

**İNDİYUM GALYUM ARSENİK ÜÇLÜ ALAŞIMININ YAPISAL VE  
ELEKTRONİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI**

**Aydın Uzel**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006  
ANKARA**

**İNDİYUM GALYUM ARSENİK ÜÇLÜ ALAŞIMININ YAPISAL VE  
ELEKTRONİKSEL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Aydın UZEL**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ağustos 2006**

**ÖZET**

**Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (DFT) esas alan Kohn-Sham'ın oluşturduğu sistemi kullanan CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) bilgisayar paket programı kullanılarak In katkılama oranına bağlı  $1\times 1\times 1$  süper örgüye sahip  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü alaşımının elektronik ve yapısal özellikleri hesaplandı. Elde edilen veriler, deneysel ve teoriksel çalışmalarla karşılaştırıldığında uyumlu olduğu tespit edildi.**

|                          |                                                                        |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>Bilim Kodu</b>        | <b>: 202.1.147</b>                                                     |
| <b>Anahtar Kelimeler</b> | <b>: DFT, CASTEP, <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}</math></b> |
| <b>Sayfa Adedi</b>       | <b>: 43</b>                                                            |
| <b>Tez Yöneticisi</b>    | <b>: Yrd. Doç. Dr. Perihan DURMUŞ</b>                                  |

**CALCULATION OF ELECTRONICS AND STRUCTURAL PROPERTIES  
OF INDIUM GALLIUM ARSENIC TERNARY ALLOYS**

**(M.Sc. Thesis)**

**Aydın UZEL**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**August 2005**

**ABSTRACT**

**In this study, the electronics and structural properties of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ternary alloys, with  $1\times1\times1$  supercell structure was calculated as a function of In composition by using CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) package program based on Density Functional Theory developed by Kohn-Sham. Obtained results were found in good agreement compared with experimental and theoretical data in literature.**

**Science Code : 202.1.147**

**Key Words : DFT, CASTEP,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

**Page Number: 43**

**Adviser : Yrd.Doç.Dr. Perihan DURMUŞ**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Yrd.Doç.Dr. Perihan DURMUŞ'a yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Yrd.Doç.Dr. İlbilge DÖKME, Yrd.Doç.Dr. Mehmet BAHAT, Yrd.Doç.Dr. Yasemin ÇİFTÇİ ve Arş.Gör. Sezgin AYDIN'a ayrıca isimlerini sayamadığım tüm değerli arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli aileme ve bana bu fırsatı verdiği için Prof. Dr. Ergün KASAP hocama teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                         | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                              | iv    |
| ABSTRACT .....                                                                          | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                           | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                       | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....                                                              | ix    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                                                | x     |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                            | xi    |
| 1.GİRİŞ .....                                                                           | 1     |
| 2. BANT YAPISI VE ELASTİK SERTLİK SABİTLERİ .....                                       | 5     |
| 2.1. Kiristal Yapı .....                                                                | 5     |
| 2.2. Bant Yapısı.....                                                                   | 6     |
| 2.3. Brillouin Bölgesi .....                                                            | 8     |
| 2.4. Elastik Sertlik Sabitleri (Elastik Modülü) .....                                   | 9     |
| 2.4.1. Elastik enerji yoğunluğu .....                                                   | 11    |
| 3. TEORİK BİLGİLER.....                                                                 | 13    |
| 3.1. Elektronik Yapı Metotları .....                                                    | 13    |
| 3.1.1. Yarı deneysel metotlar .....                                                     | 13    |
| 3.1.2. Ab initio metotları .....                                                        | 13    |
| 3.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk<br>Fonksiyonel Teorisi (DFT) ..... | 15    |
| 3.3. Enerji Fonksiyonellerinin İncelenmesi .....                                        | 16    |

## Sayfa

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli .....              | 17 |
| 3.3.2. Coulomb fonksiyoneli.....                     | 17 |
| 3.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli (H) .....        | 17 |
| 3.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli (F).....        | 18 |
| 3.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli (TF).....   | 18 |
| 3.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli (D) .....      | 19 |
| 3.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli (VWN).....     | 21 |
| 4. GEOMETRİK OPTİMİZASYON .....                      | 22 |
| 4.1. Minimizasyon Yöntemleri .....                   | 22 |
| 4.1.1. Steepest Descent yöntemi .....                | 23 |
| 4.1.2. Powel yöntemi.....                            | 23 |
| 4.1.3. Newton-Raphson yöntemi.....                   | 23 |
| 4.1.4. Gradyent metodu (Kuvvet metodu) .....         | 24 |
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                        | 29 |
| 5.1. Metot .....                                     | 29 |
| 5.2. Örgü Parametresi ve Bant Aralığı Hesapları..... | 30 |
| 5.3. Elastik Sabiti Hesaplamaları .....              | 36 |
| KAYNAKLAR .....                                      | 39 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                       | 43 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                 | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 5.1. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bileşiğinin x kompozisyonuna göre enerji kesilim ve k-point değerleri .....                                          | 31    |
| Çizelge 5.2. x kompozisyon değerine göre $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bileşiğinin, bu çalışma ve [33]'deki In-As ve Ga-As molekülleri arası bağ uzunluğu ..... | 31    |
| Çizelge 5.3. $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alaşımı için deneysel, teorik ve bu çalışmanın hesaplanan elastik sabiti değerleri .....                             | 37    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                  | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Çinko sülfür yapıda birim hücre .....                                                                       | 5     |
| Şekil 2.2. Chelikowsky ve Cohen tarafından verilen III-V grubu<br>yarıiletkenlere ait enerji bant diyagramı .....      | 7     |
| Şekil 2.3. k uzayında Brillouin bölgesindeki bant aralığının<br>şematik gösterimi .....                                | 8     |
| Şekil 2.4. k uzayında fcc yapısının Brillouin bölgesinin ve simetri<br>noktalarının şematik gösterimi .....            | 9     |
| Şekil 4.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar<br>arası mesafeye bağlılığı.....                      | 25    |
| Şekil 4.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....                                                                   | 27    |
| Şekil 5.1. In'un yüzdelik bileşimlerine $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın a örgü parametresi.....              | 32    |
| Şekil 5.2. (a) GaAs, (b) $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ , (c) InAs'ın Enerji bant yapısı .....              | 33    |
| Şekil 5.3. x'in bir fonksiyonu olarak $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın enerji bant aralığı<br>değerleri ..... | 35    |
| Şekil 5.4. In'un yüzdelik bileşimine göre elastik sabiti değerleri .....                                               | 36    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simgeler        | Açıklama                                  |
|-----------------|-------------------------------------------|
| $\hat{H}$       | Hamiltonyen işlemcisi                     |
| $\psi$          | Moleküler dalga fonksiyonu                |
| $E^E$           | Elektronik enerji                         |
| $E^T$           | Elektron hareketi kaynaklı kinetik enerji |
| $E^V$           | Çekirdek elektron çekim enerjisi          |
| $E^J$           | Elektron elektron itme terimi             |
| $E^{XC}$        | Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi        |
| $\rho$          | Toplam elektron yoğunluğu                 |
| $\rho(\vec{r})$ | Taban durum yük yoğunluğu                 |
| $N$             | Toplam elektron sayısı                    |
| $\epsilon$      | Zorlanma tensörü                          |
| $C_{ij}$        | Elastik sertlik sabiti                    |
| $E_g$           | Bant aralığı                              |
| $E_{F30}^X$     | Fock değiş tokuş fonksiyonu               |
| $E_{TF27}^T$    | Thomas Fermi kinetik enerji fonksiyonu    |
| $E_{D30}^X$     | Dirac değiş tokuş fonksiyonu              |
| $\rho_\alpha$   | $\alpha$ spin yoğunluğu                   |
| $\rho_\beta$    | $\beta$ spin yoğunluğu                    |
| $\text{\AA}$    | Angstrom                                  |
| $g$             | Gradyent vektörü                          |
| $G$             | Hessian matrisi                           |
| $e$             | Zorlanma vektörü                          |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>                         |
|--------------------|-----------------------------------------|
| <b>DFT</b>         | Yoğunluk Fonksiyon Teorisi              |
| <b>HF</b>          | Hartree Fock Teorisi                    |
| <b>LDA</b>         | Yerel yoğunluk yaklaşımı                |
| <b>MBE</b>         | Molecular Beam Epitaxy                  |
| <b>MOCVD</b>       | Metal Organic Chemical Vapor Deposition |
| <b>GaAs</b>        | Galyum Arsenik                          |
| <b>InP</b>         | İndiyum fosfat                          |
| <b>GaSb</b>        | Galyum Antimon                          |
| <b>GaP</b>         | Galyum Fosfat                           |
| <b>InAs</b>        | İndiyum Arsenik                         |
| <b>InGaAs</b>      | İndiyum Galyum Arsenayt                 |
| <b>AlGaAs</b>      | Aliminyum Galyum Arsenayt               |
| <b>CASTEP</b>      | Cambridge Serial Total Energy Packpage  |
| <b>Fcc</b>         | Yüzey Merkezli Kübik Örgü               |
| <b>OPW</b>         | Ortogonalize Düzlem Dalga Metodu        |
| <b>PES</b>         | Potansiyel enerji yüzeyi                |

## 1. GİRİŞ

Teknolojideki hızlı gelişme ve buna paralel olarak bilgisayar simülasyonunun teorik çalışmalarda kullanılmaya başlaması, bilime yeni boyutlar kazandırmıştır. Son zamanlarda simülasyon teknikleri kullanılarak mikro yapıdaki olayların ve özelliklerin incelenmesi önemli bir bilgi odağı olmuştur. Ayrıca, deney ve teorinin yeterli olmadığı durumlarda bilgisayar benzetiminden faydalanmak mümkün olabilmektedir. Bu alana bilgisayarda deney yapmak da denebilir. Mikro dünyanın bilgisayarda incelenmesi, gerçek olayların bilgisayar ortamında teorik olarak modellenmesine ve bu modellerin sayısal çözümlerini elde etmek ilkesine dayanmaktadır. Moleküler modelleme, bir molekülü veya moleküler sistemi inceler. Bu inceleme de iki temel yöntem vardır:

- DeneySEL Yöntemler
- Teorik Yöntemler

Teorik yöntemler ana hatları ile iki gruba ayrılabilir:

- Analitik Yöntemler
- Modelleme veya simülasyon

Moleküler modellemede hesaplama yapılırken genellikle,

- Problem
- Metot
- Yazılım
- Bilgisayar gereklidir.

Başka bir ifade ile öncelikle inceleyeceğimiz bir problemin, yani molekülün veya moleküler sistemin olması gerekir. Amaç molekülün özelliklerini hesaplamaktır. Bu özellikler fiziksel, kimyasal, biyolojik olabilir. Molekülün bu özelliklerini hesaplarken fizik yasalarına göre bir metot kullanmalıyız. Matematiksel olarak ifade

edilmiş olan bu yöntemler analitik olarak doğrudan moleküle uygulanamazlar veya uygulanması çok zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle, problemi çözecek yöntemler bilgisayar programı olarak kodlanmıştır. Dolayısıyla araştırmacı, çözeceği sistem için bir metot seçer ve bu metodun kodlandığı programı bilgisayarda çalıştırarak, sistemini inceler ve molekülün özelliklerini hesaplar.

Moleküler modelleme, fizik yasalarından hareketle bir molekülün özelliklerinin bilgisayar yardımı ile hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metot geliştirmezler, daha önce geliştirilmiş olan metotları kullanırlar. Moleküler modelleme en fazla kısıtlama (akronim) kavramları kullanan bilim dalıdır. Örneğin Hartree-Fock Teorisi (HF), Yoğunluk Fonksiyonel teorisi (DFT) olarak isimlendirilir.

Moleküler modelleme ile 1-10 atomlu küçük moleküller, 20-40 atomlu orta büyüklüklü moleküller, 40'dan fazla atomlu büyük moleküller incelenmektedir. Bu moleküllerin incelenmesinde atom sayıları, programın yazıldığı yıllara göre değişmektedir.

Molekülde elektron sayısı arttıkça aynı fiziksel büyüklük daha kalitesiz bir metotla hesaplanmak zorunda kalır. Moleküllerde hesaplanmak istenen özellikler,

- Geometrik Yapısı
- Enerjisi
- Dipol Momenti
- Polarizabilitesi
- Spektrumları
- Fonon-Dispersiyonu

dır. Tüm bu özelliklerin hesabı sistemin enerjisinin analitik olarak bilinmesine bağlıdır. Enerji hesabı yapıldığında, enerji değeri ve enerjinin analitik formu bulunur. Enerjinin analitik formu, sayısal değerinin yanında daha önemlidir. Çünkü analitik

ifade, molekülün fiziksel büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir. Bu yüzden en dikkate değer özellik enerjidir.

Son yıllarda geliştirilen bilgisayar programları ile yarıiletken malzemelerin bilgisayar simülasyonları yaygın bir şekilde yapılmaktadır. Bu yarıiletken malzemeler modern bilgi ve iletişim araçlarının temelini teşkil ederler. Diyodlar, iki-kutuplu eklem transistörler ve alan etkili transistörler gibi elektronik araçlar modern bir elektronik teknoloji sağlar. Laser diyodlar, modülatörler ve dedektörler gibi elektro-optik araçlar ise optiksel çalışma ağı imkânını verir. Bu araçlara ek olarak yarıiletken yapılar; temel fizikte bazı soruların açıklamasında aşama kaydedilmesini sağlamıştır. Kuantum Hall Etkisi, çoklu-cisim etkisi ve düşük boyutlar ile ilgili birçok olgu yarıiletken yapılarında çalışılmıştır [1].

1948 yılında J.Thomson ve ekibinin Bell laboratuvarında geliştirdiği ilk yarıiletken devre teknolojide yeni bir çağ açmıştır. İlk yıllarda silisyum ve germanyum elementleri bu yeni teknolojide kullanılmıştır. 1950’li yıllarda elektronik cihazlarda elektron tüplerinin yerlerini silisyum ve germanyum transistörlerin almasıyla bilim adamlarının dikkati yarıiletkenler üzerine çekilmiş ve bu konudaki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Saf yarıiletkenler olan silisyum ve germanyumun, gelişen elektronik teknolojisine cevap veremez duruma gelmesi araştırmaları bileşik yarıiletken materyaller üzerine yönlendirmiştir. Özellikle III-V grubu bileşiklerin çeşitli sentezleri olan InAs GaAs, InP, GaSb InGaAs, AlGaAs gibi yarıiletkenler ön plana çıkmıştır.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  gibi III-V grubu üçlü bileşik yarıiletkenler yüksek hızlı elektronik ve optoelektronik devrelerde üstün performans gösterir. III-V grubu yarıiletkenlerden olan InAs kızıl-ötesi bölgede aktif olduğundan dolayı optoelektronik sistemlerde geniş uygulama alanı bulmuştur. Özellikle yarıiletken teknolojisinde  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  gibi alaşımlar, dedektör yapılarında kullanılmaktadır. Yasak enerji aralığı (0,3-0,4 eV) aralığında ve yüksek mobiliteye sahip olması nedeniyle InAs, elektronikte özellikle yüksek frekans gerektiren uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Ayrıca, MBE (Molecular Beam Epitaxy) ve MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)

gibi metotlarla elde edilen III-V yarıiletkenlerinin ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  gibi) manyetik hassasiyetlerinin yüksek olması, onların manyetik mikrosensör üretiminde de kullanılmasını sağlamıştır [2,3].

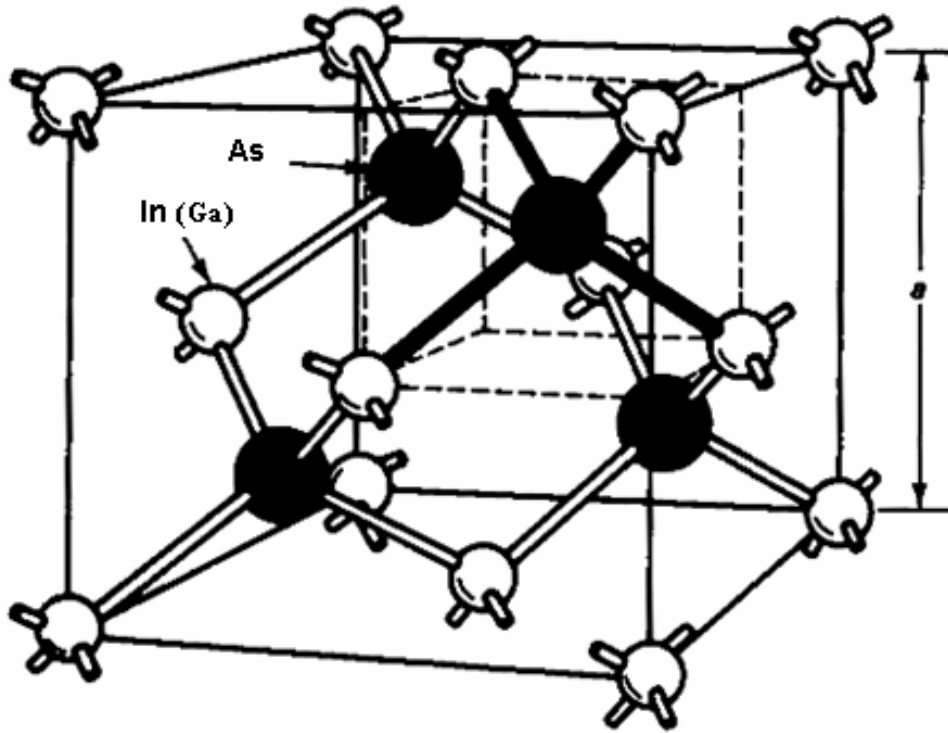
Bu çalışmada,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  yarıiletken kompozisyonu, CASTEP bilgisayar simülasyonu paket programında k-point değerleri; 8 k-point'ten 1 k-point'e ve enerji kesilim değerleri 793eV'den 293eV'ye kadar katkılama oranına bağlı olarak kademeli azaltılıp, Geometrik optimizasyon işlemi yapılmış, daha sonra optimize edilmiş molekülün elastik sabiti hesabı yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırılarak doğrulanmıştır.

Bu çalışma; birinci bölümde çalışmanın girişi, ikinci bölümde  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  yarıiletkeninin bant yapısı ve elastik sabitleri, üçüncü bölümde teorik bilgiler, dördüncü bölümde geometrik optimizasyon tanımı ve formülasyonu, beşinci bölümde yapılan çalışmaların tartışılması şeklinde hazırlanmıştır.

## 2. BANT YAPISI VE ELASTİK SABİTLERİ

### 2.1. Kristal Yapı

Bu bölümde, III-V grup yarıiletkenlerinin bazı temel özellikleri kısaca tartışılmıştır. Yarıiletkenlerin iletim özellikleri, enerji bant yapılarına ve kristal yapılarına sıkıca bağlıdır. Bu nedenle, öncelikle III-V grubu yarıiletkenlerin kristal yapıları ve özellikleri bilinmelidir.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  gibi III-V grubu yarıiletkenlerinin çoğu Şekil 2.1’ de verildiği gibi çinko sülfür yapıda kristalleşirler.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiklerinde kompozisyon oranı  $x$ , Ga veya In elementlerinin var olan sayısı oranlanarak hesaplanır.



Şekil 2.1. Çinko sülfür yapıda birim hücre

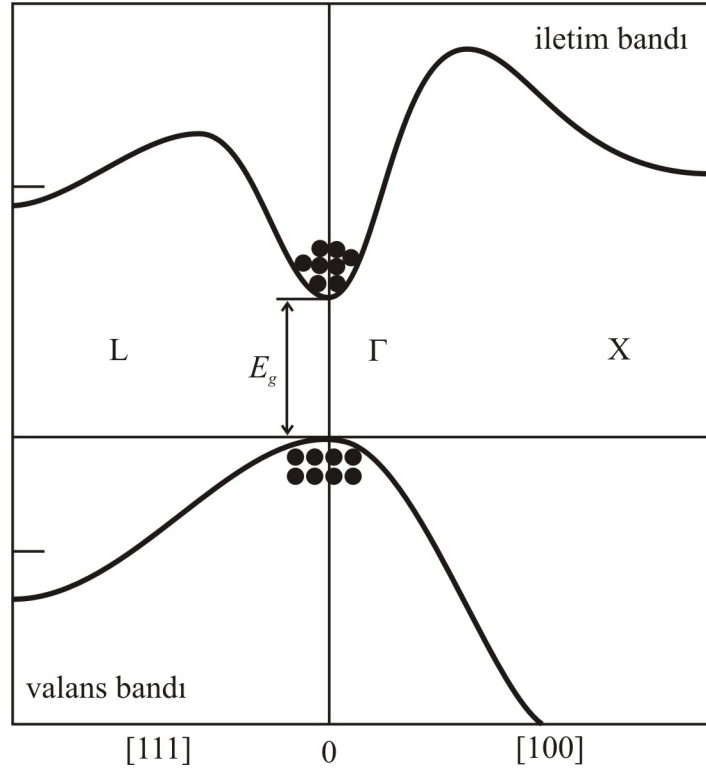
Her bir birim hücre 4-tane In(Ga) 4-tane As atomu içerir. Her bir In(Ga) atomu düzgün dörtyüzlünün köşelerine en yakın dört tane komşu arsenik atomuyla yerleşmiştir.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın bu çinko sülfür yapısı, iki bağımsız In(Ga) ve As yüzey merkezli kübik (fcc) örgünün iç içe geçmesiyle oluşur. Bu yapı tüm atomların aynı olduğu elmas yapıyla özdeşdir. Böylece her bir atom diğer atomlar tarafından oluşturulan düzgün dörtyüzlünün merkezinde kalır.

## 2.2. Bant Yapısı

Katıların bant yapısı genelde Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilir. Enerji bant yapısı, birinci Brillouin bölgesinde elektron enerjisi  $E$ 'nin dalga vektörü  $\vec{k}$ 'ya göre grafiği ile verilir. Katıların enerji bantları çeşitli nümerik metotlarla hesaplanır. Yarıiletkenler için en çok kullanılan metotlar; Ortogonalize düzlem dalga metodu, (OPW) Allen [4]; sahte potansiyel metodu, Phillips [5];  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  metodu, Chelikowsky ve Cohen [6]'dur.

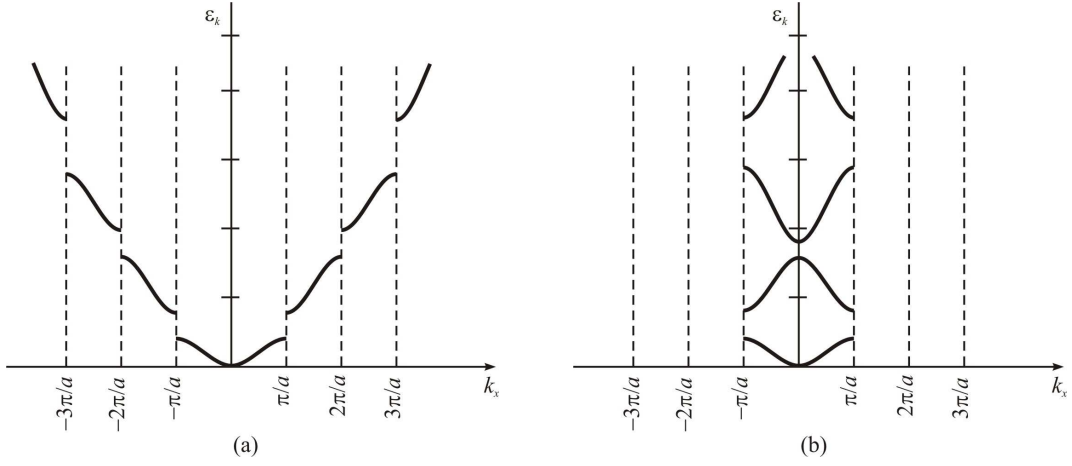
Kristal örgünün periyodikliği nedeniyle bir yarıiletken, izinli ve yasaklanmış enerji bölgelerine sahiptir. Yasak enerji aralığı, yarıiletkenlerin birçok özelliklerini tanımlamakta kullanılan önemli bir parametredir. İzinli enerji bölgeleri yasak bandın altında ve üstünde yerleşir. Yasak bandın altında kalan ve bağlı elektronların oluşturduğu enerji bölgesi valans bandı ve üstünde kalan serbest elektronların oluşturduğu enerji bölgesi iletkenlik bandı olarak adlandırılır.

Bant yapısı, kristal simetrisinin temel bir fonksiyonudur. Bütün III-V grubu yarıiletkenler benzer bant yapılarına sahiptir. Önemli yarıiletkenlerin bant yapıları Chelikowsky ve Cohen tarafından verilmiştir [6]. III-V grubu yarıiletkenlerin bant yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Chelikowsky ve Cohen tarafından verilen III-V grubu yarıiletkenlere ait enerji bant diyagramı [6]

Valans ve iletkenlik bantları arasındaki enerji farkına bant aralığı denir ve  $E_g$  ile temsil edilir. Şekil 2.3'teki Bragg yansımalarının elektron dalgaları grafiğinde görüldüğü gibi,  $k = \pm \frac{\pi}{a}$  'daki çözüm aralığında,  $E_g$  genişlikli bir enerji aralığı elde edilir.



Şekil 2.3.  $k$  uzayında Brillouin bölgesindeki bant aralığının şematik gösterimi (a) Uzatılmış bölge (b) İndirgenmiş bölge

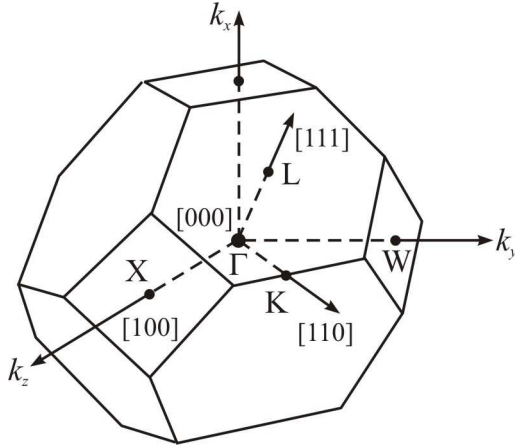
Bu enerji aralığı, bir katının iletken veya yalıtkan olmasına göre farklılık gösterir. Örgü sabiti  $a$  olan tek atomlu bir lineer örgüdeki bir elektron için, enerji dalga vektörü grafiğini incelendiğinde,  $\pm \frac{\pi}{a}$  sınırında Bragg yansımasına eşlik eden bir  $E_g$

enerji aralığı bulunur.  $n$  tane atom için, bulunan diğer enerji aralıkları  $\pm \frac{n\pi}{a}$  değerlerinde olmaktadır. Bu enerji aralıkları, bir katının yalıtkan veya iletken olarak tanımlanmasını sağlayan önemli bir özelliktir.

### 2.3. Brillouin Bölgesi

$k$  uzayında  $-\frac{\pi}{a}$  ile  $+\frac{\pi}{a}$  arasındaki bölge, birinci Brillouin bölgesi olarak tanımlanır.

Yani, Brillouin Bölgesini Wigner-Seitz hücresi içindeki kapalı hacim olarak ifade edebiliriz.



Şekil 2.4.  $k$  uzayında fcc yapısının Brillouin bölgesinin ve simetri noktalarının şematik gösterimi

$\Gamma$ ,  $X$ , ve  $L$  Brillouin bölgelerindeki önemli simetri noktalarıdır. Bant yapılarının en belirleyici özelliği; valans ve iletkenlik bantlarının konumudur. Eğer Brillouin bölgesinde,  $\Gamma$  noktasında valans bandının tepesi ve iletkenlik bandının dibi aynı noktada oluşursa, yarıiletken *direkt yarıiletken*, aynı noktada oluşmazsa *indirekt yarıiletken* olarak tanımlanır. Bu nedenle, Brillouin bölgesinin merkezindeki  $\Gamma$  noktası, direkt yarıiletkenler için en önemli noktadır. Bu noktalar yarıiletkenin gözlenebilir özelliklerinin belirlenmesinde etkin bir rol üstlenmektedir. Bunun yanı sıra  $X$  ve  $L$  noktaları düşük alan iletim hesaplamalarında önemsiz bir rol üstlenmelerine rağmen yüksek basınç ve yüksek sıcaklık bağımlı yüksek alan elektron iletim hesaplamalarında önemli rol oynarlar.

## 2.4. Elastik Sabitleri (Elastik Modülü)

Çoğu teknolojik uygulamada, katıdaki elastik dalgaların büyük önemi vardır. Katının elastik sabitleri kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bir bağlantı sağlar ve katıdaki kuvvet işleminin tabiatıyla ilgili önemli bilgiler verir.

Bir materyalin elastik sabitleri ya ona uygulanan bir zora yada tam tersine ona verilen bir deformasyonu sürdürmek için gerekli zora tepkidir. Hem zor hemde zorlanma üç gerilme ve üç kesme elemanı olarak toplam altı elemandan oluşur.

Lineer elastik sabitleri 27 farklı bileşene sahip 6x6 simetrik matris oluşturur. Bu durumda ( $\sigma$ ) küçük zor ve ( $\varepsilon$ ) zorlanmalar için  $\sigma_i = C_{ij} \cdot \varepsilon_j$  eşitliği sağlanır.

Yapıdaki mevcut simeriden dolayı bu bileşenlerden bazıları eşit, diğerleri sıfır olur. Böylece, kübik kristal yalnızca 3 farklı elastik sabitlerine  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  ( $C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{23} = C_{31}, C_{44} = C_{55} = C_{66}$ ) sahiptir. Sıfır olmayan ilk ve dördüncü elemanlı bir tek boyutlu zorlanma üç katsayının tamamı ile kübik sistem için geçerli olan elastik sabitlerinde çok etkili bir metot olan zoru verir. Zorun, zorlanmanın ve elastik sabitlerinin bütün değerleri Nye tarafından verilmektedir.

Bulk modülü (bir izotropik sıkıştırmaya karşılık gelir), Poisson katsayısı ve Lamé sabitleri gibi özellikler  $C_{ij}$  'nin değerlerinden hesaplanabilir. İlk prensip tekniklerle elastik sabitlerini belirlemek için metotlar, genellikle herhangi bir serbest parametreyi tekrar optimize ederek ve diğer özellikleri hesaplayarak (sırasıyla zor veya zorlanma) ya zoru yada zorlanmayı sonlu bir değere ayarlamayı içerir. Böylece uygulanan deformasyon dikkatli seçilerek elastik sabitleri belirlenebilir. Bununla birlikte birim hücre sabitlendiği ve optimizasyon gerekmediği için verilen bir deformasyonu (zorlanma) uygulamak ve sonuç zoru hesaplamak genellikle çok az hesaplama çabası gerektirir.

Burada DFT hesaplamalarından elastik sabitlerinin hesaplanması için daha ayrıntılı metotlar bulunmaktadır, fakat bozunmuş bir birim hücre için standart bir DFT hesaplamasının çıkışından faydalanmaktan ziyade bu metotlar DFT kodunda önemli değişimler içermektedirler.

Benzer nümerik çalışmalar gösterdi ki elastik sabitlerinde DFT'nin doğruluğu tipik olarak deneysel değerlerden %10 daha azdır. Bu ya yeni materyaller için (Milman and Warren, 2001) yada deneysel verisi olmayan materyaller için (Winkler, 2001) elastik sabitlerini tahmin etmede, ayrıca ya basınç altında elastik özellikleri (Karki, 1997) yada aykırı deneysel sonuçlar arasından elastik özelliklerin çözüm farklılığını (Milman and Warren, 2001) tahmin etmemizi sağlar.

Fiziksel temel olarak Newton'un ikinci kanunu ile Hooke kanunu kullanılır. Hooke kanunu, elastik bir katıda gerilme ile sıkışmanın doğrudan orantılı olduğunu söyler. Gerilmenin çok büyük olduğu durumlarda lineer olmayan bölgenin oluşması nedeniyle, Hooke kanunu geçerliliğini yitirir [7]. Elastik sabitlerinin ab initio hesaplamaları kesin metotlar gerektirir.

A de Bernab'e ve arkadaşları, III-V grubu üçlü bileşiklerinin elastik sabiti değerlerini hesaplamada lineer kombinasyonun yeterli doğrulama yapamadığını ve bunun gelecekte farklı bileşiklerin kompozisyon çeşitleri hesaplanırken  $C_{ij}$ 'leri elde etmede sorun olabileceğini gösterdiler. Ayrıca, A de Bernab'e ve arkadaşları 'columnar-average' yaklaşımının  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  bileşiğinin elastik sabiti değerlerini deneysel hatalarıyla birlikte doğru bir şekilde yapılabildiğini önerdiler [8]. Burada önemli olan III-V bileşik sistemlerinin elastik davranışlarındaki farklılıktır.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın elastik sabiti değerleri lineer kombinasyonla hesaplanandan daha az değerdedir. Bu farklılığın sebebi, bir yapısal orijin olarak zorlanma birikmesi olabilir [9]. Farklı davranışın bir sebebi olarak da,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  oluşturan çiftlerin doğal bağlarındaki farklılık olabilir [10].

#### 2.4.1. Elastik enerji yoğunluğu

Elastik modülü, latis zorlanmasının bir fonksiyonu olarak enerjinin ikinci türevinin bilinmesini gerektirir. Bozunmayla toplam enerjideki değişimde, katının elastik sabitleri değerinden faydalanılabilir. Kübik örgü durumunda birim hücre hacmi konusu diye bu zorlanmanın seçilmesi mümkündür. Kristalin toplam enerjisinin değişmesine sebep olan bozunma,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.1)$$

dır. Burada  $V$  bozunmamış birim hücre hacmi,  $e = (e_1, e_2, \dots, e_6)$  vektörlü zorlanmadaki enerji arttırımıdır.  $C$  elastik matrisidir. Bir kübik sistem için  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ve

$C_{44}$  olmak üzere üç bağımsız elastik sertlik sabiti vardır ve  $[Kuvvet]/[Yüzey]$  ya da  $[Enerji]/[Hacim]$  olarak tanımlanır. Ayrıca, aynı şekilde enerji yoğunluğu,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Toplamlarda 1’den 6’ya kadar olan sayıların değişimleri [7], değerlerini tarif eder. Bununla birlikte, elastik matrisinin ilkel vektörleri,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

olarak ifade edilir. Burada  $a$  örgü sabitidir.  $a_i = (i = 1,2,3)$  ilkel vektörlerdir. Zorlanma altında,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (1 + \varepsilon) \quad (2.4)$$

eşitliğiyle verilen yeni vektörlere dönüşür. Burada  $\varepsilon$  zorlanma tensörüdür.

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Buradan görüleceği gibi, zorlanma vektörü  $e$  ile bağlantılıdır.

### 3. TEORİK BİLGİLER

#### 3.1. Elektronik Yapı Metotları

Elektronik yapı metotları, klasik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle, çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılmalıdır. Bu yaklaşımlardan biri, elektronik yapı metotlarıdır. Bu metotlar, değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilirler; yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

##### 3.1.1. Yarı deneysel metotlar

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1) ve PM3 (Parametric Model Number 3) hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır [11].

##### 3.1.2. Ab initio metotları

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [12].

1969 yılında Pulay klasik çalışmalara başlamıştır. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bununla birlikte, yapılan çalışmalar ‘kuvvet’ veya ‘gradyent’ metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının

hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay'ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlara göre birinci türevinin (potansiyel gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hatree-Fock metodu içinde geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra enerjinin nükleer koordinatlarının birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hatree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), Möller-Pleset Teorisi (MP<sub>2</sub>) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [13,15]. Bu yöntem, enerjinin birinci türevlerinin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. Enerjinin ikinci türevleri ise kuvvet sabitlerini hesaplar ve bu hesapları kullanarak titreşim frekansları bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System) , HONDO, Q-CHEM (Quantum Chemistry) [14], CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [31] gibi paket programları ile yapılmaktadır. Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevleri kullanmaktadır. Çizelge 2.1'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

Çizelge 2.1. Enerji türevlerinden fiziksel büyüklüklerin hesaplanması

| Türevler                                                                               | Hesaplanabilen Büyüklükler                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{\partial E_e}{\partial R}$                                                      | Atomlara etki eden kuvvetler, moleküllerin geometrisi, kararlı noktalar                           |
| $\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial R_j}$                                     | Kuvvet sabitleri, temel titreşim frekansları, infrared ve raman spektrumları, titreşim genlikleri |
| $\frac{\partial^2 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha}$                         | Dipol moment türevleri, harmonik yaklaşımda infrared şiddeti                                      |
| $\frac{\partial^3 E_e}{\partial R_i \partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}$ | Kutuplanabilirlik türevleri, harmonik yaklaşımda raman şiddeti                                    |

Burada  $E_e$  toplam elektronik enerjiye,  $R$  atomik koordinatlara,  $\varepsilon$  elektrik alan bileşenine karşılık gelmektedir [13].

### 3.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket;

- Çekirdeğin hareketi,
- Elektronların hareketi

olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük olduğu için bu iki hareket ayrı ayrı incelenmektedir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir [16]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.2)$$

olarak yazılabilir. Burada,

- $E^T$ , elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,
- $E^V$ , çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,
- $E^J$ , elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz etkileşimi olarak da tanımlanır),
- $E^{XC} = E^X + E^C$ , ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir. Elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için, Ne atomunun enerjilerini örnek verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:  $E_e = -129,4$ ,  $E^T = 129$ ,  $E^V = -312$ ,  $E^J = 66$ ,  $E^X = -12$ ,  $E^C = -0.4$  Atomik birim (hartree)'dir (1 Hartree(H)= 27.192eV'dur) [12, 17].

Eğer enerjinin açık bir ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$  'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz.

Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonel teorisi DFT olarak bilinir. Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibidir:

- Elektron yoğunluğu  $\rho = \rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğudur.
- Tekdüze Elektron Gazı Modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n/V$  ile verildiği ve sistemde  $n, V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yani  $\rho$  sabit olarak kabul edilmiştir.
- Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir F fonksiyonu  $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve  $F[t]$  ile gösterilir [12, 17]. Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır.

### 3.3. Enerji Fonksiyonellerinin İncelenmesi

Eş. 3.2 ile verilen enerji fonksiyonellerini daha detaylı inceleyelim. Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonellerinin birçoğu da aşağıda verilmektedir.

Kinetik enerji fonksiyonelleri : H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerjisi fonksiyonelleri : F30, D30, B88, .....

Korelasyon enerjisi fonksiyonelleri : LYP, VWN

### 3.3.1. Nükleer çekim fonksiyoneli

$Z_a$  nükleer yüküne sahip  $R_a$  'da sabitlenmiş bir  $a$  çekirdeği ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (3.4)$$

eşitliğiyle verilmektedir. Burada  $N$  toplam çekirdek sayısıdır [12, 18, 19].

### 3.3.2. Coulomb fonksiyoneli

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarsak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.5)$$

eşitliğiyle verilir.

### 3.3.3. Hartree kinetik fonksiyoneli (H)

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki  $i$ . elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak  $\Psi_i$  orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini göstermiştir.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.6)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler [12, 18, 19]. Bu nedenle  $E_{H28}^T < E^T$  'dir. Bununla birlikte, H28 sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıklıktır.

### 3.3.4. Fock değiş tokuş fonksiyoneli (F)

1930'da Fock, Hartree dalga fonksiyonelinin antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonelinin antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kalkabileceğini göstermiştir. Bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna, *Fermi Düzeltmesi* veya *Fock değiş tokuşu* denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyoneli ile verilebileceğini göstermiştir.

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \frac{\Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte  $\Psi_i$  antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümü altında değişmezdir [12, 18, 19].

### 3.3.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyoneli (TF)

1927 yılında Thomas ve Fermi, tekdüze elektron gazı modelinde kinetik enerji için yeni bir formül türetmişlerdir. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

eşitliğiyle verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık %10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyoneli teorisinin doğuşu olarak kabul edilir [12, 18, 19, 20].

### 3.3.6. Dirac değiş tokuş fonksiyoneli (D)

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların  $\rho$  yoğunluğu ile tekdüze dağılımı varsayımı altında 1930’da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^x = E_{LDA}^x = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.9)$$

eşitliğiyle verileceğini gösterdi.  $E_{TF27}^T$  ve  $E_{D30}^x$  ifadelerine *klasik yoğunluk fonksiyonelleri* denilir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT’nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn, yoğunluk enerjisi tanımlayan tek bir fonksiyonelin varlığını gösterdiler. Fakat bu teorem, fonksiyonelin açık ifadesini vermemiştir [21, 22]. DFT’de toplam enerji yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{xc}[\rho] \quad (3.10)$$

Hohenberg ve Kohn,  $E^{xc}$  ifadesinin tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini göstermişlerdir. Pratikte  $E^{xc}$  spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integralle hesaplanır.

$$E^{xc}[\rho] = \int [\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.11)$$

burada  $\rho_\alpha$ ,  $\alpha$  spin yoğunluğunu;  $\rho_\beta$ ,  $\beta$  spin yoğunluğunu;  $\rho$ , toplam elektron yoğunluğunu ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ) ile gösterilmektedir.  $E^{xc}$  ise aynı spin etkileşmelerine karşılık gelen değiş tokuş enerjisi ve karışık spin etkileşmelerine karşılık gelen korelasyon enerjisi olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$E^{xc}(\rho) = E^x[\rho] + E^c[\rho] \quad (3.12)$$

$$E^x(\rho) = E_\alpha^x[\rho_\alpha] + E_\beta^x[\rho_\beta] \quad (3.13)$$

$$E^c(\rho) = E_{\alpha\alpha}^c[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^c[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^c[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (3.14)$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Yukarıdaki ifadede  $E^x[\rho]$  terimi değiş tokuş fonksiyoneli,  $E^c[\rho]$  ise korelasyon fonksiyoneli adını alır. Her iki fonksiyonelde iki kısma ayrılmaktadır:

- Yerel (lokal) fonksiyoneller sadece elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağımlı,
- Gradyent-Düzeltilmeli fonksiyoneller ise hem  $\rho$  'ya hem de gradyenti  $\vec{\nabla}\rho$  'ya bağımlıdır.

Şimdi değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel değiş tokuş fonksiyoneli şöyle verilmektedir,

$$E_{D30}^x = E_{LDA}^x = -\frac{2}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (3.15)$$

bu eşitlik tek düze elektron gazı için tokuş enerjisidir. Ancak, bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyoneli göz önüne alarak gradyent düzeltilmeli değiş tokuş fonksiyoneli,

$$E_{Becke88}^x = E_{LDA}^x - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} \chi^2}{(1 + 6 \gamma \chi \sinh^{-1} \chi)} d^3\vec{r} \quad (3.16)$$

şeklinde formüle etmiştir. Burada,  $\chi = \rho^{3/4} |\vec{\nabla}\rho|$  eşitliğine karşılık gelmektedir,  $\gamma$  ise Becke tarafından asal gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjileri ile fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve 0,0042H olarak bulunmuştur. Becke fonksiyoneli, yerel

(Lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonelinin bir düzeltmesidir ve LDA fonksiyonelinin eksiklerinin çoğunu düzeltmektedir [23].

### 3.3.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli (VWN)

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar, değiş-tokuş enerjisi ile ilgili çalışmalara kıyasla daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tekdüze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir. Tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\begin{aligned} \epsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right. \\ \left. - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

eşitliğiyle verilmektedir. Bu eşitlikte kullanılan kısaltmalar,

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}, \quad x = r_s^{1/2}, \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad \text{ve} \quad Q = (4c - b^2)$$

eşitliklerine karşılık gelmektedir ve eşitlik (3.17)'deki sabitlerin değerleri ise,  $(A = 0,0621814)$ ,  $(X_0 = -0,409286)$ ,  $(b = 13,072)$  ve  $(c = 42,7198)$  olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (3.19)$$

eşitliğiyle verilmektedir. VWN korelasyon enerjisi ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat daha fazla vermektedir [18, 20, 24].

## 4. GEOMETRİK OPTİMİZASYON

Geometrik optimizasyon, en düşük enerjili moleküler yapıyı yani molekülün en kararlı durum geometrisini bulmayı hedefler. Geometrik optimizasyonlar, temelde enerjinin gradyentine yani enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevine dayanır. Bununla birlikte, birkaç çeşit minimizasyon yöntemi bulunmaktadır.

### 4.1. Minimizasyon Yöntemleri

Moleküllerde minimum enerji durumunu ve molekülün geometrisini belirlemek için iyi bir başlangıç geometrisinin elde edilmesi gerekir. Başlangıç geometrisini doğru tahmin edebilmek için dört temel metot vardır. Bunlar,

1. x-ray veri tabanlarını kullanmak.
2. Literatürde bulunan standart geometrileri kullanmak.
3. İskelet olarak adlandırılan iki boyutlu basit bir yapı çizmek.
4. Bu iki boyutlu yapıyı üç boyutlu yapıya dönüştürmek.

Bu şekilde oluşturulan bir başlangıç geometrisi için bir  $f$  fonksiyonu tanımlanır. Bu  $f$  fonksiyonu  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$  değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirinden bağımsızdır.  $f$  fonksiyonunun alabileceği minimum değer  $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$  veya

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0 \text{ şartını sağladığı noktalardır.}$$

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır. Bunlar:

- a) Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemi: Bu metotlar  $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$  bağıntısını kullandığı için birinci türev metodu olarak bilinir.

b) Newton-Raphson yöntemi: Bu metot  $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} > 0$  bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir [43].

#### **4.1.1. Steepest Descent yöntemi**

Steepest Descent minimizasyonunda, girilen geometriye bağlı olarak koordinat sistemindeki atomların yerlerindeki küçük yer değiştirmeler kullanılarak giriş geometrisi oluşturulur. Bu işlem her defasında atomların bağlı bulunduğu koordinat sistemleri için tekrar edilir. Belirlenen enerji değerine göre gelinceye kadar sistem hesaplamaya devam eder [43].

#### **4.1.2. Powel yöntemi**

Powel yöntemi gradyent metodundan daha küçük bir algoritmadır. Powel yöntemi birbirine yakın değerler bulmada kullanılan hızlı bir metottur. Powel algoritması kullanılırken dikkatli olunması gerekir. Çünkü burulma açılarında ve uzun mesafelerde modifiye edilmelidir. Powel metodunu kullanmadan önce konformasyonel analiz yapılması gerekir. Konformasyon düşük enerji durumu ile değiştirilmelidir. Bu durumda Gradyent metodu ile aynı sonuçları verebilir [43].

#### **4.1.3. Newton-Raphson yöntemi**

Newton-Raphson minimizasyon yönteminde temel olarak ikinci türev kullanılır. Gradyente ek olarak potansiyel enerji fonksiyonunun bükülme yönüne bakar. Eğer bükülme yönünde ikinci türev negatif ise minimuma doğru ilerliyordur. Newton-Raphson metodu diğer metotlar ile karşılaştırıldığında yüksek verimlilikteki bir metottur. Ancak elektronun kütesini hesaba katan Elektronik Yapı Teorisi hesaplamalarında Newton-Raphson metodu kullanılmaz.

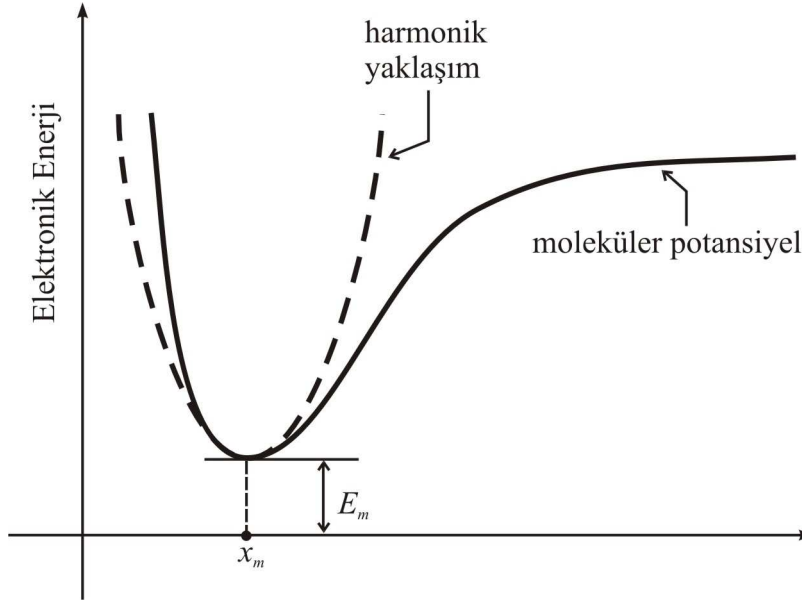
Sonuç olarak, Newton-Raphson ve Powel metotları hesaplamalar için kullanışlı değildir. Bu metotların yerine Gradyent metodu veya Steepest Descent metodu kullanılmalıdır.

#### 4.1.4. Gradyent metodu (Kuvvet metodu)

Gradyent metodu fonksiyonun birinci türevini kullanarak bir sonraki iterasyonda fonksiyon hakkında bilgiler depolar. İlk iterasyonda elde edilen veriler ile daha sonraki iterasyonda elde edilen veriler karşılaştırılarak bir yaklaşım sağlanır. Bu yöntemde minimizasyon işleminde tanımlanan vektörün farklı yönlerde hesaplama yapmak için ardışık olarak birbirini izleyen her adımda minimum enerji durumuna yönelmesi sağlanır.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler, molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliğinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı “*Potansiyel Enerji Yüzeyi (PES)*” olarak tanımlanır. PES moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsek denge durumunda ki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 4.1’deki gibidir. Şekilde minimum enerjili nokta  $E_m$  ve  $x_m$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağlılığı

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke Yasası ile verilir. Bu yasaya göre enerji,

$$E = E_m + \frac{1}{2} G (x - x_m)^2 \quad (4.1)$$

eşitliğiyle tanımlanır. Burada  $G$ , enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G = k \quad (4.2)$$

eşitliğiyle verilir. Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır ve bu tanımdan yararlanılarak denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili nokta hesaplanır. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke Yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2} (x - x_m)^+ G (x - x_m) \quad (4.3)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} [x_1 - x_1^m] & [x_2 - x_2^m] & \dots \end{pmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{21} & G_{22} & \dots \\ \dots & G_{32} & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \dots \\ \dots \\ \dots \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

eşitlikleri şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $(x - x_m)$  yerdeğiştirme vektörü ve  $G$  ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu *Hessian Matrisi* adını alır. Hessian matrisi,

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \dots & G_{32} & \dots \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

eşitliğiyle gösterilmektedir. Moleküler geometrik optimizasyonu  $x_1^m, x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerji noktalarıdır.

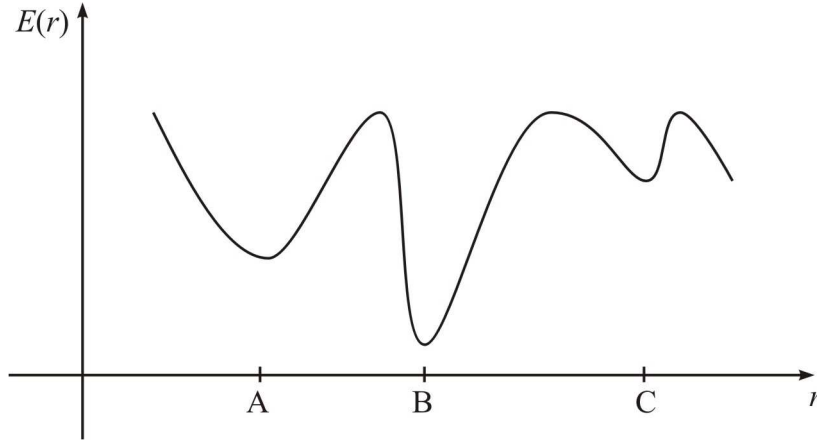
$$\langle g | \equiv g \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (4.6)$$

eşitliğiyle hesaplamalarda önce gradyent vektörü  $g$  hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, 0, \dots) \quad (4.7)$$

İkinci aşama ise eşitlik (4.7)'deki gibi gradyent vektörünü sıfır yapan noktaları bulmaktır. Daha öncede belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Şekil 4.2'de verilen iki boyutta potansiyel enerji yüzeyi için maksimum ve minimumların özelliklerine ve anlamlarına bakalım.



Şekil 4.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Maksimumlar kararsız dengede olduğu yerlerdir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara “eyer noktaları” denir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.

Geometri optimizasyonları, genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır. Bu nedenle moleküler sistemin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Kuvvet gradyenti negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet sıfırdır. PES’de gradyent vektörü  $g$ ’nin sıfır olduğu noktaya “kararlı noktalar” denir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları bulmayı hedefler.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu, kuvvet sabitleri matrisleri olarak bilinen *Hessian*'ı da hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğrilerini tanımlar ki, bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleriyle hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [12, 13, 28].

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Metot

Bu çalışmada,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiğinin fiziksel özellikleri  $x$  kompozisyonuna bağlı olarak CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) simülasyon programı kullanılarak çalışıldı. Model olarak, yarı iletken alaşım olan bir 8 atomlu ve  $1\times 1\times 1$  süper örgülü  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  molekülüne uyguladık. Bütün elektronik yapı hesaplamaları Bachelet tarafından tanımlanan norm-conserving alt potansiyeli kullanılarak bir süper örgüde yapılmıştır [29]. Norm-conserving potansiyeli nedeniyle, potansiyel-dalga fonksiyonu rahatlatılması bir kesilim enerjisinin ötesinde Kohn-Sham sisteminin genişletilmiş düzlem-dalga fonksiyonuna denktir. Bloch teoremine göre, her bir  $k$ -noktasındaki elektronik dalga fonksiyonu bir ayırık düzlem-dalga temel setine genişletilebilir.

Bu simülasyon programı, DFT'yi esas alan Kohn-Sham'ın oluşturduğu sistemi kullanarak hesaplama yapar [30]. Bu çalışmada LDA elektronik değiş-tokuş potansiyel enerjisi kullanılmıştır. Bu çalışmada Ga'un  $3d^{10}4s^24p^1$ , In'nin  $4d^{10}5s^25p^1$  ve As'ın  $4s^24p^3$  orbitallerine sahip valans elektronları olarak davranır.

Prensip olarak, bir sonsuz düzlem-dalga temel seti elektronik dalga fonksiyonlarının genişletilmesini gerektirir. Bununla birlikte, küçük kinetik enerjili düzlem dalgalar için katsayılar tipik olarak büyük kinetik enerjili olanlardan daha önemlidir. Sonuç olarak, düzlem-dalga temel seti sadece belirli kesilim enerjisinden daha az kinetik enerjili düzlem dalgayı keser [31, 32, 33].

Temel durum elektron yoğunluğunu hesaplamada seçilen temel setteki bir düzlem dalganın en yüksek kinetik enerjideki durumu için enerji kesiliminin değeri yapısal ve optiksel özelliklerini doğru bir şekilde belirlemede önemli bir faktördür. Daha küçük temel set, daha fazla hesaplama zamanında işgal edilmeyen durumları araştırdığında daha değişken serbestlik derecesi ve kendi içerisinde uyumlu yük

yoğunluğu sağlar. Bu yüzden uygun enerji kesilimi ve hesaplama zamanı doğru yapısal ve optiksel özellikleri elde etmede önemlidir [34].

Bu çalışmada, CASTEP simülasyon programı In-Ga atomlarının geometriksel düzenini gelişigüzel olarak tanımladığı için ilk olarak, x kompozisyon değerine bağlı olarak In ve Ga atomları arasındaki oran belirlenmiştir.

Geometrik optimizasyon P1 simetrlili  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  süper örgüsü için oluşturulmuş, atomik pozisyonlar özdeğer minimizasyonu için konjuge-gradyent (CG) metodu kullanılarak bir density mixing planlamasıyla optimize edilmiş ve rahatlatılmıştır. Iterasyon 0,002 meV/atom'dan daha az enerjiye ve RMS gerilmesi 0,1 Gpa'dan daha az oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Brillouin bölgesi civarındaki toplam enerjinin ve yük yoğunluğunun hesaplanmasında çeşitli integraller DFT kullanımını gerektirir. Bu integraller tanımlanan bir k-noktasının civarında nümerik toplamayla elde edilmiştir. Monkhorst-Pack planı düzgün ağ noktaları (mesh point) şeklinde uygulanmıştır.

## 5.2. Örgü Parametresi ve Bant Aralığı Hesapları

Çalışmanın bu bölümünde; örgü parametresi, bant aralığı ve bağ uzunluğunun teorik değerleri burada hesaplanan sonuçlar ile birlikte verilmektedir.

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiği elde edildikten sonra, bant aralığı hesaplamasında ve örgü parametreleri hesaplamasında, In katkılmasına bağlı olarak her bir  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiği için enerji kesilim değeri ve k-point değeri belirlenmiştir. Bu değerler, In katkılama oranına göre Çizelge 5.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada norm-conseving potansiyeli seçimi yapılmıştır. Norm-conseving potansiyeli yüksek enerji kesilimlerinde ve basit moleküllerde kullanılmaktadır. Çalıştığımız  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiğinin yüksek enerji kesilimine sahip olması ve  $(1\times1\times1)$  süpercell geometrisinde 8 atomlu basit molekül gruplamasına girmesi sebebiyle norm-conserving alt potansiyeli kullanılmıştır.

Molekölün hücresel olarak tamamının optimize edilmesi amacıyla optimize cell seçimi yapılmıştır. Yani, çalışılan moleküller bu şekilde bir zorlanma altında bırakılmamıştır. Çizelge 5.1’de InAs molekölünün, 1 k-point değerinde optimize olması ilginç bulunmuştur.

Çizelge 5.1.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  bileşiğinin x kompozisyonuna göre Enerji kesilim ve k-point değerleri

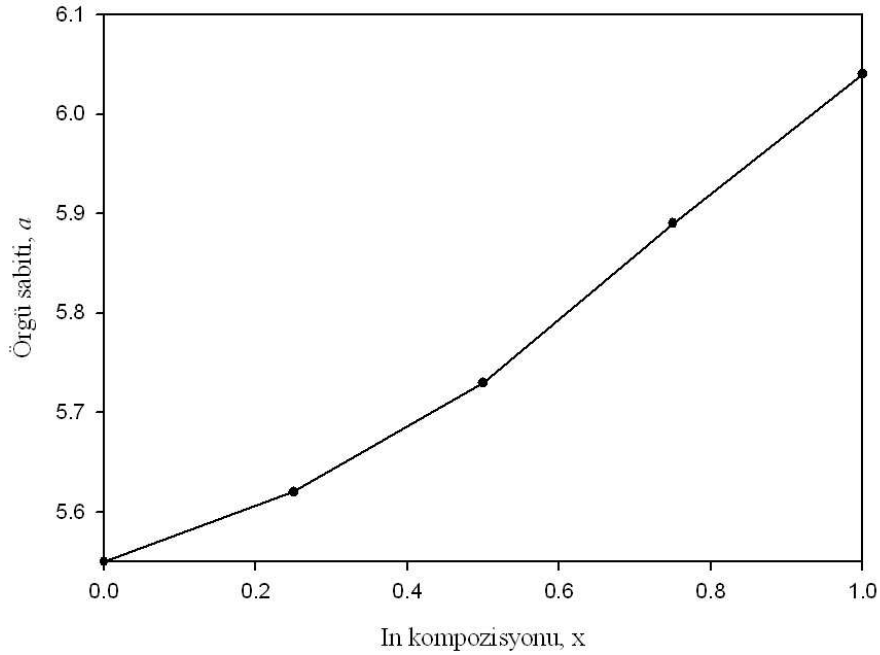
| Moleküller           | GaAs | $\text{In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ | $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ | $\text{In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{As}$ | InAs |
|----------------------|------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|------|
| Enerji Kesilimi (eV) | 793  | 685                                         | 593                                       | 383                                         | 293  |
| k-point Değeri       | 8    | 6                                           | 4                                         | 2                                           | 1    |

Optimize işlemi başarılı bir şekilde tamamlandıktan sonra, bağ uzunluğu ve örgü parametreleri elde edilmiştir. Çeşitli In kompozisyonları için bağ uzunluğu sonuçları Çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Bu çizelgeden Ga-As atomları arası bağ uzunluğu değeri referans değerinden %2-3 oranında, In-As atomları arası bağ uzunluğu değeri referans değerinden %5 oranında azalma gözlenmektedir. Fakat InAs’da bu oranın %1’e indiği görülmektedir. In katkı oranı arttıkça bağ uzunluğunda hem bizim çalışmamızda hem de referans bağ uzunluğunda düzensiz bir artış olduğu söylenebilir. Bu artış Ga-As moleküllerinde In-As moleküllerine göre biraz daha az olduğu açıkça belirtilebilir. Ayrıca buradaki bağ uzunluğu artışlarındaki farklılıkta yani Ga-As arası ile In-As arasındaki mesafesinin sahip oldukları orbital değerlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. x kompozisyonuna değerine göre  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  bileşiğinin, bu çalışma ve [35]’teki In-As ve Ga-As molekülleri arası bağ uzunluğu

| x    | Bu Çalışma |       | [35]  |       |
|------|------------|-------|-------|-------|
|      | Ga-As      | In-As | Ga-As | In-As |
| 0,00 | 2,42       | ---   | 2,448 | ----  |
| 0,25 | 2,43       | 2,52  | 2,463 | 2,592 |
| 0,50 | 2,46       | 2,55  | 2,475 | 2,603 |
| 0,75 | 2,47       | 2,58  | 2,488 | 2,610 |
| 1,00 | ---        | 2,61  | ----- | 2,623 |

Şekil 5.1’de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  üçlü bileşiğinin  $a$  örgü parametresi değerlerinin In katkılama oranına göre değişimi verilmektedir. Eğri, In katkılama oranına bağlı olarak 5,59 Å değerinden 6,04 Å değerine kadar düzenli bir artış göstermektedir. Bu durum In katkı oranı arttıkça molekül rahatlamasının arttığını göstermektedir. Çünkü her bir çalışmada örgü parametresi giriş değeri 5,65 Å değerindedir. Bu görüşe ters olarak GaAs molekülünde bir zorlanmanın olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü örgü parametresinin değeri giriş değerinden düşük bir değer olan 5,59 Å değerindedir. Ama In katkısı yapıldığında 5,65 Å değerinden büyük örgü parametresi değerleri ölçülmüştür.



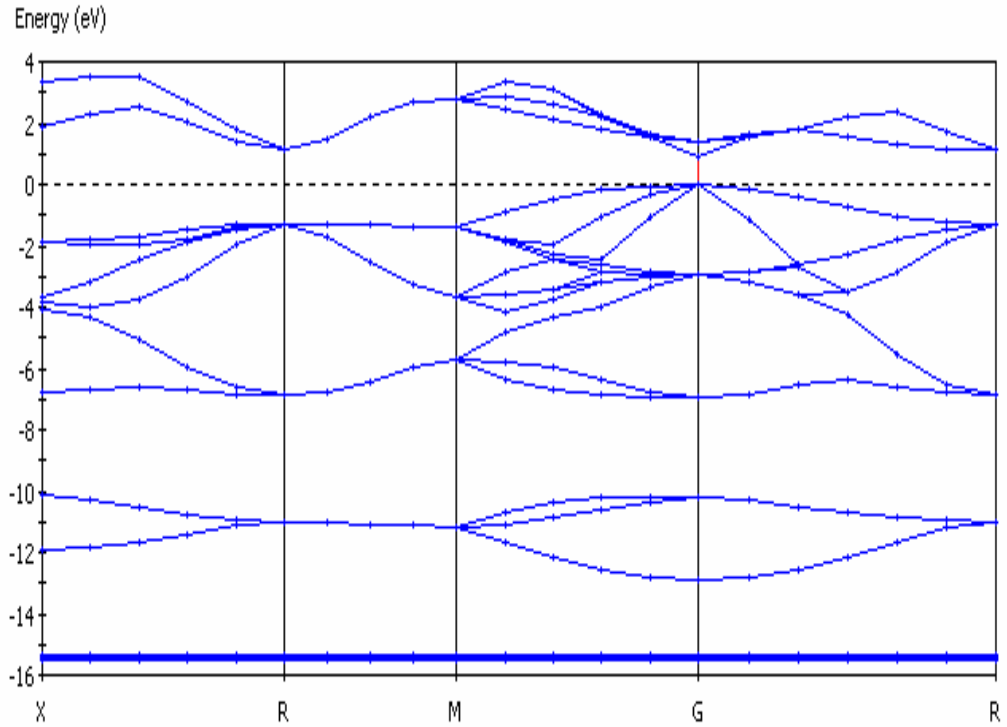
Şekil 5.1. In’un yüzdelik bileşimine göre  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ’ın  $a$  örgü parametresi

Örgü parametresi ve bağ uzunluğu ölçümleri yapıldıktan sonra enerji bant yapısı grafikleri her bir molekül için elde edilmiştir.

Alaşımların bant yapıları bulk yapıdaki InAs ve GaAs’a benzerlik gösterir. Bununla birlikte, daha büyük birim hücreli alaşım sistemlerdeki bandları açıklar. Dikkate değer bir nokta olarak G’deki valans bandın tepesindeki dejenereliktir. Bu

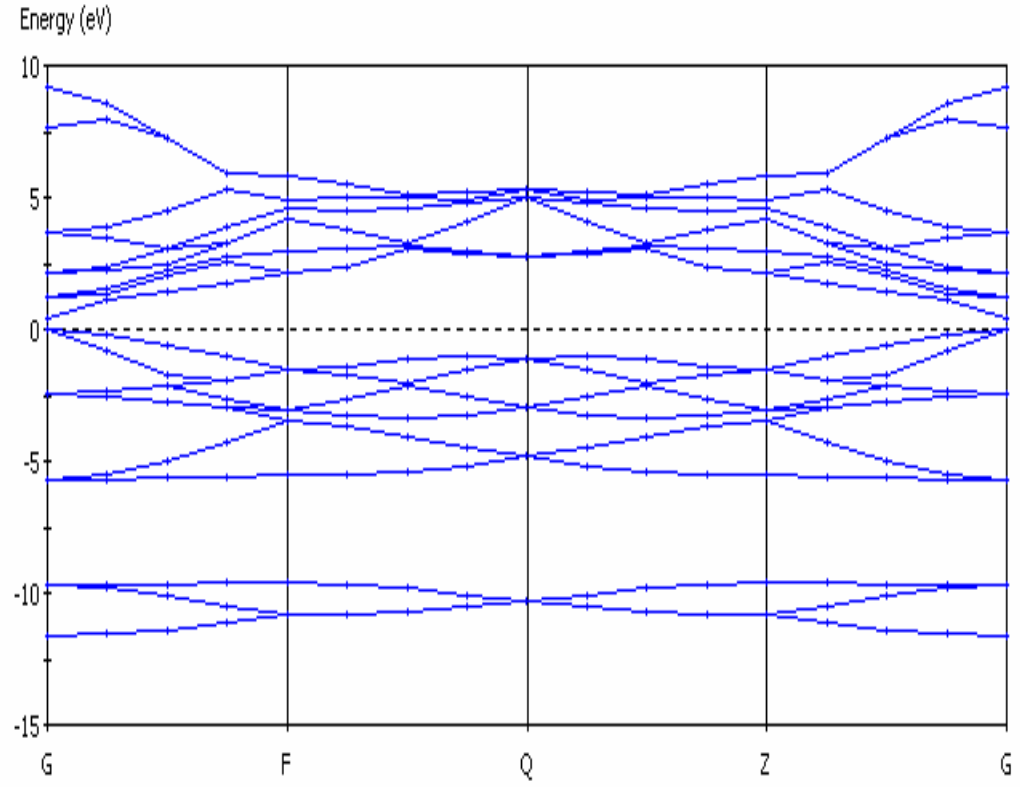
dejenerelik spin-orbit ya da zorlanmanın etkilerinin olmamasından kaynaklanan kırılmadır. Ayrıca bu dejenerelik, birim hücredeki düzensiz bağ uzunluklarının bulunmasında doğrudan etkilidir. Bir de, alaşımdaki elektron enerjileri simetri noktalarında InAs ve GaAs'da bulunanların basit ortalaması değildir [35]. Bu yüzden enerji ayrılması  $k$  vektörü ile değişir. Bu nedenle alaşımlardaki potansiyeller uygun potansiyel ortalaması olarak kabul edilmez.

Hesaplamalarımızda bant aralıklarının deneysel değerlerden biraz daha düşük olmasının kullandığımız LDA'dan kaynaklandığını sanıyoruz. Bu etkilerin bir örneği olarak, Şekil 5.2'de InAs ve GaAs'la birlikte  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ 'ın band yapıları açık bir şekilde simetri yönleriyle gösterilmektedir. Alaşımların bant yapısı Stampfl'in deneysel sonuçlarıyla genel olarak uyumaktadır [36].

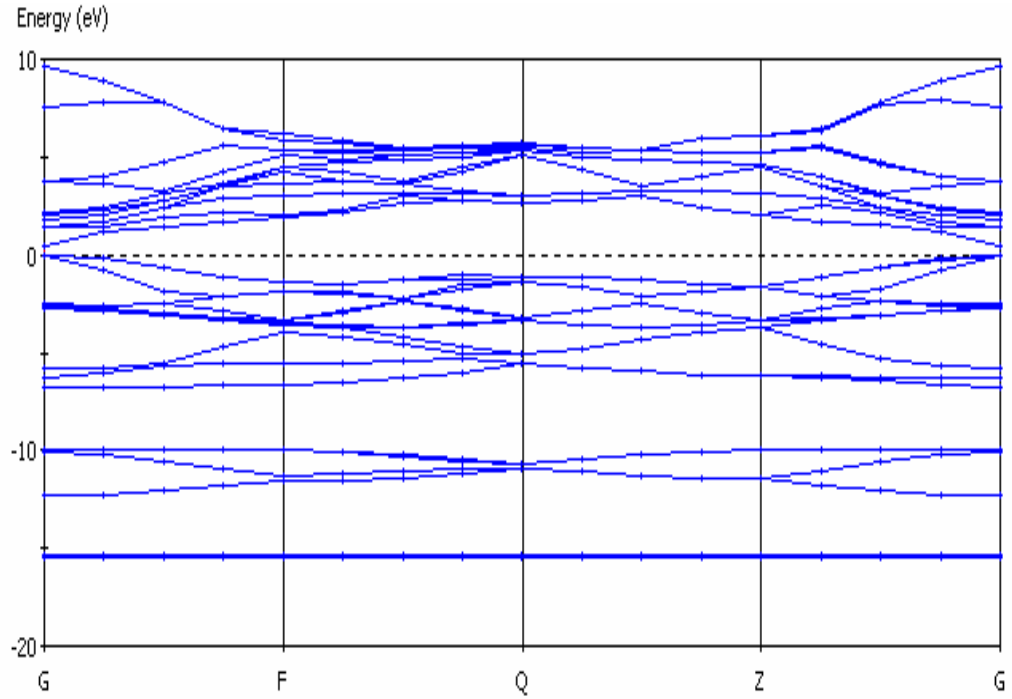


(a)

Şekil 5.2. (a) GaAs, (b)  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  ve (c) InAs'ın Enerji bant yapısı



(b)

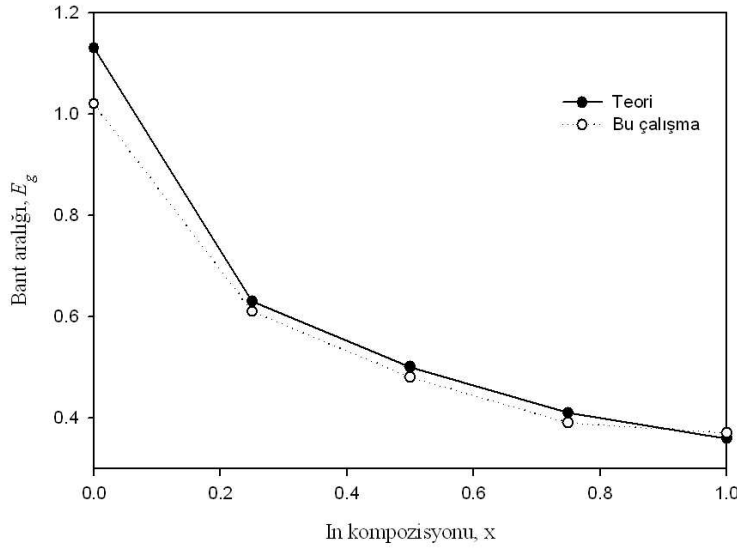


(c)

Şekil 5.2. (Devam) (a) GaAs, (b)  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  ve (c) InAs'ın enerji bant yapısı

Şekil 5.2’de gösterilen GaAs,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  ve InAs’ın bununla birlikte diğer kompozisyon oranlarının, enerji bant grafiklerinde yer alan G noktalarından bant aralığı değerlerinin ölçümleri yapılmıştır. Enerji bant yapısı şekillerindeki G noktası Brillouin hücresinin merkezinde yer alan  $\Gamma$  noktasına karşılık gelmektedir.  $\Gamma$ ,  $X$  ve  $L$  Brillouin bölgelerindeki önemli simetri noktalarıdır. Bant yapılarının en belirleyici özelliği valans ve iletkenlik bantlarının konumudur. GaAs,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$  ve InAs’ın enerji bant yapısındaki G noktasındaki valans ve iletkenlik bantlarının konumlarına bakıldığında direkt yarıiletkenliğe sahip oldukları açıkça görülebilmektedir.

Elde edilen enerji bant yapısı grafiklerinden her bir molekül için bant aralığı değerlerinin ölçümleri yapılarak Şekil 5.3’te grafik halinde verilmiştir.



Şekil 5.3.  $x$ 'in bir fonksiyonu olarak  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın enerji bant aralığı değerleri

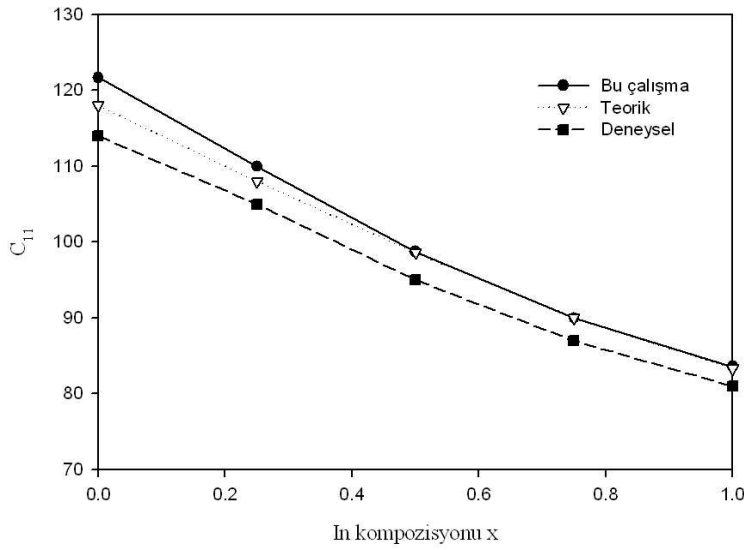
Bant aralığı değerlerinde GaAs'den InAs'e doğru azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca, bant-aralığı değişimi açıkça yay etkisi göstermektedir. Burada görülüyor ki, InGaAs'ın elektronik özellikleri, kompozisyondaki lineerliliğe bağlı değildir. Bu lineersizlik GaAs ve InAs'ın örgü sabitlerindeki farklılığa kolayca yorumlanabilir. Zunger ve Jaffe örgü düzensizliğinin, temel yarıiletken bileşik alaşımlardaki bant aralığı iç örgü bozulmasıyla indirgendiğini göstermişlerdir [37]. Mikelsen ve Boyce

ek olarak x-ray soğurma iyi yapı tekniği kullanarak InGaAs'taki bağ uzunluğu ölçümlerinden sonra benzer sonuçlara ulaşımlardır [38].

Şekil 5.3'te görüldüğü üzere bu çalışma ile teorik çalışma arasında bir uyum göze çarpmaktadır. Sadece GaAs molekülünün bant aralığı değeriinde -0,1 eV'luk bir sapma gözlenmektedir. GaAs molekülünün bant aralığı değeriinin teorik çalışmaya göre az çıkmasının, LDA ölçümlerinde var olan eksiklikten kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü LDA hesaplamalarında %2'lik bir sapma olağan karşılanmaktadır.

### 5.3. Elastik Sabiti Hesaplamaları

Çalışmanın bu bölümünde geometrik optimizasyonu yapılmış  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alaşımının Çizelge 5.1'de verilen enerji kesilim ve k-point değeriileri her bir üçlü bileşik için kullanılarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Elastik Sabiti değeriilerinin teorik değeriileri ve bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, tablolar ve grafikler halinde aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.4. In'un yüzdelik  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  için elastik sabiti değeriileri, deneysel değeriiler [8], teorik değeriiler [3] ve bu çalışma değeriileri

Şekil 5.4'te  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 'ın  $x$  kompozisyonuna bağlı fonksiyonu için  $C_{11}$  elastik sabitinin deneysel, teorik ve bu çalışmada elde edilen sonuçları gösterilmektedir. Burada, kompozisyon değişim periyodunun elastik davranışla orantılı olduğu görülür. Deneysel çalışmayı gösteren eğri, lineer kombinasyon olan LC ile uyumludur. Bu çalışmayı gösteren eğri, deneysel ve teoriksel değerler paralellik göstermektedir. Kompozisyon oranına bağlı olarak aynı oranda azalmaktadır. Bu yüzden çalışmamızın elastik sabitlerini hesaplamada yüksek doğrulukta olduğunu ifade edebiliriz.

Çizelge 5.3.  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  için elastik sabiti değerleri, deneysel değerler [8], teorik değerler [3] ve bu çalışma değerleri

| Kaynaklar                                 | $C_{11}$<br>(GPa) | $C_{12}$<br>(GPa) | $C_{44}$<br>(GPa) |
|-------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| GaAs                                      |                   |                   |                   |
| Bu Çalışma                                | 121,7             | 54,24             | 67,54             |
| [39]                                      | 118               | 54                | 59                |
| [40]                                      | 123 (122)         | 49 (57)           | 64 (60)           |
| [41]                                      | 118,8             | 53,8              | 59,4              |
| [8]                                       | 114               | 52                | 57                |
| $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ |                   |                   |                   |
| Bu Çalışma                                | 98,74             | 59,06             | 61,75             |
| [8]                                       | 97,8              | 49                | 47,9              |
| [42]                                      | 98,2              | 51,8              | 46,9              |
| [8]                                       | 95                | 48                | 45                |
| <u>InAs</u>                               |                   |                   |                   |
| Bu Çalışma                                | 83,66             | 45,29             | 35,96             |
| [39]                                      | 83                | 45                | 40                |
| [41]                                      | 83,3              | 45,3              | 39,6              |
| [8]                                       | 81                | 44                | 39                |

Çizelge 5.3'te GaAs,  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  ve InAs için verilen değerlere bakıldığında, GaAs için verilen  $C_{11}$  [40] bu çalışma ile örtüşmekte ve [39] ve [41] değerlerine, bu çalışmanın daha yakın olduğu görülmektedir. Deneysel olarak incelendiğinde bütün teorik değerlerle deneysel değerler arasında +4-7 arasında bir fark olduğu gözlenmiştir.  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  ve InAs moleküllerinin  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  değerlerinde verilen

referanslarla daha fazla uyumluluk gözlenmektedir. Hesapladığımız  $C_{44}$  değerlerinde referanslara göre farkın biraz daha fazla olduğu görülmektedir.  $C_{11}$  ve  $C_{12}$  değerleri molekülün doğru bir şekilde optimize edildiğini göstermekte önemli etken olduğu için, elde edilen sonuçların yüksek uyumluluk içerdiği söylenebilir. Ayrıca  $C_{11}$  değeri  $C_{12}$  değerinden büyük olduğu için doğru bir optimizasyon ve doğru bir elastik sabiti değeri ölçümü yaptığımızdan bahsedebiliriz. Yani çalışmış olduğumuz moleküllerin en kararlı oldukları durumları yakalamış olduğumuzdan bahsedebiliriz.

Sonuç olarak bu çalışmada elde ettiğimiz değerler literatürle yüksek uyumluluktadır. Özellikle örgü parametresi, bant aralığı değerleri ile elastik sabiti sonuçlarının iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen bağ uzunluğu değerlerinde ufak sapmalar gözlenmiştir. Bu sapmaların genel sonucu etkilemediği tespit edilmiştir. Bizden sonraki araştırmacılara, sıcaklık ya da basınç değişimlerinin veya her ikisi için elde ettiğimiz parametrelere göre değişimini gözlemelerini önerebiliriz.

## KAYNAKLAR

1. Singh, J., “Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures”, **Cambridge University**, Cambridge, 1-3 (2003).
2. Bolshakova, I., Bolshakov M., Leroy C., Matkovskll, A., Melnyk, I., “Influence of the neutron caused defects on the parametres of magnetic microsensors and methods for improvement of their radiation hardness”, **World Scientific**, 1-2 (2001).
3. Gopl, V., Souw. V., Chen, E. H., Woodall, J. M., “Temperature depent transport properties of InAs film grown on lattice mismatched GaP”, **J. Appl. Phys**, 87: 3-1 (2000).
4. Allen, L. C., “Interpolation Schema For Energy Band In Solids”, **Phys. Rev.**, 98(4): 993-996 (1955).
5. Philips, J. C., “Dielectiric Definition of Electronegativity”, **Phys. Rev. Lett.**, 20: 550-582 (1976).
6. Chelikowsky, J. R. And Cohen, M. L., “Non local pseudopotential calculations for the electronic structure eleven diamond and zing-blend semiconductors”, **Phys. Rev. B**, 14: 556–580 (1976).
7. Gezci, Sami, “Katıhal Fiziği”, **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası**, Gümüşsuyu, 134–144 (1991).
8. A De Bernabe, Prieto, C., Gonzalez, L., Gonzalez, Y. and Every, A.G., “Elastic constants of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$  determined using surface acoustic waves”, **J. Phys: Condens Matter** , 11: L323-L327 (1999).
9. Kresse, G. and Furthmüller, J., “Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set,” **Phys. Rev. B**, 54: 11169 (1996).
10. Bisanti, P., Brodsky, M.B., Felcher, G.P., Grimsditch, M. and Sill, L.R., “Surface waves in Au/Cr superlattices”, **Phys. Rev. B**, 35: 7813–7819 (1987).
11. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons Ltd**, Chichester, 75-125 (1998).
12. Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, **John Wiley & Sons Ltd**, Odensa-Denmark, 440-462 (1999).
13. Pulay, P., “Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry”, By K. P. Lawley and 11<sup>nd</sup> ed., **John Wiley & Sons Ltd**, Chichester, 118-143 (1987).

14. İnternet: “Computational Chemistry Resources”, [http://www.Chem.swin.edu.au/chem\\_ref.html](http://www.Chem.swin.edu.au/chem_ref.html) , (2006)
15. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., “Derivative studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset theories”, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 13: 225-241 ( 1979).
16. Atkins, P.W., Friedman, R. S., “Molecular Quantum Mechanics”, *Oxford University Pres*, New York, 240-244 (1997).
17. Frish, A., Nielsen, A.B., Holder, A. J., “Gaussview Users Manual”, *Gaussian Inc.*, Pittsburg, 325-410 (2000).
18. Gill, P.M.W., “DFT, HF and The Self Consistent Field”, In Encyclopedia of Computational Chemistry, *John Wiley & Sons Ltd*, Chichester, 678–689 ( 1998).
19. Bahat, M., “Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31 G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hofmann-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi”, Doktora tezi, *Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 8-45 (2000).
20. Parr, R. G., Yang, W., “Density Functional Theory”, *Oxford University Pres*, England, 105-136 (1989).
21. Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev. B*, 136 : 864-871 (1964).
22. Kohn, W. Sham, L. J., “Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, 1133-1135 (1965).
23. Becke, A. D., “Density Functional Exchange Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior”, *Phys. Rev. A.*, 38: 3098-3100 (1988).
24. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., “Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.*, 58: 1200 (1980).
25. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., “Development of the Colle-Salvetti correlation energy Formula into a functional of the electron density”, *Physical Rev. B*, 1133–1139 (1988).
26. Meiclich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., “Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr”, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (3) : 200 (1989).

27. Becke, A. D., "Density functional thermochemistry. III. The role off exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, 98 (1): 5648 (1993).
28. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In organic chem. , Molecular str. And reactivity". Ed. By Öğretir, C., Csizmadia, G. L., NATO ASI series. **Kluwer Academic Publishers**, USA, 15–74 (1981).
29. Bachelet, G., B., Hamann, D., R. and Schhi'ter, M., "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Phys. Rev. B*, 26: 4199-4228 (1982).
30. Kohn W. and Sham L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133, (1965).
31. CASTEP 3.1 program, **Accelrys Inc.**, (2001).
32. Kresse, G. and Hafner, J., "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition-elements", *J. Phys.: Condens. Matter*, 6: 8245 (1994).
33. Dacostat, P. G., Nielsentf, O. H., and Kunc, K., "Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method", *J. Phys. C: Solid State Phys*, 19: 3163 (1986).
34. Kuo, Y., Liou, B. and Yen, S., " Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloys" **Semiconductor Lasers and Applications II**, edited by Jian-quan Yao, Yung Jui Chen, Seok Lee, Proceedings of SPIE, 5628: 296-305 (2005).
35. Oloumi, M. and Matthai, C.C., "Electronic structure of InGaAs and band offsets in InGaAs/GaAs superlattices", *J. Phys: Condens. Matter*, 3: 9981-9987 (1991)
36. Stampfl, A., Kemister, G., Leckey, R.C.G., Riley, J.D., Orders, P. J., Hillebrecht, F.U., Fraxedas, J., and Ley, L., "Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>As, physical properties", *I. Vac. Sci. Technol.*, A7: 2525 (1989)
37. Zunger, A. and Jaffe, J. E., "Structural Origin of Optical Bowing in Semiconductor Alloys", *Phys. Rev. Lett.*, 51: 662-665 (1983).
38. Mikkelsen J. C. and Boyce J. B., "Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As random solid solutions", *Phys. Rev. B*, 28: 7130-7140 (1983).
39. Krjin, M. P. C., "Heterojunction band offsets and effective masses in III-IV quaternary alloys", **Semicond. Sci. Technol**, 6: 27–31 (1991).
40. Rodruges, S. C.P., Sipahi G. M., Schofaro, L. M.R and Leite, J. R., " Hole charge localization and band structures of p-doped GaN/InGaN and

GaAs/InGaAs semiconductor heterostructures”, *Journal of Phys. Condens Matter*, 14: 5813–5827 (2002).

41. Barker, R. C., Guido, L. J. and Moise, T. S., “Strain-induced heavy-hole-to-light-hole energy splitting in (111)*B* pseudomorphic  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$  quantum wells”, *Phys. Rev. B*, 47(11): 6758–6761 (1993).
42. Carlotti, G., Fiereto, D., Palmieri, L., Socino, G. and Verdini, A., “Brillouin light spectroscopy of surface phonons in semiconductor heterostructures”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8: 2265–2272 (1996).
43. Höhje, H., D., Ragman, W., S., D. and Folkers, G., “Molecular Modelling: Basic principle and applications”, *2. Edition Wiley-VCH*, 10-20 (2003).
44. Nye, J. F., “*Physical Properties of Crystals*”, *Clarendon*, Oxford, 72-74 (1957).
45. Milman, V.; Warren, M. C., "Elastic properties of  $\text{TiB}_2$  and  $\text{MgB}_2$ ", *J. Phys.: Condens. Matter*, 13: 5585–5595 (2001).
46. Winkler, B.; Hytha, M.; Warren, M. C.; Milman, V.; Gale, J., Shreuer, J., "Calculation of the elastic constants of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs andalusite, sillimanite and kyanite", *Z. Kristallogr.*, 216: 67-70 (2001).
47. Karki, B. B.; Stixrude, L.; Crain, J. "Ab initio elasticity of three high-pressure polymorphs of silica", *Geophys. Res. Lett.*, 24: 3269-3272 (1997).
48. Milman, V., Warren, M. C., "Elasticity of hexagonal BeO", *J. Phys.: Condens. Matter*, 13: 241–245 (2001).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UZEL, Aydın  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 20. 05.1980, Kırşehir  
Medeni hali : Bekâr  
Telefon : 0 (386) 212 79 41  
e-mail : aydin\_uzel@mynet.com.

### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                   | Mezuniyet tarihi |
|---------------|---------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü | 2006             |
| Lisans        | KTÜ/ Fizik Öğretmenliği Bölümü  | 2003             |
| Lise          | Niğde A.Ö.L.                    | 1998             |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Futbol, Kitap okuma, Sinema, Bilgisayar teknolojileri