T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# Cu, Ag ve Au KATKISININ, HACİMSEL VE TANECİK SINIRLI CdTe YARIİLETKENİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

# Aslı ÖZTOPRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı

Danışman Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN

Temmuz, 2021

# T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## Cu, Ag ve Au KATKISININ, HACİMSEL VE TANECİK SINIRLI CdTe YARIİLETKENİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

Aslı ÖZTOPRAK tarafından hazırlanan tez çalışması 30.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

;

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN Yıldız Teknik Üniversitesi Danışman

#### Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN, Danışman Yıldız Teknik Üniversitesi Prof. Dr. Merih SERİN, Üye Yıldız Teknik Üniversitesi Dr. Öğr. Üyesi Ercüment AKAT, Üye Yeditepe Üniversitesi Danışmanım Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Cu, Ag ve Au Katkısının, Hacimsel ve Tanecik Sınırlı CdTe Yarıiletkeninin Yapısal ve Elektronik Özelliklerine Etkilerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

> Aslı ÖZTOPRAK İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 114F247 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

Çalışmalarıma başladığım günden bugüne, maddi ve manevi tüm desteğini her an hissettiren, karşılaştığım her zorlukta çözüm üreten, zamanını, bilgisini ve tecrübelerini benimle her zaman paylaşan sevgili hocam ve danışmanım Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN'a sonsuz sabrı için teşekkürlerimi sunarım.

Üzerimde maddi ve manevi emeği çok olan, çalışmalarım boyunca bilgisi ve desteği ile beni cesaretlendiren, her sıkıntımda bıkmadan dinleyen ve sevgisini hep hissettiren hocam Prof. Dr. Merih SERİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarıma başladığım ilk dönemde laboratuvarında bana çalışma ortamı sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN'e; öğrenme sürecimde yardımlarını ve hoşgörüsünü esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Seçkin GÜNAY'a; ihtiyaç duyduğum her an kaynaklarını ve neşesini paylaşmaktan çekinmeyen saygıdeğer hocam Arş. Gör. Dr. Ünsal AKDERE' ye çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımı tamamlarken yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Bünyamin BULUT'a ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aslı ÖZTOPRAK

SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	х
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	9
1.3 Hipotez	10
2 KRİSTAL YAPILAR	11
2.1 Kristal Yapılar	11
2.2 Örgü Simetrileri	14
2.3 Kristal Örgü Simetrileri ve Bravais Örgü Türleri	15
2.4 Miller İndüsleri	17
2.5 Kristal Yapı Türleri	19
2.5.1 Yüzey Merkezli Kübik Yapı (FCC)	19
2.5.2 Hacim Merkezli Kübik Yapı (BCC)	21
2.5.3 Sıkı Paketlenmiş Hekzagonal Yapı (HCP)	22
2.6 Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ)	23
2.6.1 Yüksek Simetri Noktaları	27
2.7 Kristal Yapılarda Tanecik Sınırları (Grain Boundaries)	30
3 ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	39
3.1 Giriş	39
3.2 Çok Parçacık Problemi	40
3.3 Born – Oppenheimer Yaklaşımı	41
3.4 Hartree Yaklaşımı	42
3.5 Hartree – Fock Yaklaşımı	43
3.6 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT	44
3.6.1 Thomas – Fermi Modeli	45
3.6.2 Hohenberg – Kohn Teoremleri	46

3.6.3 Kohn – Sham Denklemleri	48
3.6.4 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	50
3.6.5 Genelleştirilmiş Gradyant Yaklaşımı (GGA)	51
3.6.6 Pseudopotansiyel Metodu	52
4 MATERYAL VE METOT	58
4.1 Materyal	58
4.1.1 Kadmiyum Tellür (CdTe)	58
4.2 Hesaplama Yöntemi	59
4.3 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	61
4.4 Metot	63
5 BULGULAR	68
5.1 Yapısal Özellikler	68
5.2 Bant Yapısı Hesaplamaları	73
5.2.1 Katkısız CdTe	73
5.2.2 Cu, Ag ve Au Metal Katkılı CdTe	77
5.2.3 $\Sigma$ 3(111) Tanecik Sınırında DOS Sonuçları	83
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	90
KAYNAKÇA	92
TEZDEN ÜRETİLMIŞ YAYINLAR	97

# SIMGE LISTESI

Å	Angström
В	Bulk Modülü
В'	Bulk Modülünün Basınca Göre Birinci Türevi
Σ	Çakışma İndeksi
$\vec{k}$	Dalga Vektörü
$\vec{n}(\mathbf{r})$	Elektron Yoğunluğu
Ω	Gerçek Örgü Hacmi
$N_{\text{D}}$	Katkı Konsantrasyonu
$\phi_m$	Metalin İş Fonksiyonu
А	Örgü Sabiti
$V_b$	Potansiyel Bariyer
$\psi$	Sistemin Dalga Fonksiyonu
$\Omega_{ m k}$	Ters Örgü Hacmi
Ğ	Ters Örgü Vektörü
Θ	Yanlış Yönelim Açısı
χ	Yarıiletkenin Elektron İlgisi
Eg	Yarıiletkenin Yasak Bant Aralığı
$\Delta E_g$	Yasak Bant Aralığındaki Değişim

# KISALTMA LİSTESİ

BZ	Brillouin Zone		
CSL	Çakışan Örgü Modeli (Coincidence Site Lattice)		
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory)		
DOS	Durum Yoğunluğu (Density Of States)		
EOS	Durum Denklemi (Equation Of States)		
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient		
	Approximation)		
HSE06	Heyd–Scuseria–Ernzerhof Hibrit Fonksiyoneli		
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Localized Density Approximation)		
PAW	İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (Projected Augmented Wave)		
PBE	Perdew-Becke-Ernzerkof		
SCF	Öz-Uyumlu Akış (Self-Consistent Function)		
TS	Tanecik Sınırı		
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package		
XC	Değiş-Tokuş (Exchange-Correlation)		

# ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Kristal Yapı = Örgü + Baz12
Şekil 2.2 İki ve üç boyutta Kristal örgü, birim hücre ve örgü parametreleri
[22]12
Şekil 2.3 Wigner-Seitz ilkel hücresinin gösterimi [22]13
Şekil 2.4 İki boyutta Bravais örgüleri [22]15
Şekil 2.5 Cisim merkezli kübik yapıda örgü noktalarının koordinatları ve
doğrultular17
Şekil 2.6 Kübik yapıda bazı krisal düzlemleri ve indisleri18
Şekil 2.7 Yüzey merkezli kübik yapının örgü noktaları [28]19
Şekil 2.8 Örgü sabiti a olan örgünün yüzey köşegeni [28]19
<b>Şekil 2.9</b> Çinko Sülfür (zincblende) yapı [29]20
Şekil 2.10 Elmas yapı [29]20
Şekil 2.11 Hacim merkezli kübik yapıda örgü noktaları [28]21
Şekil 2.12 Hacim merkezli kübik yapıda cisim köşegen uzunluğu [28]21
Şekil 2.13 Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıda örgü noktaları [28]22
<b>Şekil 2.14</b> Wurtzite yapı [30]23
Şekil 2.15 Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri25
Şekil 2.16 Basit kübik yapının gerçek örgü ve ters örgü vektöreleri26
Şekil 2.17 Yüzey merkezli ve cisim merkezli yapının gerçek örgü ve ters örgü
vektörleri26
Şekil 2.18 Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi [22]27
Şekil 2.19 Fcc yapının birinci Brillouin ve yüksek simetri noktaları [31]28
Şekil 2.20 Basit kübik yapının Brilloin bölgesi ve yüksek simetri noktaları
[32]29
Şekil 2.21 Bcc yapının Brillouin ve yüksek simetri noktaları [32]30
Şekil 2.22 Kristal yapılarda tanecik sınırlarının oluşumu [33]
Şekil 2.23 Tanecik sınırlarını belirleyen değişkenler [36]31
Şekil 2.24 Her iki taneciğin farklı yönelimi sonucu oluşan tanecik sınırı [36]32
Şekil 2.25 Farklı tiplerdeli tanecik sınırlarının yönelimi ve dönme eksenleri
arasındaki ilişki [36]34
Şekil 2.26 Düşük açılı ve yüksek açılı tilt tanecik sınırları [36]35

Şekil 2.27 Çakışkan örgü noktalarının oluşumu. Lattice 2'nin döndürülmesi
sonucu Lattice 1'e ait noktalardan bazılarıyla çakışmalarının
oluşumu[39]36
Şekil 2.28 Alüminyumda; a) <100> ekseni etrafında simetrik tilt sınırlara ait
enerjiler b) <110> ekseni etrafında tilt sınırlara ait enerjiler [40]38
Şekil 3.1 Pseudopotansiyel ve pseudo-dalga fonksiyonları [53]56
<b>Şekil 4.1</b> CdTe
Şekil 4.2 Yüzey merkezli kübik yapıdaki CdTe yapıları59
Şekil 4.3 Hesaplama metotları skalası[47]60
Şekil 4.4 Öz-Uyumlu hesap akış şeması [64]64
Şekil 4.5 Yüzey merkezli kübik örgünün 1.Brillouin bölgesindeki yüksek simetri
noktaları
Şekil 5.1 Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi68
Şekil 5.2 FCC yapıdaki CdTe için toplam enerji-k nokta sayısı değişimi69
Şekil 5.3 Bulk CdTe için LDA yaklasşımı kullanılarak elde edilen toplam
enerji-hacim değişimi70
Şekil 5.4 Bulk CdTe için GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen toplam
enerji-hacim değişimleri71
Şekil 5.5 FCC yapıda Brillouin bölgesi ve 2 atomlu primitif yapının band-Dos
grafiği73
Şekil 5.6 8-atomlu CdTe'ün FCC yapısı ve elde edilen band-Dos grafiği74
Şekil 5.7 HSE06 ile hesaplanan band-DOS grafiği ve FCC yapının Brillouin
bölgesi76
Şekil 5.8 CdTe'e ait katkısız, 2-atom katkılı ve 4-atom katkılı $\Sigma 3(111)$ yapı78
Şekil 5.9 Ortorombik yapıda yüksek simetri noktaları
Şekil 5.10 GGA ile hesaplanan katkısız $\Sigma 3(111)$ tanecik sınırına ait band-DOS
grafiği79
Şekil 5.11 2 ve 4 Ag atomu katkılı $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait bant-DOS
grafiği80
Şekil 5.12 2 ve 4 Au atomu katkılı $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait bant-DOS
grafiği81
Şekil 5.13 2 ve 4 Cu atomu katkılı $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait bant-DOS
grafiği82

Şekil 5.14	<b>4</b> Katkısız Σ3(111) yapının HSE06 ile elde edilen DOS yapısı83	3
Şekil 5.1	5 Katkısız yapının Fermi seviyesi HSE06 ile elde edilen toplam DOS ve	
	Yerel DOS grafiği84	4
Şekil 5.1	<b>6</b> Katkısız Σ3(111), 2 Ag ve 4 Ag atomu katkılı Σ3(111) yapının	
	HSE06 ile hesaplanmış toplam DOS grafikleri8	5
Şekil 5.1	7 Katkısız Σ3(111), 2 Au ve 4 Au atomu katkılı Σ3(111) yapılarının	
	HSE06 ile hesaplanmış toplam DOS grafikleri80	5
Şekil 5.1	<b>8</b> Katkısız Σ3(111), 2 Cu ve 4 Cu atomu katkılı Σ3(111) yapılarının	
	HSE06 ile hesaplanmış toplam DOS grafikleri8	7

# TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b> Y	edi Kristal sistemi ve bunlara ait Bravais örgüleri [25]16
<b>Tablo 5.1</b> Y	lüzey merkezli kübik yapıdaki CdTe için LDA ve GGA yöntemleri
i	le elde edilen parametreler72
Tablo 5.2 C	CdTe'ün noktasında direct geçişli $E_g$ yasak band aralığı (eV)75
<b>Tablo 5.3</b> Σ	C3(111) TS'na yapılan metal latkılarının enerjileri77
<b>Tablo 5.4</b> Σ	E3(111) yapıya ait 2 atom katkısı ile elde edilen yasak bant aralıkları
V	ve değişimleri88
<b>Tablo 5.5</b> Σ	E3(111) yapıya ait 4 atom katkısı ile elde edilen yasak bant aralıkları
v	ve değişimleri88

## Cu, Ag ve Au Katkısının, Hacimsel ve Tanecik Sınırlı CdTe Yarıiletkeninin Yapısal ve Elektronik Özelliklerine Etkilerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile İncelenmesi

Aslı ÖZTOPRAK

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN

CdTe tabanlı ince filmler, hem üretim maliyetlerinin düşüklüğü; hem de yasak bant aralığının fotovoltaik piller için ideal olması gibi avantajları ile güneş pillerinin verimliliğinin arttırılması üzerine yapılan çalışmalarda öne çıkmaktadır. Ayrıca CdTe'ün çok kristalli yapısından dolayı içerdiği tanecik sınırlarına yapılan katkılama islemleri, elektriksel ve optik özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Bu çalışmada CdTe yarıiletkeninin düşük oluşum enerjili  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına yapılan Cu, Ag ve Au metal katkılama işlemlerinin CdTe'ün elektronik-bant yapısında oluşturduğu değişimler incelenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) altında, düzlem dalga ve pseudopotansiyel metod kullanılarak VASP programı ile CdTe kristalinin yapısal ve elektronik özellikleri belirlendi. İkinci kısımda ise  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırlı CdTe yapıya metal katkılar yapılarak elde edilen yapının bant yapısı ve elektronik özellikleri incelendi. Yapılan bu hesaplamalar ile katkının tanecik sınırlı yarıiletkenin bant aralığında daralma meydana getirdiği görülmüş ve katkısız durumlar ile kıyaslanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Yarıiletkenler, CdTe, Güneş Pilleri, Tanecik Sınırları, Yoğunluk Fonksiyonel Teori, VASP.

### YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## The Investigation of The Effects of Cu, Ag and Au Dope On The Structural and Electronic Properties of Bulk and Grain Boundary CdTe Semiconductor By Density Functional Theory

Aslı ÖZTOPRAK

Department of Physics Master of Science Thesis

Supervisor: Assos. Prof. Dr. Murat ÇALIŞKAN

CdTe based thin films come into prominence with their advantages of such as having an ideal bandgap for photovoltaic cells and their low-cost production in improving the efficiency of the solarcells studies. Furthermore, adding dopants to grain boundaries stems from its polycrystalline structure, has a significant effect on its electrical and optical properties. In this study, effects of doping with Cu, Ag and Au metal atoms low-energy  $\Sigma 3(111)$  grain boundary, on the electronic-band structure of CdTe have been investigatedIn the first part of this thesis structural and electronic properties of CdTe crystal was determined using plane wave and pseudopotential method within Density Functional Theory (DFT) with VASP. In the second part of thesis, band structure and electronic properties of metal doped  $\Sigma 3(111)$  structure was investigated. With this calculations it was seen that doping causes narrowing in the band gap and compared with undoped structures.

**Keywords:** Semiconductors, CdTe, Solar Cells, Grain Boundaries, Density Functional Theory, VASP.

#### YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

## 1.1 Literatür Özeti

Malzemelerin elektronik özelliklerine göre sınıflandırılması iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler şeklindedir. Yarıiletken malzemeler ile ilgili; elektronik ve optik alanlardaki yaygın kullanımından dolayı geçmişten günümüze hem deneysel hem de teorik araştırmalar yapılmıştır. Yarıiletkenler aygıt üretiminde sağladıkları kolaylıklar ve ekonomik avantajlarından dolayı 1940'lı yıllarda ilk transistörün yapımından bu yana; transistörler, sensörler, güneş pilleri, lazer teknolojisi, görüntüleme cihazları ve ince film üretimi gibi geniş bir alanda öne çıkmaktadır [1]. Bu nedenle yarıiletken malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Yarıiletkenler katkısız ve katkılı olmak üzere iki grupta incelenirler. Katkısız yarıiletkenler; saf ya da özden yarıiletkenler olarak da bilinirler ve ilave atomlar ya da safsızlıklarla değil kendi doğalarından gelen elektronik özelliklerle tanımlanırlar. Katkısız yarıiletkenlerde iletkenlik serbest elektronlar ve boşluklar aracılığı ile sağlanır. İletim bandındaki taşıyıcı sayısı ile valans bandındaki boşluk sayısı eşit olan yarıiletkenler katkısız yarıiletkenlerdir. Ancak yarıiletkenin katkısız olması demek gerçek manada kusursuz olması demek değildir. Kristal yapı içinde noktasal, çizgisel, düzlemsel ve hacimsel olarak sınıflandırılan kristal yapı kusurları her zaman olacaktır. Bu kusurlar yarıiletkenin elektronik, optik hatta bazen mekanik özelliklerini değiştirdiğinden yarıiletkenlerin verimliliğini arttırmak üzere kasıtlı olarak uygulanırlar. Yarıiletkenin kristal yapısına yabancı atomlar eklenmesiyle katkılı yarıiletkenler oluşturulur. Burada kristal yapıya eklenen yabancı atoma katkı atomu denir. Üçüncü grup elementlerinden yapılan katkılarla deşik açısından zenginleştirilmiş p-tipi yarıiletken; beşinci grup elementlerinden yapılan katkılar ile de elektron açısından zengin n-tipi yarıiletken elde edilmiş olur [2].

Katkılama sonucu yarıiletkenin taşıyıcı sayısı ya da boşluklar artar. Ayrıca yasak bant aralığı azalır ve elektronların valans bandından iletim bandına geçişi kolaylaşır. Böylece malzemenin iletkenliği arttırılmış olur. Aygıt performansını arttırmak için yapılan birçok çalışmada, uygun bir atom ile katkılanan yarıiletkenlerin özellikle ince filmler açısından yüksek verimli ve düşük maliyetli üretimi hedeflenmektedir.

CdTe birçok özelliği ile II-VI grubu yarıiletkenleri arasında öne çıkmaktadır. Direkt geçişli bir yarıiletkendir ve yaklaşık band aralığı oda sıcaklığında 1.5 eV'tur [3]. Bu değer yarıiletkenler için hesaplanan teorik optimum değere çok yakındır. Yüksek soğurma katsayısı (700 nm dalga boyunda 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>), düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı fotovoltaik malzeme üretiminde yaygın olarak tercih edilmektedir. Ayrıca hem p-tipi hem de n-tipi katkılama yapılabilmesi diğer bir önemli özelliğidir. CdTe yarıiletkenine manyetik elementler ve geçiş metalleri ile yapılan katkılama sonucunda geniş bir uygulama alanı elde edilmektedir.

Katkılı CdTe oda sıcaklığında ferromanyetik bir malzeme olması ve yüksel termal denge kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı spintronik alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Güncel çalışmalarda katkılama işlemlerinin hangi atom ile yapılacağına bağlı olarak elde edilen iletkenlik artışı, eklem bölgesi oluşturma ve deşik ve elektronlar için rekombinasyon sürecini hızlandırma gibi etkilerden dolayı CdTe için yapılan katkılar; özellikle verim ve kararlılığı etkileyen katkı atomlarının tanecik sınırlarından (TS) difüzyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Aynı kristali farklı yönelime sahip iki bölgeye ayıran tanecik sınırları (TS) malzemelerin karakteristik özelliklerinde önemli rol oynamaktadır; özellikle CdTe gibi çok kristalli ince film yapılarda aygıt performansına etkisi çok fazladır. Tanecik sınırları, deşikler için bariyer; elektronlar için ise bir havuz gibi davranabilme potansiyelleri ile taşıyıcı rekombinasyonunu azaltıp akımın toplanmasında artış sağlama özelliğinden dolayı güneş pilleri için faydalı olabilmektedir [5,6]. Diğer taraftan oluşturdukları kusur seviyeleri, katkı atomlarının sınırlardan kolay difüzyonu gibi dezavantajları ile aygıt performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle tanecik sınırları ile ilgili çalışmalarda sınırların yapısal özelliklerinin iyi bilinmesi istenmektedir. Tanecik sınırlarının atomik özellikleri 'Çakışan Örgü Modeli (Coincidence Site Lattice, CSL) ile incelenir. Yüksek çözünürlüklü mikroskoplar ve teorik simülasyon çalışmalarının sonucunda, CdTe'e ait tanecik sınırlarına ait çalışmalar simetrik tilt  $\Sigma3(111)$ ,  $\Sigma3(112)$  gibi sınırlar üzerinde durmaktadır. Bunun sebebi ise CdTe' de  $\Sigma3$  simetrik tilt tanecik sınırlarının deneysel olarak gözlemlenmiş olmasıdır. CdTe'de diğer türden tanecik sınırları da bulunmakla birlikte, bu sınırlara ait yapısal, elektronik ve optik özellikler açısından yeterli miktarda detaylı çalışma bulunmamaktadır [5, 6, 7].

Geçiş elementleri olarak bilinen Cu, Au ve Ag kararlı halde küresel simetrik özellik göstermektedir. Periyodik tabloda aynı grupta yer alan bu elementler kimyasal açıdan benzer özelliğe sahiptir ve çıkış işleri sırası ile 4.65 eV, 4.26 eV ve 5.1 eV' tur [7]. Bu değerler CdTe'ün elektron ilgisine yakın değerler olduğundan Cu, Au ve Ag metalleri CdTe temelli yarıiletkenler, güneş pilleri ve sensörlerde omik kontak olarak tercih edilirler. Omik kontak metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonuna eşit olduğu; bu nedenle taşıyıcı akışı için herhangi bir bariyer oluşturulmadığı bağlantıdır. Yarıiletkenin iş fonksiyonu metalin iş fonksiyonundan daha yüksek olduğunda aşağıdaki denklemle ifade edilen bir potansiyel bariyer oluşur.

$$V_b = (\chi + E_g) - \phi_m \tag{1.1}$$

Burada V<sub>b</sub> potansiyel bariyer,  $\chi$  yarı<br/>iletkenin elektron ilgisi,  $E_g$  yarı<br/>iletkenin yasak bant aralığı ve  $\phi_m$  metalin iş fonksiyonudur. Yüksek elektron ilgisine sahip CdTe

için (4.28 eV) [8] Ag, Au, Cu, Ni, Mo, C ve Pt gibi metaller omik kontak olarak tercih edilmektedir [9, 10].

J.Frank ve arkadaşları optik ve elektrik yöntemlerin beraber kullanıldığı deneysel çalışmalarında Sn katkılanmış CdTe'ün elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. 40 mm çapındaki CdTe kristali 1x10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> yoğunluğunda Sn eritilerek dikeygradyent dondurma metodu (vertical-gradient freze method) ile büyütülmüş. Doğal bir özellik olarak Fermi seviyesini yasak bant ortalarında tutmada rol oynayan ve yoğun bir donör gibi davranan Sn katkısının CdTe'ün elektronik ve optik özelliklerini domine ettiğini, Fe benzeri katkıların ve Cd boşluklarının tuzaklama merkezleri olduğunu belirtmişler [11].

2007'de Christopher Buurma (Illinouis Üniversitesi) 'Çok Kristal CdTe Güneş Hücreleri İçin Tanecik Sınırları ve Noktasal Kusurlar Üzerine Temel İlkeler Yöntemlerinin Uygulanması' isimli doktora tezinde Yoğunuk Fonksiyonel Teori (DFT) altında VASP programı aracılığıyla GGA yaklaşımı ile tanecik sınırları ile ilgili yapılacak çalışmalara karşılaştırma imkânı oluşturması açısından önce bulk CdTe için hesaplamalar yapmış, ardından hesaplamalarını en yaygın tanecik sınırı olarak kabul edilen Σ3 <111> tanecik sınırı için devam ettirmiş. Gamma merkezli 8x8x8 k-nokta seti (Monkhorst-Pack) ve 343 eV kesilim enerjisi ile bulk yapı için yapılan hesaplamalar sonunda örgü sabitini 6.609 Å ve yasak bant aralığını ise 0.61 eV olarak belirlemiş. Noktasal kusurlara ait hesaplamalar için 64 ve 216 atom içeren bulk süperhücreler içine kusurlar yerleştirişmiş ve kusur oluşum enerjileri hesaplanmış. Bulk metalik Cd ve yarı-metalik Te'ün kimyasal potansitel enerjilerini belirlemek için sırası ile 11x11x6 ve 7x7x6 k-nokta setleri kullanılarak Cd ve Te ilkel hücreleri için hesaplama yapılmış. Ardından doğal noktasal kusurlar için yapılan hesaplamalarda ise kusurlar bulk CdTe örgüsündeki kendi yerlerine yerleştirilirken, arayer kusurları ise karşı atom tarafından çevrelenecek şekilde tetrahedral, oktahedral ve trigonal-düzlem içine yerleştirilmiş. Tanecik sınırları için yapılan hesaplamada A<sup>3</sup>B<sup>3</sup>-plakalı 144 atom ve A<sup>4</sup>B<sup>1</sup>-plakalı 120 atom içeren twin süperhücre kullanılmış. 64-atom, 216-atom içeren yapılar ve twin sınırlar için sırası ile Gamma merkezli 3x3x3, 2x2x2 ve 3x2x2 k-nokta setleri ve 343 eV değerinde kesilim enerjisi belirlenmiş. Bulk-CdTe hesaplamalarının sonucunda önceki çalışmalarla uyumlu sonuçlar bulunmuş, bulk yapıdaki yüksek oluşum enerjili doğal noktasal kusurların twin sınırları boyunca oluşum enerjilerini düşürdüğü ve aralarında bir twin düzlemi bulunan kusur çiftlerinin daha güçsüz bir bağlanma gösterdiği belirtilmiş. Katkılanmış materyallerde Fermi seviyesine yakın kusur seviyelerinin bant ortasındaki durumlara göre aygıt ömrünü önemli ölçüde etkilediği belirtilmiş [12].

Lixing Zhang ve arkadaşları temel ilkeler yöntemi ile tanecik sınırlarının (GBs) yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişler. Çalışmalarında Cd kabuğun taşıyıcı transferine daha az zararlı olduğunu ancak Cu ve Cl gibi safsızlıkların etkisini azaltmanın zor olduğunu; diğer taraftan Te kabuğun iletim bandının minimumunda yüksek bir kusur yoğunluğu oluşturduğunu fakat Cu ve Cl'ün ortak pasifize etkisi ile bütün bu seviyelerin kaldırılabileceğini belirtmişler [13].

Yanfa Yan, C.S. Jiang, X.Z. Wu, R. Noufi, S.-H. Wei, and M.M. Al-Jassim yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanarak yaptıkları çalışmada çok kristalli CdTe'ün tanecik sınırlarının elektronik ve atomik yapısını incelemişler. Transmission Electron Microscopy (TEM) örnekleri yaklaşık 100 µm kalınlığında mekanik cilalanmış ve daha sonra örneklerin ortalarına yaklaşık 5 µm'ye kadar çukurlar açılarak hazırlanmış. Örnekler 4kV'luk Ar iyonu ışını altında 14°'lik eğimle elektron geçirgenliğine inceltilmiş, sonra da 1.5kV'ta temizlenmiş. Frezelemeden kaynaklı hasarı minimuma indirmek için sıvı N<sub>2</sub> soğutma aşamasından geçirilmiş. Yüksek çözünürlüklü TEM'den elde edilen görüntüler MacTempas paket programında incelenmiş. Görüntü sonuçlarına göre tanecik sınırlarında dislokasyon göbekleri elde edilmiş. Elde edilen bu yapı modellerine sonraki aşamada temel ilkeler yöntemi kullanılarak yapılacak toplam enerji hesaplamaları için gevşeme (relaxation) uygulanmış ve sadece iki yapının kararlı kalabildiği saptanmış. Bu tanecik sınırlarına yakın atomlar için temel ilkeler yöntemi ile yoğunluk fonksiyonel teori altında PDOS grafikleri elde edilerek kusursuz bölgelerdeki Cd ve Te atomlarının PDOS değerleri ile karşılaştırılmış.

Tanecik sınırına yakın atomlardan bazılarının diğer atomlarla kurduğu bağ sayısındaki farklılıktan kaynaklı olarak PDOS değerinde pikler elde edilmiş. Örneğin tanecik sınırılarından birinde her Cd atomu dört bağ kurarken diğer tanecik sınırındaki Cd atomu eksik bir bağa sahip olduğundan PDOS eğrisinde bir pik oluşturmuştur. İncelenen üç Te atomunda ise Te atomlarından birine ait PDOS'ta çok belirgin bir pik elde edilmiş. Belirgin piki oluşturan Te atomunun diğer Te atomları ile daha az etkileşimde olduğu görülmüş [14].

N. A. Noor, W. Tahir, Fatima Aslam ve A. Shaukat tarafından yapılan çalışmada ise Yoğunluk fonksiyonel teori altında temel ilkeler yöntemi ile WIEN2K programı aracılığı ile Be katkılı CdTe'ün ikili ve üçlü alaşımları için yapısal, elektronik ve optik özellikleri incelenmiş. GGA fonksiyoneli kullanılarak x= 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1 için Be<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te alaşımının örgü sabiti sırasıyla 6.49, 6.25, 6.04, 5.84 ve 5.61 Å olarak belirlenmiş. Yasak bant aralıkları (X- $\Gamma$ ) ise sırası ile 1.32, 1.80, 2.05, 2.35 ve 3.80 eV olarak hesaplanmış. Çalışmada CdTe'ün direkt bant geçişli olduğu ancak Be katkısıyla deneysel değerlerle uyumlu indirekt geçişli bant yapısı ortaya çıktığı ve Be katkı seviyesinin artmasıyla DOS eğrilerinde de kalıcı bir değişim ortaya çıkardığı belirtilmiş [15].

D.Krasikov, A. Knizhnik, B. Potapkin, S. Selezneva ve T. Sommerer tarafından yürütülen bir başka çalışmada Cu katkısı yapılmış CdTe'ün elektronik özellikleri temel ilkeler yöntemi ile incelenmiş. VASP aracılığıyla HSE hibrit fonksiyoneli ile,  $\Gamma$  merkezli 2x2x2 k-nokta setleri kullanılarak 64 atomlu süperhücre için yapılan hesaplamalar sonucunda Cu atomlarının CdTe bulk yapıda tanecik sınırlarından difüzyonuna işaret eden sonuçlar elde edilmiş [16].

2013 yılında J.L. Roehl ve S.V. Khare tarafından yapılan çalışmada ise bulk CdTe'de Cd yokluğundan oluşan doğal kusurlar ile Cu, Ag, Au ve Mo atomlarının yapıdaki boşluklara katkılanmasıyla oluşturulan kusurlar için temel ilkeler yöntemi ile LDA yaklaşımı altında yoğunluk fonksiyonel teori ile toplam enerji hesaplamaları yapılmış. VASP kullanılarak yapılan hesaplamalarda kesilim enerjisi 275 eV ve örgü sabiti ise 6.43 Å olarak belirlenmiş. Difüzyon bariyer hesaplamaları için 216 atomlu süperhücre kullanılmış. Çalışma sonucunda Ag ve Mo katkılarının difüzyon yolunun simetrik; Cu ve Au için ise asimetrik olduğu belirtilmiş. Ayrıca LDOS eğrilerinde katkıların oluşturduğu simetrik difüzyon bariyerlerindeki bağların kırılması ve işgal edilen seviyelerdeki enerjilerdeki farklıların ortaya çıkardığı elektronik değişimleri tespit etmişler [17].

Dan Mao, C.E. Wickersham, Jr. ve Markus Gloeckler CdTe tanecik sınırlarındaki  $Cl_2$  konsantrasyonlarının ölçülmesi üzerine deneysel bir çalışma yapmışlar ve ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) ile filmdeki toplam Cl'ün %90'ının tanecik sınırlarında yoğunlaştığını gözlemlemişler.  $\Sigma 3 < 111 >$  sınırında Cl'ün tanecik sınırlarına sıkı bağlandığını ve ortalama Cl yüzey yoğunluğunu 2.4x10<sup>14</sup> atom/cm<sup>3</sup>; tanecik sınırlarının içindeki yoğunluğun ise 4x10<sup>17</sup> atom/cm<sup>3</sup> olduğunu belirtmişler [18].

Ji-Sang Park ve ark. CdTe'e ait tanecik sınırlarının kararlılığını ve elektronik araştırmak üzere bir yoğunluk fonksiyonel teori yapısını çalışması gerçekleştirmişler. VASP kullanılarak LDA yaklaşımı altında yapılan çalışmada, kesilim enerjisi 400 eV, optimize örgü sabiti 6.42 Å ve bant aralığı ise 0.64 eV olarak belirlenmiş. Çalışmada temel ilkeler yöntemi ile zinc-blende yapıdaki CdTe için simetrik tilt  $\Sigma$ 3 <111>,  $\Sigma$ 3 <112>,  $\Sigma$ 5 <120> ve  $\Sigma$ 5 <130> sınırlarına ait hesaplamalar yapmışlar ve  $\Sigma 3 < 111 >$  sınırının diğer sınırlara kıyasla en kararlı sınır olduğunu belirtmişler.  $\Sigma 5 < 120 >$  sınırlarının ise  $\Sigma 3 < 112 >$  sınırlarına göre daha kararlı olduğunu bulmuşlar.  $\Sigma 5 < 120 >$  sınırının yerel yapısının Cd ve Te'ün kimyasal potansiyellerine bağlı olduğunu; Cd ya da Te-fazla durumlara göre Cd-Cd (Te-Te) hatalı bağlanmalarının meydana geldiğini, bu yüzden de tanecik sınırlarının elektronik yapılarının kimyasal potansiyellere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan bu hatalı bağların diğer kusurlara oranla yasak bant aralığında daha derin seviyelere sebep olduklarından aygıt performansını kötü etkilediğini sonucuna varmış olsalar da  $\Sigma 5 < 120 >$  sınırındaki hatalı bağların daha

kısa olmasından dolayı elektronik açıdan  $\Sigma 3 < 112 >$  sınırına göre daha yararlı olduğunu belirtmişlerdir [5].

Chuan-Jia Tong ve Keith P. McKenna temel ilkeler yöntemi ile yoğunluk fonksiyonel teori altında CdTe'ün simetrik tilt  $\Sigma 3 < 111 >$ ,  $\Sigma 3 < 112 >$  ve  $\Sigma 5 < 310 >$ tanecik sınırlarının yapılarını ve özelliklerini incelemek üzere bir çalışma yapmışlar. VASP aracılığı ile yapılan çalışmada bulk CdTe için kesilim enerjisi 400 eV, k-nokta seti 5x5x5 (Monkhorst-Pack) ve örgü sabiti 6.53 Å olarak belirlenmiş. HSE06 hibrit fonksiyoneli ile yasak bant aralığını 1.55 eV olarak hesaplamışlar. Tanecik sınırı hesaplamaları için iki sınır içeren süperhücre oluşturmuşlar.  $\Sigma_3 < 111$ > ve  $\Sigma_3 < 112$ > tanecik sınırları için  $3x_3x_1$  k-nokta seti,  $\Sigma_5 < 310$ > tanecik sınırı için ise 3x5x1 k-nokta setlerini kullanmışlar.  $\Sigma 3 < 111 > sınırının en$ kararlı sınır olduğunu, bant aralığında yeni bir durum oluşturmayıp taşıyıcılar açısından nispeten olumlu özellikler gösterdiğini belirtmişler.  $\Sigma 3 < 112 >$  ve  $\Sigma 5 < 310 >$  tanecik sınırlarının Cd-Cd ve Te-Te bağlanmalarından kaynaklı uyarılmış durumlara sebep olduklarından istenmeyen etkileri olduğunu bildirmişler. Yaptıkları çalışmada O, Se, Cl, Na ve Cu'ın tanecik sınırları ayrıştırma etkisini ve ortak elektronik özelliklerini incelemişler. Cl ve Na ile katkılamanın CdTe'de açıkta kalan bağlar yüzünden bant aralığındaki ortaya çıkan tüm durumlar için uygulanabilir bir etkisizleştirme yöntemi olduğunu göstermişler [19].

Hui-Xiong Deng, RuYue Cao ve Su-Huai Wei temel ilkeler yöntemi ile yoğunluk fonksiyonel teori altında ince film güneş hücrelerinde kusurların özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlar. CdTe'ün düşük bir deşik taşıyıcı yoğunluğu ve kısa elektron ömrü olduğunu belirtmişler. Cu katkılanması ile taşıyıcı yoğunluğunun arttırılabileceğini ancak CdTe içine kolaylıkla difüze olabildiğinden Cu katkılamanın CdTe güneş pillerinde uzun vadede dayanıksızlığa yol açtığını belirtmişler. Kadmiyumca eksik durumlarda Cu<sub>Cd</sub> katkılamanın CdTe'de rekombinasyon merkezi olan Te<sub>cd</sub> oluşumuna sebep olduğunu belirtmişler. Bu durumun kadmiyumca zengin büyütme koşullarında V. grup elementleri ile katkılama ile çözülebileceğini öne sürmüşler. Ayrıca CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> alaşımları oluşturmanın Cu katkıları ile birleşme ve düşük enerjili foton absorblamayı arttırabilecek başka bir etkili yöntem olduğunu belirtmişler [20].

#### 1.2 Tezin Amacı

Teknolojik anlamdaki yaygın kullanımlarından dolayı yarıiletkenlere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle üretim maliyetlerini düşürmek ve verimliliği arttırmak için hem deneysel hem de teorik çalışmalar yürütülmektedir. Yarıiletken aygıt performanslarının ve kullanım ömürlerinin uzatılması adına yapılan çalışmalar arasında, temel ilkeler metodu (First-principle methods) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Density Functional Theory, DFT) hesaplamaları, yarıiletkenler üzerinde istenilen değişikliklerin yapılabilmesi için olası durumların analizlerini sağlamada pek çok araştırmacının başvurduğu bir yöntemdir. Bu nedenle; bu çalışmada diğer yarıiletkenler arasında önemli bir yeri olan direkt geçişli yasak bant aralığına sahip CdTe yarıiletkeninin Cu, Ag ve Au metal atomları ile katkılanması ile elektronik yapısındaki değişikliklerin tespit edilmesi; katkı atomlarının yasak bant aralığında oluşturdukları enerji seviyelerinin yorumlanması ve elde edilen bilgilerin tek kristal ve tanecikli CdTe yarıiletkeninin elektronik ve optik alandaki uygulamalarına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

#### 1.3. Hipotez

Bu çalışmada temel ilkeler metodu (first principles method) ile yoğunluk fonksiyonel teori (Density Functional Theory, DFT) altında, CdTe kristalinin yapısal özellikleri ve enerji-bant yapısı hesaplamaları yapılmıştır. CdTe tabanlı güneş pillerinde verimliliği etkileyen faktörlerden biri olarak, tanecik sınırlarına yapılacak katkıların etkisinin incelenmesi için, düşük oluşum enerjili  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına yapılan Cu, Au ve Ag metal katkılarının varlığında enerji-bant yapısında ortaya çıkacak değişimlerin araştırılması için Vasp programı ile bant-DOS hesapları yapılarak katkısız durumlar ile kıyaslanması planlanmıştır.

# KRİSTAL YAPILAR

### 2.1 Kristal Yapılar

Bir katıyı oluşturan atom ya da moleküllerin dizilişleri birbirini tekrar eden gruplar şeklinde bir düzen gösteriyorsa böyle bir katıya kristal yapı denir. Kristal yapılarda periyodiklik atom dizilişlerine dair en belirgin özelliktir. Bazı katılarda ise kristal yapılardaki gibi düzgün ve periyodik bir geometri görülmez. Bunlara kristal olmayan yapılar denir.

Katı malzemeler içindeki atomların kendilerine has dizilişleri katıya ait pek çok fiziksel özelliği belirlediği için katı bir malzemenin davranışının anlaşılabilmesi adına atom dizilişlerinin araştırılması önemlidir. Kristal yapılar incelenirken yapıyı oluşturan atomlardan ziyade atom dizilişlerinin oluşturduğu geometrik yapı ile ilgilenilir [21]. Yapı içindeki her atomu bir nokta ile temsil edecek olursak, kristal bir yapıda katıya özgü bir düzen içinde tekrar eden nokta grupları görürüz. Bu nokta gruplarına kristal örgü ya da kafes yapısı denir. Atomları temsil eden noktalara ise örgü noktaları denir. Bazı kristallerde her örgü noktasında tek bir atom bulunurken bazılarında birden fazla atom ya da atom grupları bulunabilir. Bu atom gruplarına baz denir. Yani bir kristal yapı örgü noktaları ve bazların birleşiminden oluşur. Şekil 2.1'de bir kristal yapışı oluşturan örgü noktaları ve baz gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Kristal Yapı = Örgü + Baz

Kristal içindeki atomların oluşturduğu ve kristale ait tüm özellikleri taşıyan en küçük atom grubuna ise birim hücre denir. Bir kristal yapı birbirini tekrar eden birim hücrelerden oluşmuştur. Birim hücre  $\vec{a}_{1,}\vec{a}_{2,}\vec{a}_{3}$  vektörleri ve bu vektörlerin arasında kalan  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  açılarından oluşan örgü parametreleri ile tanımlanır.



Şekil 2.2 İki ve üç boyutta kristal örgü, birim hücre ve örgü parametreleri

Aslında bir kristal yapı birim hücreyi temsil eden vektörlerin ötelenmeleri ile oluşan tekrarlı birim hücreler bütünüdür. Öteleme işlemlerinin sonunda kristal geometrisi korunur.

 $\vec{a}_{1,} \vec{a}_{2,} \vec{a}_{3}$ öteleme vektöleri ve u, v ve w keyfi tam sayılar olmak üzere üç boyutlu bir kristal örgüdeki herhangi bir atomun yeri;

$$\vec{R} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \tag{2.1}$$

şeklinde tanımlanabilir.

Birim hücrenin olabilecek en küçük hacimli haline ise "ilkel hücre" denir. İlkel hücre uygun öteleme işlemlerinin ardından bütün uzayı doldurur. Birim hücrenin boyutları seçilen atom gruplarına bağlı iken, ilkel hücre  $\vec{a}_{1}$ ,  $\vec{a}_{2}$ ,  $\vec{a}_{3}$  eksenlerinin belirlediği paralel kenar prizmadır ve hacmi;

$$V = \vec{a}_1. \ (\vec{a}_2 \ x \ \vec{a}_3) \tag{2.2}$$

bağıntısı ile verilir.

Bilinen en genel ilkel hücre Wigner-Seitz hücresidir. Seçilen bir örgü noktasını diğer örgü noktalarına birleştiren eksenlerin orta dikmeleri ile sınırlanan en küçük hacimli bölgeye Wigner-Seitz hücresi denir.



Şekil 2.3 Wigner-Seitz ilkel hücresinin gösterimi [22]

İlkel hücre seçiminde önce bir örgü noktası seçilir. Bu örgü noktasını diğer komşu örgülere birleştiren doğru parçaları çizilir. Daha sonra bu doğru parçalarının orta dikmeleri çizilir. Oluşan kapalı alan Wigner-Seitz hücresini oluşturur [22, 23].

## 2.2 Örgü Simetrileri

Kristal yapı örgü noktalarında bulunan bazların tekrarıyla oluştuğundan simetri kristal yapılar için doğal bir sonuçtur. Kristal yapılara uygulanabilecek çeşitli simetri işlemleri şunlardır:

Öteleme simetrisi; Bir örgü noktasından üç boyutta  $\vec{R} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$  kadar ötelenmesiyle aynı dizilişin elde edilmesini sağlar.

*Dönme simetrisi*; örgü noktasının  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$  ve  $2\pi/6$  radyanlık dönme sonucunda kendisiyle çakıştığı durumdur.  $2\pi/5$  ve  $2\pi/7$  radyanlık dönme işleminin ardından ise çakışan bir örgü bulunmaz.

Yansıma simetrisi; Bir örgünün seçilen bir düzleme gore simetrik olması durumudur.

*İnversiyon*; Örgü noktası  $\pi$  kadar döndürülür ve dönme eksenine dik düzleme göre yansıma işlemi uygulanır. Bunun sonucunda  $\vec{r}$  konumu -  $\vec{r}'$ ye taşınmış olur.

Simetri işlemlerinin sonunda atom grupları tekrarlanarak uzayı doldurur ve makroskobik kristal elde edilir [22, 24].

### 2.3 Kristal Örgü Sistemleri ve Bravais Örgü Türleri

Üç boyutlu bir kristalde birim hücrenin  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  vektörleri ve eksenler arasındaki  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  açıları ile belirlendiğini göz önünde bulundurursak bu parametreler altında örgülerin ötelenmesi ve simetri işlemlerinin ardından farklı şekillerde örgü türleri elde edebileceğimizi görürüz. Bu örgü çeşitleri Bravais örgüleri olarak adlandırılırlar. İki boyutta 5 farklı Bravais örgü türü vardır. Şekil 2.4'te bu örgü türleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4 İki boyutta Bravais örgüleri [22]

Üç boyutta ise kübik, hekzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere 7 farklı kristal sistemine ait toplam 14 adet Bravais örgüsü bulunur. Tablo 2.1'de 7 kristal sistemi ve bunlara ait Bravais örgüleri gösterilmektedir.

7 Kristel Sistemi	14 Bravais Örgüsü			
7 Kristal Sistemi	Basit	Taban Merkezli	Cisim Merkezli	Yüzey Merkezli
1. Triklinik	$\left( \begin{array}{c} \gamma \\ \beta \\ \alpha \\ b \end{array} \right)^{c}$			
2. Monoklinik	$\beta \neq 90^{\circ}$ $a \neq c$ $\beta \neq c$ $\beta \neq c$	$\beta \neq 90^{\circ}$ $a \neq c$ $a \neq c$ $b$		
3. Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
4. Tetragonal	$a \neq c$		$a \neq c$ $a \neq c$ a	
5. Rombohedral	$ \begin{array}{c} \alpha \neq 90^{\circ} \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha$			
6. Hekzagonal	$\gamma = 120^{\circ}$			
7. Kübik			a	a a a

**Tablo 2.1** Yedi kristal sistemi ve bunlara ait Bravais örgüleri [25]

### 2.4 Miller İndisleri

Kristal yapı analizlerinde atomik dizilişler, doğrultu ve düzlemler tarif edilirken Miller indisleri kullanılır. Her bir örgü noktasının yeri (x, y, z) koordinatları ile belirtilir. Kristal doğrultuları orjinden (x, y, z) kadar uzaklaşılmış ise [xyz] vektörü ile gösterilir. Kübik bir yapı için en, boy ve derinlik birer koordinatla verilir. Yapının gerçek boyutları yerine atomların yerleştikleri konumlar arası uzaklıklar bir birim olacak şekilde belirlenir. Örneğin kübik yapıda her bir köşedeki atom konumu için bulundukları konumların kartezyen koordinatlarından bahsederiz. Orjindeki bir atom (0, 0, 0) konumu ile tanımlanmak üzere x, y ve z' nin alacağı değerler bu atomdan hangi yönde kaç birim uzaklaşacağımızı tarif eder [26, 27]. Şekil 2.5' te cisim merkezli kübik yapıda atomların bulundukları koordinatlar ve yapı içindeki bazı doğrultular gösterilmektedir.



**Şekil 2.5** Cisim merkezli kübik yapıda örgü noktalarının koordinatları ve doğrultular

Kristal yapıda düzlemleri adlandırmak için ilk adım düzlemlerin koordinat eksenlerini kestiği noktaların belirlenmesidir. Bu noktalar (x y z) gibi yay parantezi ile gösterilir. Daha sonra bu noktaların tersleri alınır. (1/x, 1/y, 1/z) gibi. Bu sonuç tam sayı çıkmıyor ise en küçük tamsayı elde edilecek şekilde ortak bir çarpan ile çarpılır ve tamsayı haline getirilir. Örneğin koordinat eksenlerini 1, 1 ve 2 noktalarında kesen bir düzlemi adlandırmak için terslerini aldığımızda (1, 1, 1/2) indislerini buluruz. Sonucu tamsayı haline getirecek en küçük ortak çarpan 2 ile çarparsak elde edeceğimiz değer (2, 2, 1) olacaktır. Şekil 2.6' da (2, 2, 1) düzlemi ile birlikte bazı kristal düzlemleri ve bu düzlemlere ait Miller indisleri gösterilmektedir [22, 26].



Şekil 2.6 Kübik yapıda bazı kristal düzlemleri ve indisleri.

### 2.5 Kristal Yapı Türleri

#### 2.5.1 Yüzey Merkezli Kübik Yapı (FCC)

Yüzey merkezli kübik yapıda birim hücrenin her bir köşesinde ve kübün her bir yüzey merkezinde de birer atom yer alır. Köşelerde yer alan atomların  $\frac{1}{8}$  'i, yüzeydeki atomların ise  $\frac{1}{2}$  'si birim hücreye dahil olduğundan toplam atom sayısı  $8*\frac{1}{8} + 6*\frac{1}{2} = 4$ ' tür. Şekil 2.7 de yüzey merkezli kübik yapının birim hücresi gösterilmektedir.



Şekil 2.7 Yüzey merkezli kübik yapının örgü noktaları [28]

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi bu yapıda birim hücrenin bir kenarı ile atom yarıçapı arasında  $4R = a\sqrt{2}$  bağıntısı vardır.



Şekil 2.8 Örgü sabiti a olan örgünün yüzey köşegeni
## 2.5.1.1 Çinko Sülfür - Elmas Yapı

İç içe geçmiş iki FCC yapıdan oluşan çinko sülfür (zincblende) yapının uzay grubu F43m (216) dır. Köşelerde ve yüzeylerdeki atom sayısına ek olarak 4 atom da hücre içerisinde bulunur. Atomik koordinatları

Zn 0.00 0.00 0.00

S 0.25 0.25 0.25

şeklindedir. ZnS, GaAs, InAs, ZnTe, AlAs gibi bir çok kristal bu yapıdadır. Şekil 2.9 zincblende yapıyı göstermektedir.



Şekil 2.9 Çinko Sülfür (zincblende) yapı [29]

Elmas yapı ise zincblende yapıda olduğu gibi iç içe geçmiş iki FCC yapıdan oluşmakla beraber tek tip baz atomu içerir. Si, Ge gibi. Şekil 2.10' da elmas yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.10 Elmas yapı [29]

#### 2.5.2 Hacim Merkezli Kübik Yapı (BCC)

Bu yapıda FCC yapıdaki gibi köşelerde birer atom bulunurken hücre merkezinde bir atom yerleşmiştir. Dolayısıyla toplam atom sayısı  $8*\frac{1}{8} + 1 = 2$  'dir. Şekil 2.11 hacim merkezli kübik yapıyı göstermektedir.



Şekil 2.11 Hacim merkezli kübik yapıda örgü noktaları

Şekil 2.12 de gösterildiği gibi hacim merkezli kübik yapıda birim hücrenin bir kenarı ile atom yarıçapı arasında  $4R = a\sqrt{3}$  bağıntısı vardır.



**Şekil 2.12** Hacim merkezli kübik yapıda cisim köşegen uzunluğu ve örgü sabiti [28]

#### 2.5.3 Sıkı Paketlenmiş Hekzagonal Yapı (HCP)

Bu yapı basit hekzagonal ve sıkı paketlenmiş olmak üzere iki sınıfta incelenir. Basit hegzagonal yapıda köşelerde birer atom olmak üzere toplam  $12 * \frac{1}{6} = 2$  atom bulunur.

Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıda ise atomlar altıgen prizma simetrisine göre konumlanmışlardır. Altta ve üstteki altıgenin merkezlerinde birer atom, her bir köşede bir atom olmak üzere 12 atom bulunurken, yapının orta kısmında ise 3 atom yerleşmiştir. Köşelerdeki ve merkezlerdeki atomlar diğer birim hücreler ile paylaşıldığından sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıda toplam atom sayısı 2 \*  $\frac{1}{2}$  + 12\*  $\frac{1}{6}$  + 3 = 6 'dır. Bu yapıda kristal kenar uzunluğu a olmak üzere a = 2R ve c = 2R  $\sqrt{\frac{8}{3}}$  tür. İdeal yapıda c/a = 1,633' tür.



Şekil 2.13 Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapıda örgü noktaları [28]

#### 2.5.3.1 Wurtzite Yapı

Hekzagonal yapıda bir çinko sülfat türevidir. İç içe geçmiş iki hcp yapıdan oluşmaktadır. Birim hücrede toplam 4 baz atomu bulunur. Atom dizilişleri ABABAB şeklindedir. İki farklı türden baz atomu bulunan bu yapı elmas yapıya benzer şekilde kristallenir. Zincblende yapıdaki iç içe geçmiş tetrahedral yapının [111] ekseni etrafında döndürülmesi ile wurtzite yapı elde edilir. Şekil 2.14 te wurtzite yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.14 Wurtzite yapı [30]

## 2.6 Ters Örgü ve Brillouin Bölgesi (BZ)

Kristal yapı analizlerinde kristalin anlaşılması için kırınım özelliklerine bakılır. Bragg tarafından ifade edilen kırınım yasası, birbirine paralel iki düzleme belli bir açı ile gelen ışınların düzlemlerden yansıdıklarında aralarında bir faz farkı olacağını söyler. Kristal yapıdaki her bir elektrondan kaynaklanan saçılmalar için bir Fourier dönüşümüne ihtiyaç duyulur. Ters örgü bu dönüşümleri kolaylaştıran bir kavramdır. Kristalin temel örgü vektörlerinin gerçek uzaydaki biriminin tersi (1/uzunluk) alındığı için ters örgü olarak isimlendirilir.

Bravais örgüsü gerçek uzayda öteleme simetrisine sahip bir örgüdür.

 $\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3$  kadar bir ötelenme ile kristalin fiziksel özellikleri değişmeyecektir. f( $\vec{r}$ ) fonksiyonu  $\vec{T}$  ötelemesi altında değişmeyen periyodik bir fonksiyon olmak üzere

$$f(\vec{r} + \vec{T}) = f(\vec{r})$$
 (2.3)

yazılabilir [22].

Ters örgüde her bir nokta kristal içindeki bir düzlem takımına karşılık gelir ve bu düzlem takımının yönelimi ve aralarındaki uzaklık hakkında bilgi verir.

 $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  düzlem dalga olmak üzere, örgünün periyodikliğini sağlayacak bir  $\vec{k}$  dalga vektörü seçilir. Fourier analizinde işlemleri kolaylaştırmak adına  $\vec{k}$  dalga vektörü yerine örgü periyodikliğini koruyan bir  $\vec{G}$  düzlem dalga vektör seti seçilir. Kristal örgünün gerçek ilkel öteleme vektöreleri  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $\vec{a}_3$  ile ters örgünün ilkel vektörleri arasında

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a} \cdot 2 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 3}{\vec{a} \cdot 1.(\vec{a} \cdot 2 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 3)} \qquad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a} \cdot 3 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 1}{\vec{a} \cdot 1.(\vec{a} \cdot 2 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 3)} \qquad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a} \cdot 1 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 2}{\vec{a} \cdot 1.(\vec{a} \cdot 2 \cdot \vec{x} \cdot \vec{a} \cdot 3)} \qquad (2.4)$$

ilişkisi vardır. Örgüdeki her vektörün diğer iki eksen vektörüne dikliğinden

$$a_i \ b_j = 2\pi \ \delta_{ij} \tag{2.5}$$

yazılabilir. m<sub>1,</sub> m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> birer tamsayı olmak üzere, ters örgü vektörü  $\vec{G}$ 

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$$
 (2.6)

olarak yazilabilir.



$$a_i b_i = 2\pi \delta_{ii}$$

Şekil 2.15 Gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

f ( $\vec{r}$ ) fonksiyonu,  $\vec{T}$  ötelemesi altında değişmeyen bir fiziksel büyüklüğü (yük yoğunluğu, elektron sayı yoğunluğu, manyetik moment yoğunluğu) ifade eden bir fonksiyon olmak üzere f ( $\vec{r} + \vec{T}$ ) = f ( $\vec{r}$ ) koşulunu sağlar.

 $\vec{G}$  ters örgü vektörü  $f_{\vec{G}}$  de f ( $\vec{r}$ ) ' nin Fourier dönüşümü olacak şekilde f ( $\vec{r}$ ) fonksiyonu  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$  düzlem dalgaları cinsinden açıldığında

$$f(\vec{r}) = \sum_{t \ i \ m \ d} e^{i \ \vec{G} \vec{r}} f_{\vec{d}}$$
(2.7)

yazılabilir [21, 22, 24].

Şekil 2.16 ve 2.17' de basit kübik yapı (sc), cisim merkezli kübik yapı (bcc) ve yüzey merkezli kübik yapının (fcc) gerçek örgü ve ters örgü vektörleri arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 2.16 Basit kübik yapının gerçek örgü ve ters örgü vektörleri



Şekil 2.17 Yüzey merkezli ve cisim merkezli yapının gerçek örgü ve ters örgü vektörleri

Ters örgünün bazı önemli özellikleri şunlardır:

- 1. Gerçek uzayın birim vektörleri olan  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörleriyle tanımlanan her örgünün  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  vektörleri ile verilen bir karşıt örgüsü vardır.
- 2. Eğer  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ortogonal ise  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  de ortogonaldir.
- 3. Ters örgüdeki her bir ters örgü vektörü gerçek örgü düzlemine diktir.

$$\vec{T}$$
.  $\vec{G}$  =  $(u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3)$ .  $(m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3)$  (2.8)

 $= 2\pi (u_1m_1 + u_2m_2 + u_3m_3) = 2\pi N$ 

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

Gerçek örgü hacmi :  $\Omega = \vec{a}_{1*} (\vec{a}_2 \ x \ \vec{a}_3)$  (2.9)

Ters örgü hacmi : 
$$\Omega_k = \vec{b}_{1*} (\vec{b}_2 \ x \ \vec{b}_3) = 8 \frac{\pi^3}{\Omega}$$
 (2.10)

5. Gerçek örgü kendi ters örgüsünün tersidir.

Ters örgüdeki ilkel birim hücre Brillouin bölgeleri ya da Wigner-Seitz hücresi olarak isimlendirilir. Başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktasına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan en küçük hacim birinci Brillouin bölgesidir. Brillouin bölgesi Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösteren bölgedir. Bragg kırınım koşuluna göre kristale gelen x- ışını demetinin  $\vec{k}$  dalga vektörünün büyüklüğü  $\vec{G}$  ters örgü vektörünün orta noktasından geçen ve  $\vec{G}$  ye dik olan düzlemde son bulmalıdır. Kırınıma uğrayan x- ışınının  $\vec{k}$  dalga vektörünün yönü ve büyüklüğü  $2\vec{k}$ .  $\vec{G} = \vec{G}^2$  denklemini sağlamalıdır [22, 24].



Şekil 2.18 Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi [22]

#### 2.6.1 Yüksek Simetri Noktaları

Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.19 da gösterilmiştir. Yüksek simetri noktalarının koordinatları ters örgüde;  $\Gamma$  (0, 0, 0); L (1/2, 1/2, 1/2) ; X (1/2, 0, 1/2); W (1/2, 1/4, 3/4) ; K (3/8, 3/8, 3/4) şeklindedir. Temel simetri yönleri ise  $\Delta = \Gamma (0, 0, 0) - X (1/2, 0, 1/2)$ 

 $\Lambda = \Gamma (0, 0, 0) - L (1/2, 1/2, 1/2)$ 

 $\Sigma = \Gamma$  (0, 0, 0) – K (3/8, 3/8, 3/4) doğrultusundadır.

Bütün yapılarda  $\Gamma$  noktası Brillouin bölgesinin merkezindedir ve bant yapısında belirleyici özelliğe sahiptir.



Şekil 2.19 Fcc yapının birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları [31]

Simetri noktalarının kartezyen koordinatlar cinsinden ifadesi ise

$$\vec{I} = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) \qquad \vec{X} = \frac{2\pi}{a} (1,0,0) \qquad \vec{L} = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$(2.11)$$

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{a} (3/4, 3/4, 0) \qquad \vec{U} = \frac{2\pi}{a} (1, 1/4, 1/4) \qquad \overrightarrow{W} = \frac{2\pi}{a} (1, 1/2, 0)$$

şeklindedir.

Basit kübik yapının Brillouin bölgesi şekil 2.20 deki gibidir:



**Şekil 2.20** Basit kübik yapının Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları [32] Şekil 2.20 de görüldüğü gibi basit kübik yapıda dört simetri noktası bulunmaktadır. Bu noktaların kartezyen koordinatlar cinsinden ifadesi,

$$\vec{\Gamma} = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) \qquad \vec{X} = \frac{2\pi}{a} (1/2,0,0) \qquad \vec{M} = \frac{2\pi}{a} (1/2,1/2,0) \qquad (2.12)$$
$$\vec{R} = \frac{2\pi}{a} (1/2,1/2,1/2)$$

şeklindedir. Temel simetri yönleri ise

$$\Delta = \Gamma - X$$
  $\Lambda = \Gamma - R$   $\Sigma = \Gamma - M$ 

doğrultularındadır.

Hacim merkezli kübik yapının Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları Şekil 2.21 de gösterilmektedir.

Bcc yapı için simetri noktaları  $\Gamma$ , H, N, P ve bunların kartezyen koordinatlardaki konumları;

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) \qquad H = \frac{2\pi}{a} (1,0,0) \qquad N = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 0) \qquad (2.13)$$
$$P = \frac{2\pi}{a} (1/2, 1/2, 1/2)$$

şeklindedir. Temel simetri yönleri ise

$$\Delta = \Gamma - H \qquad \qquad \Lambda = \Gamma - P \qquad \qquad \Sigma = \Gamma - N$$

doğrultularındadır [54].



Şekil 2.21 BCC yapının Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları [32]

# 2.7 Kristal Yapılarda Tanecik Sınırları (Grain Boundaries)

Malzemelerin çok kristalli yapısı, yapıyı oluşturan temel örgü taneciklerin tekrarlı bir şekilde bazen aynı; bazen ise farklı yönelimlere sahip olacak şekilde karşılaşması ile oluşur. Farklı yönelimlere sahip taneciklerin karşılaştığı esnada meydana gelen ara yüzeylere 'tanecik sınırı' (TS) denir. Tanecik sınırları, kristal yapılardaki çizgisel kusurlara (dislokasyon) benzer şekilde, faz geçişleri ya da mekanik süreçler sırasında rastlantısal olarak ortaya çıkan kusurlardır [33].



Şekil 2.22 Kristal yapılarda tanecik sınırlarının oluşumu [33]

Kristalleşme esnasında atomlar bir araya gelerek bütün kristalin bilgisini taşıyan küçük bir model oluştururlar. Diğer atomlar da bu modele eklenerek tanecik denilen periyodik olarak sıralanmış atom kümelerini oluştururlar. Kristalleşme süreci tek bir noktada olmayıp malzeme içinde farklı noktalarda başladığından ve birbirinden bağımsız geliştiğinden, farklı yönelimlere sahip tanecik gruplarıyla karşılaşırız. Bu nedenle tanecik grupları birbiriyle karşılaştıklarında aralarında kusursuz bir birleşmeden ziyade, taneciklerin yanlış yönelimlerine ve tanecik sınır düzleminin yönelimine bağlı olarak şekillenen sınırlar oluştururlar.

Tanecik sınırları yüksek enerjili kusurlardır. Sınırlardaki ve sınıra yakın atomların kuracakları kimyasal bağların bir kısmı kurulamaz. Bu nedenle tanecik sınırları bol miktarda açıkta kalan bağ içerdiklerinden iç kısımlara göre daha yüksek enerjiye sahip olurlar. Bu yüzden mevcut kusurlardan kurtulmak adına enerjiyi minimuma indirecek kombinasyonlar oluşturulmaya çalışılır [34, 35].

Aşağıdaki şekilde tanecik sınırlarını tanımlamak için kullanılan bazı parametreler gösterilmektedir.



Şekil 2.23 Tanecik sınırlarını belirleyen değişkenler [36]

Yukarıdaki şekilde *Xı, Yı, Zı* ve *Xu, Yu, Zu*ı sırası ile koordinat eksenleri, O dönme ekseni,  $\theta$  dönme açısı ve **n** tanecik sınır düzleminin yönelimini belirleyen normal vektördür. Şekil 2.7.3'te Tanecik I'den Tanecik II' ye yönelmiş **n** normal vektör ve normal boyunca konumun **h** ile tanımlandığı bir tanecik sınırı gösterilmektedir.



Şekil 2.24 Her iki taneciğin farklı yönelimi sonucu oluşan tanecik sınırı [36]

Tanecik sınırları genel olarak beş bağımsız parametreyle karakterize edilirler. Bu parametrelerden üçü şekil 2.7.2'de gösterilen Tanecik I ve Tanecik II' nin ortak yanlış yönelimini belirler. Bu yanlış yönelim tanecikleri uygun eşleşmeye getiren bir dönme ile tanımlanır. O dönme ekseni (2 serbestlik derecesi) ve  $\theta$  açısı (1 serbestlik derecesi) olmak üzere tanecikler arasındaki sınır **n** normali (2 serbestlik derecesi) ile tanımlanır.

Tanecik sınırları içim kullanılan notasyon  $\theta^{\circ}[h_{o}k_{o}l_{o}]$ ,  $(h_{ni}k_{ni}l_{ni})$  şeklindedir. Taneciğin yanlış yönelimi her iki tanecik için de özdeş olan O =  $[h_{o}k_{o}l_{o}]$  ekseni ile tanımlanır. Burada tanecik sınır düzleminden bahsedilirken, taneciklerden biri için kullanılan  $\theta^{\circ}[h_{o}k_{o}l_{o}]$ ,  $(h_{ni}k_{ni}l_{ni})$  gösterimi ya da tanecik sınır düzleminin diğer tarafını ifade eden  $\theta^{\circ}[h_{o}k_{o}l_{o}]$ ,  $(h_{ni}k_{ni}l_{ni})/[h_{u}k_{u}l_{u}]$  gösterimi kullanılır. Tanecik sınırlarını tanımlamada şu ana kadar bahsedilen beş bağımsız makroskobik serbestlik derecesine ek olarak bu parametrelere bağlı olarak değişen dört mikroskobik parametre daha bulunmaktadır. Bunlar  $\tau$  öteleme vektörü (üç serbestlik derecesi) ve d tanecik sınır düzleminin konumudur (bir serbestlik derecesi).

Wolf ve Lutsko tanecik sınırlarını birinci ve ikinci taneciğin karşılaştığı düzlemlerin Miller indisleri ve bükülme (Twist) açıları cinsinden dört gruba ayırmıştır [37]. Tanecik sınır düzlemi dönme eksenine dik ise '*twist tanecik sınırı*' adını alır. Tanecik sınırı dönme eksenine paralel olduğunda ise '*tilt tanecik sınırı*' olarak isimlendirilir. Eğer komşu tanecikler birbirlerinin simetriği iseler bu tip sınırlara '*simetrik tanecik sınırları*' denir. Simetrik olmayan diğer sınırlar ise '*asimetrik tilt tanecik sınırları*' olarak isimlendirilirler (Şekil 2.7.3).

Simetrik Tilt Tanecik Sınırı	${h_1k_1l_1} = {h_2k_2l_2}$ ve $\varphi=0$
Asimetrik Tilt Tanecik Sınırı	${h_1k_1l_1} \neq {h_2k_2l_2}$ ve $\varphi=0$
Twist Tanecik Sınırı	${h_1k_1l_1} = {h_2k_2l_2}$ ve $\varphi \neq 0$
Karışık Tanecik Sınırı	$\{h_1k_1l_1\} \neq \{h_2k_2l_2\}$ ve $\varphi \neq 0$



**Şekil 2.25** Farklı tiplerdeki tanecik sınırlarının yönelimi ve dönme eksenleri arasındaki ilişki (a)Twist tanecik sınırı; (b) Asimetrik tilt sınırı (c) Simetrik tilt sınırı [36]

Tanecik sınırları dönme açılarına göre düşük açılı ve yüksek açılı sınırlar olmak üzere iki grupta incelenirler. Düşük açılı tanecik sınırlarında komşu tanecikler arasındaki açı yaklaşık 15° 'den daha azdır ve tanecikler arasında art arda dizilmiş dislokasyonlar olarak düşünülebilir. Tanecik sınırlarındaki yönelim açıları10-15° 'den büyük ise bu sınırlara yüksek açılı tanecik sınırları denir.



Şekil 2.26 Düşük açılı ve yüksek açılı tilt tanecik sınırları [36]

Tanecik sınırlarının atomik yapıları incelenirken iki taneciğin birbirine göre yönelimlerindeki olasılıklara bakıldığında bazı özel yönelimler dikkat çekmektedir. Bu yönelimler çakışan nokta örgü modeli (Coincidence Site Lattice, CSL) ile açıklanmaktadır. Bu modele göre; iki kristal arasında bütün üstüste binme boyunca devam eden ve bir süper-örgü oluşturan çakışmalar meydana gelir. Bu sonuç daha çok atomun çakışması halinde, tanecik sınırının enerjisinin daha düşük olması durumu ile açıklanmaktadır.

Çakışan nokta örgü modeli (CSL) ilk kez Kronberg ve Wilson tarafından ortaya atılmıştır [38]. Burada içiçe geçmiş iki örgüyü ortak konumlara getiren bir döndürme ile üç boyutlu bir süper örgü oluşturulur. CSL modelinde çakışan örgü konumlarının tüm örgü konumlarına oranı olarak ifade edilen çakışma indeksinden söz edilir. Çakışma indeksi  $\Sigma$  ile gösterilir ve

$$\Sigma = \frac{\varsigma a k i \varsigma a n n o k talar i n sayısı}{t üm örgü n o k talar i n i n sayısı} = \frac{1}{\rho}$$
(2.14)



**Şekil 2.27** Çakışan örgü noktalarının oluşumu. Lattice 2'nin döndürülmesi sonucu Lattice 1'e ait noktalardan bazılarıyla çakışmaların oluşumu (çakışan noktalar siyah noktalar ile gösterilmiştir.) [39]

Ranganathan aşağıdaki gibi verilen bir  $\Sigma$  değerinden çakışan örgü noktalarının oluşturabileceğini öne sürmüştür [6].

$$\Sigma = x^2 + Ny^2$$
,  $N = h^2 + k^2 + l^2$  (2.15)

Burada x ve y pozitif tam sayılar olmak üzere, örgü noktalarındaki kartezyen koordinatları temsil etmektedir. Kübik materyaller için çoğu çakışan örgü noktaları <hkl> yönlerinde 180 derecelik bir dönme ile elde edilebilir. Çakışma indeksi  $\Sigma$  tek sayı olmalıdır. Yanlış yönelim açısı  $\theta$  aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$\theta = 2 \tan^{-1} (x/y) \sqrt{N}$$
 (2.16)

Aynı  $\Sigma$  değeri ile x, y ve N'in farklı kombinasyonları oluşturulabilir. Bu nedenle yanlış yönelim açılarındaki farklılıklar a, b, c... gibi isimlendirmeler kullanılarak ayırdedilebilir. Örneğin a en küçük açı iken; b en yakın diğer açıdır [39].

Çakışma indeksi  $\Sigma$  verilen bir eksen etrafında  $\theta$  açısına bağlı olarak süreksiz değişkenlik gösterir. Aşağıdaki tabloda kübik materyaller için <110> civarındaki tanecik sınırlarındaki çakışma indeksi ile  $\theta$  açısı arasındaki ilişkiyi gösterilmektedir.

$\theta^0 < 110 >$	Σ
0	1
26.53	19
31.59	27
38.94	9
50.48	11
58.99	33
70.53	3

**Tablo 2.7** Farklı yanlış yönelim açıları ( $\theta$ ) için çakışma indeksinin ( $\Sigma$ ) değerleri[35]

Tablodan görüleceği gibi çakışma indeksi dönme açısıyla orantılı olarak değişmemektedir. Benzer şekilde deneysel sonuçlar düşük  $\Sigma$  değerine sahip tanecik sınırları daha düşük enerjili olma eğilimi gösterseler bile tanecik sınırlarının enerjisi ile  $\Sigma$  değeri arasında da doğru orantılı bir ilişki olduğu söylemek mümkün değildir [35].



**Şekil 2.28** Alüminyumda; a) <100> ekseni etrafında simetrik tilt sınırlara ait enerjiler b) <110> ekseni etrafında simetrik tilt sınırlara ait enerjiler [40]

Grafikler incelendiğinde düşük enerjili tanecik sınırlarının belirli  $\Sigma$  değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Düşük  $\Sigma$  değerli özel sınırlar, tanecik sınırlarındaki kusurlar için bir anlamda küçük sapmaları önleyici özellik göstermektedirler. Bu nedenle tanecik sınırları ile ilgili çalışmalarda düşük  $\Sigma$  değerli tanecik sınırları tercih edilmektedir [39, 40].

CdTe tabanlı ince film üretim tekniklerine bakıldığında katkılama işlemleri yarıiletken özelliklerini değiştirdiğinden, aygıt verimliliğini arttırabilen etkilere sahiptir. Örneğin bakırın (Cu) arka kontak (back contact) olarak kullanılması ptipi bir katkılama oluşturur ve arka kontak bariyer oluşumunu azaltabilir. Ancak bakırın tanecik sınırlarından difüzyonu aygıt ömrünü azaltan etkiye sahiptir [9]. Ag katkılı CdTe'de ise Hall ölçümleri sonucu mobilite ve taşıyıcı yoğunluğunda artış ve taneciklerde şekil ve büyüklük açısından belirgin değişimler görülmektedir [9, 41]. Genel olarak Cu, Au, Ag ve Mo gibi metal katkılarının CdTe yarıiletkeni üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmalarda, metal atomlarının difüzyonunun aygıt verimliliğini ve ömrünü olumsuz yönde etkilediği ortaya konulmuştur [42].

# **3** Elektronik yapı hesaplama yöntemleri

# 3.1 Giriş

Bir malzemenin moleküler ve atomik düzeyde üç-boyutlu yapısının modellenmesi ve bu sayede sahip olduğu yapısal özelliklerin anlaşılması uzun yıllar hem fizik hem de kimya alanındaki araştırmalar için zor ve önemli bir konu haline gelmiştir. Deneysel çalışmaların yanında bilgisayar teknolojilerindeki gelişmelerin bir sonucu olarak simülasyon olanaklarının artması bu alandaki çalışmalara hız kazandırmıştır.

Katıların özelliklerinin anlaşılabilmesi için malzemenin enerji-bant yapısını ortaya koyan elektronik yapı hesaplamaları yapılmaktadır. Enerji-bant yapısı kristale ait yapısal, elektriksel ve optik özelliklerin anlaşılmasını sağlar. Kristal bir katının enerji-bant yapısının incelenmesi için kristal atomlarının elektron durumları belirlenmelidir. Ancak bir katı çok sayıda atom içerdiğinden katıdaki her atomun elektron durumlarına ve bu elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerine bakılması gerekmektedir. Bu ise çok karmaşık bir iştir. Bu noktada elektronik yapı hesaplamalarında kuantum fiziğinden yararlanılır [21].

Bu bölümde elektronik yapı hesaplarında kullanılan yöntemler ve yaklaşımlar hakkında bilgi verilecektir.

# 3.2 Çok Parçacık Problemi

Çok sayıda atomdan oluşan bir kristal yapıyı tanımlayabilmek için kristali oluşturan atomlardan bahsetmemiz gerekir. Atomların bilmemiz gereken en temel özellikleri; konumları, dolayısıyla çekirdeklerinin ve elektronlarının nerede konumlandıkları, sahip oldukları enerjiler ve bu enerjilerin nasıl değiştikleridir [21,47].

Kuantum mekaniği atomlara ait çözümlemeler yapabilmek için Schrödinger dalga denkleminin çözülmesini öngörür. Schrödinger dalga denklemi en genel haliyle

$$\widehat{H}E = \psi E \tag{3.1}$$

olarak verilir. Burada  $\hat{H}$  sistemin Hamiltonyenini,  $\psi$  sistemin dalga fonksiyonunu, E ise sistemin enerjisini temsil eder.

Basit yapılı sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü mümkün olsa da bir kristali göz önünde bulundurduğumuzda çok sayıda atom veya molekülün sahip olduğu çekirdekler ve elektronları hesaba katmamız gerektiğinden denklemin çözümü karmaşık bir problem haline gelir. Çok elektronlu bir yapı için sistemin Hamiltonyeni

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^{N_i} \frac{1}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r_i} - \vec{R_k}|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} + \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{j>k}^{N_i} \frac{Z_k Z_j}{|\vec{R_k} - \vec{R_j}|}$$
(3.2)

olarak verilir. Burada  $m_k$  çekirdeğin kütlesi;  $Z_k$  çekirdeklerin atom numarası;  $r_i$  ve  $R_j$  ise sırası ile elektron ve çekirdeğin koordinatları olmak üzere; ilk terim elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim çekirdeğin kinetik enerjisi, üçüncü terim elektron-çekirdek Coulomb etkileşmesi, dördüncü terim elektron-elektron Coulomb etkileşmesi, beşinci terim ise çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşmesine ait enerjilerdir.

Şu haliyle Hamiltonyenden gelen karmaşıklık Schrödinger denkleminin çözümünü neredeyse imkânsız kılar. Bu nedenle denklemin çözümünü kolaylaştırmak adına bazı yaklaşımlar yapılır. Bu yaklaşımlarla çok elektron Schrödinger denklemi tek elektron denklemine indirgenerek çözüme gidilir.

#### 3.3 Born- Oppenheimer Yaklaşımı

Sözü edilen Schrödinger dalga denkleminin çözümü için ilk yaklaşım Born-Oppenheimer tarafından yapılmıştır [60]. Bu yaklaşım çekirdeğin ve elektronun hareketlerinin ayrı ayrı incelenebileceği kabulüne dayanır. Çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine kıyasla çok daha fazla olduğundan çekirdeğin hareketi elektronların hareketi karşısında ihmal edilebilir. Yalnızca elektronların hareketini hesaba kattığımızda Hamiltonyen ifadesindeki çekirdeklere ait kinetik enerjileri sıfır kabul edebiliriz. Çekirdekler sabit kabul edildiğinde denklemin son terimi olan çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşimleri de sabit kabul edilir. Bu yaklaşıma göre çekirdek durgundur ancak elektronlar çekirdekler tarafından oluşturulan bir dış potansiyelin etkisindedir [21]. Bu sadeleştirme altında yeni Hamiltonyen ;

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{k=1}^{N_i} \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$
(3.3)

şeklinde verilir. Ancak Schrödinger denkleminin çözümü için bu indirgeme yeterli değildir.

## 3.4 Hartree Yaklaşımı

Hartree, Schrödinger dalga denkleminin çözümünde N elektronlu bir sistemden gelen N tane tek-elektron dalga fonksiyonları yerine bu dalga fonksiyonlarının çarpımı ile oluşturulacak bir çok-elektron dalga fonksiyonundan bahseder. Bu yaklaşımda N-tane elektronun dalga fonksiyonu, her bir elektronun koordinatlarına bağlı olan dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ifade edilir [21, 61].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i)$$
(3.3)

Bu ifade Hartree çarpımı olarak verilir. Hartree yaklaşımında tek parçacık için dalga denklemi

$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}), \dots, \Psi_N(\vec{r})$$
(3.4)

şeklinde yazılabilir. Tek parçacık için dalga denklemi yazılacak olursa;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext.}} + \text{Vd}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}_i) = \mathcal{E}_i\Psi_i(\vec{r}_i) \qquad (3.5)$$

denklemi elde edilir.

Hartee yaklaşımı spin kavramını ve bir elektronun diğer elektronların hareketinden etkilenmesinden kaynaklı enerji değişimini ihmal eder.

$$\Psi(\vec{r}_1 S_1, \vec{r}_2 S_2, \dots, \vec{r}_N S_N) = \Psi_1(\vec{r}_1 S_1) \Psi_2(\vec{r}_2 S_2), \dots, \Psi_N(\vec{r}_N S_N)$$
(3.6)

denklemi incelendiğinde Hartree çarpımının simetrik olduğu görülür. Ancak Pauli dışarlama ilkesine göre aynı kuantum durumuna sahip iki elektron bulunamaz. Matematiksel olarak parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır.

$$\Psi(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},...,\vec{r}_{N}) = -\Psi_{1}(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2},...,\vec{r}_{N})$$
(3.7)

Yani herhangi bir değiş-tokuş sırasında dalga fonksiyonunun işaret değiştirmesi gerekmektedir [24].

## 3.5 Hartree – Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımındaki eksiklikler Hartree-Fock teorisi ile giderilebilir. Hartree-Fock teorisinde antisimetrikliği sağlayacak dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının Slater determinantı şeklinde ifade edilir [21, 47, 62].

$$\Psi(r_{1}\sigma_{1}, r_{2}\sigma_{2}, \dots, r_{N}\sigma_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1}r_{1}\sigma_{1} & \psi_{1}r_{2}\sigma_{2} & \cdots & \psi_{1}r_{N}\sigma_{N} \\ \psi_{2}r_{1}\sigma_{1} & \psi_{2}r_{2}\sigma_{2} & \cdots & \psi_{2}r_{N}\sigma_{N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N}r_{1}\sigma_{1} & \psi_{N}r_{2}\sigma_{2} & \cdots & \psi_{N}r_{N}\sigma_{N} \end{vmatrix}$$
(3.8)

Buradaki  $\vec{r}_i$  S<sub>i</sub> koordinat ve spini ifade etmektedir. Bu ifade Hartree çarpımının lineer kombinasyonudur. Antisimetriklik koşulunu sağlayan bu determinantın çözümüyle Hartree-Fock denklemi elde edilmiş olur.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right]\Psi_{\text{i}}(\vec{r}_{\text{i}}) = E_{\text{i}}\Psi_{\text{i}}(\vec{r}_{\text{i}}) \qquad (3.9)$$

Denklemin sol tarafındaki ilk terim kinetik enerjiyi; ikinci terim elektron-çekirdek etkileşimini; üçüncü terim ise Hartree-Fock potansiyelidir.

Hartee-Fock methodunda, elektronun diğer elektronlardan aldığı etki, tek bir elektron ile ortalama bir elektron yoğunluğu arasındaki Coulumb etkileşimini ifade eden bir Hartree-Fock potansiyeli ile tanımlanır.

# 3.6 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Katıların elektronik yapı hesaplamalarında izlenen yol; sisteme uygun bir potansiyel seçmek ve Schrödinger dalga denklemini bu potansiyel altında çözmektir [21].

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), Schrödinger denkleminde tanımlanan dalga fonksiyonunu elektron yoğunluğu olarak ifade eden bir teoridir.

DFT' de N-elektronlu sistemin Hamiltonyenini yazacak olursak;

$$\widehat{H} = T + V_{ee} + V_{ext.}$$
(3.10)

olur. Burada T elektronların kinetik enerjisi;  $V_{ee}$  elektron-elektron etkileşmeleri ve  $V_{ext}$  elektronların maruz kaldığı dış potansiyeli ifade etmektedir.

DFT, V<sub>ext</sub> dış potansiyeli içinde hareket eden N-elektronlu sistem için, taban durum yoğunluğunun n( $\vec{r}$ ), bu dış potansiyeli belirlediğini söyler [47].

$$n(\vec{r}) \longrightarrow V_{ext}(\vec{r})$$

DFT, Thomas-Fermi modelinden yola çıkarak Hohenberg, Kohn ve Kohn-Sham tarafından yapılan çalışmalarla geliştirilmiştir.

#### 3.6.1 Thomas – Fermi Modeli

DFT için yapılan ilk çalışmalardan olan Thomas - Fermi modelinde, çok-elektron dalga fonksiyonu yerine  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğundan bahsedilir. Daha sonraları Dirac (1938) tarafından bu teoriye değişim terimi eklenmiştir. Thomas - Fermi modelinde Schrödinger dalga denklemindeki tüm terimler  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılarak sistemin enerjisi minimize edilmiştir.

Bu durumda yoğunluk fonksiyoneli olarak elektronların toplam kinetik enerjisi Thomas- Fermi modeline göre;

$$E^{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^{5/3} + \int d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})Z}{|\vec{r}-\vec{R}|} + \int d\vec{r} d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$
(3.11)

denklemi ile verilir.

Burada ilk terim elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kinetik enerji; ikinci terim çekirdek-elektron etkileşmesi ve son terim ise Hartree enerjisidir.

Thomas-Fermi modeli değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katmaz. Ayrıca moleküllerin bağlanma enerjilerini tanımlarken yetersiz kalmıştır [21, 24].

#### 3.6.2 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Thomas-Fermi modelinde tanımlanan  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğundan hareketle Hohenberg ve Kohn (1964) iki teorem ortaya koymuş ve DFT'nin şekillenmesinde önemli adım atmışlardır.

Hohenberg-Kohn teoremine göre sistemin taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazılabilirse, sistemin bütün özellikleri belirlenebilir [21,48].

Burada bahsedilen yöntem önce Schrödinger denklemini çözüme ulaştıracak doğru bir fonksiyonel tanımlamaktır. Bunun için önerilen çözüm ise sistemin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğunun Schrödinger denkleminin çözümüne karşılık gelen elektron yoğunluğu olmasıdır [47, 48].

Hohenberg ve Kohn teoremlerini ifade edersek;

- 1. *Teorem*; herhangi bir dış potansiyel ( $V_{ext}$ ) altındaki sistem için taban durum elektron yoğunluğu n( $\vec{r}$ ) ile sistemin bütün özellikleri belirlenebilir.
- 2. *Teorem;* bu V<sub>ext</sub> dış potansiyelinde tanımlanan n( $\vec{r}$ ) elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak enerjiyi E[n( $\vec{r}$ )] ifade edebiliriz [48].

Bu durumda bir Vext dış potansiyelindeki taban durumu dejenere olmayan bir sistem için Hamiltonyen ifadesi

$$\widehat{H} = T + V_{ext} + V_{ee} \tag{3.12}$$

olarak yazilabilir. Burada

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi * (\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$
(3.13)

$$V_{ext} \equiv \int V_{ext} \left( \vec{r} \right) \psi * \left( \vec{r} \right) \psi(\vec{r}) d\vec{r}$$
(3.14)

$$V_{ee} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi * (\vec{r}) \psi * (\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'$$
(3.15)

şeklindedir.

Elektron yoğunluğunu dalga fonksiyonları cinsinden yazarsak, taban durum elektron yoğunluğu

$$n(\vec{r}) \equiv \langle \psi_e | \psi_e \rangle \tag{3.16}$$

ile verilir.

Hohenberg ve Kohn teoremine göre tanımlanan bir  $V_{ext}$  dış potansiyelde taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak

$$E[n] = \int dr V_{ext}(r)n(r) + F(n)$$
(3.17)

şeklinde yazılır.

Burada F[n( $\vec{r}$ )] evrensel bir fonksiyonel olmak üzere, doğru elektron yoğunluğu n( $\vec{r}$ ) kullanılması durumunda sistemin minimum taban durum enerjisi edilmiş olur.

 $F[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})]$ (3.18) Burada birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim elektron-elektron etkileşme enerjisini; son terim ise değiş-tokuş korelasyon enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade eder.

$$F[n(\vec{r})] = \langle \psi_e | T + V_{ee} | \psi_e \rangle \tag{3.19}$$

şeklindedir. Burada T kinetik enerji;  $V_{ee}$  ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir.

## 3.6.3 Kohn-Sham Denklemleri

Schrödinger dalga denkleminin çözümü için Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen teoremler vasıtasıyla enerjinin elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak minimize edilmesiyle sistemin taban durum özelliklerinin belirlenebileceği ifade edilmişti. Ancak uygun elektron yoğunluğunun belirlenmesi için bir dizi denklem seti çözülmelidir.

Çok elektron dalga fonksiyonlarını hesaplamanın zorluğundan yola çıkarak, denklemdeki ifadeleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmak çözümü kolaylaştırır. Kohn-Sham denklemleriyle sistemin n(r) elektron yoğunluğu  $\psi_i$  (r) elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılmış olur. Bu denklemleri Schrödinger denkleminden ayıran özellik potansiyel ifadesiyle tanımlanan elektronun, elektron yoğunluğuna katkısından kaynaklanan bir etkileşme teriminin eklenmesidir. Yani Hartree-Fock teorisinde ihmal edilen elektron-elektron etkileşim enerjisi denkleme dahil edilmiş olur [47, 49].

Kohn-Sham denklemleri hamiltonyeni yeniden ifade ettiler. Kohn-Sham denklemleri ;

$$\left[-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V_{dis}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$$
(3.20)

formunda verilir.

Kohn-Sham gerçekte birbirleriyle etkileşim halinde olan çok-elektron sistemini hayali ve etkileşmeyen bir sistem olarak kabul edip elektronların etkin bir potansiyelde hareket ettiğini söyler [47]. Kohn-Sham denklemlerinde tanımlanan üç potansiyel terimi sırasıyla elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşim V (r); Hartree potansiyeli  $V_H(r)$ ve değiş-tokuş ve korelasyon etkisinden kaynaklı potansiyeldir Vxc(r).

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
(3.21)

Burada Hartree potansiyeli, Kohn-Sham denklem çözümü için ele alınan herhangi bir elektron ile sistemdeki diğer elektronların oluşturduğu yoğunluk arasındaki Coulomb etkisini içeren potansiyeldir. Buradan hareketle sistemde ele alınan her elektronun içinde bulunduğu sistemin elektron yoğunluğuna katkısı olan değiştokuş ve korelasyon etkisi

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc} |\rho(\vec{r}\,\boldsymbol{i})|}{\delta \rho(\vec{r})} \tag{3.22}$$

olarak denkleme eklenir.

Bu durumda denklem 3.22' de ifade edilen Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için  $E_{xc}$  değiş-tokuş korelasyon enerjisi bilinmelidir [47, 49, 50].

Denklemlerin çözümü için öz-uyumlu (self-consistent) bir yol izlenir. Başlangıç olarak yapılması gereken uygun bir elektron yoğunluğu n(r) kabul edilmesidir. Tek-elektron dalga fonksiyonları, bu elektron yoğunluğuna göre Kohn-Sham denklemleri çözülerek bulunur. Bulunan tek-elektron dalga fonksiyonları ile

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} \Psi_{i}^{*}(r) \Psi_{i}(r)$$
(3.23)

elektron yoğunluğu hesaplanır [49]. Bulunan bu  $n_{KS}(r)$  elektron yoğunluğu ile başlangıçta kabul edilen n(r) elektron yoğunluğu karşılaştırıldığında elde edilen sonuç aynı ise bu doğru bir taban durum yoğunluğudur ve toplam enerji hesabında

kullanılabilir. Ancak Kohn-Sham denklemlerinin çözümü için  $E_{xc}$  değiş-tokuş korelasyon enerjisinin belirlenmesi oldukça zordur. Yine de geliştirilen bazı yaklaşımlarla fonksiyonel için ortalama bir değer bulmak mümkündür [47, 50].

#### 3.6.4 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi için yapılan yaklaşımlardan biri yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) 'dır. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelini ifade ederken her noktadaki n(r) elektron yoğunluğunu sabit kabul eden homojen elektron gazı model alınır. Bu yaklaşım elektron yoğunluğunun çok yavaş değiştiği durumlar için iyi bir yöntemdir. n(r) yoğunluğuna sahip bir elektron gazının enerjisi değiş-tokuş korelasyon enerjisini verir ve

$$E_{xc}[n] = \int n(r)\varepsilon_{xc}[n(r)]dr \qquad (3.24)$$

şeklinde ifade edilir [52].

Denklemdeki  $E_{xc}$  terimi homojen elektron gazı içindeki parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir.  $E_{xc}$  terimi değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki kısıma ayrılır.

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) + \varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$$
(3.25)

İlk terim  $\mathcal{E}_x(\mathbf{n}(\vec{r}))$  Thomas-Fermi Dirac tarafından verilmiştir.

$$\varepsilon_{x}^{hom}(n(\vec{r})) = -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3}$$
 (3.26)

 $\mathcal{E}_{C}$  (n( $\vec{r}$ )) kısmı ise Monte-Carlo hesaplamaları gibi yöntemlerle hesaplanmıştır.

LDA yaklaşımında her bir  $\vec{r}$  konumu için belirli bir elektron yoğunluğu olduğu ve her konumdaki elektronun etrafındaki aynı yoğunluğa sahip diğer elektronlarla aynı etkileşme altında kaldığı kabul edilir. Bu durumda değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün katkılar üzerinden alınan integral ile hesaplanır.

Bu yaklaşım bant yapı hesaplarında taban durum özelliklerini açıklamada başarılıdır. Ancak moleküller için iyi sonuçlar vermez. Homojen sistemler için iyi çalışırken, yarıiletken ve yalıtkanlarda yasak enerji aralığını deneysel değerin altında verir. Ayrıca örgü sabitini de gerçek değerden düşük hesaplar [24,53].

#### 3.6.5 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Elektron yoğunluğunun yavaş değiştiği sistemler için yerel yoğunluk yaklaşımı kabul edilirken, n( $\vec{r}$ ) elektron yoğunluğunun yüksek değişim gösterdiği durumlarda homojen olmayan elektron gazı model alınır. Bu durumda değiş-tokuş korelasyon enerjisi E<sub>xe</sub> yoğunluk değişimi hesaba katılarak tanımlanır. Elektron yoğunluğunun gradyentinden  $|\nabla n(\vec{r})|$  gelen bilgileri kullanan bu yönteme 'Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı' (Generalized Gradient Approximation, GGA) denir [51,52,53].

GGA' da Exc değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n) \nabla n dr \qquad (3.27)$$

şeklinde verilir.

GGA yaklaşımıyla LDA'daki gibi tek bir fonksiyonel değil, farklı biçimlerde ifade edilebilen çok sayıda yeni fonksiyonel elde edilmiştir.

Katılar için Perdew-Wang (PW91) ve Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) fonksiyonelleri geliştirilmişken; RPBE bağlanma ve soğurma enerjileri için; AMO5 yüzey etkileri; PBEsol ise katıların denge özellikleri için üretilmiştir ve yaygın olarak kullanılan GGA fonksiyonelleridir [21].

Bu nedenle GGA kullanılarak yapılan hesaplamalara kabaca DFT hesabı denilmesinden ziyade, hesaplamalarda kullanılan GGA fonksiyonelinin türü de belirtilmelidir [24].

## 3.6.6 Pseudopotansiyel Metodu

#### 3.6.6.1 Düzlem Dalga Gösterimi

Periyodik özelliklere sahip katıların DFT hesaplamalarında dalga fonksiyonları düzlem dalga baz setleri şeklinde ifade edilir. Burada amaç Kohn-Sham denklemlerinin basitleştirilmesidir. Düzlem dalgaların ters uzayda ifade edilebilmeleri için Fourier dönüşümleri kullanılır. U<sub>k</sub> (r )periyodik bir fonksiyon olmak üzere dalga fonksiyonu

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) exp\left(i\vec{k}.\vec{r}\right)$$
(3.28)

olarak verilir [21]. Burada k ters uzayın dalga vektörü, n band indisi ve  $\Psi_{n,k}$  herhangi bir  $\vec{R}$  ötelemesi altında örgü periyodikliğini koruyan bir fonksiyondur. Bu dalga fonksiyonunun düzlem dalga gösterimi

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{G} C_{n,\vec{k},\vec{G}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{G}}$$
(3.29)

şeklinde verilir.

Bloch teoremine göre bütün katı yerine, periyodikliği kullanarak küçük bir bölge için hesaplama yapmak çok daha elverişlidir. Bu nedenle DFT hesaplamalarında gerçek uzay yerine ters uzayda çalışılır. Böylelikle sadece Brillouin bölgesindeki k değerleri ile ilgilenilir. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi

$$T_n = -\frac{1}{2} \left\langle \varphi_{n,\vec{k}} \middle| \nabla^2 \middle| \varphi_{n,\vec{k}} \right\rangle = \frac{1}{2\Omega} \sum_G \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \left| C_{n,k} \right|^2$$
(3.30)

şeklindedir. Burada  $\Omega$  ilkel hücrenin hacmi,  $\vec{G}$  ise ters örgü vektörüdür. Elektronik dalga fonksiyonu için yazılabilecek sonsuz düzlem dalga setlerinden sadece belli bir kesilim enerjisinden küçük değerler hesaba dahil edilir. Baz setlerinin boyutları kesilim enerjisi (E<sub>cut</sub>) ile belirlenir ve

$$\frac{1}{2}\left|\vec{k}+\vec{G}\right|^2 \le E_{cut} \tag{3.31}$$

şartını sağlar.

Düzlem dalga baz setlerinin belli bir değerde kesilimi bazı hatalar oluşturur. Kesilim enerjisinin değeri toplam enerji istenilen değere yakınsayana kadar arttırılmalıdır.

Ayrıca düzlem dalga baz setinin içerdiği durum sayısının kesilim enerjisiyle simetrik değişimi de sorun oluşturur. Bunun için Brillouin bölgelerinde özel k -

noktaları seçilmelidir. Brillouin bölgesinde en önemli simetri noktası k=0 'daki  $\Gamma$  noktasıdır.

Brillouin bölgesinde k noktalarının seçimi, k noktalarının sonlu bir sayısı üzerinden bir toplam ile Brillouin bölgesi üzerinden integrasyonunun yer değiştirdiği bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım ile yoğun k -nokta setleri kullanımı ve E<sub>cut</sub> (kesilim enerjisi) enerjilerinin arttırılması ile oluşacak hatalar azaltılabilir.

#### 3.6.6.2 Özel k-noktalarının seçimi

DFT hesaplamalarında gerçek uzaydaki konum vektörleri verilen bir örgüyü ters uzaya taşıyarak hesapsal yüklerin azaltılması hedeflenmiştir. Yapıya ait istenilen bütün bilgiyi taşıyacak bir minimum hacim hücresi seçilerek ters uzayda Brillouin bölgesinde izinli k değerleri üzerinden alınan integrallerin çözülmesi gerekmektedir. Bu integrallerin çözülmesi için bazı numerik yaklaşımlar yapılır.

Kristal yapıda ne kadar çok elektron var ise o kadar çok sayıda k noktası olacaktır. Ancak birbirine yakın k noktalarında dalga fonksiyonunun değeri hemen hemen aynı olacağından tek bir k nokta seti ile çalışmak yeterli olacaktır.

Düzlem dalga hesaplamalarında k noktalarının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem Monkhorst ve Pack (1976) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde ters uzayda kaç tane k noktası ile çalışılacağı seçilir. Her örgü vektörü boyunca bir k noktası seçilerek hesaplamalar sınırlandırılır. Seçilen k nokta sayısına karşılık toplam enerjinin yakınsadığı değer hesaplama için uygun k nokta sayısına işaret eder. k nokta setleri  $k \ge k \le k$  şeklinde gösterilir. k değeri arttırıldıkça sonuçların hassasiyeti de artacaktır.

## 3.6.6.3 Pseudopotansiyel Metot

Elektronlar çekirdeğe yakınlıklarına göre iki grupta incelenirler. Çekirdeğe yakın olanlara kor elektronları; çekirdeğe daha uzaktaki dış yörüngelerde konumlanan elektronlara ise valans elektronları denir. Diğer atomlarla kurulacak bağa valans elektronları katıldıkları için katıların özellikleri valans elektronlarının durumları ile belirlenir.

Pseudopotansiyel metot iki temel fikre dayalıdır. İlk olarak çekirdeğe yakın olan (kor) elektronlarını hesaplamaya dâhil etmez; ikinci olarak da kor elektronlarına ait dinamiklerin yerine etkin bir potansiyel kullanır. Bu etkin potansiyel çekirdek ve kor elektronlarından oluşan iyon korunun özelliklerini taşıyan potansiyelin yerini alır. Kor elektronları hesaba katılmadığında çekirdek etrafındaki valans dalga fonksiyonlarındaki hızlı değişimlerin etkilerinden kaçınılmış olur. Bu da düzlem dalga baz setlerinin sayısını azaltır [53].

Valans elektronları elektronik süreçlere katıldıklarından dalga fonksiyonları değişkendir. Ancak kor elektronları sabit kabul edildiğinden dalga fonksiyonları da sabit olacaktır. Valans elektronları çekirdek etrafındaki kor elektonlarına ait dalga fonksiyonlarıyla ortogonallik şartını sağlamak için hızlı salınımlar yapmalıdır. Pseudopotansiyel ve pseudo dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.


Şekil 3.1 Pseudopotansiyel ve pseudo-dalga fonksiyonları [53]

Pseudopotansiyel, bir r<sub>c</sub> kor yarıçapı kesme yarıçapı olarak alınıp gerçek potansiyel gibi üretilir. r<sub>c</sub> yarıçapının dışındaki yük yoğunlukları gerçek yük yoğunluğuna uymalıdır. Kor bölgesinde gerçek ve pseudo-dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu koşul norm korunumu olarak isimlendirilir. Pseudopotansiyel metotta potansiyel, kor ve iyon elektronlarının saçılma özellikleri ile aynı olacak pseudo-dalga fonksiyonları ile oluşturulur. Bu nedenle pseudopotansiyel açısal momentuma bağlı olacaktır. Çünkü sözü edilen saçılma özellikleri valans dalga fonksiyonunun her bir açısal momentum bileşeni için farklı olacaktır [53, 54].

Gerçek dalga fonksiyonu  $\Psi$ ;  $\Phi$  değerlik eletkronlarının oluşturduğu daha az etkili dalga fonksiyonu ;  $\Phi_c$  iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu;  $b_c$  katsayisi ise  $\Psi$  ile  $\Phi_c$  'nin ortogonalliğini sağlayan normalizasyon sabiti olmak üzere dalga fonksiyonu

$$\Psi = \Phi + \sum_{c} b_{c} \Phi_{c} \tag{3.32}$$

şeklinde verilir.

$$\langle \Psi \mid \Phi_{c} \rangle = 0 = \langle \Psi_{c} \mid \Psi \rangle + b_{c}$$
(3.33)

Denklem 3.32 kullanılarak Schrödinger denklemi yazılırsa

$$H\Psi + \sum_{c} (\varepsilon - E_{c}) |\Psi_{c}\rangle \langle \Psi_{c}|\Psi = \varepsilon \Psi$$
(3.34)

eşitliği elde edilir. Burada E<sub>c</sub> kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir. Bu denklem

$$(H + V_R) \Psi = \mathcal{E} \Psi \tag{3.35}$$

ya da

$$(T+V_{PS}) \Psi = \mathcal{E} \Psi$$
(3.36)

şeklinde yazılabilir yazılabilir.  $\Psi$  pseudo dalga fonksiyonudur. V<sub>R</sub> itici potansiyel operatörü ve V<sub>A</sub> çekici potansiyel operatörü olmak üzere Philips ve Kleinman pseudopotansiyeli

$$Vps = V_A + V_R \tag{3.37}$$

şeklinde tanımlamıştır (Philips ve Kleinman). Burada  $V_{PS}$  pseudopotansiyeldir ve çabuk yakınsama ve kısa menzilli olma özelliğinden dolayı dalga fonksiyonu hesaplamalarında tercih edilir [65].

## 4.1 Materyal

## 4.1.1 Kadmiyum Tellür (CdTe)

CdTe II-VI grubu, zincblende yapıda yüzey merkezli (fcc) kübik yapıya sahip bir yarıiletkendir. Uzay grubu F- $\overline{4}$ 3m' dir. Birim hücresinde (0,0,0) ve (0,25; 0,25; 0,25) konumlarında sırasıyla bir Cd ve bir Te atomu yer alır (Şekil 4.1)[58].

CdTe yapısı birinde sadece Cd atomları, diğerinde ise sadece Te atomlarının yer aldığı iki yüzey merkezli kübik hücrenin iç içe geçmesiyle oluşur. Yapıda her atom, diğer elemente ait en yakın dört komşu atom tarafından tetrahedral geometri oluşturacak şekilde çevrelenir.



Şekil 4.1 CdTe

Cd atomu IIB grubuna ait olup atom numarası 48'dir. Elektronik konfigürasyonu 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup> şeklindedir. Te atomu ise VIA grubuna ait bir 52'dir. atomdur ve atom numarası Elektronik konfigürasyonu ise  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}\\$ şeklindedir. DFT hesaplamalarındaki pseudopotansiyel yaklaşım için Cd ve Te atomlarına ait valans elektronları ise sırası ile  $4d^{10}5s^2$  ve  $5s^25p^4$  şeklindedir.

Bu çalışmada CdTe'ün yapısal özelliklerinin belirlenmesi için hesaplamalar zincblende yapıdaki 8 atomlu birim hücre için yapılmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Yüzey merkezli kübik yapıdaki CdTe yapıları

Yapısal özellikler belirlendikten sonra sırası ile 2-atom, 8-atom ve 64-atom içeren hücreler için enerji-band yapısı hesaplamaları yapıldı.

CdTe için  $\Sigma$  3(111) tanecik sınırlarına Ag, Au ve Cu katkılarının elektronik yapıya etkisinin araştırılması için hesaplamalar önce katkısız olarak; daha sonra katkı atomu yerleştirilerek tekrar edildi.

# 4.2 Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında hesaplamalar temel ilkeler yöntemi ile yapılmıştır. Literatürde ab-initio olarak da bilinen temel ilkeler yöntemi, atomik ve moleküler yapı hesapları için deneysel verilerden gelen parametreler olmaksızın kuantum mekaniğinin atomlar ve çekirdekler arasındaki ilişkileri açıklayan temel ilkelerinden yola çıkarak öngörülerde bulunur. Bu nedenle bu hesaplamaları yapmak bir sürü denklemi çözmeyi gerektirir. Ayrıca atom ve molekül sayısı arttıkça yapılacak hesaplamaların sayısı da artacaktır. Yoğunluk fonksiyonel teori ile elektron yoğunluğu kullanımı Schrödinger denkleminin çözümünü oldukça kolaylaştırır. Temel ilkeler metoduyla Schrödinger dalga denklemi çözülerek taban durum dalga denklemi ve dalga fonksiyonu üzerinden sistemin elektronik yapısı elde edilir.

Temel ilkeler metodunun ana prensipleri;

- Toplam enerji hesabının yapılması,
- Elektron-elektron etkileşimleri (DFT),
- Bloch teoremi periyodik potansiyel
- Elektron-iyon etkileşimi (Pseudopotansiyel)

şeklinde özetlenebilir.



Şekil 4.3 Hesaplama metotları skalası [47]

# 4.3 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP ilk olarak Mike Payne tarafından MIT'de yazılmış programı temel alarak geliştirilmiş bir simülasyon programıdır. Bu nedenle CASTEP/CETEP ile aynı kökene dayanır. Karmaşık bir kuantum mekanik simülasyonu için düzlem dalga baz setleri ile pseudopotansiyel ya da PAW (projector-augmented wave) metodunu kullanarak çok parçacıklı sisteme ait Schrödinger denklemini çözer ve sistemin taban durum özellikleri (toplam enerji, band yapısı, yük yoğunluğu vb. ) için yaklaşık bir çözüm üretir [59].

VASP temel olarak dört input dosyası ile çalışır. Bunlar INPUT, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS dosyalarıdır. Bu dosyalar hesaplama talimatlarını, atomik pozisyonları ve kullanılacak yaklaşım parametrelerini içeren dosyalardır. Daha önce yapılmış bir hesaplamanın devamı niteliğindeki yeni bir hesaplama için gerekli parametreleri içeren ilave input dosyaları, yukarıda belirtilen dört temel dosyanın yanında hesaplamaya dâhil edilebilir.

## INCAR dosyası;

Bu dosya VASP'ın en önemli input dosyalarından biridir ve programın hangi özelliği nasıl hesaplayacağı bilgisini içerir. INCAR dosyası, içinde yer alan 50'den fazla parametre aracılığı ile yapılacak işin tanımlanması, hesaplamanın duyarlılığı, hesaplamanın ters uzayda mı gerçek uzayda mı yapılacağı, kesilim enerjisi gibi temel bilgileri içerir. Hesaplama esnasında birçok parametre için varsayılan değer kullanılır ancak ihtiyaç duyulan özelliğe ait parametreler kullanıcı tarafından değiştirilir.

INCAR dosyası içindeki en önemli parametrelerden biri ENCUT parametresidir. Kesilim enerjisinin değerini belirtir. Kullanıcı bir değer atamadığında POTCAR dosyasında yer alan en yüksek değeri alır. Her bir atom için üretilen potansiyele ait kesilim enerjisi değeri POTCAR dosyasında ENMAX parametresi ile verilir. Hesaplamalar PREC = H parametresi ile yapılacaksa en yüksek değer 1.25 ile çarpılarak ENCUT değeri bulunur.

## POTCAR dosyası;

Hesaplamalarda kullanılan her bir atoma ait pseudopotansiyellerin yer aldığı dosyadır. Hesaplanacak yapıda kaç tane atom varsa POSCAR'da yer alan atom sıralamasına göre POTCAR dosyasında o atomlara ait potansiyeller birleştirilmelidir. Örneğin kubik CdTe için Cd ve Te atomlarına ait potansiyeller sırası ile;

cat/share/apps/potpaw\_PBE/Cd/POTCAR/share/apps/potpaw\_PBE/Te/POTCA R> POTCAR şeklinde birleştirilir. Ayrıca POTCAR'daki tüm potansiyeller (LDA, GGA, PBE vb.) aynı türden seçilmelidir. Hangi element için kaç tane potansiyel üretildiği ve bunların hangi durumlarda kullanılması gerektiğine dair bilgiler VASP kullanım kılavuzunda yer almaktadır.

## <u>KPOINTS dosyası;</u>

Yapılacak VASP hesabi için gereken k-noktalarını üretme metodunu belirleyen dosyadır. KPOINTS dosyasındaki üçüncü satırdaki Monkhorst-Pack (M harfi ile de verilebilir) parametresi k noktalarının bu algoritmaya göre üretileceğini ifade eder. Bu parametre G harfi olarak seçilirse Gama merkezli k-noktaları üretileceği anlamına gelir. k-nokta sayılarının artması hesaplama süresini arttırdığı gibi az olması da hesaplama hassasiyetini azaltır. Bu nedenle optimum bir k-noktası hesabı yapılarak uygun k-nokta sayısı elde edilir.

## <u>POSCAR dosyası ;</u>

POSCAR dosyası sistemin örgü geometrisini ve atom pozisyonlarına ait bütün bilgileri içeren\_dosyadır.\_POSCAR dosyası atom sayısı kadar koordinat bilgisi

içerir. Ayrıca POSCAR dosyası oluşturulduktan sonra doğruluğu kontrol edilmelidir.

VASP'ta yer alan input dosyalarının ve parametrelerinin sayısı arttıkça hesaplama sonunda oluşacak output dosyalarının sayısı da artacaktır. Temel bir VASP hesaplaması için ana output dosyaları OUTCAR, OSZICAR, DOSCAR, WAVECAR, CHGCAR, CHG ve vasprun.xml dosyalarıdır. Band yapısı hesaplarında DOSCAR durum yoğunluğu bilgilerini; WAVECAR Kohn-Sham orbitallerini; CHGCAR elektron yoğunluğunu; CHG elektron yoğunluğunu görselleştirmek için gereken bilgileri; vasprun.xml ise durum yoğunluğu ve band yapısı eğrileri için gereken bilgileri içeren output dosyalarıdır [46, 59].

#### 4.4 Metot

Bu tez calışmasında, yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ile düzlem dalga ve pseudopotansiyel metod kullanılarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında VASP programı kullanılarak CdTe kristalinin yapısal özellikleri ve enerjiband yapısı hesaplamaları yapıldı. Yapısal parametrelerin belirlenmesi için hem Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) hem de Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) kullanıldı. Ancak bu yaklaşımların ve Vasp programının doğasından kaynaklanan durumlar bant yapısı hesaplamalarında genellikle deneysel değerlerle uyumlu olmayan sonuçlar elde edilmesine sebep olmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında bant yapısı hesaplamaları için literatür ile daha uyumlu sonuçlar veren GGA fonksiyonelleri ile DFT hesaplamalarında sistematik olarak ortava çıkabilen hataları azaltmak adına kullanılan hibrit bir fonksiyonel olan HSE06 [59] fonksiyonelleri tercih edildi. Hibrit fonksiyoneller kullanılırken GGA yaklaşımı altında PW91, PBE, B3LYP ve RP değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri test edilerek hesaplamalarda Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanıldı. Hartree-Fock ve hibrit fonksiyonel hesaplamalarında değiş-tokuş korelasyon oranını belirleyen AEXX parametresi için bir optimizasyon hesabı yapıldı. Özgün değeri 0.25 olan AEXX parametresi toplam değiş-tokuş ve LDA değiş-tokuş oranını daima 1 yapacak şekilde atanır. Yani LDA'dan gelen katkı bağımsız olarak belirlenemez. Örneğin AEXX değeri 0.25 olarak alınırsa bu toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisinin 1/4' ü kullanılmış ve LDA' ya kalan oran da 3/4 demektir. Bu çalışmada optimum değerin belirlenmesi için AEXX parametresi 0.15 ile 0.40 arasında farklı değerler verilerek hesaplama gerçekleştirilmiş ve özgün değerin kullanılmasına karar verilmiştir. Kesilim enerjisinin optimum değerinin seçilmesi, örgü sabitinin ve özel k-noktaların belirlenmesi için ilk olarak özuyumlu (self-consistent) hesaplama yapıldı. Şekil 4.1'de öz-uyumlu hesaplama yönteminin akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Öz-Uyumlu hesap akış şeması [64]

Bölüm 3'te bahsedildiği gibi kesme enerjisi (Encut) DFT hesabı yapılan durumlarda optimum değere ulaşılacak şekilde tanımlanmalıdır. Kesme enerjisinin uygun değeri belirlenirken Vasp programında POTCAR dosyasında verilen ENMAX değeri referans alınarak, alt ve üst değerler arasında farklı kesilim enerjileri için öz uyumlu hesap yapıldı. Kesilim enerjisi belirlendikten sonra knokta setleri için Monkhorst-Pack methodu [56] ile özel k-nokta seti belirlendi ve bütün öz-uyumlu hesaplamalarda belirlenen k-nokta seti kullanıldı. Örgü sabitinin belirlenmesi için deneysel örgü sabitinin altında ve üstünde farklı değerler için özuyumlu hesapla sistemin toplam enerjisi elde edildi. Enerjinin minimum olduğu noktaya karşılık gelen örgü sabiti optimum örgü sabiti olarak belirlendi. Örgü sabitinin belirlenmesi için toplam enerjiye karşılık hacim grafiği çizilerek, hacim, sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiyi ifade eden Birch-Murnaghan durum denklemi (EOS)'ne fit edildi. Üçüncü mertebeden durum denklemleri;

$$E(V) = Eo + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 Bo' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$
(4.1)

$$P(V) = \frac{3Bo}{2} \left[ \left( \frac{Vo}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{Vo}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (Bo' - 4) \left[ \left( \frac{Vo}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$
(4.2)

$$B(V) = \left(\frac{Bo}{2}\right) 7 \left(\frac{Vo}{V}\right)^{\frac{7}{3}} - 5 \left(\frac{Vo}{V}\right)^{\frac{5}{3}} -$$

$$(4.3)$$

$$\binom{3}{4} (Bo' - 4) \left[ 5 \left(\frac{Vo}{V}\right)^{\frac{5}{3}} - 7 \left(\frac{Vo}{V}\right)^{\frac{7}{3}} \right] \left( \left(\frac{Vo}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)$$

şeklinde verilir ve denklemler arasında

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S} \tag{4.4}$$

$$B = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{4.5}$$

bağıntısı vardır. Burada B<sub>0</sub> sıfır basınçta bulk modülünü, V<sub>0</sub> denge hacmini,  $B_0' = (\partial B / \partial P)_T$  ise sabit sıcaklıkta birim basınçtaki bulk modülünü göstermektedir.

Enerji-band yapılarının elde edilmesi için ise yapısal hesaplardan elde edilen bilgiler kullanılarak öz-uyumlu olmayan (non-self consistent) bir hesaplama yapıldı. Öz-uyumlu olmayan hesaplamalarda birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları seçildi.



**Şekil 4.5** Yüzey merkezli kübik örgünün 1.Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

Ayrıca CdTe yarıiletkeninde tanecik sınırı türleri belirlenip Ag, Au ve Cu katkı atomlarıyla özel tanecik sınırlarının oluşum enerjileri, elektron durum yoğunluğu ve band diyagramı gibi özellikleri incelenerek tanecik sınırlarına yapılan katkıların elektriksel aktiviteye etkisi incelendi. CdTe tek kristali için  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırı oluşum enerjisi (Formation Energy, FE );

$$FE(D,q) = [E(D,q) - E(host katkisiz) + \Sigma_i n_i m_i]/2$$
(4.6)

denklemine göre hesaplandı. Burada E(D,q) ilgilenilen yapının enerjisini, E(host katkısız) zinc-blende yapıdaki tek kristal CdTe'ün enerjisini ve  $\Sigma_i n_i m_i$  ise her bir elementin kimyasal potansiyel enerjisini temsil etmektedir.

Öz-uyumlu olmayan hesaplamalar sonrasında ilgili Vasp output dosyaları; durum yoğunluğu (Density of States, DOS) ve bant yapısı analizleri için Vasp dosyalarını görselleştirmeye yardımcı yazılım olan p4vasp'a aktarıldı [66]. 2-boyutlu grafik programları için uygun formata dönüştürülen datalar, ileri bir çizim programı olan Xmgrace [67] ortamına aktarılarak bant yapısı grafikleri elde edildi. Bu bölümde kadmiyum tellürün çalışılan fazları için yapılan hesaplamalara ait sonuçlar yer almaktadır.

# 5.1 Yapısal Özellikler

Bulk CdTe (FCC yapı) için yapılan hesaplamalarda kesilim enerjisinin değeri 225 eV ile 800 eV arasında her bir adımda 25 eV arttırılarak adımlar arasındaki enerji farkının 0.05'ten az olduğu durumdaki enerji değeri kesilim enerjisi olarak alındı. Toplam enerjinin ( $E_{toplam}$ ), kesme enerjisine ( $E_{kesme}$ ) göre değişim grafiği elde edildi ve toplam enerjinin yakınsadığı noktadaki 400 eV  $E_{kesme}$  değeri olarak alındı.



Şekil 5.1 Toplam enerjinin kesme enerjisine göre değişimi

 $E_{kesme}$  enerjisi belirlendikten sonra k-nokta setinin belirlenmesi için 2x2x2 ile 10x10x10 setleri arasında birer adım değiştirilerek test edildi ve 6x6x6 k-nokta

setinden sonraki noktalarda toplam enerjide dikkate değer bir değişim olmadığı tespit edildi. Bu nedenle CdTe'e ait bütün öz-uyumlu olmayan hesaplar için knokta seti 6x6x6 olarak alındı.



Şekil 5.2 FCC yapıdaki CdTe için toplam enerji-k nokta sayısı değişimi

Örgü sabitinin belirlenmesi için deneysel örgü sabitinin (CdTe için deneysel örgü sabiti 6.48 Å [58] ) altında ve üstünde olacak şekilde 6.22 ile 6.70 arasında her bir adımda 0.02 değiştirilerek öz-uyumlu hesapla sistemin toplam enerjisi elde edildi. Enerjinin minimum olduğu noktaya karşılık gelen örgü sabiti optimum örgü sabiti olarak belirlendi.

Bulk CdTe (FCC yapı) için LDA yöntemi kullanılarak yapılan optimizasyon hesaplarının sonucunda toplam enerji- hacim grafiği şekil 5.1'deki gibidir.



**Şekil 5.3** Bulk CdTe için LDA yaklaşımı kullanılarak elde edilen toplam enerjihacim değişimi

GGA yöntemi ile yapılan hesaplarda ise farklı fonksiyoneller test edilmiştir. Şekil 5.2'de Perdew-Wang 91, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE), B3LYP için ise GGA-B3 ve GGA-B5 fonksiyonellerine ait Birch-Murnaghan durum denklemine fit edilen toplam enerji-hacim değişimleri yer almaktadır.



**Şekil 5.4** Bulk CdTe için GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen toplam enerji-hacim değişimleri

LDA ve GGA kullanılarak yapılan hesaplamaların sonucunda elde edilen örgü sabitleri ve hacim modülü değerleri Tablo 5.1'deki gibidir.

LDA	a (Å)	B (GPa)
Bu çalışma	6.43	41.91
Ref. a [68]	6.40	52
Ref. b <sup>[69]</sup>	6.43	46
Ref. c <sup>[70]</sup>	6.44	46.6
GGA		
Bu çalışma		
GGA-91	6.63	35.44
GGA-PE	6.62	34.94
GGA-B3	6.61	36.02
GGA-RP	6.74	29.75
GGA-B5	6.64	34.50
Ref. d <sup>[71]</sup>	6.63	33.79
Deneysel <sup>[72]</sup>	6.48	44.5

**Tablo 5.1** Yüzey merkezli kübik yapıdaki CdTe için LDA ve GGA yöntemleri ileelde edilen parametreler

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile yapılan hesaplama sonucunda bulk CdTe için örgü sabiti 6.43 Å bulunurken; genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) hesaplarında ise kullanılan değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneline göre örgü sabiti 6.61-6.74 Å aralığında Tablo 5.1'de belirtilen değerlerde bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde LDA ile yapılan hesaplamalardan elde edilen örgü parametresi deneysel değerden [58] % 0,7 daha düşükken; GGA ile yapılan hesaplamalardan elde edilen örgü parametresi ise yaklaşık olarak % 2,16 daha büyük bulunmuştur. Bu durum kullanılan LDA ve GGA fonksiyonellerinde etkileşen ve etkileşmeyen elektron sistemleri arasındaki kinetik enerji farkı düzeltmesi yapılmamasından kaynaklanmaktadır [39]. Kinetik enerji teriminde yapılacak düzeltme toplam enerjiyi değiştireceğinden örgü parametresinin değerini de daha doğru verecektir.

## 5.2 Bant Yapısı Hesaplamaları

#### 5.2.1 Katkısız CdTe

Hesaplamalarda ilk olarak 2 atomlu primitif yapı için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ile bant yapı hesabı yapılmıştır. Elde edilen bant yapı ve durum yoğunluğu (DOS) grafiği şekil 5.3'deki gibidir.



**Şekil 5.5** FCC yapıda Brillouin bölgesi ve 2 atomlu primitif yapının band-Dos grafiği

2 atomlu primitif yapı için elde edilen yasak bant aralığı 0.592 eV'tur. İletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu Gamma (Γ) noktasında yer aldığından direkt geçişli bir bant yapısı görülmektedir. Yasak bant aralığının deneysel değerden çok daha düşük çıkması LDA ile hesap yapılmasının bir sonucudur.

8 atomlu kübik yapıdaki CdTe için, GGA = PE fonksiyoneli kullanılarak yapılan bant yapısı hesaplamalarında teorik olarak elde edilen örgü parametresi 6.62 Å olarak alındı ve hesaplamalarda 6x6x6 (Monkhorst ve Pack 1976) k-nokta seti kullanıldı. Şekil 5.3'te 8 atomlu fcc yapıdaki CdTe yapı ve hesaplanan elektronik bant yapısı gösterilmektedir.



Şekil 5.6 8-atomlu CdTe'ün fcc yapısı ve elde edilen band-DOS grafiği

CdTe için Brillouin bölgesinde seçilen yüksek simetri noktaları boyunca (W-L-G-X-W-K) hesaplanan özdeğerler birleştirilerek elde edilen dispersiyon eğrileri grafikteki gibidir. Fermi seviyesi yeşil çizgi ile gösterilmektedir. Bu hesaplama sonucu kübik CdTe için elde edilen yasak band aralığı 0.666 eV olarak bulunmuştur. Bu değer referans çalışmalarla uyumlu olmakla beraber deneysel değerden daha düşüktür [71]. Şekil 5.6 da görüldüğü gibi Gamma (Γ) noktasında valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu karşılıklı geldiği için kübik yapıdaki CdTe direkt geçişli bant yapısındadır.

	GGA	Deneysel
Bu çalışma	0.666	1.60 <sup>[68]</sup>
Ref. a <sup>[72]</sup>	0.588	
Ref. b <sup>[73]</sup>	0.59	

**Tablo 5.2** CdTe'ün  $\Gamma$  noktasında direkt geçişli E<sub>g</sub> yasak band aralığı (eV)

LDA ile yapılan hesaplamalarda elektron yoğunluğu göz önüne alınırken, GGA hesaplarında ise hem elektron yoğunluğu hem de elektron yoğunluğunun gradyenti hesaba katıldığı için GGA ile yapılan bant yapı hesaplamalarında LDA'ya kıyasla yasak band aralığında deneysel değere daha yakın sonuç elde edilmektedir. Ancak yine de genelleştirilmiş gradyent yaklaşımınında da yasak band aralıkları deneysel değerden yaklaşık % 50 daha düşük hesaplanmaktadır [47].

8-atomlu Kübik yapıdaki CdTe için HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) hibrit fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda elde edilen band yapı grafiği Şekil 5.4'teki gibidir.



Şekil 5.7 HSE06 ile hesaplanan band-DOS grafiği ve FCC yapının Brillouin bölgesi

HSE06 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan yasak bant aralığı 1.43 eV'tur. Bu değer dikkate değer ölçüde deneysel değere daha yakın olup referans [75] değerle de uyumludur.

LDA ve GGA hesaplamalarındaki bant aralığı problemini ortadan kaldırmak adına değiş tokuş korelasyon etkisi için bulk yapının özelliklerini daha doğru tahmin eden düzlem dalga baz seti sunan hibrit fonksiyoneller tercih edilmektedir. Ancak DFT hesaplamalarında hibrit fonksiyonel kullanımı daha fazla bilgisayar yükü gerektirmektedir.

#### 5.2.2 Cu, Ag ve Au Metal Katkılı CdTe

Cu, Ag ve Au metal atomları ile yapılan katkıların bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)' na etkisinin incelenmesi için yapıya eklenecek katkı seviyelerine karar verilmelidir. Deneysel çalışmalar genellikle 10<sup>-20</sup> kusur/cm<sup>3</sup> seviyesinde kusur içerir. Yorumlanabilir sonuçlar elde edebilmek adına mevcut atom sayısı yüksek olan yapılar (örneğin CdTe için 516 atom) kullanılarak hesaplama yapılmalıdır. Ancak yüksek sayıda atomla çalışılması hesaplamalarda zaman ve maliyet sıkıntısı doğurmaktadır.

Bu çalışmada düşük oluşum enerjisine sahip olduğu için  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırında (TS) katkısız ve metal katkılı hesaplamalar yapılmıştır. Bölüm 4.2'de belirtilen denklemden  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırı için oluşum enerjisi 0.865 eV olarak belirlenmiştir. Ayrıca  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırlı çift kristaline yapılan metal katkıların oluşum enerjileri (Dopant Formation Energy) hesaplanmış olup aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Katkı Atomu	Katkı Oluşum Enerjisi (eV)	
Ag	-1.45	
Au	-1.63	
Cu	-2.13	

Tablo 5.3 Σ3(111) TS'na yapılan metal katkılarının enerjileri

GGA ile yapılan  $\Sigma$ 3(111) TS bant yapı hesaplamaları için 400 ev'luk kesilim enerjisi ve Monkhorst-Pack yöntemi (Gamma merkezli) 2x4x2 k-nokta seti seçildi. Optimizasyon hesaplamaları için katkılanan atoma ait potansiyel (PAW\_PBE) Vasp programında POTCAR'a ilave edildi. Katkı atomu eklendikten sonra yapılan optimizasyon hesaplarında, atomlar arası kuvvet için yakınsama değeri 0.01 eV/ Å 'den küçük olacak şekilde hesaplamalara devam edildi. Katkısız, 2 ve 4 katkı atomu yerleştirilmiş  $\Sigma$ 3(111) yapılar aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



**Şekil 5.8** CdTe'e ait katkısız, 2-atom katkılı ve 4-atom katkılı  $\Sigma$ 3(111) yapı

Tanecik sınırları için yapılan katkısız ve katkılı yapılara ait bant yapısı hesaplamalarında ortorombik yapıdaki yüksek simetri noktaları seçilmiştir.



**Şekil 5.9** Ortorombik yapıda yüksek simetri noktaları (Setyawan&Curtarolo, 2010)

Metal katkılarının etkisinin anlaşılabilmesi için önce katkısız  $\Sigma 3(111)$  yapıya ait hesaplama tamamlandı ve bant-DOS grafiği elde edildi. Aşağıdaki şekilde katkısız  $\Sigma 3(111)$  yapının bant-DOS grafiği verilmiştir.



Şekil 5.10 GGA ile hesaplanan katkısı<br/>z $\Sigma3(111)$ tanecik sınırına ait band-DOS grafiği

Şekil 5.7'de verilen katkısız Σ3(111) yapıya ait dispersiyon eğrilerinin gösterdiği özelliğe bakıldığında valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu Gamma noktasında olduğundan direkt geçişli bant yapısına sahip olduğu görülmektedir.

## 5.2.2.1 Ag Katkılı Σ3(111) Yapı CdTe Sonuçları

Şekil 5.8'de sırası ile 2 ve 4 Ag atomu katkılanmış  $\Sigma$ 3(111) yapıya ait bant-DOS eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 5.11 2 ve 4 Ag atomu katkılı  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait bant-DOS grafiği

Aynı hesaplamalar Au ve Cu atomları için de önce 2 atom ile daha sonra 4 atom ile tekrar edildi. Bu yapılara ait grafikler sırası ile Şekil 5.9'da ve Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



## 5.2.2.2 Au Katkılı Σ3(111) Yapı CdTe Sonuçları

Şekil 5.12 2 ve 4 Au atomu katkılı  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait band-DOS grafiği

# 5.2.2.3 Cu Katkılı Σ3(111) Yapı CdTe Sonuçları



Şekil 5.13 2 ve 4 Cu atomu katkılı  $\Sigma$ 3(111) tanecik sınırına ait band-DOS grafiği

Ag, Au ve Cu metal atomları ile yapılan katkı hesaplamalarının sonunda elde edilen bant-DOS yapılarına bakıldığında katkı atomlarının varlığında katkısız yapıya kıyasla, yapının yasak bant aralığında bir azalma elde edilmiş ve Fermi seviyesinin iletkenlik bandına doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum yerleştirilen katkı atomlarının dejenere yarıiletkenlik oluşturduğunu göstermektedir.

#### 5.2.3 Σ3(111) Tanecik Sınırında DOS (Density of States) Sonuçları

Katkı atomlarının yasak bant aralığına etkisini daha iyi görebilmek için hesaplamalar HSE06 fonksiyoneli kullanılarak tekrar edildi.



Şekil 5.14 Katkısız  $\Sigma$ 3(111) yapının HSE06 ile elde edilen DOS yapısı

Durum yoğunluğu eğrisinde siyah renk toplam DOS'u; kırmızı ve yeşil renkli eğriler ise sırası ile tüm Cd ve Te atomlarına ait DOS katkısını göstermektedir. Yasak bant ve Fermi seviyesine ait DOS'un daha iyi görülebilmesi için HSE06 ile yapılan hesaptan elde edilen daha detaylı grafik aşağıdaki gibidir.



Şekil 5.15 Katkısız  $\Sigma$ 3(111) yapının Fermi seviyesi civarında HSE06 ile elde edilen toplam DOS ve Yerel DOS grafiği.

Grafik incelendiğinde  $E-E_f=1eV$  civarında bölgede ilave bir seviye görülmüştür. Bu durum tanecik sınırında oluşan kusur enerji seviyesi ile açıklanmaktadır.

Ag katkılandıktan sonraki etkinin incelenmesi için, HSE06 fonksiyoneli ile yapılan katkı hesabından elde edilen toplam DOS grafiği ile katkısız yapının DOS grafiği kıyaslanmıştır (Şekil 5.12). Grafiklerden bant aralığının tanecik sınırına yapılan Ag katkısından sonra daraldığı ve Fermi seviyesinin iletkenlik bandı içine kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.16 Katkısız, 2 Ag ve 4 Ag atomu katkılı  $\Sigma$ 3(111) yapının HSE06 ile<br/>hesaplanmış toplam DOS grafikleri.

DOS eğrilerine bakıldığında katkı konsantrasyonunun artması ile yasak bant aralığının daraldığı görülmektedir. 4 Ag atomu katkılanan yapıya ait DOS eğrisi incelendiğinde ilave enerji durumunun oluştuğu görülmektedir.

Aynı hesaplamalar Au ve Cu atomları için de tekrar edildi ve elde edilen katkılı DOS grafikleri katkısız yapının DOS grafiği ile kıyaslandı.



Şekil 5.17 Katkısız  $\Sigma3(111)$ , 2 Au ve 4 Au atomu katkılı  $\Sigma3(111)$  yapıların<br/>HSE06 ile hesaplanmış toplam DOS grafikleri.

Grafikler incelendiğinde Au metal katkılanması sonucu her iki durumda da Ag katkısındaki duruma benzer şekilde grafiklerde yasak bant aralığının daraldığı, Fermi seviyesinin ise iletkenlik bandı tarafına kaydığı görülmektedir. Ayrıca Au katkısına ait grafikteki pik katkılama sonucu oluşan yeni enerji durum yoğunluğuna işaret etmektedir. Bu durum katkı yoğunluğunun artmasıyla daha belirgin olarak görülmektedir.

Cu katkılarının varlığındaki etkinin ve katkı konsantrasyonunun bant yapıya etkisinin anlaşılması için Ag ve Au hesaplarındaki gibi önce 2 Cu atomu sonra 4 Cu atom katkısına ait DOS grafikleri incelenmiş ve katkısız DOS grafiği ile kıyaslanmıştır.



Şekil 5.18Katkısız  $\Sigma$ 3(111), 2 Cu ve 4 Cu atomu katkılı  $\Sigma$ 3(111) yapılarınHSE06 ile hesaplanmış toplam DOS grafikleri

2 ve 4 atom Cu katkısı ile elde edilen DOS grafikleri incelendiğinde Ag katkısına ait sonuçlarla benzer özellikler görülmektedir. 2 Cu metal katkının varlığında kırmızı oklar ile gösterilen yasak bant aralığında azalma ve Fermi seviyesinin iletkenlik bandının içinde olduğu görülmektedir. Katkı yoğunluğu 4 Cu atomu olarak arttırıldığında ilave enerji durumları dikkat çekmektedir.

Bu sonuçlara bakılarak Ag, Au ve Cu katkı atomlarının varlığında yasak bant aralığında azalma meydana geldiği görülmüştür. Katkısız  $\Sigma 3(111)$  yapının HSE06 fonksiyoneli ile 1.45 eV olarak hesaplanan yasak bant aralığı ile katkılı  $\Sigma 3(111)$ yapıların bant aralığı arasındaki değişime ve katkı konsantrasyonlarına ait bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir. **Tablo 5.4**  $\Sigma$ 3(111) yapıya ait 2 atom katkısı ile elde edilen yasak bant aralıkları

Σ 3(111)	Katkısız	2 Atom Katkılı Yüzeysel katkı konsantrasyonu (atom/cm²) 6.578x10 <sup>13</sup>		
		Ag	Au	Cu
Yasak bant aralığı E <sub>g</sub> (eV)	1.45	1.2	1	1.2
Yasak bant aralığı değişimi ΔE <sub>g</sub> (eV)	-	0.25	0.45	0.25

ve değişimleri

**Tablo 5.5**  $\Sigma$ 3(111) yapıya ait 4 atom katkısı ile elde edilen yasak bant aralıkları<br/>ve değişimleri

Σ 3(111)	Katkısız	4 Atom Katkılı Yüzeysel katkı konsantrasyonu (atom/cm²) 1.32x10 <sup>14</sup>		
		Ag	Au	Cu
Yasak bant aralığı <i>E<sub>g</sub> (eV)</i>	1.45	0.7	0.2	0.3
Yasak bant aralığı değişimi ΔE <sub>g</sub> (eV)	-	0.75	1.25	1.15

Yasak bant aralığında katkı konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen değişimler hesaplanırken yarı deneysel bir bağıntı olan

$$\Delta E_g = \left(\frac{3q^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_s}\right) \left(\frac{q^2N_{\rm D}}{\varepsilon_0\varepsilon_s\,kT}\right)^{1/2} \tag{5.1}$$

denklemi kullanılmıştır [74]. Burada q elektronun yükü,  $\mathcal{E}_0$  boş uzayın dielektrik sabiti,  $\mathcal{E}_s$  yarıiletkenin dielektrik sabiti, T mutlak sıcaklık ve N<sub>D</sub> katkı konsantrasyonunu temsil etmektedir. 2 atom katkılı yapılar için  $\Delta E_g = 0.503$  eV, 4 atom katkılı yapılar için ise  $\Delta E_g = 0.759$  eV olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 5.4'te verilen Ag atomuna ait yasak bant aralığı değişimi ile uyumludur.

# 6 sonuç ve öneriler

Bu tez çalışmasında yarıiletken malzemelerin özellikleri araştırılırken yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan temel ilkeler (first-principles method) metodu aracılığı ile Cu, Ag ve Au metal katkılarının CdTe yarıiletkeninin yapısal ve elektronik özelliklerine etkisinin yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda VASP programı aracılığı ile kübik yapıdaki CdTe için yapısal parametreler hesaplanmış ve deneysel ve referans değerlerle uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Bant yapısı hesapları için önce 2 atomlu primitif yapının bant-DOS hesabı yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında yapılmıştır. Ancak elde edilen yasak bant aralığı LDA yaklaşımının eksikliğinden dolayı deneysel değerlerden farklı bulunmuştur. Hesaplamalara 8 atomlu kübik yapı ile devam edilmiş ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) altında bant-DOS yapısı elde edilmiştir. GGA, PE fonksiyoneli ile yapılan bu hesaplamada CdTe'ün elde edilen yasak bant aralığı LDA ile yapılan hesaplara kıyasla diğer çalışmalarla daha uyumlu bir sonuç elde edilse de yine de deneysel değerden daha düşük bir bant aralığı bulunmuştur. Hem LDA hem GGA yaklaşımlarında yarıiletkenin yasak bant aralığının deneysel sonuçlardan daha düşük elde edilmesi, literatürde bulunan önceki çalışmalar ile örtüşmektedir. Hesaplamalarda HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak; deneysel değere daha yakın ve diğer referans çalışmalarla da uyumlu bir bant aralığı elde edilmiştir.

Bu çalışmada oluşum enerjisi düşük olan  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırına yapılacak katkılar ile çalışılmıştır. Tanecik sınırı için hesaplanan oluşum enerjisi referans çalışma [5] ile uyumlu bulunmuştur. Katkısız  $\Sigma 3(111)$  tanecik yapının yasak bant aralığının direkt geçişli özellikte olduğu görülmüş ve bant yapıda tanecik sınırı nedeni ile oluşan kusur enerji seviyesi belirlenmiştir. Katkı atomlarının kusur oluşum enerjilerinin negatif olması, katkılı yapının kararlılığını ve deneysel olarak üretilebileceğini göstermiştir.  $\Sigma 3(111)$  tanecik sınırına yapılan Cu, Ag ve Au metal katkıları ile, Ag katkısında daha belirgin olmak üzere, yasak bant aralığının daraldığı ve Fermi seviyesinin iletkenlik bandına doğru kaydığı görülmüştür. 2atom katkılı yapılar için yasak bant aralığındaki değişim Ag ve Cu katkılarının her ikisi için de 0.25 eV civarında iken Au katkısında 0.45 eV'luk bir azalma saptanmıştır. Katkı 4 atom olacak şekilde arttırıldığında ise bant aralığındaki değişim Ag katkısı için 0.75 eV, Au katkısı için 1.25 eV, Cu katkısı için ise 1.15 eV olarak bulunmuştur. Hibrit fonksiyonel ile yapılan hesaplamalarda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır.  $\Sigma 3(111)$  CdTe yapının, tancik sınırında Cu, Ag ve Au metal katkı atomlarının varlığında dejenere (yozlaşmış) yarıiletken özelliği kazandığı belirlenmiştir. Ayrıca katkı miktarının arttırılması ile  $\Sigma 3(111)$  tanciksınırlı yapıda bant aralığında ilave katkı seviyesi meydana geldiği görülmüştür.
- [1] F. Göde, "Kimyasal Depolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnS Yarıiletken Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi,", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Ensitüsü, Eskişehir, 2007.
- [2] T. Caferov, Yarıiletken Fiziği, Yıldız Teknik Üniversitesi Basım-Yayın Merkezi, İstanbul, 1998.
- [3] J.L. Roehl, S.V. Khare, "Diffusion of Te vacancy and interstitials of Te, Cl, O, S, P and Sb in CdTe: A density functional theory study,", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.128, pp. 343–350, 2014.
- [4] A.A.Raiss, Y.Sbai, L.Bahmad, A.Benyoussef, "Magnetic and magnetooptical properties of doped and co-doped CdTe with (Mn, Fe): Ab-initio study,", Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol.385, pp. 295-301, 2015.
- [5] J.-S. Park, J.Kang, J.-H. Yang, W. Metzger ve S.-H. Wei, "Stability and electronic structure of the low-Σ grain boundaries in CdTe: a density functional study,", New Journal of Physics vol.17, pp. 013027, 2015.
- [6] S. Ranganathan, "On the Geometry of Coincidence -Site Lattices,", Acta Cryst., vol. 21, pp. 197, 1966.
- [7] H. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity,", Journal of Applied Physics, vol. 48, pp. 4729, 1977.
- [8] A. Luque ve S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, West Sussex, 2003.
- [9] J. Flicker, "Three dimensional carbon nanotube based photovoltaics,", Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2011.
- [10] K. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, ve D. Cahen, "Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells,", Solar Energy Materials & Solar Cells vol. 62, pp. 295–325, 2000.
- [11] J. Franc, M.Fiederle, V.Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz ve R. James, "Defect structure of Sn-deoped CdTe,", Journal of Electronic Materials, Vol. 32, No. 7, pp. 772-777, 2003.
- [12] C. F. Buurma, "Application of ab-initio methods to grain boundaries and point defects for poly-CdTe solar cells,", Doktora Tezi, Graduate College of the University of Illinois, Chicago, 2015.
- [13] L. Zhang, Juarez L. F. Da Silva, J. Li, Y. Yan, T. A. Gessert ve S. H. Wei, "Effect of Cl and Cu on CdTe grain boundaries,", Phys. Rev. Lett., vol.101, pp. 155501, 2008.
- [14] Y. Yan, C.S. Jiang, X. Z. Wu, R. Noufi, S. H. Wei ve M. M. Al-Jassim, "Grain Boundary Physics in Polycrystalline Photovoltaic Materials,", 33rd

IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, 2008.

- [15] N. A. Noor, W. Tahir, F. Aslam, A. Shaukat, "Ab initio study of structural, electronic and optical properties of Be-doped CdS, CdSe and CdTe compounds,", Physica B: Condensed Matter, Vol. 407, No. 6, pp. 943-952, 2012.
- [16] D. Krasikov, A. Knizhnik, B. Potapkin, S. Selezneva, T. Sommerer, "Firstprinciples-based analysis of the influence of Cu on CdTe electronic properties,", Thin Solid Films, vol. 535, pp. 322 – 325, 2013.
- [17] J. L. Roehl, S. V. Khare, "Diffusion of Cd vacancy and interstitials of Cd, Cu, Ag, Au and Mo in CdTe: A first principle investigation,", Solar Energy, vol.101, pp. 245 – 253, 2014.
- [18] D. Mao, C. E. Wickersham, Jr. ve Markus Gloeckler, "Measurement of Chlorine Concentrations at CdTe Grain Boundaries,", Journal of Photovoltaics, Vol. 4, no. 6, pp. 1655 – 1658, 2014.
- [19] C. J. Tong ve K. P. McKenna, "Passivating Grain Boundaries in Polycrstalline CdTe,", J. Phys. Chem. C., vol. 123, pp. 23882–23889, 2019.
- [20] H. -X. Deng, R. Cao ve S. H. Wei, "First principles of defect control in thin – film solar cell materials,", Sci. China – Phys. Mech. Astron. vol.64, pp. 237301, 2021.
- [21] D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction, Wiley, 2009.
- [22] C. Kittel, Katıhal Fiziğine Giriş, Wiley, 2005.
- [23] J. R. Hook, H. E. Hall, Solid State Physics, John Wiley and Sons, 1999.
- [24] S. Sarıkurt, "Üçlü Alaşım Wurtzite InxGa1-xN Malzemenin Band Yapısı Hesabı,", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2007.
- [25] Jr. Calister, D. William, Material Science and Engineering: An Introduction, ABD: John Wiles & Sons, Inc. , 978- 0- 471- 73696- 7.
- [26] <u>https://web.itu.edu.tr/ozgulkeles/dersler/MalzemeBilimi\_03\_2010.pdf</u>, 09.05.2021.
- [27] R. Turton, "Katıların Fiziği,", Oxford University Press, 2000.
- [28] <u>https://cdn3.beun.edu.tr/insaat/297a396322b1bf9bc53575e6ee2cf870</u> /ins211-malzeme-bilimi-bolum-2.pdf, 15.02.2021.
- [29] <u>https://www.slideserve.com/harvey/sinai-university-faculty-of-engineering-science-department-of-basic-science</u>, 02.03.2021.
- [30] <u>https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/semitech\_en/kap\_2/illustr/i2\_1\_2.html</u>, 11.05.2021.
- [31] El Haj Hassan, F. (2015). Electronic models. 10.13140/2.1.1747.8721.
- [32] Shukla, Gokaran, "Impossibility of the simple cubic metal in nature,",

Trinity College, Dublin, 2018.

- [33] <u>https://muhendishane.org/kutuphane/malzemelerin-mekanik-davranisi/tane-sinirlari/,</u>04.03.2021.
- [34] P. Lejcek, "Grain Boundaries: Description, Structure and Thermodynamics. In: Grain Boundary Segregation in Metals,", Springer Series in Materials Science, vol. 136, pp. 5-24, Springer, Berlin, 2010.
- [35] L. Priester, "Grain Boundaries : From Theory to Engineering,", Springer, New York, London, 2006.
- [36] G. Gottstein ve L. S. Shvindlerman, "Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications,", Taylor & Francis Group, New York, London, 2010.
- [37] D. Wolf, M. Kluge, ve J. Lutsko, "Correlation Between the Structure, Energy, and Local Elastic Properties of Grain Boundaries in Metals,", *MRS Proceedings*, vol.138, no.389, 1988.
- [38] M.L. Kronberg ve F.H.Wilson, Trans. AIME, 185,501, (1949)
- [39] P. Keng ve Y. Lin, "Evolution of Grain Boundary Character Distributions in FCC and BCC Materials,",Doktora Tezi, University of Toronto, 1997.
- [40] <u>https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\_en/kap\_7/backbone/r7\_1\_2.pdf</u>, 09.05.2021.
- [41] N. Abbas Shah, A. Ali, A.K.S. Aqili, A. Maqsood, "Physical properties of Ag-doped cadmium telluride thin films fabricated by closed-space sublimation technique,",Journal of Crystal Growth,vol. 290, no. 2, 2006.
- [42] K. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, ve D. Cahen. "Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells,", Solar Energy Materials & Solar Cells, vol.62, pp. 295–325, 2000.
- [43] S. Li, "Materials Design from ab initio calculations,", Doktora Tezi, Acta Universitatis Upsaliensis, Upssala, 2004.
- [44] R. M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [45] J. Hafner, "Ab-initio simulations of materials using VASP: Density functional theory and beyond,", Journal of Computational Chemistry, vol.29, pp. 2044-2078, 2008.
- [46] H. Özışık, "NaIn, NaTI, Na-As, K-As ve Rb-As Bileşiklerinin Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemlerle Hesaplanması,", Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2012.
- [47] J. G. Lee, "Computational Materials Science: An Introduction,", Taylor & Francis Group, 2012.
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas,", Phys. Rev., vol.136, pp. B864-B871, 1964.
- [49] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and

correlation effects,", Physical Review, vol. 140, pp. A1133 – A1138, 1965.

- [50] D. M. Ceperley, B. J. Alder, "Ground state of electron gas by a stochastic method,", Phys. Rev. Lett., vol. 5, pp. 566 569, 1980.
- [51] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of generalized gradiendt approximation for exchange and correlation,", Phys. Rev., vol.46, pp. 6671, 1992.
- [52] H. Akkus, "SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin Uygulanması,", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007.
- [53] S. Yılmaz, "Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi,", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, 2012.
- [54] Z. Ayduğan, "Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri,", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [55] J. L. Roehl, "A Theoretical Study of Bulk and Surface Diffusion Processes for Semiconductor Materials Using First Principles Calculations,", Doktora Tezi, University of Toledo, 2014.
- [56] H. Monkhorst, J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations,", Phys. Rev., vol.13, pp.5188-5192, 1976.
- [57] <u>https://www-</u> amdis.iaea.org/Workshops/ICTP2016Hefei/ICTP2016Hefei\_talks/L10-<u>GuangHongLu-FirstPrinciplesMethod.pdf</u>, 07.04.2021.
- [58] A. J. Strauss, "The physical properties of cadmium telluride,", Revue de Physique Appliquee, vol. 12, pp. 167-184, 1977.
- [59] <u>https://www.vasp.at/wiki/index.php/Category:XC\_Functionals</u>, 22.01.2021.
- [60] M. Born ve K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, New York, 1954.
- [61] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion,", Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24, pp. 111-132, 1928.
- [62] J. C. Slater, "Hartree Metodu Üzerine Not,", Phys. Rev., vol. 35, pp. 210-211, 1930.
- [63] JP. Perdew, K. Burke ve Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,", Phys. Rev., vol 54, pp. 16533, 1996.
- [64] D. J. Singh, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method, Kluwer Academic Publishers Massachusetts, 1994.

- [65] A. Höglund, Electronic Structure Calculations of Point Defects in Semiconductors, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2007.
- [66] <u>https://rcc.fsu.edu/software/p4vasp</u>, 09.12.2020.
- [67] <u>https://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/</u>, 05.03.2021.
- [68] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Loui, Phys. Rev., vol. 50, pp. 10780, 1994.
- [69] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, G. Merad, Molecular-dynamics study of the structural, elastic and thermodynamic properties of cadmium telluride, Phys. Lett., vol. 272, pp.113-118, 2000.
- [70] S. Wei, S.B. Zhang, Structure and carries localization in Cd *X* (*X*=*S*, *Se*, *Te*) semiconductors, Phys. Rev., vol. 62, pp. 6944, 2000.
- [71] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.El Haj Hassan, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe, Computational Materials Science, vol.50, pp. 1460–1466, 2011.
- [72] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Landolt-Bö rstein (Eds.), Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, vol. 17, Springer, Berlin, 1982.
- [73] M. Boucharef, S. Benalia, D.Rached, M. Merabet, L. Djoudi, B.Abidri, N. Benkhettou, First-principles study of the electronic and structural properties of (CdTe)n/(ZnTe)n superlattices, Superlattices and Microstructures, vol. 75, pp. 818–830, 2014.
- [74] Amita Wadehra, J. W. Nicklas, and J. W. Wilkins, "Band offsets of semiconductor heterostructures: A hybrid density functional study", Applied Physics Letters, vol.97, pp. 092119, 2010.
- [75] E.Menendenez-Proupin, W. Orellana, "Theoretical Study of Intrinsic Defects in CdTe", 2014, IOP Publishing, vol. 720, pp. 012301, 2010.

## Konferans Bildirileri

**1.** A.Oztoprak, M. Caliskan, M. Yilmaz, S. Gunay, C. Tasseven, "Comparasion of Undoped and Au Doped Single Crystal And Grain Boundary CdTe Structure", Turkish Physical Society 35<sup>th</sup> International Physics Congress (TFD35), Türkiye, 2019