

**GaN YARIİLETKENİNDE KUSURLAR
VE KUSURLARIN ETKİSİ: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ
(YFT) HESAPLAMALARI**

Zühal KESİCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2010

ANKARA

Zühal Dinç Kesici tarafından hazırlanan GaN YARIİLETKENİNDE KUSURLAR VE KUSURLARIN ETKİSİ: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (YFT) HESAPLAMALARI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Bülent KUTLU
Tez Danışmanı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bora ALKAN
Fizik Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent KUTLU
Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Yasemin ÖZTEKİN ÇİFTÇİ
Fizik Bölümü, Gazi Üniversitesi

Tarih: 19/02/2010

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Zühal Kesici

**GaN YARIİLETKENİNDE KUSURLAR
VE KUSURLARIN ETKİSİ: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ
TEORİSİ(YFT) HESAPLAMALARI
(Yüksek lisans Tezi)**

Zuhal KESİCİ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2010**

ÖZET

Bu tezde, boşluk ve katkı atomları içeren zinck- blend GaN yarıiletkenin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT) hesaplamaları yapılarak belirlendi. Boşluk ve katkı konsantrasyonu ile GaN da yasak enerji aralığı ve durum yoğunluğu değişimleri YFT'yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak hesaplandı. Simülasyonlarda Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) tarafından verilen Exchange (değiş tokuş) korelasyon fonksiyonları genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) kullanıldı. Elektron-iyon etkileşmeleri için ultrasoft sözde potansiyel seçildi. Simülasyonlar sonucunda boşluk, Mg ve Ge safsızlıkları atomları için yasak enerji aralığının değiştiği görüldü. Diğer taraftan Mg ve Ge konsantrasyonları için yasak enerji aralığı ve örgü parametresinin değişimlerini tanımlayan bowing parametreleri elde edildi.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : YFT, GaN Yasak Enerji Aralığı
Sayfa Adedi : 52
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Bülent KUTLU

**THE EFFECT OF DEFECTS AND DEFECTS IN GAN
SEMICONDUCTOR:DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)
CALCULATION
(Master Thesis)**

Zühal KESİCİ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2010**

ABSTRACT

In this thesis, we predict the structural and electronic properties of GaN (zinc-blend) semi conductor including vacancy and impurity atoms by first principle density functional theory (DFT) calculations. The band gap and density of state variation with concentrations of impurity and vacancy in GaN are performed using the CASTEP program package which is DFT code, operating in a plane-wave basis set in the simulations, the generalized gradient approximation (GGA) is used with the exchange correlation potential by Perdew and Burke and Ernzerhof (PBE). The electron-ion interaction was considered in the ultrasoft pseudopotential. It was found that band gap modifications occur for vacancy, Mg and Ge impurity atoms. In the other hand, the bowing parameters which were determining the variations of band gap and lattice parameter for the Mg and Ge concentrations are estimated.

Science Code : 202.1.147

Key Words : DFT, GaN, Energy Gap

Page Number: 52

Adviser : Prof. Dr. Bülent KUTLU

TEŞEKKÜR

Bu tez de YFT hesaplamaları yapmak için kullanılan CASTEP paket programı DPT 2001K120590'nolu proje ve hesaplamaların yapıldığı CASTEP iş istasyonu "Sodyum Bor hidrür molekülünün metal yüzeylerle etkileşimi: ab-inito hesaplamaları" isimli BAP 05/2008-10'nolu proje tarafından temin edilmiştir. Bu projelerinin finansmanını gerçekleştiren Devlet Planlama Teşkilatı ve Gazi Üniversitesine dolayısıyla da proje yürütücülerine ayrıca çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Bülent KUTLU'ya, eşim ve oğluma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|--------------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | v |
| TEŞEKKÜR | vi |
| İÇİNDEKİLER | vii |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ | ix |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ | 3 |
| 2.1. Çok-Cisim Problemi | 4 |
| 2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı | 5 |
| 2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı | 7 |
| 2.4. Temel Teori | 7 |
| 2.4.1 Toplam enerji bileşenleri | 9 |
| 2.4.2 Değiş-tokuş korelasyon enerjisi | 9 |
| 2.4.3 Toplam enerji | 11 |
| 2.4.4 Periyodik temel fonksiyonlar ve kümeler | 13 |
| 2.5. Sözde-Potansiyel Yaklaşımı | 15 |
| 2.5.1. Norm-Conserving sözde potansiyeli | 17 |
| 2.5.2 Ultrosoft sözde potansiyeli | 17 |
| 3. GaN YARIİLETKENİN ÖZELLİKLERİ | 19 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI | 22 |
| 4.1. GaN Yarı İletkeninin Bulk Özellikleri ve Hesaplama Şartlarının Belirlenmesi | 22 |
| 4.2. GaN Geometrik Optimizasyonu | 24 |

| | Sayfa |
|--|--------------|
| 4.3. Ga _{1-x} NGe _x Optik Özellikleri..... | 26 |
| 4.3.1 Ga _{1-x} NGe _x Yarı iletkenlerin elektronik ve yapısal özellikleri | 27 |
| 4.3.2 Ga _{1-x} NMg _x Yarı iletkenlerin elektronik ve yapısal özellikleri | 32 |
| 4.4. GaN Kristaline Boşluk Etkisi..... | 36 |
| 4.5. GaN Kristaline Boşluk ve Mg 'un Etkisi..... | 41 |
| 5. SONUÇ..... | 46 |
| KAYNAKLAR | 48 |
| ÖZGEÇMİŞ | 52 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|--|-------|
| Çizelge 4.1. Zinc-blende bulk GaN için Castep ile yapılan ölçüm değerleri..... | 22 |
| Çizelge 4.2. CASTEP paket programında course, medium, fine ve ultra-fine hesaplamaları..... | 24 |
| Çizelge 4.3. GaN Yarıiletkeni için değişen örgü parametresine karşı toplam enerji değişim değerleri..... | 25 |
| Çizelge 4.4. Ga _{1-x} NGe _x için farklı konsantrasyon değerlerine karşı örgü parametresi a, toplam enerji E _{top} ve yasak enerji aralığı Eg değerleri .. | 27 |
| Çizelge 4.5. Zinc-blende 1x1 Ga _{1-x} NGe _x alaşımının farklı Ge konsantrasyonuna karşı yasak enerji aralığının değişim değerleri..... | 29 |
| Çizelge 4.6. Zinc-blende 1x1 Ga _{1-x} NGe _x alaşımı için farklı Ge konsantrasyonuna karşı örgü parametreleri | 31 |
| Çizelge 4.7. Ga _{1-x} NMg _x için farklı konsantrasyon değerlerine karşı örgü parametresi a, toplam enerji E _{top} ve yasak enerji aralığı Eg değerleri .. | 32 |
| Çizelge 4.8. Zinc-blende 1x1 Ga _{1-x} NMg _x alaşımı için farklı Mg konsantrasyonuna karşı Eg(CASTEP) ve Eg(PY) değişim değerleri. | 34 |
| Çizelge 4.9. Zinc-blende 1x1 Ga _{1-x} NMg _x alaşımı için farklı Mg konsantrasyonuna karşı a(CASTEP) ve a(PY) değerleri | 35 |
| Çizelge 4.10. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk oranlarına karşı yasak enerji aralığı Eg değerleri..... | 38 |
| Çizelge 4.11. Zinc-blende 2x2x1 GaN için seçilen konsantrasyonda VGa 'ın örgü parametresi a, toplam enerji E _{top} ve yasak enerji Eg değerleri..... | 39 |
| Çizelge 4.12. Zinc-blende 2x2x1 GaN için seçilen konsantrasyonda bir Ga koparmak için gerekli enerji değerleri | 39 |
| Çizelge 4.13. Zinc-blende 2x2x1 GaN için seçilen konsantrasyonda VGa, VN 'ın ve Mg'un toplam enerji E _{top} , bağlanma enerjisi E _{bağ} ve yasak enerji aralığı Eg değerleri. | 41 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi | 14 |
| Şekil 3.1. GaN birim hücre. | 19 |
| Şekil 3.2. Zinc-blende GaN için CASTEP ile hesaplanan(a)Enerji-bant, (b)Durum yoğunluğu grafiği..... | 20 |
| Şekil 4.1. GaN Yarıiletkeni için kesilim enerjisi - örgü parametresi grafiği | 23 |
| Şekil 4.2. GaN Yarıiletkeni için kesilim enerjisi - toplam enerji grafiği | 23 |
| Şekil.4.3. GaN İçin örgü parametresi- toplam enerji grafiği. | 26 |
| Şekil 4.4. Ga _{1-x} NGe _x Alaşımının durum yoğunluğu değişim grafikleri | 28 |
| Şekil 4.5. Ga _{1-x} NGe _x Enerji – bant değişimi grafikleri. | 29 |
| Şekil 4.6. Ga _{1-x} NGe _x Alaşımının yasak enerji aralığının x'e bağlı değişim grafiği. | 30 |
| Şekil 4.7. Ga _{1-x} NGe _x Alaşımının örgü parametresinin x'e bağlı değişimi grafiği | 31 |
| Şekil 4.8. Ga _{1-x} NMg _x Alaşımının durum yoğunluğu grafikleri | 33 |
| Şekil 4.9. Ga _{1-x} NMg _x Alaşımının enerji –bant diyagramları | 33 |
| Şekil 4.10. Ga _{1-x} NMg _x Alaşımının yasak enerji aralığının x'e bağlı değişim grafiği | 34 |
| Şekil 4.11. Ga _{1-x} NMg _x Alaşımının örgü parametresinin x'e bağlı değişim grafiği | 35 |
| Şekil 4.12. Şekil 4.12. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde (a) bir Ga boşluğu varken (b) beş Ga boşluğu varken sistemin yapısı. | 37 |
| Şekil 4.13. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde belirli oranlarda Ga boşluklar için örgü parametrelerin konsantrasyona bağlı değişim grafiği. | 37 |
| Şekil 4.14. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk konsantrasyonuna bağlı yasak enerji aralığı Eg değişimi | 38 |

| Şekil | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 4.15. Zinc-blende 2x2x1 GaN için durum yoğunluğunun boşluk konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri. | 40 |
| Şekil 4.16. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk konsantrasyonuna bağlı enerji –bant değişimi grafikleri | 41 |
| Şekil 4.17. Zinc-blende 2x2x1 GaN için durum yoğunluğunun boşluk ve katkı maddesi konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri..... | 42 |
| Şekil 4.18. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk ve katkı maddesi konsantrasyonuna bağlı enerji – bant değişimi grafikleri. | 43 |
| Şekil 4.19. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde (a) N yerine Mg konumlandırılmış başlangıç örgüsü yapısı. (b) optimizasyon sonucu ulaşılan yapı. | 44 |
| Şekil 4.20. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde 1 Ga, 1 N boşluk ve 1 Mg safsızlık olduğunda enerji adımları | 45 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklama |
|--------------------|---|
| eV | Elektron volt |
| Å | Angstrom |
| C | Karbon |
| Kısaltmalar | Açıklama |
| CASTEP | Cambridge Serial Total Energy Package |
| YFT | Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory) |
| LDA | (Local Density Approximation) Yerel Yoğunluk Yaklaşımı |
| GGA | (Generalized Gradient Approximation) Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı |
| SCF | (Self Consistent Field) Öz-uyumlu Alan |
| HK | Hohenberg-Kohn |
| KS | Kohn-Sham |
| TF | Thomas-Fermi |
| TFD | Thomas-Fermi-Dirac |
| PW91 | J.P.Perdew - Y.Wang (1991) |
| PBE | J.P.Perdew, K.Burke, ve M Ernzerhof |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|-----------------------------|--|
| RPBE | Revised PBE |
| BE | Bütün Elektron |
| SP | Sözde Potansiyel |
| FFT | Hızlı Fourier Dönüşümü (Fast Fourier Transformation) |
| MBE | Molecular beam epitaxy (moleküler demet kaplama) |
| HVPE | Hydride Vapor Phase Epitaxy (hidrojenli buhar faz kaplama) |
| MOCVD | Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (metalorganik buhar faz kaplama) |
| K | Katkı Maddesi |
| E | Toplam Enerji |
| E_{kes} | Kesilim Enerjisi |
| $E_{bağ}$ | Bağlanma enerjisi |
| b | Bowing Parametresi |

1. GİRİŞ

III-V nitrür yarıiletken ince film malzemeler, bilimsel ve teknolojik özelliklerden dolayı son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadırlar[1-2]. GaN, LED'ler ve mavi ışık yayan lazerler gibi kısa dalga boylu optoelektronik cihazlar için önemli bir materyaldir[3]. Yasak Enerji aralığı 3,4 eV olan GaN yapısının wurtzite bileşimlerini elde etmek mümkündür[4-5]. Bu güne kadar yapılan teorik ve deneysel çalışmalar katkısız zinc-blende tipli GaN kristalinin yapısal ve elektronik özelliklerini başarılı bir şekilde ortaya koymuştur. Bununla birlikte, son yıllarda yapılan çalışmalar, üretim esnasında ortaya çıkan istem dışı kusur ve safsızlıkların yanı sıra kontrollü katkıların GaN kristalinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek üzerine yoğunlaşmış[6] ve zinc-blende tipli GaN için de başarılı sonuçlar elde edilmiştir[7].

Deneysel çalışmalar, n-tipi katkılama için GaN'ın zinc-blend yapısının wurtzite yapıdan daha uygun olduğunu göstermiştir[8]. MBE, HVPE veya MOCVD gibi yöntemler kullanılarak SiC veya safir üzerine GaN büyütülmesinde belirli kusurlar oluşturabilmekte ve n-tipi katkılama denetlenebilmektedir. Ayrıca p-tipi GaN MBE veya MOCVD yöntemleriyle büyütme aşamasında kontrollü Mg katkılanarak elde etmek mümkündür[6]. P-tipi GaN, MBE veya MOCVD yöntemiyle büyütme aşamasında kontrollü Mg katkılanarak elde edilmiş ve zinc-blend GaN yarı iletkeni p-tipi Mg katkılanarak ve boşluklar oluşturularak boşluk ve safsızlık atomlarının etkisi deneysel olarak incelenmiştir[6]. Ayrıca N ve Ga boşluklarının elektronik yapı üzerine etkisinin yanı sıra N ve Ga yerine Mg yerleştirildiğinde ortaya çıkan değişimler araştırılmıştır.

Bu tezde, zinc-blend GaN kristalinin elektronik ve yapısal özelliklerinin katkı ve boşluk gibi kusurlara bağlı değişimi YFT'yi temel alan CASTEP paket programı kullanılarak incelenmiştir[9,10,11]. Hesaplamalarda GEY-PBE fonksiyoneli ile 330 eV kesilim enerjisinde 1x1x1 süper hacimde ultrasoft sözde potansiyel kullanılarak gerçekleştirilmiştir[14-16]. İlk olarak, GaN kristali için optimum hesaplama şartları tespit edilerek bu şartlarda n-tipi Ge ve p-tipi Mg katkılama yapılarak katkı konsantrasyonuna bağlı olarak enerji-bant diyagramındaki değişimler ve durum

yoğunluğu elektronik özelliklerin yapısı, örgü parametrelerinde ortaya çıkan değişimlerle tespit edilmiştir. Son olarak 2x2x1 süper hücrede farklı boşluk oranları ve p-tipi katkılanmaların hesaplamaları yapılarak elektronik ve yapısal değişimler incelenmiştir.

2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT), atomik ölçekteki sistemler için çok cisim probleminin çözümünde bir standart olarak ortaya çıkmış ve son yıllarda katıların bulk ve yüzey özelliklerinin yanı sıra nano tüplerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır [13,17]. Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile çekirdeklerin hareketini, elektronların hareketinden ayıran ve Hohenberg-Kohn (HK) teoreminden hareket ile elde edilen YFT [12-14], N elektron etkileşim problemini, taban durum parçacık yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. Daha sonra Kohn-Sham (KS) denklem sistemi yani lineer olmayan öz-uyumlu tek parçacık Schrödinger denkleminin çözümleri, $\{\Psi_i\}$ moleküler yörüngesilerin bir kümesi cinsinden tanımlanır ve N elektronların sayısı olmak üzere taban durum parçacık yoğunluğu,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.1)$$

biçiminde tanımlanır [14]. Toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi atomik ölçekte çalışılan sistemlerin iyi tanımlanmış olmasını sağlar. Ne yazık ki toplam enerji E_{xc} gibi tam olarak belirli olmayan bir değiş tokuş korelasyon fonksiyoneline bağlıdır. Bu fonksiyonel hakkında az bir bilgi olmasına rağmen, E_{xc} için iyi düzenlenmiş yaklaşımlar şaşırtıcı derecede başarılı olmuş ve atomik ölçekte çalışılan sistemlerin büyük bir bölümüne uygulanılmıştır.

Atomik bir sistemin özellikleri büyük ölçüde, bileşen atomlarının değerlik kabuğundaki elektronları tarafından belirlenir. Tanımlanan sözde-potansiyel yaklaşımı değerlik ve çekirdeğe en yakın dolu yörünge elektronlarının yani kor elektronlarının etkin etkileşmelerini belirtir ve kor elektronlarının çekirdeğin yerine geçmesini tanımlar. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal çözümü elektronik dalga fonksiyonlarını temsil eden uygun temelin seçimine dayanır.

2.1. Çok-Cisim Problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan, sert bir küre ele alalım ve bu küre de kendi hareketinden bağımsız çeşitli kuvvet alanlarında hareket edebilsin. Uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinir ise Newton yasalarıyla kürenin yörüngesi hesaplanılabilir. Bu durum dış bir alanda hareket eden parçacığın hareketine benzetilebilir. Uzaysal ve zamansal değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadıkça bu problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert kürenin daha eklendiğini ve bunun da bir yay aracılığıyla birinci küre ile birleştirildiğini düşündüğümüzde işler biraz daha karışacaktır. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat yaydaki gerilme ve sıkışma, kürelerin birbirine kuvvet uygulamasına sebep olacaktır. Burada da kürelerin hareketi Newton hareket yasaları ile tanımlanabilir. Ancak birinci ve ikinci kürelerin hareketi birbirine oldukça bağlı olduğundan bu kürelerin yörüngeleri birbirinden bağımsız olarak hesaplanamaz. Probleme daha fazla kürenin ilave edildiğini düşünürsek, problemde Newton yasalarına bağlı olarak küreler arasında ki bağ durumlarının artması nedeni ile çözüm daha da karmaşık bir hale gelecektir. Bu anlatım, çok-cisim probleminin temelini neye dayandığını açıklamaktadır.

Şimdi de kürelerin birbirine yaylarla bağlı olmadığı durumu düşünelim. O zaman, küreler birbiri ile çarpışmaya kadar tek parçacık olarak hareket edecektir. Bu yaklaşım, problemin tekrar çözülmesini kolay bir duruma indirger ve bundan sonra her bir kürenin yörüngesini belirlemek için tek parçacık teorisi kullanılabilir. Bu durumun sağlana bilmesi için kürelerin birbiri ile etkileşmeyecek mesafede hareket etmeleri gerekmektedir. Eğer birbirlerine çok fazla yaklaşacak olurlar ise birbirlerine kuvvet uygulayacaklardır. Parçacıkların yaklaşma oranı çok küçük ise durum tek parçacık problemine indirgenir, yaklaşma oranı çok büyük ise durum çok cisim problemidir.

Katı içerisindeki elektronlar kristal yapısını oluşturan çekirdek kolları ve birbirleri ile güçlü bir etkileşim içindedir. Burada çekirdeklerin, elektronların hareket zamanına

göre hareket etmediği düşünülür ise elektron-çekirdek koro etkileşimleri sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifade ile elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşmeler ile birbirine sıkıca bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erimli doğası tek parçacık problemi için iyi bir açıklama olmayacaktır. Buna rağmen katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı yöntem, tek parçacık yaklaşımı üzerinden kurulmuştur.

2.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Katı içindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışını bütünüyle açıklamak için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Teorik olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışları ile belirlenir. Gerçekte birbirine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü bir etkileşimde bulunur. Bütün elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek, aynı anda yaklaşık 10^{23} tane diferansiyel denklemi çözebilmek demektir. Ne yazık ki günümüzde bu tür hesaplamalar için gerekli bilgisayar kapasitesine ulaşılamamıştır.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree tarafından atılmıştır [18]. Hartree, çok-cisim dalga fonksiyonlarının biçimi hakkında bir varsayım yapmış ve çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak düşünmüştür. Homojen bir sistem içinde bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılması ile değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır.

Hartree, çok elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti [18]. N elektronlu bir sistem için, N tane denklem vardır. N tane tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine çok benzer. Diğer elektronların hareketi, sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan

verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir.

Fakat Hartree yaklaşımı nötr, homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjilerinin olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katıdan koparmak için sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgulara ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum kümelerine sahip özdeş elektron çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Elektronların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları simetrik olmaktan ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani, Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı ise simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından çok-elektron dalga fonksiyonunu, Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Ama bu fonksiyon ‘‘Slater Determinantı’’ ile tanımlanabilir. Bu önerinin ortaya atılması ile birlikte değişim ilkesi boyunca sistem için Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale gelmiştir. Burada, bir elektron ile ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan, Hartree potansiyeli vardır. Simetrik olmayan dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesi ile ilişkilidir. Bu potansiyel nötr, homojen bir sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylelikle Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarında basit durumların ihmal edildiği zamanlarda, Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilir ise o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Anlatılan iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi, değiş-tokuş ve korelasyonu açıklamışlardır. Hartree-Fock

yaklaşımı aynı zamanda öz uyumlu alan metodu (SCF “Self Consistant Field”) olarak da bilinir [18].

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren büyük bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara gereksinim vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan birisidir [12].

Elektronlar çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Moleküler bir sistem için tam Hamiltonyen denklemini aşağıdaki gibi veririz:

$$H = T_{elektron}(r) + T_{çekirdek}(R) + V_{ç-e}(R, r) + V_{e-e}(r) + V_{ç-ç}(R) \quad (2.2)$$

Çekirdeklerin kütesinin elektronların kütesinden çok büyük ($M_{çekirdek} \gg M_{elektron}$) olması katı içindeki çekirdeklerin hareketlerinin elektronların hareketlerinden daha yavaş olmasına yol açar. Bu yaklaşımda, çekirdeklerin hareketleri elektronların hareketleri ile karşılaştırıldığında çekirdekler sabit olarak kabul edilir. Elektronlar, çekirdek korları tarafından üretilen ve elektronları atoma bağlayan, bir dış potansiyelinde hareket ederler. Born-Oppenheimer yaklaşımında toplam enerji, bir sistemdeki elektronların toplam enerjisine karşılık gelir.

2.4. Temel Teori

YFT, Hohenberg-Kohn tarafından sunulan bir teoriye dayanır[13,19]. Bu teoride tüm taban durum özellikleri yük yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Toplam enerji E_t aşağıdaki gibi yazılmaktadır.

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.3)$$

$T[\rho]$, ρ yoğunluklu etkileşmeyen parçacıklar sisteminin enerjisidir. $U[\rho]$, coulombik etkileşmeleri içeren klasik elektrostatik enerjidir. $E_{xc}[\rho]$, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri gibi toplam enerjiye tüm çok cisim katkılarını içerir. Yük yoğunluğu bir ψ dalga fonksiyonuna bağlı olarak ifade edilir. Diğer molekül yörüngemsi metotlarında olduğu gibi [20-22] dalga fonksiyonu molekül yörüngemsi gibi tek parçacık fonksiyonlarının antisimetrikleştirilmiş bir çarpımı (slater determinanı) olarak alınır.

$$\psi = A(n)|\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_n(n)| \quad (2.4)$$

Moleküler yörüngemsi orthonormal bir set oluşturur.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.5)$$

Yük yoğunluğu moleküler yörüngemsiye bağlı basit bir toplamla ifade edilmektedir.

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.6)$$

burada toplam, tüm dolu ϕ_i molekül yörüngemsi üzerinde. Bu ifadeden oluşturulan yoğunluk yük yoğunluğu olarak bilinir. Moleküler yörüngemsi spin-yukarı (α) elektronlar veya spin-aşağı (β) elektronlar tarafından doldurulabilmektedir. α , β elektronları için aynı Φ_{ij} fonksiyonunu kullanmak sınırlandırılmış spin durumuna karşılık gelmektedir. Sınırlanmamış durumda (α molekül yörüngemsi için bir ve β molekül yörüngemsi için bir olmak üzere) iki farklı yük yoğunluğu şekli mümkündür. Onların toplamı toplam yük yoğunluğunu ve onların farkı (beta spinleri üzerindeki alfa spinlerinin fazlalığının miktarı) spin yoğunluğunu vermektedir. Bu durum sınırlandırılmış ve sınırlandırılmamış Hartree-Fock hesaplarının bir benzeridir[23].

2.4.1 Toplam enerji bileşenleri

Eş. 2.3'deki dalga fonksiyonları ve Eş. 2.6'daki yük yoğunluklarına bağlı olarak enerji bileşenleri atomik birimlerde; $e^2 = \hbar = m = 1$ için aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$T = \left\langle \sum_i^n \phi_i \left| -\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_i^n \sum_\alpha^N \left\langle \phi_i(\vec{r}) \left| \frac{-Z}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|} \right| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_\alpha^N \left\langle \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2) \right\rangle + \sum_\alpha^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \\ &= - \sum_\alpha^N \left\langle \rho(\vec{r}_1) \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_1|} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle + \sum_\alpha^N \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \\ &\equiv \langle -\rho(\vec{r}_1) V_N \rangle + \left\langle \rho(\vec{r}_1) \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Burada tüm enerjiler Hartree ($1H = 27.214$ eV) ve tüm mesafeler Bohr yarıçapına ($a_0 = 0.529$ Å) göre ifade edilmektedir. Z_α , N atomlu sistemin α çekirdeklerindeki yüke karşılık gelir. İlk terim, ρV_N elektron-çekirdek etkileşmesini, ikincisi $\rho V_e/2$, elektron- elektron itmesini ve son terim V_{NN} , çekirdek-çekirdek itmesini temsil eder.

2.4.2 Değiş-tokuş korelasyon enerjisi

Eş. 2.3 deki son terim E_{XC} değiş-tokuş korelasyon enerjisini kolay hesaplayabilmek için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. En basit ve iyi yaklaşım yerel yoğunluk

yaklaşımıdır. Bu yaklaşım homojen elektron gazının bilinen değiş-tokuş korelasyon enerjisini temel alır[24-26]. Analitik temsiller, birkaç araştırmacı tarafından yapılmıştır[24,25,27-29]. Yerel yoğunluk yaklaşımı , yük yoğunluğu değişimlerinin atomik skalada az olduğunu kabul eder. Yani bir molekülün her bir bölgesi doğal olarak homojen bir elektron gazına benzemektedir. Toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gaz sonucunun integrasyonu ile oluşturulabilir.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{\rho_0}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.9)$$

Burada $E_{xc}[\rho]$ homojen bir elektron gazındaki parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi, ρ_0 homojen elektron gazı yoğunluğu[25] ve ρ parçacıkların sayısıdır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonlarının en basit formu ($E_{xc}[\rho] = \rho^{1/3}$) slater tarafından türetilen ifadedir[20, 27–30]. Bu yaklaşımda korelasyon göz önüne alınmamaktadır[34]. Perdew ve Wang tarafından ortaya konan daha gelişmiş yaklaşımlarda Vosko ve arkadaşları tarafından türetilen ifadeleri kullanılmaktadır.

Yerel spin yoğunluk modelinin iyileştirilmesinde son adım, herhangi bir moleküler sistemde doğal olarak var olan elektron gazının homojensizliğini göz önüne almaktır. Bu durum yoğunluk eğim açılımı ile hesaba katılabilir[35]. Bazen yerel olmayan spin yoğunluk yaklaşımı olarak ifade edilebilir[31-33]. Son yıllardaki çalışmalarda yerel yoğunluk yaklaşımını genişletmek için ona safsızlıklar hakkında bilgi dahil edilmiştir. $|\nabla \rho(\mathbf{r})|$, yerel eğimin büyüklüğü safsızlığın bir ölçüsüdür ve bu bilgi $E_{xc}(\mathbf{r}) = E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|)$, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin içine dahil edilebilir. Bu durum genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.10)$$

E_{XC} LDA' da sadece $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluk değişkenine bağlı iken GGA' da $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluk değişkeni ve onun eğimi $\nabla \rho(\mathbf{r})$ 'ye bağlıdır [36]. Genellikle kullanılan GGA fonksiyonelleri, PW91, PBE ve RPBE dir [14-16].

2.4.3 Toplam enerji

Toplam enerji aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir.

$$E_t[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i + \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(\vec{r}_1) \left[\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] + \frac{V_e(\vec{r}_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (2.11)$$

gerçek enerjiyi tanımlamak için toplam enerji E_t deki değişim miktarı Eş.(2.4) denklemindeki orthonormal sınırlamalara bağlı olarak ρ yoğunluğundaki değişim miktarlarıyla optimize edilebilir[14].

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (2.12)$$

Burada ε_{ij} Lagrange çarpanıdır. Bu işlem ilk olarak Kohn ve Sham tarafından molekül yörüngemsiler için birleşik denklemler seti önerilerek gerçekleştirilmiştir[14].

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right) \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.13)$$

μ_{xc} terimi, E_{xc} türevine karşılık gelen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Yerel yoğunluk yaklaşımı için μ_{xc} potansiyeli,

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \text{ dir.} \quad (2.14)$$

Eş.(2.13) denklemindeki özdeğerleri kullanarak enerji ifadesini aşağıdaki şekilde yeniden ifade edilebilir.

$$E_i = \sum_i \varepsilon_i + \left\langle \rho(\vec{r}_i) \left[\varepsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - \frac{V_e(\vec{r}_i)}{2} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (2.15)$$

Pratik olarak, moleküler yörüngemsileri atomik yörüngemsilere göre açmak uygun bir yöntemdir.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (2.16)$$

Atomik yörüngemsiler χ_{μ} atomik temel fonksiyonlar olarak adlandırılır ve $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsilerin açılım katsayısıdır.

Bu temel setler için Gaussian fonksiyonlar [37], Slater fonksiyonlar [40], düzlem dalgalar [38,39] ve sayısal yörüngemsilerden birine karşılık gelen bir seçim yapmak mümkündür. CASTEP' te düzlem dalgalar kullanılmaktadır. Moleküler yörüngemsilerden farklı olarak atomik yörüngemsiler orthonormal değildir. Bu Eş. 2.13 ifadesinin aşağıdaki şekilde yeniden yazılmasına neden olur.

$$H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu} \quad (2.17)$$

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}_i) \left| -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc} \rho(\vec{r}_i) \right| \chi_{\nu}(\vec{r}_i) \right\rangle \quad (2.18)$$

ve

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(\vec{r}_i) \left| \chi_{\nu}(\vec{r}_i) \right\rangle \quad (2.19)$$

H C'ye bağlı olduğundan $H_{\mu\nu} C_{i\mu} = E_i S_{\mu\nu} C_{i\mu}$ denklemini aşağıdaki iteratif teknik kullanılarak çözmek mümkündür.

1. Başlangıç olarak $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı seçilir
2. Moleküler yörüngemsilerin başlangıç setini Eş.2.16' daki gibi oluşturulur.
3. Eş. 2.6 'dan $\rho(r)$ yoğunluğu oluşturulur.
4. $\rho(r)$ yoğunluğu kullanılarak V_{e-e} ve μ_{xc} oluşturulur.

5. $H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu}(\vec{r}_1) | -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_e + \mu_{xc} \rho(\vec{r}_1) | \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \rangle$ oluşturulur.

6. Yeni bir $C_{i\mu}$ moleküler yörüngemsi açılım katsayısı için Eş.2.17 çözülür.

7. Yeni bir Φ_i ve ρ oluşturulur

8. Eğer $\rho(r)_{\text{yeni}} = \rho(r)_{\text{eski}}$ ise Eş.2.15 den E_t hesapla ve dur.

9. Eğer 8. adımdaki eşitlik şartı sağlanmadıysa 4. adıma geri dön.

Organik moleküller için ilk on iterasyon $|\rho(r)_{\text{yeni}} - \rho(r)_{\text{eski}}| < 10^{-6}$ miktarda yakınsamanın oluşması için yeterlidir. Ancak metalik sistemler için daha fazla iterasyon gerekir.

2.4.4 Periyodik temel fonksiyonlar ve kümeler

Periyodik bir potansiyelde Schrödinger denklemi çözümlerinin alacağı özel şekil F.Bloch tarafından verilmiştir [37].

$$\Psi_{\mu}(\vec{r}) = \chi_{\mu}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.20)$$

Burada $X_{\mu}(\mathbf{r})$ kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur. Örgü vektörü \mathbf{a}_i ($i=1,2,3$) olan bir kristal göz önüne alındığında, örneğin $\mathbf{a}_1=(1,0,0)$ $\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$ $\mathbf{a}_3=(0,0,1)$ olan basit kübik hücre için. temel fonksiyonlar kristalin öteleme simetrisine sahip olmalıdır. Bu durumda aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür.

$$\chi_{\mu}(\vec{r}) = \chi_{\mu}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.21)$$

Burada \mathbf{r} , kristaldeki herhangi bir noktadır. n tamsayı olmak üzere öteleme vektörü $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ dir. Periyodik bir potansiyelde, dalga denkleminin öz fonksiyonları $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ düzlem dalgası ile kristal örgüsünün periyoduna sahip bir $X_{\mu}(\mathbf{r})$ fonksiyonunun çarpımı şeklinde yazılabilir [41]. Bu yapıdaki tek elektron dalga fonksiyonuna Bloch fonksiyonu denir ve ilerleyen dalgaların toplamı olarak yazılabilir. Bloch fonksiyonları, iyon merkezlerinin oluşturduğu potansiyel alanında

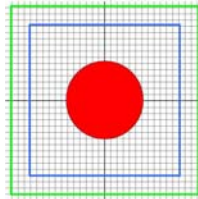
serbestçe dolaşan elektronları temsil etmek üzere, yerelleşmiş dalga paketleri şeklinde ifade edilebilir. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal olarak çözümünde elektronik dalga fonksiyonlarını uygun bir şekilde temsil eden temel fonksiyonların bir kümesi kullanılmalıdır. Düzlem dalga temel setleri genelde ters uzay olarak ta tanımlanan k-uzayında veya gerçek uzayda seçilir.

Temel setlerin seçimi sistemin geometrisinin ne olduğunu, hesabın doğruluğunu ve hızını belirler. CASTEP hesaplamalarında temel set olarak düzlem dalga hesaplamaları kullanılmaktadır. Bu hesaplamalarda temel setlerin sınırlanması kesilim (cutoff) enerjisi olarak tanımlanan çok önemli bir parametre ile belirlenir. Düzlem dalga hesaplamaları ters uzayda aşağıdaki Eş.(2.22) de E_{kes} olarak tanımlanan kesilim enerjisine bağlı olarak sınırlanmaktadır.

$$\frac{(G+k)^2}{2} \leq E_{kes} \quad (2.22)$$

Burada G, ters örgü vektörü ve k, 1. Brillouin bölgesindeki simetri etiketidir. CASTEP bir FFT ızgarası (grid) tanımlar. Bu ızgara ters örgü vektörü G ve kesilim enerji E_{kes} tarafından belirlenen dalga fonksiyonlarının, yük yoğunluğunun ve potansiyelin gösteriminde kullanılmıştır.

Şekil 2.1 de görülen ızgara ters örgü uzayını temsil etmektedir. Bu uzay bir kırmızı küre, mavi ile sınırlandırılmış FFT ızgarası ve yeşil ile sınırlandırılmış yük yoğunluğu ızgarasından oluşmaktadır. FFT ızgarası Şekil 2.1. de gösterilen ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katı büyüklüğünde, yük yoğunluğu ızgarası ise ters örgü uzayındaki kürenin çapının iki katından daha büyük bir değerde tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Ters örgü uzayında FFT ızgarasının gösterimi [36].

2.5. Söзде-Potansiyel Yaklaşımı

Bir değiş- tokuş korelasyon fonksiyonelinin seçilmiş olmasıyla, sistem bir $V_{\text{ç-e}}(r)$ dış potansiyeline kadar tanımlanmıştır. Potansiyel, çekirdeğe en yakın yörüngeler yakınında tekildir ve özellikle gerçek-uzay temelleri kullanılırken Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde buna dikkat edilmelidir.

Atomlar katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde, her bir atom etrafına yerleşmiş kor elektronları sadece diğer atomların kor elektronları ile zayıfça etkileşecektir. Söзде-potansiyel yaklaşımında, kor elektronları donmuş kabul edilir. Aslında, onlar daha çok bir dış potansiyel üreten çekirdek gibi davranırlar. Orijinal referans veya atomun bütün elektronlarının toplam dış potansiyeli, çekirdek ve kor elektronlarını kapsayacak şekilde düzgün ve tekil olmayan bir potansiyel ile değiştirildikten sonra değerlik elektronlarına etkileyen söзде-potansiyel olarak bilinir. Kor elektronları çıkarıldığı zaman, toplam enerjinin büyük bir kısmı görmezden gelinilmiş olur. Bu yüzden sadece değerlik yüklerinin yeniden düzenlenmesinden dolayı toplam enerjideki değişmeler söзде-potansiyel hesaplamalarında anlamlıdır. Bu, çekirdeklerin komşu atomlar ile zayıfça etkileştiği ve onların çevresine duyarlı olmadığı sürece kabul edilebilir.

Söзде-yörüngemsilerin sayısal bir ızgara (grid) üzerinde gösterimi, genellikle atomun orijinal bütün elektronlarının yörüngemsileri gösteriminden daha düzgün ve daha kolaydır. $r > r_c$ kor bölgesinin dışında, söзде-potansiyeller ve söзде-yörüngemsiler bütün elektron potansiyel ve yörüngemsilerine özdeştir.

Ampirik, söзде-potansiyeller bir sistemin hacim (bulk) özelliklerini ayarlamaya dayanır. Söзде-potansiyellerin bulk sistemler için deneysel sonuçlar ile iyi uyuşması şaşırtıcı değildir. Bununla birlikte, bu potansiyeller çok taşınabilir değildir, şöyle ki bu potansiyeller bulk dan farklı kimyasal çevreler ile birlikte sistemleri modellemek için kullanıldığında çalışmayabilir.

Bir atomun bütün elektronları için Kohn-Sham problemini çözenin ilk adımı, kor durumlarını ve değerlik durumlarını hesaba katmaktır. Bu, bütün elektron dalga fonksiyonu $\{\Psi_{BE}\}$ ve bütün elektron potansiyelini $V_{BB}(r)$ verir. V_{SP} sözde-potansiyel aşağıdaki sınırlamaları gidermek için tasarlanmıştır;

1) Bütün elektron (BE) öz değerleri sözde-potansiyel (SP) öz değerlerine eşittir:

$$E_{BE} = E_{SP} \quad (2.23)$$

2) Kesilim (Cutoff) yarıçapı r_c dışındaki potansiyel bütün elektron potansiyeline özdeştir:

$$V_{SP}(r > r_c) = V_{BE}(r > r_c) \quad (2.24)$$

3) Sözde-yörüngesimler (sözde-potansiyelin öz durumları) r_c kesilme yarıçapı dışında, bütün elektron öz durumları için özdeştir:

$$\Psi_{SP}(r > r_c) = \Psi_{BE}(r > r_c) \quad (2.25)$$

4) r_c içerisinde sözde-potansiyel ve bütün elektron potansiyeli için yük aynıdır:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{SP}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\Psi_{BE}(r)|^2 \quad (2.26)$$

Birinci sınırlama, sözde-atom ve bütün elektron atomunun değerlik enerjilerinde aynı spektruma sahip olmasını sağlar. İkinci sınırlama, kor bölgesi dışındaki potansiyelin sözde-potansiyel yaklaşımı tarafından değiştirilmediğini sağlar. Üçüncü ve dördüncü sınırlamalar, bütün elektron atom ve sözde-atomun logaritmik türevlerinin r_c kesilme yarıçapı dışında birinci kurala uymasını sağlar. Genelde kesilme yarıçapı r_c küçüldükçe sözde-potansiyel daha taşınabilir. Bununla birlikte, kesilme yarıçapının azaltılmasıyla, sözde-potansiyeli doğru olarak göstermek için daha ince

bir grid ve daha fazla düzlem dalga gereklidir, bu anlamda sözde-potansiyel zorlaşır. Bu Kohn-Sham denklemlerini çözmek için gerekli, düzlem dalga yaklaşımları ile ilgilidir [39].

2.5.1 Norm-conserving sözde potansiyeller

Sözde potansiyel yöntemlerin temel gereksinimi valans yoğunlukları ile kimyasal bağları birleştirmeyi sağlamaktır.

Bu ise, sözde ve tüm elektron dalga fonksiyonlarının çekirdek yarıçapı etrafında benzer özellik göstermesini gerektirir. Sözde dalga fonksiyonlarından ötürü norm-conserving potansiyele ihtiyaç duyulmuştur. Bu potansiyellerin her biri sadece bir elektron taşıyabilir. Dolayısıyla sözde potansiyellerin saçılma özellikleri istenilen şekilde sonuç vermiş olur. Sözde potansiyel oluşturmak için seçilen metot şu şekildedir. Tüm-elektron hesaplamaları seçilen elektronik konfigürasyonda izole atomlar için yapılır. Bu, atomlar için valans elektron dalga fonksiyonun ortaya çıkmasını sağlar. İyonik sözde potansiyel için parametrize form seçilir. Daha sonra bu parametreler ayarlanır. Tüm-elektron atomlardaki gibi aynı değiş tokuş-korelasyon potansiyeli ile yapılan sözde atom hesaplamaları sözde dalga fonksiyonu Ψ_{ps} yi verir. Bu prosedür sözde dalga fonksiyonu parametrize edildiğinde radyal Kohn-Sham eşitliklerinin doğrudan ters çevrilmesini öngörür. Eğer her bir dalga fonksiyonu, sözde ve tüm-elektron fonksiyonları normalize edilmiş ise norm-conserving kısıtlaması çekirdek yarıçapı dışındaki fonksiyonlar için de uyumlu hale gelir.

2.5.2. Ultrasoft sözde potansiyeller

Ultrasoft sözde potansiyeller Vandervilt tarafından 1990 yılında tanıtılmıştır [11]. Bu çalışma düzlem dalga temel seti için uygun olabilecek düşük kesilim enerjisi ile hesap yapmayı öngörmüştür. Diğer bir ultrasoft potansiyel yaklaşımı da yüksek kesilim enerjili durumlarda sadece düzlem dalga seti için gereklidir. Bu, sıkı bağlı yörüngemsilerin sahip olduğu atomların kor bölgesi içindeki ağırlıklarının dikkate alındığı durumlar için geçerlidir. Böylesi durumlarda temel seti indirmek için

uygulanan tek yol kor bölgesindeki yörüngesilerle yük durumunun birleşiminden oluşan durumun norm-conserving potansiyelle uyuşmasıdır. Böylece sözde dalga fonksiyonu, kor içindeki durum kadar kolay elde edilebilir hale gelmiş olur.

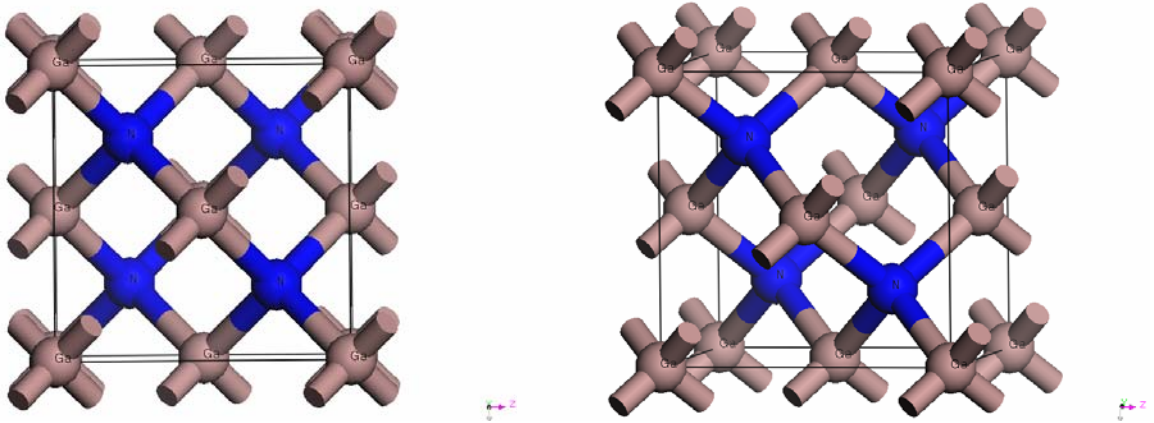
Teknik olarak bu, geliştirilmiş orthonormal durumun ortaya çıkmasıyla başarı sağlayabilmiştir.

3. GaN YARIİLETKENİN ÖZELLİKLERİ

GaN ve GaN tabanlı III-V nitrürleri geniş bant enerji aralığına sahip yarıiletkenler olarak morötesi-yeşil ışık aralığındaki emisyon cihazları ve yüksek sıcaklıkta çalışan elektronik cihazlardaki uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmektedirler.

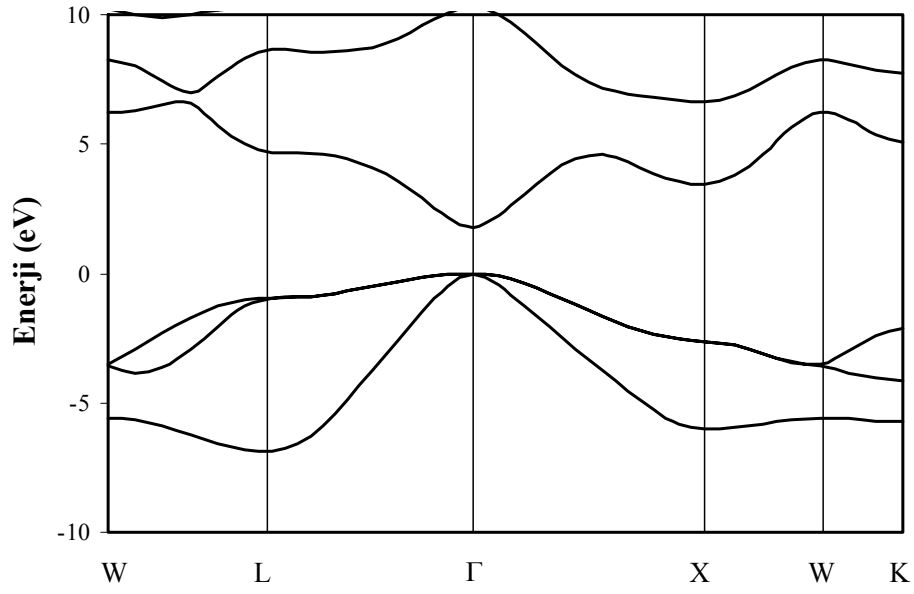
GaN doğrudan geçişli bant enerji aralığına sahiptir ve kimyasal olarak kararlıdır. Bu özellikler onun mavi ve morötesi ışık yayan diyotlar ve detektörlerin fabrikasyonu için uygun materyal olmasını sağlamaktadır.

GaN'ın birim hücresi Şekil 3.1' de, bileşimi oluşturan atomların konumları ile gösterildi.

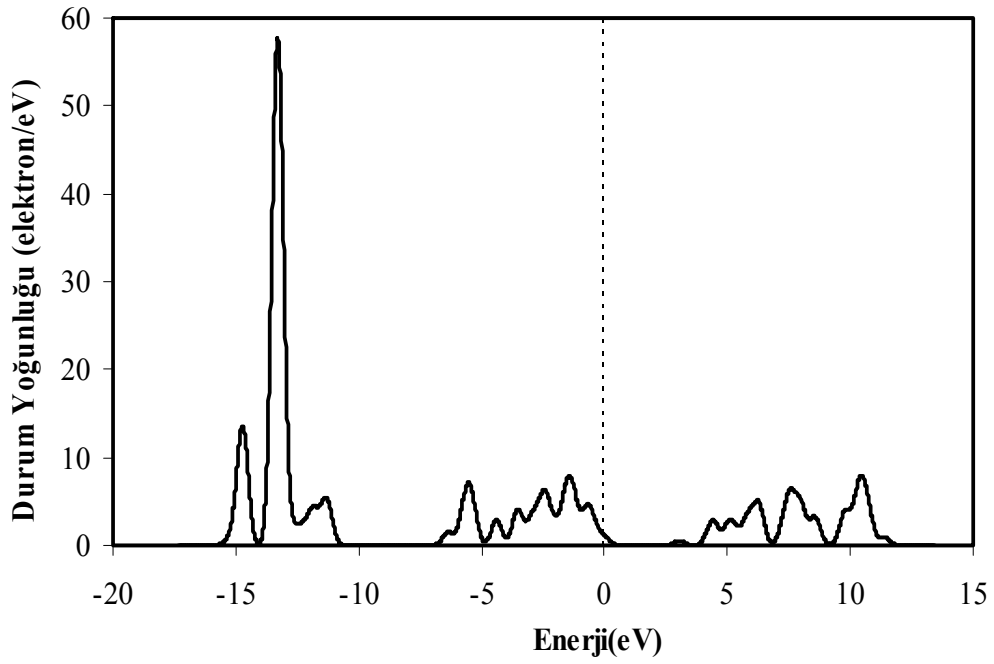


Şekil 3.1 GaN birim hücresi. (Mavi toplar N atomunu, kahverengi toplar Ga atomunu temsil etmektedir).

Genellikle daha çok çalışılan Si ve GaAs yarıiletkenleri ile karşılaştırıldığında GaN hakkında bilgilerimiz daha azdır. Büyük n-tipi taşıyıcı konsantrasyonu, uygun alt taş materyal eksikliği, GaN için p-tipi katkı yapmadaki zorluklar geçmişte birçok araştırmacıyı GaN üzerinde araştırma yapmaktan uzak tutmuştur. Geniş bant enerji aralığına sahip değişik kalitede üretilen yarıiletkenler için olduğu gibi GaN'ın birçok fiziksel özelliğini literatürler de görmek mümkündür. GaN aynı zamanda sertliği nedeniyle koruyucu kaplama için de iyi bir adaydır [38]. Bu çalışmalarla beraber zinc-blende nitratlar üzerinde geniş çaplı araştırmalar yapılmaya başlanmıştır [43,44].



(a)



(b)

Şekil 3.2. Zinc-blende GaN için CASTEP ile hesaplanan a)Enerji-bant b)Durum yoğunluğu grafiği.

Zinc-blende GaN bazlı ışık yayan diyotlardaki gelişmeler GaAs taban üzerinde yapılmıştır [21].

Her katı madde elektronlar içerir. Kristaldeki elektronlar, elektron yörüngelerinin bulunamadığı enerji bölgeleriyle ayrılmış enerji bantları içinde yer alırlar. Bant aralığı, iletkenlik bandının en düşük enerjisi ile valans bandının en yüksek enerjisi arasındaki enerji farkına denir. İletkenlik bandının en düşük noktası iletkenlik bant kıyısı, valans bandının en yüksek noktası ise valans bant kıyısı olarak adlandırılır. Valans bandının maksimum noktasıyla iletkenlik bandının minimum noktası aynı doğrultuda ise bu tür yarıiletken malzemelerde oluşan geçişlere doğrudan geçiş denir.

Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda ve Şekil 3.2' den de anlaşılacağı gibi GaN yarıiletkeninin valans bandının maksimum noktasıyla iletkenlik bandının minimum noktası aynı doğrultuda olduğundan dolayı doğrudan geçişe sahiptir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

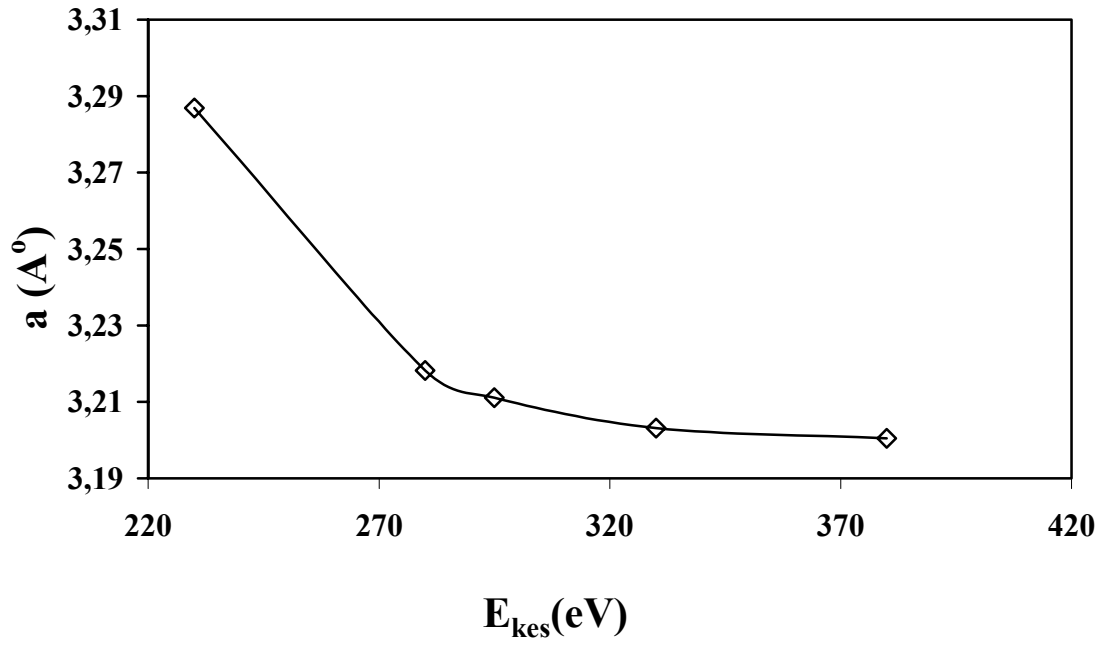
4.1. GaN Yarı İletkeninin Bulk Özellikleri ve Hesaplama Şartlarının Belirlenmesi

Yoğunluk fonksiyonu teorisiyle yapılan hesaplamalarda kesilim enerjisi, SCF tolerans, k-nokta sayısı, GGA-PBE fonksiyonları ve sözde potansiyel parametrelerinin tayini sonuçlar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu yüzden $Ga_{1-x}NK_x$ alaşımının katkı (K) konsantrasyonu x 'e bağlı hesaplamalarda önce $x=0$ 'a karşılık gelen GaN ve $x=1$ 'e karşılık gelen KN hakkındaki giriş parametre tayinleri oldukça büyük bir önem taşımaktadır.

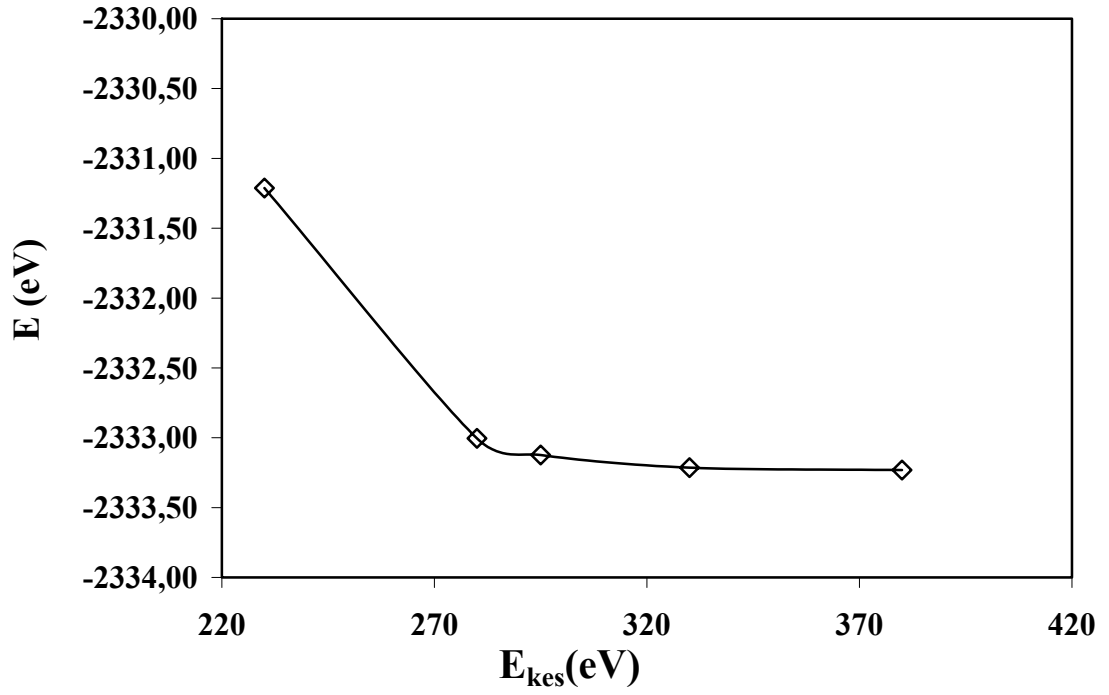
CASTEP paket programında genelleştirilmiş eğim yaklaşımı içerisinde PBE fonksiyoneli ve ultrasoft sözde potansiyelde kullanılarak zinc-blende GaN'ın ilkel hücresi için örgü parametresi ve toplam enerjinin kesilim enerjisine karşı hesaplanan değerleri Çizelge 4.1 de verilmiştir. Örgü parametresinin kesilim enerjisine karşı değişiminin çizildiği Şekil 4.1 incelendiğinde 280eV kesilim enerjisinin üzerindeki enerjilerde örgü parametresinde $\pm 0,01 \text{ \AA}$ civarında bir değişim görülmektedir. 320 eV den sonra bu değişim daha da azalmaktadır. Benzer durum kesilim enerjisine karşı toplam enerji (Şekil 4.2) değişiminde de gözlenmektedir.

Çizelge 4.1 Zinc-blende bulk GaN için CASTEP ile yapılan ölçüm değerleri.

| E_{kes} (eV) | a (Å) | E (eV) |
|----------------|---------|----------|
| 230 | 2,28 | -2331,2 |
| 280 | 3,22 | -2333,0 |
| 295 | 3,21 | -2333,1 |
| 330 | 3,20 | -2333,2 |
| 380 | 3,20 | -2333,2 |



Şekil 4.1. GaN Yarıiletkeni için kesilim enerjisi - örgü parametresi grafiği.



Şekil 4.2 GaN Yarıiletkeni için kesilim enerjisi - toplam enerji grafiği.

Örgü parametresi ve toplam enerjinin kesilim enerjisine bağlı değişiminden kesilim enerjisinin 300 eV olarak seçilmesinin yeterli olduğu görülmektedir. Ayrıca CASTEP paket programında var olan course, medium, fine ve ultra-fine seçimleri için hesaplamalar tekrarlanmış ve Çizelge 4.2 deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 CASTEP paket programında course, medium, fine ve ultra-fine hesaplamaları.

| | Coarse | Medium | fine | Ultra fine |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| E_{kes} (eV) | 230 | 280 | 295 | 330 |
| K-point | 7x7x7 | 10x10x10 | 12x12x12 | 12x12x12 |
| SCF eV | $1 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| Enerji Yakınsaması | $5 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| a(A°) | 2,28 | 3,22 | 3,21 | 3,20 |
| E (eV) | -2331,2 | -2333,0 | -2333,1 | -2333,2 |

Bütün bu sonuçlar değerlendirilerek GaN hesaplamalarında fine veya ultra-fine seçiminin kaliteli sonuçlar elde etmede yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tezdeki bütün ilkel ve birim hücre hesaplamaları CASTEP paket programında fine seçimi yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2. GaN'ın Geometrik Optimizasyonu

GaN örgü parametresini tayin etmenin bir yolu örgü parametresine karşı toplam enerjinin değişimini belirlemektir. Bilindiği gibi iki atomun etkileşmesinde atomlar arası mesafeye bağlı olarak toplam enerji bir değişim sergiliyorsa bu değişim etkileşme potansiyelinden kaynaklanır. Etkileşme potansiyelinin minimumu en kararlı geometriye karşılık gelen enerjiyi gösterir. En kararlı geometriyi tespit etmek amacı ile zinc-blend GaN ilkel hücresinin örgü parametresi değiştirilerek elde edilen enerji hesaplama sonuçları Çizelge 4.3 de çizilmiştir. Bu grafik incelendiğinde örgü parametresinin belirli bir değeri için enerjinin bir minimuma sahip olduğu

görülmektedir. Minimum enerji durumuna karşılık gelen örgü parametresi en kararlı GaN ilkel hücresinin örgü parametresini verir.

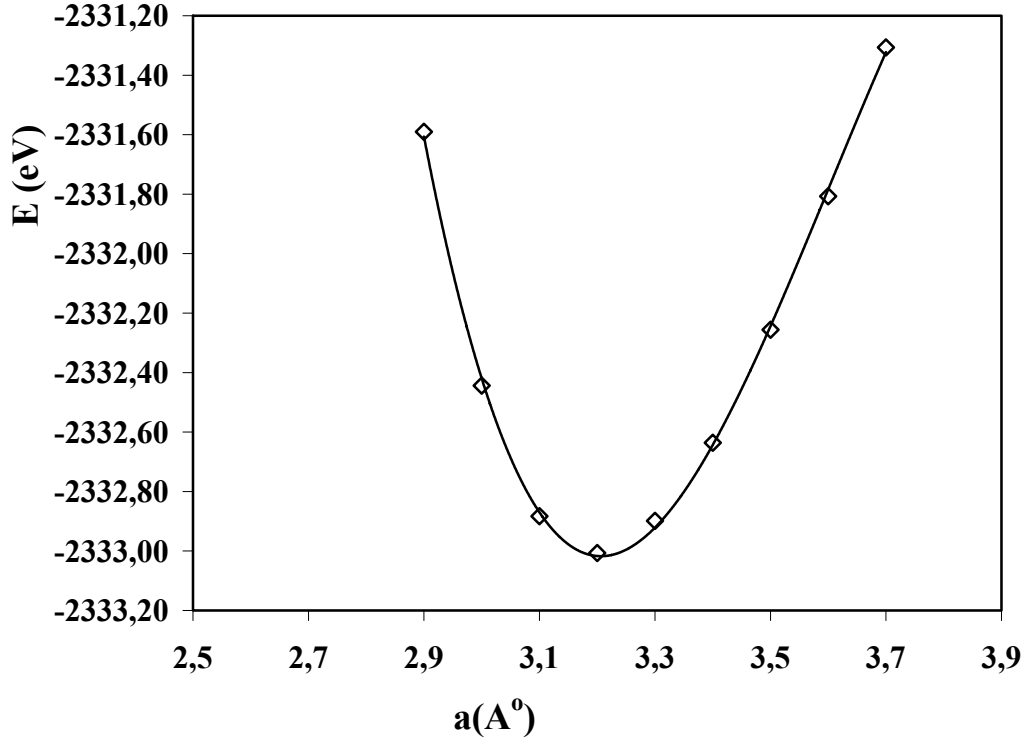
Çizelge 4.3. GaN Yarıiletkeni için örgü parametresine karşı toplam enerji değişim değerleri.

| Örgü parametresi (Å) | Toplam enerji (eV) |
|----------------------|--------------------|
| 2,6 | -2324,9 |
| 2,7 | -2328,0 |
| 2,8 | -2330,2 |
| 2,9 | -2331,6 |
| 3,0 | -2332,4 |
| 3,1 | -2332,8 |
| 3,2 | -2333,0 |
| 3,3 | -2332,9 |
| 3,4 | -2332,6 |
| 3,5 | -2332,3 |
| 3,6 | -2331,8 |
| 3,7 | -2331,3 |
| 3,8 | -2330,8 |
| 3,9 | -2330,3 |
| 4,0 | -2329,7 |
| 4,1 | -2329,3 |
| 4,2 | -2328,8 |
| 4,3 | -2328,4 |
| 4,4 | -2327,9 |
| 4,5 | -2327,5 |
| 4,6 | -2327,2 |
| 4,7 | -2326,8 |
| 4,8 | -2326,5 |
| 4,9 | -2326,2 |
| 5,0 | -2325,9 |

Bu noktayı belirlemek amacı ile verilere fit edilen 3. derece bir polinom için Şekil 4.3 de elde edilmiş ve değişimi (örgü parametresi-toplam enerji) tam olarak tanımlayan E(a) fonksiyonu,

$$E(a) = -10.08 a^3 + 108.9 a^2 - 387.43 a - 1878 \quad (4.1)$$

olarak belirlenmiştir. Bu fonksiyonun 1. türevini sıfır yapan $a=3,2\text{Å}^\circ$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.3. GaN İçin örgü parametresi-toplam enerji grafiği.

4.3. $\text{Ga}_{1-x}\text{NK}_x$ Alaşımının Optik Özellikleri

Yeni yarıiletken malzemelerin elde dilmesinde üçlü alaşımların oluşturulması sıkça başvurulan bir yöntemdir. Üçlü alaşımların oluşturulması geniş bir bant aralığında optik cihazlar üretebilmeyi mümkün kılmaktadır[39]. Bilindiği gibi zinc-blende GaN 3,4 eV yasak enerji aralığına sahip bir yarıiletken malzemelerdir. GaN'a p-tipi ve n-tipi atomlar katılarak farklı yasak enerji aralıklarına sahip alaşımlar oluşturmak mümkün olabilmektedir. Yarıiletken malzemelerde yasak enerji aralığı değeri optik özellikler arasında oldukça önemli bir parametredir. Alaşımlar oluşturarak yeni yarıiletken malzeme elde edilmek istendiğinde katkı konsantrasyonuna bağlı yasak enerji aralığında oluşan değişimler büyük bir öneme sahiptir. Bazı sistemlerde bu bağımlılık

$$E_g(A_{1-x}BK_x) = x E_g(KB) + (1-x)E_g(AB) \quad (4.2)$$

şeklinde lineer bir davranış göstermektedir. Diğer taraftan birçok sistemde bu bağımlılık lineer değildir. Yasak enerji aralığı konsantrasyona bağlı değişimi

$$E_g(A_{1-x}BK_x) = xE_g(KB) + (1-x)E_g(AB) - bx(1-x) \quad (4.3)$$

Şeklinde parabolik bir ifadeye uymaktadır[45]. Bu ifadedeki b-bowing parametresi sistemden sisteme değişmektedir. Burada x, katkı maddesi oranını, A=Ga, B=N, $E_g(KB)$ KB 'nin ve $E_g(AB)$ AB'nin yasak enerji aralıklarını gösterir.

$Ga_{1-x}NK_x$ alaşımında K=Ge, Mg atomlarının farklı konsantrasyonu için elektronik ve yapısal özelliklerindeki değişimi zinc-blend 1x1 süper hücrede hesaplanmıştır. Hesaplamalar da farklı katkı yoğunluklu GaN alaşımları elde etmek için Ga atomları K katkı atomları ile değiştirilmiştir. Ve farklı K katkılı konsantrasyonlar için hesaplamalar tekrarlanmıştır.

4.3.1 $Ga_{1-x}NGe_x$ Yarı iletkenlerin elektronik ve yapısal özellikleri

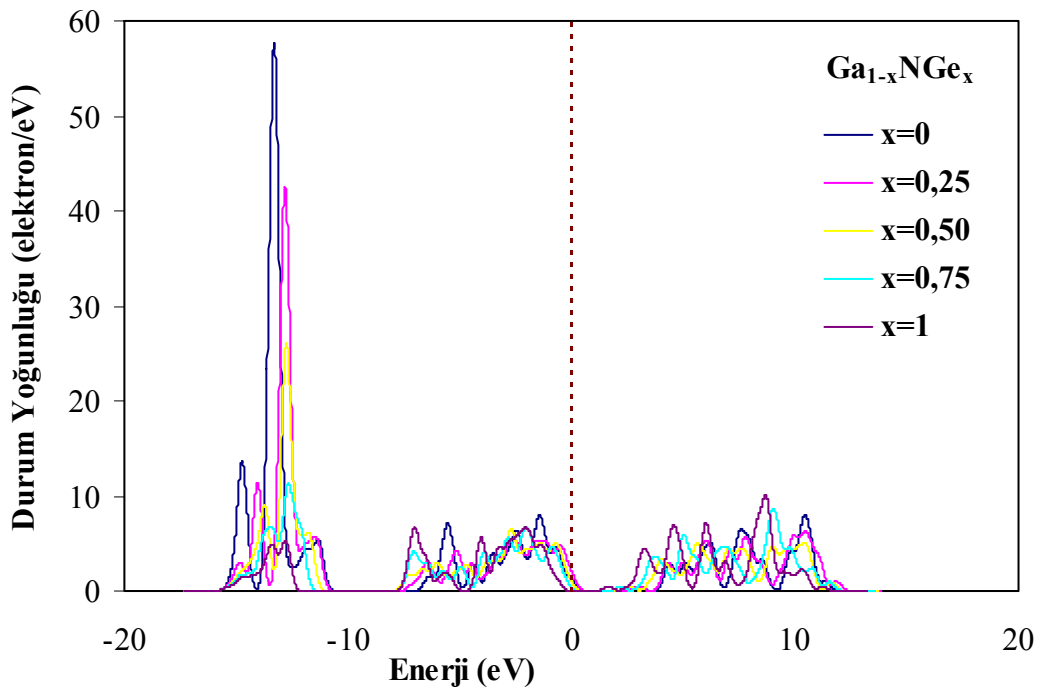
CASTEP paket programında geliştirilmiş eğim yaklaşımı içerisinde PBE fonksiyoneli ve ultrasoft sözde potansiyelde 1x1 süper hücre kullanarak yapılan $Ga_{1-x}NGe_x$ hesaplamaları Çizelge 4.4 de gösterilmiştir. Atomik hesaplamalarda N için $2s^2 2s^3$, Ga için $3d^{10} 4s^2 4p^1$ ve Ge için $4s^2 4p^2$ elektronların kullanılmaktadır.

Çizelge 4.4 $Ga_{1-x}NGe_x$ için farklı konsantrasyon değerlerine karşı örgü parametresi a, toplam enerji E ve yasak enerji aralığı E_g değerleri.

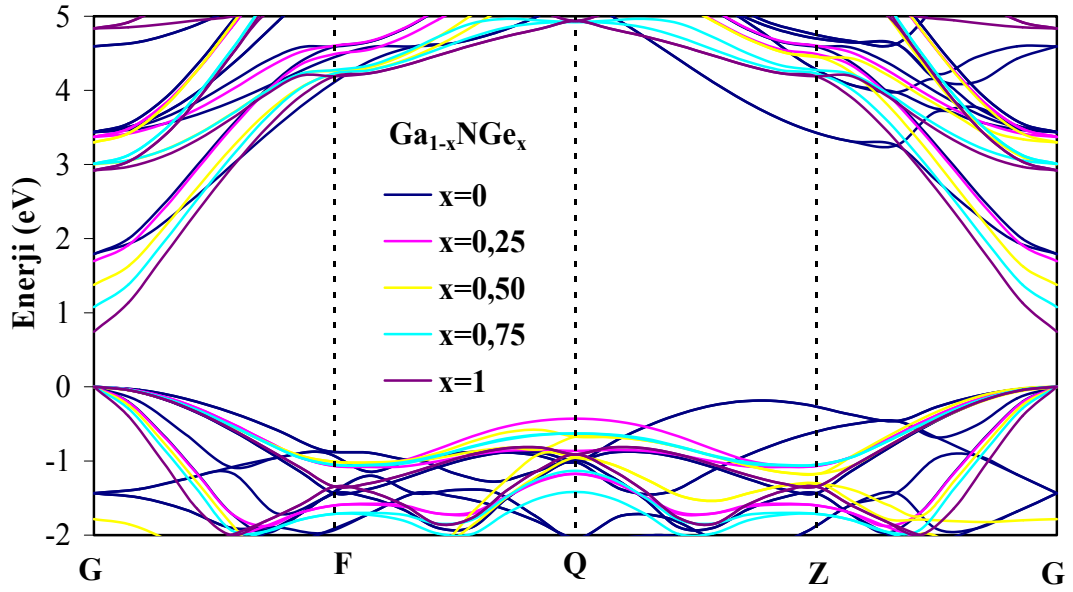
| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | E (eV) | E_g (eV) |
|------|-------|-------|-------|----------|------------|
| 0,00 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | -9332,86 | 1,79 |
| 0,25 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | -7380,17 | 1,68 |
| 0,50 | 4,6 | 4,5 | 4,6 | -5427,27 | 1,38 |
| 0,75 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | -3474,36 | 1,09 |
| 1,00 | 4,6 | 4,6 | 4,6 | -1521,51 | 0,75 |

Çizelge 4.4. İncelendiğinde bir sistemden (GaN $x=0$ dan) diğerine (GeN $x=1$ 'e) geçerken toplam enerji düzenli olarak artmaktadır, toplam enerji değişimi lineer bir davranış göstermektedir.

Şekil 4. 4'de $Ga_{1-x}NGe_x$ alaşımının durum yoğunluğu seçilen belirli yoğunluklar için gösterildi. Şekilden açıkça görülmektedir ki; $Ga_{1-x}NGe$ alaşımının durum yoğunluğu katkı konsantrasyonuna bağlı olarak 13,4 eV enerji değerindeki şiddetli pikin azalması dışında önemli bir değişim göstermemektedir. $x=0$ için 13,4 eV enerji değerinde yerleşmiş pik GaN'ın $3d^{10}$ elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden 13,4 eV da yerleşen pik $x=0$ dan 1'e artarken azalmaktadır. Bu durum, Ge atomlarının Ga atomları yerine yerleştiğini göstermektedir. Diğer taraftan 0 eV da görülen valans elektronları ile ilgili pik ile iletkenlik bölgesinde en düşük enerjide yerleşmiş pik arasındaki enerji farkı Ge konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır. Şekil 4.5 de verilen enerji-bant diyagramında x 'e bağlı olarak karakteristik bir değişim gözlenmemekle birlikte, Ge katkılama oranı artıkça yasak enerji aralığının azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.4 $Ga_{1-x}NGe_x$ Alaşımının durum yoğunluğu grafikleri.

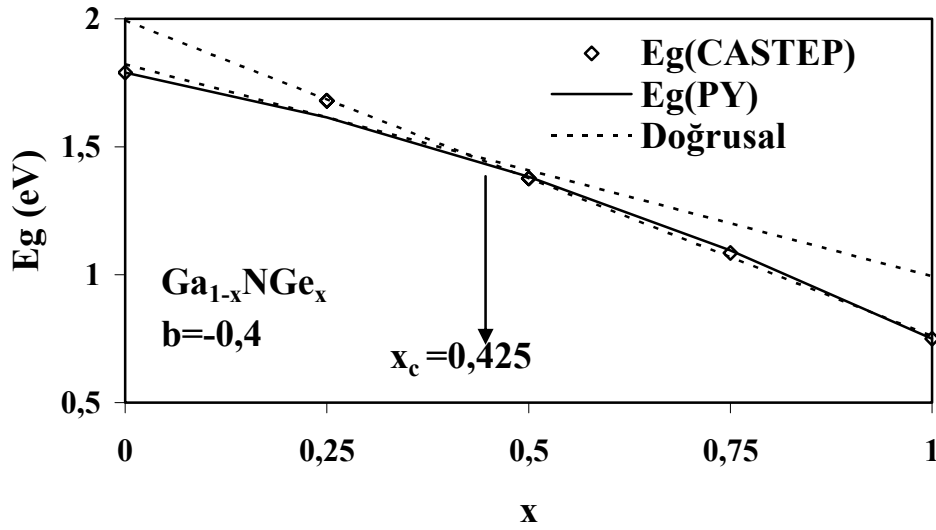


Şekil 4.5 $Ga_{1-x}NGe_x$ Enerji – bant değişimi grafikleri.

Çizelge 4.5 Zinc-blende $1 \times 1 \times 1$ $Ga_{1-x}NGe_x$ alaşımının enerji-bant aralığının ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75, 1$) Ge konsantrasyonuna karşı değişim değerleri gösterilmektedir. Çizelge 4.5 de görülen $E_g(PY)$ sütünü parabolik yaklaşımı ile $x=0$ ve $x=1$ deki enerjiler kullanılarak hesaplanan E_g değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.5 Zinc-blende $1 \times 1 \times 1$ $Ga_{1-x}NGe_x$ alaşımının farklı Ge konsantrasyonuna karşı yasak enerji aralığının değişim değerleri.

| x | $E_g(CASTEP)$ | $E_g(PY)$ |
|------|---------------|-----------|
| 0,00 | 1,79 | 1,08 |
| 0,25 | 1,68 | 1,61 |
| 0,50 | 1,37 | 1,38 |
| 0,75 | 1,08 | 1,09 |
| 1,00 | 0,75 | 0,75 |



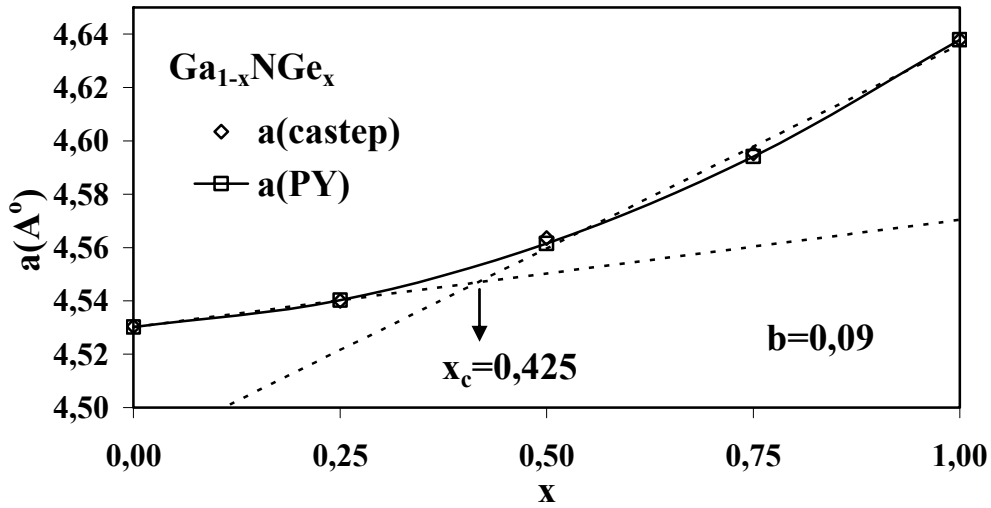
Şekil 4.6 $Ga_{1-x}NGe_x$ Alaşımlarının yasak enerji aralığının x 'e bağlı değişim grafiği.

Şekil 4.6 da $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ ve 1 Ge konsantrasyonu için enerji bant diyagramında tespit edilen yasak enerji aralığı ve alaşımların yasak enerji aralığının konsantrasyona bağlı değişimi temsil eden parabolik yaklaşım kullanılarak hesaplanan yasak enerji aralığı görülmektedir. YFT ile hesaplanan E_g değerleri ile $E_g(x)$ parabolik yaklaşım fonksiyonunun $b=-0,4$ için en iyi uyuma sahip olduğu gösterilmiştir. Diğer taraftan E_g değerlerinin x 'e bağlı değişimi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişim noktası bir dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktaya karşılık gelen kritik yoğunluk x_c yaklaşık 0,425 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.6 Zinc-blende $1 \times 1 \times 1$ $Ga_{1-x}NGe_x$ alaşımları için örgü parametresinin farklı Ge yoğunluklarına karşı değişim değerleri verilmektedir. İlk sütunda zinc-blende $1 \times 1 \times 1$ süper hücrede $Ga_{1-x}NGe_x$ alaşımı için yapılan optimizasyon sonuçları ve ikinci sütunda parabolik yaklaşımla elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.6 Zinc-blende 1×1 $\text{Ga}_{1-x}\text{NGe}_x$ alaşımı için farklı Ge konsantrasyonuna karşı örgü parametreleri

| x | a(CASTEP) | a(PY) |
|------|-----------|-------|
| 0,00 | 4,530 | 4,530 |
| 0,25 | 4,540 | 4,54 |
| 0,50 | 4,564 | 4,562 |
| 0,75 | 4,595 | 4,594 |
| 1,00 | 4,638 | 4,638 |



Şekil 4.7 $\text{Ga}_{1-x}\text{NGe}_x$ Alaşımlarının örgü parametresinin x 'e bağlı değişim grafiği.

Şekil 4.7'de x 'e karşı örgü parametre grafiği incelendiğinde değişimin E_g 'nin değişimine benzer olarak lineer olamadığı görülmektedir. Bu değişimi temsil etmek amacıyla yasak enerji aralığı için verilen parabolik yaklaşım örgü parametresi için kullanılarak elde edilen

$$a(x) = x a(\text{GeN}) + (1-x)a(\text{GaN}) - bx(1-x) \quad (4.4)$$

ifadesine fit edilmiş ve $b=0,09$ bowing parametre değeri için veriye uygun değişim elde edilmiştir. Örgü parametresinin x 'e bağlı değişim E_g 'nin x 'e bağlı değişiminde olduğu gibi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişiminin de kritik yoğunluk E_g den belirlenene uygun olarak $x_c = 0,425$ olarak tespit edilmiştir.

4.3.2 Ga_{1-x}NMg_x Yarı iletkenlerin elektronik ve yapısal özellikleri

CASTEP paket programında genelleştirilmiş eğitim yaklaşımı içerisinde PBE fonksiyoneli ve ultrasoft sözde potansiyelde 1x1 süper hücre kullanarak yapılan Ga_{1-x}NMg_x ölçümleri Çizelge 4.7 de gösterilmiştir. Atomik hesaplamalarda N için 2s² 2s³, Ga için 3d¹⁰ 4s² 4p¹ ve Mg için 3s² elektronları kullanılmaktadır.

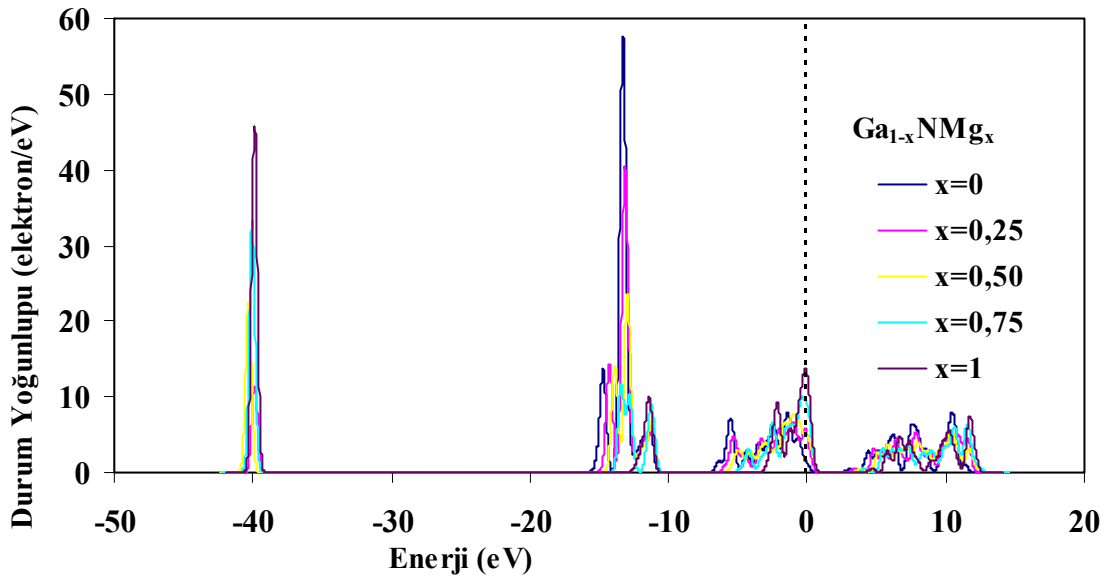
Çizelge 4.7 Ga_{1-x}NMg_x için farklı konsantrasyon değerlerine karşı örgü parametresi a, toplam enerji E ve yasak enerji aralığı Eg değerleri.

| x | a (Å) | b (Å) | c (Å) | E (eV) | Eg (eV) |
|------|-------|-------|-------|----------|---------|
| 0,00 | 4,50 | 4,50 | 4,50 | -9332,86 | 1,79 |
| 0,25 | 4,57 | 4,57 | 4,57 | -8249,41 | 2,11 |
| 0,50 | 4,45 | 4,45 | 4,45 | -7166,02 | 2,47 |
| 0,75 | 4,65 | 4,78 | 4,78 | -6082,11 | 3,00 |
| 1,00 | 4,82 | 4,82 | 4,82 | -4998,20 | 3,05 |

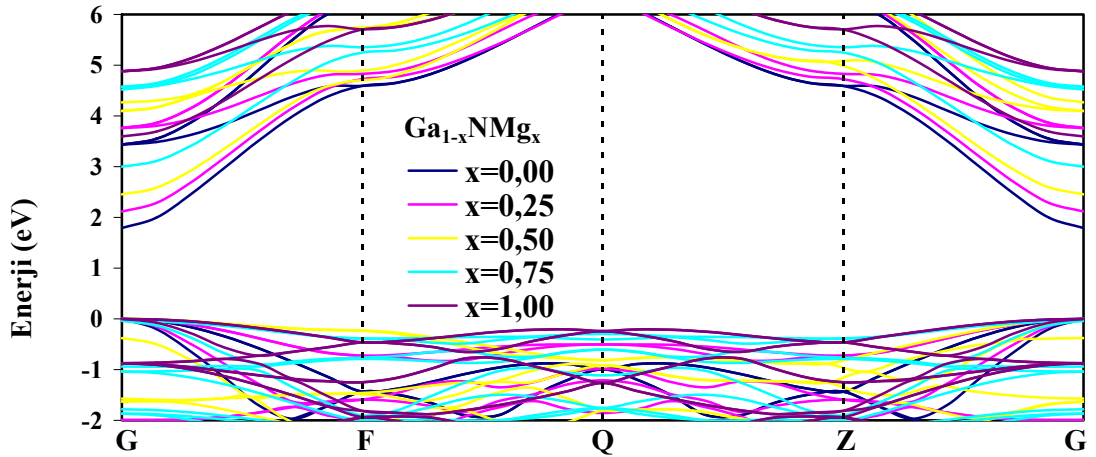
Çizelge 4.7 İncelendiğinde bir sistemden (GaN x=0 dan) diğerine (MgN x=1'e) geçerken toplam enerji düzenli olarak artmakta, GaNGe da olduğu gibi toplam enerji değişimi lineer bir davranış göstermektedir.

Ga_{1-x}NMg_x alaşımının elektronik yapısında x'e bağlı değişimleri görmek amacıyla alaşımın durum yoğunluğu grafikleri Şekil 4.8'de farklı değerleri için çizilmiştir. Şekilden açıkça görülmektedir ki; Ga_{1-x}NMg_x alaşımının durum yoğunluğu katkı konsantrasyonuna bağlı olarak 13,4 eV enerji değerinde gerçekleşen şiddetli pikin azalması dışında önemli bir değişim göstermemektedir. x=0 için 13,4 eV enerji değerinde yerleşmiş pik GaN'nin 3d¹⁰ elektronlarında kaynaklanmaktadır. Bu yüzden 13,4 eV da yerleşen pik x=0 dan 1'e artarken azalmaktadır. Ayrıca -40 enerji değerinde Mg konsantrasyonuna bağlı pik oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum, Mg atomlarının Ga atomları yerine yerleştiğini göstermektedir. Diğer taraftan 0 eV

da görülen valans elektronları ile ilgili pik ile iletkenlik bölgesinde en düşük enerjide yerleşmiş pik arasındaki enerji farkı Mg konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Bu durum Şekil 4.9 de verilen enerji-bant diyagramından da görülebilmektedir. Enerji-bant diyagramından x 'e bağlı olarak karakteristik bir değişim gözlenmezken Mg katkılama oranı artıkça yasak enerji aralığının belirgin bir şekilde artmaktadır.



Şekil 4.8 $Ga_{1-x}NMg_x$ Alaşımlarının durum yoğunluğu grafikleri.

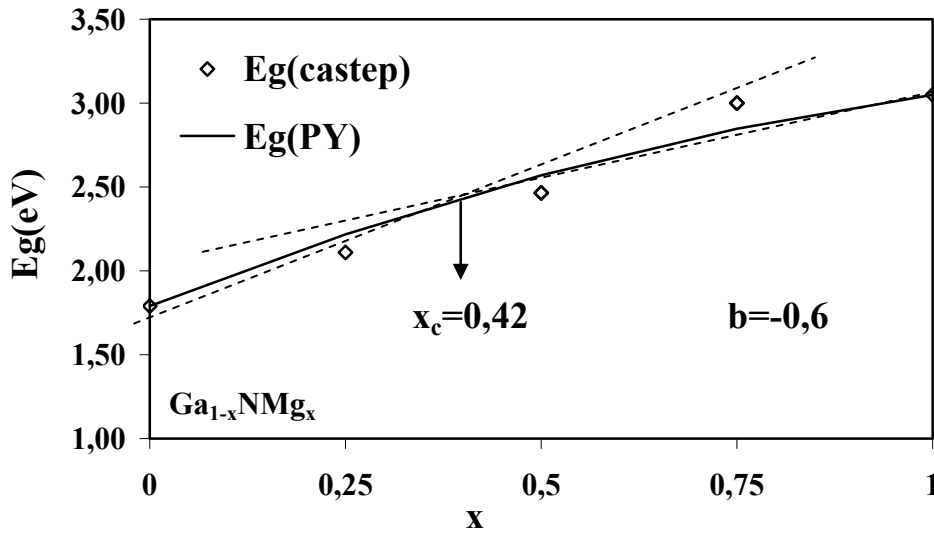


Şekil 4.9 $Ga_{1-x}NMg_x$ Alaşımlarının enerji-bant diyagramları.

Çizelge 4.8 Zinc-blende 1×1 $Ga_{1-x}NMg_x$ alaşımlarının enerji-bant aralığının ($x=0, 0,25, 0,50, 0,75, 1$) Mg konsantrasyonuna karşı değişim değerleri gösterilmektedir. Çizelgede görülen $E_g(PY)$ sütünü parabolik yaklaşımı ile $x=0$ ve $x=1$ deki enerjiler kullanılarak $b=-0,6$ için elde edilen E_g değerlerine karşılık gelmektedir.

Çizelge 4.8 Zinc-blende 1×1 $Ga_{1-x}NMg_x$ alaşımı için farklı Mg konsantrasyonuna karşı $E_g(CASTEP)$ ve $E_g(PY)$ değişim değerleri.

| x | $E_g(CASTEP)$ | $E_g(PY)$ |
|------|---------------|-----------|
| 0,00 | 1,79 | 1,79 |
| 0,25 | 2,11 | 2,21 |
| 0,50 | 2,46 | 2,57 |
| 0,75 | 3,00 | 2,84 |
| 1,00 | 3,05 | 3,05 |



Şekil 4.10 $Ga_{1-x}NMg_x$ Alaşımlarının yasak enerji aralığının x 'e bağlı değişim grafiği.

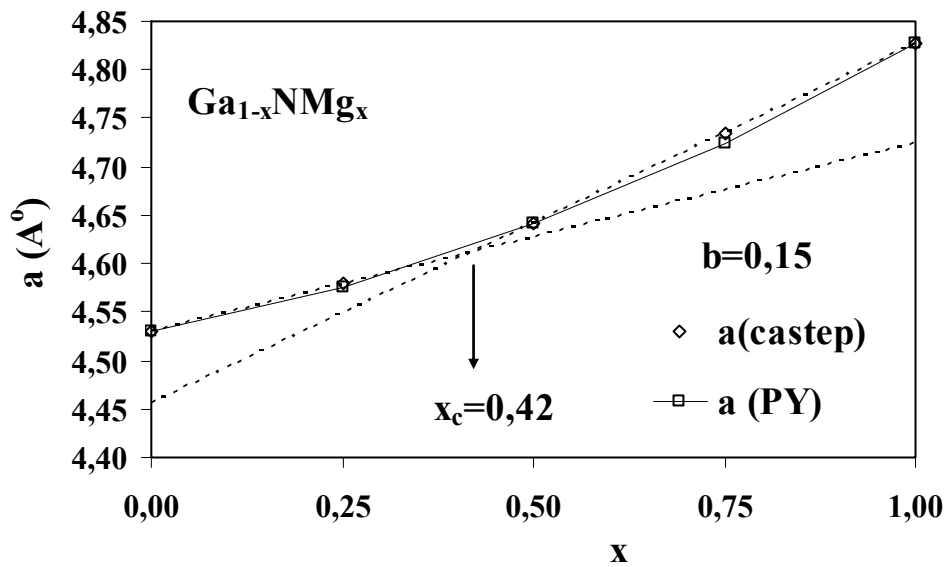
Şekil 4.10. da $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ ve 1 Mg konsantrasyonu için enerji bant diyagramında tespit edilen yasak enerji aralığı ve alaşımların yasak enerji aralığının konsantrasyona bağlı değişimini temsil eden parabolik yaklaşım kullanılarak hesaplanan yasak enerji aralığı değişimi görülmektedir. YFT ile hesaplanan E_g değerleri ile $E_g(x)$ parabolik yaklaşım fonksiyonunun $b=-0,6$ için en iyi uyuma sahip olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan Eg değerlerinin x 'e bağlı değişimi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişim noktası bir dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktaya karşılık gelen kritik yoğunluk x_c yaklaşık 0,42 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.9 Zinc-blende 1×1 $Ga_{1-x}NMg_x$ alaşımının örgü parametresinin farklı Mg konsantrasyonuna karşı değişim değerleri verilmektedir. İlk sütunda zinc-blende 1×1 süper hücrede $Ga_{1-x}NMg_x$ alaşımı için yapılan optimizasyon sonuçları ve ikinci sütunda parabolik yaklaşımla elde edilen yaklaşımlar verilmiştir.

Çizelge 4.9 Zinc-blende 1×1 $Ga_{1-x}NMg_x$ alaşımı için farklı Mg konsantrasyonuna karşı a (CASTEP) ve a (PY) değerleri.

| x | a(CASTEP) | a(PY) |
|------|-----------|-------|
| 0,00 | 4,530 | 4,530 |
| 0,25 | 4,578 | 4,576 |
| 0,50 | 4,642 | 4,641 |
| 0,75 | 4,734 | 4,724 |
| 1,00 | 4,826 | 4,826 |



Şekil 4.11 $Ga_{1-x}NMg_x$ Alaşımının örgü parametresinin x 'e bağlı değişim grafiği.

Şekil 4.11’de x ’e karşı örgü parametre grafiği incelendiğinde değişimin lineer olmadığını görülmektedir. Bu değişimi temsil etmek amacıyla verilen yasak enerji aralığı için verilen parabolik yaklaşım örgü parametresi için kullanılarak elde edilen

$$a(x) = xa(\text{MgN}) + (1-x)a(\text{MgN}) - bx(1-x) \quad (4.5)$$

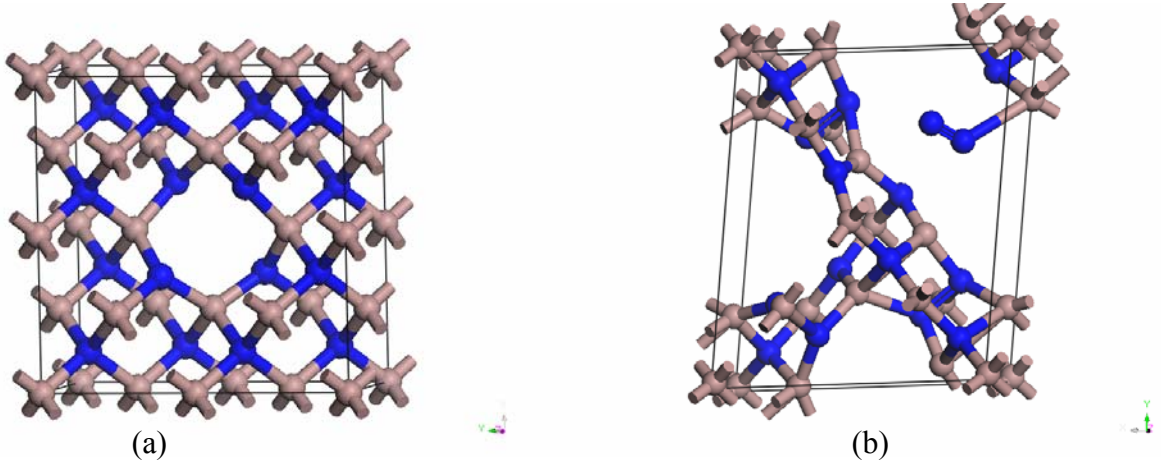
ifadesine fit edilmiş ve $b=0,15$ bowing parametre değeri için veriye uygun değişim elde edilmiştir. Örgü parametresinin x ’e bağlı değişim E_g ’nın x ’e bağlı değişiminde olduğu gibi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişiminde kritik yoğunluk E_g den belirlenene uygun olarak $x_c = 0,42$ olarak tespit edilmiştir.

4.4. GaN Kristalinde Boşluk Etkisi

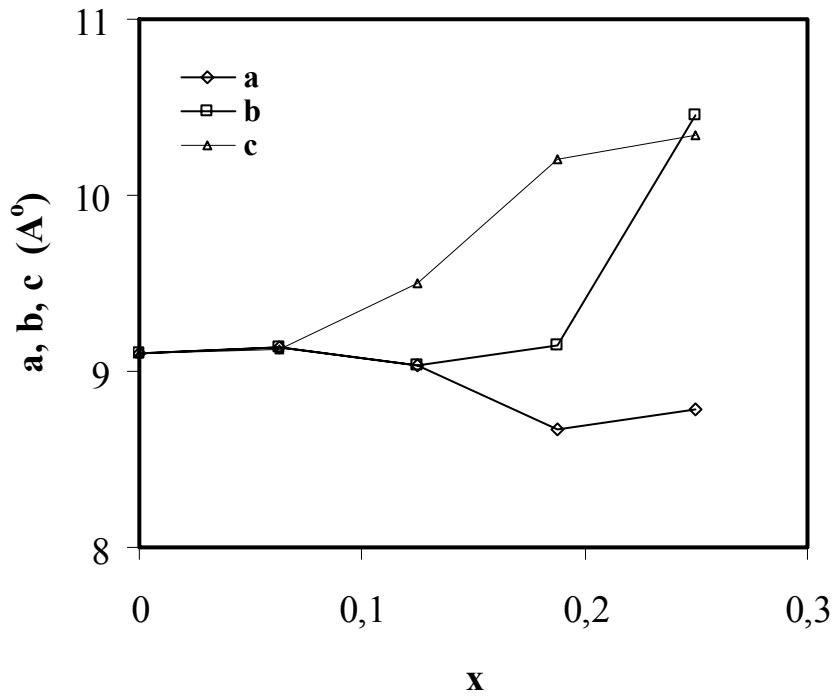
Yarıiletkenlerde sistematik boşluklar oluşturularak farklı elektronik özelliklerin ortaya çıkabileceği ince film büyütme, esnasında karşılaşılan bir durumdur. Tezin bu kısmında GaN yarıiletken kristalinde oluşabilecek boşluklar ile elektronik ve yapısal özelliklerin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla $2 \times 2 \times 1$ süper örgüde belirli oranlarda N ve Ga boşluklar oluşturularak optimizasyonlar yapılmıştır. Yapılan bu hesaplamalar neticesinde elde edilen Ga boşluk oranına bağlı örgü parametre, toplam enerji ve yasak enerji aralığı değerleri Çizelge 4.11 de verilmektedir. Bu hesaplamalar göstermiştir ki örgüde Ga boşluk oranı $x=0,1875$ den büyük olduğunda GaN kristali bozulmaktadır (Şekil 4.12). Bu durum N boşlukları için $x=0,0625$ den sonra kendini göstermektedir. Bunun yanı sıra boşluklar yasak enerji aralığının sistematik olarak azalmasına neden olmaktadır ve bu azalma $x=0,125$ den sonra artış göstermektedir.

GaN yarıiletken kristalinde oluşabilecek boşluklar ile elektronik ve yapısal özelliklerin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla $2 \times 2 \times 1$ süper örgüde belirli oranlarda Ga boşluklar oluşturularak optimizasyonlar yapılmış bu hesaplamalar neticesinde elde edilen Ga boşluk oranına bağlı örgü parametrelerinin değişimi Şekil

4.13 de verilmiştir. Grafik incelendiğinde örgüde Ga boşluk oranı $x=0,1875$ den büyük olduğunda GaN kristalinin örgü parametresi farklılaşmaktadır.



Şekil 4.12. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde (a) 1 Ga boşluğu varken (b) 5 Ga boşluğu varken sistemin yapısı.

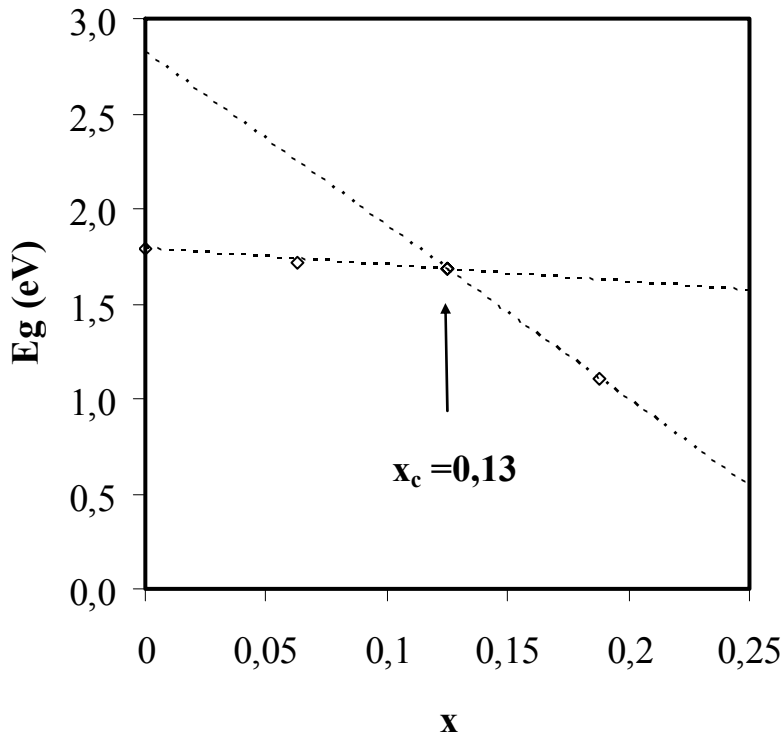


Şekil 4.13. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde belirli oranlarda Ga boşluklar için örgü parametrelerinin konsantrasyona bağlı değişim grafiği.

Çizelge 4.10 Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk oranlarına karşı yasak enerji değerleri E_g değerleri.

| x | E_g CASTEP) |
|--------|---------------|
| 0,000 | 1,79 |
| 0,0625 | 1,72 |
| 0,1250 | 1,68 |
| 0,1875 | 1,11 |
| 0,25 | - |

Zinc-blend 2x2x1 GaN yarıiletkeninin $x=0, 0,0625, 0,125, 0,1875$ ve $0,25$ Ga boşluk konsantrasyonları için yapılan enerji değeri hesaplamalarında tespit edilen yasak enerji aralığı değerleri ve yasak enerji aralığının boşluk konsantrasyonuna karşı değişimi grafiği Şekil 4.14 de verilmektedir.



Şekil 4.14. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk konsantrasyonuna bağlı yasak enerji aralığı E_g değişimi.

E_g değerlerinin x 'e bağlı değişimi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişim noktası bir dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktaya karşılık gelen kritik yoğunluk x_c yaklaşık 0,13 değerine sahiptir.

Çizelge 4.11 Zinc-blende $2 \times 2 \times 1$ GaN için seçilen konsantrasyonda V_{Ga} 'ın örgü parametresi a , toplam enerji E ve yasak enerji aralığı E_g değerleri.

| V(Ga) | a(Å) | b(Å) | c(Å) | E (eV) | E_g (eV) |
|--------|------|-------|------|-----------|------------|
| 0,0000 | 9,10 | 9,10 | 4,55 | -37328,07 | 1,79 |
| 0,0625 | 9,14 | 9,14 | 4,56 | -35260,61 | 1,72 |
| 0,1250 | 9,03 | 9,03 | 4,75 | -33194,20 | 1,68 |
| 0,1875 | 8,67 | 9,15 | 5,10 | -31129,84 | 1,11 |
| 0,2500 | 8,78 | 10,46 | 5,17 | -- | 0,00 |
| 0,3125 | 8,60 | 8,60 | 5,30 | -- | 0,00 |
| VN1 | | | | | |
| 0,0625 | 9,11 | 9,11 | 4,53 | -37052,40 | 1,71 |

$2 \times 2 \times 1$ Zinc-blende süper hücre GaN'da V_{Ga} (Boşluk) yoğunluğu arttıkça toplam enerji değerleri düzenli olarak artmış ve belli bir boşluk yoğunluğundan sonra GaN kübik sistemi dağılmıştır(Şekil 4.12(b)).

Örgüde bir Ga atomunun bağlanma enerjisini $E_{bg}(Ga) = EV_0 - (EV_{Ga} + EV_{Ga})$ ifadesini kullanarak hesaplamak mümkündür. YFT hesapları belirli bir hacim içindeki serbest Ga atomu için toplam enerjiyi $E(Ga) = -2057,04$ eV olarak vermektedir. Bu değer Çizelge 4.11 deki değerler kullanılarak bir Ga koparmak için gerekli enerji değeri hesaplanmış ve Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

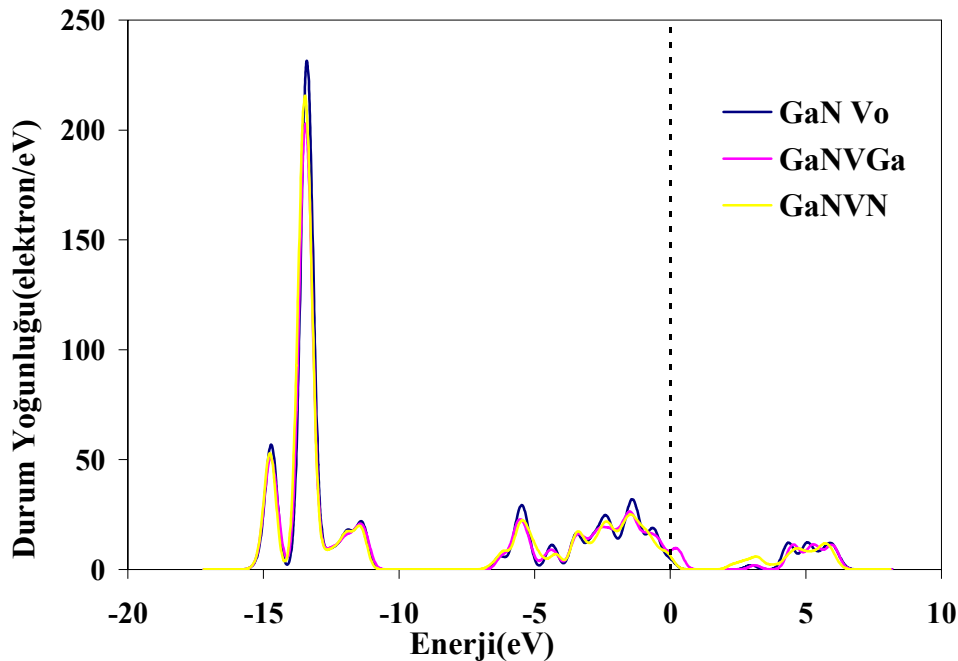
Çizelge 4.12 Zinc-blende $2 \times 2 \times 1$ GaN için seçilen konsantrasyonda Ga koparmak için gerekli enerji değerleri.

| x | $E_{bg}(x)$ (eV) | $E(x)/x$ (eV) |
|---|-------------------|---------------|
| 1 | 10,42 | 10,42 |
| 2 | 19,79 | 9,90 |
| 3 | 27,12 | 9,00 |

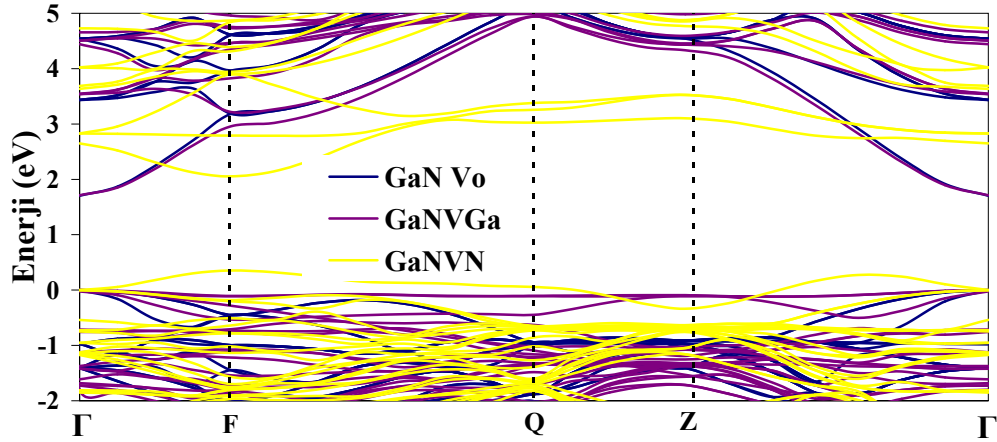
Çizelge 4.12 incelendiğinde Zinc-blende 2x2x1 GaN içindeki boşluk konsantrasyonu artığında bir Ga koparmak için gerekli enerji değeri azalmaktadır. Bu durum Ga oranı azaldıkça sistemin kristal yapısının bozulacağını işaret etmektedir.

Şekil 4.15. ve Şekil 4.16 de kusursuz sistemle birlikte bir N Boşluklu(V_N) ve bir Ga boşluklu (V_{Ga}) örgü için sırası ile durum yoğunluğu ve enerji bant diyagramları üst üste çizilerek gösterilmiştir. Kusursuz örgünün durum yoğunluğu ile N ve Ga boşluklu örgü için elde edilen durum yoğunlukları karşılaştırıldığında 0 eV enerjide Ga boşlukta bir elektron yoğunluğunun olduğu ve N boşluk durumunda elektron yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir. Genel olarak durum yoğunluğu kusurlarla birlikte şiddet değerinde bir azalma olarak kendisini göstermektedir.

Enerji bant diyagramları karşılaştırıldığında yasak enerji aralığında benzer bir değişim olmakla birlikte kusursuz ve Ga boşluk durumunda Γ - Γ direk geçiş gözlemlenirken N boşluk durumunda F-F direkt geçiş ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.15. Zinc-blende 2x2x1 GaN için durum yoğunluğunun boşluk konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri.



Şekil 4.16. Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk konsantrasyonuna bağlı enerji – bant değişimi grafikleri.

4. 5. GaN Kristalinde Boşluk ve Mg 'un Etkisi

CASTEP programı seçilen belirli yoğunlukta N boşlukları ve Mg katkılı 2x2x1 süper hücre GaN yarı iletkeni için örgü parametreleri, toplam enerjileri ve yasak enerji aralıkları değerleri Çizelge 4.13 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 Zinc-blende 2x2x1 GaN için seçilen konsantrasyonda VGa, VN 'ın ve Mg'un toplam enerji E, bağlanma enerjisi $E_{bağ}$ ve yasak enerji aralığı E_g değerleri.

| | a(Å) | b(Å) | c(Å) | E (eV) | E_g (eV) | x | $E_{bağ}(x)$ (eV) |
|------------|------|------|------|-----------|------------|----|-------------------|
| GaN | 9,10 | 9,10 | 4,55 | -37328,07 | 1,79 | | |
| GaNVGa | 9,14 | 9,14 | 4,56 | -35260,61 | 1,72 | Ga | -10,42 |
| GaNVGaMg | 9,09 | 9,09 | 4,55 | -36247,54 | 1,85 | Mg | -10,54 |
| GaNVGaMgVN | 9,08 | 9,08 | 4,54 | -35974,54 | 1,78 | N | -13,19 |
| GaNVN | 9,11 | 9,11 | 4,53 | -37052,40 | 1,71 | N | -13,19 |

Örgüde bir Mg atomunun bağlanma enerjisini,

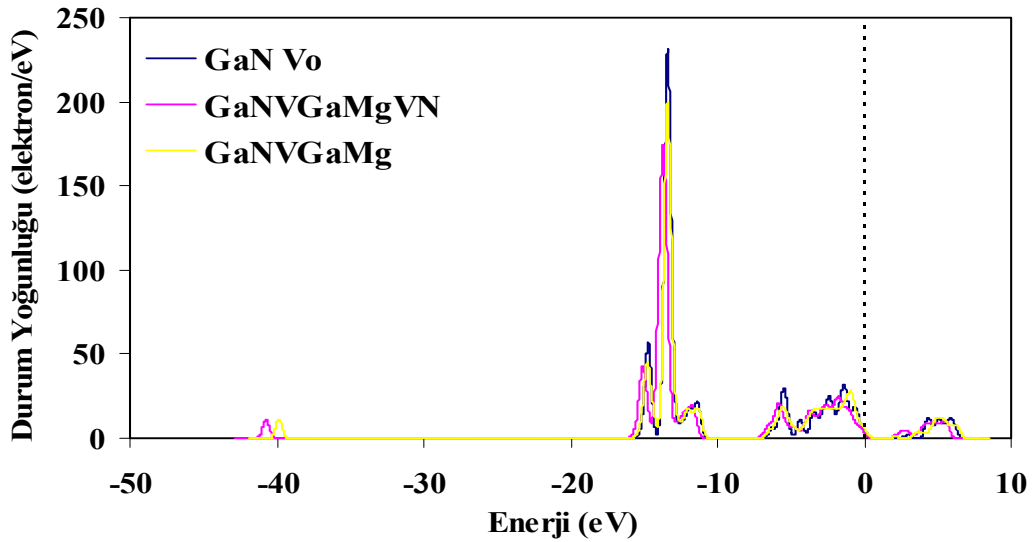
$$E(Mg)=E(VGa(Mg))-(E(VGa)+E(Mg)) \quad (4.6)$$

ve Mg 'li ve saf yapıya bir N atomunun bağlanma enerjisini,

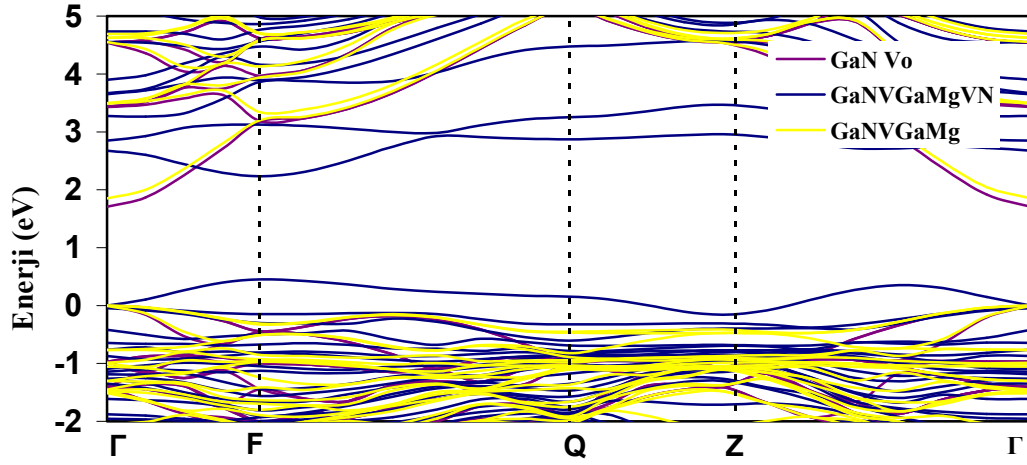
$$E(N)=E(VGa(Mg))-(EVGa(Mg)VN+E(N)) \quad (4.7)$$

$$E(N)=E(GaN)-(E(VN)+E(N)) \quad (4.8)$$

ifadelerini kullanarak hesaplamak mümkündür. Burada VGa(Mg)VN sistemde bir Ga yerine Mg ve bir N boşluğu olduğu, VGa(Mg) Ga yerinde bir Mg olduğu göstermektedir. YFT hesapları belirli bir hacim içindeki serbest Ga, Mg ve N atomları için toplam enerjileri sırasıyla $E(Ga)=-2057,04$ eV $E(Mg)=-976,39$ eV, $E(N)=-262,48$ eV, olarak vermektedir. Bu değerler Çizelge 4.13 deki değerler kullanıldığında bir Ga, N ve Mg 'nin bağlanma enerji değerleri sırasıyla $-10,42$ eV, $-13,19$ eV ve $-10,54$ eV ve olarak elde edilmektedir. Bu değerler karşılaştırıldığında MBE veya MOCVD ile GaN yarıiletken ince film üretimi esnasında ortamda safsızlık atomu olarak Mg atomları varsa onların Ga atomları yerine yerleşme olasılığının büyük olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.17 Zinc-blende 2x2x1 GaN için durum yoğunluğunun boşluk ve katkı maddesi konsantrasyonuna bağlı değişim grafikleri.



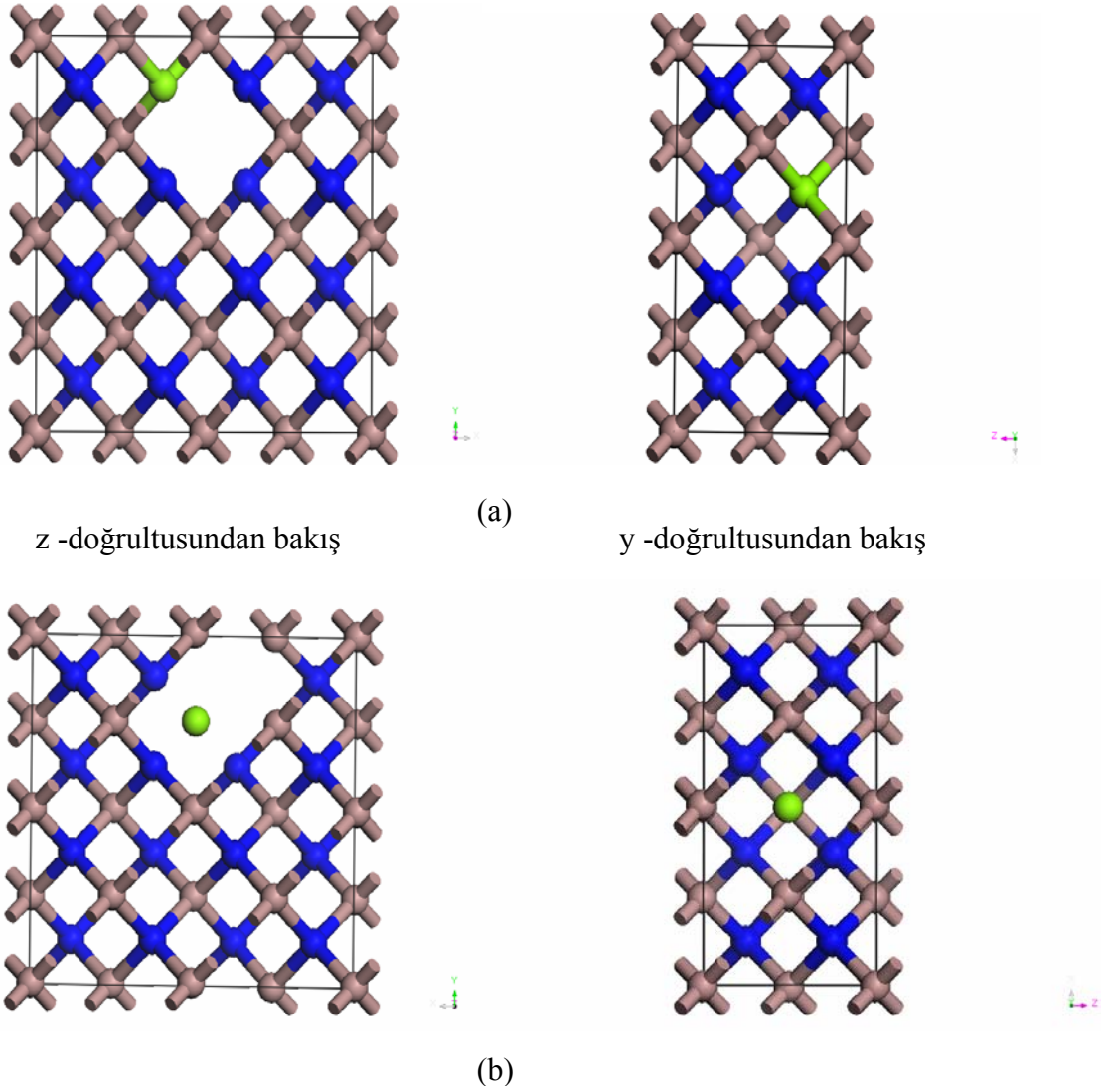
Şekil 4.18 Zinc-blende 2x2x1 GaN için boşluk ve katkı maddesi konsantrasyonuna bağlı enerji –bant değişimi grafikleri.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 de kusursuz sistem, VGa(Mg)VN ve VGa(Mg) için elektron durum yoğunluğu ve enerji bant diyagramları verilmiştir. Kusursuz örgünün durum yoğunluğu ile kusurlu yapının durum yoğunlukları karşılaştırıldığında genel olarak pik yüksekliklerinde bir azalma göze çarpmaktadır. Ayrıntılı incelemede Ga yerine Mg yerleştirilerek oluşturulan kusurda -13,4 eV daki Ga'un $3d^{10}$ piki azalırken -40'da Mg dan kaynaklanan pik yükselmektedir. Ancak ekstradan N boşluk oluşturulduğunda iletkenlik bandında yeni bir pik oluşmaktadır. Bu pik F-F geçişini oluşturan elektronlardan kaynaklanmaktadır.

Enerji bant diyagramları karşılaştırıldığında yasak enerji aralığında benzer bir değişim olmakla birlikte kusursuz ve bir Ga yerine Mg durumunda Γ - Γ direk geçiş gözlemlenirken bu kusura ekstradan bir N boşluk oluşturulduğunda direkt geçiş F-F şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Zinc-blende 2x2x1 GaN hücrede bir Ga boşluk N yerine Mg yerleştirilerek başlatılan optimizasyon sonucunda Mg'un Ga konumunu tercih ettiği Şekil 4.19 görülmektedir. Şekil 4.19(a) da optimizasyonu başlarken oluşturulan başlangıç geometrik yapı (b) de ise optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik yapı iki farklı doğrultu için resme dilmıştır. Görüldüğü gibi Mg'un N yerine yerleştirilerek yapılan optimizasyon

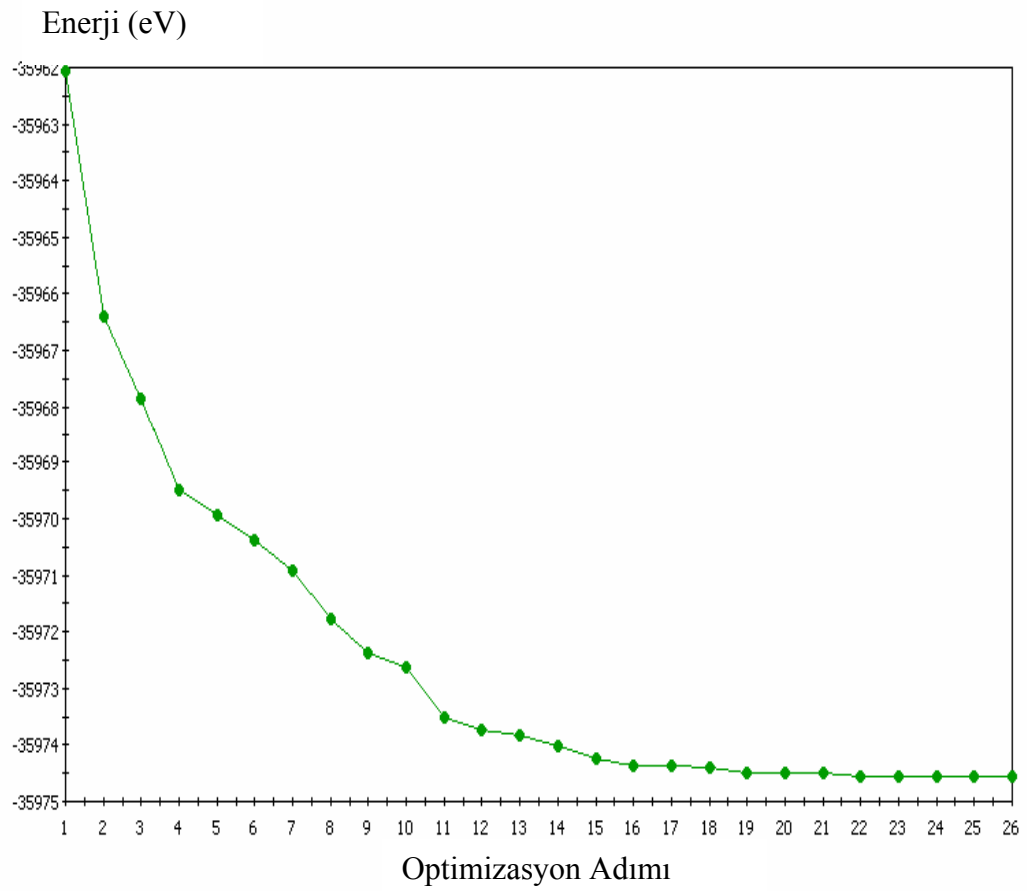
Mg'un Ga boşluğuna yerleşmesi ile sonuçlandırılmıştır.



Şekil 4.19. Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde (a) N yerine Mg konumlandırılmış başlangıç örgüsü yapısı. (b) optimizasyon sonucu ulaşılan yapı.

Şekil 4.20 de verilen optimizasyon adımına bağlı enerji değişimi incelendiğinde başlangıç geometrisinin enerjisi -3596,2 ev iken sonuç geometrisinin enerjisi -3597,5 eV olmaktadır. Bu durum yapıda iki boşluk olduğunda Mg'un Ga boşluğu tercih ettiğini göstermektedir. Sonuç olarak boşlukların olduğu bir yapıda veya ince film büyütülmesi esnasında ortamda Mg atomu varsa en olası durum olarak Mg'un Ga yerine konumlanacağını söylemek mümkündür. Ve Ga atomu konumunu tercih eden

Mg'un enerji aralıkları şekil 4.20 görülmektedir. Mg, Ga konumunu tercih ederek daha kararlı bir duruma ulaşmaktadır. Deneysel olarak yapılan çalışmalarda Ga boşluğunun yüksek bir bağlanma enerjisine sahip bir Mg katkı atomuyla alaşım oluşturduğunu desteklemektedir[3-11].



Şekil 4.20 Zinc-blende 2x2x1 GaN örgüde 1 Ga, 1 N boşluk ve 1 Mg safsızlık olduğunda enerji adımları.

5. SONUÇ

Bu yapılan hesaplamalar, yoğunluk fonksiyonu teorisini temel alan CASTEP paket programını kullanıldı.

İncelemeler YFT ile ilgili yapılan hesaplamalarda giriş parametrelerinin tayininin sonuçlar üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü. Bu yüzden $Ga_{1-x}NK_x$ yarıiletken alaşımının x'e bağlı özelliklerinin hesaplanmasından önce x=0'a karşılık gelen GaN yarıiletkeni ve x=1'e karşılık gelen KN yarıiletkeni ile ilgili giriş parametrelerinin tayini oldukça büyük bir önem taşımaktadır.

Örgü parametresi ve toplam enerjinin kesilim enerjisine bağlı değişimi hesaplamaları 330 eV kesilim enerjisi için yeterli olduğu göstermiştir. CASTEP proramı ile yaptığımız hesaplama sonucunda Bulk GaN yarıiletkeni için Örgü sabiti 3,2 Å yasak enerji aralığı 1,79 eV, GeN yarıiletkeni için örgü sabiti 4,6 Å, yasak enerji aralığı 0,75 eV ve MgN yarıiletkeni için örgü sabiti 4,8 Å yasak enerji aralığı 3,05 eV olarak elde edilmiştir.

Hesaplamalarımız sonucunda elde edilen durum yoğunluğu ve enerji-bant aralığı grafikleri incelenmiş ve $Ga_{1-x}NK_x$ yarıiletken alaşımını enerji-bant aralığı diyagramını ve durum yoğunluğu kusur veya katkı konsantrasyonuna bağlı olarak yapısal bir değişiklik göstermediği gözlemlendi. Bunun yanı sıra "enerji-bant aralığı takip edildiğinde GaN'dan KN'a geçişte katkı konsantrasyonu arttıkça K(Mg) konsantrasyonuna bağlı olarak yasak enerji değerlerin arttığı K(Ge) konsantrasyonuna bağlı olarak yasak enerji değerlerin azaldığı görülmektedir. Ge, Mg katkılanması esnasında elde edilen katkılı yarıiletkenlerin valans ve iletkenlik bantları Γ noktasında bir geçiş göstermektedir.

Yasak enerji aralığının yoğunluğa bağlı değişimini karakterize eden bowing (b) parametresi hesabı yapıldı ve x=0, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1 Ge konsantrasyonu için YFT ile hesaplanan E_g değerleri ile $E_g(x)$ parabolik yaklaşım fonksiyonunun $b=-0,4$ için en iyi uyuma sahip olduğu gösterilmiştir. Diğer taraftan E_g değerlerinin x'e bağlı

değişimi iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişim noktası bir dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktaya karşılık gelen kritik yoğunluk x_c yaklaşık 0,425 olarak elde edilmiştir. Aynı oranlardaki Mg konsantrasyonu için YFT ile hesaplanan E_g değerleri ile $E_g(x)$ parabolik yaklaşım fonksiyonunun $b=-0,6$ için en iyi uyuma sahip olduğu gösterilmiştir. E_g değerlerinin x 'e bağlı değişimi, Mg için de iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki lineer bölgenin kesişim noktası bir dönüm noktası olarak tespit edilmiştir. Bu noktaya karşılık gelen kritik yoğunluk x_c yaklaşık 0,42 olarak elde edilmiştir.

GaN yarıiletkeninde farklı katkı atomları ile fiziksel özelliklerin değişimini temsil eden bowing parametrelerin tespiti belirli özellikte yarıiletken malzeme elde edilmek istendiğinde oldukça önemlidir. Görüldüğü gibi yapılan hesaplamalar GaN'a Ge ve Mg katkılı olduğunda yasak enerji aralıklarının ve örgü sabitlerinin değişimini tanımlayan bowing parametresinin değiştiğini göstermektedir. Bu parametreler yeni malzeme elde edilmesini hedefleyen deneylerde katkı konsantrasyon oranının tespit etmekte önemlidir.

GaN yarıiletken kristalinde oluşabilecek boşluklar ile elektronik ve yapısal özelliklerin nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla $2 \times 2 \times 1$ süper örgüde belirli oranlarda Ga boşluklar oluşturularak optimizasyonlar sonucunda örgüde Ga boşluk oranı $x=0,1875$ den büyük olduğunda Örgü parametrelerinin farklılaşmakta ve GaN kristali bozulmaktadır. Bu durum N boşlukları için $x=0,0625$ den sonra kendini göstermektedir. Bunun yanı sıra boşluklar yasak enerji aralığının sistematik olarak azalmasına neden olmaktadır ve bu azalma $x=0,125$ den sonra artış göstermektedir.

Zinc-blende $2 \times 2 \times 1$ GaN örgüde bir Ga boşluk, N yerine Mg yerleştirildiğinde optimizasyon sonucunda Mg'un Ga konumunu tercih ederek daha kararlı bir duruma ulaşmaktadır. Deneysel olarak MOCVD ve MBE yöntemleriyle yapılan çalışmalarda Ga boşluğunun yüksek bir bağlanma enerjisine sahip bir Mg katkı atomuyla alaşım oluşturduğunu desteklemektedir[3-11].

KAYNAKLAR

1. M D Segall, Philip J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, P J Hasnip, S J Clark and M C Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code", *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2717–2744 (2002).
2. X. Blase, A. De Vita, J.-C. Charlier, and R. Car, "Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanisms for BN Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, 80: 1666–1669 (1998).
3. Shan W, Ager J W III, Yu K. M., Walukiewicz W, Haller E E, Martin M C, Mckinney W R ve Yang W, "Effect of Nitrogen on the Electronic Band Structure of Group III-N-V Alloys", *J. Appl. Phys.*, 85:8505 (1999)
4. B. Monemar, ' Fundamental Energy Gap of GaN.' *Phys. Rev. B*, **10**: 676-681 (1974).
5. Y. C. Yeo, T. C. Chong, M. F. Li, 'Electronic Bant Structure and Effective Mass of GaN' *V. Appl. Phys.*, 83: 1429 (1998).
6. S. Hautakagas, V. Rnaki, Makkonen, M.J. Puska, K. Saarinen, L. Liskay, D.Seghier, H.P. Gislason, J.A. Freitas, Jr, R.L. Henry, X. Xu, D.C. Look, "Gallium and nitrojen vacancies in GaN:Impurity decoration effects", *Physica B* 376-377, 424-427(2006)
7. Rodrigues S. C. P., Rosa A. L., Scolfaro L. M. R., Beliaev D., Leite J. R., Enderlein R. ve Alves J. L. A. 'Minibant structures and effective masses of type delta-doping superlattices in GaN' *Semicond. ScL Technol.* 13: 981 (1998).
8. Albanesi E, Lambrecht W R L ve Segall B, " Ab - initio Calculation of Electronic Properties of GaAlN Alloys", *Phys. Rev. B*, 48:17841-17847 (1993)
9. Kaya A, ' Al_xGa_{1-x}N Yarıiletken alaşımının enerji - bant hesaplamaları ' Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara 4–23 (2006)
10. Öge U, "Tek duvarlı (8,0) zig - zag karbon nano tüp' ten Bor - Nitrür nano tüp sentezlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara 2–24 (2006)
11. Fischer S. ve Karplus M., 'CASTEP.' *Chem Phys. Lett.*, 194: 252 (1992).
12. Oppenheimer, JR., Born, M., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann Phys.*, 84: 457 (1927).
13. P. Hohenberg ve W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev. B*, 136: 864-871 (1964).

14. W. Kohn ve L. J. Sham, ' Self - consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, ' **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138, (1965).
15. Perdew J. ve Wang Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", **Phys. Rev. B.**, 45: 13244–13249 (1992).
16. B. Hammer, L. B. Hansen ve J. K. Nørskov, "Improved Adsorption Energetics within Density-functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals ", **Phys. Rev. B.**, 59: 7413–7421 (1999).
17. Jones R. O. ve O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects", **Rev. Mod. Phys.**, 61 (3): 689–746 (1989).
18. Haug, A., " Theoretical Solid State Physics ", **Pergamon**, New York, 20 (1972).
19. Levy, M. " Universal variational functionals of electron densities, first - order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v - representability problem ", **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, 76: 6062–6065 (1979).
20. Slater, J. C. "A simplification of the Hartree-Fock method", **Phys. Rev.**, 81: 385 - 390 (1951).
21. C. C. J. Roothaan, ' New Developments in Molecular Orbital Theory ' **Rev. Mod. Phys.** 23:69(1951).
22. Dewar, M. J. S. "Development and status of MINDO/3 and MNDO", **J. Mol. Struct.**, 100: 41-50 (1983).
23. Pople, J. A.; Nesbet, R. K., " Self-consistent orbitals for radicals ", **J. Chem. Phys.**, 22:571 (1954).
24. Hedin, L.; Lundqvist, B. I. "Explicit local exchange correlation potentials", **J. Phys. C**, 4: 2064-2083 (1971).
25. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. "Ground state of the electron gas by a stochastic method", **Phys Rev. Lett.**, 45: 566-569 (1980).
26. Lundqvist, S.; March, N., Eds. **Theory of the Inhomogeneous Electron Gas**, Plenum: New York (1983).
27. Von Barth, U.; Hedin, L. " A local Exchange - correlation potential for the spin polarized case", **J. Phys. C**, 5, 1629-1642 (1972).
28. Vosko, S. J. ; Wilk, L.; Nusair, M. " Accurate spin - dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis ", **Can. J. Phys.**, 58: 1200-1211 (1980).

29. İnternet: B. Kieron and friends, "Department of chemistry" Rutgers University, 610 Taysor Rd, Piscataway, N.J. 08854 <http://dft.rutgers.edu./kieron/beta> (2001)
30. Janak, J. F.; Morruzi, L.; Williams, A. R. " Ground – state thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism ", *Phys. Rev. B*, 12, 1257-1261 (1975).
31. Ziegler, T. "Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics", *Chem. Rev.*, 91, 651 (1991).
32. Labanowski, K.; Andzelm, J. Eds. *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag : New York (1991)
33. Politzer, P. ; Seminario, J. M. Eds. " Density Functional Theory : A Tool for Chemistry ", *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46:701–728 Elsevier (1995)
34. Becke, A. D. " A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules", *J. Chem. Phys.*, 88: 2547-2553 (1988).
35. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation - energy formula into a functional of the electron density", *Phys. Rev. B*, 37 : 785-789 (1988).
36. İnternet: S. Clark, "Gradient corrections, other functionals" Castep Workshop. http://cmt.dur.ac.uk/sjc/Castep_Lectures2/ (2001).
37. Andzelm, J., Wimmer, E.; Salahub, D. R. "Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian-type yörüngemsi implementation", *ACS Symp. Ser.*, 394-396 (1989).
38. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: "Solid State Physics", *Holt, Rinehart and Winston*, New York, 123-132 (1976).
39. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Rev. Mod. Phys.*, 64: 1045–1097 (1992).
40. Versluis L., Ziegler T., "The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration", *J. Chem. Phys.*, 88: 322-328 (1988).
41. Charles K. : "Introduction to Solid State Physics", *Güven Kitap Yayın Dağıtım*, İstanbul, 6th edition, 124 - 125 (1986).
42. C. Persson, A. Ferreira da Silva, R. Ahuja, B. Johansson' Journal of Crystal Growth⁵ *Phys. Rev.*, 231: 397-406 (2001).

43. W. Pauli, Z.' An upper limit to violations of the Pauli exclusion principle.' *Phys.* 31:765(1925)
44. T. Koopmans, ' Physical interpretation and assessment of the Coulomb-hole and screened-exchange approximation for molecules.' *Physical* 1: 104 (1934).
45. O Katz, B. Meyler,U. Tisch ve J. Salzman 'Determination of Bant Gap Bowing Parameter of AlGaN.' *Phy.Stat.sol.* 188(2): 789–792 (2001)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KESİCİ, Zuhâl
Uyruđu : T.C.
Dođum tarihi ve yeri : 01.08.1974 Ankara
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (505) 286 61 74
e-mail : zuhâl_satrun@yahoo.com

Eğitim Derece

Eğitim Birimi

Lisans Hacettepe Üniversitesi / Fizik Mühendisliği Bölümü
Lise Malatya Lisesi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, Spor Aktiviteleri