ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

GEÇİŞ METALLERİ İLE KATKILI ZnO'NUN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METALLERİ İLE KATKILI ZnO'NUN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 22/08/2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

…….....	……	……....
Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR	Doç. Dr. Faruk KARADAĞ	Doç. Dr. Zeki YARAR
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2013YL12

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GEÇİŞ METALLERİ İLE KATKILANMIŞ ZnO'NUN ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Metin Özdemir
Yıl: 2013, Sayfa: 45
Jüri :Prof. Dr. Metin Özdemir
:Doç. Dr. Faruk Karadağ
:Doç. Dr. Zeki Yarar

İletken saydam oksitler, güneş pillerinin ve büyük boyutlu ekranların üretilmesinde kullanılabilecek potansiyel malzemelerdendir. Bu kategorideki ZnO, görünür bölgede saydam olması, yasak enerji aralığının katkılama ile değiştirilebilmesi gibi özellikleri nedeniyle son yıllarda değişik açılardan çok çalışılan bir malzeme olmuştur. Ayrıca ZnO katkılanarak manyetik özellikleri değiştirilebilen bir malzeme olduğundan spintronik uygulamalarında kullanılabilir bir malzeme olmasından dolayı çok ilgi çekmektedir. Bu çalışmada ZnO'nun geçiş metalleri (Cu, Fe, Ni, Co, Mn) ile katkılanması sonucu yasak enerji aralığında, örgü parametrelerinde ve elektron ve boşluk etkin kütlelerinde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Katkılama oranları deneysel çalışmalarda olduğu gibi düşük tutulmuştur (%1-%10). Yasak enerji aralığında oluşan değişimler Yerel Yoğunluk Yaklaşımı çerçevesinde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisini kullanan açık kaynak kodlu ABINIT programı ile hesaplanmıştır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi yasak enerji aralıklarını hesaplamada yetersiz kaldığı bilinmektedir. Burada önemli olan değişimin hangi yönde olduğunu belirlemek olduğundan, yasak enerji aralığının mutlak değerinden ziyade katkılama ile oluşan değişimi üzerinde durulmuştur. Yukarıda anılan geçiş metalleri ile katkılandığında genel olarak katkılama oranı arttıkça ZnO'nun yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmektedir. Etkin kütlenin değeri elde edilen enerji bant yapısı kullanılarak hem elektronlar hem de deşikler için hesaplanmıştır. Etkin kütlelerin değeri ters örgü uzayında seçilen belirli yönlerde hesaplanmıştır. Etkin kütlelerin de genel olarak katkılama oranı ve katkılama malzemesine göre değiştiği gözlenmiştir. Geçiş metalleri ile katkılama sonucu Ni hariç diğerlerinde *a* parametresi artmış, *c* parametresinde ise azalma ve artışlar görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: ZnO, *ab initio*, yoğunluk fonksiyonelli teorisi, geçiş metalleri, etkin kütle.

ABSTRACT

MSc. THESIS

ELEKTRONIC PROPERTIES OF ZnO DOPED WITH TRANSITION METALS

Hüseyin Cengiz ÇEKİL

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
Year: 2013, Pages: 45
Jury : Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR
: Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
: Assoc. Prof. Dr. Zeki YARAR

Transparent conduction oxides are potential materials that can be used in invisible electronics circuits, solar cells and large area displays. ZnO, a transparent material in the visible range of the spectrum whose band gap can be engineered by doping, falls in this category and is studied intensively in recent years from different perspectives.Moreover, since the magnetic properties of ZnO can be modified by doping, it attracts a great deal of interest for spin polarized current production and for applications in spintronics. In this study, the variation of band gap, lattice constants and the effective mass of electrons and holes in doped ZnO with transition metals (Cu, Fe, Ni, Co, Mn) are studied. Doping ratios (1\%-10\%) are kept at low values just like in experiments. The variations in the band gap are determined by ABINIT package (an open source code program) which uses Density Functional Theory in the frame work of Local Density Approximation. It is known that Density Functional Theory is not capable of predicting the band gaps correctly and its reasons are well known. Since the purpose here is to determine the direction of variation of band gap, we have concentrated on the variation of band gap by doping rather than on its absolute value. When doped with the transition metals mentioned above, it is observed that the band gap is decreased with the increase of doping ratio. Using the band structure, the effective masses of both electrons and holes are calculated. These are calculated along specific directions in the reciprocal lattice. It is observed that the effective masses also changes with doping ratio and with the material used for doping. When doped with transition metals, the lattice constant *a* increased (except for Ni) and lattice constant *c* increased and/or decreased depending on the ratio of doping and the material used in doping.

Key Words: ZnO, ab initio, density functional theory, transition metals, effective mass.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının bütün aşamalarında benden destek ve ilgisini esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli danışmanım Prof. Dr. Metin ÖZDEMİR'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım

Bugünlere gelmemde en büyük destekçim olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
TEŞEKKÜR III
İÇİNDEKİLER IV
ÇİZELGELER DİZİNİ VI
ŞEKİLLER DİZİNİ VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR X
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 5
2.1. ZnO 5
3. TEORİK ALT YAPI 9
3.1. Çinko Oksit 9
3.2. Çok Cisim Problemi 10
3.2.1. Born-Oppheinmer Yaklaşımı 11
3.2.2. Hartree Yaklaşımı 12
3.2.3. Hartree- Fock Yaklaşımı 14
3.2.4. Korelasyon Enerjisi 15
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi 15
3.3.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri 15
3.3.2. Kohn-Sham Denklemleri 16
3.4. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi 19
3.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 19
3.4.2. Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı 20
3.5. Etkin Kütle 20
3.6. ABINIT 22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 23
4.1. Giriş 23
4.2. Geçiş Metalleri ile Katkılı ZnO 23
4.2.1. Katkılı ZnO'nun Elektronik Bant Yapısı 24

4.3. Katkılı ZnO'nun Yasak Enerji Aralığı 29
4.4. Katkılı ZnO'nun Etkin Kütle Değerleri 31
4.4.1. Etkin Elektron Kütlesi 31
4.4.2. Γ-M Yönündeki Etkin Elektron Kütlesi 31
4.4.3. Γ-A Yönündeki Etkin Elektron Kütlesi 32
4.4.4. Etkin Deşik Kütlesi 33
4.4.5. Γ – M Yönündeki Etkin Deşik Kütlesi 33
4.4.6. Γ – A Yönündeki Etkin Deşik Kütlesi 34
4.5. Katkılı ZnO'nun Örgü Parametreleri 34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 37
KAYNAKLAR 39
ÖZGEÇMİŞ 45

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Örgü sabitleri 10

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. ZnO vurzit kristal yapısı....3
Şekil 2.1. Başlığında ZnO terimi geçen makale makale sayısının yıllara göre Değişimi 7
Şekil 3.1. Bir kristal yapının parametreleri 9
Şekil 3.2. Kohn – Sham denklemlerinin çözümü için akış şeması....21
Şekil 4.1. Katsız ZnO'nun elektronik bant yapısı 25
Şekil 4.2. Vurzit yapısı için ters örgü uzayının özel noktaları 26
Şekil 4.3. %1, %5 ve %10 Cu katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının grafiği 27
Şekil 4.4. %1, %5 ve %10 Fe katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının grafiği 28
Şekil 4.5. %1, %5 ve %10 Co katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının grafiği 28
Şekil 4.6. %1, %5 ve %10 Mn katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının grafiği 28
Şekil 4.7. %1, %5 ve %10 Ni katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının grafiği 29
Şekil 4.8. Geçiş metali katkılı ZnO'nun katkılama oranına göre yasak enerji aralığı....30
Şekil 4.9. Geçiş metalleri ile katkılı ZnO'nun katkılama oranına göre yasak enerji aralığında katkısız ZnO'ya göre oluşan fark....31
Şekil 4.10. Γ – M yönündeki etkin elektron kütlesi....32
Şekil 4.11. Γ – A yönündeki etkin elektron kütlesi....33
Şekil 4.12. Γ – M yönündeki etkin deşik kütlesi....34
Şekil 4.13. Γ – A yönündeki etkin deşik kütlesi 35
Şekil 4.14. ZnO ve katkılı ZnO'nun *a* örgü parametresi 36
Şekil 4.15. ZnO ve katkılı ZnO'nun *c* örgü parametresi....36

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

DFT : Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

LDA : Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

GDA : Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı

a : Örgü sabiti

c : Örgü sabiti

A^0 : Angstrom

m_e : Elektron kütlesi

m_i : Çekirdek kütlesi

r_i : Elektronların konum vektörü

R_I : Çekirdeklerin konum vektörü

r : $(r_1, r_2, \ldots, r_n)$

1. GİRİŞ

Teknolojinin temelleri, malzemelerin optik, mekanik ve elektronik özelliklerinin bilinmesine dayalıdır. Malzemelerin bu temel özellikleri ise malzemeyi oluşturan atomların özelliklerine ve onların uzayda nasıl dizildiklerine bağlıdır. Malzemelerin bu sayılan temel bileşenlerini araştırmak katıhal fiziğinin temel konuları arasındadır. Bu özellikler deneysel olarak incelendiği gibi teorik olarak bazı yaklaşımlarda bulunularak da incelenebilir. Bunu yapmak için malzemedeki parçacıkların oluşturduğu sistem, bir çok cisim problemi gibi düşünülerek yapılabilir. Malzemeyi oluşturan parçacıkların enerjileri ve kuantum durumlarını bilir isek malzemenin özellikleri hakkında da bilgi sahibi olabiliriz. Bu çok parçacıklı sistemin enerji bant yapısının ve diğer optik, elektronik ve elastik özelliklerinin bilinmesi için Schrödinger denkleminin kristal için çözülmesi gerekir. Kristal Hamiltonyenini yazmak için öncelikle atom çekirdeklerinin ve elektronların özelliklerinin ve atomların uzaydaki dizilimlerinin bilinmesi gerekir. Kristal ile ilgili bilgileri deneysel olarak elde edebileceğimiz gibi bilgisayar benzetişim yöntemleri ile bazı öngörülerde de bulunabiliriz. Bunun bir avantajı henüz deney yapamadığımız veya deney yapmanın çok maliyetli olduğu koşullarda malzemenin özelliklerini belirlememizi sağlamasıdır. Örneğin, farklı geometrideki kristallerin kararlı olup olmadıkları araştırılabileceği gibi, normal şartlar altında elde edilmesi zor olan basınç ve sıcaklık değerlerinde benzetişim yapılabilir. Bilgisayar destekli teorik hesaplamanın bir diğer avantajı ise yüksek bütçeli modern laboratuvarlarda araştırılan malzemenin özelliklerinin, gelişmiş bilgisayar teknolojisi sayesinde bilgisayarlarla araştırılabilmesidir.

Sahip olduğu doğrudan geniş bant aralığı (≈ 3.4 eV), yüksek ısı iletimi ve yüksek eksiton bağlanma enerjisinden (60 meV) dolayı ışık yayınım aygıtları gibi bir çok aygıtın yapımında kullanılabilme potansiyeli olan ZnO, 1935 yılından günümüze kadar araştırılan bir malzemedir. Ayrıca saydam ince film transistörler, ışık dedektörleri, mavi ve mor ötesi alanda çalışan LED ve lazer diyotlar için de potansiyeli olan bir malzemedir (Janotti ve ark., 2009). ZnO'in elektrik iletimi kontrolü üzerindeki araştırmalar güncel bir konudur, doğal olarak *n*-tipi yarıiletken

özellik gösteren ZnO'nun, *p*-tipi özellikte üretilmesi henüz araştırma konusudur, *p*-tipi ZnO üretildiğini rapor eden çalışmalar var isede hala sonuçların yeniden üretilmesi konusunda ve kararlı bir yapı oluşturacak şekilde üretilmesinde problemler vardır. ZnO yüksek kalitede tek kristal ve ince film olarak da üretilmektedir. GaN ile aynı kristal yapıda olmasından dolayı GaN alt yüzeyi olarak kullanılabilecektir (Xing Gu ve ark., 2004). *p*-tipi olarak üretilebilir ise GaN'a alternatif olarak kullanılma düşüncesi yaygındır. ZnO aynı zamanda radyasyona karşıda yüksek dayanıklılık göstermektedir, bu da uzay çalışmaları için üretilen cihazlarda kullanılmasına olanak sağlayacaktır (Look, 2001). Bu özelliklerinden dolayı ZnO sürekli ilgi odağı olmuş ve uzun zamandır araştırılan bir malzemedir (Fan ve ark., 2013)

II-VI grubu elementlerden meydana gelen yarı iletkenlerin bir çoğu kübik 'zinc blend' yapıda yada anyonların merkezde olup katyonların köşelerde bulunduğu (yada tam tersi) dörtyüzlülerden meydana gelen vurzit yapıda bulunurlar (Ozolins ve ark., 1999) (Şekil 1.1). Bu altıgen yapı sp^3 kovalent bağlarından kaynaklamaktadır. Bu yapılar aynı zamanda iyonik olduklarından kovalent bağlı yapılara göre daha büyük bant aralığına sahiptirler. ZnO yarı iletkeni de böyle bir geometriye sahiptir.

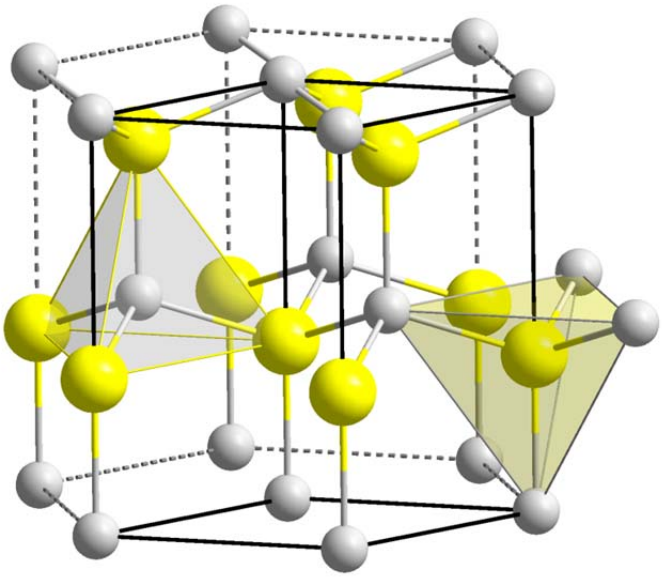
ZnO bant aralığı 3.44 eV (Hümmer, 1973) ve eksiton bağlanma enerjisi 60 meV'dur (Liang ve ark., 1968). Bağlanma enerjisi oda sıcaklığındaki ısı enerjisinden daha yüksektir. Bu sayede oda sıcaklığında ve yukarısında eksitonik ışımalar yapabilmektedir.

ZnO hegzagonal ve kübik ‘zinc-blend’ formunda bulunabilir fakat hegzagonal yapı daha kararlıdır. 1962 yılından itibaren ZnO 9 GPa basınç altında hegzagonal yapıdan kübik ‘rocksalt’ yada NaCl yapısına geçiş yaptığı deneysel olarak bilinmektedir ve 56 GPa kadarki basınçta ZnO 'rocksalt' yapıda kararlı olarak kalmıştır (Özgür ve ark., 2005). ZnO'nun örgü parametreleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

ZnO doğrudan bant aralığına sahip olduğu için mavi-mor ve mor ötesi LED ve lazer diyotlar gibi optik cihazların üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptir. ZnO'nun saydam olma özelliğinden dolayı manyetik-optik cihazların

üretilmesinde kullanılabilir (Ando ve ark., 2001). ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanarak spintronik cihazlarda kullanılması da günümüzde çok araştırılan konulardan biridir (Sato ve ark., 2000). Geçiş metalleri ile katkılandığında manyetik özellikleri değiştiğinden spin kutuplu akım eldesinde ve spintronik uygulamalarında kullanılması olasıdır. Bundan dolayı geçiş metalleri katkılı ZnO'nun elektronik bant yapısı ve etkin kütlesinin araştırılması bilimsel açıdan önemlidir.

Bu tez çalışmasında *ab initio* yöntemini kullanan ABINIT programı kullanılarak ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu katkılama oranına göre elektronik bant yapısı, yasak enerji aralığı, örgü parametreleri ve etkin kütlesinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. ABINIT yoğunluk fonksiyoneli teorisini yerel yoğunluk formalizmi çerçevesinde kullanarak malzemelerin özelliklerinin hesaplanabildiği açık kodlu bir bilgisayar paket programıdır. Katkılama oranları deneylerde yaygın olarak kullanılan %1-%10 aralığında tutulmuştur.



Şekil 1.1 ZnO vurzit kristal yapısı.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. ZnO

ZnO çok uzun zamandan beri çalışılan bir malzeme olmasına rağmen, *p*-tipi üretilmesindeki eksiklikler, geçiş metalleri ile katkılanmasıyla elde edilen ferromanyetik özelliği ve yüksek kaliteli alt yüzey olarak kullanılmasından dolayı günümüzde de üzerinde çalışılan bir malzemedir.

ZnO'nun örgü parametreleri üzerine çalışmalar 1935 yılında C. W. Bunn tarafından X-ışını kırınım yöntemi ile yapılmıştır (Bunn, 1935). 1953 yılında Harrison tarafından özdirenç ve Hall katsayılar düşük sıcaklıklarda ölçülmüştür (Harrison, 1953). Optik özellikleri ayrıntılı olarak Mollvo tarafından 1954 yılında incelenmiştir (Özgür ve ark., 2005). 1960 yılında ZnO'nun piezoelektrik sabiti Hutson tarafından ölçülmüştür (Hutson, 1960).

1964 yılında Brumage ve arkadaşları Ni katkılı ZnO'nun manyetik geçirgenliğini ölçmüştür (Brumage ve ark., 1964). 1966 yılında T. C. Damen ve arkadaşları ZnO'nun titreşim özelliklerini Raman saçılımı yöntemi ile ölçülmüştür (Damen ve ark., 1966). 1963 yılında Dietz tarafından Cu katkılı ZnO'nun elektronik yapısı deneysel olarak incelenmiştir (Dietz ve ark., 1963).

ZnO ilk kez 1965'de Mead tarafından altın Schottky bariyeri üretiminde kullanılmıştır. 1967'de Drapak Cu_2O'yu p-tipi malzeme olarak kullanarak ZnO'yu ilk defa (Light Emittin Diode) LED yapımında kullanmıştır (Drapak, 1969). 1969 yılında elektronik bant yapısı üzerine teorik çalışmalar (Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) metodu ile) Rössler tarafından yapılmıştır (Rössler, 1969). 1970 yılında Galli ve Coker kimyasal buhar taşıma yöntemi ile ZnO kristalini üretmişlerdir (Galli ve Coker, 1970).

Metal-yalıtkan-yarı iletken yapılarda 1974 yılında Minami ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Minami ve ark., 1974). ZnO/ZnSe *n-p* eklemleri Tsurkan ve arkadaşları tarafında üretilmiştir (Özgür ve ark., 2005). Al/Au ohmik kontak üretiminde Brillson (Brillson, 1978) tarafından kullanılmıştır. 1977 yılında Co katkılı ZnO'nun optik soğurma spektrumu rapor edilmiştir (Koidl, 1977)

1993 yılında Jaffe ve arkadaşları Hartree-Fock yöntemi ile ZnO'nun yüksek basınç altında faz değişimlerini hesaplamışlardır (Jaffe ve ark., 1993). Yine 1993 yılında ZnO'nun elektronik, optik ve yapısal özellikleri Xu Yong-Nian ve arkadaşları tarafından yoğunluk fonksiyonelleri teorisi yöntemi ile hesaplanmıştır (Xu ve ark., 1993)

ZnO'nun saydam özellikte olması ve geçiş metalleri ile katkılanarak ferromanyetik özellik göstermesinden dolayı manyetik-optik cihazların üretiminde kullanılabilir bir malzeme yapmıştır, son 10 yılda bu konu üzerine birçok yayın bulunmaktadır. 2001 yılında Ueda ve arkadaşları tarafından safir alt tabaka üzerine lazer biriktirme yöntemi ile geçiş metalleri katkılanarak manyetik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır, kobalt katkılı ZnO'nun oda sıcaklından yüksek Curie sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği gözlenmiştir (Ueda ve ark., 2001).

2004 yılında Spaldi tarafından Co ve Mn katkılı ZnO'nun ferromanyetik özellikleri araştırılmıştır (Spaldin, 2004). 2004 yılında Tuan ve arkadaşları Co katkılı ZnO'nun manyetik özelliklerini araştırmışlardır (Tuan ve ark., 2004).

2005 yılında Wardle ve arkadaşları Co, Ni, Fe, Cu katkılı ZnO'yu DFT yöntemi ile elektronik ve manyetik özelliklerini hesaplamışlardır, katkılamadan kaynaklanan 3d bantlarının, elektronik ve manyetik özellikleri üzerinde güçlü etkisi olduğu görülmüştür (Wardle ve ark., 2005). 2006 yılında Huang ve arkadaşları Cu katkılı ZnO'nun ferromanyetik özelliklerini DFT yöntemi ile hesaplamışlardır, sistem yarı-metalik bir yapı ve tüm katkılama oranlarında yüksek ferromanyetik kararlık göstermiştir (Huang ve ark., 2006).

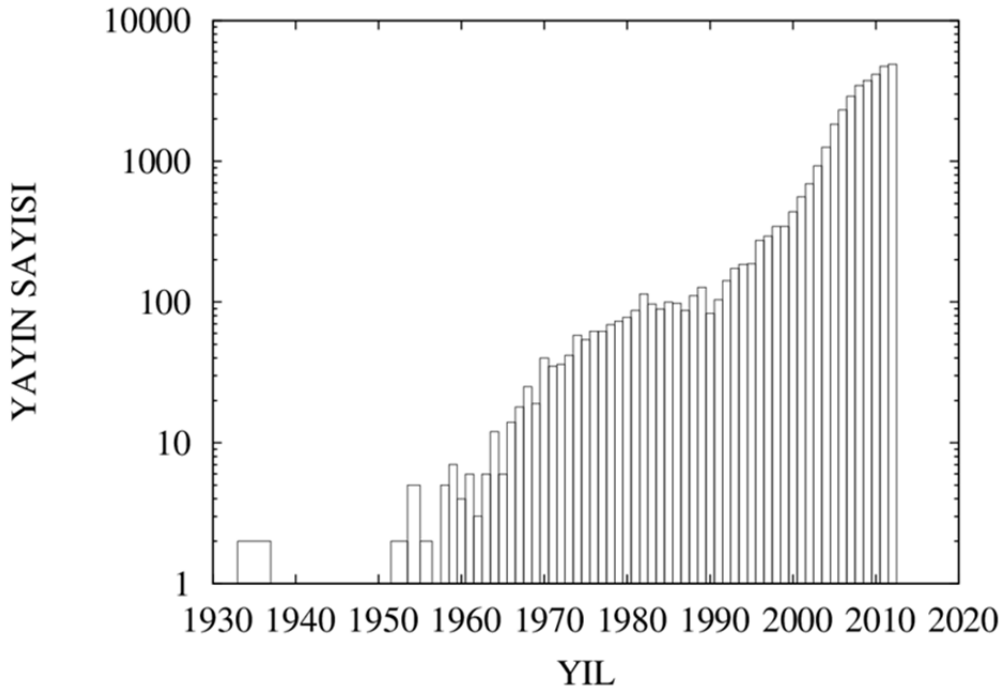
2006 yılında Petit ve arkadaşları tarafından Mn ve Co katkılı ZnO'nun elektronik yapısı yoğunluk fonksiyonelleri teorisi ile hesaplanmıştır (Petit ve ark., 2006).

2008 yılında Pan ve arkadaşları tarafından geçiş metalleri katkılı ZnO'nun muhtemel spintronik uygulamaları ferramanyetik özellikleri deneysel olarak incelenmiştir, katkılama oranı ve alt tabakanın manyetizasyonu üzerine olan etkileri araştırılmıştır (Pan ve ark., 2008).

2009 yılında Shin ve arkadaşları geçiş metalleri (Fe ve Mn) ile katkılanan tek kristal yapıdaki ZnO'nun optik özelliklerini incelemişlerdir (Shin ve ark., 2009).

2010 yılında Karmakar ve arkadaşları Fe ve Co katkılı ZnO'nun manyetik özelliklerini deneysel ve teorik olarak incelemiş, elektronik yapısını DFT yöntemi ile hesaplamışlardır (Karmakar ve ark., 2010).

2011 yılında Debernardi ve arkadaşları Fe katkılı ZnO'nun manyetik özelliklerini Ab initio yöntemi ile incelemişlerdir (Debernardi ve ark., 2011). Yukarıda verilenlerden de anlaşılacağı gibi özellikle son 20 yılda ZnO üzerine yapılan araştırmalarda büyük bir artış görülmüştür. Başlığında ZnO geçen makale sayısının yıllara göre değişimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir (http://www.scopus.com).



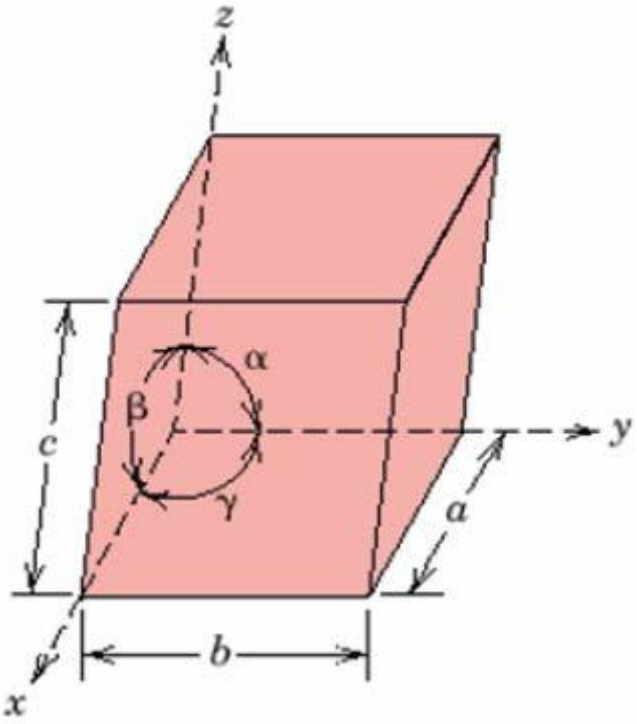
Şekil 2.1. Başlığında ZnO terimi geçen makale sayısının yıllara göre değişimi (htpp://www.scopus.com)

3. TEORİK ALTYAPI

3.1. Çinko Oksit

ZnO II-VI grubu bileşik bir yarı iletken olup kübik 'zinc-blende' (ZnS), 'rocksalt' veya hegzagonal vurzit yapıda bulunmaktadır. Normal koşullar altında vurzit yapıda karalıdır. Kübik bir alt tabaka üzerinde büyütüldüğü zaman ZnS yapıda kararlı kalmaktadır. Yüksek basınç altında ise NaCl (rocksalt) yapıda elde edilebilir.

Vurzit yapının örgü parametreleri Şekil 3.1'de gösterildiği gibi $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$ şeklindedir. Bu çalışmamızda vurzit yapıdaki ZnO incelenecektir. ZnO'nun deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak öngörülen örgü parametreleri tablo halinde Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bir kristal yapının parametreleri a, b, c, α, β ve γ'dan oluşmak üzere altı tanedir. Vurzit yapı için $a = b \neq c$ ve $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120$

Çizelge 3.1. ZnO için deneysel ve teorik örgü sabitleri. (*) ile gösterilen teorik çalışmanın sonucu, diğerleri deneysel sonuçlardır.

a (A^0)	a (A^0)	c/a	u	Kaynaklar
3.2496	5.2042	1.6018	0.3819	(Karzel ve ark., 1996)
3.2501	5.2071	1.6021	0.3817	(Kisi ve ark., 1989)
3.286	5.241	1.5950	0.3830	(Catti ve ark., 2003)*
3.2498	5.2066	1.6021		(Desgreniers, 1998)
3.2475	5.2075	1.6035		(Gerward ve ark., 1995)
3.2497	5.2060	1.6020		(Reeber, 1970)

3.2. Çok Cisim Problemi

Çok cisim problemi, bir birleriyle etkileşen çok sayıda parçacıktan oluşan mikroskobik sistemlere verilen genel isimdir. Bir katıda bir birleriyle etkileşen atom çekirdekleri ve elektronların varlığı onun bir çok cisim problemi olduğunu gösterir. Bu bölümde çok cisim problemini çözmek için kullanılan çeşitli yöntemlerin kısa bir tekrarı yapılacak ve özellikle Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi üzerinde daha çok durulacaktır. Konu ile ilgili daha ayrıntılı bilgiye (Martin, 2004) ve (Engel ve ark., 2011) kaynaklarından ulaşılabilir Atomların ve elektronların elektrostatik kuvvetlerle etkileşmeleri yanında kuantum mekaniksel olgular da dikkate alındığında bir katının oluşması anlaşılabilir hale gelir. Örneğin iki çekirdeğin etkileşmesi Coulomb kuvveti ile açıklanırken, atomların bir birlerine daha fazla yaklaşmalarını engelleyen itici kuvvetlerin oluşmasını Pauli'nin dışarlama ilkesi ile açıklayabiliriz. Bu etkileşmeler sonucunda atom çekirdekleri kristalin toplam enerjisini var olan koşullar altında (basınç, sıcaklık, dış alan vs.) minimum yapacak bir dizilime ulaşırlar, bu şekilde kristal yapıları oluşur. Atom çekirdekleri ve elektronların konumları kristalin elektronik, optik ve mekanik özelliklerini belirler, bundan dolayı malzemeyi meydana getiren bu parçacıkların enerjilerinin ve kuantum durumlarının bilinmesi katıhal fiziğinde önemli bir yer teşkil etmektedir. Burada bahsedilen çok cisimli sistemin durumunu incelememiz için Schrödinger denklemini çözmemiz gerekir.

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots R_1, R_2, \dots) \quad (3.1.)$$

Denklem (3.1)'de Ψ sistemin dalga fonksiyonunu, r_i elektronların konumlarını, R_i çekirdeklerin konumlarını, H sistemin hamiltonyenini simgeler. M tane çekirdek ve N tane elektrondan oluşan sistemin hamiltonyeni,

$$\begin{aligned} H = & -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{I=1}^{M} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\text{i}=1}^{N} \sum_{j=\text{i}}^{N} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^{N} \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2m_i} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{M} \sum_{J=1}^{M} \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (3.2.)$$

şeklinde yazılabilir. Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-iyon etkileşmelerini, üçüncü terim elektron-elektron etkileşmelerini, dördüncü terim iyonların kinetik enerjisini ve sonuncu terim iyon-iyon etkileşmelerini temsil etmektedir. Bir katının 1 cm^3'lük hacmi içinde yaklaşık olarak $10^{22\text{-}23}$ tane atom bulunur. Bu kadar çok sayıda parçacık için Denklem (3.2)'in çözülmesi en gelişmiş bilgisayarlar kullanılsa bile imkansızdır. Bu nedenle bu tip denklemlerin çözülmesi ancak bazı yaklaşık metotlar çerçevesinde gelişmiş bilgisayarların hesaplama güçleri kullanılarak yapılabilir. Aşağıda bu amaçlarla geliştirilmiş bazı yaklaşıklık metotlarını göreceğiz.

3.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Max Born ve J. Robert Oppenheimer, çekirdek ve elektron arasındaki kütle farkından yola çıkarak 1927 yılında bir yaklaşımda bulundular. Bu yaklaşıma göre çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine kıyasla çok büyük olduğundan, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş hareket etmektedirler. Elektronların referans sisteminden bakıldığında çekirdekler duruyormuş gibi görünür çünkü çekirdeklerin diziliminde meydana gelen bir değişimde, elektronlar eş zamanlı olarak yeni

dizilimin oluşturduğu potansiyele göre durumlarını değiştirecektir. Bu değişim eş zamanlı olduğundan, çekirdeklerin durağan oldukları yaklaşımı yapılabilir. Bu yaklaşım sonucunda denklem (3.1)'de birer değişken olan çekirdeklerin konum vektörleri artık denklemde bir parametre olarak kalır. Sistemin dalga fonksiyonu yeniden yazılırsa

$$\Psi(r_1, r_2, \dots\dots, R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_1, r_2, \dots\dots; R_1, R_2, \dots)\chi(R_1, R_2, \dots) \qquad (3.3.)$$

elde edilir. Burada Ψ elektronların, χ ise iyonların dalga fonksiyonlarını temsil eder. Denklem (3.3)'de elektronların konumları, çekirdeklerin konumlarına parametrik olarak bağlıdır. Bu yaklaşımın sonucunda sistemin hamiltonyeni şu şekilde yazılabilir,

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_N \qquad (3.4.)$$

V_N sabit çekirdek diziliminin oluşturduğu potansiyel enerjisini, V_{ee} elektronlar arası Coulomb etkileşme potansiyel enerjisini, V_{eN} elektron-çekirdek etkileşme potansiyel enerjisini ve T_e elektronların kinetik enerjilerini temsil etmektedir. Çekirdeklerin durağan olduğunu kabul ettiğimizden, V_N artık sabit bir terim olup hamiltonyende artık çekirdeklerin kinetik enerjisini temsil eden terim bulunmamaktadır. Başlangıçtaki problemimiz artık sadece elektronların çok cisim problemine dönüşmüştür ve her farklı çekirdek dizilimi için farklı bir hamiltonyen vardır fakat bu problemin bile çözülmesi hâlâ çok zordur.

3.2.2. Hartree Yaklaşımı

1927 yılında D.R. Hartree çok elektronlu problemleri çözmek için bir yaklaşımda bulundu (Hartree, 1928). Hartree, sistemin dalga fonksiyonunu sistemdeki her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazmıştır ve her bir elektron, geriye kalan tüm elektronların oluşturduğu ortalama bir potansiyel

içinde hareket eder Sistemin dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2) \dots \dots \Phi_n(r_n) \quad (3.5.)$$

Şeklinde yazılır. Her bir elektronun dalga fonksiyonu $\Phi_i(r_i)$ ile temsil edilir. Sistemin taban durum enerjisi, her hangi bir Ψ dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjiden küçük olacağı için

$$\frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq E_0 \quad (3.6.)$$

eşitsizliği yazılabilir. Denklem (3.2)'nin varyasyonu alınarak Hartree denklemi elde edilir. Atomik birimleri ($\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$) kullanarak Hartree denklemi

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{J \neq i} \int \Phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_j(r_j) dr_j\right] \Phi_j(r_i) = \varepsilon\, \Phi_i(r_i) \quad (3.7.)$$

olur. Denklem (3.7)'de köşeli parantez içindeki birinci terim bir elektronun kinetik enerjisini, ikinci terim bir elektronun diğer bütün iyonlar ile etkileşme potansiyel enerjisini ve son terim bir elektronun geriye kalan bütün elektronların oluşturduğu yük bulutu ile etkileşmesi sonucu sahip olduğu potansiyel enerjiyi temsil etmektedir.

Hartree yaklaşımında her bir elektron diğerlerinde bağımsız olarak ele alınır ama potansiyel hesaplanırken geriye kalan tüm elektronların dalga fonksiyonları üzerinden integral alınır. Bu şekilde Hartree yaklaşımı, karmaşık çok parçacık problemini bir ortalama alan yaklaşımına dönüştürmüştür. Böylelikle çok parçacıklı sistemimiz artık tek parçacıklı bir sistemdir ve sistemin toplam enerjisi tüm parçacıkların enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilebilir.

Hartree denklemi öz-uyumlu olarak yineleme (iteratif) yöntemi ile çözülür. Bunun için önce bütün parçacıklar için keyfi bir dalga fonksiyonları kümesi oluşturulur. Bu dalga fonksiyonları kullanılarak, Hartree denkleminden her parçacık için yeni bir dalga fonksiyonu bulunur. Oluşan yeni dalga fonksiyonları kümesi ile yeni bir döngü başlatılır. Çözümü elde etmek için bu işleme, iki ardışık döngüde elde

edilen enerjiler karşılaştırılır, aradaki fark daha önce belirlenmiş bir hata payından küçük olana kadar işleme devam edilir.

3.2.3. Hartree - Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı çok parçacıklı elektron sistemini çözmede başarılı olsada Hartree'nin göz önünde bulundurmadığı durumlar vardır. Elektronlar fermiyondur ve sistemin dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır, yani dalga fonksiyonunun herhangi iki değişkeni yer değiştiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmelidir.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, \dots, r_k, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k, \dots, r_j, \dots, r_n) \qquad (3.8.)$$

Sistemin dalga fonksiyonunun antisimetrik olma özelliğini Hartree yaklaşımına eklememiz için, sistemin dalga fonksiyonunu, dalga fonksiyonlarının birbirleri ile çarpımı yerine Slater determinantını kullanarak yazmamız gerekir. Slater determinantı ile elde edilen dalga fonksiyonu antisimetrik olma özelliğini sağlar.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_2(r_1) & \dots & \Phi_n(r_1) \\ \Phi_1(r_2) & \Phi_2(r_2) & \dots & \Phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_n) & \Phi_2(r_n) & \cdots & \Phi_n(r_n) \end{vmatrix} \qquad (3.9)$$

Sistemin yeni dalga fonksiyonu Denklem (3.2)'de yerine yazılıp varyasyonu alınırsa Hartree-Fock denklemi elde edilir.

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_j \int \Phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_j(r_j) dr_j\right] \Phi_i(r_i)$$
$$- \sum_j \left[\int \Phi_j^*(r_j) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_i(r_j) dr_j\right] \Phi_j(r_i) = \varepsilon \Phi_i(r_i) \qquad (3.10.)$$

Hartree-Fock denkleminde, Hartree denkleminden farklı olarak bulunan ikinci köşeli parantez içindeki terim değiş-tokuş potansiyeli olarak adlandırılır.

3.2.4 Korelasyon Enerjisi

Hartree-Fock yaklaşımı ile hesaplanan enerji ile sistemin gerçek enerjisi arasındaki fark Korelasyon Enerjisi olarak adlandırılır. Korelasyon enerjisi hesaplamada kullanılan pek çok yöntem vardır. Bunlardan bazıları Moller-Plesset (MP) pertürbasyon teorisi, etkileşim konfigürasyonu, Kuantum Monte Carlo Yöntemidir (QMC). Bu yöntemlerle küçük sistemler için bile hesap yapılması oldukça zordur. Diğer yandan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) diğer yöntemlere göre oldukça kullanışlıdır ve günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

3.3.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT'nin temelleri Hohenberg-Kohn Teoremleri ile atılmıştır ve yıllar içerisinde bir çok yeni kavram teoriye eklenmiştir (Hohenberg ve ark., 1964). Hohenberg-Kohn Teoremlerinden birincisi Hartree-Fock yaklaşımındaki sistemin dalga fonksiyonu yerine sistemin elektron yoğunluğunun kullanılması ile ilgilidir. Sistemin elektron yoğunluğu,

$$n(r) = \langle \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) | \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \rangle \qquad (3.11.)$$

şeklinde yazılabilir. Schrödinger denklemide artık elektron yoğunluna bağlı hale gelmiştir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin ismi buradan gelmektedir. İkinci teorem ise varyasyon analizine dayanmaktadır.

Hohenberg-Kohn Teorisi aşağıda verilen iki teoriden oluşmaktadır.

Teorem 3.1. Bir $V_{ext}(r)$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıklardan oluşan herhangi bir sistem için, $V_{ext}(r)$ potansiyeli, bir sabit haricinde, tam olarak sistemin taban durum elektron yoğunluğu $n_0(r)$ tarafından belirlenir.

Bu ifade bize sistemin gerçek taban durum yoğunluğu bilindiğinde sistemin bütün özelliklerinin elde edilebileceğini söylemektedir. Fakat taban durum yoğunluğunun nasıl bulunabileceğini ifade etmez. Varyasyon prensibine dayalı ikinci teorem bu konu hakkında bize bilgi verir

Teorem 3.2. Her hangi bir $V_{ext}(r)$ potansiyeli için geçerli olmak üzere, E[n] enerjisi için yoğunluk n(**r**) cinsinden evrensel bir fonksiyonel tanımlanabilir. Sistemin gerçek taban durum enerjisi bu fonksiyonelin global minimumudur ve bu fonksiyoneli minimize eden yoğunluk, sistemin gerçek taban durum yoğunluğu $n_0(r)$ 'dir. Bu fonksiyonel,

$$E_{HK} = T_e[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \qquad (3.12.)$$

şeklinde yazılabilir.

E_{HK} sistemin toplam enerji fonksiyoneli, T_e elektronların kinetik enerjisi, E_{ee} elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan enerji, son terim ise elektron-çekirdek etkileşmesinden kaynaklanan enerjidir. Çekirdek-çekirdek etkileşmesi yoğunluğun bir fonksiyonu olmadığından bu fonksiyonelde yer almaz, ilk Hohenberg-Kohn teorisi dejenere taban durumlarını içermez ve 0 K sıcaklıkta yapılan çalışmalara izin verir.

3.3.2. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn Teoremleri, elektron yoğunluğunu kullanarak sistemin özelliklerinin belirlenebileceğini göstermişlerdir fakat yoğunluğun nasıl belirleneceği hakkında bilgi vermezler (Kohn ve ark., 1965).

Kohn ve Sham yaklaşımı, bir birleriyle etkileşen gerçek sistemi, birbirleriyle etkileşmeyen yardımcı bir sistem yardımı ile hesaplamayı önerir. Kohn-Sham

kabulüne göre, gerçek sistemin taban durum yoğunluğu etkileşmeyen yardımcı bir sistemin taban durum yoğunluğu ile ifade edilebilir. Bu ispatlanmamış bir kabuldür.

Denklem (3.12)'de verilen Hohenberg-Kohn denkleminde aşağıdaki fonksiyonel tanımını yapalım,

$$F[n(r)] = T_e[n] + E_{ee}[n]$$

(3.12) Denklemi Lagrange çarpanı elektron sayısı N ile sınırlandırılarak yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yeniden yazılıp varyasyonu alındığında

$$\delta[T_e[n] + E_{ee}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr - \mu(\int n(r)dr - N)] = 0 \qquad (3.13.)$$

elde edilir. Burada μ belirsiz Lagrange çarpanıdır. Elektron yoğunluğuna göre varyasyon alınırsa belirsiz Lagrange çarpanı için

$$\mu = \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) \qquad (3.14.)$$

ifadesi bulunur.

Kohn-Sham formalizminde F[n(r)] fonksiyoneli üç parçaya ayrılır:

$$F[n(r)] = T_e[n(r)] + \frac{1}{2}\int dr\, dr' \, \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n(r)] \qquad (3.15.)$$

T_e etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim klasik elektrostatik enerjiyi, $E_{XC}[n(r)]$ değiş tokuş-korelasyon enerjisini temsil eder. Bu son terim gerçek sistem ile yardımcı sistem arasındaki kinetik enerji farkını ve klasik olmayan elektron-elektron etkileşmesini içerir. $V_{ext}(r)$ ise her iki sistem için aynı kalır.

Denklem (3.15), Denklem (3.14)'de kullanılırsa,

$$\mu = \frac{\delta T_e[n(r)]}{\delta n(r)} + V_{ks}(r) \quad (3.16.)$$

elde edilir. Buradaki $V_{ks}(r)$ Kohn-Sham potansiyelidir ve

$$V_{ks}(r) = \int dr \frac{n(r)}{[r-r']} + V_{XC}(r) + V_{ext}(r) \quad (3.17.)$$

şeklinde tanımlı olduğu açıktır. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (3.18.)$$

ile verilir.

Denklem (3.17), $V_{ks}(r)$ potansiyeli altında bulunan etkileşmeyen bir sistem için elde edilen denklem ile aynıdır ve bundan dolayı $V_{ks}(r)$ kullanılarak yardımcı etkileşmeyen sistem için bir hamiltonyen denklemi yazabilir. Hamiltonyen yeniden yazılırsa

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ks}(r) \quad (3.19.)$$

elde edilir. Hamiltonyenin dalga fonksiyonuna göre varyasyonu alınırsa Kohn-Sham Denklemini elde ederiz.

$$\left\{-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{ks}(r_i)\right\} \Phi_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r_i) \quad (3.20.)$$

Denklem (3.20)'deki $\Phi_i(r_i)$, Kohn-Sham dalga fonksiyonları veya orbitalleri diye adlandırılır. $V_{XC}(r)$ fonksiyoneli biliniyor ise Kohn-Sham denklemi öz uyumlu olarak çözülebilir. Her bir elektronun enerjisi toplanarak sistemin toplam enerjisi hesaplanır, toplam enerji, sistemin dengedeki atomik yapısı, elektronik bant yapısı, durum yoğunluğu ve fonon dağılım eğrileri gibi özelliklerini hesaplamamızı sağlar. Yardımcı etkileşmeyen parçacık sisteminin yoğunluğu ise,

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Phi_i(r)|^2 \quad (3.21.)$$

şeklinde ifade edilir.

3.4. Değiş Tokuş-Korelasyon Enerjisi

Kohn-Sham denkleminin çözülebilmesi için $V_{XC}(r)$'nin bilinmesi gerekir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisini belirlemek için bazı yaklaşımlarda bulunulmuştur, bunlardan ikisi yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımlamıdır (GGA). Bu tez çalışmamızda LDA yaklaşımı kullanılacaktır.

3.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Bu yaklaşımda iki varsayım yapılmıştır, birincisi parçacık başına yerel değiş tokuş-korelasyon enerjisi yerel yoğunluğa bağlıdır, ikincisi ise, enerji aynı yoğunluğa sahip homojen elektron gazının parçacık başına düşen değiş tokuş-korelasyon enerjisine eşittir. Toplam değiş tokuş-korelasyon enerjisi E_{XC} uzaydaki her bir noktanın enerjilerinin toplamına eşittir ve her bir noktanın katkısıda o noktanın yoğunluğuna bağlıdır.

$$E_{XC}[n(r)] = \int dr\, n(r)\, \varepsilon_{XC}(n(r)) \quad (3.22.)$$

Denklem (3.22)'deki $\varepsilon_{XC}(n(r))$ terimi, N(r) yoğunluğuna sahip düzgün elektron gazının parçacık başına değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. $\varepsilon_{XC}(n(r))$ terimi iki kısımdan oluşur, değiş tokuş (ε_X) ve korelasyon (ε_C) .

$$\varepsilon_{XC}\big(n(r)\big) = \varepsilon_X\big(n(r)\big) + \varepsilon_C(n(r)) \quad (3.23.)$$

ε_x, düzgün elektron gazındaki elektronun değiş tokuş enerjisini ifade eder. Bu terimin elektron yoğunluğuna bağımlılığının,

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4}\sqrt{\frac{3n(r)}{\pi}} \tag{3.24.}$$

şeklinde olduğu gösterilebilir (Ashcroft ve Mermin, 1976)

Korelasyon terimi de ε_C homojen elektron gazının Kuantum Monte-Carlo (QMD) simülasyonu ile belirlenir. LDA yaklaşımı yoğunluğu yavaşça değişen sistemler için iyi bir yaklaşımdır. Kristallerin bağ uzunluğunu, fonon spektrumunu, titreşim enerjilerinin doğru bir şekilde hesaplanmasını sağlar.

3.4.2. Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı

LDA uzaydaki bir noktanın yoğunluğunu kullanır, gerçek sistemlerde yoğunluk noktadan noktaya değişir. LDA yaklaşımına bu değişim oranı bilgisi eklenir ise daha iyi bir yaklaşımda bulunmuş oluruz ve bunuda denklem (3.22)'ye gradiyent terimi ekleyerek yaparız. Bu yaklaşıma da Genelleştirilmiş Gradiyent Yaklaşımı (GGA) denir.

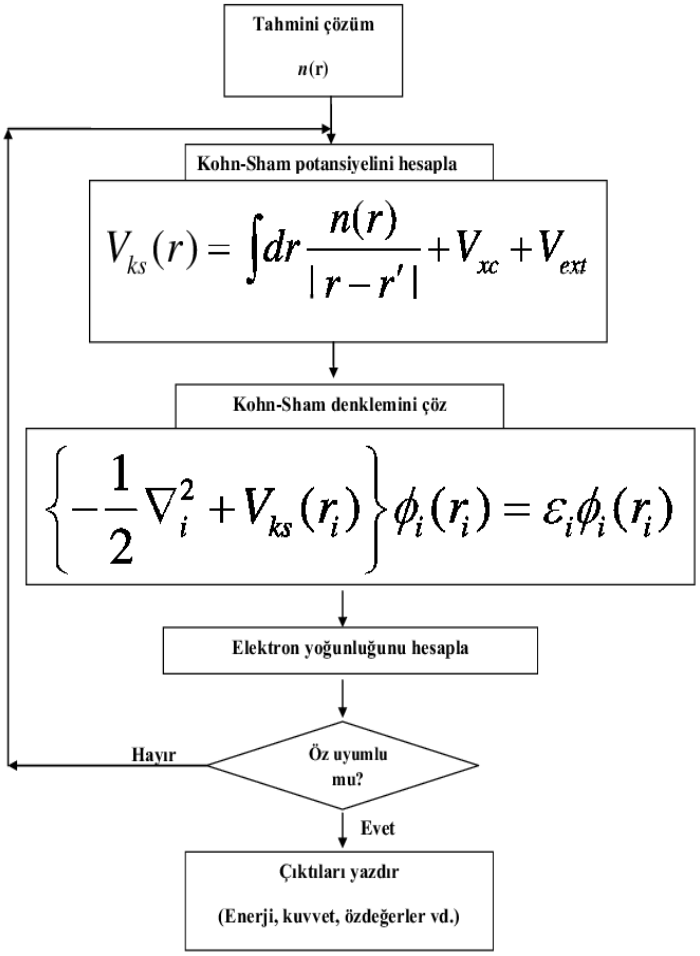
$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}(n, \nabla_n, \nabla_n^2)\, dr \tag{3.25.}$$

Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için akış şeması Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

3.5. Etkin Kütle

Elektronlar kristal içinde vakum ortamındaki kütlelerinden farklı bir kütleye sahipmiş gibi davranırlar, bunun sebebi kristal içindeki periyodik potansiyellerden, manyetik ve elektrik alanlardan etkilenmeleridir. Elektronun etkin kütlesi aynı zamanda elektronun hareket yönüne de bağlıdır. Etkin kütle çoğunlukla serbest elektronun kütlesi m_e cinsinden ifade edilir. Bir enerji bandı içinde hareket eden bir parçacığın etkin kütlesi.

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \varepsilon(k)}{\partial k^2} \tag{3.26.}$$



Şekil 3.2. Kohn-Sham Denklemlerinin çözümü için akış şeması.

şeklinde ifade edilir (Kittel, 1996). Bu tanıma göre ters örgü uzayında bir noktadaki etkin kütle enerji bandınının o noktadaki eğrilik yarıçapı ile orantılıdır. Enerji bandı ne kadar yayvan ise etkin kütle o kadar büyük olacaktır. Etkin kütle siklotron rezonansı yöntemiyle ölçülebilir.

Bu çalışmamızda ABINIT programını kullanarak enerji özdeğerleri ve *k* noktaları tablo halinde elde edilmiş ve ikinci dereceden türev alan bir bilgisayar programı yazılarak, Γ - M ve Γ - A yönlerinde elektron ve deşiklerin etkin kütleleri hesaplanmıştır.

3.6. ABINIT

ABINIT (Gonze ve ark., 2005, Gonze ve ark., 2009), yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak kristal yapıların ve moleküllerin özelliklerini hesaplayan açık kodlu bir bilgisayar programıdır. ABINIT ile kristallerin elektronik, optik ve mekanik özellikleri hesaplanabilir. Programın temel çalışma prensibi, içinde hesaplamalarda kullanılacak değişkenlerin olduğu bir girdi dosyasını okur ve değişkenlere bağlı olarak hesaplamalar yaptıktan sonra yine bu değişkenlere bağlı olarak çıktı dosyaları üretir, girdi dosyasındaki değişkenler hesaplama yapılacak malzemenin yapısal özellikleri ve hangi hesaplama türlerinin kullanılacağı ile ilgilidir.

Bu çalışmamızda ABINIT programını kullanarak ZnO'yu çeşitli oranlarda geçiş metalleri ile katkılayarak elektronik özellikleri ve etkin kütleleri hesaplanmıştır. Katkılama işlemi, katkılama yapılacak olan geçiş metali kristal örgü içindeki Zn atomu ile yer değiştirilerek yapılmıştır. Bu hesaplamalarda yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında pseudo-potansiyel yöntemi kullanılmıştır. Yapılan yakınsama testleri sonucu, kinetik enerjisinin üst (ecut) değeri 60 Hartree olarak belirlenmiş, hesaplamalarda ters örgü uzayında minimum sayıda örgü noktasında hesap yapacak şekilde 6x6x6 Monkhorst-Pack (Monkhorst ve ark., 1976) örgü ağı tayin edilmiş ve elektronik bant yapısı hesaplamalarında kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu bölümde daha önceki bölümlerde bahsedilen ABINIT paket programını kullanarak ZnO ve geçiş metalleri ile katkılanmış ZnO'nun, katkılama oranı ile yasak enerji aralığında oluşan, elektron ve deşik etkin kütlelerinde meydana gelen değişimler sunulmuştur. ABINIT programını çalıştırmak için öncelikle bir veri dosyasının hazırlanması gerekir. Bu veri dosyasında simülasyonu yapılacak malzeme, malzemenin bilinen örgü sabitleri, hesaplamalarda taranacak enerji bölgesinin maksimum değeri (E_{cut}) gibi parametreleri tanımlamak gerekir. Dalga fonksiyonları düzlem dalgalar cinsinden yazılır ve prensipte bunların sayısı sonsuzdur fakat sonsuz tane düzlem dalga sayısı hesaplamada kullanılamayacağında, Düzlem dalga sayısının belirli bir sınırda tutulması gerekir. E_{cut} enerjisi kullanılabilecek farklı düzlem dalgaların sayısını belirler. Programla başlangıçta literatürden bulunan deneysel veya teorik örgü sabitlerini ilk veri olarak alarak, bir hücre optimizasyonu testi yapılır. Bu teste her atom üzerindeki maksimum kuvvet 0.02 eV/Å değerinden daha az olana kadar devam edilmiştir, bundan sonra örgü sabitlerinin değişimi durdurulmuştur. Kendi içinde uyumlu hesaplarda toplam enerji yakınsamasına peş peşe gelen iki döngü değeri arasındaki fark 2 meV'tan küçük olana kadar devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki kesimlerde sunulmuştur.

4.2. Geçiş Metalleri ile Katkılı ZnO

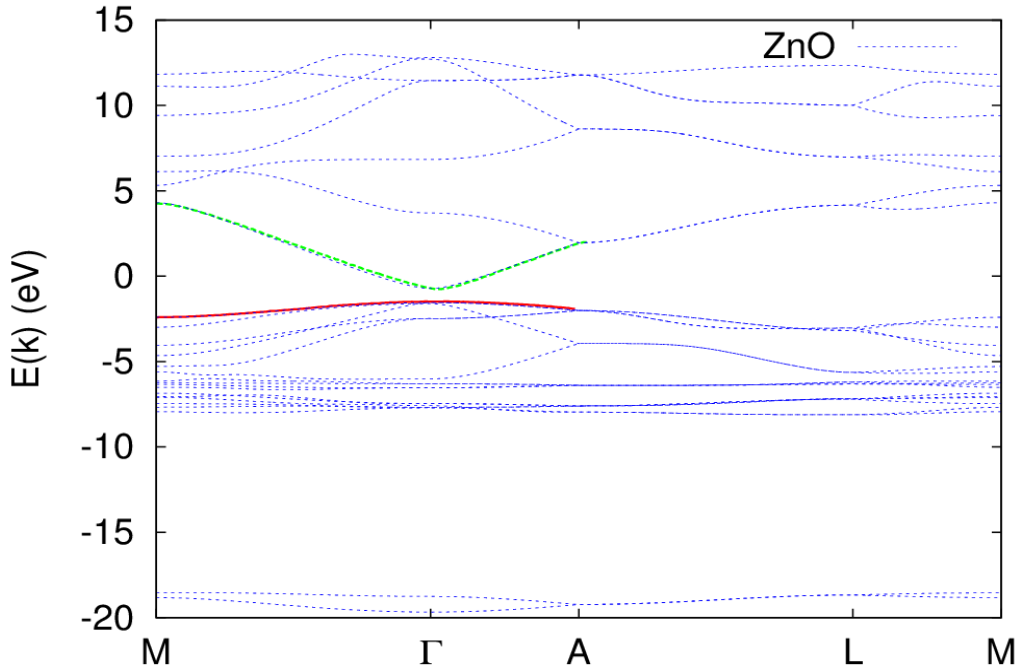
ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu sahip olduğu manyetik özelliklerden dolayı, spintronik cihazların üretiminde kullanılması düşünülmektedir. Bu çalışmamızda katkısız Zno'nun ve Cu, Fe, Co, Mn ve Ni gibi geçiş metalleri ile katkılı ZnO'nun elektronik bant yapısı, yasak enerji aralığı, etkin kütle ve örgü parametreleri incelenmiş, katkılama oranının değişimine göre ZnO'nun bu

özelliklerinin nasıl değiştiğine bakılmıştır. Katkılama oranı 1%-10% arasında tutulmuştur.

4.2.1. Katkılı ZnO'nun Elektronik Bant Yapısı

ZnO ve geçiş metali katkılı ZnO'nun elektronik bant yapısı DFT yöntemi formalizmini kullanan ABINIT programı ile hesaplanmış ve bant yapısının değişimi incelenmiştir. Katkısız ZnO'nun elektronik bant yapısı Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi değerlik bandının maksimumu ve iletim bandının minimumu noktasında oluşur. Bu nedenle ZnO doğrudan bant yapısına sahip bir malzemedir. Malzemenin bu yöntemle bulunan yasak enerji aralığı 0.83 eV'tur. ZnO için deneysel çalışmalarda bulunan yasak enerji aralığı değerleri 3.3-3.4 eV civarındadır.DFT yönteminin yasak enerji aralığını hesaplamada yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu yöntemde temel girdi olarak elektron yoğunluğu kullanılmaktadır. Örgü parametreleri hassas bir şekilde belirlenirken yasak enerji aralığını belirleme de bu kadar başarılı değildir. Öngörülen yasak enerji aralığı çoğunlukla deneysel olarak ölçülenden daha küçüktür. Kohn-Sham denklemlerinin çözümünden elde edilen öz değerler (ε_i), etkileşen gerçek fiziksel sistem ile aynı yoğunluğu verecek, etkileşmeyen bir sistemin özdeğerleri olduğundan, bunların arasındaki farkın yasak enerji aralığı olacağına dair bir beklentinin olması için herhangi bir sebep yoktur. Fakat buna rağmen Kohn-Sham denklemlerinden elde edilen Şekil 4.1'dekine benzer enerji bant dağılımları, deneysel verilerle uyumlu olduğundan, bu yöntemle bulunan enerji aralıklarının kullanılması doğal karşılanmaktadır.

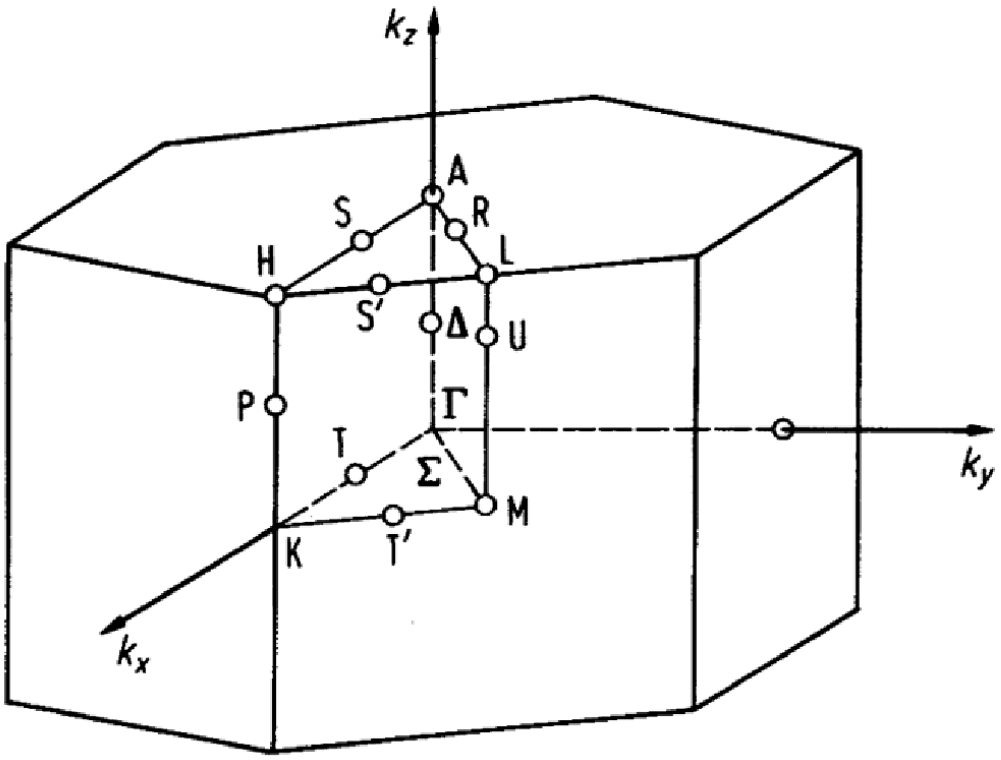
Şekil 4.1'de M - A aralığında kalın çizgilerle gösterilen eğriler elde ettiğimiz sonuçları başka çalışmalar ile karşılaştırmak amacı ile çizilmiştir. Kalın çizgiler ile gösterilen dağılım Vogel ve arkadaşlarının DFT kullanarak yaptığı çalışmadan alınmıştır (Vogel ve ark., 1995). Şekilden de görüldüğü gibi iki çalışma arasında iyi bir uyum vardır.



Şekil 4.1. Katkısız ZnO'nun enerji bant yapısı. Kalın çizgilerle gösterilen bant dağılımı M - Γ- A aralığında karşılaştırmak amacıyla Vogel'in çalışmasından alınmıştır (Vogel ve ark., 1995).

Şimdi 1%-10% aralığında Cu, Fe, Co, Mn, Ni gibi geçiş metalleri ile katkılanan enerji bant yapısını inceleyelim. Katkılı ZnO'nun sadece iletim ve değerlik bantlarının enerji dağılımı Şekil 4.3-4.7'de gösterilmiştir. Şekillerin sağ tarafında Γ noktasındaki değişim daha yakından görülebilir. Daha açık görünmesi için sadece 1%, 5% ve 10% katkılama oranlarına karşılık gelen grafikler çizilmiştir. Vurzit yapı için ters örgü uzayında özel noktaların dağılımı Şekil 4.2.'de verilmiştir. DFT yöntemi ile enerji bant yapısı hesabı bütün katkılama oranları için M-Γ-A-L-M döngüsü boyunca yapılmıştır. Bu noktaların arası ters örgü uzayında sırası ile 40, 20, 40 ve 20 eşit aralığa bölünmüştür.

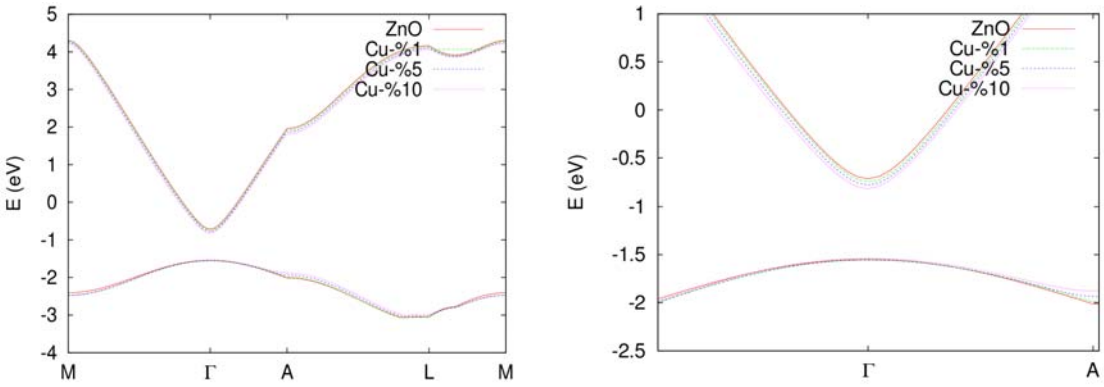
Şekil 4.3.-4.7.'de görüldüğü gibi yukarıda anılan geçiş metalleri ile katkılanan ZnO'nun yasak enerji aralığında ve bant dağılımında katkılama oranına göre değişiklikler oluşmaktadır. Örneğin Şekil 4.3.'te verilen Cu katkılı Zno'nun Γ noktası civarında enerji bant yapısının değişimi incelendiğinde görüldüğü gibi katkılama arttıkça iletim bandının en alt kenarı azalmaktadır.



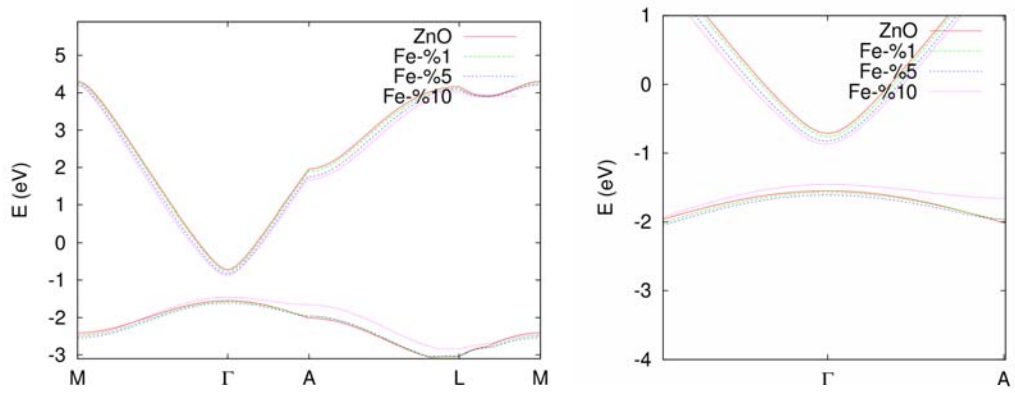
Şekil 4.2. Vurzit yapısı için ters örgü uzayında özel noktalar. DFT yöntemi ile enerji Bant yapısı M-Γ-A-L-M döngüsü boyunca hesaplanmıştır. Bu noktaların Arası ters örgü uzatında sırası ile 40,20,40 ve 20 eşit aralığa bölünmüştür.

Buna karşılık değerlik bandının en üst kenarı hemen hemen sabit kalmaktadır. Katkılama ile yasak enerji aralığında bir değişim olması beklenen bir olgudur çünkü malzeme içine katkılanan farklı atomlar kendi atomik yapılarının farklı olmasından dolayı örgü sabitlerinin değişmesine sebep olmakta, bu değişiklik potansiyelleri etkilemekte ve sonuç olarak bant yapısının dağılımı değişmektedir. Fakat bu değişimin hangi şekilde olacağı ancak kristal için Schrödinger denklemi çözülerek bulunabilir. Basit bir şekilde değişimin nasıl olacağını baştan kestirmenin belirgin bir yolu yoktur. Şekil 4.4.'te verilen Fe katkılı Zno'nun Γ noktasındaki iletim bandının en alt kenarı katkılama oranı arttıkça azalmaktadır. Buna karşılık değerlik bandının en üst kenarı önce azalmakta sonra artmaktadır. Şekil 4.5.'te Co katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik enerji bantları gösterilmiştir. Burada ise Fe durumunda olduğu gibi katkılama oranı arttıkça iletim bandının Γ noktasındaki en alt kenarı azalmakta, değerlik bandının en üst kenarı ise 1% katkılamada hemen hemen aynı kalmakta daha sonra katkılama oranı arttıkça bant kenarı da artmaktadır. Şekil 4.6.'da Mn

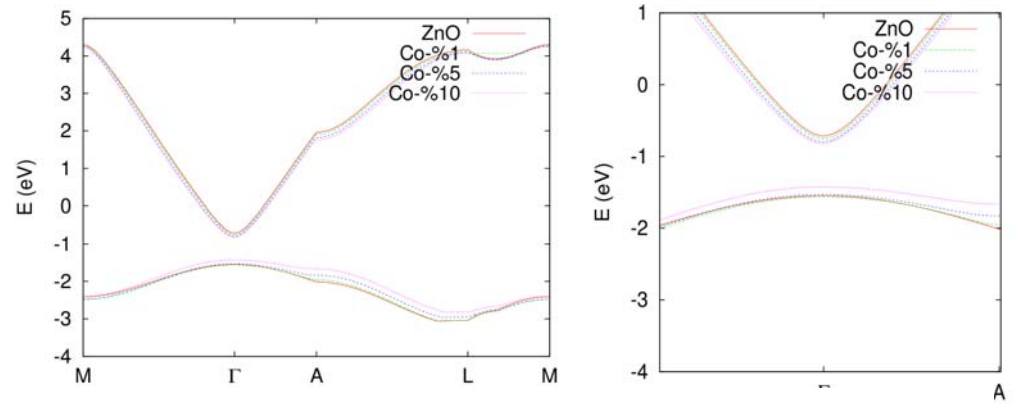
katkılı ZnO için değişik katkılama oranlarına karşılık gelen bant dağılımı gösterilmiştir. Burada da katkılama oranı arttıkça Γ noktasındaki iletim bandı kenarı azalmaktadır. Aynı noktadaki değerlik bandı kenarı ise önce azalmakta daha sonra ise katkısız ZnO'ya göre çok az bir artış göstermektedir. En büyük yasak enerji aralığı değişimleri ve salınımı Mn katkılı ZnO'da gözlenmiştir (Şekil 4.8.'e bakınız). Son olarak Şekil 4.7.'de gösterilen Ni katkılı ZnO'nun Γ noktası civarındaki bant yapısı incelendiğinde değerlik bandı kenarının katkılama ile arttığı fakat iletim bandı kenarının çok az değiştiği gözlenmiştir.



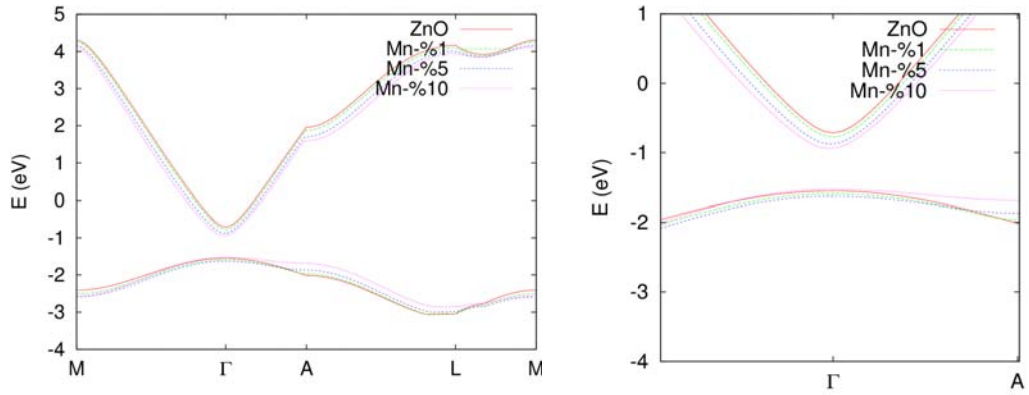
Şekil 4.3. 1%, 5% ve 10% Cu katkılı ZnO'nun iletim ve değerlik bantlarının ters örgü uzayındaki değişimi sol tarafta gösterilmiştir. Katkılama oranı değiştikçe örğü parametreleri, dolayısı ile ters örgü uzayındaki Γ ve diğer özel noktalar çok az değişir. Şekilde gösterilen M, Γ, A ve L noktaları katkısız ZnO için olandır. Bant yapısının Γ noktası civarındaki değişimi daha detaylı olarak sağda gösterilmiştir.



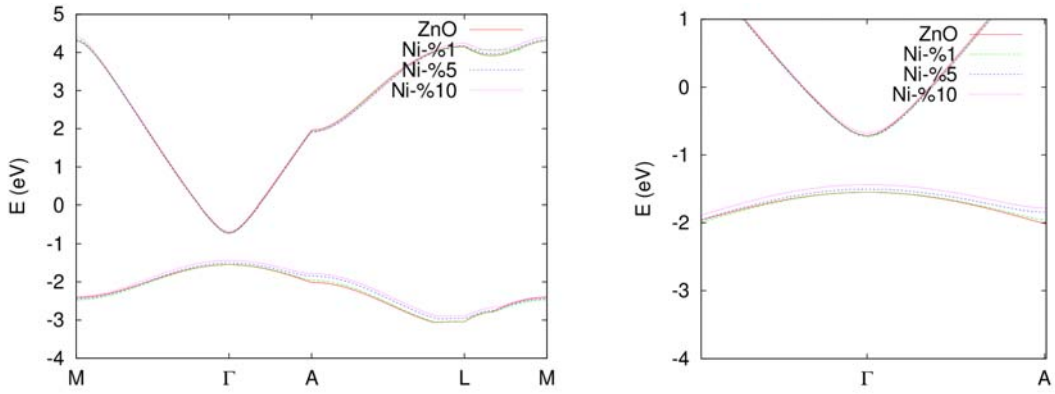
Şekil 4.4. Şekil 4.3. ile aynı fakat verilen değerler Fe katkılı ZnO içindir.



Şekil 4.5. Şekil 4.3. ile aynı olup, gösterilen değerler Co katkılı ZnO içindir..



Şekil 4.6. Şekil 4.3 ile aynı olup, gösterilen değerler Mn katkılı ZnO içindir.

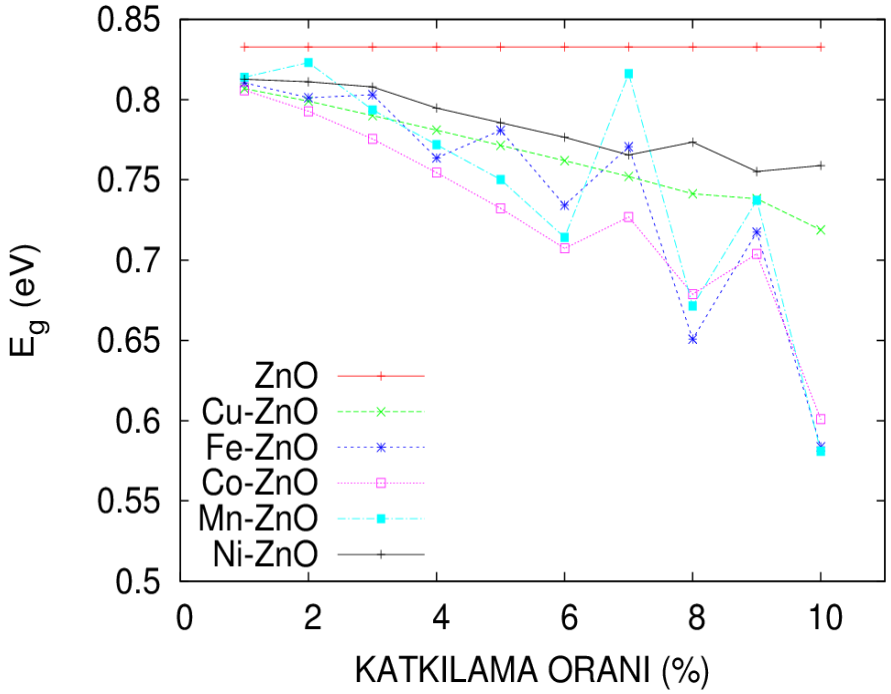


Şekil 4.7. Şekil 4.3 ile aynı olup, gösterilen değerler Ni katkılı ZnO içindir.

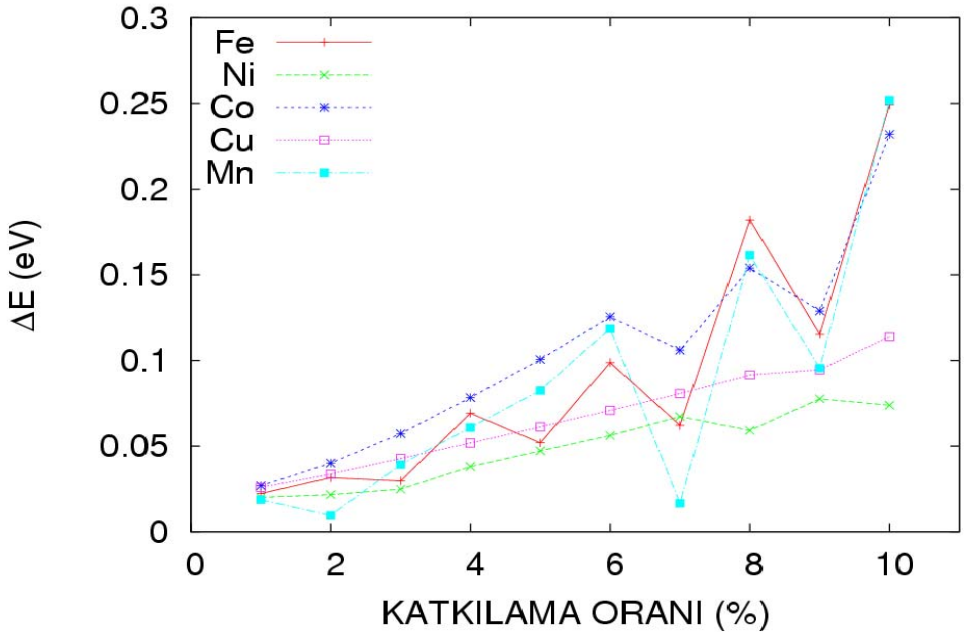
4.3. Katkılı ZnO'nun Yasak Enerji Aralığı

ZnO geçiş metalleri ile katkılanması sonucu yasak enerji aralığında katkılanan tüm metalleri için azalma gözlenmiştir. Bu azalma oranı Ni ve Cu katkılı ZnO'da katkılama oranı ile orantılı bir şekilde olmuştur, diğer metallerin katkılanması durumunda ise bu azalma dalgalı bir şekilde meydana gelmiştir. ZnO'nun Ni katkılama sonucu yasak enerji aralığının azaldığı yeni yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir (Dar ve ark., 2013, Das ve ark., 2013). Cu katkılı ZnO'nun yasak enerji aralığının katkılama oranı ile davranışına benzer bir yapı başka araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Ferhat ve ark, 2009). Co metali ile 6% katkılama oranına kadar, katkılama oranı ile düzgün orantılı bir azalma meydana gelirken, daha yüksek katkılama oranlarında dalgalanmalar meydana gelmişse de genel eğilim yasak enerji aralığının azalması yönündedir. Co katkılı ZnO üzerine yapılan deneysel çalışmalarda yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir (Venkataprasad Bhat ve ark. , 2005). Mn metali ile katkılama sonucu yine Co metaline benzer bir durumla karşılaşılmış, yasak enerji aralığında daha büyük salınımlar gözlenmiştir fakat burada da genel eğilim katkılama arttıkça yasak enerji aralığının azalması yönündedir. Mn katkılama işleminin sonucunda yasak enerji aralığının katkılama oranı ile önce azaldığı daha sonra tekrar arttığı deneysel olarak gözlenmiştir (Venkataprasad Bhat ve ark., 2005) Başka bir çalışmada 5% Mn katkılamanın yasak enerji aralığını arttırdığı deneysel olarak gözlenmiştir (Paul

Joseph ve ark., 2011). Fe metali katkılı Zno'nun yasak enerji aralığındaki azalma dalgalı bir şekilde meydana gelmiştir. Bu durum deneysel çalışmalarda da gözlenmiştir (Paul Joseph ve ark., 2011, Cheng ve ark., 2009). (Şekil 4.8). Katkılama sonucu yasak enerji aralığında oluşan farkın mutlak değeri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Geçiş metalleri ile katkılı ZnO'nun katkılama oranına göre yasak enerji aralığındaki değişim.



Şekil 4.9. Geçiş Metalleri ile katkılı ZnO'nun katkılama oranına göre yasak enerji aralığında katkısız ZnO'ya göre oluşan fark.

4.4. Katkılı ZnO'nun Etkin Kütle Değerleri

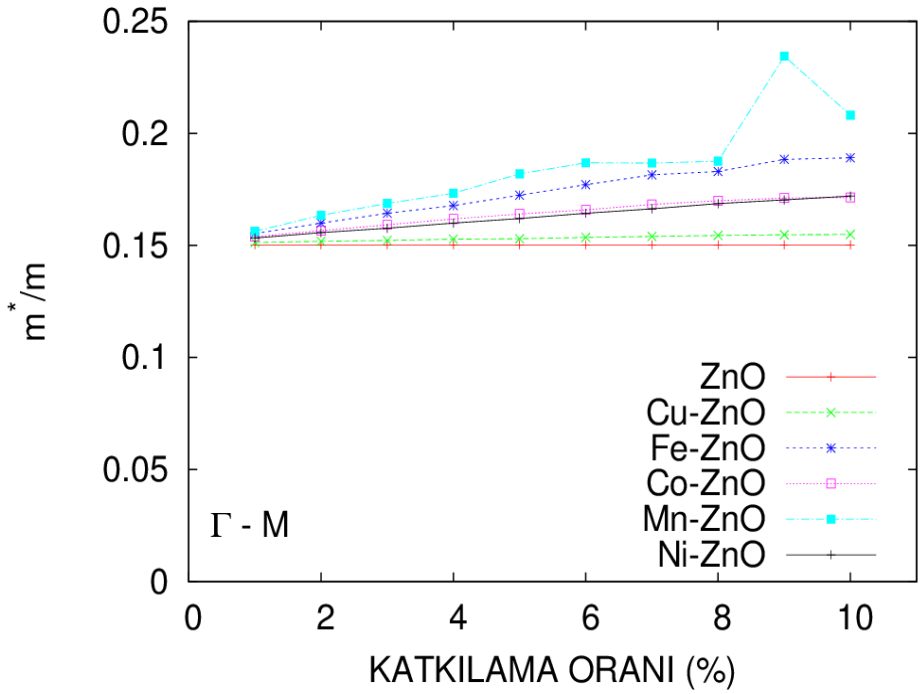
4.4.1. Etkin Elektron Kütlesi

ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu bant yapısındaki eğriliklerde değişiklikler meydana gelmiştir buda ZnO'nun etkin elektron kütlesi ve etkin deşik kütlesinde değişmeye sebep olur. Bu çalışmamızda bant yapısının eğriliği hesaplanarak etkin kütlelerin katkılama oranı ile nasıl değiştiği Denklem (3.26) kullanılarak Γ – M ve Γ – A yönlerinde sayısal olarak hesaplanmıştır.

4.4.2. Γ – M Yönündeki Etkin Elektron Kütlesi

ZnO'nun yapılan katkılamalar sonucu etkin elektron kütlesinde (Γ – M) artış gözlenmiştir (Şekil 4.10). ZnO'nun Cu ile katkılanması etkin elektron kütlesinde büyük bir değişiklik meydana getirmemiştir, en fazla 2.6%'lık bir artış gözlenmiştir. ZnO'nun Fe ile katkılanmasının etkin elektron kütlesi üzerindeki etkisi 10%

katkılamada 26%'lık bir artış olmuştur. Co katkılama sonucu ZnO'nun etkin elektron kütlesinin en fazla 14% arttığı gözlenmiştir. Mn katkılanmasının etkin elektron kütlesi üzerideki etkisi diğer geçiş metallerine göre çok fazla olmuştur ve 9% Mn katkılama sonucu 56% artış gözlenmiştir. Nikel katkılama sonucu etkin elektron kütlesi üzerindeki değişim Co katkılanmasındaki değişimle hemen hemen aynıdır.

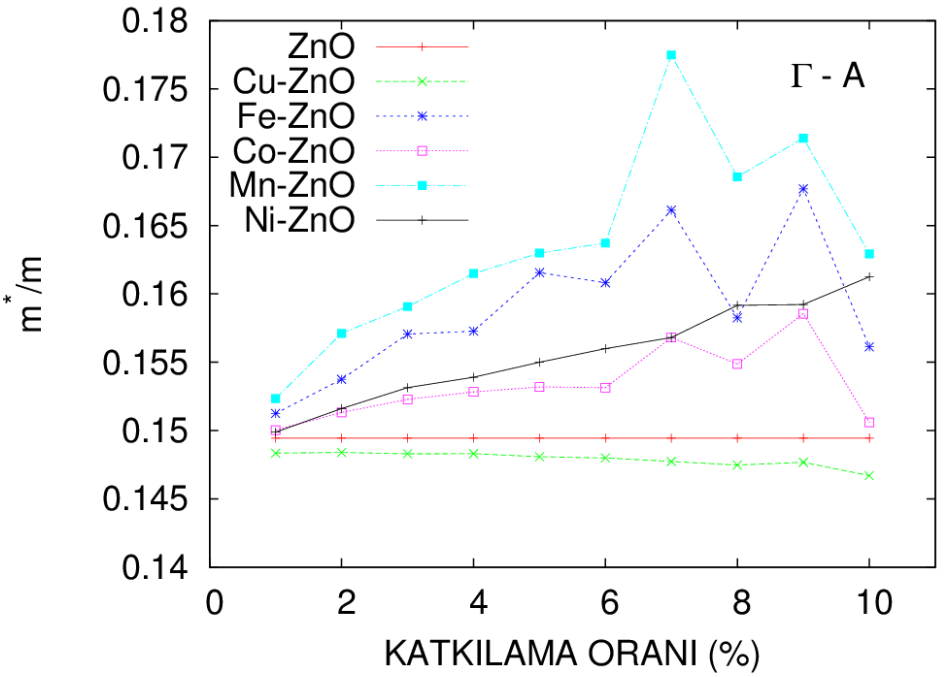


Şekil 4.10. Γ – M yönündeki etkin elektron kütlesi.

4.4.3. Γ – A Yönündeki Etkin Elektron Kütlesi

ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu Γ – A yönündeki etkin elektron kütlesinde artış ve azalma gözlenmiştir (Şekil 4.11). Cu katkılı ZnO'nun etkin kütlesinin azaldığı ve katkılama oranı ile pek fazla değişmediği gözlenmiştir, 10% katkılama sonucu etkin kütlede 2% oranında azalma meydana gelmiştir. Fe katkılanması etkin kütleyi en fazla 9% katkılama oranında 12% oranında arttırmıştır, 10% katkılama oranında bu artış 4% oranındadır. ZnO'nun Co ile katkılanması etkin kütleyi en fazla 9% katkılama oranında 6% arttırmıştır. Mn katkılama işlemi etkin kütleyi diğer geçiş metallerine göre daha çok arttırmıştır ve en fazla artış 7%

katkılama oranında 18% artış gözlenmiştir. Ni katkılama işlemi sonucu etkin kütlede meydana gelen artış katkılama oranı ile orantılı bir şekilde olmuştur ve etkin kütlede 8% oranında artış gözlenmiştir.

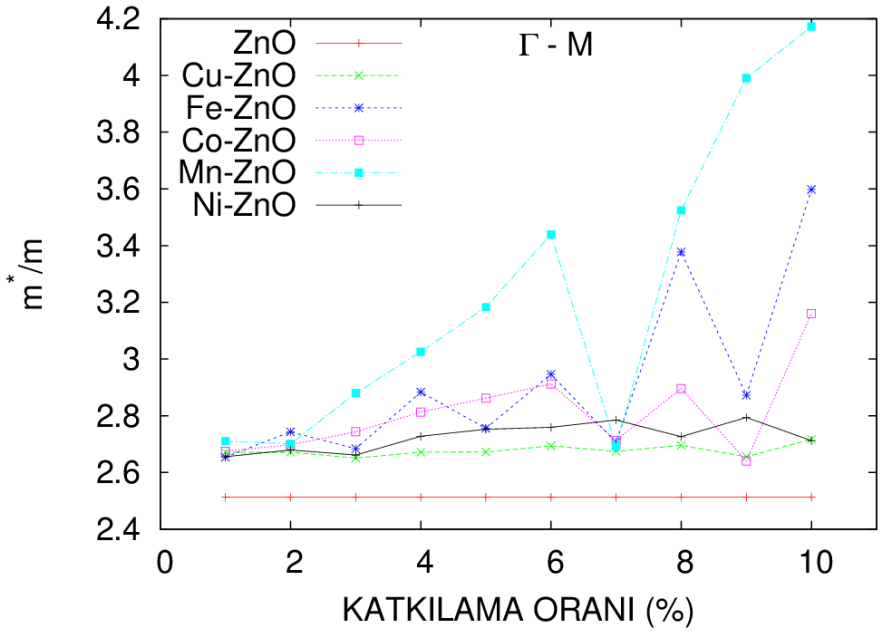


Şekil 4.11. Γ – A yönündeki etkin elektron kütlesi.

4.4.4. Etkin Deşik Kütlesi

4.4.5. Γ – M Yönündeki Etkin Deşik Kütlesi

ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu etkin deşik kütlesinde (Γ - M) artış meydana gelmiştir (Şekil 4.12). Kütlede meydana gelen değişim Ni ve Cu katkılanmasında, katkılama oranıyla birlikte pek fazla bir değişim meydana gelmemiştir. Fe, Mn ve Co katkılı ZnO'da kütle katkılama oranıyla orantısız olarak arttığı gözlenmiştir. En fazla artış Mn katkılı ZnO'da gözlenmiştir, 10% katkılamada etkin kütle 66% oranında artmıştır. 10% Cu etkin kütleyi 8% oranında, 10% Fe etkin kütleyi 43% oranında, 10% Co etkin kütleyi 25% oranında, 10% Ni etkin kütleyi 7% oranında arttırmıştır.



Şekil 4.12. Γ – M yönündeki etkin deşik kütlesi

4.4.6. Γ – A Yönündeki Etkin Deşik Kütlesi

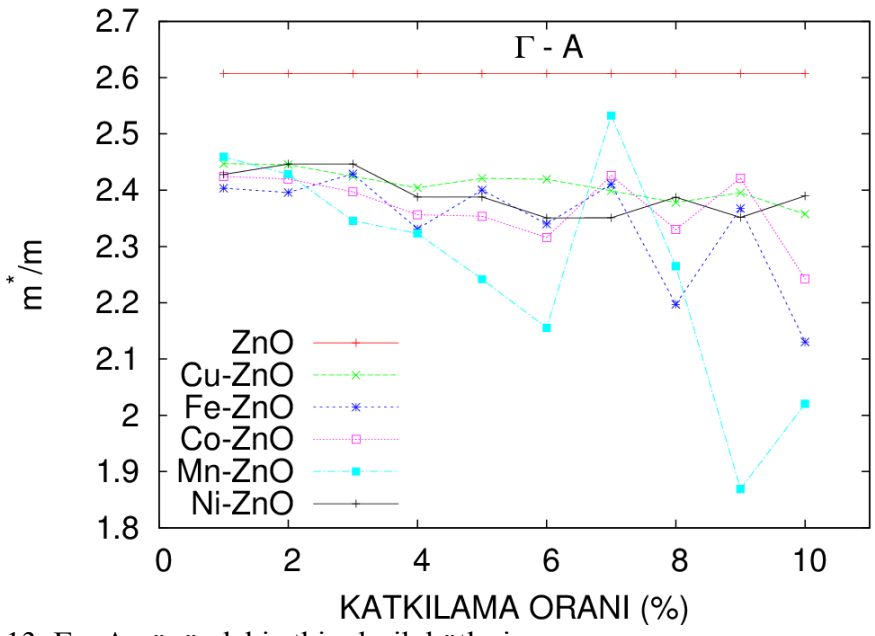
ZnO'nun geçiş metalleri ile katkılanması sonucu etkin deşik kütlesinde (Γ - A) azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.13). En çok azalma oranı 9% Mn katkılaması sonucu meydana gelmiş, 22% oranında azalmıştır. 1% Cu katkılama sonucu kütle 6% azalmış ve 10% Cu katkılama sonucu kütledeki azalış 9% oranında olmuştur. 1% Fe kütleyi 7%, 10% Fe kütleyi 18% oranında azaltmıştır. 10% Co kütleyi 13% oranında azaltmıştır. 10% Ni kütleyi 8% oranında azaltmıştır.

4.5. Katkılı ZnO'nun Örgü Parametreleri

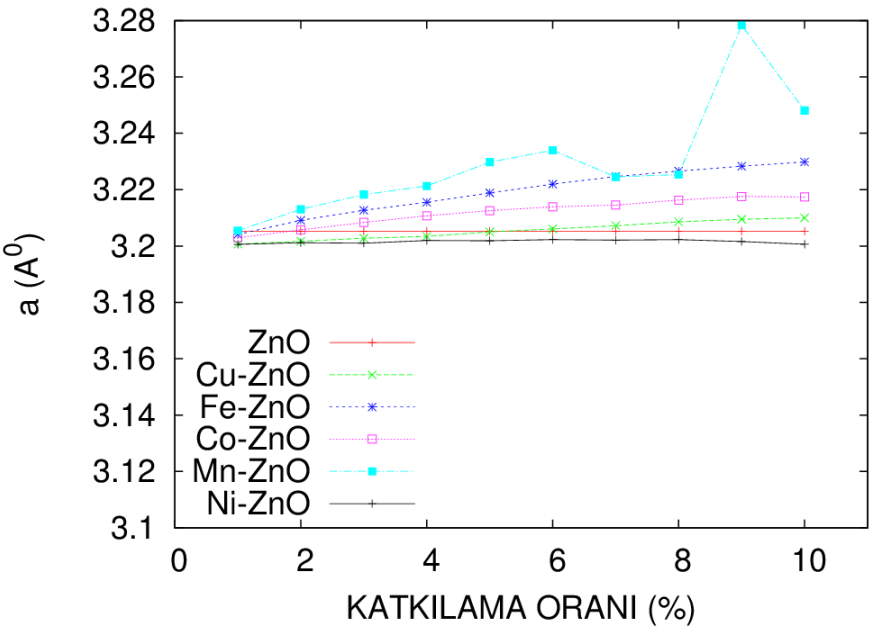
Vurzit ZnO $a = b \neq c$ örgü parametrelerine sahiptir (Şekil 3.1). Geçiş metalleri ile katkılama sonucu Ni hariç diğerlerinde *a* parametresi artmış (Şekil 4.14), *c* parametresinde ise azalma ve artışlar görülmüştür (Şekil 4.15). Bu değişimin sebebi katkılanan geçiş metalinin atomik yarıçapının Zn'nun atomik yarıçapından farklı olmasıdır. Nikel katkılı bazı çalışmalarda örgü parametrelerinde küçük artışların olduğu gözlenmiştir (Das ve ark., 2013,Dar ve ark., 2013). *a* parametresindeki en büyük artma oranı 9% Mn katkılı ZnO'da gözlenmiştir ve buna

paralel olarak da *c* parametresindeki en büyük azalma yine 9% Mn katkılı ZnO'da gözlenmiştir. (Deshmukh ve ark., 2010, Venkataprasad Bhat ve ark., 2005).

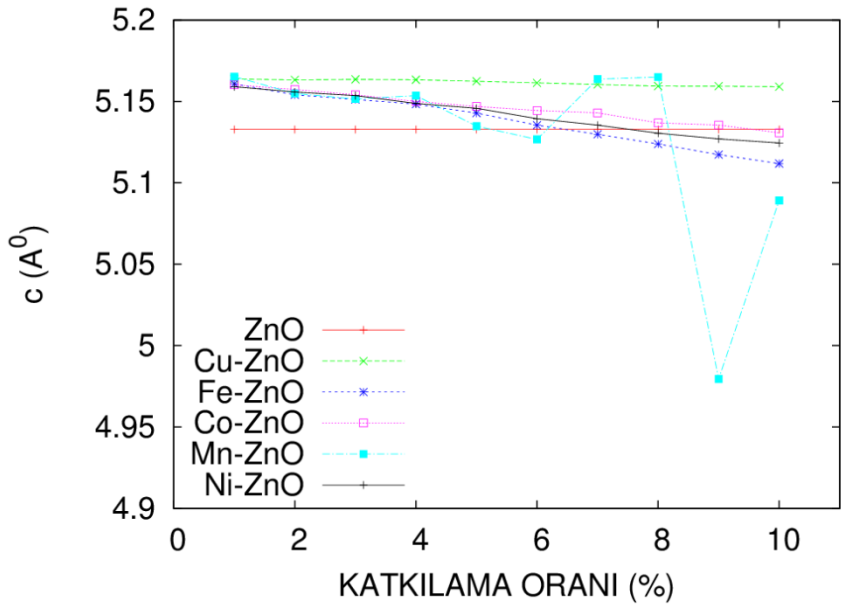
Cu katkılama işlemi tüm katkılama oranlarında *c* parametresini hemen hemen eşit oranda arttırır. Cu katkılama üzerine yapılan çalışmalarda örgü parametrelerinde artış ve azalma gözlenmiştir (Li ve ark.,2013, Ma ve ark., 2008, Sudakar ve ark., 2007). Fe, Mn ve Ni 6% katkılama oranına kadar *c* parametresini arttırmış 7%-10% katkılama oranlarında azalma gözlenmiştir. Fe katkılama sonucu örgü parameterlerinin azaldığı bazı çalışmalarda gözlenmiştir (Cheng ve ark., 2009, Paul Joseph ve ark., 2011). Nikel katkılı ZnO'nun *c* parametresindeki artış katkılama oranı ile beraber azalmıştır. Co katkılı ZnO üzerine yapılan çalışmalarda örgü parametrelerinde artışlar ve azalmalar gözlenmiştir (Singh ve ark., 2013, Bhatti ve ark., 2008, Peng ve ark., 2005).



Şekil 4.13. Γ – A yönündeki etkin deşik kütlesi



Şekil 4.14. ZnO ve katkılı ZnO'nun *a* örgü parametresi



Şekil 4.15. ZnO ve katkılı ZnO'nun *c* örgü parametresi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında katkısız ZnO ve geçiş metalleri (Fe, Co, Cu, Ni, Mn) ile katkılanmış ZnO'nun yasak enerji aralığında, bant dağılımında ve elektron ve deşik etkin kütlelerinde meydana gelen değişimler katkılama oranının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çalışmalar yerel yoğunluk yaklaşımı altında yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak yapılmıştır. Bu formalizmi kullanan açık kaynak kodlu ABINIT programı çalışmaların yapılmasında kullanılmıştır.

Katkısız ZnO deneysel çalışmalarda da belirlendiği gibi doğrudan bant yapısına sahiptir (Şekil 4.1). Enerji bant yapısının değişimi göz önüne alındığında temel olarak iletim bandının minimum, değerlik bandının maksimum değerine ulaştığı Γ noktasına yoğunlaşılmıştır. Katkılama ile beraber Γ noktası civarındaki bant dağılımı değişiklikler göstermiş, iletim bandının en alt kenarı çoğu durumda azalmış olmakla beraber artışlarda olmuştur. Benzer şekilde değerlik bandının üst kenarı da katkılama oranı ile değişmiş, değişim bazen artış bazen azalma şeklinde kendini göstermiştir. Bandın dağılımı çalışmanın tamamında ters örgü uzayında M - Γ – A – L – M noktalarını bağlayan döngü boyunca çalışılmıştır.

Γ noktasında iletim bandının alt kenarı ile değerlik bandının üst kenarı arasındaki fark olarak tanımlanan yasak enerji aralığı katkısız ZnO için 0.83 eV olarak bulunmuştur. Deneysel çalışmalar ise yasak enerji aralığının 3.4 eV civarında olduğunu göstermektedir. DFT'nin yasak enerji aralığını belirleme de çok yetersiz olduğu ve neden böyle olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada yasak enerji aralığının büyüklüğünden ziyade onda katkılama ile meydana gelen değişimlerin üzerinde durulmuştur. Bu nedenle yasak enerji aralığındaki hatayı düzeltmek üzere geliştirilen yöntemler burada kullanılmamıştır. Katkılama ile yasak enerji aralığının azaldığı gözlenmiştir. Katkılama oranı değiştikçe yasak enerji aralığında dalgalanmalar olsa da genel eğilim her zaman azalma yönündedir. Yasak enerji aralığında katkılama ile değişim en az Ni için, en çok da Mn için gözlenmiştir.

Katkılı ZnO için daha önce bulunan bant dağılımı kullanılarak elektron ve deşiklerin etkin kütleleri Γ noktası civarında Γ - A ve Γ - M olmak üzere iki ayrı yönde hesaplanmıştır. Genel olarak etkin kütle katkılanan bütün malzemeler (Cu

hariç) için artış eğilimindedir. Katkılama ile etkin kütlenin artması genel olarak iletkenlik özellikleri açısından istenen bir özellik değildir. Etkin kütle için en büyük değişim Mn, en az değişim Cu katkılı ZnO için gözlenmiştir.

Son olarak katkılama ile örgü sabitlerinin değişimi incelenmiştir. Katkılanan atomların Zn ile yer değiştiğinden katkılama ile örgü sabitlerinin değişmesi beklenebilecek bir gelişmedir çünkü katkılamada kullanılan atomların yapısı Zn'den farklıdır. Bu nedenle etkileşme potansiyelleri değişecek ayrıca katkılanan atomların atomik yarıçapları farklı olduğundan kristal örgü içinde kapladıkları hacim de farklı olacaktır.

Bu çalışmada kullanılan DFT yönteminin yasak enerji aralığını belirlemede ve bu yöntemle bulunan enerji bant dağılımından bulunan etkin kütle değerlerinin deneysel verilerle uyuşmadığı bilinmektedir. Bu nedenle bulunan bu değerlerin mutlak değerlerinden ziyade bunlarda meydana gelen değişimler üzerinde yoğunlaşmak daha doğrudur. Eğer bu değerlerin nasıl değiştiği çalışılmak isteniyorsa DFT yönteminin ötesinde bazı düzeltme yöntemlerinin kullanılması gerekir.

KAYNAKLAR

ANDO K., SAITO H., JIN, Z., FUKUMURA, T., KAWASAKI, M., ATSUMOTO, Y., KOINUMA, H., 2001. Magneto-optical properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors. Journal of Applied Physics, 89:7284-7287.

ASHCROFT N. W., MERMIN N. D., 1976. Solid State Physics. Sounders College Publishing, New York, 826s.

BHATTI K. P., MALIK V. K., CHAUDHARY S., 2008. Cobalt substituted ZnO thin films: a potential candidate for spintronics. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19(8-9):849-854.

BRILLSON, L.J., 1978. Chemical reaction and charge redistribution at metal – semi-Conductor interfaces. Journal of Vacumm Science Technology Archives, 15(4):1378-1384.

BRUMAGE W. H., LIN C. C., 1964. Magnetic Susceptibilities of Transition Eleme-Ments in Host Crystals.II. Ni^{2+} in ZnO and CdS. Physical Review, 134:A950-A957.

BUNN C. W., 1935. The lattice-dimensions of zinc oxide. Proceeding of the Physical Society, 47:835.

CATTI M., NOEL Y., DOVESİ R., 2003. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. Journal of physics and Chemistry of Solids, 64(11):2183-2190.

CHENG W., MA X., 2009. Structural, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO. Journal of Physics: Conference Series, 152:012039.

DAMEN T. C., PORTO S. P. S., TELL B., 1966. Raman Effect in Zinc Oxide. Physical Review, 142:570-574.

DAR T. A., AGRAWAL A., SEN P., 2013. Pulsed Laser Deposited Nickel Doped Zinc Oxide Thin Films: Structural and Optical Investigations. Journal of Nano and Electronic Physics, 5(2):2024-2027.

DAS S. C., GREEN R. J., PODDER J., REGIER T. Z., CHANG G. S., MOEWES A., 2013. Band Gap Tuning in ZnO Through Ni Doping via Spray Pyrolysis. The Journal of Physical Chemistry C, 117(24):12745-12753.

DEBERNARDI A., FANCIULLI M., 2011. Ab initio study of magnetic properties of complexes formed by an Fe impurity and an intrinsic interstitial defect in ZnO. Physical Review B, 84:24415-24421.

DESGRENIERS S., 1998. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. Physical Review B, 58:14102-14105.

DESHMUKH A. V., PATIL S. I., YUSUF S. M., RAJARAJAN A. K., LALLA N. P., 2010. Structural,chemical and magnetic investigations of polycrystalline $Zn_{1-x}M_xO$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322:536-541.

DIETZ R. E., KAMIMURA H., STURGE M. D., YARIV A., 1963. Electronic Structure of Copper Impurities in ZnO. Physical Review,132:1559-1569.

DRAPAK I. T., 1969. Alloyed ZnO-Cu2O heterojunction. Soviyet Physics Journal, 12(7) :933-934.

ENGEL E., DREIZLER R. M., 2011. Density Functional Theory: An Advanced Course (Theoretical and Mathematical Physics). Springer, New York, 530s.

FAN J. C., SREEKANTH K. M., Xie Z., Chang S. L., Rao K. V., 2013. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. Progress in Materials Science, 58(6):874-985.

FERHAT M., ZAOUI A., AHUJA R., 2009. Magnetism and band gap narrowing in Cu-doped ZnO. Applied Physics Letters, 94:142502.

GALLI G., COKER J. E., 1970 . EPITAXIAL ZnO ON SAPPHIRE. Applied Physics Letter, 16(11):439-441.

GERWARD L., OLSEN J. S., 1995. The High-Pressure Phase of Zincite. Journal of Synchrotron Radiation, 2:233-235.

GU X., RESHCHIKOV M. A., TEKE A, JOHNSTONE D, MORKOÇ H.,NEMETH B., NAUSE J., 2004. GaN epitaxy on thermally treated c-plane bulk ZnO substrates with O and Zn faces. Applied Physics Letters, 84(13):2268-2271.

GONZE X., RIGNANESE G. –M., VERSTRAETE M., BEUKEN J. –M.,POUILLON Y., CARACAS R., JOLLET F., TORRENT M., ZERAH G., MIKAMI M., GHOSEZ Ph., VEITHEN M., RATY J. –Y., OLEVANO V.,

BRUNEVL F., REINING L., GODBY R., ONIDA G., HAMANN D. R.,ALLAN D. C., 2005. A brief introduction to ABINIT software package. Zeitschrift für Kristallographie, 220(5-6):558-562.

GONZE X., AMADON B., ANGLADE P. -M., BEUKEN J. -M., BOTTIN F., BOULANGER P., BRUNEVAL F., CALISTE 'D., CARACAS R., COTE M., DEUTSCH T., GENOVESE L., GHOSEZ Ph., GIANTOMASSI M., GOEDECKER S., HAMANN D. R., HERMET P., JOLLET F., JOMARD G., LEROUX S., MANCINI M., MAZEVET S., OLIVEIRA M. J. T., ONIDA G., POUILLON Y., RANGEL T., RIGNANESE G. -M., SANGALLI D., SHALTAF R.,TORRENT M., VERSTRAETE M. J., ZERAH G., ZWANZIGER J. W., 2009. ABINIT : First-principles approach of materials and nanosystem properties. Computer Physics Communications, 180:2582-2615.

HARRISON S.E., 1953. Conductivity and Hall Effect of Zno at Low Temperatures. Physical Review, 93:52-62.

HARTREE D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1):89-110.

HOHENBERG P., KOHN W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136:A864-A871.

HUANG L. M., ROSA A. L., AHUJA R., 2006. Ferromagnetism in Cu-doped ZnO from first-principles theory. Physical Review B, 74:75206-75212.

HUMMER K., 1973. Interband Magnetoreflection of ZnO. Physica Status Solid, 56:249-260.

HUTSON A. R., 1960. Piezoelectricity and Conductivity in ZnO and CdS. Physical Review Letters, 4:505-507.

JAFFE J. E., HESS A. C., 1993. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, Physical Review B, 48:7903-7909.

JANOTTI A., VAN DE WALLE C. G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics,72(12):126501.

KARMAKAR D., CHANDRESEKHAR T. V. YAKHMI J.V., YARESKO A., ANTONOV V. N., KADAM R. M., MANDAL S. K., ADHIKARI R., DAS A. K., NATH T. K., GANGULI N., DASGUPTA I., DAS G. P., 2010. Electronic structure and magnetic properties of (Fe,Co)-codoped ZnO: Theory and experiment. Physical Review B, 81:184421:184434.

KARZEL H., POTZEL W., KÖFFERLEIN M., SCHIESSL W., STEINER M., HILLER U., KALVIUS G. M., MITCHELL D. W., DAS T.P., BLAHA P., SCHWARZ K., PASTERNAK M. P., 1996. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. Physical Review B 53:11425-11438.

KISI E. H., ELCOMBE M. M., 1989. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. Acta Crystallographica, 45:1867-1870.

KITTEL C., 1996. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, New York, 673s.

KOHN W., SHAM L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140:A1133-A1138.

KOIDL P., 1977. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO. Physical Review B, 15:2493-2499.

LI F. M., ZHU C. T., MA S. Y., SUN A. M., SONG H. S., LI X. B., WANG X., 2013. Investigation of the blue–green emission and UV photosensitivity of Cu-doped ZnO films. Materials Science in Semiconductor Processing, 16(4):1079-1085.

LIYANG W. Y., YOFFE A. D., 1968. Transmission Spectra of ZnO Single Crystals, Physical Review Letters, 20:59-62.

LOOk D. C., 2001. Recent advances in ZnO materials and devices. Materials Science and Engineering: B, 80(1-3) 383-387.

MA Q., BUCHHOLZ D. B., CHANG R. P. H., 2008. Local structures of copper-doped ZnO films. Physical Review B, 78:214429.

MARTIN R. M., 2008. Electronic Structure Basic Theory and Practial Methods. Cambridge University Press, Cambridge, 647s.

MINAMI T., TANIGAWA M., YAMANISHI M., KAWAMURA T., 1974. Observation of Ultraviolet-Luminescence from the ZnO MIS Diodes. Japanese Journal of Applied Physics, 13:1475-1476.

MONKHORST H. J., PACK J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. Physical Review B, 13:5188-5192.

OZOLINS V., ZUNGER A., 1999, Theory of Systematic Absence of NaCl-Type (b-Sn-Type) High Pressure Phasesin Covalent (Ionic) Semiconductors. Physical Review Letters, 82:767-770.

ÖZGÜR Ü. ALIYOV Y. I., LIU C., TEKE A., RESHCHIKOV M. A., DOĞAN S., AVRUTIN V., CHO S. J., MORKOÇ H., 2005. Acomprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, 98:041301.

PAN F., SONG C., LIU X. J., YANG Y. C., ZENG F., 2008. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. Materials Science and Engineering : R : Reports, 62(1):1-35.

PAUL JOSEPH D., VENKATESWARAN C., 2011. Bandgap Engineering in ZnO By Doping with 3d TransitionMetal Ions. Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics 2011, Article ID 270540.

PENG Y. Z., LIEW T., SONG W. D., AN C. W., TEO K. L., CHONG T. C., 2005, Structural and Optical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 18(1):97-103.

PETIT L., SCHULTHESS T. C., SVANE A., SZOTEK Z., TEMMERMAN W. M., JANOTTI A., 2006. Electronic structure of transition-metal impurities in p-type ZnO. Physical Review B, 73:45107-45112.

REEBER R. R., 1970. Lattice parameters of ZnO from 4.2° to 296°K. Journal of Applied Physics, 41:5063-5067.

RÖSSLER U., 1969. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors. Physical Review, 184:733-738.

SATO K., KATAYAMA-YOSHIDA H., 2000. Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors. Japanese Journal of Applied Physics, 39:555–L558.

SHIN Y. H., PARK Y. H., KIM Y., 2009. Optical Properties of Transition-metal-doped ZnO Single Crystals. Journal of the Korean Physical Society, 56(2):567-570.

SINGH G., SHRIVASTAVA S. B., GANESAN V., 2013. Effect of Co doping on structural, morphological, electrical and optical properties of nanocrystalline zinc oxide films. Journal of Chemical Engineering and Materials Science, 4(1):1-6.

SPALDIN N. A., 2004. Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO. Physical Review B, 69:125201-125208.

SUDAKAR C., THAKUR J. S., LAWES G., NAIK R., NAIK V. M., 2007. Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO thin films. Physical Review B, 75:054423.

TUAN A. C., BRYAN J. D, PAKHOMOV A. B., SHUTTHANANDAN V., THEVUTHASAN S., MCCREADY D. E., GASPAR D., ENGELHARD M. H., ROGERS JR. J. W., KRISHNAN K., GAMELIN D. R., CHAMBERS S. A., 2004. Epitaxial growth and properties of cobal-doped ZnO on γ- 4A l_2O_3 single-crystal substrates. Physical Review B, 70:54424-54433.

UEDA K., TABATA H., KAWAI T., 2001. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. Applied Physics Letters,79(7):988-991.

VENKATAPRASAD BHAT S., DEEPAK F. L., 2005. Tuning the bandgap of ZnO by substitution with Mn^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+}. Solid State Communications, 135:345-347.

VOGEL D., KRUGER P., POLLMAN J., 1995. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. Physical Review B, 52:R14316-R14319.

WARDLE M. G., GOSS J. P., BRIDDON P. R., 2005. Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO. Physical Review B, 72:155108-155121.

XU Y. N., CHING W. Y., 1993. Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. Physical Review B, 48:4335-4351.

http://www.scopus.com (Erişim tarihi: 1-08-2013).

ÖZGEÇMİŞ

1984'de Adana'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Adana'da tamamladı 2007-2011 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2011 yıllında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.