin enerjisini bulmaktır.

DFT, ilk çalışmalar olan Thomas ve Fermi modeli ile başlamıştır. Hohenberg-Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965) teoremleri ile geliştirilmiştir. DFT nin temelini Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri oluşturur.

#### 3.5.1 *Thomas-Fermi Modeli*

İlk çalışmalardan birisi; 1927 yılında tanımlanmış olan elektronların toplam enerjisini, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlayan Thomas-Fermi (TF) modelidir (Thomas, 1927).

Thomas ve Fermi; elektronların toplam kinetik enerjisini, elektron yoğunluğunun



bir fonksiyonu olarak

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

denkleminde olduğu gibi yazmıştır. Çekirdek-elektron etkileşmesi ve Hartree terimleri kinetik enerjiye eklenirse Thomas-Fermi enerjisi

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

denklemindeki gibi elde edilir.

3.5.2 denkleminde görüldüğü gibi TF modeli kinetik enerji için kaba bir yaklaşım kullanmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinden hiçbir katkı gelmemektedir. TF modeli, atomların ve moleküllerin bağlanmasını ve atomik kabuk yapılarını tanımlarken başarısız kalır. Bununla ilgili diğer problem ise; azalan yük yoğunluğu ile atomların küçülmesidir.

### 3.5.2 Hohenberg-Kohn Teoremi

DFT; elektron yoğunluğunun fonksiyonu olan  $E[\rho(\vec{r})]$  fonksiyonelinin minimizasyonundan, çok elektronlu sistemin taban durum özelliklerinin elde edilebileceğini ifade eden Hohenberg ve Kohn teoreminden yola çıkarak geliştirilmiştir.

*İlk Hohenberg-Kohn teoremine* göre; durağan kuantum mekaniksel bir sistemin herhangi bir gözlenebilir niceliği sadece taban durum yoğunluğundan belirlenebilir.

*İkinci Hohenberg-Kohn teoremi* ise; dış potansiyeldeki bir sistemin tam taban durum yoğunluğunun, enerji fonksiyonelinin minimizasyonu ile bulunabileceğini ifade eder. Sistemin taban durumu dejenere değilse, verilen dış potansiyele karşılık

gelen ve enerjiyi minimize ederek taban hal enerjisini veren tek bir  $\rho(\vec{r})$  yük yoğunluğu vardır.

Hohenberg-Kohn teoremine göre elektron yoğunluğu ve çok elektron dalga fonksiyonu arasındaki ilişki;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (3.5.3)$$

denklemleri ile verilir.

Hohenberg-Kohn enerji fonksiyoneli ise şu formda yazılabilir:

$$\begin{aligned} E[\rho] = & 2 \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \right] \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{dış}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

3.5.4 denkleminin sağ tarafındaki ilk terim,  $\rho(\vec{r})$  elektron yoğunluklu 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 (korelasyon-correlation) içeren değiş tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli.

### 3.5.3 Kohn-Sham Teoremi

Hohenberg ve Kohn teoreminde; çok elektron sisteminin taban durum özelliklerini, elektron sayısı yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  nin fonksiyoneli olan  $E[\rho(\vec{r})]$ 'yi minimize ederek elde

edilebileceği öngörüldü. Bu fonksiyonelin minimum değeri tam taban durum enerjisidir ve bu minimum,  $\rho(\vec{r})$  tam taban durum yoğunluğu olduğu zaman elde edilir.

Kohn ve Sham, gerçek sistem ile aynı elektron yoğunluğuna sahip yardımcı etkileşmeyen bir sistemin varlığını düşünerek etkileşen sistemin elektron yoğunluğunu, etkileşmeyen sistemin tek elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabileceğini önerdiler.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.5.5)$$

Kohn-Sham teoremine göre toplam enerji fonksiyoneli minimizasyonundan sistemin  $\psi_i$  taban hali ve dolayısıyla taban hal yoğunluğu ve enerjisi elde edilebilir. Bunun için denklem setinin öz uyumlu çözümleri yapılır.

3.5.4 denklemi ile verilen toplam enerji ifadesinin minimizasyonundan tek bir elektron için Kohn-Sham denklemi;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.5.6)$$

şeklinde elde edilir ( $\varepsilon_i$ : 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.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  değiş-tokuş korelasyon enerjisini kesin olarak hesaplamak mümkün değildir. Bu terimin formu bilinmediğinden yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Ancak geliştirilen bazı yaklaşımlarla değeri yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Bu yaklaşımlar; yerel yoğunluk yaklaşımı (*Local Density Approximation*, LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) dır.

### 3.5.4 Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi İçin Yaklaşımlar

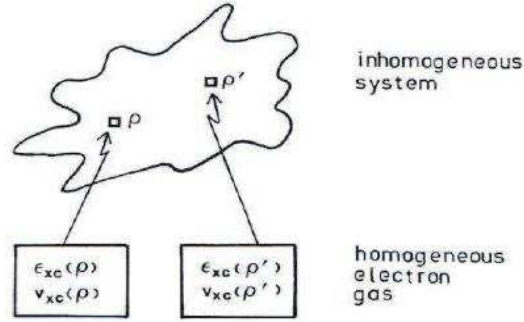
#### *Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)*

Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri çok parçacık Schrödinger denklemini tek parçacık Schrödinger denklemlerine indirgemesine ve etkin potansiyeli elektronik yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazmasına rağmen değiş tokuş korelasyon kısmı hala sorunludur.

Değiş tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada en basit ve en popöler metod LDA'dır.

LDA, yüksek yoğunluk limitinde veya yük yoğunluğu dağılımlının çok yavaş değiştiği durumda tam sonuçlar verir.

LDA, uzayda bütün noktalarda her elektronun değiş tokuş korelasyon enerjisinin, homojen elektron gazındaki her elektronun değiş tokuş enerjisine eşit olduğu varsayılarak geliştirilen bir modeldir.



Bu yaklaşımda ilk olarak, elektron yoğunluğunun uzayda yavaş değiştiği kabul edilir. Daha sonra sisteme yerleşmiş homojen bir elektron gazı yaklaşımı yapılır ve homojen olmayan sistemdeki değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5.7)$$

şeklinde yazılır. Burada  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ , elektron yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  olan homojen elektron gazında elektron başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Herhangi bir  $\vec{r}$  noktasındaki homojen olmayan elektron gazı ise yoğunluğu sabit  $\rho = \rho(\vec{r})$  olan homojen elektron gazının bir parçası gibi düşünülebilir. LDA yaklaşımı elektron dağılımının düzgün olduğu zaman doğru olmakla birlikte, elektron dağılımının düzgün olmadığı durumlarda da (yüzeyler ve moleküllerde olduğu gibi) iyi çalışmaktadır.

LDA yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon potansiyeli;

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (3.5.8)$$

şeklindedir.

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 bazı bilinen dezavantajları da vardır. Örneğin moleküler bağlanma enerjisindeki hata ( $\sim$  %15–%20) bu yaklaşımın en belirgin dezavantajıdır. Yoğunluğun büyük değişimler gösterdiği sistemlerde, hidrojen bağları gibi zayıf moleküler bağlarda, metalik yüzeylerde ve yarıiletkenlerin enerji boşluklarını hesaplamada başarısızdır.

LDA, homojen ya da yoğunluk değişiminin zayıf olduğu sistemler için geliştirilen bir yaklaşım olduğundan atom ve moleküllerde çok iyi sonuçlar vermemesi beklenen bir sonuçtur. LDA'nın iyi sonuç vermediği durumlarda  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ 'yi yerel yoğunluk ve gradyanı cinsinden ifade edilmesi, özellikle  $\varepsilon_{xc}$ 'in dikkatle seçilmiş ve  $\rho(\vec{r})$  ile  $|\nabla\rho(\vec{r})|$ 'nin lineer olmayan fonksiyonu olarak ifade edildiği Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) DFT' nin kuantum-kimyasal uygulamalarında son zamanlarda sık kullanılmaktadır.

### ***Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)***

Aynı olmayan yük yoğunluğu için değiş tokuş korelasyon enerjisi, kesin sonuçtan önemli ölçüde sapar. Bu sapma, toplam yük yoğunluğunun daha yüksek uzaysal türevleri ve gradyent terimleri ile açıklanabilir. GGA, bu sapmayı düzeltmek için yük yoğunluğunun gradyentini kullanır.

GGA yaklaşımına göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (3.5.9)$$

ile ifade edilir.

Bugüne kadar, değiş tokuş korelasyon enerjileri için birçok GGA fonksiyoneli önerilmiştir. Becke değiş tokuş enerjisi (BP), Perdew-Wang değiş tokuş korelasyon enerjisi (*PW86*) ve aynı fonksiyonelin yeniden uyarlanması olan *PW91* en yaygın kullanılan fonksiyonellerdir.

Bu yaklaşım fonksiyonelleri, sonlu sistemlerin çoğu için iyi sonuç verir. Atomların toplam enerji değerini, bağlanma enerjisini (cohesive energy), denge uzaklığını ve zayıf bağlı moleküllerin titreşim frekansını verir. *3d* geçiş metallerinin yapısal özellikleri için LDA ve GGA sonuçları genel uyum içerisindeyken, *4d* ve *5d* metalleri için sonuçlar birbirleriyle uyumlu değildir.

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

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

yazılabilir.

LDA ya da GGA kullanımına ilişkin genel bir seçim kuralı yoktur. Bazı örneklerde LDA, bazılarında ise GGA iyi sonuçlar verir. Örneğin Au için GGA %10'un üzerinde hata verirken LDA çok iyi sonuçlar verir. Ancak literatürdeki

sonuçlardan LDA yönteminin Van der Waals etkileşiminin güçlü olduğu sistemlerde daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.

### 3.6 Düzlem Dalga Yöntemi

Kohn-Sham teoremini kullanarak etkileşen çok parçacık problemini, eşdeğer olan etkileşmeyen tek parçacık problemine indirgemek mümkündür. Fakat; ele alınan sonsuz sayıdaki çekirdek ya da iyonların durgun potansiyelinde hareket eden etkileşmeyen sonsuz sayıdaki elektronların problemi çözülmeyi beklemektedir. Ortaya çıkan problemler; sistemdeki sonsuz sayıdaki elektronların her biri için dalga fonksiyonunun hesaplanması ve her bir dalga fonksiyonuna genişletilmesi gereken temel setin, tüm katı üzerinden genişletileceği için, sonsuz olmasıdır.

Bu problemler, periyodiklik kullanılarak ve elektronik dalga fonksiyonlarına Bloch teoreminin uygulanması ile hesaplamalar yapılarak aşılabılır.

#### 3.6.1 Kohn-Sham Denklemlerinin Düzlem Dalga Gösterimi

Dalga fonksiyonu olarak, düzlem dalgalar kullanıldığında Kohn-Sham denklemleri basit bir biçimde elde edilir. Bloch Teoremi'ne göre her  $k$  noktasındaki elektronik dalga fonksiyonu kesikli bir düzlem dalga setine genişletilebilir.

Dalga denklemini çözebilmek için, tek elektron dalga fonksiyonu düzlem dalga yöntemine göre :

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



şeklinde seçilir.

Bu dalga fonksiyonu 3.5.6 ile verilen Kohn-Sham denkleminde yerine yazılırsa;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}}^i(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}}^i(\vec{k}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.6.2)$$

haline gelir.

Burada  $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = |\vec{k}+\vec{G}\rangle$  ile gösterilirse ve denklem soldan  $e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} = \langle \vec{k}+\vec{G}' |$  ile çarpılırsa Hamiltoniyen'in matris temsili elde edilir:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_{dış}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_H(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_{xc}(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.6.3)$$

3.6.3 denklemini Dirac delta fonksiyonu kullanılarak düzenlenirse;

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \right] \underbrace{\int e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{\delta_{\vec{G}\vec{G}'}} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r}}_{V_{dış}(\vec{G}-\vec{G}')} \\ + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_H(\vec{r}) d\vec{r}}_{V_H(\vec{G}-\vec{G}')} + \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}}_{V_{xc}(\vec{G}-\vec{G}')} \\ = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \underbrace{\int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{\delta_{\vec{G}\vec{G}'}} \end{aligned} \quad (3.6.4)$$

Sonuç olarak;

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{G}} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ds}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{\vec{k} + \vec{G}}^i \\ = \varepsilon_i \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k} + \vec{G}}^i \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \end{aligned} \quad (3.6.5)$$

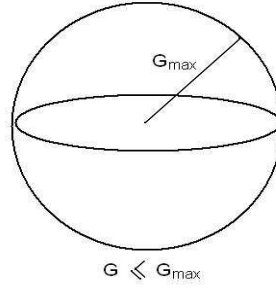
elde edilir. Bu matris denklemini elde edildikten sonra problem, özdeğer-özfonksiyon problemine indirgenmiş olur. Matrisin köşegenleştirilmesi ile çözüm üretilir.

Sonsuz tane  $\vec{G}$  vektörü olduğundan buradaki toplamın alınabilmesi için  $\vec{G}$  karşıt örgü vektörünü belli bir değerde kesmek gerekir. Bu, sistemin toplam enerjisinin yakınsadığı değere (kesme enerjisine) karşılık gelen  $\vec{G}$  vektörü değeri ile belirlenir. Kinetik enerjinin maksimum değeri  $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ , kesme enerji değeriyle sınırlandırılır.  $\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}$  olmalıdır.

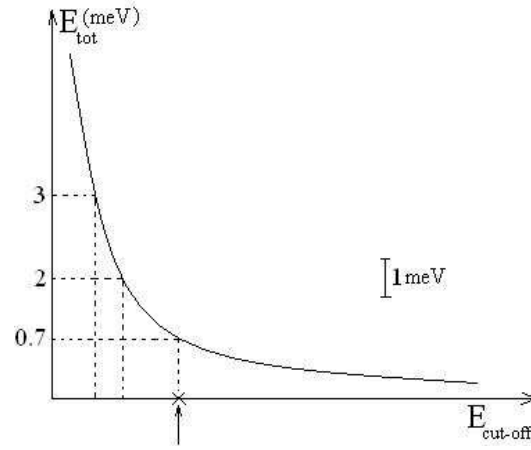
$\vec{G}$  karşıt uzay öteleme vektörü 0'dan başlayarak çok büyük değerler alabilir.

$$\begin{aligned} \vec{G}_0 &= 0 \\ \vec{G}_1 &= 1.\vec{b}_1 + 0.\vec{b}_2 + 0.\vec{b}_3 \\ &\vdots \\ \vec{G}_n &= n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3 \end{aligned}$$

Ancak  $|\vec{G}|$ 'nin çok büyük seçilmesi hesap zamanını arttırır. Sistemin toplam enerjisinin yakınsadığı değere karşılık gelen karşıt örgü öteleme vektörü  $|\vec{G}_{max}|$  olarak seçilir. Bu durum, yarıçapı  $G_{max}$  olan bir küreye benzetilebilir. Bu kürenin merkezi  $k$  uzayının orijini olur.



Şekil 3.1: Karşıt örgü öteleme vektörünün sınırlandırılması



Şekil 3.2: Toplam enerjinin kesme enerji değerine göre değişimi

$n_{1max}, n_{2max}, n_{3max}$  tam sayılar;  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  ve  $\vec{b}_3$  ters örgü ilkel öteleme vektörleri olmak üzere 2.4.6 denklemine benzer şekilde;

$$\vec{G}_{max} = n_{1max}\vec{b}_1 + n_{2max}\vec{b}_2 + n_{3max}\vec{b}_3 \quad (3.6.6)$$

yazılabilir.

FCC yapı için ters örgü ilkel öteleme vektörleri;

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

denklemleri ile tanımlandı. Dolayısıyla FCC yapı için;

$$|\vec{G}|^2 = \frac{4\pi^2}{a^2}[(n_1 + n_2 - n_3)^2 + (n_1 - n_2 + n_3)^2 + (-n_1 + n_2 + n_3)^2] \quad (3.6.7)$$

olarak elde edilir. Aynı  $|\vec{G}|^2$  değerini veren birçok  $(n_1, n_2, n_3)$  seti olduğu için sadece birini seçmek yeterlidir. FCC yapı için  $|\vec{G}|^2$ 'nin alabileceği değerler sırasıyla  $|\vec{G}|^2 = 0, 3, 4, 8, 11, 12, 16, \dots$  dır.

Ters örgünün ilkel vektörleri ile gerçek örgünün ilkel vektörleri arasındaki ilişki 2.4.5 denklemi ile

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.6.8)$$

olarak tanımlanmıştı. 3.6.6 denkleminde

$$\vec{a}_i \cdot \vec{G}_{max} = \vec{a}_i \cdot \sum_{l=1}^3 \vec{b}_l n_{lmax} \quad (3.6.9)$$

yazılabilir. 3.6.8 denklemi, 3.6.9 denkleminde kullanılırsa;

$$\vec{a}_i \cdot \vec{G}_{max} = \sum_{l=1}^3 2\pi\delta_{i,l} n_{lmax} = 2\pi n_{imax} \quad (3.6.10)$$

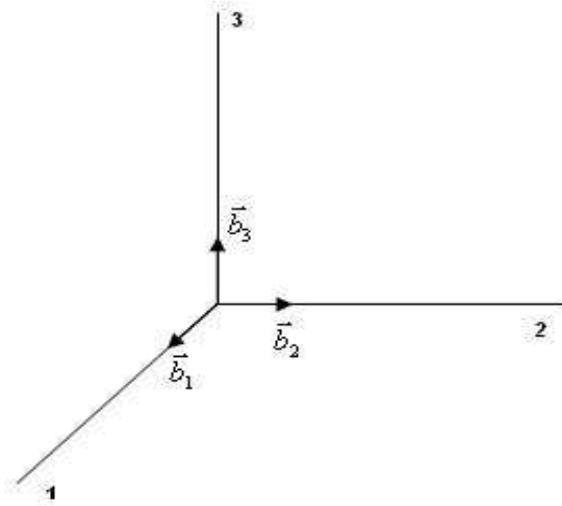
olur.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{G}_{max} = |\vec{a}_i| |\vec{G}_{max}| \underbrace{\cos(\vec{a}_i, \vec{G}_{max})}_1 \quad (3.6.11)$$

Dolayısıyla 3.6.10 ve 3.6.11 denklemlerinden;

$$n_{imax} = \text{Tamsayı} \left[ \frac{1}{2\pi} |\vec{a}_i| |\vec{G}_{max}| \right] \quad (3.6.12)$$

sonucu yazılabilir.



Ters örgü öteleme vektörlerinin sayısı; 1 doğrultusunda ”+” yönde  $n_{1max}$  tane, ”-” yönde  $n_{1max}$  tanedir.

2 ve 3 doğrultularında da aynı sayıda olmak üzere

$$-n_{1max} < n_1 < n_{1max}$$

$$-n_{2max} < n_2 < n_{2max}$$

$$-n_{3max} < n_3 < n_{3max}$$

yazılabileceğinden;

$$\text{Toplam } \vec{G} \text{ vektörü sayısı} = (2n_{1_{max}} + 1) \cdot (2n_{2_{max}} + 1) \cdot (2n_{3_{max}} + 1)$$

tanedir.

Örnek olarak  $n = 2$  için toplam 125 tane  $\vec{G}$  vektörü vardır ancak bunlardan sadece 59'u farklı enerji değerlerini oluşturmaktadır, diğerleri dejenere durumları ifade eder. Bu durumda Hamiltoniyen  $59 \times 59$ 'luk bir matristir.

$|\vec{G}_{max}|$ , dolayısıyla kesme enerjisi ( $E_{cut}$ ) değeri belirlendikten sonra yapılması gereken ikinci önemli işlem Brillouin Bölgesi içindeki "özel  $k$  noktaları"nın belirlenmesidir.

Kesme enerjisi değeri ve özel  $k$  noktaları belirlendikten sonra 3.6.5 denklemi ile verilen matris denkleminin çözülebilmesi için potansiyel enerji terimlerinin ters örgüdeki açık ifadelerinin bilinmesi gerekir.

$V_H(\vec{G} - \vec{G}')$  Hartree potansiyeli (elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim potansiyeli), Poisson denkleminin Fourier uzayındaki çözümünden elde edilir.

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho \quad (3.6.13)$$

↓

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{\vec{G}^2} \quad (3.6.14)$$

$V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')$  değiş-tokuş korelasyon potansiyeli, açık ifadesi kesin olarak bilinmeyen bir potansiyel terimi olduğundan değeri yaklaşık olarak LDA ya da GGA ile elde edilebilir.

$V_{dış}(\vec{G} - \vec{G}')$  valans elektronları ile kor elektronları arasındaki etkileşim potansiyeli ise pseudopotansiyel yöntemi ile belirlenir.

### 3.6.2 $k$ Noktası Örnekleme

Elektronik durumlar, sadece sınır koşulları tarafından belirlenen  $k$  noktaları setinde izinlidir. İzinli  $k$  noktalarının yoğunluğu hücrenin hacmi ile orantılıdır. Her  $k$  noktasındaki dolu durumlar, bulk katıdaki elektronik potansiyele katkı sağlar. Bu yüzden, bu potansiyel için sonlu sayıda hesap yapılmalıdır. Bununla birlikte, birbirine çok yakın olan  $k$  noktalarında elektronik dalga fonksiyonları neredeyse özdeştir. Bundan dolayı  $k$  uzayının özel bir bölgesi üzerinde dalga fonksiyonu betimlemek için tek bir  $k$  noktası yeterli olacaktır. Brillouin Bölgesinde özel  $k$  noktalarında elektronik durumları hesaplayan birçok metod vardır. Toplam enerji hesabında yaygın olarak kullanılan metodlardan iki tanesi *Chadi ve Khon* şeması (Chadi ve Cohen, 1973) ile *Monkhorst-Pack* şemasıdır (Monkhorst ve Pack, 1976). Bu metodlar kullanılarak az sayıda  $k$  noktası ile toplam enerji ve elektronik potansiyel için kesin yaklaşımlar elde edilebilir.  $k$  noktaları seti daha sık alınarak hata azaltılabilir.

Sistemin toplam enerjisini hesaplamak için Brillouin Bölgesi'ndeki tüm dolu durumlar üzerinden toplam alınmalıdır:

$$E_{tot} = \sum_{n, \vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \quad (3.6.15)$$

Sistemin simetri özelliklerinden yararlanarak özdeş  $k$  noktaları belirlenebilir. Brillouin Bölgesi  $N$  parçaya bölünür (bunlar eşit olmak zorunda değildir). Simetri işlemleri sonunda  $k$  ile eşdeğer olan noktalar "*star of k*" grubunu oluşturur.

$N$ , toplam  $k$  noktası sayısı olmak üzere;  $n_1$  tane özdeş  $k_1$  noktası var ise bu grubun ağırlığı (weight)  $\omega_1$ :

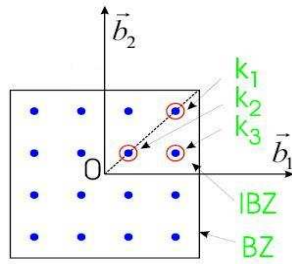
$$\omega_1 = \frac{n_1}{N} \quad (3.6.16)$$

Genelleştirilirse,  $n_i$  tane özdeş  $k_i$  noktasının oluşturduğu grubun ağırlığı:

$$\omega_i = \frac{n_i}{N} \quad (3.6.17)$$

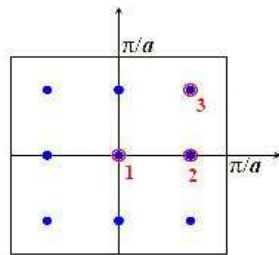
ile verilir.

Örnek olarak; iki boyutta kare örgü için özel  $k$  noktaları ve bunların ağırlıkları aşağıdaki gibidir.



$k_i$	$n_i$	$\omega_i$
$k_1$	4	1/4
$k_2$	4	1/4
$k_3$	8	1/2

(a)



$k_i$	$n_i$	$\omega_i$
$k_1$	1	1/9
$k_2$	4	4/9
$k_3$	4	4/9

(b)

Şekil 3.3: İki boyutta kare örgüdeki özel  $k$  noktaları ve ağırlıkları



Şekil 3.3 (a)' da; indirgenemez brillouin bölgesinde toplam 16 tane  $k$  noktası vardır.  $k_1$  ve  $k_2$  nin 4' er tane,  $k_3$  ün ise 8 tane simetriği vardır. Şekil 3.3 (b)' de ise indirgenemez brillouin bölgesindeki  $k$  noktası sayısı toplam 9 tanedir.  $k_1$  in 1 tane,  $k_2$  nin, eksenlerdeki noktalar olmak üzere, toplam 4 tane ve  $k_3$  ün toplam 4 tane simetriği vardır.

İndirgenemez Brillouin Bölgesi (IBB)' nde bu noktalar yerleştirilerek  $\omega_i$  ler hesaplanır. Sistemin toplam enerjisi:

$$E_{tot} = \sum_{k_i, n} \omega_i \varepsilon_n(k_i) \quad (3.6.18)$$

ile ifade edilir.

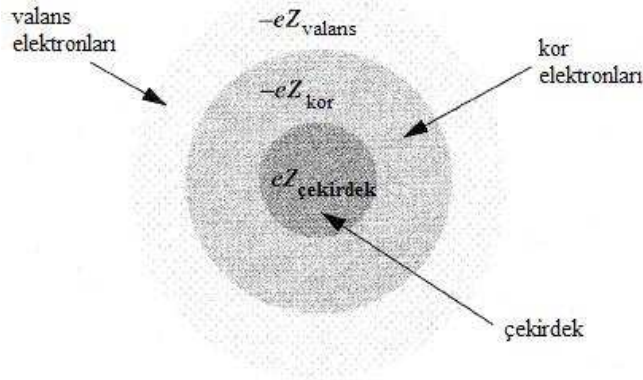
### 3.6.3 Pseudopotansiyel Yaklaşım

Düzlem dalga bazları kristaller için en uygun baz setidir. Bununla birlikte, düzlem dalga baz seti atomun kor potansiyelinin yavaş yakınsamasından dolayı sorun yaratır. Yakınsama sorunu, pseudopotansiyel yaklaşım kullanımıyla çözümlür.

Pseudopotansiyel kavramı, 1934' de Fermi tarafından yüksek seviyeli atomik durumları çalışmak için kullanıldı. Daha sonra, 1935' de Hellman, pseudopotansiyellerin alkali metallerin enerji seviyelerini hesaplamak için kullanılabileceğini ileri sürdü. 1950' lerin sonuna (*yoğun madde fiziği alanındaki etkinliklerin hızlanmaya başlamasına*) kadar pseudopotansiyeller geniş kullanım alanına sahip olamadı.

Pseudopotansiyel yaklaşımı, kor elektronlarını yok sayarak sadece valans

elektronlarını inceler <sup>1</sup>. Bu yaklaşımın en önemli avantajlarından biri elektron sayısının düşük olmasıdır. Dolayısıyla çok daha az sayıda düzlem dalga ile hesap yapılır.



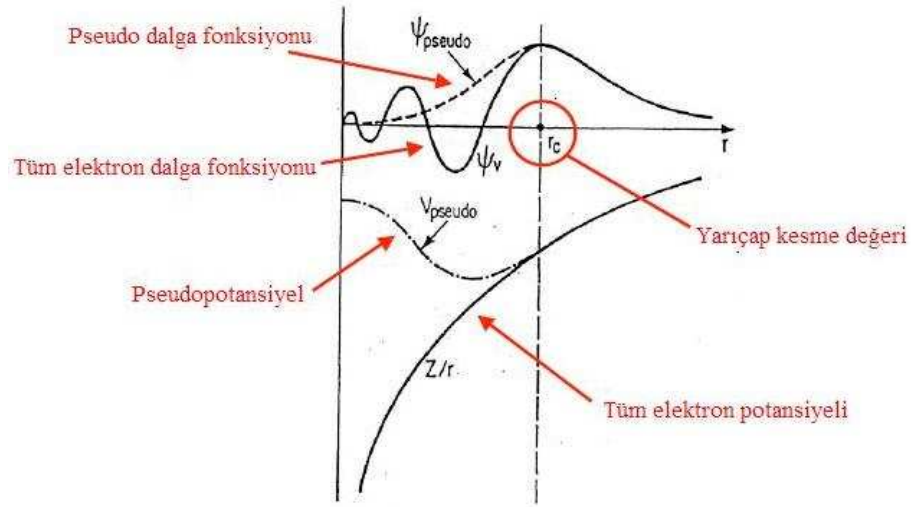
Şekil 3.4: Valans ve Kor Elektronları

*Pseudopotansiyel*; valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının, kor elektronlarının dalga fonksiyonlarına ortogonal olmalarını sağlayan zayıf etkin potansiyeldir. Pseudopotansiyel kullanımının temel avantajı; sadece valans elektronlarının gözönüne alınabilmesidir. Kor elektronlarının atomik konfigürasyonda hareketsiz gibi davrandıkları kabul edilir. Sonuç olarak, valans elektronlarının zayıf bir tek-elektron potansiyelinde hareket ettikleri düşünülür.

Atomik dalga fonksiyonları, atomik Hamiltoniyen'in öz durumları olduklarından dolayı hepsi ortogonal olmalıdır. Kor durumları çekirdeğin yakınına yerleştiğinden valans elektronları bu kor bölgesindeki elektronlarla ortogonalliği devam ettirmek için hızlı salınmalıdır. Bu hızlı salınım, kor bölgesindeki valans elektronları için Coulomb potansiyelinden doğan büyük potansiyel enerjiyi neredeyse engelleyen büyük bir kinetik enerji verir.

<sup>1</sup> *Valans elektronları*, bir atomun en dış enerji düzeyine yerleşmiş elektronlardır. Kimyasal bağlanmada kullanılırlar. *Kor elektronları*, valans elektronlarının tersine kimyasal bağlanmada ve reaksiyonlarda ikinci planda kalırlar. Kor elektronları çekirdeğe sıkıca bağlıdır.

$r < r_c$  olduğu bölgede, valans elektronları ile kor elektronları arasındaki etkileşim potansiyeli çok güçlüdür. Bu nedenle kor bölgesinde valans elektronlarını karakterize eden dalga fonksiyonu çok hızlı salınımlar yapar. Dolayısıyla bu dalga fonksiyonunu doğru bir şekilde ifade etmek için çok fazla sayıda baz fonksiyonlarının lineer kombinasyonu gerekir. Bu durum ise hesap zamanını arttırır.



Şekil 3.5:  $V_{pseudo}$  Pseudopotansiyeli ve ilgili pseudo dalga fonksiyonu  $\psi_{pseudo}$ ' nun doğru  $V$  potansiyeli ve  $\psi$  dalga fonksiyonu ile karşılaştırılması. Yarıçap  $r_c$  den küçük olduğunda elektronların atomik iyon korlarının içinde olduğu kabul edilir ve bu noktanın ilerisinde pseudo ve doğru fonksiyonların her ikisi de birbirine yakındır.

Güçlü Coulomb potansiyelini, daha zayıf etkin bir pseudopotansiyelle ve kor bölgesinde hızla salınan valans elektron dalga fonksiyonlarını da daha yumuşak değişen pseudodalga fonksiyonlarıyla değiştirmek uygun olur.

Pseudopotansiyel metodunda güçlü iyonik potansiyel yerine, valans elektronlarını etkileyen daha zayıf bir *pseudopotansiyel* ( $V_{pseudo}$ ) yazılır. İyonik potansiyel ve pseudopotansiyel kor bölgesinin dışında aynı davranışı gösterir. Gerçek valans dalga fonksiyonu  $\psi_v$  yerine de, daha düzgün değişen yaklaşık  $\psi_{pseudo}$

dalga fonksiyonu yazılır. Benzer şekilde her iki dalga fonksiyonu da kor bölgesi dışında aynı şekilde davranır.

Pseudopotansiyel, pseudo-dalga fonksiyonları üzerinde oluşturacağı saçılma özellikleri ve faz kaymaları; iyon ve kor elektronlarının valans dalga fonksiyonları üzerinde oluşturduğu etkilerle aynı olacak şekilde seçilir. Kor bölgesinin dışında her iki potansiyel aynı olduğuna göre bunların neden olduğu saçılma etkileri arasında fark yoktur. İyon tarafından oluşturulan faz kayması, valans dalga fonksiyonunun her farklı açısai momentum bileşeni için farklıdır. Dolayısıyla pseudopotansiyelin neden olduğu saçılma açısai momentuma bağımlı olmalıdır. Pseudopotansiyel için en genel tanım:

$$V^{PS} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l^{PS} \langle Y_{lm}| \quad (3.6.19)$$

şeklindedir. Burada  $Y_{lm}$  küresel harmonikler olup  $V_l^{PS}$ ,  $l$  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, yani pseudopotansiyel açısai momentumdan bağımsız ise buna *local pseudopotansiyel* denir. Local pseudopotansiyel sadece  $r$ 'nin fonksiyonudur.

### ***Pseudopotansiyel Nasıl Oluşturulur?***

Pseudopotansiyel her bir atom için oluşturulur. İlgili atom için Schrödinger dalga denkleminde  $\varepsilon_i$  enerjisi yerine atomun bilinen taban durumu enerjisi yazılır.

$\psi_i$  dalga fonksiyonu yerine ise  $\psi_i'$  pseudodalga fonksiyonu yazılır.

$$(\hat{T} + \hat{V})\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (3.6.20)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}')\psi_i' = \varepsilon_i\psi_i' \quad (3.6.21)$$

Bu denklem çözümlenip  $V_{\text{pseudo}} = V'$  pseudopotansiyeli elde edilir.

Pseudopotansiyel oluşturulurken aşağıdaki iki sorunla karşılaşılabilir:

- ★ Belirli bir atom için  $V'$  pseudopotansiyeli tek değildir.
- ★  $r_c$  sınır parametresinin belirlenmesi.

Eğer hesaplar;  $r_{c_1}$  yerine  $r_{c_2} < r_{c_1}$  olan  $r_{c_2}$  sınır değeri için yapılırsa sistemin dalga fonksiyonunu ifade etmek için daha çok sayıda düzlem dalga kullanılması gerekecek ve dolayısıyla hesap zamanı uzayacaktır.

Sistemi oluşturan atomların birbirine çok yakın olması durumunda  $r_c$ 'nin belirlenmesinde daha dikkatli olmak gerekir. Bu durumda atomların dalga fonksiyonları belirli miktarda örtüşeceğinden  $r_c$  parametresi daha küçük seçilmelidir.

### ***Pseudopotansiyeller***

#### ***Norm-Korunumlu ve Ultrasoft Pseudopotansiyeller***

*Kleinman-Bylander pseudopotansiyelleri* norm-korunumludur (norm conserving). Kor bölgesinin dışında, gerçek ve pseudo dalga fonksiyonları aynı yük yoğunluğunu üretirler. Yani, bu potansiyele karşılık gelen dalga

fonksiyonunun normu ile ilgili atomun gerçek dalga fonksiyonunun normu birbirine eşit olmalıdır. Bu;

$$\int_0^{r_c} \psi_{AE}^*(\vec{r})\psi_{AE}(\vec{r})d\tau = \int_0^{r_c} \psi_{PS}^*(\vec{r})\psi_{PS}(\vec{r})d\tau \quad (3.6.22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\psi_{AE}(\vec{r})$ ; tüm elektron dalga fonksiyonu,  $\psi_{PS}(\vec{r})$ ; Pseudo dalga fonksiyonudur.

Norm korunumlu pseudopotansiyeller zayıf değillerdir, çok sayıda düzlem dalgaya gereksinim duyarlar. Bununla birlikte bu pseudopotansiyeller gerçek potansiyellerden daha güçsüzdürler ve bu potansiyellerden hesaplanan yapısal özellikler, gerçek potansiyellere dayalı yapılan hesaplamalar kadar kesindir.

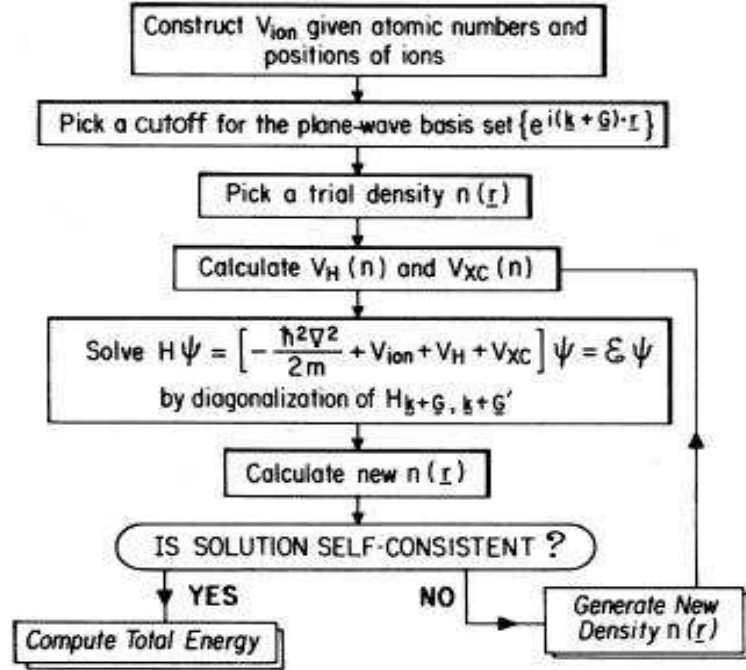
*Trouiller-Martins pseudopotansiyelleri*; norm korunumlu pseudopotansiyellerdir.

Daha sonra 1990'da Vanderbilt, pseudopotansiyelin norm korunum kriterini ortadan kaldırmıştır, bu tür potansiyeller için dalga fonksiyonunun normu korunmaz. Böylece pseudodalga fonksiyonları,  $r_c$  içinde olabildiğince yumuşak (ultrasoft) hale getirildiler. Bunlar ultrasoft pseudopotansiyeller olarak da bilinir.

*Vanderbilt ultrasoft pseudopotansiyelinde*; bütün valans dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalarla göstermek yerine dalga fonksiyonunun sadece küçük bir bölümü hesaplanır. Bu da hesaplamalarla düzlem dalga kesme enerjisinin değerini önemli ölçüde azaltır.

### 3.6.4 Düzlem Dalga Yöntemi İle Taban Durumun Belirlenmesi

$V_{\text{pseudo}}$  potansiyeli de belirlendikten sonra sistemin taban durum enerjisinin bulunabilmesi için 3.6.5 ile verilen matris denklemi aşağıdaki şema izlenerek öz uyumlu olarak çözülebilir:



Şekil 3.6: Öz uyumlu hesap akış diyagramı

- ★ **1.adım** : Sistemi oluşturan atomlar için uygun  $V_{\text{pseudo}}$  potansiyeli seçilir ve örgü tanımlanır. Hesabın hassasiyeti de belirlenir.
- ★ **2.adım** : Kesme enerjisi ( $E_{\text{cut-off}}$ ) değeri belirlenir. Özel  $k$  noktaları ve bunların ağırlıkları hesaplanır.
- ★ **3.adım** : Başlangıç için bir deneme yük yoğunluğu  $\rho(\vec{r})$  seçilir. Genellikle atomik yoğunlukları seçmek uygundur. (Farklı yoğunluklardan başlayarak yapılan öz uyumlu hesaplar sonucunda elde edilecek olan yoğunluklar kesinlikle aynı olmak zorundadır. Bu sonuç Kohn-Sham denklemlerini verir: Belirli bir kristal potansiyelini veren yük yoğunluğu tektir.)
- ★ **4.adım** : Bu yoğunluk kullanılarak  $V_H(\vec{r})$  ve  $V_{xc}(\vec{r})$  potansiyelleri hesaplanır.
- ★ **5.adım**: Hamiltoniyenin matris temsili oluşturulur ( $\mathcal{H}_{\vec{k}+\vec{G}, \vec{k}+\vec{G}'}$ ) ve bu matris köşegenleştirilerek tüm sistem için Kohn-Sham denklemi çözülür.

★ **6.adım** : Elde edilen dalga fonksiyonu çözümünden yeni yoğunluk

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

hesaplanır.

★ **7.adım** :  $\rho_{\text{yeni}}(\vec{r})$  ve  $\rho(\vec{r})$  arasındaki farkın başlangıçta belirlenen hesabın hassasiyetinden daha 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 olduğunda hesap kesilerek aranan çözüm elde edilmiş olur ve öz uyumlu hesap tamamlanır. Gerçekte öz uyumlu hesap Hamiltoniyen operatörünü (daha doğrusu  $V_H$  ve  $V_{xc}$  potansiyellerini) doğru bir şekilde oluşturmak için yapılır.

★ **8.adım** : Sistemin toplam enerjisi hesaplanır.

### 3.6.5 Enerji Band Diyagramının Oluşturulması

Enerji band diyagramı hesabı, öz uyumlu olmayan (non-self consistent) bir hesaptır ve dolayısıyla çok kısa zamanda yapılır. Bunun için tek elektron Kohn-Sham denklemi yazılarak çözümüne bakılır.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{dış}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (3.6.23)$$

$E$  : Sistemin toplam enerjisi

$\Psi(\vec{r})$  : Sistemin toplam dalga fonksiyonu

Sistemin toplam yük yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,\vec{k}} \psi_n^*(\vec{k}, \vec{r})\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad (3.6.24)$$



$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} c_{\vec{k}+\vec{G}}^* c_{\vec{k}+\vec{G}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \quad (3.6.25)$$

Tek bir orbital için (örneğin  $n$ . orbital):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (3.6.26)$$

$\varepsilon_n$  :  $n$ . orbitalin enerjisi

$\psi_n(\vec{r})$  :  $n$ . orbitale ait dalga fonksiyonu (belirli bir  $k$  değeri için yazılır)

$$\psi_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_G c_{\vec{k}+\vec{G}}^n e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

Enerji bandı diyagramını oluşturmak için hesaba geçmeden önce  $|G_{max}|$  ve dolayısıyla buna göre enerji kesme değeri  $[E_{cut-off}]$  belirlenmelidir.  $n$ . bandı oluşturmak için her  $k$  noktası için 3.6.26 denklemi yazılır. Köşeli parantez içindeki Hamiltoniyen operatörü daha önce toplam enerjii hesaplamak amacıyla yapılan öz uyumlu hesap sonucu elde edilen Hamiltoniyen'dir. 3.6.26 denklemi çözülerek  $\varepsilon_n$  enerjisi hesaplanır.

### 3.7 Ortogonal Düzlem Dalga (OPW) Metodu

Ortogonal düzlem dalga yöntemi kor ve valans elektronlarını birbirinden ayırır. Kor durumları, çoğunlukla çekirdek etrafında sınırlandırılır. Valans elektronları ise çoğunlukla kor bölgelerinin arasında bulunur. Yaklaşık serbest elektron modelinde olduğu gibi az sayıdaki düzlem dalgalar ile  $\Psi_{\vec{k}}$  özfonksiyonuna yaklaşım yapılabilir.

Uzayın herhangi bir noktasında birkaç düzlem dalga ile valans dalga fonksiyonuna yaklaşım yapmaktaki güçlük, kor bölgesindeki hızlı değişim davranışını üretmekte başarısız olmasıdır. Herring, basit düzlem dalgaları değil de kor düzeylerine

ortogonal düzlem dalgaların kullanılmasını önermiştir.

Ortogonalize düzlem dalgalar,

$$OPW_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle_{OPW} = |\vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k}\rangle \quad (3.7.1)$$

denklemini ile ifade edilir.

3.7.1 denkleminde geçen  $|\vec{k}\rangle$ ;  $\vec{k}$  dalga vektörünün düzlem dalgasını,  $|\alpha\rangle$ ; kor durumlarını,  $|\vec{k}\rangle_{OPW}$  ise ortogonalize düzlem dalgayı ifade eder.

Ortogonal düzlem dalga, herhangi bir  $|\alpha'\rangle$  kor durumuna diktir. Dolayısıyla;

$$\begin{aligned} \langle \alpha' | \vec{k}\rangle_{OPW} &= \langle \alpha' | \vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} \langle \alpha' | \alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k}\rangle \\ &= \langle \alpha' | \vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \langle \alpha | \vec{k}\rangle \\ &= \langle \alpha' | \vec{k}\rangle - \langle \alpha' | \vec{k}\rangle = 0 \end{aligned}$$

dır.

Aynı yolla, düzlem dalgalar kullanılarak elektron durumları için bir dalga fonksiyonu elde edilebilir.

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.7.2)$$

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) OPW_{(\vec{k}+\vec{G})} \quad (3.7.3)$$

3.7.1 ve 3.7.3 denklemlerinden;

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left\{ |\vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k} + \vec{G}\rangle \right\} \quad (3.7.4)$$

dalga fonksiyonu elde edilir.

3.7.4 denklemdeki  $|\vec{k} + \vec{G}\rangle$  ve  $|\alpha\rangle$  normalize fonksiyonlardır.

Bu açılım kullanılarak tek elektron Schrödinger denklemi çözülebilir.

$$\begin{aligned} H\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= E_{n,\vec{k}}\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ [H - E_{n,\vec{k}}]\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (3.7.5)$$

3.7.4 denklemi ile verilen dalga fonksiyonu 3.7.5 denklemde yerine yazılırsa;

$$[H - E_{n,\vec{k}}] \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left\{ |\vec{k} + \vec{G}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k} + \vec{G}\rangle \right\} = 0 \quad (3.7.6)$$

elde edilir.

Bu denklem soldan  $\langle \vec{k} + \vec{G}' |$  ile çarpılırsa;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) [\langle \vec{k} + \vec{G}' | (H - E_{n,\vec{k}}) | \vec{k} + \vec{G}\rangle] + \sum_{\alpha} (E_{n,\vec{k}} - E_{\alpha}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | \alpha\rangle \langle \alpha | \vec{k} + \vec{G}\rangle = 0 \quad (3.7.7)$$

olur.

Burada  $H |\alpha\rangle = E_{\alpha} |\alpha\rangle$  eşitliği kullanılmıştır.

$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$  hamiltoniyen ifadesi 3.7.7 denkleminde yerine yazılırsa;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left[ \langle \vec{k} + \vec{G}' | \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E_{n,\vec{k}} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\alpha} (E_{n,\vec{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| \right\} | \vec{k} + \vec{G} \rangle \right] = 0 \quad (3.7.8)$$

elde edilir.

3.7.8 denkleminde kristal potansiyeline ve kor fonksiyonlarına bağlı olan terimler toplanırsa;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left[ \langle \vec{k} + \vec{G}' | \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - E_{n,\vec{k}} \right. \right. \\ \left. \left. + \underbrace{V(\vec{r}) + \sum_{\alpha} (E_{n,\vec{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha|}_{V_p(\vec{r})} \right\} | \vec{k} + \vec{G} \rangle \right]$$

denklemi yeniden şu formda yazılabilir;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left[ \langle \vec{k} + \vec{G}' | \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\vec{r}) - E_{n,\vec{k}} \right\} | \vec{k} + \vec{G} \rangle \right] = 0 \quad (3.7.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\vec{r}) = H_p \quad : \text{Pseudo-Hamiltoniyen} \quad (3.7.10)$$

$$V_p(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \sum_{\alpha} (E_{n,\vec{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad : \text{Pseudopotansiyel} \quad (3.7.11)$$

$$\phi_{n,\vec{k}}^p = \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle \quad : \text{Pseudo-dalga fonksiyonu} \quad (3.7.12)$$

3.7.10, 3.7.11 ve 3.7.12 denklemleri kullanılarak Schrödinger denklemi yeniden

yazılırsa;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\vec{r}) \right] \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (3.7.13)$$

denklemini elde edilir.

### 3.8 Empirical Pseudopotansiyel Metod (EPM)

Bir kristaldeki elektronların dalga fonksiyonları ve enerjileri Schrödinger denklemini çözülerek bulunur.

$$H\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.8.1)$$

Çok sayıda elektron içeren küçük sistemler için bu denklemin tam çözümünü bilgisayarla bulmak mümkün değildir. Bu nedenle sistemin çözümü bazı yaklaşımlar yapılarak bulunur. Yapılan bu yaklaşımlar ;

- İç elektronların atom kollarına bağlı olduğu, sadece valans elektronlarının serbestçe hareket ettiği kabul edilir.
- Born-Oppenheimer yaklaşımı; kor elektronlarının konumları sabittir.
- Her bir valans elektronunun, sabit konumlu kolların ve diğer valans elektronlarının ortalama alanında hareket ettiği kabul edilir.

### 3.8.1 Elektronik Enerjilerin Hesaplanmasında EPM nin Kullanılışı

Bloch teoremine göre 2.5.3 denklemi ile verilen dalga fonksiyonu ;

$$\Psi_{n,\vec{k}} = U_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

formunda idi.

Burada;  $U_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  örgünün periyodikliğini,  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  ise ilerleyen dalgayı ifade eder.

$$U_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.8.2)$$

Bu dalga fonksiyonu 3.8.1 özdeğer denkleminde yerine yazılırsa;

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} \mathcal{H}a_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} E_{n,\vec{k}}(\vec{G})a_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.8.3)$$

elde edilir. 3.8.3 denklemi soldan  $e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}}$  ile çarpılır ve bütün hacim üzerinden integral alınır ;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \underbrace{\int_V e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \mathcal{H}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{I_1} = \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \underbrace{\int_V E_{n,\vec{k}}e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{I_2} \quad (3.8.4)$$

$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_P(\vec{r})$  Hamiltoniyen ifadesi 3.8.4 denkleminde yazılıp  $I_1$

integrali düzenlenirse;

$$\begin{aligned}
I_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \nabla^2 \left( e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \right) d\vec{r} + \int_V e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_P(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} i^2 |\vec{k} + \vec{G}|^2 e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} + \underbrace{\int_V V_P(\vec{r}) e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{V(\vec{G}-\vec{G}')} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \underbrace{\int e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{\delta_{\vec{G}\vec{G}'}} + V(\vec{G} - \vec{G}')
\end{aligned}$$

$$I_1 = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V(\vec{G} - \vec{G}') \quad (3.8.5)$$

denklemleri elde edilir.

$I_2$  integrali düzenlenirse;

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int_V E_{n,\vec{k}} e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\
&= E_{n,\vec{k}} \underbrace{\int e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}}_{\delta_{\vec{G}\vec{G}'}}
\end{aligned}$$

$$I_2 = E_{n,\vec{k}} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \quad (3.8.6)$$

denklemleri elde edilir.

3.8.5 ve 3.8.6 denklemleri 3.8.4 denkleminde yerine yazılırsa;

$$\sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \underbrace{\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V(\vec{G} - \vec{G}') \right\}}_{\mathcal{H}_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k})} = \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) E_{n,\vec{k}} \delta_{\vec{G}\vec{G}'}$$

$$\sum_{\vec{G}} \left\{ H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) - E_{n,\vec{k}} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \right\} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = 0 \quad (3.8.7)$$

3.8.7 denklemindeki  $H_{\vec{G}\vec{G}'}$  ifadesi;

$$\begin{aligned} H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V(\vec{G} - \vec{G}') \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \left\{ V_s(|\vec{G} - \vec{G}'|) S_s(|\vec{G} - \vec{G}'|) \right. \\ &\quad \left. + iV_A(|\vec{G} - \vec{G}'|) S_A(|\vec{G} - \vec{G}'|) \right\} \end{aligned} \quad (3.8.8)$$

şeklindedir.

### 3.8.2 Yerel Pseudopotansiyel Metod

Kristalin potansiyeli, küresel simetrik yerel potansiyellerin toplamı olarak yazılabilir.

$$V_L(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, \tau_j} v_j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_j) \quad (3.8.9)$$

$\vec{R}$  : örgü noktalarının koordinatları,

$\vec{\tau}_j$  :  $j$ . baz atomunun örgü noktasına göre konumu,

$v_j$  :  $j$ . baz atomunun atomik pseudopotansiyeli

$v_j$  nin Fourier açılımı;

$$v_j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_j) = \frac{1}{Nn_a} \sum_{\vec{G}} v_j(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_j)} \quad (3.8.10)$$

$\vec{G}$  : Ters örgü vektörü,

$N$  : Örgü noktalarının sayısı,



$n_a$  : Herbir örgü noktasındaki (birim hücredeki) baz atomlarının sayısıdır.

3.8.10 denklemi 3.8.9 denklemine yerine yazılırsa;

$$V_L(\vec{r}) = \frac{1}{Nn_a} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{R}, \tau_j} v_j(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_j)} \quad (3.8.11)$$

Tek elektron Schrödinger denklemi, pseudopotansiyel ve pseudodalga fonksiyonları kullanılarak çözülsün.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_L(\vec{r}) \right] \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (3.8.12)$$

$$\Rightarrow \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle + V_L(\vec{r}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \right] = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (3.8.13)$$

3.8.13 denklemindeki  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle$  ifadesinde yer alan türev alınırsa;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \left( \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (3.8.14)$$

Elde edilen bu 3.8.14 eşitliği 3.8.13 denklemine yerine yazılırsa;

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}|^2 |\vec{k} + \vec{G}\rangle + \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) V_L(\vec{r}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) |\vec{k} + \vec{G}\rangle \quad (3.8.15)$$

3.8.15 denklemi soldan  $\langle \vec{k} + \vec{G}' |$  ile çarpılırsa;

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | | \vec{k} + \vec{G} |^2 | \vec{k} + \vec{G} \rangle + \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle \\ = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | \vec{k} + \vec{G} \rangle \end{aligned} \quad (3.8.16)$$

3.8.16 eşitliğinin sol tarafındaki ilk terim;

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | | \vec{k} + \vec{G} |^2 | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \left\{ \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} \right. \\ &\quad \left. | \vec{k} + \vec{G} |^2 e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) | \vec{k} + \vec{G} |^2 \left\{ \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) | \vec{k} + \vec{G} |^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}'} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}') | \vec{k} + \vec{G}' |^2 \end{aligned} \quad (3.8.17)$$

İkinci terim;

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} V_L(\vec{r}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{R}, \tau_j} v_j(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_j) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.8.18)$$

$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R} + \vec{\tau}_j$  olarak değiştirilirse 3.8.18 denklemi;

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}, \tau_j} \int e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot (\vec{r} + \vec{R} + \vec{\tau}_j)} v_j(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{R}} \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} \int e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} v_j(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.8.19)$$

olur.

Ters örgü vektörlerinin tanımı kullanılarak elde edilen 2.4.8 denklemi;

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi N$$

idi. Bu denklem kullanılarak

$$\sum_{\vec{R}} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{R}} = \sum_{\vec{R}} e^{i2\pi n} = \sum_{\vec{R}} [\cos(2\pi n) + i \sin(2\pi n)] = \sum_{\vec{R}} 1 = N \quad (3.8.20)$$

eşitliği elde edilir.

$j$ ; birim hücredeki baz atomu sayısı,  $N$ ; birim hücre sayısı olmak üzere toplam kristal hacmi  $\Omega$ ,  $jN$  birim hücreye bölünürse  $\Omega = jN\Omega_0$  olur.  $\Omega_0$ , birim hücrenin hacmidir. 3.8.19 denkleminde  $\Omega = jN\Omega_0$  yazılır ve 3.8.20 eşitliği de kullanılırsa;

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{jN\Omega_0} N \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} \int e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} v_j(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} \frac{1}{j} \underbrace{\frac{1}{\Omega_0} \int e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{r}} v_j(\vec{r}) d\vec{r}}_{v_j(\vec{G} - \vec{G}')} \\ \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} \frac{1}{j} v_j(\vec{G} - \vec{G}') \end{aligned} \quad (3.8.21)$$

denklemini elde edilir.

3.8.16 denkleminde eşitliğin sağ tarafındaki terim de düzenlenirse;

$$\begin{aligned} E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \underbrace{\langle \vec{k} + \vec{G}' | \vec{k} + \vec{G} \rangle}_{\delta_{\vec{G}\vec{G}'}} &= E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \\ &= E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}'} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}') \end{aligned} \quad (3.8.22)$$

elde edilir.

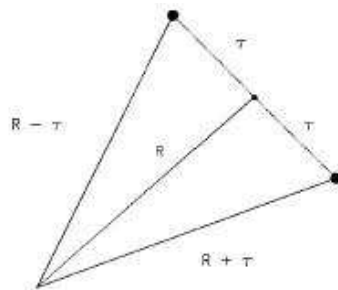
3.8.17 ve 3.8.22 denklemleri kullanılarak 3.8.16 denklemini yeniden yazılırsa;

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{G}'} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}') |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + \sum_{\vec{G}} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle = E_{n,\vec{k}} \sum_{\vec{G}'} a_{n,\vec{k}}(\vec{G}') \quad (3.8.23)$$

denklemini elde edilir.

### ***Pseudopotansiyelin Zincblend Formu***

Zincblende yapıda atomlar arasındaki bağların orta noktası örgü noktası olarak tanımlanır. Koordinatları  $\vec{R}$  ile verilir ve atomlar bundan  $\pm\tau$  kadar uzaktadır. Yerdeğiştirme vektörü  $\tau = \frac{a}{8}(1, 1, 1)$  ile verilir (a: kristal örgü sabiti). Birim hücrede iki farklı atom vardır.



Atomların konumları  $\vec{r}_1 = -\vec{r}_2 = \vec{\tau}$  dur.

3.8.21 denklemini zincblende yapı için düzenlenirse;

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{j} \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} v_j(\vec{G} - \vec{G}') \\
&= \frac{1}{2} \left\{ e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1} v_1(\Delta\vec{G}) + e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2} v_2(\Delta\vec{G}) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}} v_1(\Delta\vec{G}) + e^{-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}} v_2(\Delta\vec{G}) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left( \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) + i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) \right) v_1(\Delta\vec{G}) \right. \\
&\quad \left. + \left( \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) - i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) \right) v_2(\Delta\vec{G}) \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left( v_1(\Delta\vec{G}) + v_2(\Delta\vec{G}) \right) \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left( v_1(\Delta\vec{G}) - v_2(\Delta\vec{G}) \right) i \cdot \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau})
\end{aligned} \tag{3.8.24}$$

3.8.24 denklemini ile verilen pseudopotansiyel ifadesindeki terimler:

$$\frac{1}{2} \left( v_1(\Delta\vec{G}) + v_2(\Delta\vec{G}) \right) = V_S(\Delta\vec{G}) \quad : \quad \text{Simetrik Form Faktörü}$$

$$\frac{1}{2} \left( v_1(\Delta\vec{G}) - v_2(\Delta\vec{G}) \right) = V_A(\Delta\vec{G}) \quad : \quad \text{Anti-Simetrik Form Faktörü}$$

$$\cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) = S_S(\Delta\vec{G}) \quad : \quad \text{Simetrik Yapı Faktörü}$$

$$\sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}) = S_A(\Delta\vec{G}) \quad : \quad \text{Anti-Simetrik Yapı Faktörü}$$

Bu eşitlikler 3.8.24 denkleminde yerine yazılırsa;

$$\langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle = V_S(\Delta\vec{G}) \cdot S_S(\Delta\vec{G}) + i V_A(\Delta\vec{G}) \cdot S_A(\Delta\vec{G}) \tag{3.8.25}$$

elde edilir.

Zincblende yapı için ters örgü vektörü  $\vec{G}$  ve yerdeğiştirme vektörü  $\vec{\tau}$

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a_0}(G_x, G_y, G_z) \quad , \quad \vec{\tau} = \frac{a_0}{8}(1, 1, 1)$$

olduğuna göre;

$$\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau} = \frac{2\pi}{a_0} \cdot \frac{a_0}{8}(G_x, G_y, G_z)(1, 1, 1) = \frac{\pi}{4}(G_x, G_y, G_z)$$

olarak elde edilir. Bu sonuç kullanılarak simetrik ve anti-simetrik yapı faktörleri için

$$S_S(\Delta\vec{G}) = \cos \left[ \frac{\pi}{4}(G_x + G_y + G_z) \right] \quad (3.8.26)$$

$$S_A(\Delta\vec{G}) = \sin \left[ \frac{\pi}{4}(G_x + G_y + G_z) \right] \quad (3.8.27)$$

yazılabilir.

### ***Pseudopotansiyelin Wurtzite Formu***

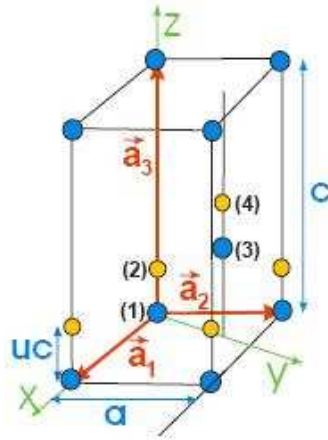
Wurtzite yapı, içiçe geçmiş iki hegzagonal örgüden oluşur. İki örgü birbirinden  $c$  eksenini boyunca  $2\vec{t}_2 = \frac{3}{8}c_0$  kadar uzakta bulunur. Hcp örgü, birbirinden  $2\vec{t}_1 = \left( \frac{1}{3}\vec{a}_1, \frac{1}{3}\vec{a}_2, \frac{1}{2}\vec{a}_3 \right)$  kadar uzakta bulunan iki basit hegzagonal Bravais örgüsünün iç içe geçmesiyle oluşur. Dolayısıyla wurtzite yapı, herbir birim hücrede 2 si farklı toplam 4 tane baz atomlu dört basit hegzagonal yapıdan oluşur.

Baz atomlarının konum vektörleri;

$$\vec{\tau}_1 = -\frac{1}{4} \left[ 1, \frac{1}{\sqrt{3}}, (1 + 2u_0) \frac{c_0}{a_0} \right] a_0 = -\vec{\tau}_3 \quad (3.8.28)$$

$$\vec{\tau}_2 = -\frac{1}{4} \left[ 1, \frac{1}{\sqrt{3}}, (1 - 2u_0) \frac{c_0}{a_0} \right] a_0 = -\vec{\tau}_4 \quad (3.8.29)$$

denklemleri ile verilir.



Şekil 3.7: Wurtzite yapı

1 ile 4, 2 ile 3 özdeş atomlardır :

$$v_1(\Delta\vec{G}) = v_4(\Delta\vec{G}) \quad v_2(\Delta\vec{G}) = v_3(\Delta\vec{G})$$

3.8.21 denklemini wurtzite yapı için yazılırsa;

$$\begin{aligned}
 \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{j} \sum_{\vec{\tau}_j} e^{i(\vec{G} - \vec{G}') \cdot \vec{\tau}_j} v_j(\vec{G} - \vec{G}') \\
 &= \frac{1}{4} \left\{ e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1} v_1(\Delta\vec{G}) + e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2} v_2(\Delta\vec{G}) \right. \\
 &\quad \left. + e^{-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1} v_2(\Delta\vec{G}) + e^{-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2} v_1(\Delta\vec{G}) \right\} \\
 &= \frac{1}{4} \left\{ v_1(\Delta\vec{G}) \left[ e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1} + e^{-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2} \right] \right. \\
 &\quad \left. + v_2(\Delta\vec{G}) \left[ e^{i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2} + e^{-i\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1} \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{4} \left\{ v_1(\Delta\vec{G}) \left[ \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1) + i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2) - i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2) \right] \\
 &\quad + v_2(\Delta\vec{G}) \left[ \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2) + i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_2) \right. \\
 &\quad \left. + \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1) - i \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{\tau}_1) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= \frac{1}{4} \left\{ \left( v_1(\Delta\vec{G}) + v_2(\Delta\vec{G}) \right) \left[ \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_1) + \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_2) \right] \right. \\ &\quad \left. + i \left( v_1(\Delta\vec{G}) - v_2(\Delta\vec{G}) \right) \left[ \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_1) - \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_2) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.8.30)$$

$$\cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_1) + \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_2) = 2 \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{2} \right] \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{2} \right]$$

$$\sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_1) - \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{r}_2) = 2 \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{2} \right] \sin \left[ \Delta\vec{G} \cdot \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{2} \right]$$

Simetrik ve anti-simetrik form faktörleri;

$$V_S(\Delta\vec{G}) = \frac{1}{2} [v_1(\Delta\vec{G}) + v_2(\Delta\vec{G})] \quad V_A(\Delta\vec{G}) = \frac{1}{2} [v_1(\Delta\vec{G}) - v_2(\Delta\vec{G})]$$

formunda idi.

Bu eşitlikler 3.8.30 denkleminde kullanılırsa;

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G}' | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= V_S(\Delta\vec{G}) \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \underbrace{\frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{2}}_{\vec{d}_1} \right] \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \underbrace{\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{2}}_{\vec{d}_2} \right] \\ &\quad + i V_A(\Delta\vec{G}) \cos \left[ \Delta\vec{G} \cdot \underbrace{\frac{(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}{2}}_{\vec{d}_1} \right] \sin \left[ \Delta\vec{G} \cdot \underbrace{\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{2}}_{\vec{d}_2} \right] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \langle \vec{k} + \vec{G} | V_L(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G} \rangle &= V_S(\Delta\vec{G}) \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_1) \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_2) \\ &+ iV_A(\Delta\vec{G}) \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_1) \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_2) \end{aligned} \quad (3.8.31)$$

Simetrik ve anti-simetrik yapı faktörleri;

$$S_S(\Delta\vec{G}) = \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_1) \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_2) \quad (3.8.32)$$

$$S_A(\Delta\vec{G}) = \cos(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_1) \sin(\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_2) \quad (3.8.33)$$

Zincblende yapının örgü sabiti ile hegzagonal yapının örgü sabiti arasında  $a_0(zb) = \sqrt{2}a_0(hex)$  ilişkisi vardır. Dolayısıyla wurtzite yapı için ters örgü vektörü;

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a_0(zb)}(G_x, G_y, G_z) \quad \Rightarrow \quad \vec{G} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a_0(hex)}(G_x, G_y, G_z) \quad (3.8.34)$$

şeklindedir.

3.8.28 ve 3.8.29 denklemleri kullanılarak  $\vec{d}_1$  ve  $\vec{d}_2$  terimleri düzenlenirse;

$$\begin{aligned} \vec{d}_1 &= \frac{1}{2}(\vec{\tau}_1 + \vec{\tau}_2) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{(1+2u_0)c_0}{4a_0} \right] a_0 + \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{(1-2u_0)c_0}{4a_0} \right] a_0 \right\} \\ &= \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{1}{4} \frac{c_0}{a_0} \right] a_0 \end{aligned} \quad (3.8.35)$$

$$\begin{aligned}
\vec{d}_2 &= \frac{1}{2}(\vec{\tau}_1 - \vec{\tau}_2) \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{(1+2u_0)c_0}{4a_0} \right] a_0 - \left[ -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{(1-2u_0)c_0}{4a_0} \right] a_0 \right\} \\
&= \left[ 0, 0, -\frac{1}{2}u_0 \frac{c_0}{a_0} \right] a_0
\end{aligned}$$

$c_0/a_0 = 1/\sqrt{u_0}$  olduğuna göre;

$$\vec{d}_2 = \left[ 0, 0, -\frac{1}{2}\sqrt{u_0} \right] a_0 \quad (3.8.36)$$

olur.

3.8.34 ve 3.8.35 denklemlerinden;

$$\begin{aligned}
\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_1 &= \left[ \frac{\sqrt{2}\pi}{a_0}(G_x, G_y, G_z) \right] \cdot \left( -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4\sqrt{3}}, -\frac{1}{4} \frac{c_0}{a_0} \right) a_0 \\
&= -\sqrt{2}\pi \left( \frac{G_x}{4}, \frac{G_y}{\sqrt{48}}, \frac{1}{4}\sqrt{\frac{8}{3}}G_z \right) = -\sqrt{2}\pi \left( \frac{G_x}{4}, \frac{G_y}{\sqrt{48}}, \frac{G_z}{\sqrt{6}} \right)
\end{aligned} \quad (3.8.37)$$

3.8.34 ve 3.8.36 denklemlerinden;

$$\begin{aligned}
\Delta\vec{G} \cdot \vec{d}_2 &= \left[ \frac{\sqrt{2}\pi}{a_0}(G_x, G_y, G_z) \right] \cdot \left( 0, 0, -\frac{1}{2}\sqrt{u_0} \right) a_0 \\
&= \sqrt{2}\pi \left( 0, 0, -\frac{\sqrt{u_0}}{2}G_z \right)
\end{aligned} \quad (3.8.38)$$

3.8.37 ve 3.8.38 denklemleri kullanılarak 3.8.32 ve 3.8.33 denklemleri yeniden

düzenlenirse simetrik ve anti-simetrik yapı faktörleri için;

$$S_s(\Delta\vec{G}) = \cos \left[ \sqrt{2}\pi \left( \frac{G_x}{4}, \frac{G_y}{\sqrt{48}}, \frac{G_z}{\sqrt{6}} \right) \right] \cos \left( \sqrt{2}\pi G_z \frac{\sqrt{u_0}}{2} \right)$$

$$S_A(\Delta\vec{G}) = -\cos \left[ \sqrt{2}\pi \left( \frac{G_x}{4}, \frac{G_y}{\sqrt{48}}, \frac{G_z}{\sqrt{6}} \right) \right] \sin \left( \sqrt{2}\pi G_z \frac{\sqrt{u_0}}{2} \right)$$

denklemleri elde edilir.

### 3.8.3 Yerel Olmayan Pseudopotansiyel Metod

Birçok yarıiletkende pseudopotansiyelin yerel kısmı ( $V_L$ ) band yapılarının bütün özelliklerini incelemek için yeterlidir. Fakat yerel olmayan hesaplamalarla bulunan band genişliği ve band dağılım değerleri, deneysel değerlere yerel hesaplamalarla bulunanlardan daha yakındır. Ayrıca yerel olmayan hesaplamalar, valans elektronları tarafından kullanılan pseudopotansiyelin açısal momentum bağımlılığını içerdiğinden teorik olarak yeterlidir.

Pseudopotansiyel hesaplamada temel düşünce iyon korlarının ihmal edilmesidir. Kor potansiyelinin ihmal edilmesiyle düzlem dalga setinde azalma olur.

Pseudopotansiyel; konuma bağlı bir fonksiyon olarak alınırsa yerel kısım, enerjiye bağlı olarak alınırsa yerel olmayan kısım hesaplanır.

Yerel olmayan pseudopotansiyel ;

$$V_{NL}(\vec{r}, E) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) f_l(\vec{r}) P_l \quad (3.8.39)$$

$A_l(E)$  : Enerjiye bağlı kuyu derinliği

$f_l(\vec{r})$  :  $l$  simetrisine sahip kor durumlarının etkisini veren fonksiyon

$P_l$  :  $l$  açısai momentum bileşeninini izdüşüm operatörü

$f_l(\vec{r})$  nin uygun bir formunu seçebilmek için kare kuyu kullanılır. Dolayısıyla;

$$f_l(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & , \vec{r} < \vec{R}_l \\ 0 & , \vec{r} \geq \vec{R}_l \end{cases}$$

Enerjiye bağıli kuyu derinliğı:

$$A_l(E) = \alpha_l + \beta_l [E^0(\vec{K})E^0(\vec{K}')]^{1/2} - E^0(\vec{K}_F)$$

$$E^0(\vec{K}) = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m}$$

$E^0(\vec{K}_F)$  : Fermi enerjisi

$$E^0(\vec{K}_F) = \frac{\hbar^2 \vec{K}_F^2}{2m} \quad \vec{K}_F = \left( \frac{6\pi^2 z}{\Omega} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Düzlem dalga durumlarına göre  $V_{NL}(\vec{r}, E)$  nin matris elemanlarının formu:

$$V_{NL}(\vec{K}, \vec{K}') = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{l,i} A_l^i(E) (2l+1) P_l(\cos(\theta_{\vec{K}\vec{K}'})) \times S^i(\vec{K} - \vec{K}') F_l^i(\vec{K}, \vec{K}')$$

Burada;

$$\vec{K} = \vec{k} + \vec{G} \quad \vec{K}' = \vec{k} + \vec{G}'$$

$\Omega$  : Birim hücre hacmi

$P_l(\cos(\theta_{\vec{K}\vec{K}'}))$  : Legendre polinomları

$\theta_{\vec{K}\vec{K}'}$  :  $\vec{K}$  ve  $\vec{K}'$  dalga vektörleri arasındaki açı

$S^i(\vec{K} - \vec{K}')$  : Yapı faktörüdür.

$$F_l^i(\vec{K}, \vec{K}') = \begin{cases} \frac{1}{2R^2} \{ [j_l(\vec{K}R)]^2 - j_{l-1}(\vec{K}R)j_{l+1}(\vec{K}R) \} & , \vec{K} = \vec{K}' \\ \left[ \frac{R^2}{(\vec{K}^2 - \vec{K}'^2)} \right] \left[ \vec{K} j_{l+1}(\vec{K}R) j_l(\vec{K}'R) - \vec{K}' j_{l+1}(\vec{K}'R) j_l(\vec{K}R) \right] & , \vec{K} \neq \vec{K}' \end{cases}$$

$R$  : Potansiyel kuyusunun çapı

$j_l(x)$  :  $l$ . mertebeden küresel Bessel fonksiyonları

### 3.8.4 Spin-Yörünge Etkileşimi

Elektronik yapı teorisinde, spin-orbit etkileşimi dejenere enerji seviyelerinin yarılmasında kullanılır. Bu etki, Brillouin bölgesi merkezinin yanındaki valans band maksimumu için en önemli etkidir ve 3 katlı dejenere durumlara örnektir. Band yapısındaki bu enerji yarılması, tek bir atom için düzey yarılması durumuyla benzer olmalıdır. Bu genellikle enerji band genişliğinden daha küçüktür fakat özellikle ağır atomlar için band aralığıyla yaklaşık aynı mertebededir. Yarılmanın büyüklüğü özel etkileşim Hamiltoniyeninin matris elemanları ile orantılı olduğundan, band yapısının kaba bir şekli gerektiğinde spin-yörünge etkileşimi gözardı edilir. Enerji bandının daha detaylı bir şeklini elde edebilmek için modelde spin-yörünge etkileşimi de dikkate alınmalıdır.

Spin-yörünge etkileşimi, valans elektronlarının çekirdek tarafından yaratılan elektrostatik alan boyunca olan hareketinden doğar. Einstein'in özel görelilik teorisine göre; statik elektrik alan içinde hareket eden bir parçacık, bir manyetik alan oluşturur. Elektronun iç manyetik momenti yani spini ile elektronun yörüngesel hareketinden dolayı oluşan manyetik alan etkileşir.

Özel göreliliğe göre,  $\vec{E}$  elektrostatik alanda  $\vec{p}$  momentumu ile hareket eden bir

elektronun  $\vec{B}$  manyetik alanı

$$\vec{B} = -\frac{\vec{p}}{mc} \times \vec{E} \quad (3.8.40)$$

denklemleri ile verilir. ( $m$  : elektronun kütlesi,  $c$  : ışık hızı)

Spin - yörünge etkileşim enerjisi ise;

$$\mathcal{H}_{so} = -\frac{1}{2}\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.8.41)$$

ile ifade edilir.

$\mu$ , elektronun iç manyetik momentidir ve

$$\vec{\mu} = -\frac{\hbar e}{2mc}\vec{\sigma} \quad (3.8.42)$$

formundadır.

Elektrostatik alan küresel simetrik olduğundan, küresel koordinatlarda  $V$  potansiyel enerjisinin cinsinden

$$\vec{E} = \frac{1}{e} \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \quad (3.8.43)$$

olarak yazılır.  $e$ , elektronik yüküdür.

3.8.42 ve 3.8.43 denklemleri kullanılarak  $H_{so}$  eşitliği yeniden düzenlenirse;

$$\mathcal{H}_{so} = -\frac{1}{2} \left[ -\frac{\hbar e}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \left( -\frac{\vec{p}}{mc} \times \frac{1}{e} \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \right] = \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right] \vec{\sigma} \cdot \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p})}_{\vec{L}}$$

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right] \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \quad (3.8.44)$$

Pauli spin matrislerinin üç bileşeni;

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.8.45)$$

$\vec{L} \cdot \vec{\sigma}$  ifadesi ise;

$$\vec{L} \cdot \vec{\sigma} = L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z$$

dir.

Spin-yörünge etkileşim enerjisi aşağıdaki formda yazılırsa;

$$\mathcal{H}_{so} = \xi(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.8.46)$$

$\vec{L}$  yörüngesel açısal momentum operatörü  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  ile,  $\vec{S}$  spin açısal momentum operatörü  $\vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$  ile, spin-yörünge çiftlenim sabiti de  $\xi(\vec{r}) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$  ile verildiğine göre Hamiltoniyene spin-yörünge katkısı;

$$\mathcal{H}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} V \cdot \vec{p} \quad (3.8.47)$$

denklemleri ile de ifade edilebilir.

$H_{so}$  ifadesindeki  $c$  ışık hızının varlığı, spin-yörünge etkileşmesinin relativistik bir etki olduğunu belirtir. Elektron, çekirdeğe çok yakın güçlü yerel alanlarda hareket ettiği zaman hızı, ışık hızına yaklaşabilir ve dalga denkleminde relativistik terimler hesaba katılmak zorundadır. Schrödinger denklemleri, küçük bileşenler

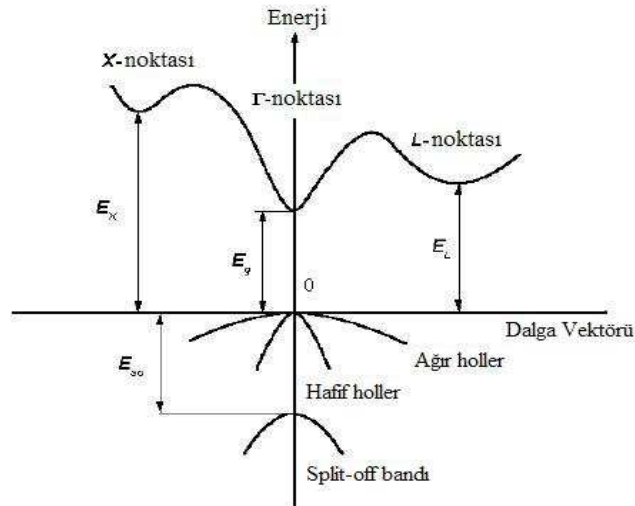
ihmal edildikten sonra Dirac relativistik denklemi ile değiştirilir:

$$\left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) - \frac{\hbar^4}{8m^3c^2} \vec{\nabla}^4 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\nabla} V(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \right\} \underline{1} - \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla} V(\vec{r}) \times \vec{\nabla}) \right] \underline{\Psi} = E \underline{\Psi} \quad (3.8.48)$$

$\underline{\Psi}$  : iki bileşenli spinor,  $\underline{1}$  :  $2 \times 2$  lik birim matrisidir.  $\vec{\sigma}$  ise 3.8.45 denklemi ile verilen formdadır.

3.8.48 denklemindeki ilk iki terim kinetik ve potansiyel enerjidir. 3. ve 4. terimler ise kinetik ve potansiyel enerjiye gelen relativistik düzeltme terimleridir. 5. terim spin-yörünge çiftlenimini ifade eder. Relativistik düzeltmeler ağır çekirdekler için önemlidir.

Potansiyel ve gradyentinin büyüklüğü çekirdek etrafında çok büyük olduğundan spin-yörünge etkileşimi atomik karakteristiği gösterir. Özellikle  $j = \frac{3}{2}$  ve  $j = \frac{1}{2}$  atomik seviyelerin enerjileri spin-yörünge etkileşimi ile ayrılır.



Şekil 3.8: Enerji bandında spin-yörünge etkileşimi



Şekil 3.8' de verilen band grafiğinde de görüldüğü gibi hesaplamalarda spin-yörünge etkileşimi de dikkate alındığında valans bandında enerji yarılması görülmektedir. Valans bandı; *ağır holler (HH)*, *hafif holler (LH)* ve *split-off (SO)* bandı olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

## BÖLÜM DÖRT

### DÜZLEM DALGA ÖZ-UYUMLU ALAN PROGRAM SETİ

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

Espresso; optimizasyon, simülasyon ve elektronik yapı araştırmaları için açık kaynaklı bir pakettir.

Küçük boyutlardaki maddelerin modellenmesinde ve düzlem dalga pseudopotansiyel hesaplamalarında elektronik yapı için kullanılan bilgisayar kodlarının toplamıdır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'ne, düzlem dalgalara ve pseudopotansiyellere dayanır.

Espresso'nun temel bileşenleri:

- PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field)
- FPMD (First Principles Molecular Dynamics)
- CP (Car-Parrinello)

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

Espresso;

- Hem  $\Gamma$  hem k noktası hesaplamalarında,
- Bazı kristal yapılarda ve süperhücrelerde,

- Ayrılabilir formdaki norm-korunumlu (norm-conserving) pseudopotansiyelerde ve ultra-soft Vanderbilt pseudopotansiyelerde,
- LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı) 'nın ve gradyent-düzeltilmiş değiş tokuş korelasyon (exchange correlation) fonksiyonlarının (*PW91, PBE, B88 – P86, ...*) bütün çeşitlerinde,
- Spin kutuplu manyetik sistemlerde

kullanılabilir.

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'nun temel bileşenlerinden;

*PWscf*, Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, Paolo Giannozzi ve diğerleri (Baroni, de Gironcoli, Dal Corso, Giannozzi, 2001),

*FPMD (First-Principles Molecular Dynamics)*, C. Cavazzoni, S. Scandolo, G. Chiarotti, P. Focher, G. Ballabio ve diğerleri (Focher, 1994; Cavazzoni ve Chiarotti, 1999),

*CP (Car-Parrinello)*, A. Pasquarello, K. Laasonen, A. Trave, R. Car, P. Giannozzi, N. Marzari ve diğerleri (Pasquarello, 1992; Laasonen, 1993; Giannozzi, de Angelis, Car, 2004) tarafından geliştirilmiştir.

Pwgui ise Anton Kokalj tarafından yazılmıştır.

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

Düzlem dalga baz setlerini ve pseudopotansiyelleri kullanan DFT ve Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (Density Functional Perturbation Theory)' ndeki elektronik yapı hesaplamaları programlarının setidir. *PWscf*, özellikle yüzeylerin ve katıların taban durum hesaplamaları için uygundur.

*PWscf* ile yapılan bazı hesaplamalar ;

- Taban durum enerjisi ve tek elektron (*Kohn-Sham*) orbitalleri
- Atomik kuvvetler, basınçlar ve yapısal optimizasyon
- Taban durumu Born-Oppenheimer yüzey üzerinde moleküler dinamik
- Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (*DFPT*) kullanarak fonon frekansları ve genel bir dalga vektöründeki özdeğerler
- Etkin yükler ve dielektrik tensörler
- Metaller için elektron-fonon etkileşim katsayıları
- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri
- Üçüncü mertebeden anharmonik fonon yaşam süreleri
- Berry fazına karşılık makroskopik polarizasyon

hesaplamalarıdır.

Sayılan bütün bu hesaplamalar; yalıtkanlar ve metaller, bazı kristal yapılar, spin polarizasyonu içeren çoğu değiş tokuş korelasyon fonksiyonelleri, hem ayrılabilir formdaki norm-korunumlu pseudopotansiyeller hem de ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotansiyelleri için yapılabilir. Pwscf kodları, MPI (Message Passing Interface) kullanan paralel makineler de dahil olmak üzere birçok bilgisayar çeşidinde çalışabilir.

PWscf, hem *Ultrasoft (US)* Vanderbilt pseudopotansiyelleri (PPs) hem de ayrılabilir *Kleinmann-Bylander* formundaki norm-korunumlu (Norm-conserving (NC)) Hamann-Schlüter-Chiang pseudopotansiyellerini destekler. 3. derece türevlerin hesapları ultrasoft pseudopotansiyeller kullanılarak yapılır.

Seçilen elementler için gerekli pseudopotansiyeller PWscf' nin web sitesinin pseudopotansiyel sayfasından alınabilir. Eğer gerekli olan pseudopotansiyel burada yoksa üretilebilir ya da yayınlanan makalelerden alınabilir. Gerekli pseudopotansiyelin burada olmamasının nedenleri; o atom için gerekli pseudopotansiyelin olmaması, farklı bir değiş tokuş korelasyon fonksiyoneline ya da farklı kor-valans kısmına gerek duyulması olabilir.

Bunların bulunabileceği bazı adresler:

★ David Vanderbilt's kodları (Ultrasoft PPs)

<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/index.html>

★ 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 Espresso İle Elektronik Ve İyonik Yapı Hesaplamaları

Elektronik ve iyonik yapı hesaplamaları pw.x alt programıyla yapılabilir.

*Giriş Verisi:* Giriş verileri birkaç anahtar kelime ile düzenlenir. 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 bilgi.

Eğer hesaplamada gerek duyulmuyorsa "seçimli" olanlar çıkarılabilir. Bu "&Control" terimi altındaki hesaplama değişkeninin değerine bağlıdır. Bu listelerdeki çoğu değişkenin varsayılan (default) değerleri vardır. Sadece "&System" içindeki değişkenler özelleştirilmelidir:

- \* **ibrav(tamsayn):** Bravais örgüsü indeksi. Çalışılan 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):** Bu değişken ile kristal yapının örgü parametresi değeri belirtilir.
- \* **nat(tamsayn):** Her bir birim hücredeki atom sayısı değeri belirtilir.

- \* **ntyp**(*tamsayı*): Her bir birim hücredeki atom çeşidi sayısı belirtilir.
- \* **ecutwfc**(*reel*): Programın kullanacağı düzlem dalgaların sayısını sınırlayan kinetik enerji kesme değeri  $Ry$  cinsinden bu değişken ile belirtilir.

Metalik sistemler için ”*occupations*” değişkeni belirlenerek metalik özelliğin nasıl davrandığı tanımlanmalıdır. ” Occupations=’smearing’ ” olarak seçilirse smearing genişliği: degauss (manyetik bant) ve isteğe bağlı olarak smearing tipi: ’smearing’ seçilmelidir.

”*ibrav*” ve ”*celldm*” değişkenlerinin anlamları için gerekli açıklamalar ”**INPUT\_PW**” dosyasındadır. Varsayılan değerlere sahip çok sayıda değişkenler vardır.

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	$celldm(2) = b/a,$ $celldm(3) = c/a,$ $celldm(4) = \cos(\beta),$ $celldm(5) = \cos(\alpha),$ $celldm(6) = \cos(\gamma)$

”&System” in içerdığı listeden sonra, anahtar kelimelerle tanıtilan bazı alanlar vardır:

- ★ **ATOMIC\_SPECIES** : Yapılacak olan hesaplamalarda ilgili atomların sembolleri, her bir atomun atomik kütleleri ve kullanılacak olan pseudopotansiyelleri belirtilir.
- ★ **ATOMIC\_POSITIONS** : Atomların uzaydaki dağılımlarının, uzaysal koordinatlarının belirtildiği değişkendir. Burada denge hesabı süresince sabit kalması ve yer değiştirmesi istenen atomlar belirtilebilir.
- ★ **K\_POINTS** : Simetrik durumlar gözönüne alındıktan sonra ters örgüde programın örnekleyeceği ve öz-uyumlu enerji minimizasyonu hesabında kullanılacak olan  $k$  noktalarının sayısı verilir.
- ★ **CELL\_PARAMETERS** (*seçimli*)
- ★ **OCCUPATIONS** (*seçimli*)
- ★ **CLIMBING\_IMAGES** (*seçimli*)

$k$  noktası gridi kristalin sadece Bravais örgüsünün indirgenebilir Brillouin bölgesindeki ağırlığı ve  $k$  noktalarının bir listesiyle elle sağlanabilir ya da otomatik olarak oluşturulabilir. Kod, eğer sistemin simetrisi Bravais örgüsünün simetrisinden daha az ise gerekli bütün  $k$  noktalarını ve ağırlıklarını oluşturur.



## BÖLÜM BEŞ

### GaN ve InN İKİLİ BİLEŞİKLERİNİN ENERJİ-BAND YAPISI HESAPLARI

Bu çalışmada hem zincblende hem de wurtzite yapıdaki GaN ve InN ikili bileşikler ile wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının yapısal özellikleri ve elektronik band yapıları ab initio hesaplamalar yapılarak incelendi. Ab initio hesaplamalar PWSCF programlar seti kullanılarak gerçekleştirildi.

Yapısal özellikler incelenirken örgü sabiti ( $a, c, u$ ), yığın katsayısı ( $B_0$ ) gibi özellikler hesaplandı. Yapısal özelliklere ait sonuçlar kullanılarak bileşiklere ait enerji band grafikleri elde edildi.

GaN ve InN ikili bileşiklerinin hem zincblende hem de wurtzite kristal yapıları için yapılan hesaplamalarda LDA ve GGA yöntemlerinin her ikisi de kullanıldı. Yapılan LDA ve GGA hesaplamalarında

*" <http://www.pwscf.org/pseudo.htm>"*

sayfasında, incelenen bileşikleri oluşturan elementler için verilen pseudopotansiyellerden birbiriyle uyumlu olan çiftlerin tamamı kullanıldı. Yapılan hesapların sonuçları gözönüne alınarak farklı kristal yapıdaki bileşikler için iyi çalışan pseudopotansiyel çiftleri belirlendi.

Tablo 5.1: GaN ve InN için LDA ve GGA pseudopotansiyel çiftleri

<b>BİLEŞİK</b>	<b>LDA PSEUDOPOTANSİYEL</b>	<b>GGA PSEUDOPOTANSİYEL</b>
<b><i>GaN</i></b>		
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA1 <sub>GaN</sub> )	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA1 <sub>GaN</sub> )
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA2 <sub>GaN</sub> )	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA2 <sub>GaN</sub> )
	Ga.pz-bhs.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA3 <sub>GaN</sub> )	Ga.pbe-nsp-van.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA3 <sub>GaN</sub> )
		Ga.pw91-nsp-van.UPF N.pw91-van_ak.UPF (GGA4 <sub>GaN</sub> )
<b><i>InN</i></b>		
	In.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA1 <sub>InN</sub> )	In.pbe-d-rrkjus.UPF N.pbe-rrkjus.UPF (GGA1 <sub>InN</sub> )
	In.pz-bhs.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA2 <sub>InN</sub> )	In.pbe-d-rrkjus.UPF N.pbe-van_bm.UPF (GGA2 <sub>InN</sub> )
	In.pz-bhs.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA3 <sub>InN</sub> )	In.pbe-d-rrkjus.UPF N.pbe-van_ak.UPF (GGA3 <sub>InN</sub> )
	In.pz-n-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA4 <sub>InN</sub> )	
	In.pz-n-bhs.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA5 <sub>InN</sub> )	
	In.pz-n-bhs.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA6 <sub>InN</sub> )	
	In.pz-d-rrkjus.UPF N.pz-rrkjus.UPF (LDA7 <sub>InN</sub> )	
	In.pz-d-rrkjus.UPF N.pz-vbc.UPF (LDA8 <sub>InN</sub> )	
	In.pz-d-rrkjus.UPF N.pz-van_ak.UPF (LDA9 <sub>InN</sub> )	

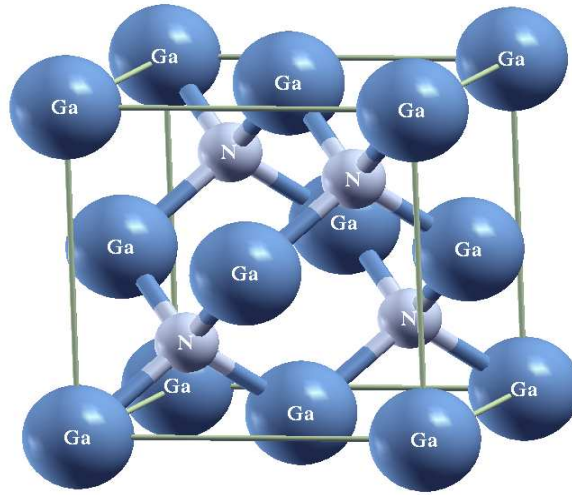
## 5.1 Zinblendede Yapı İçin PWSCF Sonuçları

Elektronik yapısı hesaplanacak bileşikler *zinblendede* yapıda olduğu için input dosyasında "*&system*" içindeki değişkenler zinblendede yapıya göre özelleştirilir.

PWSCF kullanarak yapılan hesaplamalar için zinblendede yapıya ait örnek giriş dosyası Ek' de verilmiştir.

Yapılan bütün testlerde ve band hesabında elementler için kullanılan pseudopotansiyeller çalıştırılabilir dosyada 'Pseudo\_List' de belirtilir. Bu çalışmadaki hesaplamalarda GaN ve InN bileşikleri için kullanılan pseudopotansiyel çiftlerinin tamamı Tablo 5.1' deki gibidir.

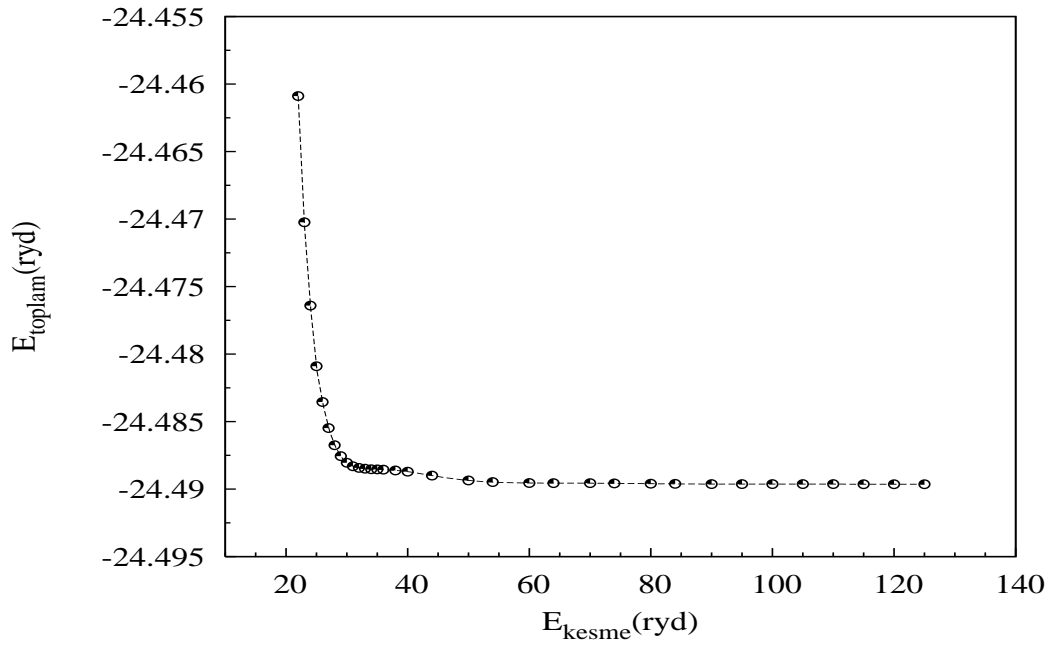
### 5.1.1 Zinblendede GaN Bileşiği



Şekil 5.1: Zinblendede yapıdaki GaN

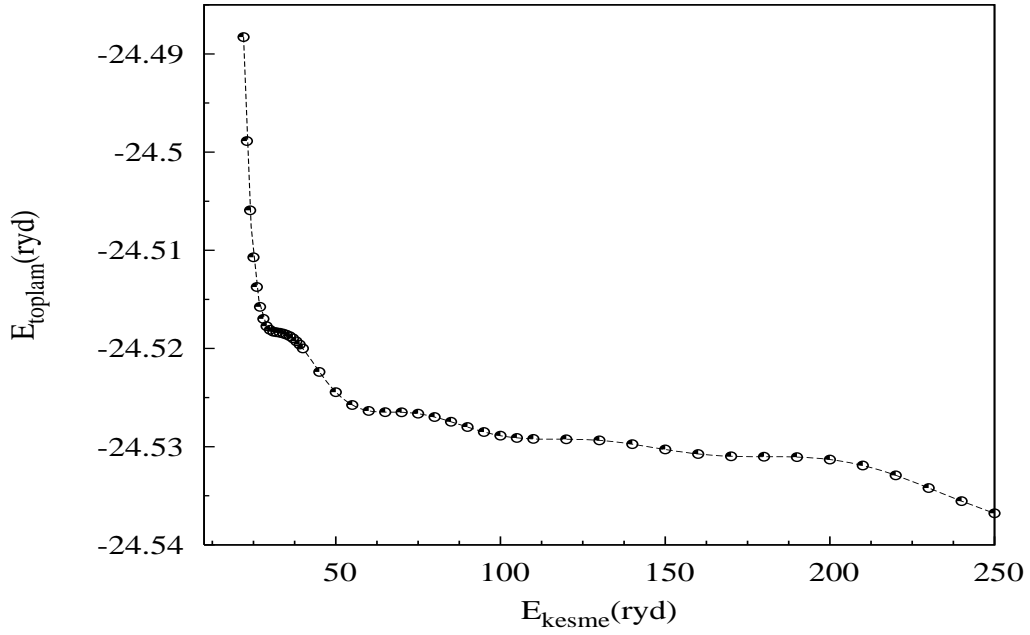
Düzlem dalga yönteminde de anlatıldığı gibi ilk önce enerji kesme değerini belirlemek için test yapılır. Özuyumlu alan hesabı ile zinblendede GaN

için toplam enerjinin ( $E_{toplam}$ ), kesme enerjisine ( $E_{kesme}$ ) göre değişim grafiği elde edildi (Şekil 5.2). Burada; toplam enerji değerindeki değişim miktarının küçük olduğu bölgedeki  $E_{kesme}$  değeri belirlendi.



Şekil 5.2: Sistemin toplam enerjisinin kesme enerjisine göre değişimi

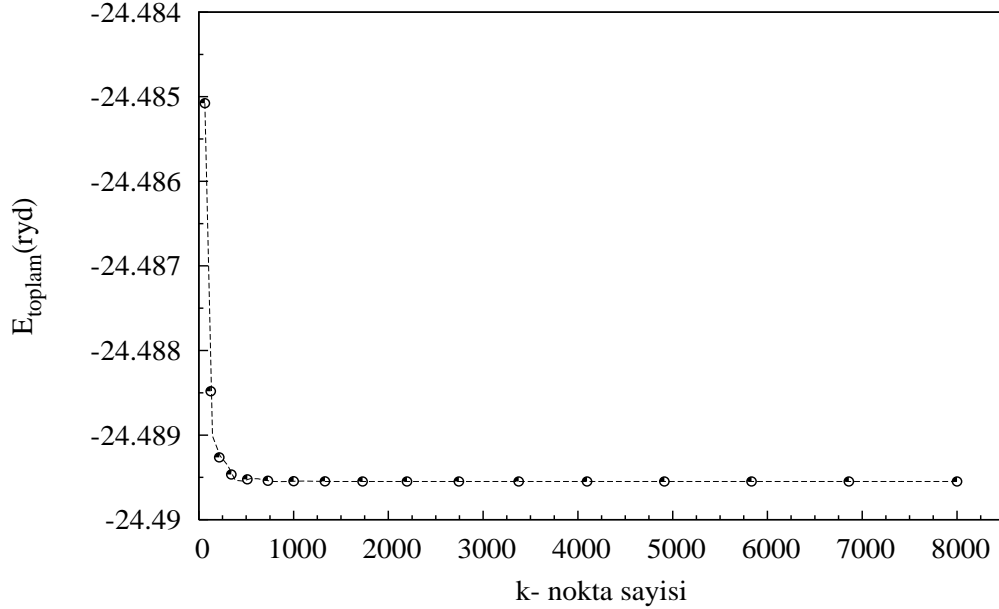
Bazı pseudopotansiyel çiftleri için elde edilen  $E_{toplam} - E_{kesme}$  grafikleri düzgün bir şekilde yakınsamadığı, toplam enerji değeri sürekli değiştiği için (Şekil 5.3) o pseudopotansiyel çiftinin söz konusu malzeme için iyi çalışmadığı, güvenilir sonuçlar vermeyeceği söylenebilir.



Şekil 5.3: Sistemin toplam enerjisinin kesme enerjisine göre değişimi.

Bu çalışmada GaN için Tablo 5.1 ' de verilen pseudopotansiyeller ile  $E_{kesme}$  için yapılan hesaplar sonucunda  $LDA3_{GaN}$ ,  $GGA2_{GaN}$ ,  $GGA3_{GaN}$ ,  $GGA4_{GaN}$  pseudopotansiyellerinin  $E_{toplam} - E_{kesme}$  grafiklerinin yakınsamadığı tespit edildi. Dolayısıyla bu pseudopotansiyel çiftleri için diğer hesaplara geçilmedi.  $LDA1_{GaN}$ ,  $LDA2_{GaN}$  ve  $GGA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çiftleri ile sistemin yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için hesaplara devam edildi.

$E_{kesme}$  değeri belirlendikten sonra  $k$  noktası testi yapılır. Farklı  $k$  değerlerine karşılık gelen toplam enerjilere bakılarak enerjinin yaklaşık sabit kaldığı yerdeki  $k$  değeri alınır (Şekil 5.4). Zincblende GaN'ın çalışılan bütün pseudopotansiyelleri için  $k$  noktaları seti  $10 \times 10 \times 10$  olarak alındı. Yapılan testler  $k$  nokta sayılarının arttırılmasının sistemin toplam enerjisinde önemli bir değişiklik oluşturmadığını gösterdi.

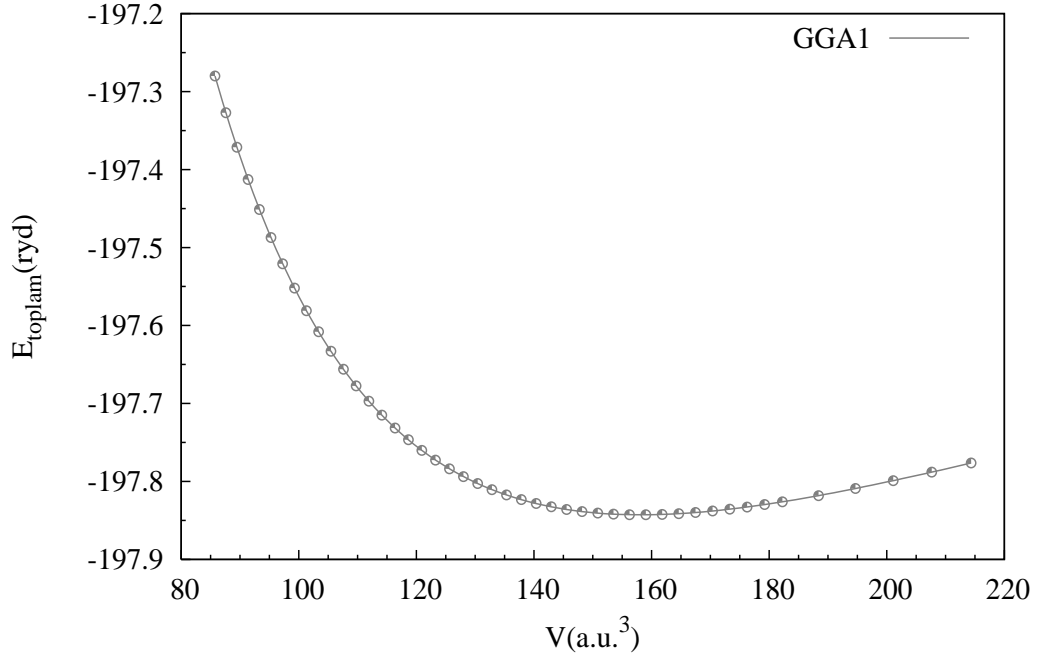
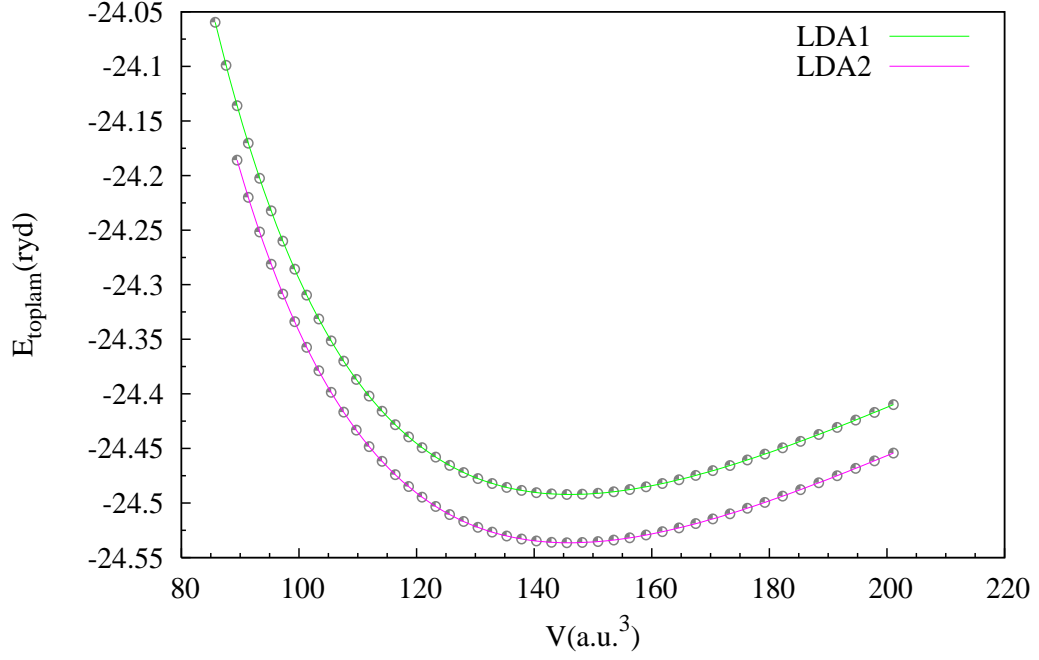


Şekil 5.4: Toplam enerjinin  $k$  nokta sayısına göre değişimi

$k$  noktaları seti belirlendikten sonra  $a$  örgü sabitinin değerini elde etmek için şöyle bir yol izlenir: Belirli aralıkta  $a$  değerleri değiştirilerek öz uyumlu alan hesabı yapılır (zincblende GaN için 7.00 a.u. den 9.30 a.u e kadar 0.05 adımla örgü parametresi değeri değiştirildi. Örgü parametresinin deneysel değeri  $a = 4.5 \text{ \AA} = 8.5038 \text{ a.u.}$ ). Her bir  $a$  değeri için öz uyumlu alan hesabı ile sistemin toplam enerjisi elde edilir. Bu enerjiler arasından minimum enerjiye karşılık gelen  $a$  değeri optimum örgü parametresini verir. Örgü parametresinin değerini elde etmek için toplam enerjinin hacime göre değişim grafiği çizdirilerek (Şekil 5.5) eğri Vinet, Birch ve Murnaghan hal denklemlerinden birisine fit edilebilir. Bu çalışmada sistemin dengedeki  $a$  örgü parametresini elde etmek için enerji-hacim eğrisi

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

formundaki üçüncü mertebe Vinet hal eşitliğine fit edildi.

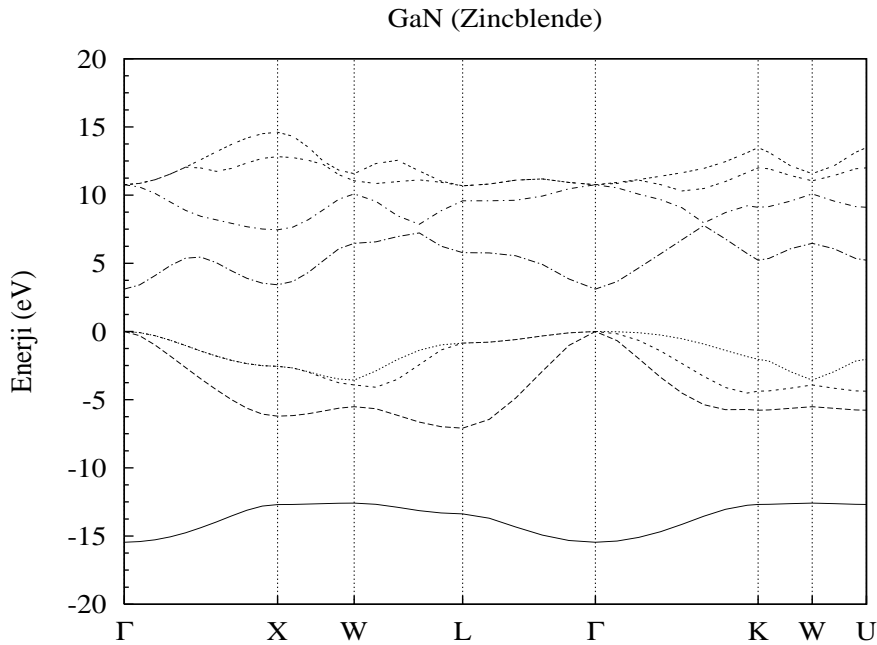


Şekil 5.5: Zincblende GaN için LDA ve GGA yaklaşım yöntemi kullanılarak elde edilen toplam enerji-hacim değişimi

Yapılan fit sonucunda örgü parametresine ek olarak, yığın katsayısı ( $B_0$ ) ve onun basınca göre birinci türevi ( $B'_0$ ) de elde edildi. Yığın katsayısı; kristalin dış kuvvetlere karşı verdiği tepkinin bir ölçüsüdür ve materyallerin dayanıklılığının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir.

Öz uyumlu alan hesapları yapılarak zincblende GaN bileşiği için yapısal parametreler elde edildikten sonra band hesabı yapıldı. Enerji bandı için yapılan hesap Bölüm 2.5.5 de anlatıldığı gibi öz uyumlu olmayan bir hesaptır. Öz uyumlu hesap sonucunda sistemin taban durum dalga fonksiyonu elde edilir. Öz uyumlu olmayan hesapta ise ilgili  $\vec{r}$  konumlarına karşılık gelen enerjiler hesaplanır. Bu enerji değerleri kullanılarak enerji-band diyagramı oluşturulur.

Elde edilen yapısal parametreler kullanılarak yapılan band hesabı sonucunda zincblende yapıdaki GaN bileşiği için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri doğrultuları boyunca çizdirilen enerji band diyagramı Şekil 5.6' deki gibidir.



Şekil 5.6: Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca zincblende yapıdaki GaN bileşiğinin enerji band yapısı



LDA<sub>1Ga<sub>N</sub></sub> pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan hesaplamalar zincblende GaN için 3.1115 eV büyüklüğünde doğrudan band aralığının varlığını ortaya koymaktadır. Valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu  $\Gamma$  noktasında olduğu için zincblende yapıdaki GaN bileşiğinin doğrudan geçişli bir band yapısına sahiptir.

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

Tablo 5.2: Zincblende-GaN ikili bileşiği için LDA ve GGA yöntemi ile ele edilen parametreler

	PPs	$E_{kesme}$ (ryd)	$a$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_{gap}^{\Gamma}$ (eV)
<b>LDA</b>						
Bu Çalışma	LDA1 <sub>GaN</sub> LDA2 <sub>GaN</sub>	60.0 105.0	4.4242 4.4224	210.185 207.319	4.296 4.316	3.112 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
<b>GGA</b>						
Bu Çalışma	GGA1 <sub>GaN</sub>	90.0	4.5413	170.385	4.638	1.617
Ref. d			4.5900	156.000	4.250	1.280
<b>DENEY</b> (Ref. d)						
			4.5000 4.5310	190.000		3.450 3.210

Ref. a : (Yeh ve diğer., 1992)

Ref. b : (Miwa ve Fukumoto, 1993)

Ref. c : (Jenkins ve diğer., 1994)

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

Ref. e : (Wright ve Nelson, 1995)

Elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur. Genel olarak, LDA yöntemi kullanılarak bulunan örgü parametreleri deneysel sonuçlardan daha düşük, yığın katsayısı ise daha büyüktür. GGA yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlara

bakıldığında ise bu durumun tam tersinin geçerli olduğu yani örgü parametresinin deneysel sonuçlardan daha büyük, yığın katsayısının daha küçük olduğu söylenebilir.

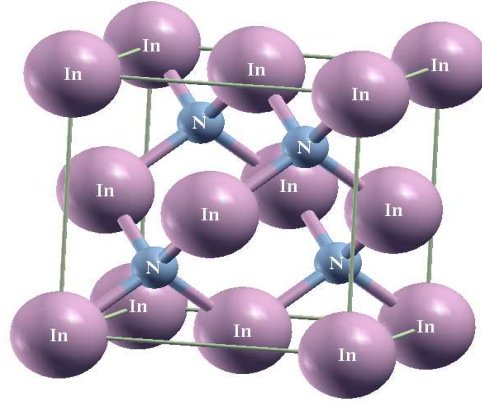
LDA yöntemi kullanarak hesaplanan örgü parametreleri deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %1.7 daha düşük, GGA yöntemi ile elde edilen sonuçlar ise deneysel sonuçtan %0.9 daha büyüktür.

GaN bileşiğinin zincblende fazının yığın katsayısı; LDA hesapları ile deneysel sonuçtan  $\sim$  %8.7 – 10.0 daha büyük, GGA hesabı ile  $\sim$  %10.9 daha düşük olarak elde edildi.

$E_g$  band aralığı değerlerine bakılırsa LDA ve GGA yöntemi ile elde edilen değerler arasında büyük oranda fark olduğu ve GGA yöntemi ile elde edilen değer deneysel değerden yarı yarıya düşük olduğu farkedilmektedir. DFT, yapısal özelliklerin belirlenmesinde üstündür fakat;  $E_g$  değerinin belirlenmesinde çok etkili ve güçlü bir yöntem değildir.

Farklı pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak yapılan hesapların sonuçlarına bakılarak zincblende GaN için iyi çalışan bir pseudopotansiyel çifti belirlenebilir. Tablo 5.2' deki  $LDA1_{GaN}$  ve  $LDA2_{GaN}$  pseudopotansiyelleri için elde edilen sonuçlara bakıldığında örgü parametresinin değerlerinin ve  $E_g$  değerlerinin birbirine ve deneysel sonuçlara yakın olduğu, dolayısıyla her iki LDA çiftinin de bu yapı için uygun pseudopotansiyeller olduğu söylenebilir. Hesap zamanı açısından karşılaştırılacak olursa;  $LDA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çifti için  $E_{kesme}$  değeri diğer pseudopotansiyel çiftine göre daha küçük olduğundan hesap süresi daha kısadır. Sonuç olarak Zincblende-GaN için yapılacak olan ileri hesaplarda  $LDA1_{GaN}$  çiftinin kullanılması daha avantajlı olacaktır.

### 5.1.2 Zinblendede InN Bileşimi



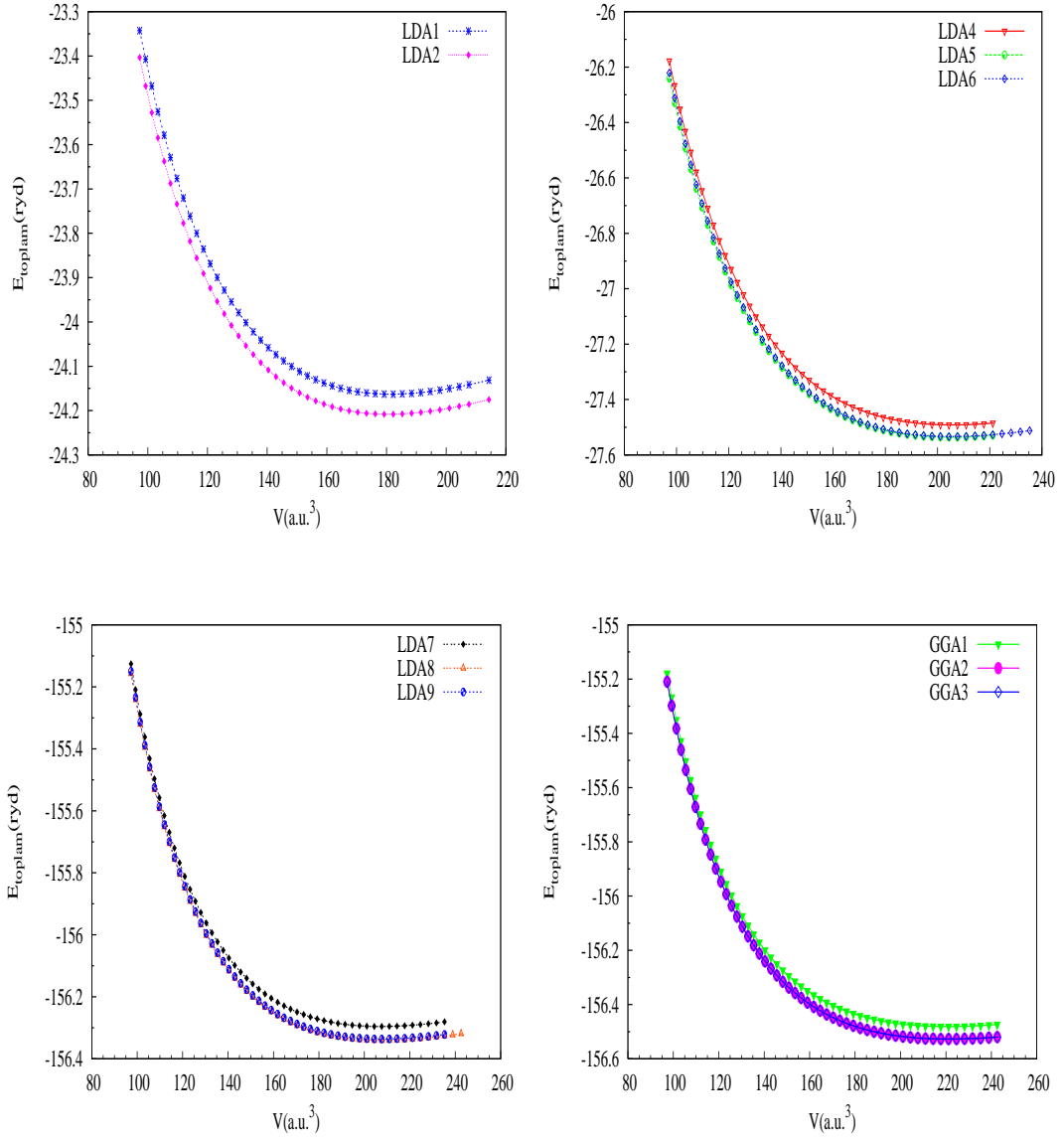
Şekil 5.7: Zinblendede yapıdaki InN

Zinblendede InN için öz uyumlu ve öz uyumlu olmayan hesaplar zinblendede GaN için yapılan hesaplarla aynıdır. İlk olarak Tablo 5.1’de InN için verilen pseudopotansiyel çiftlerinin her biri için  $E_{kesme}$  testi yapılırken  $LDA3_{InN}$  çiftine ait  $E_{toplam} - E_{kesme}$  grafiğinin yakınsamadığı ortaya çıktı. Dolayısıyla bu pseudopotansiyel çifti için diğer hesaplar yapılmadı.

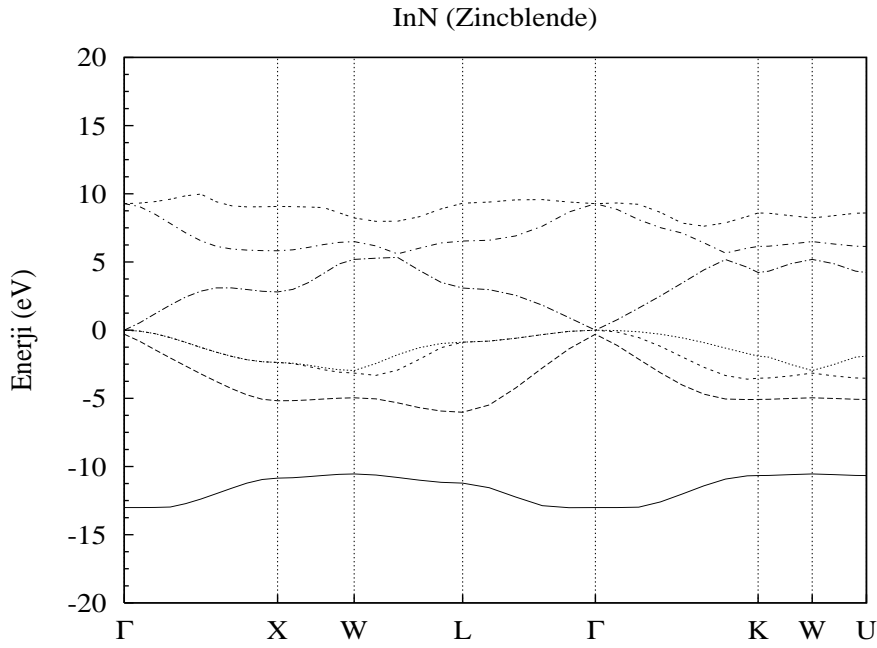
Her bir pseudopotansiyel çifti için  $E_{kesme}$  değeri belirlendikten sonra  $k$  noktası testlerinin sonucunda burada da yine  $10 \times 10 \times 10$  luk  $k$  noktası seti seçildi.

Zinblendede InN hesaplarında kullanılan her bir pseudopotansiyel çifti için elde edilen toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişim grafiği Şekil 5.8’deki gibidir.

Şekil 5.8’deki eğrilerin her birinin Vinet hal denklemine fit edilmesiyle zinblendede InN’ın yapısal özellikleri, çalışılan her bir pseudopotansiyel çifti için, Tablo 5.3’deki gibidir. Bu özellikler kullanılarak yapılan özuyumlu olmayan hesap sonucunda band grafiği ise Şekil 5.9’deki gibi elde edildi.



Şekil 5.8: Zincblende InN için LDA ve GGA yaklaşım yöntemi kullanılarak elde edilen toplam enerji-hacim değişimi



Şekil 5.9: Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca zincblende yapıdaki InN bileşiğinin enerji band yapısı

Band grafiğinden de anlaşıldığı gibi zincblende InN'ın valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasında olduğundan zincblende-InN doğrudan geçişli bir band yapısına sahiptir.

Tablo 5.3'ün yardımıyla farklı pseudopotansiyel çiftleri ile zincblende InN için yapılan hesap sonuçlarına göre bu bileşik için iyi çalışan bir pseudopotansiyel çifti belirlenebilir. Örgü parametresi ve yığın katsayısı değerleri için  $LDA7_{InN}$ ,  $LDA8_{InN}$  ve  $LDA9_{InN}$  pseudopotansiyelleri kullanılarak elde edilen sonuçlar deneysel değerlere, diğer pseudopotansiyellere göre, daha yakındır.  $LDA7_{InN}$ ,  $LDA8_{InN}$  ve  $LDA9_{InN}$  pseudopotansiyellerinin her birinin bu yapı için uygun pseudopotansiyeller olduğu söylenebilir. Bu pseudopotansiyeller arasında  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çiftinin kesme enerji değeri daha düşüktür.  $E_{kesme}$  değerinin küçük olması  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çiftinin hesap zamanı açısından diğerlerine göre daha avantajlı olduğunu gösterir. Dolayısıyla zincblende yapıdaki InN bileşiği için yapılacak olan ileri hesaplarda  $LDA7_{InN}$  çiftinin kullanılması daha uygundur.

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

	PPs	$E_{\text{kesme}}$ (ryd)	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_{\text{gap}}^{\Gamma}$ (eV)
<b>LDA</b>						
<b>Bu Çalışma</b>	LDA1 <sub>InN</sub>	55.0	4.7567	205.486	4.632	1.4845
	LDA2 <sub>InN</sub>	110.0	4.74829	204.231	4.699	1.5282
	LDA4 <sub>InN</sub>	60.0	4.96041	181.881	4.672	0.514
	LDA5 <sub>InN</sub>	100.0	4.95679	178.177	4.738	0.537
	LDA6 <sub>InN</sub>	160.0	4.95552	183.648	4.668	0.5185
	<b>LDA7<sub>InN</sub></b>	<b>50.0</b>	<b>4.97219</b>	<b>139.862</b>	<b>5.090</b>	<b>0.0</b>
	LDA8 <sub>InN</sub>	110.0	4.97728	138.231	5.141	0.0
	LDA9 <sub>InN</sub>	100.0	4.98027	135.644	5.213	0.0
	Ref. a			5.004	140.000	4.38
Ref. b			4.932	140.000		-0.35
Ref. c			4.983			
<b>GGA</b>						
<b>Bu Çalışma</b>	GGA1 <sub>InN</sub>	130.0	5.08287	112.562	5.231	0.0
	GGA2 <sub>InN</sub>	130.0	5.09105	109.292	5.329	0.0
	GGA3 <sub>InN</sub>	130.0	5.08958	110.083	5.315	0.0
<b>Deney</b> (Ref. a)			<b>4.98</b>	<b>137.000</b>		

Ref. a : (Stampfl ve de Walle, 1999)  
 Ref. b : (Wright ve Nelson, 1995)  
 Ref. c : (Yeh ve diğer., 1992)

LDA yönteminde LDA7<sub>InN</sub> pseudopotansiyeli kullanılarak elde edilen örgü parametresi deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %0.15 daha düşük, yığın katsayısı değeri ise %2.06 daha büyüktür. GGA yöntemi ile elde edilen örgü parametresi sonuçları ise deneysel değerden yaklaşık %2.1 daha büyük, yığın katsayısı değerleri ise yaklaşık %21 daha düşüktür.

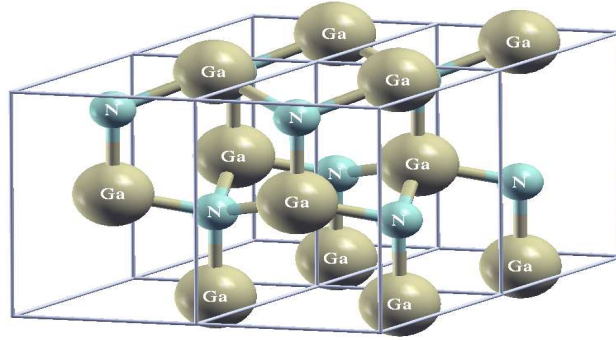
## 5.2 Wurtzite Yapı İçin PWscf Sonuçları

Wurtzite yapıdaki bileşiklerin elektronik yapısı için gerçekleştirilen hesapların input dosyasında ”&system” içindeki değişkenler wurtzite yapıya göre özelleştirilir. Ayrıca denklem 5.2.1 ile tanımlanan wurtzite yapıdaki baz atomlarının konumları da *ATOMIC\_POSITIONS* kısmında yazılır.

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

Başlangıçta yapı, ideal wurtzite yapı olarak düşünülür. Yani  $c/a$  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



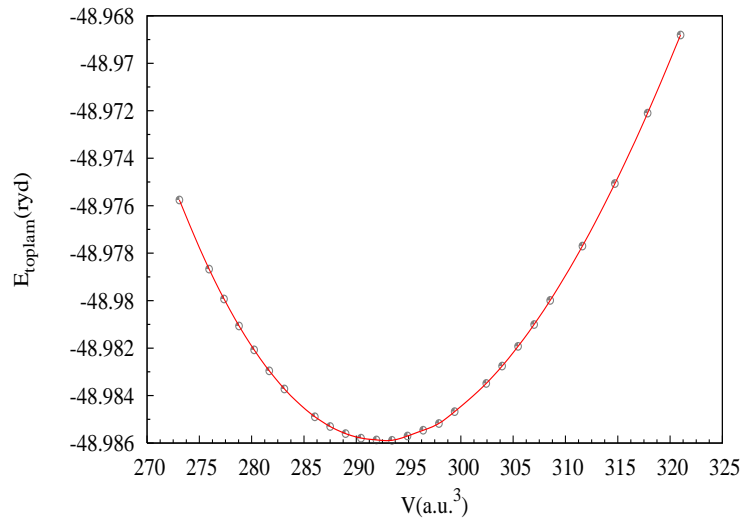
Şekil 5.10: Wurtzite GaN 'ın ilkel hücresi

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.

Wurtzite yapıyı belirleyen üç tane örgü parametresi olduğu için  $(a, c, u)$  bu kristal yapının yapısal özelliklerini belirlemek için izlenen yol zincblende yapıda izlenen yoldan farklıdır.

İlk adımda kabaca sistemin dengedeki hacim değeri  $V_0$ ' ı belirlemek için hesap yapıldı. Bunun için  $c/a$  oranının ideal değeri alınarak belirli aralıkta  $a$  örgü parametresi değerleri değiştirilerek toplam enerji hesabı yapıldı. Bu kısımdaki hesaplar, öz uyumlu alan hesabından farklı olarak, denge (relaxation) hesabı ile yapılır. Denge hesabında; 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.

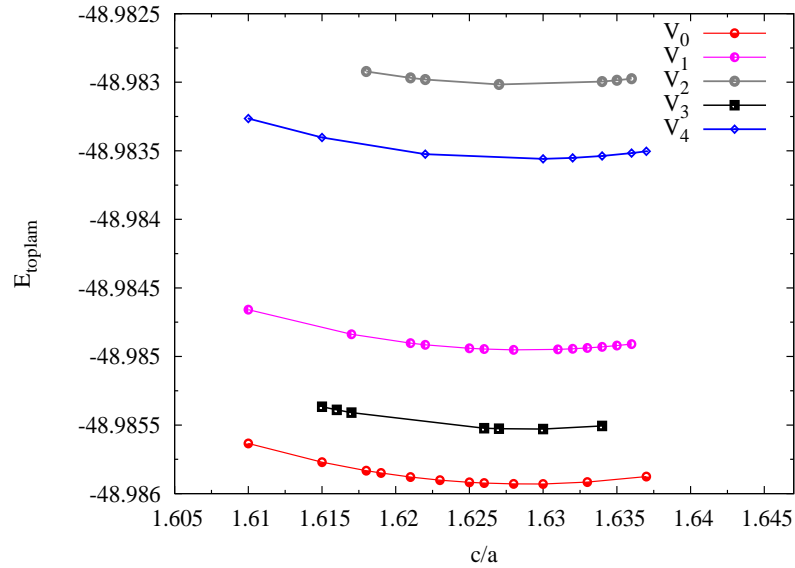
Toplam enerji hesabının sonuçları kullanılarak kabaca  $E_{toplama} - V$  grafiği elde edildi. Wurtzite GaN için  $LDA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan hesaplar sonucunda çizdirilen  $E_{toplama} - V$  grafiği Şekil 5.11 ' deki gibidir.



Şekil 5.11: Wurtzite-GaN bileşiği için toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişimi



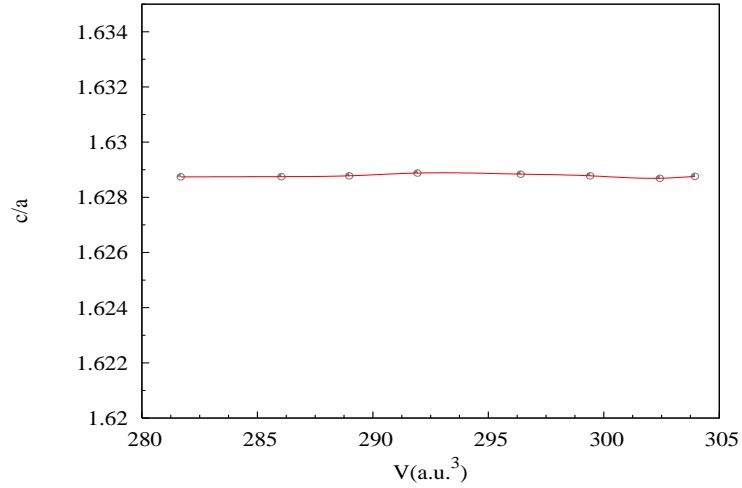
$E_{toplam} - V$  grafiğinden sistemin dengedeki hacim değeri ( $V_0$ ) yaklaşık olarak belirlenebilir. Şekil 5.11' deki grafik için  $V_0$  hacminin değeri kabaca  $V_0 = 291.9304$  ( $a.u.$ )<sup>3</sup> olarak belirlendi. Bu  $V_0$  değerinin altında ve üstünde farklı hacimler seçildi. Alınan bu hacim değerlerinin her biri için hacim değeri sabit kalacak şekilde belirli aralıkta  $c/a$  değerleri değiştirilerek toplam enerji hesabı yapıldı ( $c/a$  değerleri için 1.615 den 1.637 ye kadar 0.001 adımla değişim yapıldı). Sabit tutulan her bir hacim değeri için yapılan hesapların sonucunda  $E_{toplam} - c/a$  grafiği elde edildi.



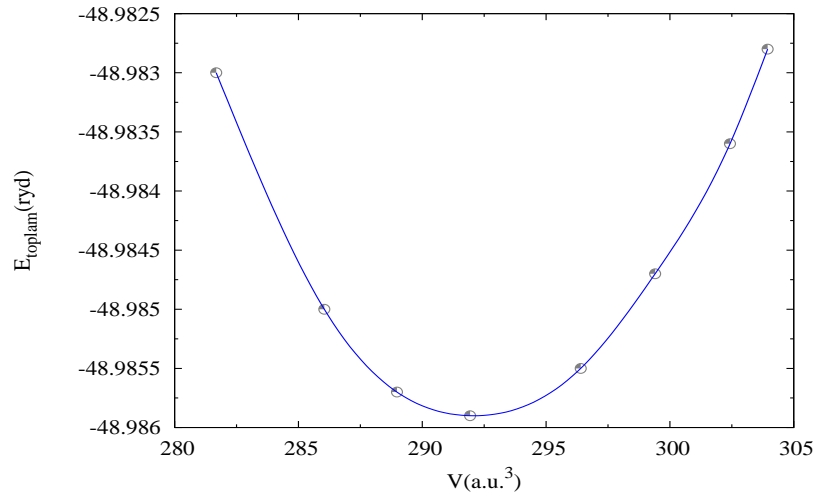
Şekil 5.12: Wurtzite-GaN bileşiği için toplam enerjinin  $c/a$  oranına göre değişimi

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  $E_{toplam}$  değerine,  $a_2$  katsayısı ise  $c/a$  oranına karşılık gelir. Fit sonucunda her bir hacim değeri için optimum  $c/a$  değeri elde edildi. Burada elde edilen  $c/a$  değerleri arasından minimum enerjiye sahip olan değer, sistemin dengedeki  $c/a$  değeridir. Fit sonucunda elde edilen parametreler kullanılarak  $c/a - V$ ,  $E_{toplam} - V$  grafikleri

izdirildi (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.

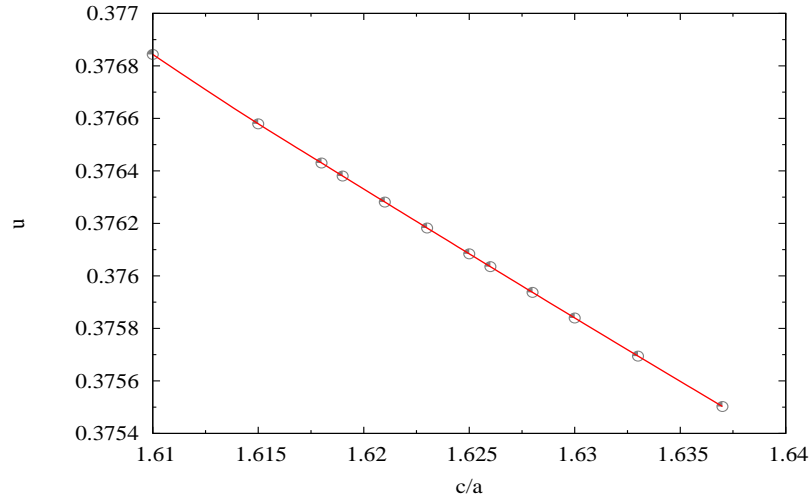


Şekil 5.13:  $c/a$  oranının birim hücre hacmine göre değışimi



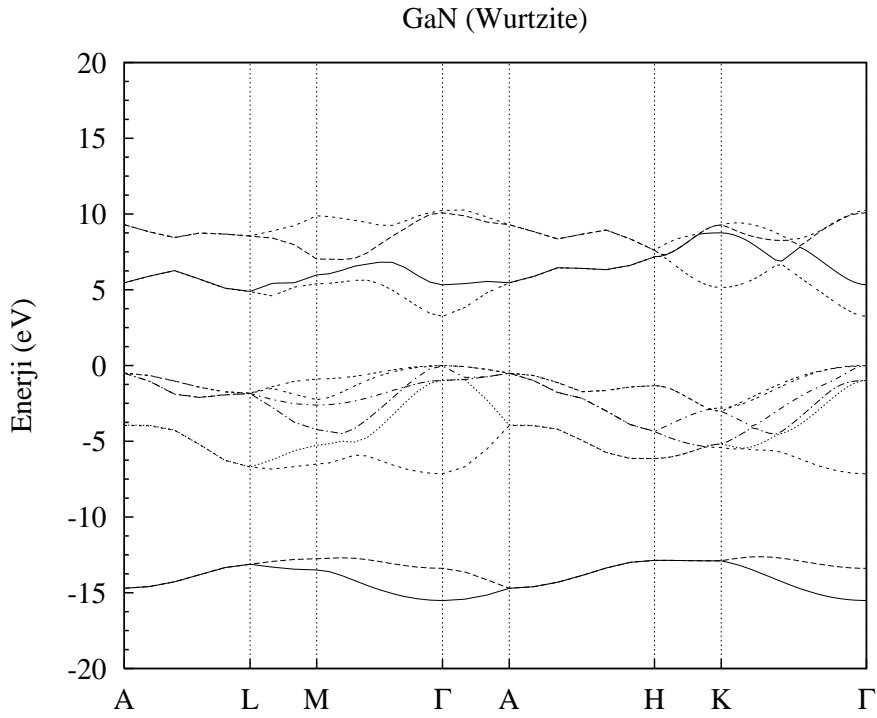
Şekil 5.14: EOS' e fit edilen, toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değışim grafiği

İlk başta kabaca belirlenen  $V_0$  değeri için yapılan denge hesabının sonuçları kullanılarak  $u - c/a$  grafiği çizdirildi. Bu eğri, *Xmgrace* programında lineer bir fonksiyona fit edildi. Buradan da sistemin dengedeki  $u$  değeri elde edildi.



Şekil 5.15: Wurtzite yapı için  $u$  parametresinin  $c/a$  oranına göre değişimi

Çalışılan kristal yapı için elde edilen yapısal özellikler ( $a$  örgü parametresi,  $c/a$  oranı ve  $u$  iç parametresi) kullanılarak öz uyumlu olmayan hesap ile wurtzite GaN için enerji dağılım eğrisi elde edilir. Brillouin bölgesindeki yüksek simetri doğrultuları boyunca çizdirilen enerji dağılım eğrisi Şekil 5.16 'daki gibidir.



Şekil 5.16: Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca wurtzite yapıdaki GaN bileşiğinin enerji band yapısı

Şekil 5.16' ya göre wurtzite-GaN 'ın band yapısı ile ilgili olarak; valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasında olduğundan doğrudan geçişli olduğu söylenebilir.  $LDA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çiftinin kullanıldığı hesaplarda  $E_g = 3.250 \text{ eV}$  olarak elde edildi.

Yapılan hesaplar sonucunda wurtzite GaN bileşiği için elde edilen yapısal ve elektronik parametreler Tablo 5.4 deki gibidir.

Tablo 5.4' de elde edilen sonuçlara bakılırsa LDA yöntemi kullanılarak farklı pseudopotansiyel çiftleri için yapılan hesap sonuçlarının birbirleriyle ve deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülür. Daha önce elde edilen zincblende GaN hesap sonuçlarına benzer şekilde burada da wurtzite GaN bileşiği için  $LDA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çiftini seçmek ileri hesaplar için avantajlıdır.

Tablo 5.4: Wurtzite GaN bileşiği için sonuçlar

	PPs	$E_{kesme}$ (ryd)	$a$ (Å)	$c/a$	$u$	$B_0$ (GPa)	$B'_0$	$E_{gap}^{\Gamma}$ (eV)
<i>LDA</i>								
<b>Bu</b> <b>Çalışma</b>	<b>LDA1<sub>GaN</sub></b>	<b>80.0</b>	<b>3.1307</b>	<b>1.6289</b>	<b>0.3759</b>	<b>210.547</b>	<b>6.905</b>	<b>3.25</b>
	LDA2 <sub>GaN</sub>	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>								
<b>Bu</b> <b>Çalışma</b>	GGA1 <sub>GaN</sub>	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
<b>DENEY</b> (Ref. a)			<b>3.1800</b> <b>3.1920</b>	<b>1.624</b>	<b>0.3750</b>	<b>188.000</b> <b>245.000</b>	<b>3.200</b> <b>4.300</b>	<b>3.65</b> <b>3.44</b> <b>3.41</b>

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

Ref. b : (Wright ve Nelson, 1995)

Ref. c : (Yeh ve diğer., 1992)

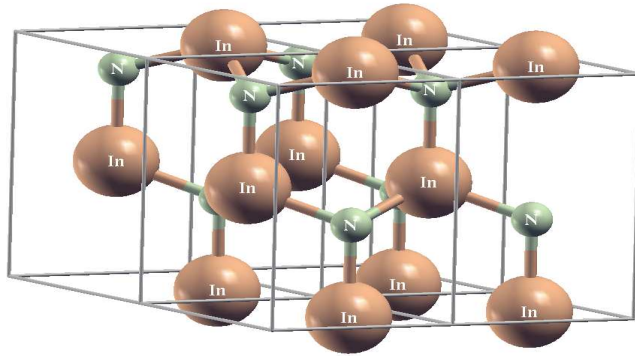
Ref. d : (Camp ve diğer., 1991)

Ref. e : (Min ve diğer., 1992)

Ref. f : (Miwa ve Fukumoto, 1993)

LDA yöntemi ile  $LDA1_{GaN}$  pseudopotansiyel çiftini kullanarak hesaplanan  $a$  örgü parametresi deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %1.6 daha düşük,  $c/a$  oranı %0.3 daha büyük, GGA yöntemi ile elde edilen  $a$  örgü parametresi ise deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %1.0 daha büyük,  $c/a$  oranı ise %0.3 daha büyüktür.

### 5.2.2 Wurtzite $InN$ Bileşiği



Şekil 5.17: Wurtzite  $InN$ ' in birim hücresi

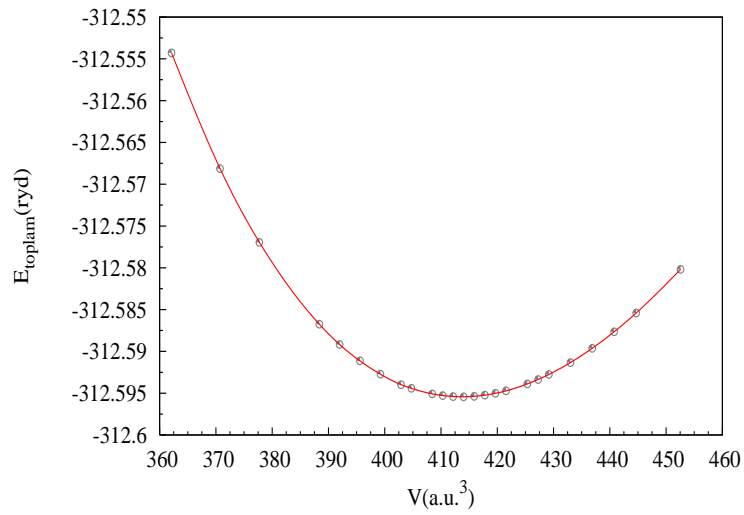
Wurtzite  $InN$ ' in da yapısal ve elektronik özelliklerini belirlemek için yapılan öz uyumlu hesaplar, denge hesapları ve öz uyumlu olmayan hesaplar wurtzite  $GaN$  için yapılan hesaplarla aynıdır.

Zincblende  $InN$ ' da olduğu gibi burada da Tablo 5.1' de  $InN$  için verilen pseudopotansiyel çiftlerinden  $LDA3_{InN}$  dışındaki diğer pseudopotansiyellerin her birisi için ayrı ayrı hesap yapıldı.  $LDA3_{InN}$  çifti için yapılan  $E_{kesme}$  testi sonucunda  $E_{toplama} - E_{kesme}$  grafiği wurtzite yapı için de yakınsamadığı için bu çift için hesaplamalar yapılmadı.

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.

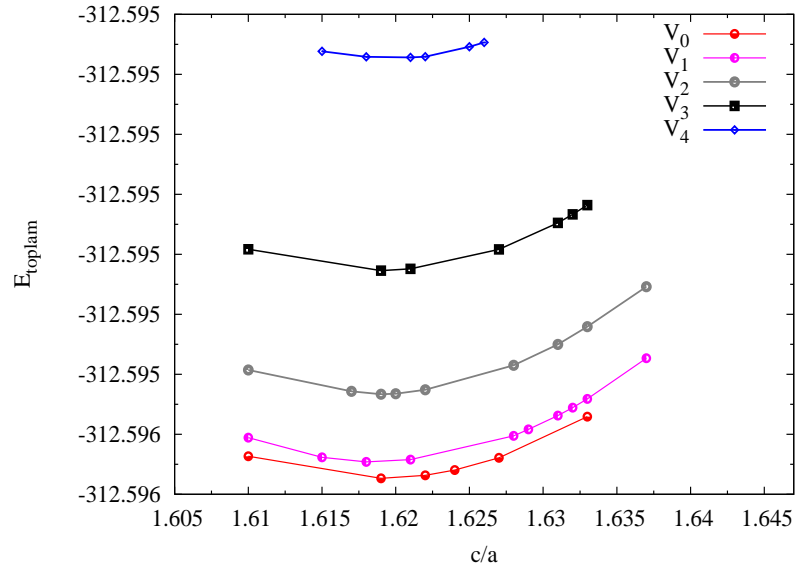
Yapıya ait örgü parametreleri wurtzite GaN bileşiği için yapılan hesaplara benzer şekilde elde edildi.

İlk olarak sistemin dengedeki hacim değerini kabaca belirlemek için yapılan denge hesaplarının sonunda çizdirilen  $E_{toplam} - V$  grafiği Şekil 5.18 ' deki gibidir.



Şekil 5.18: Wurtzite-InN bileşiği için toplam enerjinin birim hücre hacmine göre değişimi

Şekil 5.18'deki grafik için  $V_0$  hacminin değeri kabaca  $V_0 = 414.0197 (a.u.)^3$  olarak belirlendi. Bu  $V_0$  değeri ve civarında alınan farklı hacim değerlerinin her biri sabit tutularak yapılan denge hesaplarının sonucunda elde edilen  $E_{toplam} - c/a$  grafiği ise Şekil 5.19' deki gibidir.



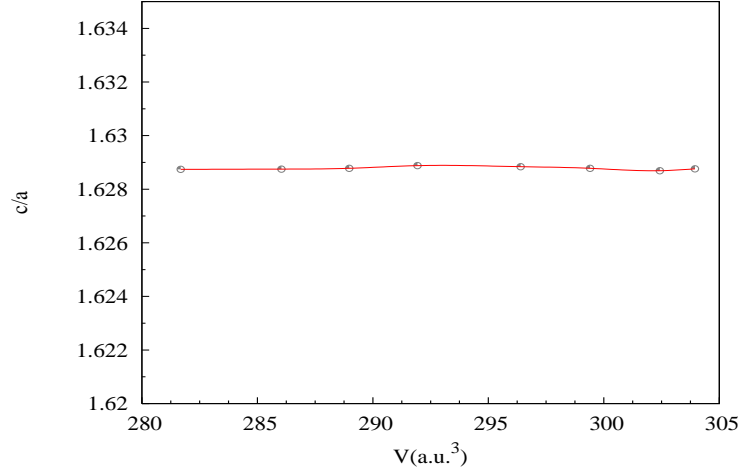
Şekil 5.19: Wurtzite-InN bileşiği için toplam enerjinin  $c/a$  oranına göre değişimi

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

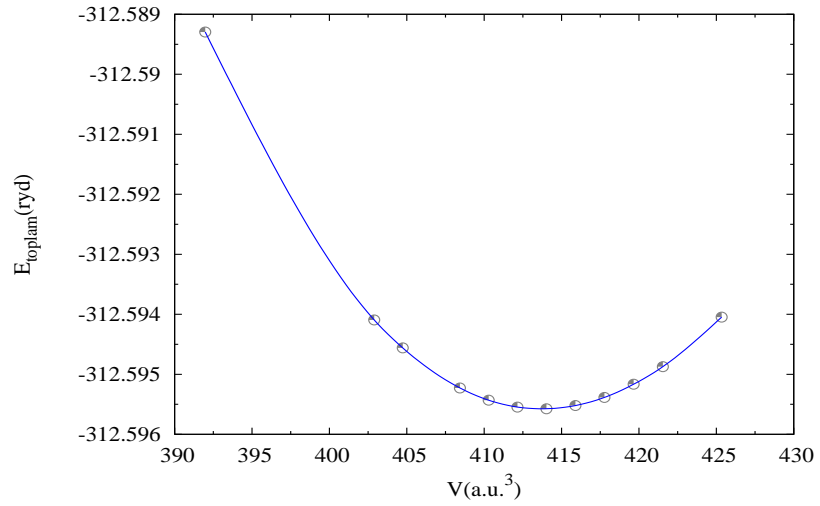
Denge hesabının sonuçları kullanılarak çizdirilen  $u - c/a$  grafiği yine *Xmgrace* programında linear bir fonksiyona fit edildi. Buradan da sistemin dengedeki  $u$  değeri elde edildi (Şekil 5.22).

Wurtzite-InN' a ait yapısal özellikler elde edildikten sonra öz uyumlu olmayan hesap sonucunda Brillouin bölgesindeki yüksek simetri doğrultuları boyunca çizdirilen enerji band diyagramı Şekil 5.23 ' deki gibidir.

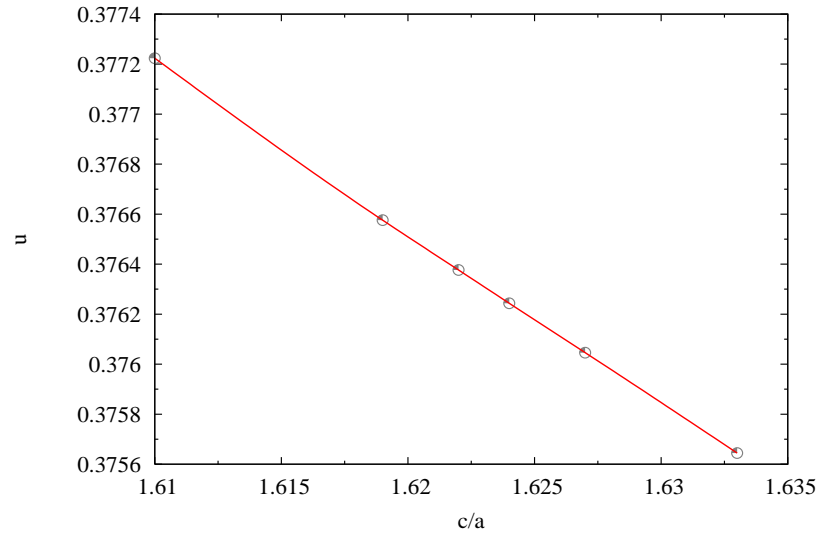




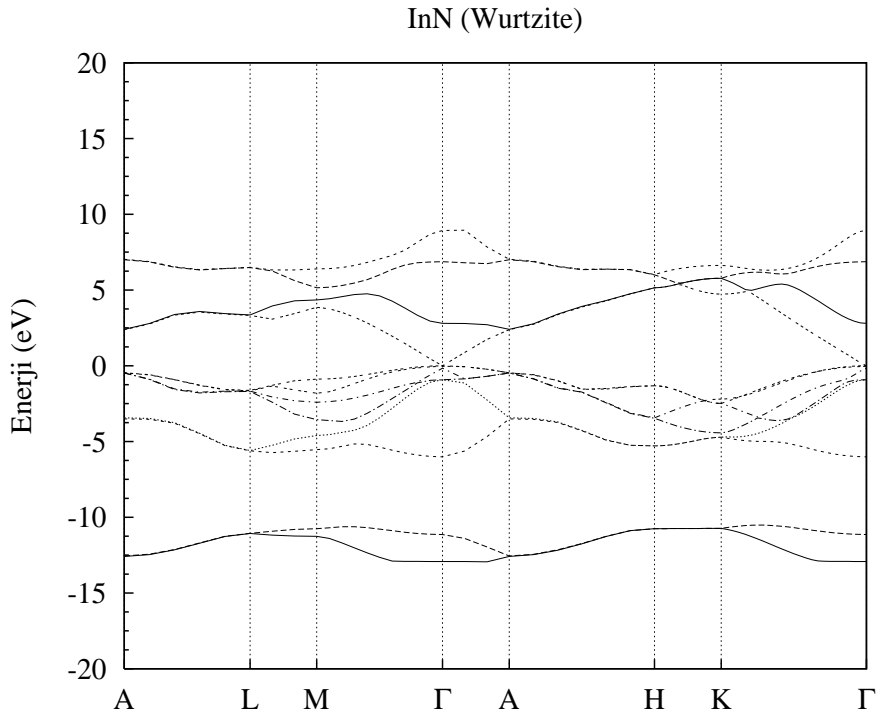
Şekil 5.20:  $c/a$  oranının birim hücre hacmine göre değişimi



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



Şekil 5.22: Wurtzite yapı için  $u$  parametresinin  $c/a$  oranına göre değişimi



Şekil 5.23: Brillouin Bölgesindeki yüksek simetri noktaları boyunca wurtzite yapıdaki InN bileşiğinin enerji band yapısı

Valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasındadır. Dolayısıyla Wurtzite-InN bileşiği de doğrudan geçişli band yapısına sahiptir.  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çifti kullanılarak yapılan hesapların sonucunda  $E_g = 0.0$  eV olarak elde edildi. Çalışılan diğer pseudopotansiyel çiftleri için elde edilen band aralığı değerleri ve yapısal özellikler Tablo 5.5 daki gibidir.

Tablo 5.5' den bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar birbirleriyle ve deneysel sonuçlarla karşılaştırdığında zincblende InN bileşiğinin sonuçlarına benzer şekilde  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çifti bu yapı için uygun pseudopotansiyel çifti olarak seçilebilir.

LDA yöntemi ile  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çiftini kullanarak hesaplanan  $a$  örgü parametresi deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %0.3 – 0.6 daha düşük,  $c/a$  oranı %0.3 – 0.5 daha büyük, GGA yöntemi ile elde edilen  $a$  örgü parametresi ise deneysel sonuçtan yaklaşık olarak %1.6 – 1.9 daha büyük,  $c/a$  oranı ise %0.4 – 0.6 daha büyüktür.

Tablo 5.5: Wurtzite yapıdaki InN bileşiği için sonuçlar

	PPs	E <sub>kesme</sub> (ryd)	a (Å)	c (Å)	c/a	u	B <sub>0</sub> (GPa)	B' <sub>0</sub>	E <sup>I</sup> <sub>gap</sub> (eV)
<b>LDA</b>									
<b>Bu Çalışma</b>	LDA1 <sub>InN</sub>	60.0	3.3790	5.4211	1.6043	0.3778	208.098	4.723	1.636
	LDA2 <sub>InN</sub>	164.0	3.3743	5.4152	1.6049	0.3778	216.752	3.846	1.000
	LDA4 <sub>InN</sub>	50.0	3.5230	5.6558	1.6054	0.3776	202.172	3.011	0.643
	LDA5 <sub>InN</sub>	155.0	3.5200	5.6547	1.6064	0.3776	184.595	4.390	0.665
	LDA6 <sub>InN</sub>	165.0	3.5224	5.6580	1.6063	0.3775	169.912	5.536	0.632
	<b>LDA7<sub>InN</sub></b>	<b>85.0</b>	<b>3.5233</b>	<b>5.7030</b>	<b>1.6186</b>	<b>0.3766</b>	<b>145.220</b>	<b>4.859</b>	<b>0.00</b>
	LDA8 <sub>InN</sub>	185.0	3.5251	5.7064	1.6188	0.3766	145.533	4.866	0.00
	LDA9 <sub>InN</sub>	155.0	3.5255	5.7083	1.6192	0.3766	145.107	4.920	0.00
	Ref. a			3.5440	5.7620	1.6260	0.3770	140.000	6.030
Ref. b			3.5010		1.6190	0.3784	139.000		-0.04
<b>GGA</b>									
	GGA1 <sub>InN</sub>	130.0	3.6043	5.8068	1.6111	0.3771	119.382	5.006	0.00
	GGA2 <sub>InN</sub>	140.0	3.5986	5.8419	1.6234	0.3764	119.8861	4.923	0.00
	GGA3 <sub>InN</sub>	140.0	3.5986	5.8419	1.6234	0.3764	118.812	5.029	0.00
Ref. a			3.614	5.884	1.628	0.3770	116.110	7.330	-0.37
<b>DENEY</b>									
Ref. a			3.5330	5.6930	1.6110	0.3750	125.000	12.700	1.90
Ref. b			3.5440		1.6130		126.000 139.000		1.89

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

Ref. b : (Wright ve Nelson, 1995)

## BÖLÜM ALTI

### WURTZITE $In_xGa_{1-x}N$ ALAŞIMININ ENERJİ-BAND YAPISI HESABI

#### 6.1 Giriş

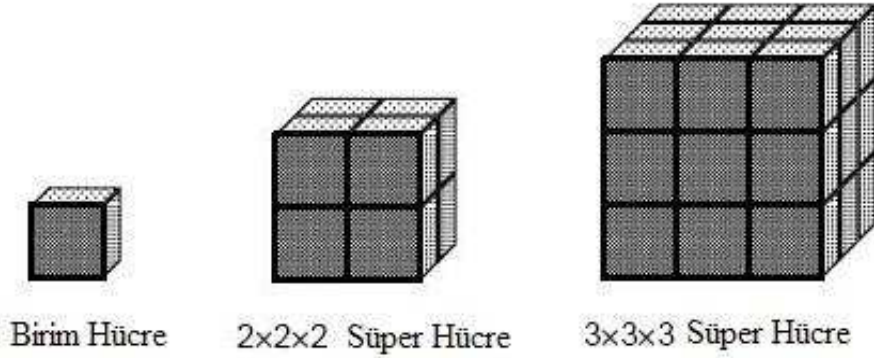
III-nitrat yarıiletkenler yüksek erime noktası, yüksek sertlik derecesi, yüksek termal iletkenlik, kübik esneklik modülü gibi birçok mükemmel mekaniksel özelliklerden dolayı optoelektronik metal olma özelliği taşımaktadırlar. Ayrıca düşük dielektrik geçirgenlik ve görünür bölge ile UV bölge arasında geniş enerji band aralığı gibi uygun optiksel özelliklere sahiptirler. Birçok nitrit kristal metaller doğrudan enerji band aralığına sahiptirler. III-nitrat yarıiletkenlerin asıl uygulama alanları görüntü için yüksek verimli ışık yayan diyodları (LED) ve yüksek yoğunluklu optiksel depolama (hafıza) ile yüksek çözünürlüklü lazer yazıcılar için lazer diyodları (LD) içerir.

Günümüzde kübik zincblende ve hegzagonal wurtzite olmak üzere iki temel yapıdan oluşan III-nitrat alaşımlar kullanılmaktadır. Wurtzite yapı doğrudan band aralığına sahip olduğu için sıklıkla bu yapı kullanılmaktadır.

#### 6.2 Wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ Alaşımı

Wurtzite yapıdaki  $In_xGa_{1-x}N$  üçlü alaşımının yapısal ve elektronik özellikleri PWscf programı kullanılarak ab initio hesaplamalar yardımı ile elde edildi. Wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımını modellemek için 16-atomlu  $In_nGa_{8-n}N$  süper hücresi kullanıldı. Yani boyutu  $2 \times 2 \times 1$  olan süper hücre kullanılarak hesaplamalar yapıldı.

Birim hücrelerin bir araya getirilmesi sonucunda süper hücreler oluşur (Şekil 6.1). Süper hücrelerin de bir araya getirilmesiyle cluster lar oluşturulur.



Şekil 6.1: Süper hücre

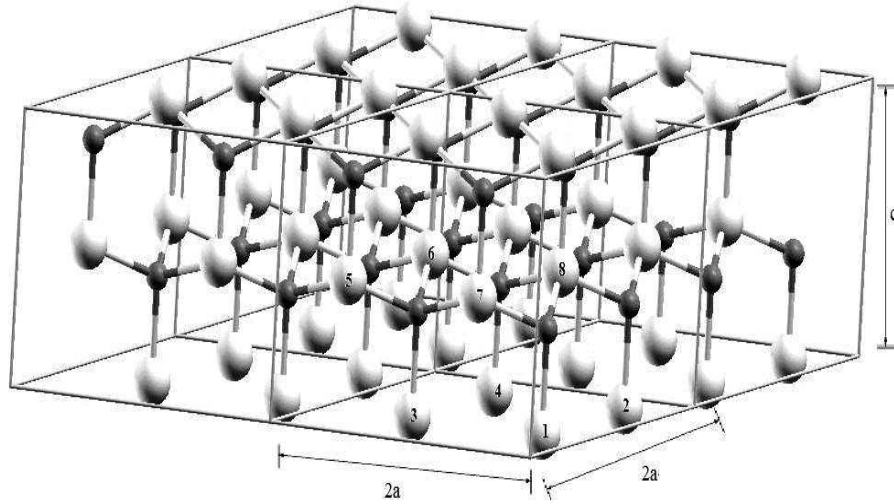
Üçlü alaşım için yapılan hesaplarda süper hücre kullanılmasının nedeni;  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının tek kristal olmamasıdır. Yapıya  $In$  atomu katkısı söz konusudur. Yapıya katkılanan  $In$  atomunun yeri belli değildir. Dolayısıyla; belirli bir olasılıkla yapı içinde herhangi bir yere gelebilir. Eğer  $In$  atomunun yapıdaki yeri belli olsaydı bu alaşım tek-kristal olurdu.  $In$  atomlarının yapıdaki mevcut  $Ga$  atomları ile yer değiştirmesi ile  $In$  atomu katkısı sağlanır.

Üçlü alaşım için süperhücre değil de birim hücre seçilseydi; örneğin zincblende yapı için birim hücrede farklı türde iki tane baz atomu olduğundan yapıya  $In$  katkısı yapıldığında  $Ga$  atomunun yerini alacaktır.  $In$  atomu katkı oranı %100 olacaktır. Dolayısıyla  $InN$  bileşiği elde edilmiş olur. Wurtzite yapı için ise birim hücrede iki tür olmak üzere toplamda 4 tane baz atomu vardır. Yapıya sadece %50 ve %100 oranında  $In$  katkısı yapılabilir ( $x = 0.0, 0.5, 1.0$ ). Farklı oranlarda  $In$  atomu katkısı içeren alaşımlar elde edilmek istenildiğinde yapının birkaç tane birim hücreden oluşması gerekir. Bu durumda ise süper hücreler elde edilir. Süper hücrenin seçilen boyutlarına göre farklı farklı katkılar içeren alaşımlar elde edilebilir. Bu çalışmada, boyutu  $2 \times 2 \times 1$  olan yani 16-atomdan oluşan süper hücre seçilerek  $In$  atomu katkı oranı  $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375,$

0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1 için hesaplamalar gerçekleştirildi.

16-atomlu süper hücreler, alaşımları tanımlayan temel clusterlar olarak kullanılabilir.

Her bir clusterın yapısı;  $a$ ,  $c$  örgü sabitleri ve  $u$  iç parametresi toplam enerji minimizasyonu ile belirlenir. Her bir cluster hücresi  $\vec{a} = 2\vec{a}_1, \vec{b} = 2\vec{a}_2, \vec{c} = \vec{a}_3$  vektörleri ile tanımlıdır.  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel wurtzite hücrenin temel öteleme vektörleridir.



Şekil 6.2: Wurtzite yapıdaki clusterda atomların konumları. Beyaz atomlar Ga atomlarını (kanyonları), siyah atomlar ise N atomlarını (anyonları) gösterir

In atomunun katkısı  $n_j = 0, \dots, 8$  e kadar değişeceğinden yapıda farklı atomik konfigürasyonlar oluşur.  $j$  clusterındaki In atomlarının sayısı  $n_j$  ise sadece bu cluster için  $\binom{8}{n_j}$  farklı konfigürasyon söz konusudur. Dolayısıyla

konfigürasyonların toplam sayısı  $\sum_{n_j=0}^8 \binom{8}{n_j} = 256$  'dır. Enerji dejenerasyonu gözönünde bulundurulursa sonuç olarak farklı konfigürasyonlarda 22 cluster oluşur. Bu clusterlar Tablo 6.1 verilmiştir.

Tablo 6.1: 16 atomlu wurtzite yapı için bütün olası konfigürasyonlar. Numaralandırılan In atomlarına karşılık gelen konumlar Şekil 6.2 de gösterildiği gibidir.

$j$	$n_j$	$g_j$	In atomları	$j$	$n_j$	$g_j$	In 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

Alaşımın termodinamik, yapısal ya da elektronik özelliğini tanımlayan 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.

$$P(x, T) = \sum_{j=0}^J x_j(x, T) P_j \quad (6.2.1)$$

Burada  $x_j$ ;

$$x_j = g_j x^{n_j} (1 - x)^{n - n_j} \quad (6.2.2)$$

ile tanımlıdır (Teles ve diğer., 2000).  $n$  yapıdaki toplam atom sayısı,  $n_j$  ise önceden tanımlandığı gibi  $j$  clusterındaki In atomlarının sayısıdır.

Üçlü alaşımların fiziksel özellikleri genellikle Vegard kuralına dayanarak incelenir. Yani üçlü alaşımların örgü sabitleri hesaplanırken iki farklı ikili bileşiklerin örgü sabitlerinin lineer kombinasyonu alınır.

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



$In_xGa_{1-x}N$  alaşımının ortalama yasak band genişliği ise bileşim oranına göre;

$$E_g(x, T) = (1 - x)E_g(GaN) + xE_g(InN) - bx(1 - x) \quad (6.2.4)$$

bağıntısından hesaplanır. Burada  $b$ , doğrusallıktan sapma miktarını belirten band aralığı bowing katsayısıdır.

### 6.2.1 Wurtzite $In_xGa_{1-x}N$ Alaşımına İçin PWscf Sonuçları

Wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$  l bileşiminin yapısal özellikleri  $x$  bileşim oranına göre hesaplandı. Bu yapı için In atomunun katkı oranının  $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1$  olduğu durumlarda alaşımın yapısal ve elektronik özellikleri elde edildi.

$x = 0$  olduğu durumda  $GaN$  süper hücresi,  $x = 1$  olduğu durumda ise  $InN$  süper hücresi elde edilir.  $x = 0.125$  olduğu durum yapıya 1 tane  $In$  atomu katkısı olduğunu belirtir. Yani ele alınan 16 atomlu yapının içerdiği 8  $Ga$  atomundan birinin yerini  $In$  atomu alır ( $x = n_{In}/8$ ).

#### Yapısal zellikler

l bileşik için yapılan hesaplarda kullanılan pseudopotansiyel çiftleri önceki yapılan hesapların sonuçlarına bakılarak seçildi. LDA yöntemine göre wurtzite  $GaN$  bileşiği için  $LDA1_{GaN}$ , wurtzite  $InN$  bileşiği için ise  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çiftleri seçilmişti. Dolayısıyla l bileşik için yapılan hesaplarda;

In.pz-d-rrkjus.UPF

Ga.pz-bhs.UPF

N.pz-rrkjus.UPF

pseudopotansiyelleri kullanıldı.

Burada  $E_{cut}$  ve  $k$  noktası testleri yapılmadı. İkili bileşiklerin  $E_{cut}$  değerleri referans alınarak  $E_{cut} = 85.0 \text{ Ryd}$  olarak alındı ( $E_{cut}(LDA1_{GaN}) = 80.0 \text{ Ryd}$ ,  $E_{cut}(LDA7_{InN}) = 85.0 \text{ Ryd}$ ).  $2 \times 2 \times 1$  lik süper hücrede yapının örgü vektörü  $x$  ve  $y$  yönünde 2 katına çıkarken  $z$  yönündeki örgü vektörü birim hücrenin örgü vektörüne eşittir. Wurtzite GaN ve InN bileşikleri için seçilen ızgara  $10 \times 10 \times 6$  lıktı. Dolayısıyla burada  $5 \times 5 \times 6$  lık ızgara seçildi.

$LDA1_{GaN}$  ve  $LDA7_{InN}$  pseudopotansiyel çiftleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda wurtzite GaN ve InN bileşikleri için elde edilen örgü parametreleri değerleri kullanılarak her bir  $x$  bileşim oranı için Vegard Kuralı'na göre clusterların örgü parametreleri hesaplandı ve üçlü bileşik için başlangıçtaki hesaplar bu değerler kullanılarak yapıldı.

$$\begin{aligned} a &= 2 \cdot (x \cdot a_{InN} + (1 - x) \cdot a_{GaN}) \\ c &= x \cdot c_{InN} + (1 - x) \cdot c_{GaN} \end{aligned} \tag{6.2.5}$$

Vegard Kuralı kullanılarak elde edilen  $a$  ve  $c/a$  örgü parametrelerinin verdiği hacim değeri başlangıçta sistemin  $V_0$  hacmi olarak kabul edildi. Bu hacim değeri sabit kalacak şekilde farklı  $c/a$  değerleri için denge hesabı yapıldı. Denge hesabı sonunda  $E_{toplam} - c/a$  grafiği çizdirildi ve *Xmgrace* programında  $y = a_0 + a_1 \cdot (x - a_2)^2$  parabolik fonksiyonuna fit edildi. Burada da yine fit edilen fonksiyondaki  $a_0$  katsayısı  $E_{toplam}$  değerine,  $a_2$  katsayısı ise  $c/a$  oranına karşılık gelir.

$V_0$  olarak alınan hacim değerinin altında ve üstünde iki farklı değer alınarak yine bu değerler içinde her bir hacim değeri sabit kalacak şekilde farklı  $c/a$  değerleri için aynı işlemler yapıldı. Sonuç olarak üç farklı hacim değeri için optimum  $c/a$  ve bunlara karşılık gelen enerjiler belirlendi. Elde edilen  $c/a$  değerleri arasından minimum enerjiye sahip olan değer, sistemin dengedeki  $c/a$  değeridir. Fit sonucunda elde edilen enerjilerin alınan hacim değerlerine göre değişim grafiği çizdirildi ve bu  $E_{toplam} - V$  grafiği de *Xmgrace* programında

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

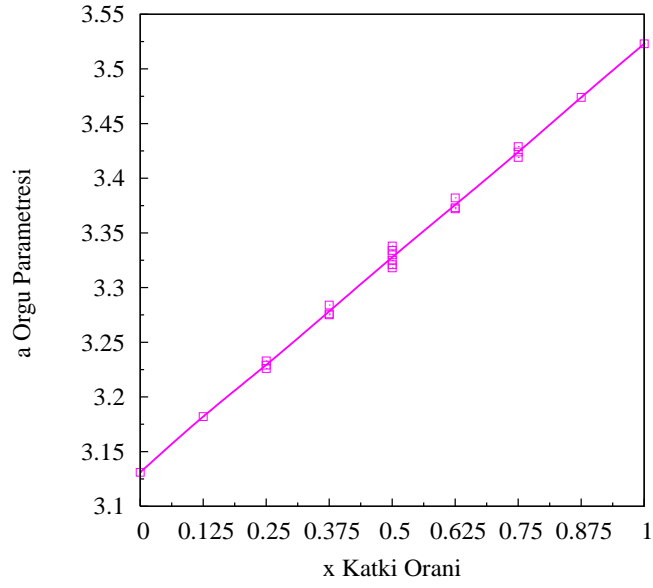
parabolik fonksiyonuna fit edilerek sistemin dengedeki hacim değeri belirlendi. Burada; fit edilen fonksiyondaki  $a_0$  katsayısı yine  $E_{toplam}$  değerine,  $a_2$  katsayısı ise  $V_0$  değerine karşılık gelir. Yapılan her iki fitin sonucunda sistemin denge durumundaki hacim değeri ( $V_0$ ) ve  $c/a$  değeri belirlenmiş oldu. Bu  $V_0$  ve  $c/a$  değerlerini sağlayan  $a$  örgü parametresi değeri wurtzite yapının hacim formülünden elde edildi ( $V = (\sqrt{3}/2)a^2c$ ).  $a$  örgü parametresi ve  $c/a$  oranı için elde edilen değerler kullanılarak denge hesabı yapıldı. Denge hesabının sonuçlarına bakılarak buradan da  $u$  iç parametresi elde edilebilir.

Tablo 6.2 deki sonuçlar kullanılarak farklı konfigürasyonlara karşılık gelen her bir cluster için  $a_j$  ve  $c_j$  örgü parametreleri değerlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişim grafiği çizilebilir (Şekil 6.3 ve 6.4). Bütün olası konfigürasyonlar için hesaplamalar yapıldığında sonuçlar Vegard kuralı ile elde edilen sonuçlara daha yakın olur.

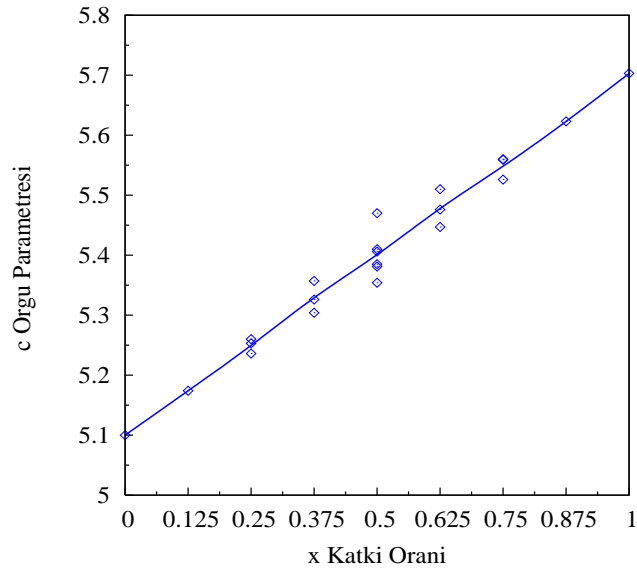
Tablo 6.2: 22 Cluster için dengedeki örgü parametreleri

$j$	$a_j(\text{Å})$ (Bu Çalışma)	$a_j(\text{Å})$ (Ref. a)	$c_j(\text{Å})$ (Bu Çalışma)	$c_j(\text{Å})$ (Ref. a)	$c/a$
0	3.131	3.155	5.100	5.143	1.6289
1	3.182	3.200	5.174	5.209	1.6261
2	3.229	3.245	5.260	5.282	1.6289
3	3.233	3.248	5.236	5.261	1.6195
4	3.226	3.242	5.253	5.280	1.6282
5	3.275	3.285	5.357	5.368	1.6358
6	3.276	3.288	5.326	5.340	1.6256
7	3.284	3.294	5.304	5.321	1.6150
8	3.318	3.331	5.470	5.451	1.6486
9	3.325	3.338	5.410	5.402	1.6268
10	3.334	3.333	5.385	5.416	1.6153
11	3.338	3.344	5.354	5.370	1.6261
12	3.321	3.330	5.406	5.412	1.6289
13	3.330	3.336	5.381	5.395	1.6195
14	3.382	3.381	5.447	5.463	1.6282
15	3.373	3.379	5.476	5.471	1.6358
16	3.372	3.373	5.510	5.511	1.6256
17	3.419	3.421	5.559	5.542	1.6150
18	3.429	3.432	5.526	5.510	1.6486
19	3.424	3.424	5.560	5.547	1.6268
20	3.474	3.470	5.623	5.608	1.6153
21	3.523	3.514	5.703	5.684	1.6261

Ref. a: (Caetano ve diğer., 2006)



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

$In$  atomunun yapıya katkı oranının 0 – 1 aralığındaki değerleri için wurtzite yapıdaki  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının her bir  $x$  bileşim miktarı için örgü parametrelerinin ortalama değerleri 6.2.1 eşitliğine benzer şekilde;

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

denklemlerinden elde edilebilir.  $a_j$  ve  $c_j$  her bir cluster'a ait örgü parametreleridir.

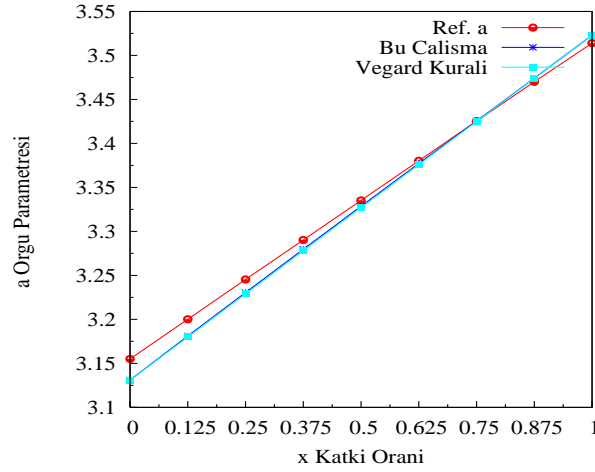
Tablo 6.3:  $a$  örgü parametresinin ortalama değerleri

$n_j$	$x$	$a(\text{Å})$		
		Bu Çalışma	Vegard Kuralı	Ref. a
0	0.000	3.131	3.131	3.155
1	0.125	3.181	3.180	3.200
2	0.250	3.230	3.229	3.245
3	0.375	3.280	3.278	3.290
4	0.500	3.329	3.327	3.335
5	0.625	3.377	3.376	3.380
6	0.750	3.426	3.425	3.425
7	0.875	3.474	3.474	3.470
8	1.000	3.523	3.523	3.514

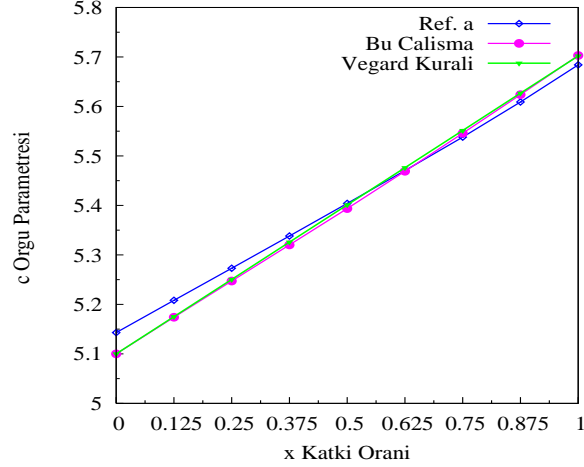
Tablo 6.4:  $c$  örgü parametresinin ortalama değerleri

$n_j$	$x$	$c(\text{Å})$		
		Bu Çalışma	Vegard Kuralı	Ref. a
0	0.000	5.100	5.100	5.143
1	0.125	5.174	5.175	5.208
2	0.250	5.247	5.250	5.273
3	0.375	5.320	5.326	5.338
4	0.500	5.394	5.401	5.404
5	0.625	5.469	5.476	5.470
6	0.750	5.546	5.552	5.538
7	0.875	5.624	5.627	5.609
8	1.000	5.703	5.702	5.684

Tablo 6.3 ve 6.4 deki değerler kullanılarak  $a$  ve  $c$  örgü sabitlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişim grafiği çizilebilir.



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

Her bir  $x$  bileşim oranı için yapılan hesaplar sonucunda elde edilen ve Vegard Kuralı'na göre bulunan örgü parametrelerinin ortalama değerleri Tablo 6.3 ve 6.4 deki gibidir. Vegard kuralına ait parametreler 6.2.3 denklemini kullanılarak elde

edildi. Bu denklemde GaN ve InN ikili bileşiklerinin  $a$  ve  $c$  örgü parametreleri için bir önceki bölümde Tablo 5.4 ve 5.5 verilen değerlerden sırasıyla LDA1<sub>GaN</sub> ve LDA7<sub>InN</sub> pseudopotansiyel çiftlerine ait olan sonuçlar kullanıldı.

Tablo 6.3 ve 6.4 deki sonuçlardan da görüldüğü gibi yapıya olan In atomu katkısı arttıkça örgü parametrelerinin değerleri de artmaktadır. Bunun nedeni ise In atomunun Ga atomuna göre daha büyük olmasıdır.

### ***Elektronik Özellikler: Enerji Band Aralığı ve Bowing Parametresi***

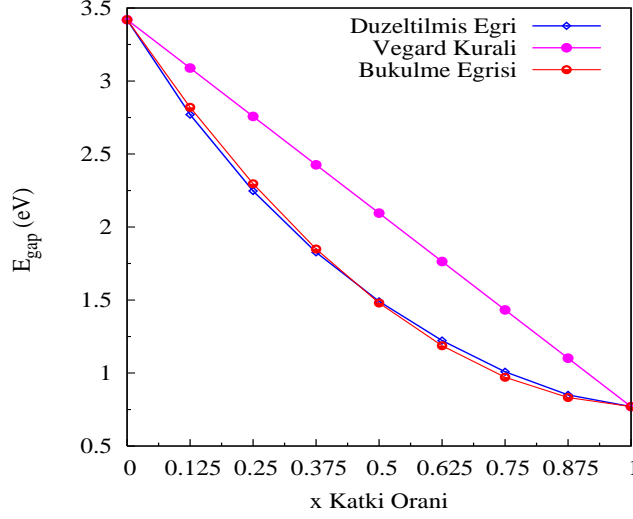
Wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$  bileşiğinin temel enerji band aralığı Brillouin bölgesinin  $\Gamma$  noktasında bulunur. Wurtzite GaN ve InN ikili bileşikleri için band aralıkları sırasıyla  $E_g = 3.25 \text{ eV}$ ,  $E_g = 0.0 \text{ eV}$  olarak elde edilmişti.

Örgü parametrelerine benzer şekilde enerji band aralığının da ortalama değeri hesaplanabilir. PWscf programı ile Tablo 6.1 de verilen her bir cluster için  $\Gamma$  noktasında band yapısı hesabı yapıldı ve 6.2.1 eşitliği yardımıyla enerji band aralığı değerinin ortalama değeri her bir  $x$  bileşim oranı için elde edildi. Elde edilen bu değerler Tablo 6.5' de verilmiştir.

GaN ve InN ikili bileşiklerinin deneysel band aralığı değerleri ( $E_g(GaN) = 3.42 \text{ eV}$  ve  $E_g(InN) = 0.77 \text{ eV}$ ) temel alınarak hesaplar sonucunda her bir  $x$  bileşim oranı için elde edilen band aralığı değerleri lineer olarak kaydırıldı. Sonuç olarak elde edilen  $E_g$  değerlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişim grafiği çizdirilip 6.2.4 denkleminde fit yapılarak bowing parametresi  $b = 2.46 \text{ eV}$  olarak elde edildi. Bowing parametresi 6.2.4 denkleminde kullanılarak her bir  $x$  bileşim oranı için lineer doğrultudan sapan  $E_g$  değeri hesaplandı. Vegard Kuralı kullanılarak elde edilen  $E_g$  değerlerinin  $x$  bileşim oranına göre çizilen grafik lineer bir doğrudur. Şekil 6.7 'da elde edilen  $E_g$  değerlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişim grafiği



gösterilmiştir.



Şekil 6.7:  $E_g$  değerlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişimi

Tablo 6.5' den de anlaşıldığı üzere yapıdaki  $In$  katkı oranı arttıkça  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının  $\Gamma$  noktasındaki enerji band aralığının değeri küçülmektedir.

Tablo 6.5: Farklı orandaki  $In$  atomu katkıları için  $In_xGa_{1-x}N$  bileşiğinin 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)
$GaN$	3.254	3.420	3.420	3.420
$In_{0.125}Ga_{0.875}N$	2.529	2.770	2.819	3.089
$In_{0.25}Ga_{0.75}N$	1.929	2.246	2.296	2.758
$In_{0.375}Ga_{0.625}N$	1.434	1.826	1.849	2.426
$In_{0.50}Ga_{0.50}N$	1.023	1.491	1.480	2.095
$In_{0.625}Ga_{0.375}N$	0.678	1.222	1.187	1.764
$In_{0.75}Ga_{0.25}N$	0.389	1.008	0.971	1.432
$In_{0.875}Ga_{0.125}N$	0.156	0.850	0.832	1.101
$InN$	0.000	0.770	0.770	0.770

## BÖLÜM YEDİ

### SONUÇ

Bu çalışmanın amacı; zincblende ve wurtzite yapıdaki GaN ve InN ikili bileşikler ile  $In_xGa_{1-x}N$  üçlü nitrat alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerinin temel prensipler yöntemi ile elde edilmesidir. Bu çalışmada ilgili yapılara ait özelliklerin tamamı PWscf (Düzlem-Dalga Özuyumlu Alan) program seti kullanılarak elde edildi.

Wurtzite ve zincblende yapıdaki GaN ve InN ikili bileşikleri için hem LDA yöntemi hem de GGA yöntemi kullanıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel sonuçlarla uyumlu örgü sabitleri elde edildi. LDA yönteminin örgü parametreleri için deneysel sonuçtan daha düşük ve yığın katsayısı için daha büyük değerler verirken GGA yöntemi için bu durumun tam tersinin geçerli olduğu belirlendi. Bileşiklerin elektronik yapısını belirlemek için yapılan band hesapların sonucunda elde edilen enerji-band grafiklerine bakıldığında  $\Gamma$  noktasındaki band aralığı değerlerinin farklı yapıdaki aynı tür bileşikler için birbirine yakın olduğu görülmektedir ( Tablo 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5 ).

Hem zincblende hem de wurtzite yapıdaki  $InN$  bileşiği için LDA çiftleri kullanılarak yapılan band hesaplarına göre elde edilen band aralığı ( $E_g$ ) değerleri Tablo 5.3 ve Tablo 5.5 den de görüldüğü gibi kendi içinde farklılık göstermektedir. Bu fark,  $a$  örgü parametresinin değerinden kaynaklanmaktadır. Zincblende veya wurtzite yapıdan herhangi birinde aynı LDA çifti için  $a$  örgü parametresinin farklı değerleri kullanılarak hesap yapıldığında band aralığı ( $E_g$ ) değeri değişir. Örneğin; zincblende InN bileşiğinde LDA1 $InN$  pseudopotansiyel çifti için farklı örgü parametreleri kullanılarak yapılan band hesabı sonuçları aşağıdaki gibidir:

$a(\text{Å})$	$E_g(eV)$
4.98	0.62
4.85	1.11
4.76	1.48

Yukarıdaki tablodan da görüldüğü gibi  $a$  örgü parametresinin değeri arttıkça  $E_g$  değeri azalmaktadır. Örgü parametresinin değeri elektronik yapıyı etkileyen önemli bir parametredir. Aynı zamanda yığın katsayısının değerini de etkiler.

İkili bileşikler için farklı birçok pseudopotansiyel çifti kullanıldı. Her bir pseudopotansiyel çiftinin örgü parametreleri ve enerji band aralığı değerleri üzerindeki etkileri incelendi.

Farklı pseudopotansiyel çiftleri kullanılarak yapılan testler sonucunda bileşiklerin her biri için iyi çalışan, uygun pseudopotansiyel çiftleri belirlendi. Zincblende ve wurtzite yapıdaki GaN için "Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF", zincblende ve wurtzite yapıdaki InN için ise "In.pz-d-rrkjus.UPF N.pz-rrkjus.UPF" pseudopotansiyel çiftleri iyi çalışan pseudopotansiyel çiftleri olarak belirlendi. İleri aşamadaki hesaplamalarda burada belirlenen pseudopotansiyel çiftleri kullanıldı.

Wurtzite yapıdaki  $In_xGa_{1-x}N$  üçlü alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerini elde etmek için 16-atımlu  $In_nGa_{8-n}N$  süper hücresi kullanıldı. Yani boyutu  $2 \times 2 \times 1$  olan süper hücre tanımlanarak tüm hesaplamalar buna göre yapıldı. Bu hesaplamalar, In atomunun yapıya olan katkı oranının  $x = 0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1$  olduğu durumlar için yapıldı.

$In_xGa_{1-x}N$  alaşımı için yapılan hesaplamalarda sadece LDA yöntemi kullanıldı. Burada kullanılan pseudopotansiyel çiftleri önceki yapılan hesapların sonuçlarına bakılarak seçildi. Yani bu kısımda yapılan hesaplamalarda üçlü alaşım için "In.pz-d-rrkjus.UPF Ga.pz-bhs.UPF N.pz-rrkjus.UPF" pseudopotansiyelleri kullanıldı.

Yapısal özelliklerin elde edilmesi için yapılan hesaplamaların sonucunda  $a$  ve  $c$  örgü sabitlerinin  $x$  bileşim oranına göre değişimi elde edildi. Yapıya olan In atomu katkısı arttıkça örgü parametrelerinin değerlerinin de arttığı belirlendi. Bu artışın nedeni In atomunun Ga atomuna göre daha büyük olmasıdır.

In atomunun yapıya farklı orandaki katkıları için  $\Gamma$  noktasında band hesabı yapılarak her  $x$  bileşim oranı için enerji band aralığı değeri hesaplandı. In atomunun katkı oranı arttıkça  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının  $\Gamma$  noktasındaki enerji band aralığının değeri küçülmektedir.

Ayrıca; wurtzite  $GaN$  ve  $InN$  ikili bileşiklerinin enerji band aralığı değerleri kullanılarak  $In_xGa_{1-x}N$  alaşımının enerji band aralığı değerleri In elementinin farklı  $x$  bileşimleri için Vegard kuralına göre de elde edildi.

$In_xGa_{1-x}N$  üçlü alaşımı için elde edilen parametreler yapılan diğer çalışmalarla ve Vegard kuralı ile uyumludur. Band hesabı sonuçları kullanılarak ek olarak  $In_xGa_{1-x}N$  üçlü alaşımı için bowing parametresi de hesaplandı. Bowing parametresi  $b = 2.46$  eV olarak elde edildi. Bu değerde yine deneysel sonuçlara ve önceki çalışmaların sonuçlarına yakındır (Caetano ve diğer., 2006), (Liou ve diğer., 2005).

## KAYNAKLAR

- Balkanski, M. ve Wallis, R. (2000). *Semiconductor physics and applications*. New York: Oxford Üniversitesi Basımevi.
- Bechstedt, F., Furthmüller, J., Ferhat, M., Teles, L. K., Scolfaro, L. M. R., Leite, J. R., Davydov, V. Y., Ambacher, O., ve Goldhahn, R. (2003). Energy gap and optical properties of  $In_xGa_{1-x}N$ . *Physica Status Solidi (a)*, 195(3):628–633.
- 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. V., Doren, V. V., ve Devreese, J. (1991). High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride. *Phys. Rev. B*, 44(16):9056–9059.
- Chadi, D. ve Cohen, M. (1973). Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8:5747.
- 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)*, 0(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  $In_xAl_{1-x}N$  alloys. *Semicond. Sci. Technol.*, 18:850–856.
- Ferhat, M. ve Bechstedt, F. (2002). First-principles calculations of gap bowing in  $In_xGa_{1-x}N$  and  $In_xAl_{1-x}N$  alloys: Relation to structural and thermodynamic properties. *Phys. Rev. B*, 65(7):075213.

- Gonzalez, S. (2001). Empirical pseudopotential method for the band structure calculation of strained-silicon germanium materials. Master's thesis, Arizona State Üniversitesi.
- 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., Srivastava, G., ve Inkson, J. (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.
- Kohn, W. ve Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, (140):A1133–A1138.
- Liou, B.-T., Lin, C.-Y., Yen, S.-H., ve Kuo, Y.-K. (2005). First-principles calculation for bowing parameter of wurtzite  $In_xGa_{1-x}N$ . *Optics Communications*, 249(1–3):217–223.
- Min, B., Chan, C., ve Ho, K. (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. ve Pack, J. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., ve Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations:

- molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045–1097.
- Pugh, S. K., Dugdale, D. J., Brand, S., ve Abram, R. A. (1999). Electronic structure calculations on nitride semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, 14:23–31.
- Schilfgaarde, M. V., Sher, A., ve Chen, A.-B. (1997). Theory of aln, gan, inn and their alloys. *Journal of Crystal Growth*.
- Stampfl, C. ve de Walle, C. V. (1999). Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 59(5521–5535).
- Teles, L. K., Furthmüller, J., Scolfaro, 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.
- Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23:542.
- Tomasulo, A. ve Ramakrishna, M. V. (1996). Quantum confinement effects in semiconductor clusters. ii. *The Journal of Chemical Physics*, 105(9):3612–3626.
- Wright, A. ve Nelson, J. (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**

**PWscf Input Dosyası:**

*Zincblende GaN için "scf.in" Dosyası*

\*\*\*\*\*

**&control**

calculation='scf'

restart\_mode='from\_scratch',

prefix='GaN'

pseudo\_dir = '\$HOME/calisma\_zincblende/pseudo/',

outdir='\$HOME/calisma\_zincblende/GaN/lda/GaN\_LDA1/tmp/'

/

**&system**

ibrav = 2, celldm(1) = 8.36153, nat = 2, ntyp = 2,

ecutwfc = 30.0, ecutrho = 120.0

/

**&electrons**

conv\_thr = 1.0d - 8

mixing\_beta = 0.7

/

**ATOMIC\_SPECIES**

Ga 69.723 Ga.pz-bhs.UPF

N 14.00674 N.pz-rrkjus.UPF

**ATOMIC\_POSITIONS**

Ga 0.00 0.00 0.00

N 0.25 0.25 0.25

*K\_ POINTS (automatic)*

12 12 12 0 0 0