

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO-TABANLI NANOYAPILARIN
İLK PRENSİPLERE DAYALI YÖNTEMLERLE
MODELLENMESİ VE İNCELENMESİ

MEHMET ARAS
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO-TABANLI NANOYAPILARIN
İLK PRENSİPLERE DAYALI YÖNTEMLERLE
MODELLENMESİ VE İNCELENMESİ

MEHMET ARAS
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÇETİN KILIÇ

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/06/2014 tarih ve 2014/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/07/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mehmet ARAS'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Çetin KILIÇ

ÜYE

: Doç.Dr. Fikret YILDIZ

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr. Semran İpek KÜSKÜ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... / / 2014 tarih ve 2014 / sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Çinko oksit (ZnO) nanoteller, son zamanlarda, sensör, saydam elektronik, optoelektronik ve fotonik uygulamalarında kullanım açısından yoğun ilgi çekmektedir. ZnO-tabanlı nanomalzemelerin en cazip tarafı geniş-skalada nispeten ucuz yöntemlerle üretilebiliyor olmalarıdır. Altıgensel ve üçgensel kesit alanına sahip ZnO nanoteller günümüzde kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Çinko oksit nanotellerinin elektronik yapılarının belirlenmesi ve nanotel morfolojisi ile elektronik yapının nasıl değiştiğinin keşfedilmesinin, zikredilen teknolojik uygulamalar açısından, önemi açıktır. Bu nedenle, bu tezde çeşitli kalınlıklarda, altıgensel ve üçgensel ZnO nanotellerin elektronik bant yapıları, hesaplamalı yöntemler kullanılarak, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde, incelenmiştir.

Standart yoğunluk fonksiyonel hesaplamalarının, yerel elektronik durumlar içeren malzemeler için, tatmin edici sonuçlar vermediği bilinmektedir. Bu yüzden, hibrit fonksiyonel ve DFT+ U yöntemlerinin birleştirildiği bir yaklaşım bu çalışmada geliştirilmiştir: Mesafe-ayrılmış Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) hibrit fonksiyoneli Hubbard U ile birleştiren *hibrit-fonksiyonel+ U* hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımın geçerliliği şöyle kanıtlanmıştır: Yerel d elektronları içeren II-VI yarıiletkenlerinin bir altkümüsi olan çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri bir *test kümesi* olarak ele alınmış ve bunlar için gerçekleştirilen hesaplamaların sonuçları deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. HSE+ U yaklaşımının hem elektronik hem de kristal yapı ve enerjetğinde iyileştirmeler sağladığı bulunmuştur. Bu nedenle, ZnO nanotelleri için de yoğunluk- ve hibrit-fonksiyoneli hesaplamalarının yanısıra HSE+ U hesaplamaları da gerçekleştirilmiştir. Böylece nanotel morfolojisine bağlı olarak geometrik, enerjetik ve elektronik özelliklerin nasıl değiştiği araştırılmıştır. ZnO nanotellerinin bant aralığının nanotel kesit alanı ile ters orantılı olarak değiştiği bulunmuştur. Nanotel bant aralığı, sınırlama etkilerinin ve boyut bağımlılığının sonucu olarak, ZnO katısına göre daha büyüktür.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit nanotelleri, II-VI yarıiletkenleri, Yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları, Hibrit fonksiyoneli hesaplamaları, Elektronik bant yapısı.

SUMMARY

Zinc oxide (ZnO) nanowires have recently attracted a great deal of interest for their use in sensor, transparent electronics, optoelectronics and photonic applications. The most attractive aspect of ZnO-based nanomaterials is their large scale production via rather cheap methods. ZnO nanowires with hexagonal or triangular cross section have currently been synthesized readily. Elucidation of the electronic structure of zinc oxide nanowires and exploring how the electronic structure varies with its morphology is clearly important for the foregoing technological applications. Thus, in this thesis, the electronic band structure of hexagonal and triangular ZnO nanowires of various thicknesses has been investigated via computational methods within the framework of the density functional theory (DFT).

Standard density functional calculations are known to yield unsatisfactory results for materials with localized electronic states. For this reason, an approach that combines hybrid functional and DFT+ U methods has been developed in this study: *hybrid-functional+ U* calculations that combine a range-separated Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) hybrid functional with Hubbard U were carried out. This approach has been validated as follows: Zinc and cadmium monochalcogenides, a subset of II-VI semiconductors with localized d electrons, has been taken as a *test set* and the results of the calculations performed for them are compared to the experimental data. It is found that HSE+ U approach yields an improved description not only of the electronic structure but also of the crystal structure and energetics. Hence, along with density- and hybrid-functional calculations, HSE+ U calculations were carried out for ZnO nanowires. By this way, the change of geometric, energetic and electronic structures features depending on nanowire morphology has been investigated. It is found that the band gap of ZnO nanowire is inversely proportional to the cross-sectional area. The nanowire band gaps are wider than the bulk ZnO band gap, as a result of confinement effects and size dependence.

Keywords: Zinc oxide nanowires, II-VI semiconductors, Density functional calculations, Hybrid functional calculations, Electronic band structure.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığım günden itibaren karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde yardım ve desteğini esirgemeyen, çalışmam boyunca değerli katkılarıyla yönlendiren, motive eden, sabırla bilgi birikimini ve deneyimlerini paylaşan değerli danışman hocam Doç.Dr. Çetin KILIÇ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullandığım programları kurmama ve kullanmama yardımcı olan zamanı, bilgisi ve yardımını esirgemeyen arkadaşım M. İ. Törehan BALTA'ya ve yüksek lisans eğitimine beraber başladığım ve her zaman desteğini gördüğüm arkadaşım Abdulkadir KIZILASLAN'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca her türlü fedakârlıkları ile desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve haklarını ödeyemeyeceğim anne ve babama teşekkür ederim.

Nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARI	5
2.1. Elektronik Yapı Problemi	5
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	7
2.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları	7
2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	10
2.4.1. Hohenberg-Kohn (HK) Teoremi	11
2.4.2. Kohn-Sham (KS) Metodu ve Eşitlikleri	12
2.4.3. Kohn-Sham Eşitliklerinin Çözümü	14
2.4.4. Kohn-Sham ve Hartree-Fock Denklemleri	15
2.4.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığı (LDA)	16
2.4.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşıklığı (GGA)	17
2.4.7. Güçlü Korelasyon Etkisi ve LDA+ U Metodu	18
2.4.8. Menzil Ayrımlı Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) Hibrit Fonksiyoneli	20
2.5. DFT, DFT+ U ve HSE Yaklaşımlarının Genel Trendleri ve Sınırları	21
2.6. HSE+ U Yaklaşımı	24
3. HSE+ U YAKLAŞIMININ UYGULAMA HESAPLAMALARI	27
3.1. Hesaplama Metodu ve Parametreleri	27
3.2. Geometri Optimizasyonları	28
3.3. Formasyon ve Kohezif Enerjisi Hesaplamaları	30
3.4. Elektronik Yapı Hesaplamaları	34

3.4.1. Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu (DOS) için Hesaplama Metodu ve Parametreleri	34
3.4.1.1. PBE Fonksiyoneli ile Elektronik Yapı Hesaplamaları	35
3.4.1.2. HSE Fonksiyoneli ile Elektronik Yapı Hesaplamaları	37
3.4.1.3. HSE+ U Yaklaşımı ile Elektronik Yapı Hesaplamaları	38
3.5. HSE+ U Yaklaşımı İçin Bulgu ve Tartışmalar	40
4. ZnO-TABANLI NANOYAPILAR	49
4.1. Bir Boyutlu ZnO-Tabanlı Nanoteller	51
4.2. ZnO Nanotellerin Geometrik Optimizasyonu	52
4.3. ZnO Nanoteller İçin Enerjetik Hesaplamaları	58
4.4. ZnO Nanoteller İçin Elektronik Yapı Hesaplamaları	60
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	67
5.1. HSE+ U Yaklaşımı	67
5.2. ZnO-Tabanlı Nanoteller	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	81
EKLER	82

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
\AA	: Angstrom
ϵ_{∞}	: Yüksek-frekans dielektrik sabiti
E_x	: Değiş-tokuş enerjisi
E_c	: Korelasyon enerjisi
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
v_{etkin}	: Etkin Potansiyel
v_c	: Coulomb potansiyeli
v_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
\hat{T}	: Kinetik enerji operatörü
\hat{V}	: Potansiyel enerji operatörü
Ψ_n	: Dalga fonksiyonu
χ_n	: İyon dalga fonksiyonu
φ_n	: Adiyabatik elektronik dalga fonksiyonu
ϵ_n	: Enerji özdeğeri
ρ	: Yük yoğunluğu
U	: Etkin Hubbard parametresi
E_g	: Bant aralığı
ΔE_g	: Bant aralığı farkı
ϵ_d	: d bandı bağlanma enerjisi
$\Delta \epsilon_{pd}$: p - d orbitalleri arasındaki enerji farkı
ΔH_f	: Formasyon enerjisi
D	: Nanotel çapı
N	: Nanotel birim hücredeki çinko oksit birimi sayısı
CdX	: Kadmiyum mono-kalkojenleri
CBM	: İletkenlik bandı minimum
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	: Durum yoğunluğu
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşıklığı
HF	: Hartree-Fock

HK	: Hohenberg-Kohn
HSE	: Heyd-Scuseria-Ernzerhof
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşıklığı
PAW	: Projector-augmented-wave method
PBE	: Perdew, Burke ve Enzerhof
PDOS	: Kısmi durum yoğunluğu
TDOS	: Toplam durum yoğunluğu
TF	: Thomas-Fermi
UV	: UV Morötesi (Ultra-violet)
VASP	: Vienna Ab-initio Simulation Package
VBM	: Valans bant maksimum
ZnO	: Çinko oksit
ZnX	: Çinko mono-kalkojenleri
1D	: Bir boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kohn-Sham eşitliklerinin öz tutarlı olarak çözümünü özetleyen diagram.	15
2.2: Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, hesaplanan ve deneysel bant aralığı ile d bandı bağlanma enerjisi grafikleri.	23
3.1: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenlerinin farklı fazlara ait birim hücreleri.	29
3.2: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenlerinin metal ve kalkojen elementlerine ait molekül ve elementer birim hücrelerinin üst ve önden görünüşleri.	31
3.3: a) Kayatuzu ve sfalerit, b) hekzagonal kristal yapılara ait Brillouin bölgeleri ile ters örgüdeki yüksek simetri noktaları ve yönleri.	35
3.4: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenleri için HSE+ U yaklaşımı kullanılarak hesaplanan bant aralığı değerlerinin Hubbard U parametresi ile değişimi.	39
3.5: PBE ve HSE bant aralığı hatalarının, çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, kalkojen p - ve metal d - orbitalleri arasındaki enerji seviye farkına göre değişimi.	41
3.6: PBE, HSE ve HSE+ U^* bant aralığı hatalarının, çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, kalkojen p - ve metal d -orbitalleri arasındaki enerji seviye farkına göre değişimi.	42
3.7: HSE yaklaşımı için bant aralığı hatasının, optimum Hubbard U^* parametresinin getirdiği düzeltmeye göre gösterimi.	43
3.8: PBE, HSE ve HSE+ U^* yaklaşımlarından elde edilen kristal yapı optimizasyon sonuçlarının hata değerleri için sütun grafikleri.	44
3.9: PBE, HSE ve HSE+ U^* yaklaşımlarından elde edilen d bandı konumundaki hata değerleri için sütun grafikleri.	46
3.10: d bandı konumu için HSE+ U^* ve HSE yaklaşımları farkının optimum Hubbard U^* parametresine göre değişimi.	47
3.11: Formasyon entalpisi ortalama ve ortalama mutlak hata sütun grafikleri.	47

4.1:	Hekzagonal ve üçgensel morfolojiye sahip ZnO-tabanlı nanotellerin kesit alanı görünüşleri.	52
4.2:	ZnO-tabanlı nanotellerin geometri optimizasyonunda kullanılan PBE+ U yöntemi için optimum Hubbard U parametresi değerleri.	53
4.3:	Hekzagonal ve üçgensel ara kesitli [0001] ZnO-tabanlı nanotellerin toplam enerji-örgü parametresi c eğrileri.	55
4.4:	Hekzagonal kesit alanlı ZnO-tabanlı nanotellerin geometrik optimizasyon sonrası kristal yapılarının üst ve yandan görünüşleri.	56
4.5:	Üçgensel kesit alanlı ZnO-tabanlı nanotellerin geometrik optimizasyon sonrası kristal yapılarının üst ve yandan görünüşleri.	57
4.6:	Formasyon enerjisinin nanotel kesit alanına göre değişimi.	58
4.7:	Formasyon enerjisinin nanotel kesit alanının tersine göre değişimi.	59
4.8:	Formasyon enerjisinin, nanotel hücresinde bulunan ZnO birimi sayısına göre değişimi.	59
4.9:	Tetragonal kristal yapılar için Brillouin bölgesi ve ters örgüdeki yüksek simetri noktaları ve yönleri.	60
4.10:	ZnO-tabanlı nanotellerin bant yapısı grafikleri.	61
4.11:	Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel çapına bağlı olarak değişimi.	63
4.12:	Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel kesit alanına bağlı olarak değişimi.	64
4.13:	Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel hücresinde bulunan ZnO birimi sayısına bağlı olarak değişimi.	64
4.14:	Bant aralığı değerlerinin yüzey atomunun toplam atom sayısına oranına göre değişimi.	65
4.15:	Hekzagonal morfolojiye sahip ZnO nanoteller için toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve atomlara ait kısmi durum yoğunlukları (PDOS).	66
4.16:	Üçgensel morfolojiye sahip ZnO nanoteller için toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve atomlara ait kısmi durum yoğunlukları (PDOS).	66

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: PBE, HSE ve HSE+ U^* yöntemlerinin yapısal özellikler bakımından hata değerleri.	30
3.2: PBE, HSE ve HSE+ U^* yöntemleri ile hesaplanan Formasyon entalpisi için hata değerleri.	33
3.3: Geçiş metalleri Zn ve Cd, kalkojenler O, S, Se ve Te için kohezif enerji değerleri.	34
3.4: ZnX ve CdX mono-kalkojenleri için PBE bant aralığı ve d bandı bağlanma enerjisi değerleri.	36
3.5: ZnX ve CdX mono-kalkojenleri için HSE bant aralığı ve d bandı bağlanma enerjisi değerleri.	37
3.6: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenleri için optimum Hubbard parametresi, deneysel bant aralığı ve HSE bant aralığı hatası değerleri.	40
4.1: ZnO-tabanlı nanotellere ait örgü parametresi c , durulmadan önceki ve sonraki çap, bağ uzunluğu ve durulmadan sonra çaptaki değişim değerleri.	57
4.2: ZnO-tabanlı nanoteller için hesaplanan bant aralığı değerleri.	62

1. GİRİŞ

Yarıiletken malzemeler içerisinde, geniş bant aralığına sahip, II-VI sınıfı yarıiletkenler, (örn. çinko ve kadmiyum monokalkojenleri (ZnX , CdX ; $X=O,S,Se$ ve Te) multi-fonksiyonel malzemeler olmaları, başta saydam elektronik ve optoelektronik, spintronik, sensör ve diğer teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaları sebebiyle özel bir yere sahiptirler [1]-[5]. Bu yarıiletkenler; gaz sensörü, saydam elektrot, mavi-yeşil lazer diyot, UV fotodiyot, güneş pili, fotovoltajik, fotokatalitik ve manyetik veri depolama aygıtı yapımı gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [6]-[20].

Özellikle son birkaç on yıllık süreçte, bilim ve mühendislik alanlarındaki ilgi malzemelerin katı boyutundan nano-boyuta kaymış ve bu alanda yapılan deneysel ve teorik araştırmalar her geçen gün artmaktadır [21]-[24]. II-VI yarıiletken nanomateriyallerin; katalizör, elektronik, fotonik, optoelektronik, sensör, manyetik veri depolama, hücre etiketleme, özel ilaç dağıtım sistemleri, vb. gibi potansiyel uygulamaların yanında temiz enerji için hidrojen depolamada kullanılma potansiyelleri bu tür materyallere olan ilgiyi artırmıştır [12],[25]-[28]. Ayrıca, nanoyapıların, çeşitli şekil ve büyüklüklerde, farklı yöntemlerle nispeten kontrollü, basit ve ucuz yöntemlerle [21],[22],[29],[30] nanoparçacık (*nanoparticle*), nanoçubuk (*nanorod*), nanotel (*nanowire*), nanotüp (*nanotube*), nanoyay (*nanospring*), nanohalka (*nanoring*), nanokayış (*nanobelt*) gibi çok çeşitli morfolojilere sahip nanokristallerinin sentezlenebilmesi de bu ilgiyi artırmaktadır [31]. Kolay ve ucuz yöntemlerle sentezlenebilmeleri yanında, özellikle düşük boyutlu nanoyapıların, aynı kimyasal içeriğe sahip olmalarına rağmen, yüzey ve kuantum boyut etkilerinin baskın hale gelmesiyle katı boyutundan farklı yeni özellikler göstermeleri bu yapılar üzerinde büyüklüğe bağımlı özelliklerin araştırıldığı çalışmalara ivme kazandırmıştır [32],[33]. Nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmelerin, nanomalzemelerin kristal yapısı, boyutu, şekli ve yüzey fonksiyonellerinin üretim aşamasında kontrollü olarak üretilmesi ve mühendisliğin yapılmasına olanak sağlaması, bu tür malzemelerin değişik alanlardaki teknolojik uygulamalarının genişlemesine olanak sağlamaktadır [35]-[38].

Geniş bant aralığına sahip II-VI yarıiletken malzemelerin arasında çinko oksit (ZnO) elektronik, optik ve fotonik özellikleri itibarıyla en dikkat çekenidir. ZnO

multi-fonksiyonel bir malzeme olduğu için saydam elektronik, optoelektronik, sensör ve diğer teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. ZnO katısı, geniş bant aralığına 3.37 eV sahip olması nedeniyle özellikle UV ve görünür spektral bölgede fotonik uygulamalarda ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (~60 meV) sahip olması sayesinde, oda sıcaklığında bile eksiton yeniden birleşimine dayalı emisyon ve lazer yapımına elverişli bir malzemedir [12]. Ayrıca, geçiş metalleri ile katkılı ZnO, spintronik uygulamalar için ümit vaat eden bir malzemedir [39],[40]. ZnO nanotellerin yüksek piezoelektrik özellik göstermesi ve hidrojen depolayıcı malzeme olarak kullanılma potansiyeli temiz enerji üretiminde ZnO nanotelleri elverişli bir malzeme haline getirmektedir [41]-[44]. Bu uygulamaların yanı sıra ZnO; gaz sensörü, saydam elektrot, UV fotodiyot, ışık yayıcı diyot (LED), güneş pili, fotovoltaiik ve fotokatalitik olarak halen kullanılmaktadır [12],[45]. Önümüzdeki on yıllık süreçte ZnO-tabanlı nanoyapıların optoelektronik aygıtlarda temel bir yapıtaşı olarak kullanılması yönündeki motivasyon gün geçtikçe artmaktadır [45].

Katı ve nano ölçekte malzemelerin optik ve elektronik yapılarının belirlenmesi bu malzemelerin potansiyel kullanım alanlarının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Katı boyutundaki malzemelerin optik ve elektronik karakterizasyonu çeşitli deneysel yöntemlerle yapılabilirken, nano-ölçekteki malzemelerin elektronik özelliklerini belirlenmesinde bazı zorluklar yaşanmaktadır. Konvansiyonel foto-emisyon (UPS, IPES, XPS, ARPES vb.) metotları kullanılarak yapılan ölçümler, zayıf uzay çözünürlüğü nedeniyle, nanotel ve nanoçubuk gibi bir boyutlu nanoyapıların optik ve elektronik yapılarının belirlenmesinde net sonuçlar verememektedir. Tek boyutlu nanoyapılar, üretim sürecinde her ne kadar kontrollü bir şekilde üretilseler de, geniş bir boyut dağılımına sahip olmaları, elektronik ve optik karakterizasyonlarında problemlere neden olmaktadır. Özellikle nanotellerin morfolojik ve mikroyapısal olarak (yüzey yapıları, kusur yapıları ve miktarı vb.) birbirinden farklı özellik gösterebilmesi ve bu farklılıkların optik ölçümler yoluyla ayırt edilememesi karakterizasyon sonuçlarının güvenilirliğinin sorgulanmasına yol açmaktadır [46].

Bu bağlamda ifade etmek gerekir ki nanoyapıların doğru, güvenilir ve deneyle uyumlu bir şekilde modellenmesi ve hesaplamalı yöntemlerle karakterizasyonu büyük önem arz etmektedir. Bununla beraber, nanoyapıların faz diyagramları sadece deneysel tekniklerle taranamayacak kadar geniştir. Ayrıca, deneysel bulgular yorumlanması ve açıklanmasında ilk prensiplere dayalı hesaplama yöntemleri, son

derece yararlı olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda, nanotel gibi bir boyutlu (1D) nanoyapıların ilk-prensipilere dayalı yöntemlerle modellenmesi ve incelenmesi bu alanda yapılan çalışmalarda ağırlık kazanmıştır.[47]-[50].

İlk-prensipilere dayalı yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalarda yaygın olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılmaktadır. Standart DFT yaklaşımları olan lokal/yarı-lokal değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri (LDA/GGA), lokalize d ve f elektronlarına sahip geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerini içeren yapıların elektronik durumlarını betimlemekte yetersiz kalmaktadır. Bunun sonucu olarak lokalize durumların bant yapısı içindeki konumları olması gereken enerji seviyesinden yukarıda ve bant aralığı değerleri olduğundan küçük hesaplanmaktadır. Bu durum hesaplamalı çalışmalarda özellikle kusur ve katkılama enerji seviyelerinin başarılı bir şekilde belirlenebilmesine engel olmaktadır.

Bu problemi aşmak için, konvansiyonel DFT fonksiyonellerinde lokalize durumlarının daha iyi betimlenebilmesi için ya lokal/yarı-lokal değiş-tokuş korelasyon enerjisine (E_{xc}) Hubbard U parametresi terimi (LDA+ U) eklenerek ya da Fock değiş-tokuş enerjisi (E_x^{exact}) eklenmiş hibrit Hartree-Fock yoğunluk fonksiyoneli kullanılarak hesaplamalar yapılmaktadır. Ancak yapılan bu düzeltmeler, bant aralığı değeri (E_g), lokalize d ve f elektronların bağlanma enerji seviyeleri (ϵ_d, ϵ_f) ve manyetik moment (μ) gibi bir takım özelliklerin betimlenmesinde bir miktar iyileştirme getirilerde bu yaklaşımlar problemi tam olarak çözememektedirler.

Bu nedenle, bu tez de öncelikle “hibrit fonksiyoneli + U ” yaklaşımı geliştirilmiştir. Yani lokalize durumlar içeren yapıların elektronik yapılarının deneyle uyumlu bir şekilde belirlenmesi için hibrit fonksiyonel ile LDA+ U yaklaşımları birlikte kullanılmış ve mesafe-ayrımli hibrit Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) fonksiyoneli ve Hubbard U birleştirilerek HSE+ U yaklaşımı ileri sürülmüştür. Bu yaklaşımın geçerliliğinin test edilmesi amacıyla, II-VI sınıfı yarıiletkenler olan çinko (ZnX) ve kadmiyum (CdX) mono-kalkojenlerinin (X=O,S,Se ve Te) farklı fazlardaki yapılarından oluşan bir test kümesi ile bir dizi hesaplamalar yapılmış ve bu hesaplamalar sonucu ortaya çıkan veriler deneysel veriler ile karşılaştırılarak, ileri sürülen yeni yaklaşımın geçerliliği kanıtlanmıştır [51].

HSE+ U yaklaşımının geçerliliğinin kanıtlanmasının ardından, geliştirilen bu yaklaşım çerçevesinde farklı büyüklük ve morfolojilere sahip 1D ZnO-tabanlı nanoteller modellenmiş, bu yapıların kararlı fazlarının atomistik yapıları belirlenmiş, bu yapıların geometrik ve elektronik yapıları ve enerjetik değerleri hesaplanarak bu özelliklerin nanotellerin büyüklük ve morfolojisine bağlı olarak nasıl değiştikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu tez çalışması beş bölümden oluşmuştur. İkinci kısımda ilk prensiplere dayalı farklı düzeylerdeki teorik yaklaşımlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır ve ZnO tabanlı nanotel yapıların hesaplanmasında kullanılan HSE+ U yaklaşımı tanımlanmıştır. Üçüncü bölümde ise önerilen HSE+ U yaklaşımının geçerliliğinin kanıtlanması amacıyla gerçekleştirilen test hesapları ve sonuçları irdelenmiş ve ileri sürülen bu yaklaşımın geçerliliği kanıtlanmıştır. Dördüncü bölümde ise HSE+ U yaklaşımı kullanılarak modellenen farklı morfolojilere sahip ZnO nanotellerin yapısal, elektronik ve enerjetik incelenmesine ait bulgular yer almıştır. Sonuç bölümünde ise HSE+ U yaklaşımı ve ZnO tabanlı nanotellere ait bulguların genel değerlendirilmesine yer verilmiştir.

2. ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARI

Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanması, o yapının elektronik yapısının belirlenmesine ve çözülmesine bağlıdır. Malzemelerin büyüklükleri, molekül ve küme boyutundan katı boyutuna uzanan geniş bir skalaya sahiptir ve elektronik yapılarının çözülmesi ancak çok parçacıklı Schrödinger denklemlerini çözülmesi ile mümkün olabilir. Fakat çok parçacıklı bir sistemin Schrödinger denklemlerinin çözülmesi ise pratik açıdan neredeyse imkânsızdır. İşte bu noktada, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), çok parçacık problemlerine büyük bir basitleştirme ve malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin pratik bir şekilde hesaplanmasını sağlayan bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır.

Kristal yapıların yapısal, elektronik, enerjetik, optik, elastik ve titreşimsel özellikleri değişik deneysel yöntemlerle belirlenebildiği gibi, kuramsal olarak kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde kabul edilebilir bir yaklaşımla DFT ile de incelenebilir. Günümüzde DFT, sınırsız sayıda malzemenin modellenmesi ve sürecin simülasyonunda kullanılan ve sonuçları deneyler tarafından da desteklenen kanıtlanmış bir teoridir. DFT'nin malzemelerin özelliklerinin tahmininde ki gücü sayesinde, deneysel olarak karakterize edilememiş pek çok kompleks malzemenin modellenmesi ve özelliklerinin belirlenmesine de olanak sağlamaktadır. Tezin bu kısmında yoğunluk fonksiyoneli teorisi içerisinde kullanılan yaklaşımlar ve bu teoriye dayanan bazı yaklaşımlar anlatılacaktır. Bu bölümde anlatılanlar elektronik yapı ve DFT temel kaynaklarından derlenmiştir [52],[53].

2.1. Elektronik Yapı Problemi

Bir kristal yapıyı oluşturan sistemde atomik çekirdek ve elektronlar elektrostatik kuvvetler yardımıyla etkileşim halindedir. Çok parçacıklı etkileşim halinde olan N elektron ve P sayıda iyonlardan oluşan fiziksel bir sistem için toplam Hamiltonyen, Eşitlik 2.1'de olduğu gibi elektronik ve iyonik Hamiltonyenlerin toplamı olarak ifade edilir.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_n = - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.3)$$

Elektronik Hamiltonyeni tanımlayan Eşitlik 2.2'de, birinci terim elektronların kinetik enerjilerini, ikinci terim elektron-elektron etkileşimlerini ve üçüncü terim ise iyon-elektron etkileşimlerini ifade ederken, iyonik Hamiltonyenin tanımlandığı Eşitlik 2.3'te ise birinci terim iyonların kinetik enerjileri, ikinci terim ise iyon-iyon etkileşimleridir. Ayrıca bu eşitliklerde, $\mathbf{R}=\{\mathbf{R}_I, I=1,2,\dots, P\}$ P tane çekirdeğin, $\mathbf{r}=\{\mathbf{r}_i, i=1,2,\dots,N\}$ ise N tane elektronun konum vektörlerini, Z_I ve M_I ise sırası ile çekirdek yük ve kütlelerini ifade etmektedir.

Malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi için yukarıdaki eşitliklerde verilen Hamiltonyen için Eşitlik 2.4'te ifade edilen Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir:

$$\hat{H} \Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4'te ε_n enerji özdeğeri, $\Psi_n(\mathbf{R},\mathbf{r})$ ise bu enerji özdeğerlerine karşılık gelen öz durum veya dalga fonksiyonlarıdır. Bir kristal içindeki iyon ve elektron sayıları düşünüldüğünde, yukarıdaki eşitliğin kuantum mekaniksel olarak ele alınması ve çözülmesi ise pratik açıdan neredeyse imkânsızdır. Bu eşitlik ancak bir takım yaklaşımlar kullanılarak çözülebilir. Çekirdeğe yakın olan dolu orbitallerde yer alan elektronlar, çekirdek ile birlikte ele alınarak oluşturdukları yapı iyon çekirdekleri olarak adlandırılır. Malzemenin birçok özelliğinin değerlilik elektronları tarafından belirlendiği düşünüldüğünde, hesaplamalarda değerlilik elektronları göz önünde bulundurularak problemin çözümü kolaylaştırılır. Bir diğer yaklaşım ise adiabatik yaklaşımı olarak bilinen *Born-Oppenheimer* yaklaşımıdır.

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşımda sistemdeki elektron ve çekirdeklerin kütleleri ve dolayısıyla etkiye cevap verme süreleri birbirinden çok farklı olduğundan sistemin dalga fonksiyonu sadece elektronların serbestlik derecelerine bağlıdır. Çekirdekler, klasik mekanik yöntemler ile belirlenmiş olan yerlerinde elektronlara göre durağandırlar. Buradan hareketle iyonik ve elektronik hareketler birbirinden ayrılarak dalga denklemi

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.5)$$

formunda yazılabilir. Eşitlik 2.5'te $\chi_n(\mathbf{R})$ iyonları temsil eden dalga, $\varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ise adiabatik elektronik dalga fonksiyonlarıdır. Bu dalga fonksiyonları Eşitlik 2.6'da ifade edilen zamandan bağımsız Schrödinger denklemini sağlamaktadır.

$$\hat{H}_e \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımında iyonlar durgun olarak kabul edildiğinden çekirdeklerin kinetik enerjileri olmayacaktır. Böylece rölativistik olmayan durumda elektronik Hamiltonyen Eşitlik 2.7'de ki gibi olacaktır.

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ne} = \hat{H} - \hat{T}_n - \hat{V}_{nn} \quad (2.7)$$

Burada \hat{T} kinetik enerji operatörü, \hat{U}_{ee} elektron-elektron etkileşimi, \hat{V}_{ne} elektron-iyon etkileşimi, \hat{T}_n çekirdek kinetik operatörü ve \hat{V}_{nn} ise çekirdekler arası etkileşimi ifade etmektedir. Böylelikle iyonik ve elektronik serbestlik dereceleri birbirinden ayrılmış olur. Bu yaklaşıma göre elektronlar kuantum mekaniksel olarak ele alınırken, iyonlar ise çoğu durumda klasik yaklaşım ile tanımlanabilir.

2.3. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları

Hartree yaklaşımında elektronlar birbirinden farklı parçacıklar olarak ele alınır. Hâlbuki elektronlar $\frac{1}{2}$ spine sahip fermiyonlardır. Hartree yaklaşımında çok

elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, Eşitlik 2.8’de ifade edildiği gibi tek elektron dalga fonksiyonlarının (orbitallerin) çarpımı olarak yazılır.

$$\Psi(\mathbf{r}_i) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.8)$$

Elektronlara etki eden potansiyel ise iyon $V_{iyon}(\mathbf{r})$ ve hartree $V_H(\mathbf{r})$ potansiyellerinin toplamına eşittir.

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Burada, elektronlara etki eden potansiyelin iyon kısmı ve Hartree kısımları Eşitlik 2.10’deki gibi ifade edilebilir.

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \text{ ve } V_H(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10’da Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(\mathbf{r}') = \sum_{i \neq j}^N |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \quad (2.11)$$

ile verilirken, sistemin Hamiltonyeninin beklenen değerini (toplam enerjiyi) minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonları ise Hartree denklemi ile verilir.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\left[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} \int d\mathbf{r}' \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13, orbitaller için öz-uyumlu çözüldüğünde sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş ve sistemin elektronik yapısı çözülmüş olacaktır. Bu yöntemde değiş-tokuş korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır

Ayrıca bu yöntemin Pauli dışarlama ilkesini sağlamaması yöntemin diğer bir kusurudur.

Hartree-Fock (HF) yaklaşımında ise sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak biçimde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yer değiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -\Psi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'ü sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı ile verilir.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

Hartree denkleminin benzer olan HF denklemini de enerji beklenen değerini minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonlarını verir.

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + \mathbf{V}_{iyon}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_j \delta_{\sigma_i} \delta_{\sigma_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}_j) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16'da son terim değiş-tokuş terimidir, σ_i, σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

HF yaklaşımının en önemli eksiği çok parçacık dalga fonksiyonunun tek dalga fonksiyonları cinsinden Slater determinantı formunda kurgulanmasıdır. Dolayısıyla, HF efektif potansiyeli gerçek elektron-elektron itmesini temsil etmekte eksik kalmaktadır. Yaygın olarak bu eksiklik elektronlar arasındaki korelasyona bağlanmaktadır. Bu teori, özellikle yüksek korelasyonlu, lokalize elektron içeren fiziksel sistemlerin elektronik yapısını doğru şekilde betimleyememektedir. HF yaklaşımı genellikle bant aralıklarının olması gerekenden fazla hesaplamaktadır. Ayrıca, değiş-tokuş terimi yerel olmadığından HF denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplama zamanı olarak uzun zaman almaktadır.

2.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

HF yaklaşımında dalga fonksiyonu çözümleri aranmaktadır, ancak çok parçacıklı sistemlerde sistemi oluşturan her bir parçacık için ayrı ayrı dalga fonksiyonlarının çözümü gerekmektedir. Bu dalga fonksiyonları ile kurulacak Slater determinantı üzerinden beklenen değerleri bulmak hesap yükünü oldukça arttırmaktadır.

Elektronik yapı hesaplamalarında, her bir parçacığın dalga fonksiyonlarının belirlenmesi ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerinin çözülmesi pratik açıdan neredeyse imkânsızdır. Elektronik sistemin toplam enerjisinin hesaplanması problemine 1927 yılında Thomas ve bağımsız olarak 1928 yılında Fermi (Thomas-Fermi modeli) tarafından farklı bir yaklaşım getirilerek, çok parçacıklı bir sistem dalga fonksiyonları yerine yük yoğunluğu ile betimlenmiştir. Thomas-Fermi (TF) modeli ile sistemin yük yoğunluğu ile tasvir edilmesi, problemin çözümünü oldukça kolaylaştırmaktadır. HF metodunda her bir elektron için dalga fonksiyonu üzerinden çözüm aranırken, TF metodunda ise sadece yük yoğunluğu üzerinden çözüm yapılır. Ancak TF yaklaşımı yük yoğunluğunun faz uzayında homojen dağıldığı varsayımına dayanmakta ve toplam enerji ifadesini veren kinetik, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri homojen elektron gazı için tanımlanmıştır. Dolayısıyla, kinetik enerjinin, konum uzayının birim hacim elemanına karşılık gelen bir Fermi küresini dolduran elektron yoğunluğuna göre tanımlanması, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin eksikliği nedeniyle model ancak basit sistemler için anlamlı sonuç verebilmektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), kavramsal olarak TF modelinden esinlenen 1964 tarihli Hohenberg ve Kohn (HK) teoremlerine dayanır. 1965 yılında Kohn ve Sham (KS), DFT için çok parçacık problemini, HF yaklaşımını andıran bir biçimde, etkileşmeyen parçacıklar sistemine dönüştüren bir çözüm önerdiler. DFT, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini de içermesi ile metal, yarıiletken ve yalıtkanın temel durum özelliklerini başarıyla açıklayabilmektedir. Bu sayede kısa sürede katıhal fiziği hesaplamalarında çok kullanılan bir teorem haline gelmiştir.

2.4.1. Hohenberg-Kohn (HK) Teoremi

DFT'nin temelinde Hohenberg ve Kohn tarafından öne sürülen iki teorem vardır. Bu teoremler, harici bir potansiyelin etkisi altındaki etkileşimli elektron gazının temel durumu için yaptıkları çalışmaya dayanır. Bu çalışmada, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisinin hesaplanabileceği ve bu toplam enerji fonksiyonelinin minimum değerinin temel durum enerjisi olduğu ifade edilmiştir.

Bu teoremlerden birincisi sistem için doğru yük yoğunluğunun sistemi tanımlayan bir değişken olabileceğidir. Bu teoreme göre, bir elektron gazına etki eden harici potansiyel $v(\mathbf{r})$, sistemin temel durum elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ tarafından belirlenmektedir ve bu potansiyel sistemin temel durum yoğunluğuna özgüdür. Bir başka ifade ile $v_1(\mathbf{r})$ ve $v_2(\mathbf{r})$ gibi iki farklı harici potansiyele sahip sistemlerin temel durumları eşit olamaz. Aynı $\rho(\mathbf{r})$ elektronik yoğunluğa sahip, dejenere olmayan iki sistem ele alınırsa, kuantum varyasyon prensibine göre aşağıdaki Eşitlikler 2.17 ve 2.18 elde edilir.

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

$$E_2 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

Bu iki eşitlik taraf tarafa toplanırsa aşağıdaki eşitsizlik elde edilir.

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1 \quad (2.19)$$

Yukarıdaki eşitsizlikte görülen çelişki, farklı potansiyele sahip iki sistemin, aynı temel durum elektron yoğunluğuna sahip olamayacağını göstermektedir. Dolayısıyla, bir sisteme ait temel durum elektron yoğunluğunun bilinmesi, o sistemin temel durum Hamiltoniyel ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_{ee}$) ve dalga fonksiyonunun, dolayısıyla da sisteme ait tüm özelliklerin elde edilebileceğini gösterir. Buradan çıkarılabilecek en önemli sonuç temel durum dalga fonksiyonu $\Psi[\rho]$ ve enerjisinin $E[\rho]$ temel durum yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ele alınabileceğidir.

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20’de $F[\rho]$ fonksiyoneli parçacık sayısı ve harici potansiyelden bağımsız evrensel bir fonksiyoneldir.

$$F[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi[\rho] \rangle = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21’deki birinci ifade kinetik enerji, ikinci ifade ise elektron-elektron etkileşimini ifade etmektedir.

Hohenberg-Kohn teoremlerinden ikinci teoreme göre, varyasyonel toplam enerjii minimize eden yoğunluğun gerçek temel durum yoğunluğu olduğunu ifade etmektedir. $\rho(\mathbf{r})$ temel ve $\rho'(\mathbf{r})$ temel durumdan farklı iki yoğunluk olmak üzere, varyasyon prensibi sonucu, E_0 temel durum toplam enerji ise, her zaman $E_0 < E[\rho']$ ’dir. Bir diğer ifade ile gerçek temel durum yoğunluğu dışındaki her yoğunluk, sistemin toplam enerjisini E_0 ’dan daha büyük bir değer verecektir.

$F[\rho]$ fonksiyonelinin tam bilinmesi halinde, DFT kullanılarak sistemlerin temel durum yoğunluğu ve bunun sonucu olarak temel durum enerjisi belirlenebilir. DFT’nin temel durum teorisi olduğu ve uyarılmış durumları açıklayamayacağı gibi yaygın bir yanlış kanı vardır. Doğrusu, elektronik yoğunluk potansiyeli belirlenmekte ve çok parçacıklı Schrödinger denklemi çözülerek hem temel hem de uyarılmış durumlar için çok parçacıklı dalga fonksiyonları belirlenebilir. Buradaki problem kavramsal olmaktan ziyade, çok parçacık probleminin tam çözümündeki güçlüktür. Buradaki zorluğu aşmak için 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından temel durumun pratik bir şekilde hesaplanmasına yönelik bir çözüm sunulmuştur.

2.4.2. Kohn-Sham (KS) Metodu ve Eşitlikleri

$F[\rho]$ fonksiyonelinin içerdiği kinetik enerjinin elektronik yoğunluğa bağlı olarak açık ifadesini bilinmiyor ve hesaplanamıyor olması, DFT’nin pratik bir hesaplama aracına dönüşmesindeki en önemli engel olmuştur. DFT’nin kuramsal bir çerçeveden pratik hesaplama aracına dönüşmesi 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından kinetik enerji fonksiyonelinin hesaplanmasında ileri sürülen metot ile gerçekleşmiştir. Buradaki temel düşünce, birbiriyle etkileşim halinde olan

elektronların, birbiriyle etkileşmeyen ancak birbiriyle etkileşen asıl sistemle aynı elektronik yoğunluğa sahip bir sistem olarak ele alınması ve kinetik enerji fonksiyonelinin bu yeni etkileşmeyen sisteme göre tanımlanmasıdır. Bu yeni sistemde elektronlar birbirleriyle etkileşmiyor ancak sistemin yük yoğunluğunu değiştirmeyecek şekilde bütün elektronlar ortak bir dış potansiyele maruz kalmaktadır.

Birbiriyle etkileşmeyen, temel durum yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$, kinetik enerjisi T_s ve elektron-elektron Coulomb etkileşimleri $J[\rho]$ olan sanal sisteme ait enerji ifadesi Eşitlik 2.22'deki gibidir.

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V[\rho] + E_{xc} \quad (2.22)$$

Burada değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi E_{xc} ile tanımlanır ve enerji ifadesindeki diğer terimlerin içermediği değiş-tokuş ve çok parçacık etkileşmeleri gibi terimleri içermektedir.

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho] \quad (2.23)$$

Yukarıdaki enerji Eşitlikleri 2.22 ve 2.23 kullanılarak, birbirleriyle etkileşim halinde olan elektron sistemi, etkileşimde olmayan elektron sistemi olarak yeniden kurgulanabilir. Bu yeni sistemdeki temel düşünce, etkileşmeyen parçacıkların kinetik enerjisini, yeni kinetik enerji olarak tanımlayıp, diğer bütün enerji terimlerini yeni tanımlanan etkin potansiyel (v_{etkin}) terimi altında toplamaktır.

$$v_{etkin}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Burada, $v_c(\mathbf{r})$ Coulomb potansiyeli, $v_{xc}(\mathbf{r})$ ise değiş-tokuş korelasyon potansiyeli olarak adlandırılır.

$$v_c(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{ve} \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

Etkin potansiyel (v_{etkin}), Kohn-Sham orbital denklemi olarak adlandırılan, birbiriyle etkileşmeyen tek parçacık orbital Schrödinger denkleminin çözümünden elde

edilecek Kohn-Sham orbitallerden (ψ_i) doğru yük yoğunlu elde edilecek şekilde tasarlamıştır.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{etkin}\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.26)$$

Eşitlik 2.26'da ε_i Kohn-Sham orbital enerjileri olarak bilinir ve birbiriyle etkileşen gerçek sistemin yük yoğunluğu Eşitlik 2.27'den, birbiriyle etkileşmeyen orbital sisteminden elde edilir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.27)$$

Birbiriyle etkileşen gerçek sistemin toplam enerjisi ise, elde edilen Kohn-Sham orbitallerinden elde edilen yük yoğunluğu ifadesinin, toplam enerji eşitliğinde yerine yazılarak elde edilir.

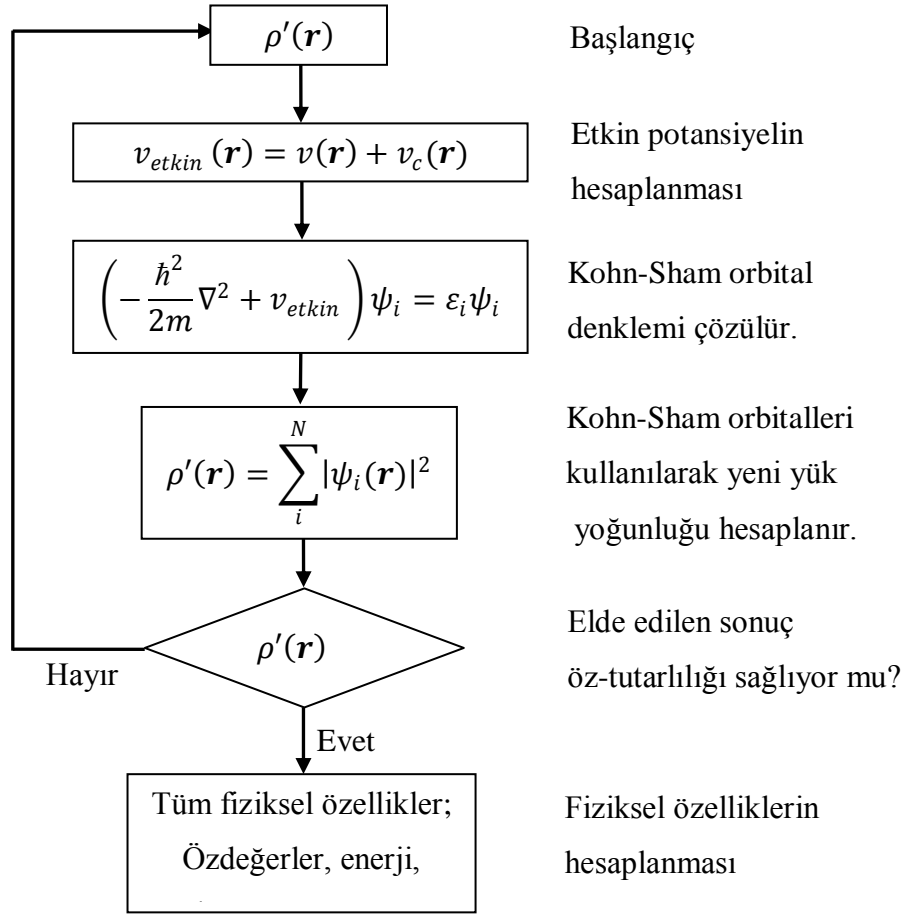
$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + \int \left(v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}v_c(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \left(v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}v_c(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.29, birbiriyle etkileşen gerçek sistem için toplam enerji ifadesinde, etkileşmeyen sisteme göre harici ve elektro-elektron etkileşimlerinden gelen katkılardan dolayı, meydana gelen değişiklikleri göstermektedir.

2.4.3. Kohn-Sham Eşitliklerinin Çözümü

Kohn-Sham eşitliklerinin çözümü için gereken hesaplama yükü, yerel olmayan değiş-tokuş potansiyelleri içeren HF yaklaşımına göre oldukça hafiftir. Zaten, DFT'nin kavramsal düzeyden, pratik bir hesaplama aracına dönüşmesi ve günümüzde yaygın olarak kullanılması, Kohn-Sham eşitliklerinin ileri çözümünün nispeten kolay ve kısa zaman gerektirmesidir.



Şekil 2.1: Kohn-Sham eşitliklerinin öz tutarlı olarak çözümünü özetleyen diagram.

Kohn-Sham eşitlikleri öz-tutarlı hesaplamalar sonucu çözülmektedir. Başlangıçta bir yük yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ tahmin edilir ve Kohn-Sham denklemleri kullanılarak etkin potansiyel hesaplanır. Elde edilen etkin potansiyel $v_{etkin}(\mathbf{r})$ kullanılarak Kohn-Sham orbital denklemlerinden orbitaller hesaplanır ve hesaplanan orbitaller yardımıyla sistemin yük yoğunluğu hesaplanır. Elde edilen yük yoğunluğu ile başlangıçta tahmin edilen yük yoğunluğu arasındaki fark tolerans sınırları içerisinde olana kadar döngü devam ettirilir ve böylece öz-tutarlı bir çözüm elde edilir. Yük yoğunluğu belirlenince, sistemi betimleyen enerji, kuvvet, stres ve özdeğerler gibi nicelikler hesaplanabilir.

2.4.4. Kohn-Sham ve Hartree-Fock Denklemleri

Yukarıda değinildiği gibi Kohn-Sham denklemleri, fiziksel özelliklerin belirlenmesinde yük yoğunluğunun kullanıldığı Hohenberg-Kohn teoremleri üzerine

kurulmuştur. Öte yandan, HF yaklaşımında ise sistemin elektronik yapısının belirlenmesinde dalga fonksiyonları kullanılmaktadır.

N elektronlu, kapalı kabuk bir sistem için, sınırlı tek parçacık HF denklemi Eşitlik 2.30'da gösterildiği gibi ifade edilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \frac{\hat{P}_{rr'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{HF} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Eşitlik 2.30'da birinci ve ikinci terimler etkileşmeyen sistemler için yazılan Kohn-Sham denklemi ile ortaktır. Üçüncü terim ise klasik elektrostatik Coulomb potansiyelinin $\psi_i(\mathbf{r})$ ile çarpımına yani Kohn-Sham denklemindeki $v_c(\mathbf{r})$ ile aynıdır. Dördüncü terimin içerdiği permütasyon operatörü $\hat{P}_{rr'}$ 'nin Kohn-Sham denkleminde karşılığı olmayan yerel olmayan değiş-tokuş terimidir ve potansiyel cinsinde yazılması imkânsızdır. HF denkleminde değiş-tokuş teriminin açıkça ele alınması özfonksiyonların orbitaller, özdeğerlerin de orbital enerjileri olarak ele alınmasına imkân vermektedir. HF yaklaşımından elde edilen özfonksiyon ve özdeğerler, Kohn-Sham denklemlerinde elde edilenlerden tamamen farklıdır. Bu iki yöntem arasındaki fark değiş-tokuş teriminin ele alınışından kaynaklanmaktadır. Bu noktada yerel değiş-tokuş terimi içeren Kohn-Sham metodunun hesaplama yükünün hafif ve zaman olarak daha kısa olması, yerel olmayan değiş-tokuş terimi içeren HF metoduna göre daha tercih edilir ve yaygın kullanılması sonucunu doğurmuştur.

Yukarıda bahsedildiği gibi DFT, Hohenberg-Kohn teoremine dayanmaktadır. Ancak, pratikte değiş-tokuş ve korelasyon potansiyellerinin hesaplanmasında birtakım yaklaşıklıklar içerisinde Kohn-Sham formülasyonu kullanılmaktadır. Bu yaklaşıklıklardan ilki 1965 yılında Kohn ve Sham tarafında ileri sürülen yerel yoğunluk yaklaşıklığıdır.

2.4.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşıklığı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşıklığı (LDA) uzun süredir değiş-tokuş korelasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu yaklaşıklıkta temel düşünce,

homojen olmayan bir elektron gazı içinde yerel homojen özellik gösteren elektron gazı varsayımına dayanmakta ve homojen elektron gazına karşılık gelen tam (*exact*) tanımlı değiş-tokuş değişimi kullanılmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımında değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gazı için Eşitlik 2.31'deki gibi ifade edilir.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

Yukarıdaki eşitlikte ε_{xc}^{LDA} değiş-tokuş enerji yoğunluğudur. LDA yaklaşıklığında, değiş-tokuş korelasyon enerjisi Eşitlik 2.32'de olduğu gibi değiş-tokuş ve korelasyon terimlerinin toplamı olarak yazılabilir.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (2.32)$$

Burada homojen elektron gazı için değiş-tokuş terimi Eşitlik 2.33'te olduğu biçimde analitik olarak Dirac ifadesi olarak verilir. Korelasyon terimi ise parametrik olarak hesaplanabilir.

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

LDA, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri özellikle metalik sistemlerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Çünkü, metaller efektif serbest-elektron olarak modellenebilir. Ancak, *d* ve *f* orbitalleri içeren geçiş ve nadir toprak metalleri ve geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin elektronik yapılarını daha iyi tanımlanabilmesi için LDA içinde bir takım düzeltmeler gerekmektedir.

2.4.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşıklığı (GGA)

LDA yaklaşıklığı sabit yük yoğunluğu için iyi sonuçlar verirken, atom ve molekül gibi yük yoğunluğunun hızlı değişim gösterdiği sistemlerde yetersiz kalmaktadır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşıklığı (GGA), molekül ve atom grupları gibi sistemlerin elektronik yapılarının daha iyi betimlenebilmesi için LDA değiş-tokuş korelasyonları üzerinde, gradyent düzeltmelerini içeren yaklaşıklığıdır. GGA

yarı-yerel bir yaklaşım olarak bilinir. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli yük yoğunluğunun gradyenti de eklenerek geliştirilmiştir.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{LDA} F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (2.34)$$

GGA özellikle moleküler geometriye sahip yapıların özelliklerinin hesaplanmasında iyi sonuçlar vermektedir. GGA tabanlı çalışmalar genellikle bağ uzunluklarını, moleküllerin bağlanma enerjilerini ve örgü sabitleri gibi nicelikleri LDA'den daha doğru hesaplayabilir. Hem GGA hem de LDA bant aralığını gerçek değerinin çok altında hesaplarlar. Ancak, özellikle d ve f orbitalleri içeren geçiş ve nadir toprak metalleri ve geniş bant aralığına sahip yarıiletkenlerin elektronik yapılarının daha iyi betimlenebilmesi için standart DFT fonksiyonelleri ve değiş-tokuş fonksiyonelleri üzerinde bir takım düzeltmeler gerekmektedir.

Geçiş metalleri ve nadir toprak metal iyonları kısmi dolu olan d ve f orbitallerine sahiptirler. Bu elektronlar arasında güçlü korelasyon etkileşimleri vardır. Ancak LDA ve GGA fonksiyonellerinin potansiyelleri yörüngeden bağımsız olduğundan, d ve f elektronlarındaki güçlü korelasyon tam olarak betimlenememektedir. Özellikle bu yörüngelerin tam dolu olmadığı durumlarda problem daha da artmaktadır. Örneğin bazı geçiş metallerinin bileşiklerinde oluşan d karakterindeki kusur durumları standart DFT ile hesaplandığında iletim bandının içerisinde bulunmaktadır. Oysa deneysel veriler bu kusur durumlarının bant aralığında oluştuğunu göstermektedir. Bunun nedeni değiş-tokuş potansiyellerinin kesin olarak belirlenememesidir. Standart DFT'nin bu eksikliğini gidermek için birtakım yöntemler geliştirilmiştir.

2.4.7. Güçlü Korelasyon Etkisi ve LDA+ U Metodu

Güçlü korelasyon etkilerine sahip olan, yerel d ve f orbitallerine sahip geçiş metalleri ve nadir toprak elementlerini içeren yapıların elektronik yapılarının hesaplanmasında standart DFT yaklaşımları olan LDA ve GGA yetersiz kalmaktadır. Özellikle geniş bant aralığına sahip geçiş metalleri içeren yarıiletkenlerin elektronik yapılarının betimlenmesinde klasik yaklaşımlardaki hatalar kabul edilebilir sınırların çok üstündedir.

Hubbard modeline dayanan LDA+ U yaklaşımı, güçlü korelasyon etkileşimleri içeren sistemlerin temel durumlarının daha iyi tasviri için formülize edilmiştir.

Hubbard U teriminin eklenmesi ile LDA+ U yaklaşımı klasik DFT yaklaşımları olan LDA ve GGA yaklaşımlıklarına göre bant aralığı ve manyetik moment gibi özellikleri tahmin etmede daha iyi sonuçlar vermektedir.

LDA+ U metodu, güçlü elektronik korelasyon içeren sistemlerde, LDA yaklaşımlığı içinde *on-site* etkileşimlerini de tanımlamak için Hubbard benzeri Hamiltonyenin eklenmesiyle uygulanır. Bu metotta, enerji belirli bir orbitali dolduran elektron sayısı n 'ye bağlıdır. LDA+ U yaklaşımı için ilk formülasyon Anisimov ve arkadaşları tarafından [54] ve daha sonra bazı gruplar tarafından yapılmıştır. Kullanımındaki kolaylıktan dolayı yaygın olarak kullanılan rotasyonel invaryant formu Liechtenstein ve Dudarev tarafından geliştirilmiştir [55]. Bu formülasyona göre enerji fonksiyoneli Eşitlik 2.35'teki gibi tanımlanır.

$$E^{LDA+U} = E^{LDA}[n^\sigma(\mathbf{r})] + E^U[n_{ii}^\sigma] \quad (2.35)$$

Burada n^σ spine σ bağlı yük yoğunluğu ve n_{ii}^σ ise Hubbard U parametresinin uygulandığı orbital indisleri i ve i' yoğunluk matrisidir. Dudarev'in rotasyonel invaryant yaklaşımına göre enerji fonksiyoneli ise Eşitlik 2.36'daki gibi yazılabilir.

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_i n_{ii}^\sigma \right) - \left(\sum_{i,i'} n_{ii'}^\sigma \rho_{ii'}^\sigma \right) \right] \quad (2.36)$$

Eşitlik 2.36'da \bar{U} *on-site* korelasyon, \bar{J} ise atomlar arası değiş-tokuş terimidir. Ancak yukarıdaki Dudarev formülasyona göre LDA+ U yaklaşımında \bar{U} ve \bar{J} parametreleri ayrı ayrı değil $\bar{U} - \bar{J}$ farkı etkindir. Yine yukarıdaki enerji eşitliğinden potansiyel ifadesi elde edilebilir.

$$V_{ij}^\sigma = \frac{\partial E[\rho^\sigma]}{\partial n_{ij}} + (U - J) \left[\frac{1}{2} - n_j^\sigma \right] = V_{LDA} + (U - J) \left[\frac{1}{2} - n_j^\sigma \right] \quad (2.37)$$

Eşitlik 2.37'de orbital enerjileri LDA orbital enerjisine göre, dolu orbitallerin ($n_j = 1$) enerjileri $-(U - J)/2$ kadar azalırken, boş orbitallerin ($n_j = 0$) enerjileri ise $+(U - J)/2$ kadar artar. İlgili orbitallerin enerjilerindeki bu değişim ile Fermi enerji seviyesinden uzaklaşarak dolu ve boş orbitaller arası aralığı yaklaşık $(U - J)$ değeri kadar açılır.

2.4.8. Menzil Ayrımlı Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) Hibrit Fonksiyoneli

Elektronik yapının daha iyi betimlenebilmesi için LDA ve GGA yaklaşıklıklarının ötesine geçilmelidir. Bunun bir yolu DFT içinde değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin HF teorisinden elde edilen tam (*exact*) değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinden gelen katkı ile hesap edilmesidir. Tam değiş-tokuş enerji fonksiyonelleri yoğunluk yerine Kohn-Sham orbitalleri kullanılarak elde edilir. Hibrit değiş-tokuş fonksiyonelleri genellikle DFT'den elde edilen değiş-tokuş fonksiyonellerinin HF değiş-tokuş E_x^{HF} fonksiyonelleri ile lineer kombinasyonu sonucu elde edilir.

Menzil ayrımlı hibrit Heyd-Scuseria–Ernzerhof (HSE) fonksiyonelinde standart DFT yaklaşımlarından elde edilen değiş-tokuş enerjilerine belli bir oranda HF değiş-tokuş enerjisi eklenmektedir. Ancak HF değiş-tokuş teriminin uzun menzil kısmının yavaş sönümlenmesi nedeniyle uzun süren integral hesaplarından kaçınmak için elektron-elektron etkileşimi kısa ve uzun menzil olarak ayrılmıştır [56]. Korelasyon terimi ise hâlâ GGA yaklaşıklığından elde edilmektedir. Coulomb operatörü Eşitlik 2.38'deki gibi yeniden yapılandırılmıştır.

$$\frac{1}{r} = S_\omega(r) + L_\omega(r) = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \quad (2.38)$$

Eşitlik 3.38'de $r = |r - r'|$ ve ω ise kısa menzil etkileşimlerinin ihmal edildiği karakteristik mesafe ($2/\omega$)'yı tanımlayan menzil ayrımı perdeleme parametresidir. Yine $\text{erf}(\omega r)$ ve $\text{erfc}(\omega r)$ ise hata fonksiyonlarıdır ve Eşitlik 2.39'da tanımlanmıştır.

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \text{ ve } \text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.39)$$

Perdeleme parametresi ω 'nın optimum değeri ampirik yollarla 0.207 \AA^{-1} olarak belirlenmiştir [57]. HF ve DFT değiş-tokuş enerjilerinin uzun menzil değiş-tokuş terimlerinin katkısı hem küçük olması hem de hesaplanmasının uzun zaman almasından dolayı ihmal edilirken korelasyon enerjisi ise DFT'den elde edilmektedir.

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{DFT,SR}(\omega) + E_c^{DFT,SR}(\omega) + E_c^{DFT} \quad (2.40)$$

Eşitlik 2.40'taki α karıştırma parametresidir. Karıştırma parametresi α 'nın değeri ise pertürbasyon teorisi ile 1/4 olarak belirlenmiştir [58].

2.5. DFT, DFT+U ve HSE Yaklaşımlarının Genel Trendleri ve Sınırları

DFT içerisinde çeşitli kuramsal yaklaşımlar çerçevesinde elde edilen fonksiyoneller, içerdikleri yaklaşıklıklar nedeniyle, ele alınan sistemleri tanımlamakta bazı yetersizlikler içermektedirler. Bu kısımda, ilk prensiplere dayalı hesaplamalarda yaygın olarak kullanılan fonksiyonellerin genel olarak yeterli ve yetersiz oldukları özelliklerine değinilecektir.

LDA yaklaşıklığı, elektronik yoğunluğu oldukça homojen olan katı metalleri için oldukça iyi sonuçlar verirken, molekül, yarıiletken ve iyonik kristalleri gibi heterojen ve süreksiz yük yoğunluğuna sahip sistemleri betimlemekte ise yetersizdir. LDA yaklaşıklığı elektronik yoğunluğu, gerçek sistemlerde olduğundan daha homojen olarak tanımladığından moleküllerin bağlanma enerjisini ve katıların kohezif enerjilerini olduğundan büyük bulmaktadır. Güçlü kovalent, iyonik ve metalik bağlar içeren sistemlerin geometrik yapılarını tanımlamakta ise genellikle iyi sonuçlar vermektedir. Bağ açısı ve bağ uzunluğu, elastik sabitler, fonon frekansları gibi parametreleri deneysel değerlerden küçük bulmakla birlikte bu özellikleri dar bir hata sınırları içinde tahmin etmektedir. LDA yaklaşıklığının en önemli eksiklikleri, yük yoğunluğundaki heterojenliği dikkate almaması, yerel olmayan değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içermemesi ve özellikle güçlü lokal korelasyon etkileri içeren sistemlerin öz-etkileşim etkilerinin ve elektronik yapılarının betimlenmesindeki yetersizliğidir.

Yerel değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi içeren LDA yaklaşıklığı üzerine getirilen iyileştirmeler sonucu elde edilen yarı-yerel GGA yaklaşıklığı özellikle moleküllerin bağlanma ve atomik enerji tahminlerinde LDA yaklaşımına göre daha iyi sonuçlar vermektedir. Bağ açısı ve bağ uzunluğu değerleri deneysel değerlerden daha büyük elde edilmektedir. Özellikle hidrojen bağları içeren moleküler sistemler, GGA fonksiyoneli ile enerjetik ve geometrik olarak daha iyi tahmin edilmektedir. Bant aralığı değerlerinde bir miktar iyileştirme getirmekle birlikte, özellikle lokalize

durumlar içeren sistemlerde büyük rol oynayan değiş-tokuş terimin lokal olmayan durumları içermemesi, özellikle bu sistemlerin elektronik yapılarının betimlenmesinde GGA yaklaşıklığını yetersiz kılmaktadır.

Statik korelasyon, lokalize d ve f elektronlarına sahip geçiş metalleri ve nadir toprak elementleri içeren bileşiklerdeki elektronların çeşitli merkezlere dağılma eğiliminin bir sonucudur [59],[60]. Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisi [61] çerçevesinde uygulanan LDA veya GGA [62] kuruluşları gereği bir *lokalize* değiş-tokuş korelasyon değişimi varsaymakta ve bu yaklaşıklıklarda statik korelasyon sınırsız olarak ele alınmaktadır [63]. LDA ve GGA yaklaşıklıklarının en önemli eksiklikleri, yük yoğunluğundaki heterojenliği dikkate almaması, yerel olmayan değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini içermemesi ve özellikle güçlü lokal korelasyon etkileri içeren sistemlerin öz-etkileşim etkilerinin ve elektronik yapılarının betimlenmesindeki yetersizliklerdir. Bu yetersizlikleri iyileştirmek için, yerel veya yarı-yerel değiş-tokuş korelasyon enerji E_{xc} fonksiyonelleri ya LDA+ U metodunda [54] olduğu gibi Hubbard parametresi U ile birleştirilmiş ya da tam (*exact*) hesaplanmış [64] (Fock) değiş-tokuş enerjisi E_c^{exact} ile belli oranda karıştırılarak hibrit fonksiyonel elde edilmiştir.

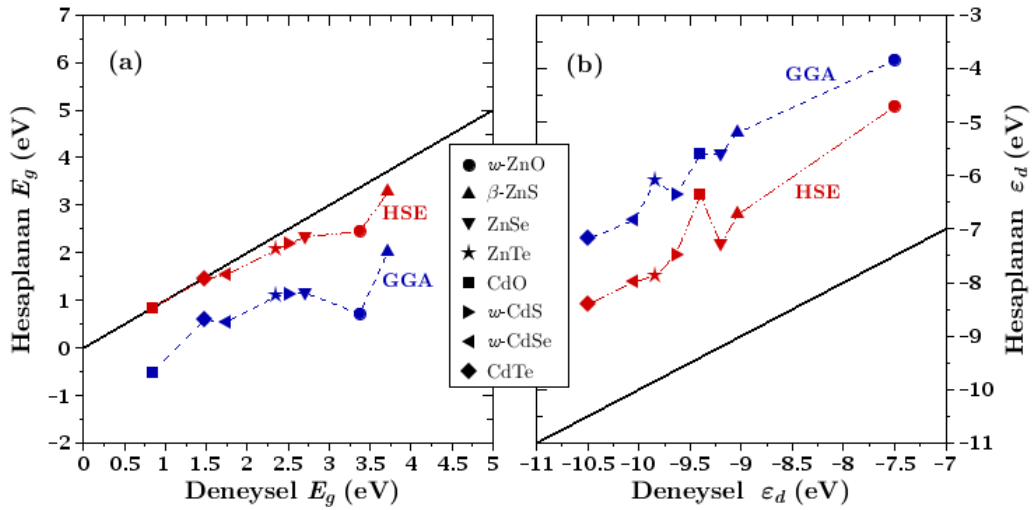
$$E_{xc}^{hybrid} = E_x^{exact} + (1 - \alpha)(E_x^{GGA} - E_x^{exact}) + E_c^{DFT} \quad (2.41)$$

Yukarıda verilen Eşitlik 2.41'deki ikinci terim statik korelasyon enerjisini modellemektedir [64]. Karıştırma parametresinin $\alpha > 0$ olduğu durumlarda, elektronlardaki dalgalanma bastırılarak statik korelasyon enerjisi azaltılmakta ve lokalize elektron durumları daha iyi betimlenmektedir. Bu iyileştirme sonucunda lokalize d ve f elektronlarının bağlanma enerjileri (ϵ_d ve ϵ_f) [65]-[70], bant aralığı enerjileri (E_g) [65]-[75] ve manyetik moment (μ) [68],[75]-[79] gibi özelliklerin tahminlerinde iyileştirmeler gözlenmektedir. LDA+ U yaklaşımında ise d iyonu elektron sayısının değişken olduğu açık bir sistem olarak ele alınmakta [54] ve Hubbard U teriminin toplam enerjiye eklenmesi ile konfigürasyonlardaki değişim yasaklanarak [80],[81] lokalize durumlar daha iyi betimlenmektedir.

LDA+ U yaklaşımında kullanılan Hubbard U parametresinin, malzemelerin ilgilenilen özelliğine göre *optimum* değerinin elde edilmesinde genellikle bir kalibrasyonunda yapılması gerekmektedir [82]-[83]. Bunun yanında U parametresi, hem malzemeyi oluşturan elementlere [83] hem de malzemeye [84],[84] özeldir.

Dolayısıyla, 1/4 gibi tek bir evrensel değere [58] sabitlenmiş değiş-tokuş karıştırma parametresi α içeren menzil ayrımlı hibrit Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) fonksiyonelinin [56] kullanılması daha cazip görünmektedir. Ne var ki, α parametresinin optimum 1/4 gibi değere sabitlenmesi atomizasyon enerjilerinin hata analizi sonucu *ampirik* bir yolla olmuştur ve değiş-tokuş karıştırma parametresi α 'nın bu optimum değeri malzemelerin diğer özellikleri için her zaman geçerli değildir [86]-[89].

II-VI grubu yarıiletkenleri için $\alpha = 1/4$ kullanılarak gerçekleştirilen hibrit HSE fonksiyoneli hesaplamalarında, daha önce rapor edildiği gibi hem d bandının valans bant maksimumuna (VBM) göre konumu hem de bant aralığı E_g değerlerinde standart DFT yaklaşımlarına göre iyileşme görülse de hâlâ deneysel verilerle uyumlu sonuçlar elde edilememiştir [89]-[91]. Örnek olarak, çinko ve kadmiyum monokalkojenleri gerçekleştirilen hesaplamalardan elde edilen sonuçları deneyle karşılaştırmalı olarak aşağıda Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, hesaplanan ve deneysel bant aralığı ile d bandı bağlanma enerjisi grafikleri. a) Bant aralığı, b) valans bant maksimumuna (VBM) göre d bandı bağlanma enerjisi.

Şekil 2.2 sol panelde E_g , sağ panelde ise ϵ_d 'nin hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen değerleri gösterilmiştir. Şekil 2.2 (a)'da görüldüğü gibi (i) küçük bant aralığı enerjisine sahip sistemler için hesaplama sonuçlarında çarpıcı bir iyileştirme görülürken, (ii) ZnO gibi geniş bant aralığına sahip sistemlerde ise sonuçlar hâlâ deneysel değerlerden oldukça uzaktır. Şekil 2.2 (b)'de ise hibrit HSE yaklaşımı, hesaplanan ϵ_d değerleri için 1.3 ± 0.4 eV gibi önemli bir düzeltme getirirse de hâlâ

olması gereken değerden yüksek değerler vermektedir. Hesaplamalarda Hubbard U terimi ile ε_d konumu ters orantılı olarak değişmekte ve d elektronlarına uygulanan U teriminin değeri arttıkça d bandının konumu daha alt enerji seviyelerine inmektedir. Burada hesaplanan ε_d değeri Hubbard U teriminin hibrit fonksiyonele eklenmesi ile daha da iyileştirilebilir ve hatta çinko monokalkojenleri için yapılan hesaplamaların ε_d 'nin deneysel değerlerine ulaşılabilir [84].

Yukarıda bahsedildiği gibi hem DFT+ U metodu hem de hibrit HSE fonksiyoneli, güçlü korelasyon etkileşimleri içeren malzemelerin elektronik yapılarının hesaplanmasında LDA ve GGA yaklaşıklıklarına göre iyileştirme getirmekte ancak ayrı ayrı yeterli olamamaktadırlar. Bu sonuçlar bizi DFT+ U ve hibrit fonksiyonellerin birbirine *alternatif* olarak kullanılması yerine birbirlerini *tamamlayıcı* yaklaşımlar olarak kullanılmasına motive etmiştir. Bu doğrultuda, menzil ayrımlı hibrit Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) fonksiyoneli Hubbard U ile birleştirilerek elektronik yapı hesaplamaları için HSE+ U yaklaşımı ileri sürülmüştür.

2.6. HSE+ U Yaklaşımı

Yukarıda verilen örneklerde, hibrit fonksiyonel ve LDA+ U metodu, yarı yerel yoğunluk yaklaşıklıklarının d elektronlarını betimlemekte gösterdikleri yetersizliklerin iyileştirilmesinde birbirine *alternatif* yaklaşımlar olarak görülmektedir [92],[93]. Her ne kadar, Hubbard U değerinin belirlenmesinde hibrit fonksiyonellerin kullanılması önerilmiş [94],[95] olsa da, bu çalışmada Hubbard U ve hibrit fonksiyonellerin birleştirilerek, hibrit-fonksiyonel ve DFT+ U metotlarının birbirlerini *tamamlayıcı* olarak ele alındığı yaklaşımın benimsenmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür. Farklı bir bakış açısı ile ileri sürülen bu yaklaşım, iki metottan birinin (DFT+ U), diğer metottan (hibrit-fonksiyonel) arta kalan (*residual*) öz-etkileşim hatasının [96] (*self-interaction error*) azaltılmasında yararlanılmasıdır.

$$E_{xc}^{hybrid+U} = E_x^{exact} + (1 - \alpha)(E_x^{GGA} - E_x^{exact}) + E_c^{DFT} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_i n_{ii}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{i,i'} n_{ii'}^{\sigma} \rho_{ii'}^{\sigma} \right) \right] \quad (2.42)$$

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için yazılan Eşitlik 2.42'de ilk üç terim hibrit fonksiyoneli dördüncü terim ise LDA+ U yaklaşımından gelen katkıyı göstermektedir.

Bu metodun geçerliliği Ivády ve arkadaşları [97] tarafından yapılan çalışma ile, hibrit değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli, lokalize orbitaller içeren bir alt sistemin *on-site* Hubbard potansiyelini hatırlatan matematiksel bir forma sokularak teorik olarakta kanıtlanmıştır: İlave *on-site* (DFT+ U) potansiyel, *sadece* lokalize durumlara uygulanan hibrit değiş-tokuş korelasyon potansiyeline eklenmiştir. Bu sayede, hibrit fonksiyonel tarafından ayırt edilemeyen *lokalize d*-bant durumları ile *delokalize* kristal durumları hibrit-fonksiyonel+ U yaklaşımı ile birbirinden ayırt edilerek, sistemlerin fiziksel betimlemeleri iyileştirilmiştir. Burada ilginç olan bir diğer nokta ise, Anisimov ve arkadaşları [54] ile Henderson ve arkadaşları [98] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda DFT+ U ve hibrit fonksiyonel metotlarının, GW metodu için [99] yaklaşıklıklar olarak kabul edilebileceği açıkça ifade edilmiştir. DFT+ U ve hibrit-fonksiyonel metotlarının beraber kullanılmasını teşvik eden ise, yaklaşıklığın seviyesini yükseltmekte birbirlerini *tamamlayıcı* olmalarıdır. Buradaki başlıca avantaj, *sadece* lokalize durumlar ilave *on-site* (DFT+ U) potansiyeline maruz bırakılarak, lokalize ve delokalize durumların farklı olarak perdelenebilmesidir.

Bu yaklaşımda yoğunluk fonksiyonellerine eklenen Hubbard U , yarı-ampirik bir parametre olarak ele alınmıştır. HSE+ U yaklaşımı, deneysel bant aralığını verecek şekilde optimum U değeri ile kullanıldığında, lokalize d elektronu içeren yarıiletkenlerin sadece elektronik yapısında değil aynı zamanda kristal yapı ve enerjetik olarak da betimlenmesinde iyileştirmeler getirdiği gözlenmiştir. Bu yaklaşım, kusur hesaplarında elektron kimyasal potansiyeli aralığını kesin bir şekilde ayarlanmasında olduğu gibi, pek çok pratik amaç için oldukça kullanışlıdır [100].

Burada d elektronlarının hibritleşme ve perdeleme etkileri dikkate alınmadan Hubbard U teriminin ampirik olarak doğru değerinin belirlenmesi kolay değildir. Ayrıca, Çinko oksit mono-kalkojenleri için LDA+ U metodu kullanarak gerçekleştirilen hesaplamalarda U değeri ne kadar büyük kullanılırsa kullanılsın deneysel bant (E_g) değerine ulaşamayacağı görülmektedir [84]. Bu çalışma, LDA+ U metodundaki bu sorunun, hibrit fonksiyoneli yardımıyla yeterli bir U değeri ile kullanıldığında kolayca aşılabileceği ve deneysel bant aralığı değerinin elde edilebileceğini kanıtlamıştır.

Tezin üçüncü kısmında yarı yerel GGA yaklaşıklığı, menzil ayrımlı hibrit HSE foksioneli ve ileri sürülen hibrit foksioneli ve DFT+ U metotlarının birleştirildiği HSE+ U yöntemi ile çinko ve kadmiyum monokalkojenleri için gerçekleştirilen hesapların sonuçları değerlendirilecektir.

3. HSE+ U YAKLAŞIMININ UYGULAMA HESAPLAMALARI

3.1. Hesaplama Metodu ve Parametreleri

Bu tezde rapor edilen bütün sonuçlar yarı-yerel veya hibrit DFT hesaplamaları sırasıyla Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [62] veya Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [56] fonksiyonelleri kullanılarak elde edilmiştir. Hibrit fonksiyoneli hesaplamalarında, perdeleme (*screening*) parametresi [57],[66] $\mu = 0.207 \text{ \AA}^{-1}$ ve karıştırma (*mixing*) parametresi [58] $\alpha = 0.25$ olarak belirlenerek HSE06 fonksiyoneli kullanılmıştır. HSE+ U hesaplamalarında Dudarev'in [55] basitleştirilmiş rotasyonel invaryant yaklaşımı kullanılmıştır. Bu yaklaşımda on-site Coulomb \bar{U} ve değiş-tokuş \bar{J} parametreleri farkı etkin Hubbard parametresi $U = \bar{U} - \bar{J}$ olarak uygulanmıştır.

Bu tez çalışmasının bu kısmında çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin ZnX, CdX (X=O, S, Se, Te) yapısal, elektronik ve enerjetik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi temeline dayanan Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) paket programı kullanılarak hesaplanmıştır [101],[102].

Hesaplamalarda elektron-iyon etkileşimi için izdüşümsel zenginleştirilmiş düzlem dalgalar (PAW) [103] metodu, elektron-elektron etkileşiminde değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için genelleştirilmiş gradient yaklaşıklığı (PBE) çerçevesinde hesaplamalar gerçekleştirildiği gibi hibrit Hartree-Fock yoğunluk fonksiyoneli (HSE ve HSE+ U) yaklaşımı da kullanılmıştır. Bu sayede farklı düzeylerdeki teorik yaklaşımlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Gerçekleştirilen hesaplamalarda, Oksijen (O), Kükürt (S), Selenyum (Se), Tellür (Te), Çinko (Zn) ve Kadmiyum (Cd) için sırasıyla 2s ve 2p, 3s ve 3p, 4s ve 4p, 5s ve 5p, 3d ve 4s, ve 4d ve 5s orbitalleri değerlik elektronları olarak kullanılmıştır. Sistemlerin elektronik durumlarını göstermek için düzlem dalga taban kümeleri (Plane wave basis sets) kullanılmıştır. Oksijen içeren sistemler için 520 eV diğer sistemler için ise 400 eV kinetik enerji kesme değeri kullanılmıştır.

İncelenen yapıların ilkel birim hücreleri kullanılmış ve Brillouin bölgeleri, vürtzit (B4) (*wurtzite*) yapılar için ($8 \times 8 \times 6$), kayatuzu (B1) (*rocksalt*) ve sfalerit (B3) (*zinblend*) için ise ($8 \times 8 \times 8$) ve ($9 \times 9 \times 9$) Monkhorst-Pack [103] düzenine göre özel

k-noktaları ızgaraları ile örneklenmiştir. Bu ızgaralar belirlenirken enerji değerlerinin atom başına düşen enerji farkı değerinin 1 meV olarak yakınsaması sağlanmıştır.

Kristal yapı optimizasyonları, atomlar arası maksimum kuvvet değeri 0.001 eV/Å, ve atom başına düşen toplam enerji değeri farkı 1 meV olana kadar hücre hacim, şekil ve iyonik konumlar için ardışık durulumalar (*relaxation*) gerçekleştirilmiştir. Durulma algoritması olarak Konjuge Gradyent yaklaşımı [105] kullanılmış ve atomlar üzerindeki kuvvetler Hellmann-Feynman teoremi [106] doğrultusunda elde edilmiştir.

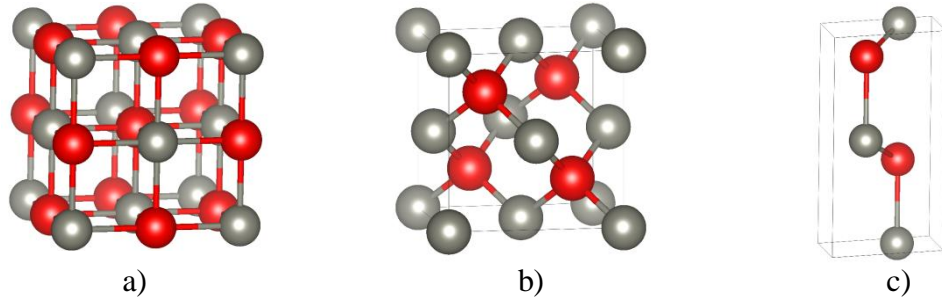
Geometrik optimizasyonlar sonucunda elde edilen yapıların, bant aralığı E_g ve d bandı konumu ε_d değerlerini elde etmek için bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, formasyon (ΔH_f) ve kohezif ($E^{Kohezif}$) enerjileri hesaplarında kullanılmak üzere O₂ ve S₈ molekülleri ile Se, Te, Zn ve Cd elementlerinin katı yapılarının geometrik optimizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Her bir yapı için, HSE+ U yaklaşımı içerisinde belirli bir aralıkta U değerleri kullanılarak, hesaplanan bant aralığının U değerinin bir fonksiyonu olarak nasıl bir davranış gösterdiği belirlemeye çalışılmıştır. Sonuçlar bant aralığındaki değişimin, Hubbard U parametresi ile yaklaşık olarak doğrusal olduğu gözlemlenmiş ve deneysel bant aralığı değerinin elde edilmesi için doğrusal bir fit prosedürü gerçekleştirilerek her bir yapı için deneysel bant aralığını veren U değerleri hesaplanmıştır. Bu prosedür sonucunda deneysel bant aralığı değerini sağlayan U değeri optimum olarak isimlendirilmiş ve U^* ile ifade edilmiştir. Yine, deneysel E_g sonucunu veren HSE+ U hesapları HSE+ U^* olarak ifade edilmiştir.

3.2. Geometri Optimizasyonları

II-VI grubu yarıiletkenlerden olan çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinden her bir yapının temel durum yapıları olan; ZnO için vürtzit (B4) ve kayatuzu (B1), CdO için kayatuzu (B1), ZnS, CdS ve CdSe için vürtzit (B4) ve sfalerit (B3), ZnSe, ZnTe ve CdTe için sfalerit (B3) fazlarının ilkel birim hücreleri deneysel örgü [107],[108] parametreleri kullanılarak modellenmiştir. Şekil 3.1'de modellenen fazlara ait birim hücreler gösterilmiştir. Buradaki gri renkli küreler Zn veya Cd

metallerini, kırmızı renkli küreleri ise O, S, Se veya Te kalkojenlerini temsil etmektedir.



Şekil 3.1: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenlerinin farklı fazlara ait birim hücreleri. a) Kayatuzu (B1), b) sfalerit (B3) ve c) vürtzit (B4) fazlarına ait birim hücreler.

DeneySEL örgü parametreleri ile her bir yapı için oluşturulan ilkel birim hücrenin Brillouin bölgeleri, vürtzit (B4) yapılar için $(8 \times 8 \times 6)$, kayatuzu (B1) ve sfalerit (B3) fazları için sırasıyla $(8 \times 8 \times 8)$ ve $(9 \times 9 \times 9)$ Monkhorst-Pack düzenine göre özel \mathbf{k} -noktaları ızgaraları ile örneklenmiştir. Bu ızgaralar belirlenirken enerji değerlerinin atom başına düşen enerji farkı değerinin 1 meV olarak yakınsaması sağlanmıştır. Optimizasyonlar, atomlar arası maksimum kuvvet değeri $0.001 \text{ eV}/\text{Å}$, ve atom başına düşen toplam enerji değeri farkı 1 meV olana kadar hücre hacim, şekil ve iyonik konumlar için ardışık durulmalar (*relaxation*) gerçekleştirilmiştir. Durulma algoritması olarak Konjuge Gradyent yaklaşımını kullanılmış ve atomlar üzerindeki kuvvetler Hellmann-Feynman teoremi doğrultusunda elde edilmiştir.

Her bir yapı için genelleştirilmiş gradient yaklaşıklığı (PBE), hibrit Hartree-Fock yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımı (HSE) ve güçlü korelasyon etkileşimlerinin (DFT+ U) hibrit Hartree-Fock yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımına eklenmesiyle elde edilen HSE+ U yaklaşımları çerçevesinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

DeneySEL bant aralığını [12],[108],[109] verecek şekilde seçilen optimum U^* değerlerine karşılık gelen HSE+ U^* hesapları için ise birim hücre hacmi, örgü parametreleri, vürtzit yapılar için c/a oranı ve iç parametre u değerleri Hubbard U parametresinin değeri ile doğrusal bir davranış göstermeleri nedeniyle lineer fit (Ek C Şekil C1.1-1.12) yöntemi kullanılarak elde edilmiş, böylece farklı düzeylerdeki teorik yaklaşımların geometrik optimizasyon sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonucunda, PBE yaklaşıklığı ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda hacim ve örgü parametreleri değerleri deneysel değerlerden büyük olurken, hibrit HSE yaklaşımından elde edilen değerler deneysel değerlerden büyük olmakla birlikte PBE yaklaşımına göre deneye daha yakın sonuçlar vermektedir. DFT+ U ve hibrit HSE yaklaşımlarının birleştirilmesiyle oluşturulan HSE+ U yaklaşımının farklı Hubbard U parametresi değerleri ile uygulandığı hesaplamalar sonucunda ise hacim ve örgü parametreleri değerleri U değeri ile doğrusal davranış göstererek ters orantılı bir şekilde değişmektedir. Tablo 3.1’de kristal yapıyı tanımlayan parametrelerin farklı hesaplama yöntemleri sonucu elde edilen hata değerleri verilmiştir. Her üç yönteme ait elde edilen sayısal değerler ise Ek B’de Tablo B1.1-12’de verilmiştir.

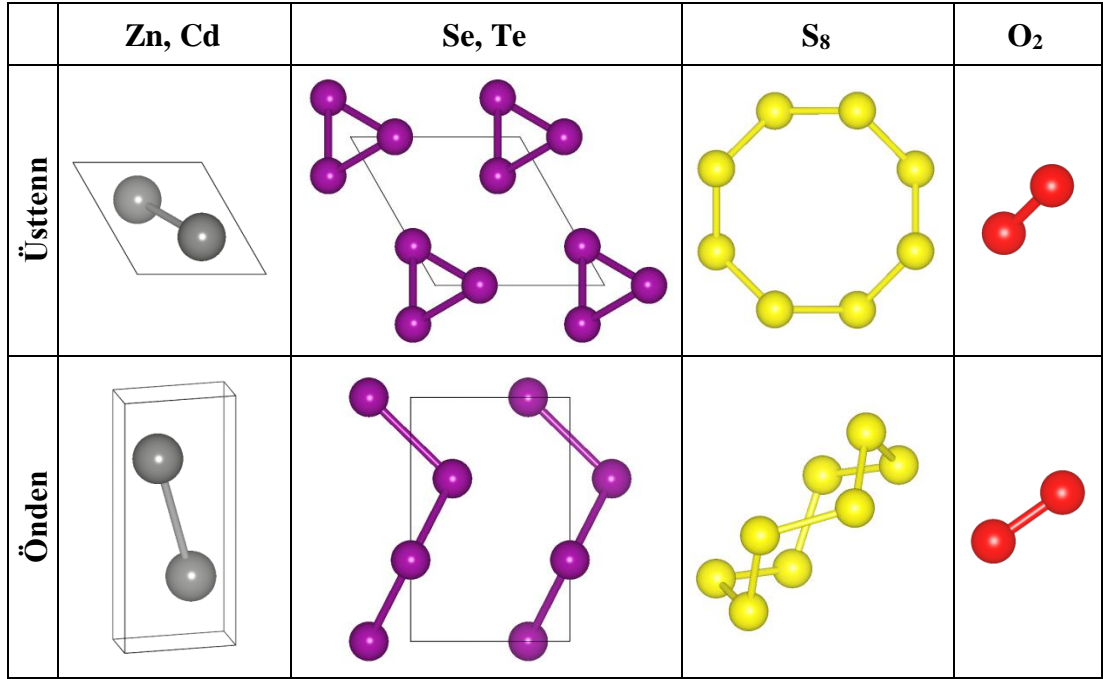
Tablo 3.1: PBE, HSE ve HSE+ U^* yöntemlerinin yapısal özellikler bakımından hata değerleri.

	Ortalama Yüzde Hata (%)			Ortalama Mutlak Yüzde Hata (%)		
	PBE	HSE	HSE+ U^*	PBE	HSE	HSE+ U^*
V	4.88	2.35	-0.12	4.88	2.35	1.71
a,b	1.58	0.78	-0.06	1.58	0.78	0.61
c	1.63	0.75	-0.10	1.63	0.75	0.62
c/a	0.14	-0.14	-0.13	0.32	0.14	0.17
u	-0.47	-0.23	-0.37	0.47	0.33	0.44

3.3. Formasyon ve Kohezif Enerjisi Hesaplamaları

Formasyon entalpisi (ΔH_f), bir maddenin kimyasal bileşiminden dolayı sahip olduğu enerjidir. Yani, yapısında depoladığı her tür enerjinin toplamıdır. Kristali oluşturan atomları, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerji olarak da tanımlanabilir. Gerçekleştirilen çalışmamın bu kısmında çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin farklı teorik düzeydeki metotlarla yapılan geometrik optimizasyonları sonucunda elde edilen yapılara ait formasyon enerjileri hesaplanarak hem deneysel verilerle [112],[113] hem de farklı metotlardan elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Formasyon entalpisi değerlerinin elde edilebilmesi için herhangi bir yapıdaki bileşiğin toplam enerjisi ile bileşiği oluşturan atomların moleküler veya atomik haldeki enerji değerleri bilinmelidir. Bu sebeple Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerini (ZnX , CdX ; $X=O$, S , Se , Te) oluşturan atomların doğada normal şartlar altında temel durumdaki yapılarının hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenlerinin metal ve kalkojen elementlerine ait molekül ve elementer birim hücrelerinin üst ve önden görünüşleri.

Çinko (Zn) ve kadmiyum (Cd) elementleri doğada elementer halde hekzagonal sıkı istifli örgü (*hcp*), Oksijen (O) ve kükürt (S) elementleri ise moleküler olarak O₂ ve S₈ yapısında bulunmaktadır. Selenyum (Se) ve Tellür (Te) elementleri ise yine elementer hâlde trigonal fazda bulunmaktadır.

Lokalize *d* durumları içeren geçiş metalleri Zn ve Cd için PBE, HSE ve HSE+*U* metotları uygulanarak hesaplamalar gerçekleştirilirken, lokalize *d* durumları içermeyen diğer elementler olan O, S, Se ve Te için ise PBE ve HSE düzeyinde hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. HSE+*U* ile gerçekleştirilen Zn ve Cd atom hesaplamaları ise ZnX ve CdX yapıları için gerçekleştirilen hesaplamalarda uygulanan her bir *U* değeri için ayrı ayrı yapılmıştır. Yine Zn ve Cd için katı hesapları, ZnX ve CdX yapılarında O içeren sistemler için kullanılan kinetik kesme enerji değeri 520 eV, ve diğer sistemler için 400 eV değerleri için ayrı ayrı

yapılmıştır. Moleküler O₂ yapısı hesaplanırken kinetik kesme enerjisi 520 eV olarak kullanılırken, S₈, Se ve Te için ise 400 eV kullanılmıştır.

DeneySEL örgü parametreleri ile her bir yapı için oluşturulan ilkel birim hücrenin Brillouin bölgesi, hegzagonal yapıdaki Zn ve Cd katıları için sırasıyla (11×11×7) ve (12×12×6), trigonal fazdaki Se ve Te katıları için ise sırasıyla (8×8×6) ve (6×6×4) Monkhorst-Pack düzenine göre özel **k**-noktaları ızgaraları ile örneklenmiştir. Bu ızgaralar belirlenirken enerji değerlerinin atom başına düşen enerji farkı değerinin 1 meV olarak yakınsaması sağlanmıştır. Optimizasyonlar daha önce çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinde olduğu gibi, atomlar arası maksimum kuvvet değeri 0.001 eV/ Å, ve atom başına düşen toplam enerji değeri farkı 1 meV olana kadar birim hücre hacmi, şekil ve iyonik konumlar için ardışık durulumalar (*relaxation*) olarak gerçekleştirilmiştir.

Zn ve Cd mono-kalkojenleri için PBE, HSE ve HSE+*U* yaklaşımları kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda her bir yapının formasyon enerjileri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. HSE+*U* hesaplamalarında, formasyon entalpisi mutlak değerleri $|\Delta H_f|$, Hubbard parametresi *U* değerleri ile lineer bir davranış göstermektedir (Ek C, Şekil C1.1-C1.12). Bu nedenle optimum *U** değerine karşılık gelen HSE+*U** için formasyon entalpisi değerleri lineer fit yardımıyla elde edilmiştir.

$$\Delta H_f(AB) = (E_{A_n B_n})/n - (E_{A_x})/x - (E_{B_y})/y \quad (3.1)$$

PBE, HSE ve HSE+*U** hesaplamaları sonucunda elde edilen ΔH_f formasyon entalpisi değerleri deneysel verilerle ve birbirleriyle karşılaştırıldığında, Tablo 3.2’de gösterildiği gibi ortalama mutlak hata $|\Delta H_f|$ değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 0.4, 0.2 ve 0.1 eV seviyesindedir. Bu sonuçlar, HSE+*U** yaklaşımının PBE ve HSE yaklaşımlarına göre çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için enerjetik olarak daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerine ait formasyon enerjisi sayısal değerleri Ek B’de Tablo B1.1-B1.12’de verilmiştir.

Tablo 3.2: PBE, HSE ve HSE+ U^* yöntemleri ile hesaplanan Formasyon entalpisi için hata değerleri.

Ortalama Yüzde Hata (%)			Ortalama Mutlak Yüzde Hata (%)		
PBE	HSE	HSE+ U^*	PBE	HSE	HSE+ U^*
-20.49	-6.45	5.55	20.49	8.54	5.55
Ortalama Hata (eV)			Ortalama Mutlak Hata (eV)		
PBE	HSE	HSE+ U^*	PBE	HSE	HSE+ U^*
0.43	-0.19	0.09	0.43	0.21	0.09

Kohezif enerji değerlerini elde etmek ve kullanılan yaklaşımları birbirleriyle karşılaştırmak için yine PBE, HSE ve HSE+ U düzeyinde Zn, Cd, O, S, Se ve Te atomlarının katı veya molekül yapıları ile atomlar için hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Zn ve Cd için her üç metotla hesaplar gerçekleştirilirken, O, S, Se ve Te için ise sadece PBE ve HSE düzeyinde hesaplar yapılmıştır. PBE ve HSE ile gerçekleştirilen tüm hesaplamalarda bütün yapılar optimize edilirken, yine Zn ve Cd katıları için HSE+ U metodu ile gerçekleştirilen hesaplamalarda da her bir U değeri için Zn ve Cd katılarının kristal yapıları ayrı ayrı optimize edilmiştir. Kohezif enerjileri Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$E_X^{kohezif} = (E_{X_n})/n - E_X^{atom} \quad (3.2)$$

Kohezif enerji sonuçları incelendiğinde PBE yaklaşımı kalkojenlerde (O, S, Se, ve Te) HSE yaklaşımına göre deneyle [107] daha uyumlu sonuçlar verirken geçiş metalleri olan Zn ve Cd için ise HSE yaklaşımı PBE yaklaşımından daha iyi sonuç vermektedir. Yine geçiş metalleri Zn ve Cd için PBE, HSE ve HSE+ U hesaplamalarından elde edilen kohezif enerji değerleri karşılaştırıldığında Tablo 3.3'te belirtildiği gibi HSE yaklaşımı PBE yaklaşımına göre deneye daha yakın değerler verirken, HSE+ U yaklaşımı kullanıldığında sonuçlar HSE ile benzer sonuçlar vermektedir. HSE+ U yaklaşımı için kohezif enerjisi sonuçları kullanılan U değeri ile ters orantılı olarak değişmekte ve hata oranları artmaktadır.

Tablo 3.3: Geçiş metalleri Zn ve Cd, kalkojenler O, S, Se ve Te için kohezif enerji değerleri.

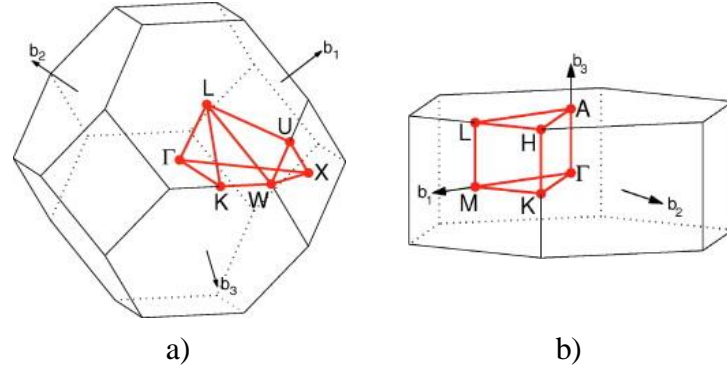
	Zn	Cd	O	S	Se	Te
Deneysel	1.3515	1.1587	2.583	2.873	2.407	2.058
PBE	0.9775	0.7345	3.4141	3.2538	2.7391	2.5059
HSE	1.1530	0.8425	4.0459	3.6507	3.0329	2.7365
	$U^*=4.93$	1.1713	$U^*=0.00$	0.8425		
	$U^*=4.96$	1.1710	$U^*=0.76$	0.8236		
HSE+	$U^*=5.03$	1.1706	$U^*=3.41$	0.8374		
	$U^*=5.95$	1.1620	$U^*=4.49$	0.8001		

3.4. Elektronik Yapı Hesaplamaları

Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için PBE, HSE ve HSE+ U teorik düzeyde gerçekleştirilen bant yapısı hesapları için optimize kristal yapılar kullanılarak, bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) hesapları yapılmış ve bant aralığı değerleri ile geçiş metalleri Zn ve Cd için d bandının konumları elde edilmeye çalışılmıştır. Hesaplanan bütün sistemler için PBE, HSE ve HSE+ U yaklaşımları ile hesaplanan bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) grafikleri sırasıyla Ek D ve Ek E’de gösterilmiştir.

3.4.1. Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu (DOS) için Hesaplama Metodu ve Parametreleri

Bant yapısı hesaplamaları, her bir kristalin optimize yapıları kullanılarak, kristal yapıya ait birinci Brillouin bölgelerinin ters örgüdeki yüksek simetri noktalarını birleştiren yönler doğrultusunda, PBE, HSE ve HSE+ U yaklaşımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kayatuzu (B1) ve sfalerit (B3) yapılarına ait kristaller L- Γ -X-W-K- Γ , vürtzit (B4) kristaller ise A-L-M- Γ -A-H-K- Γ yüksek simetri noktalarını birleştiren yönler doğrultularında ve her bir yön 20 nokta ile örneklenmiştir. Valans bandının maksimum (VBM) değeri sıfır enerji seviyesi olarak seçilerek bant yapıları elde edilmiştir.



Şekil 3.3: a) Kayatuzu ve sfalerit, b) hekzagonal kristal yapıları için Brillouin bölgeleri ile ters örgüdeki yüksek simetri noktaları ve yönleri.

Durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları ise yine optimize edilmiş kristal yapılar kullanılarak, spin polarize, Blöchl düzeltmelerini içeren tetrahedron metodu [114] ile gerçekleştirilmiş ve bu hesaplamalar sonucunda her bir sistemin toplam durum yoğunluklarının (TDOS) yanı sıra sistemi oluşturan her bir atom çeşidi için kısmi durum (PDOS) yoğunlukları hesaplanmıştır.

3.4.1.1. PBE Fonksiyoneli ile Elektronik Yapı Hesaplamaları

Yarı-yerel değiş-tokuş enerji terimi içeren GGA yaklaşıklığının bir türevi olan PBE yaklaşımının özellikle yüksek korelasyona sahip lokalize d elektronu içeren yapıların elektronik durumlarını betimlemede yetersiz olduğu bilinmektedir. Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için PBE yaklaşımı kullanılarak gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamalarında yukarıda bahsedilen yetersizlik açıkça görülmektedir. Her bir yapı için hesaplanan bant aralığı değerleri deneysel değerlerden [12],[108],[109] oldukça küçük elde edilmiştir. Örneğin oda sıcaklığında 3.37 eV deneysel bant aralığına sahip ZnO katısının, hesaplanan değeri 0.72 eV olmaktadır. DFT kullanılarak yapılan hesaplamalarda görülen bu yetersizlik, lokalize d elektronlarının betimlenmesindeki yetersizlikten kaynaklanmaktadır. Güçlü korelasyon etkileşimine sahip d elektronlarının öz-etkileşimlerinden dolayı olması gereken pozisyonlardan daha yüksek enerji seviyesinde bulunması, valans bandının üst kısımlarında bulunan kalkojen atomlarına ait p bantları ile geçiş metallerine ait d bantlarının fazladan hibritleşmesine neden olmakta ve p orbitalleri iletkenlik bandına doğru itilerek bant aralığının daralmasına neden olmaktadır.

Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda CdO dışındaki tüm yarıiletkenlerin Γ - Γ noktasında direkt pozitif, CdO'nun ise Γ - L noktaları arasında indirekt negatif bant aralığına sahip olduğu görülmüştür. Bant yapısı ve durum yoğunluklarının gösterildiği grafikler Ek D ve Ek E bölümlerinde gösterilmiştir. PBE yaklaşımı kullanılarak elde edilen bant aralığı değerleri [108],[109] ve Zn ve Cd metallerine ait d bantlarının konumları [110],[111] aşağıda deneysel değerler ile birlikte Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Tablo 3.4'te görüldüğü gibi PBE yaklaşımı, d elektronu içeren yarıiletken yapıların elektronik yapılarının betimlenmesinde yetersiz olduğu açıkça görülmektedir. Bu yetersizlik geniş bant aralığına sahip ZnO gibi yapılarda hata oranı yaklaşık %80 gibi bir değere ulaşmaktadır.

Tablo 3.4: ZnX ve CdX mono-kalkojenleri için PBE bant aralığı ve d bandı bağlanma enerjisi değerleri.

Yarıiletken	E_g^{PBE} (eV)	$E_g^{Deneysel}$ (eV)	ϵ_d^{PBE} (eV)	$\epsilon_d^{Deneysel}$ (eV)
w -ZnO	0.72	3.37	-3.85	-7.50
c -ZnO	0.62	3.27	-4.02	-
α -ZnS	2.09	3.91	-5.4	-
β -ZnS	2.02	3.72	-5.20	-9.03
ZnSe	1.15	2.71	-5.59	-9.20
ZnTe	1.08	2.35	-6.10	-9.84
CdO	-0.52	0.84	-5.61	-9.40
w -CdS	1.12	2.50	-6.37	-9.64
c -CdS	1.04	2.40	-6.62	-
w -CdSe	0.56	1.75	-6.83	-10.04
c -CdSe	0.50	1.68	-6.82	-
CdTe	0.59	1.48	-7.18	-10.49

PBE yaklaşımı ile gerçekleştirilen DOS hesaplamaları sonucunda her bir sistemin değerlik ve iletkenlik bantlarının karakterleri de belirlenmiştir. Sonuçlar, değerlik bandının kalkojenlerin p ile geçiş metallerinin d orbitalleri, iletkenlik bandının ise geçiş metallerinin s orbitalleri tarafından oluşturulduğunu göstermektedir.

Ancak PBE yaklaşımının d elektronlarını betimlemekte gösterdiği yetersizlik nedeniyle, d bantları olması gereken enerji seviyelerinden yukarıda, p orbitallerine daha yakın seviyelerde hesaplanmıştır. Bu durum yukarıda belirtildiği gibi değerlik bandının üst kısımlarını oluşturan p ile d bantlarının fazladan hibritleşmesine ve sonucunda p bantlarının d bantları tarafından iletkenlik bandına doğru itilerek bant aralığının daralmasına neden olmaktadır.

3.4.1.2. HSE Fonksiyoneli ile Elektronik Yapı Hesaplamaları

Menzil ayrımlı Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) fonksiyoneli içerdiği perdeleme etkisiyle, özellikle, güçlü korelasyon etkilerini içeren sistemlerin bant aralığı (E_g) değerlerinin tahmininde bir miktar iyileştirme getirdiği, ancak özellikle ZnO gibi geniş bant aralığına sahip materyallerde hâlâ yetersiz kaldığı ve deneysel verilerle uyumlu sonuçlar vermediği bilinmektedir. Buradaki iyileşme geçiş metallere ait lokalize d bandının değerlik bandının maksimum değerine göre konumunda meydana gelen iyileşmenin bir sonucudur [110],[111].

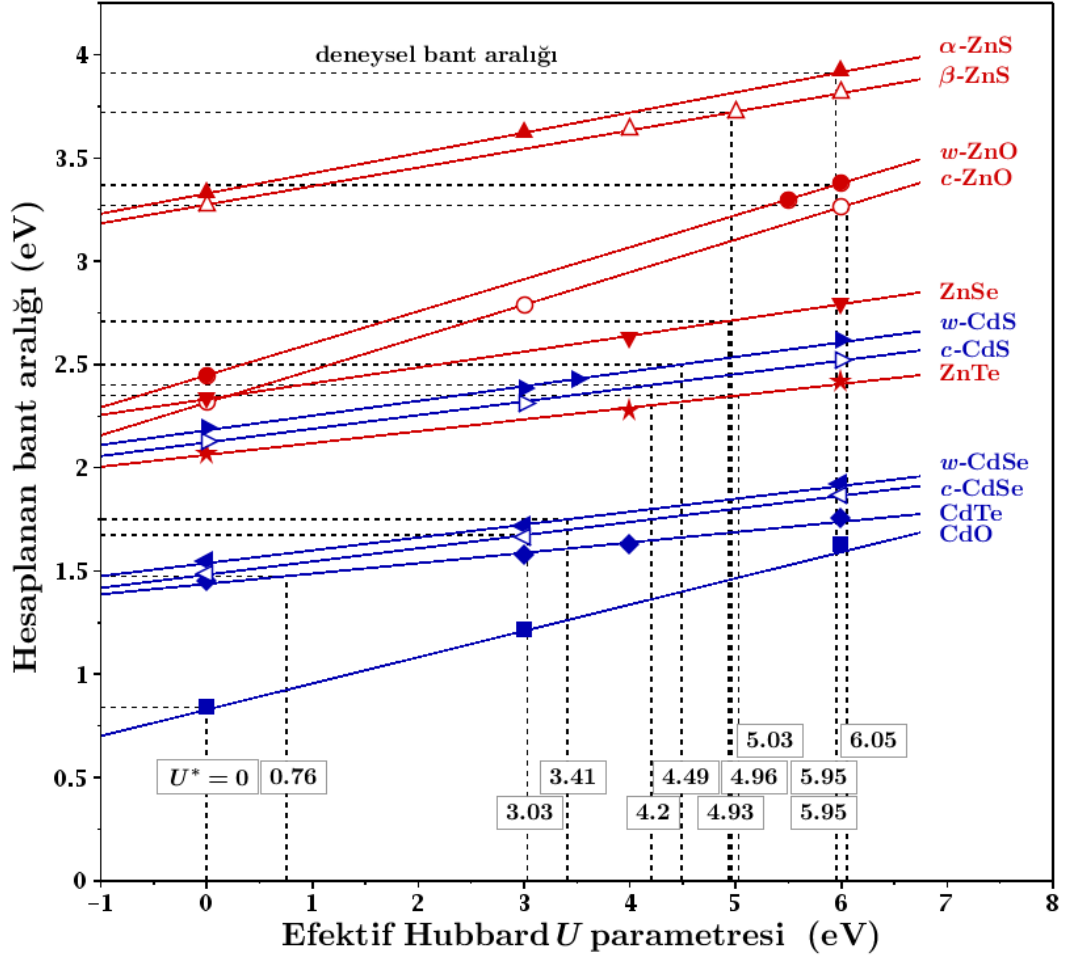
HSE fonksiyoneli geçiş metallere ait d bandının konumunu değerlik bandında aşağı doğru çekmekte ve değerlik bandının üst kısmını oluşturan kalkojenlere ait p orbitalleri ile olan etkileşimlerini azaltarak bant aralığının açılmasını sağlamaktadır. Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için gerçekleştirilen bant yapısı hesaplamalarında bu iyileşme açıkça görülmektedir. HSE fonksiyoneli özellikle CdO gibi küçük bant aralığına (0.84 eV) sahip sistemlerde oldukça iyi sonuçlar verirken ZnO gibi geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip sistemlerde hâlâ yetersiz kalmakta ve bu sonuçlar üzerine iyileştirmeler gerekmektedir. HSE fonksiyoneli ile gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplama sonuçlarının sayısal değerleri Tablo 3.5'te verilmiştir. Bant yapısı ve durum yoğunluklarının gösterildiği grafikler Ek D ve Ek E bölümlerinde gösterilmiştir.

Tablo 3.5: ZnX ve CdX mono-kalkojenleri için HSE bant aralığı ve d bandı bağlanma enerjisi değerleri.

Yarıiletken	E_g^{HSE} (eV)	$E_g^{Deneysel}$ (eV)	ϵ_d^{HSE} (eV)	$\epsilon_d^{Deneysel}$ (eV)
w -ZnO	2.45	3.37	-4.71	-7.50
c -ZnO	2.32	3.27	-5.10	-
α -ZnS	3.33	3.91	-5.93	-
β -ZnS	3.27	3.72	-6.73	-9.03
ZnSe	2.33	2.71	-7.27	-9.20
ZnTe	2.07	2.35	-7.88	-9.84
CdO	0.84	0.84	-6.37	-9.40
w -CdS	2.19	2.50	-7.48	-9.64
c -CdS	2.13	2.40	-7.70	-
w -CdSe	1.54	1.75	-7.98	-10.04
c -CdSe	1.48	1.68	-8.02	-
CdTe	1.44	1.48	-8.40	-10.49

3.4.1.3. HSE+ U Yaklaşımı ile Elektronik Yapı Hesaplamaları

Daha önceki bölümlerde ifade edildiği gibi, DFT tabanlı standart değiş-tokuş fonksiyonelleri yarıiletkenlerin özelliklerinin belirlenmesinde ve güçlü korelasyon etkilerinin betimlenmesinde yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizlikleri düzeltmek için bir uçta DFT+ U yönteminde olduğu gibi Hubbard U parametresi eklenerek sadece korelasyon düzeltmeleri yapılırken diğer uçta ise hibrit fonksiyoneller kullanılarak GGA korelasyonları üzerine sadece değiş-tokuş kısmında düzeltmeler yapılmaktadır. Bu düzeltmeler sonucunda yarı-yerel yoğunluk yaklaşımlarının elektronik yapı tahminlerinde oluşan yetersizliklerin düzeltilmesinde bir takım gelişmeler olsa da, bu düzeltmeler deneysel verilerle uyumlu sonuçların elde edilmesini sağlayamamaktadır. Dolayısıyla DFT+ U ve hibrit fonksiyonellerinin birbirlerine *alternatif* değil birbirlerinin eksik kısımlarını *tamamlayıcı* olarak kullanılmasını ve menzil ayrımlı HSE hibrit fonksiyonelinin Hubbard U ile birleştirilmesi düşüncesi geliştirilmiştir. Bu doğrultuda HSE+ U yöntemi kullanılarak II-VI grubu yarıiletkenlerinden oluşan çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için bir dizi elektronik yapı hesapları gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde hibrit (HSE) kısımda Hartree-Fock değiş-tokuş karıştırma parametresi (α) olarak 0.25 değeri kullanılmıştır. Zn ve Cd atomlarının d orbitallerine uygulanan Hubbard U parametresinin farklı değerleri için hesaplamalar gerçekleştirilmiş, bant aralığı değerinin Hubbard U parametresinin bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiği incelenerek her bir yapı için deneysel bant aralığını verecek bir optimum U^* değeri elde edilmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda hesaplanan bant aralığı değerlerinin Hubbard U parametresi ile, her bir sistem için farklı eğime sahip, doğrusal bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sonucunda her bir yapı için lineer fit gerçekleştirilerek Şekil 3.4'te görülen kırmızı ve mavi yatay çizgiler elde edilmiştir. Lineer fitler sonucu elde edilen doğrusal denklemler kullanılarak her bir yapı için deneysel bant aralığını veren optimum U^* değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.4'te farklı U değerleri için gerçekleştirilen hesaplamalar sonucu elde edilen bant aralığı değerleri sembollerle ifade edilirken, yatay siyah çizgiler deneysel bant aralığı değerlerini siyah düşey çizgiler ise deneysel bant aralığını veren optimum U^* değerlerini göstermektedir. HSE yaklaşımı sonucunda deneysel bant aralığı elde edilen CdO için optimum değeri $U^*=0$ 'dır.



Şekil 3.4: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenleri için HSE+ U yaklaşımı kullanılarak hesaplanan bant aralığı değerlerinin Hubbard U parametresi ile değişimi.

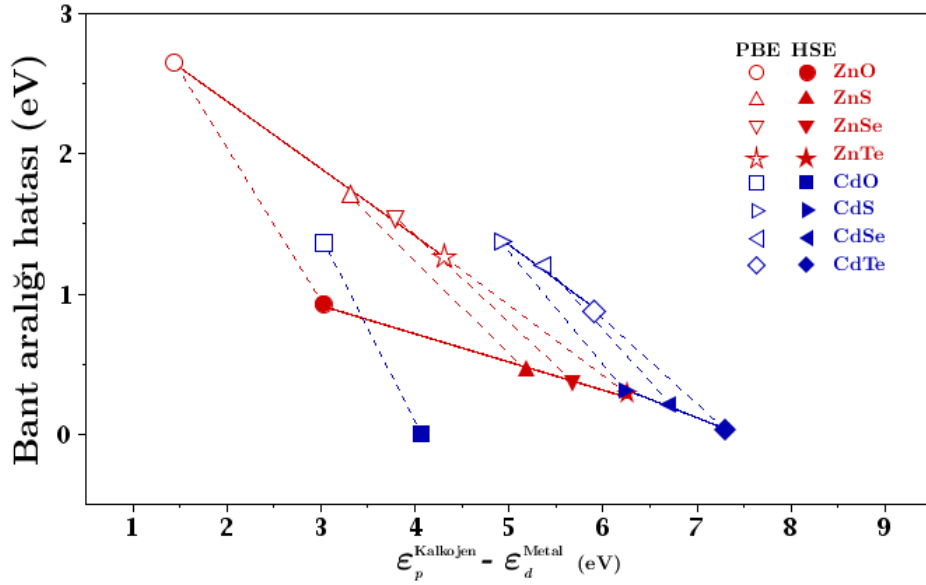
Tablo 3.6'da çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için optimum Hubbard parametreleri verilmiştir. Burada dikkat çeken nokta, bazı istisnalar dışında deneysel bant aralığı büyüdükçe, HSE+ U hesaplamalarında bu değere karşılık gelen optimum U^* değerleri de büyümektedir. Bu sonuçlardan, geniş bant aralığına sahip ve büyük HSE bant aralığı hatası (ΔE_g^{HSE}) olan yarıiletkenler için büyük, dar bant aralığına sahip ve küçük ΔE_g^{HSE} değerine sahip yarıiletkenler için ise küçük U^* değerlerinin kullanılması gerektiği görülmektedir. Ayrıca U^* ve ΔE_g^{HSE} değerleri arasında monotonik bir ilişki görülmektedir. HSE+ U yaklaşımında her bir U değer için elde edilen bant aralığı ve d bandı bağlanma enerji sayısal değerleri Ek B'de Tablo B1.1-B1.12'de verilmiştir.

Tablo 3.6: Çinko ve Kadmiyum mono-kalkojenleri için optimum Hubbard parametresi, deneysel bant aralığı ve HSE bant aralığı hatası değerleri.

Yarıiletken	Kristal yapı	U^* (eV)	E_g (eV)	ΔE_g^{HSE} (eV)
CdO	Kayatuzu	0.00	0.84	0.00
CdTe	Sfalerit	0.76	1.48	0.03
<i>c</i> -CdSe	Sfalerit	3.03	1.68	0.19
<i>w</i> -CdSe	Vürtzit	3.41	1.75	0.21
ZnTe	Sfalerit	5.03	2.35	0.28
<i>c</i> -CdS	Sfalerit	4.20	2.40	0.27
<i>w</i> -CdS	Vürtzit	4.49	2.50	0.31
ZnSe	Sfalerit	4.93	2.71	0.38
<i>c</i> -ZnO	Sfalerit	6.05	3.27	0.95
<i>w</i> -ZnO	Vürtzit	5.95	3.37	0.92
β -ZnS	Sfalerit	4.96	3.72	0.45
α -ZnS	Vürtzit	5.95	3.91	0.58

3.5. HSE+ U Yaklaşımı İçin Bulgu ve Tartışmalar

PBE ve HSE hesaplamaları sonucunda elde edilen bant aralığı hatalarının (ΔE_g) çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin d seviyeleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Çünkü çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin d seviyeleri Hubbard U parametresi ile ayarlanabilmektedir. Şekil 3.5'te bant aralığı hatalarının ΔE_g , kalkojen atomlarının p durumları ($\varepsilon_p^{kalkojen}$) ile metal atomlarının d durum (ε_d^{metal}) enerjileri arasındaki farka ($\Delta\varepsilon_{pd} = \varepsilon_p^{kalkojen} - \varepsilon_d^{metal}$) göre çizimi gösterilmiştir. Çinko ve kadmiyum kalkojenlerinde, d bandı değerlik bandı tepesinin hemen altında yer almaktadır. Dolayısıyla, eğer d bandı, PBE ve HSE hesaplarında olduğu gibi, olması gereken enerji seviyesinden yukarıda olduğunda değerlik bandı iletkenlik bandına doğru yaklaşarak bant aralığının olduğundan küçük hesaplanmasına neden olur. Bu nedenle, $\Delta\varepsilon_{pd}$ değeri bant aralığı hatası ile d bandının konumu arasındaki ilişkiyi anlamamıza yardımcı olacaktır. Şekil 3.5'te, CdO dışında çinko ve kadmiyum kalkojenleri için lineer trendler açıkça görülürken ΔE_g ile $\Delta\varepsilon_{pd}$ arasında ters orantı bulunmaktadır.



Şekil 3.5: PBE ve HSE bant aralığı hatalarının, çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, kalkojen p - ve metal d - orbitalleri arasındaki enerji seviye farkına göre değişimi.

ΔE_g ile $\Delta \varepsilon_{pd}$ arasındaki lineer ilişkiye dayanarak yapılan fitler sonucunda ZnX kalkojenleri için ΔE_g ve $\Delta \varepsilon_{pd}$ arasında

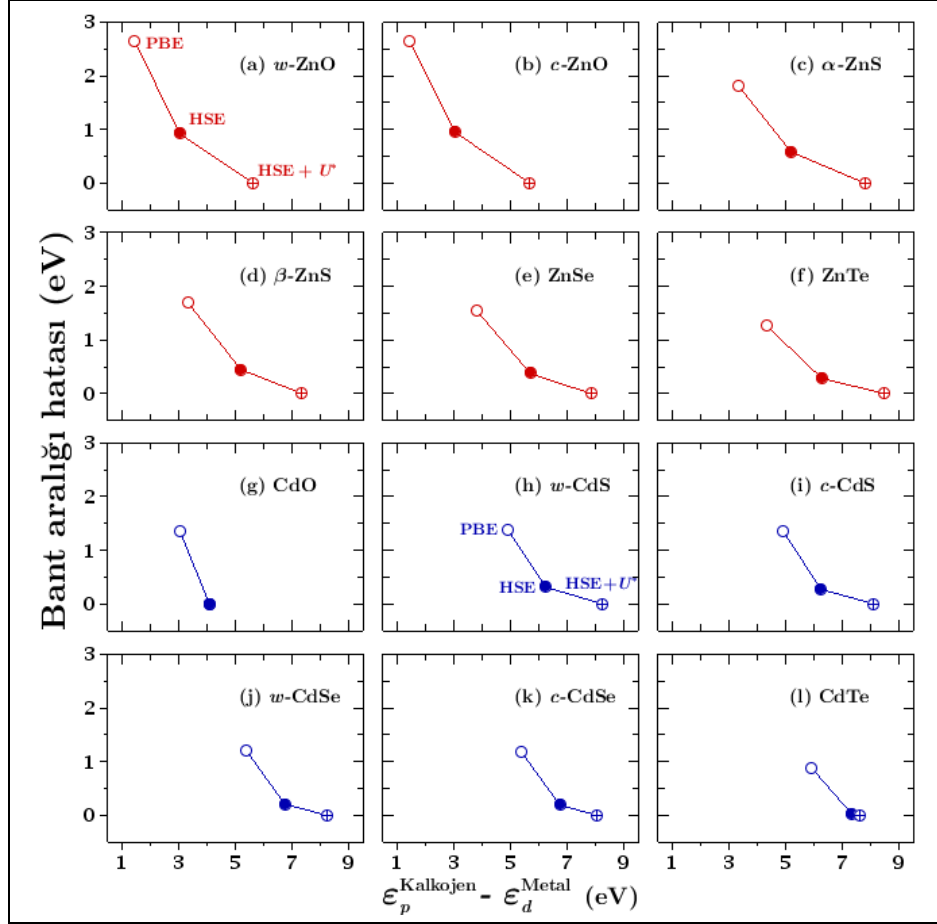
$$\begin{aligned}\Delta E_g &= -0.48\Delta \varepsilon_{pd} + 3.33 \text{ (PBE)} \\ \Delta E_g &= -0.20\Delta \varepsilon_{pd} + 1.52 \text{ (HSE)}\end{aligned}\quad (3.3)$$

CdX kalkojenleri için ise

$$\begin{aligned}\Delta E_g &= -0.50\Delta \varepsilon_{pd} + 3.84 \text{ (PBE)} \\ \Delta E_g &= -0.26\Delta \varepsilon_{pd} + 1.97 \text{ (HSE)}\end{aligned}\quad (3.4)$$

ilişkileri bulunmuştur. Şekil 3.5'te içi boş PBE ile içi dolu HSE sembolleri arasında görülen kesik çizgiler, bant aralığındaki hatanın, kalkojenlerin p - ve metallerin d -durum enerjileri arasındaki fark arttıkça, azaldığı görülmektedir.

Şekil 3.6 (a)-(l)'de görüldüğü gibi HSE+ U^* hesaplamalarında $\Delta \varepsilon_{pd}$ değeri ΔE_g 'yi yok edecek derecede artmaktadır. Bu sonuçlar, optimum Hubbard U^* parametresinin deneysel bant aralığı ile örtüşen sonuçlar için belirlenebileceğini garanti etmektedir.

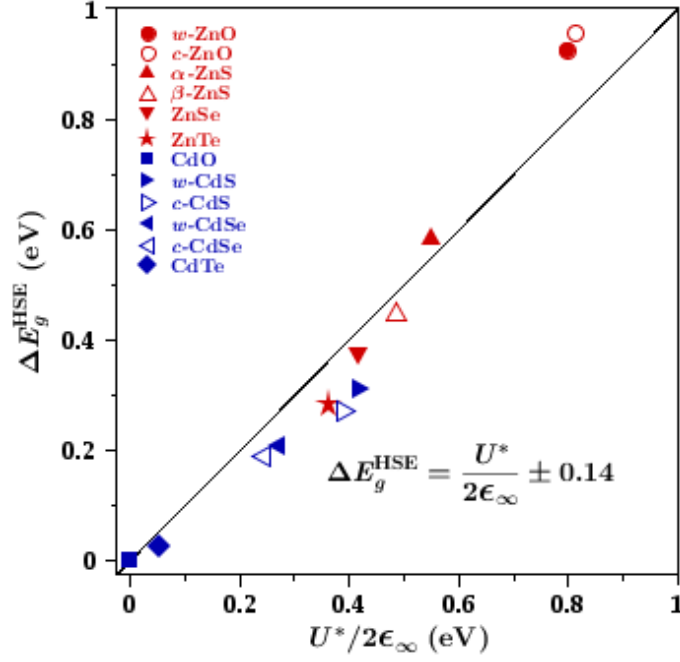


Şekil 3.6: PBE, HSE ve HSE+ U^* bant aralığı hatalarının, çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, kalkojen p - ve metal d -orbitalleri arasındaki enerji seviye farkına göre değişimi.

Daha önce Şekil 3.4'te gösterildiği gibi, HSE+ U yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda, Hubbard U parametresi ile hesaplanan bant aralığı değerleri arasında doğrusal bir korelasyon vardır. Bu korelasyon kullanılarak elde edilen optimum U^* değeri ile ΔE_g^{HSE} değerleri arasında Tablo 3.6'da görüldüğü gibi kabaca monotonik bir ilişki vardır.

Bu ilişkiyi açıklayan analiz sonuçları Şekil 3.7'de yüksek-frekans dielektrik sabiti (ϵ_∞) yoluyla perdeleme etkileri dikkate alınarak gösterilmiştir. Şekil 3.5'te bant aralığı hatasına ΔE_g^{HSE} karşılık $U^*/2\epsilon_\infty$ çizildiğinde bütün noktaların Eşitlik 3.5'i sağladığı görülmektedir.

$$\Delta E_g^{HSE} = \frac{U^*}{2\epsilon_\infty} \pm 0.14 \quad (3.5)$$

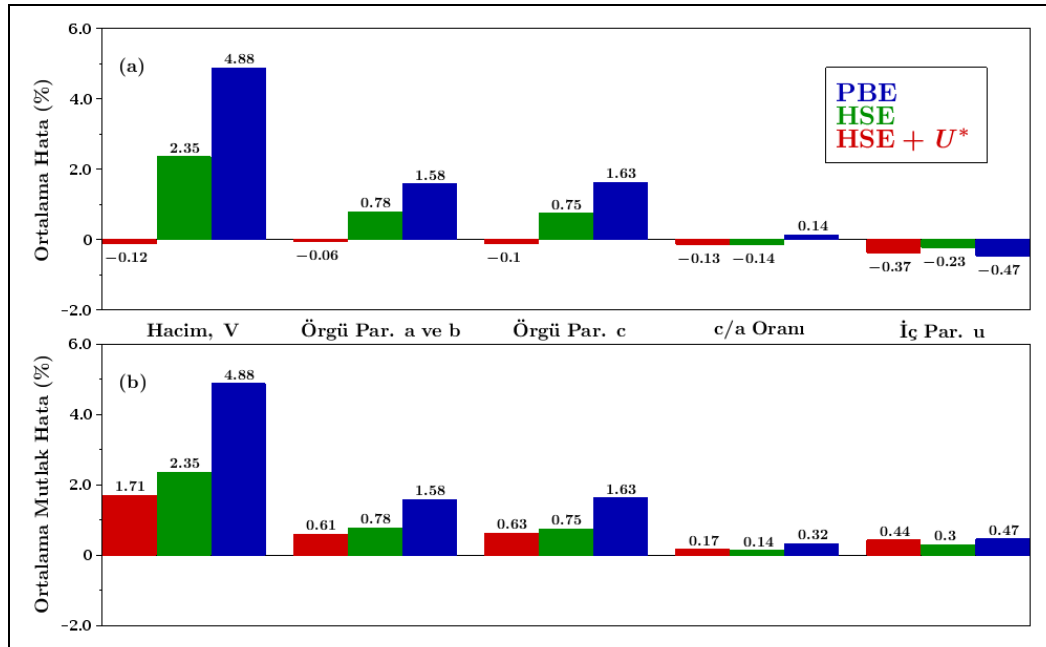


Şekil 3.7: HSE yaklaşımı için bant aralığı hatasının, optimum Hubbard U^* parametresinin getirdiği düzeltmeye göre gösterimi.

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, hibritleşme ve perdeleme etkileri dikkate alınmadığında, optimum U^* parametresinin eklenmesi ile dolu d bandının bağlanma enerjisinde $-U^*/2$, boş d bandında ise $U^*/2$ kayma olması beklenmektedir [115]. Bu nedenle, dielektrik perdeleme ihmal edildiğinde, II-VI grubu yarıiletkenlerinin iletim bandına metal d durumlarının bir katkısı olmadığı için bant aralığında medana gelecek düzeltme $U^*/2$ ile orantılı olmalıdır. Ancak katkı içinde, Coulomb potansiyelinin dielektrik perdelemesini yansıtması için bant aralığına getirilen düzeltme ϵ_∞ ile ilişkilendirilmelidir [116]. Sonuç olarak optimum Hubbard U^* teriminin HSE fonksiyoneline eklenmesiyle bant aralığı değerlerinde meydana getirdiği düzeltmenin yaklaşık olarak $U^*/2\epsilon_\infty$ olduğu görülmüştür. Bu sonuç optimum U^* değerinin deneysel bant aralığı ile uyumlu sonuçlar verecek şekilde belirlenmesi önermesinin haklılığını göstermektedir. Ayrıca, deneysel bant aralığı ve HSE fonksiyoneli kullanılarak elde edilen bant aralığı E_g^{HSE} ile birlikte yüksek-frekans dielektrik sabiti ϵ_∞ biliniyorsa Eşitlik 3.5 ters çevrilerek optimum Hubbard U^* parametresi kolayca belirlenebilir. Yüksek-frekans dielektrik sabitinin ϵ_∞ deneysel verisi [117],[118] olmadığında ise hibrit fonksiyonel hesaplarından elde edilen ϵ_∞ sonuçları kullanılabilir [119].

Bu bulgulardan elde edilen bir diğer sonuç ise ZnTe, ZnSe ve β -ZnS için U^* değeri yaklaşık 5 eV iken c -ZnO, w -ZnO and α -ZnS yarıiletkenleri için ise yaklaşık olarak 6 eV'tur. Bu sonuçlardan, bu çalışmada çalışılan bütün Zn bileşikleri için ortalama $U_{Zn}^* \approx 5.5$ eV değerinin *optimum* değer olarak kullanılmasının yeterli olacağı görülmektedir. Bu sonuç oldukça önemlidir. Çünkü Zn için, kompozisyon ve kristal yapıdan bağımsız, tek bir evrensel değer elde edilmesi, Zn, O, S, Se ve Te atomları içeren bütün alaşım sistemleri için $U_{Zn}^* \approx 5.5$ eV değeri kullanılabilir.

Önerilen HSE+ U yaklaşımının, sistemlerin genel fiziksel özelliklerini betimlemede getirdiği iyileştirmeleri değerlendirmek ve yaklaşımın geçerliliğinin test edilmesi amacıyla, üzerinde çalışılan metal kalkojenlerin, optimize kristal yapıları, d bandının konumu ve formasyon enerjilerine ait ortalama hata hesapları gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, HSE+ U^* , HSE ve PBE gibi farklı teorik düzeydeki yaklaşımlarından elde edilen verilere ait hata sonuçları karşılaştırılmış ve Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Kristal yapıya ait özellikler, birim hücre hacmi V , örgü parametreleri a ve c ile vürtzit yapılar için c/a oranı ve yine vürtzit yapılar için iç parametre u 'ya ait hata oranlarının karşılaştırması Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: PBE, HSE ve HSE+ U^* yaklaşımlarından elde edilen kristal yapı optimizasyon sonuçlarının hata değerleri için sütun grafikleri.

Kristal yapı optimizasyonları için farklı teorik düzeylerde gerçekleştirilen hesaplamalar karşılaştırıldığında, Şekil 3.8'de görüldüğü gibi HSE ve HSE+ U^*

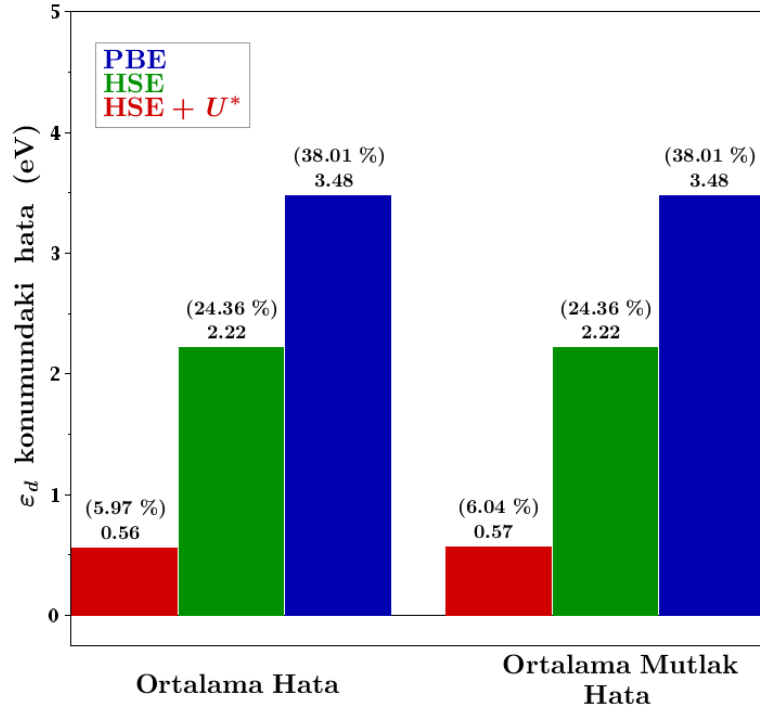
hesaplamaları ile elde edilen hata değerlerinin yaklaşık olarak aynı mertebede oldukları ve PBE yaklaşımına göre benzer düzeyde iyileştirmeler verdiği görülmüştür. PBE optimizasyonu sonucu geometrik parametrelerden birim hücre hacmi V , örgü parametreleri a, b ve c deneysel değerlerden daha büyük iken, vürtzit yapılar (w -ZnO, β -ZnSe, w -CdS ve w -CdSe) için bir iç parametre olan u değeri ise deneysel değerlerden daha küçük olmaktadır.

Hibrit HSE yaklaşımı ile yapılan optimizasyonlar sonucu elde edilen geometrik yapılarda ise örgü parametreleri deneysel değerlerden daha büyük olmakla birlikte PBE yaklaşımına göre deneye daha yakın değerler elde edilmiş ve sonuçlar karşılaştırıldığında hata oranları küçülmüştür.

Farklı Hubbard U değerleri için HSE+ U metodu ile yapılan optimizasyonlar sonucu geometrik parametrelerin lineer davranış göstermesi (Ek C Şekil C1.1-C1.12) ile uygulanan lineer fit prosedürleri sonucu elde edilen HSE+ U^* değerleri ise buradaki optimum U^* değerine bağlı olarak bazı yapılarda deneyden büyük bazı yapılarda ise küçük sonuçlar vermektedir. Bütün sistemler ele alınarak yapılan hata hesapları sonucunda ise ortalama mutlak hata değerleri yaklaşık olarak HSE düzeyinde olmaktadır.

Bu sonuçlardan da açıkça görüleceği gibi HSE ve HSE+ U yaklaşımları PBE yaklaşımı ile karşılaştırıldığında, her iki metot PBE yaklaşımına göre kristal yapıyı tanımlamada benzer oranlarda iyileştirme getirmiştir. Yine bu sonuçlardan yeni bir yaklaşım olan HSE+ U metodunun HSE hesaplamalarından elde edilen kristal yapı optimizasyon sonuçlarındaki kesinliği koruduğu görülmekte ve HSE+ U metodunun kristal yapı optimizasyonlarındaki geçerliliği kanıtlanmaktadır.

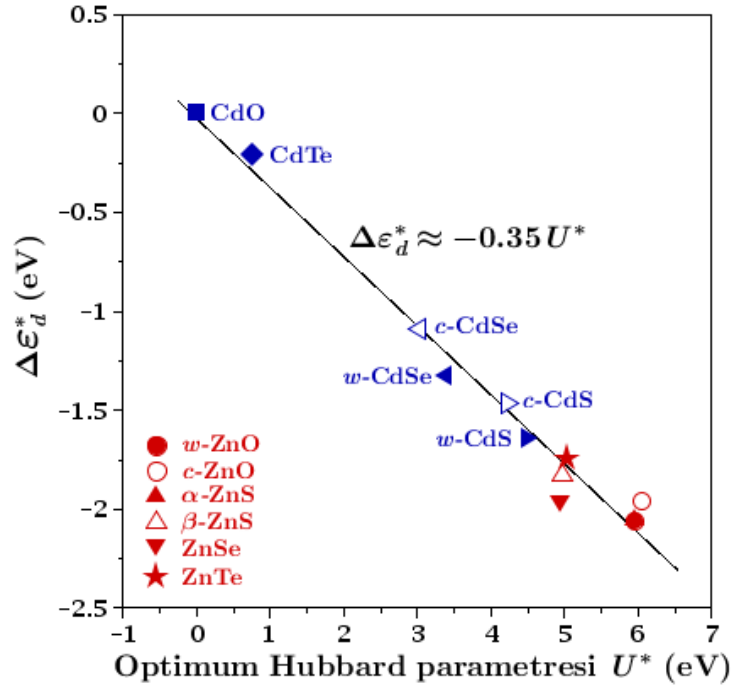
İkinci olarak lokalize d orbitallerini içeren d bandı konumu ε_d 'nin uygulanan farklı yaklaşımlara ait hata sonuçları karşılaştırıldığında, optimum U^* teriminin hibrit HSE fonksiyoneline eklenmesinin önemli oranda bir düzeltme getirdiği Şekil 3.0 'da açıkça görülmektedir. ε_d 'ye ait ortalama hata değerleri mukayese edildiğinde, HSE+ U^* hesaplamalarında hata değeri yaklaşık 0.6 eV olurken, HSE ve PBE hesaplarında ise sırasıyla 2.2 ve 3.5 eV düzeyinde gerçekleşmiştir.



Şekil 3.9: PBE, HSE ve HSE+U* yaklaşımlarından elde edilen d bandı konumundaki hata değerleri için sütun grafikleri.

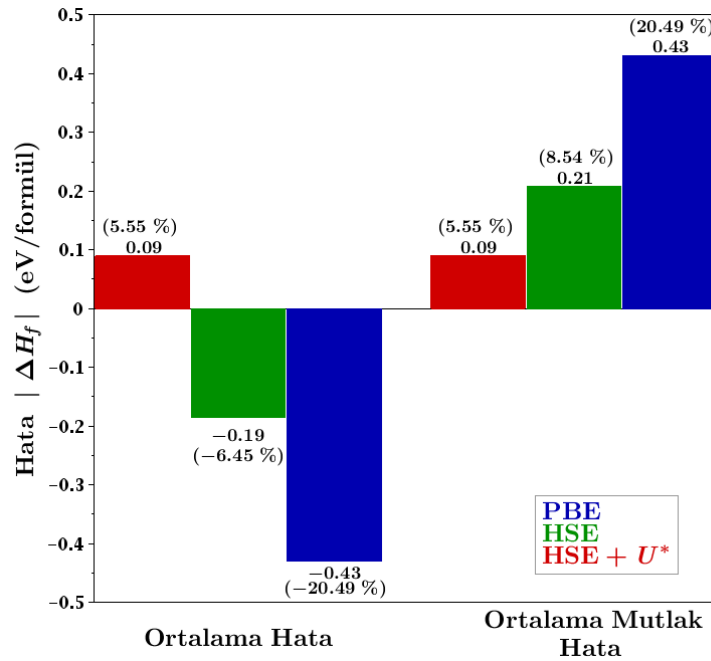
U^* teriminin eklenmesiyle d bandı konumu ε_d 'de meydana gelen düzeltmenin ($\Delta\varepsilon_d^* = \varepsilon_d^{HSE+U^*} - \varepsilon_d^{HSE}$) optimum Hubbard parametresi U^* ile olan ilişkisi Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Şekil 3.10'da açıkça görüldüğü gibi $\Delta\varepsilon_d^*$ 'nin optimum Hubbard parametresi U^* ile olan ilişkisi yaklaşık olarak ($\Delta\varepsilon_d^* \approx -0.35U^*$) doğrusal olduğu görülmektedir. Dolayısıyla optimum U^* değerindeki artış, d bandı konumu ε_d 'yi daha düşük enerji seviyelerine ötelenmesini sağlayarak deneysel değere yakın enerji seviyelerine inmesini sağlamaktadır.

Yine Tablo 3.6'dan hatırlanacağı gibi HSE bant hatası ΔE_g^{HSE} 'nin büyük olduğu sistemlerde daha büyük U^* değerinin kullanılması gerekmektedir. Böylece, optimum Hubbard U^* değerinin deneysel bant aralığını verecek şekilde belirlenmesi, HSE+U* yöntemi ile hesaplanan d bandı pozisyonundaki iyileşmeyi garanti etmektedir.



Şekil 3.10: d bandı konumu için HSE+ U^* ve HSE yaklaşımları farkının optimum Hubbard U^* parametresine göre değişimi.

Son olarak, HSE+ U yaklaşımının formasyon enerjisi değerlerinde sağladığı iyileştirme değerlendirildiğinde, Şekil 3.11’de görüldüğü gibi formasyon enerjisi sonuçlarına ait ortalama mutlak hata $|\Delta H_f|$ değerleri HSE+ U^* , HSE ve PBE yaklaşımları için sırasıyla yaklaşık olarak 0.1, 0.2 ve 0.6 eV düzeyindedir.



Şekil 3.11: Formasyon entalpisi ortalama ve ortalama mutlak hata sütun grafikleri.

Bu sonuçlardan HSE+ U^* hesaplamalarının çinko ve kadmiyum monokalkojenleri için HSE ve PBE hesaplamalarına göre kristalleri enerjetik olarak daha iyi betimlediği görülmektedir. Ayrıca, HSE hesaplamalarında negatif olan ortalama hata değeri, HSE+ U^* için pozitif d6nmektedir. Bu sonuç istenildiğinde ve gerektiğinde, formasyon enerjisindeki hatanın, optimum U^* değeri yeniden belirlenerek daha da azaltılabileceğini göstermektedir.

Tüm bu sonuçla, lokalize elektronik durumlar içeren II-VI grubu yarıiletken sistemlerin, önerilen HSE+ U^* yaklaşımı ile, elektronik yapılarının yanı sıra kristal yapı ve enerjetik olarak PBE ve HSE fonksiyonellerinden daha iyi betimleyebileceğini göstermektedir.

4. ZnO-TABANLI NANOYAPILAR

Malzemeler makroboyutlardan nanoboyutlara gidildikçe boyut etkisiyle farklı özellikler kazanırlar [33]. Bu durum, teknolojik uygulamalarda kullanılması düşünülen yeni malzemelerin tasarımının nanoboyutlarda başlamasını zorunlu kılmaktadır.

Son birkaç on yıllık süreçte bilim ve mühendislik alanlarındaki ilgi malzemelerin katı boyutundan nano-boyuta kaymış ve bu alanda yapılan deneysel ve teorik araştırmalar her geçen gün artmaktadır [21]-[24]. Nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmelerin, nanomalzemelerin kristal yapısı, boyutu ve morfolojilerinin üretim aşamasında kontrollü olarak üretilmesi ve mühendisliğin yapılabilmesine olanak sağlaması, bu tür malzemelerden nanoboyutlu teknolojik uygulamalarına imkan sağlamaktadır [23],[120],[121].

II-VI yarıiletken nanoyapıların, özellikle görüntüleme, yüksek kapasiteli depolama, fotovoltaiik, biyolojik etiketleme vb. uygulamaları için deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır [122]-[124]. Geniş bant aralığına sahip II-VI yarıiletken malzemeler arasında çinko oksit (ZnO); elektronik, optik ve fotonik özellikleri itibariyle en dikkat çekenidir. ZnO nanoyapıların, farklı morfolojilerde ve büyüklüklerde, çeşitli ve nispeten kontrollü, basit ve ucuz yöntemlerle üretilmesi bu malzemeye olan ilgiyi artırmaktadır [23],[120],[121],[125],[126]. ZnO tabanlı, nanoçubuk (*nanorod*) [127],[128], nanotel (*nanowire*) [9],[129], nanotüp (*nanotube*) [130], nanoyay (*nanospring*) [131], nanohalka (*nanoring*) [132], nanokayış (*nanobelt*) [133] gibi çok değişik morfolojilere sahip nanokristallerinin sentezlenebilmesi de bu ilgiyi artırmaktadır [134]. Ancak, ZnO araştırmalarındaki asıl motivasyon, optoelektronik aygıtlar (ışık yayıcı diyotlar (LED), lazer diyotları, güneş hücreleri, fotodedektör), elektronik aygıtlar (transistör), spintronik (manyetik veri depolama cihazları), enerji üreten aygıtlar (nanogenerator), sensör, katalizör, hücre etiketleme, hücre içi özel ilaç dağıtım sistemleri gibi çok geniş alanda kullanılma potansiyeli olmasıdır.

Malzemelere sahip oldukları içsel özelliklerinin yanında, katkılama (*doping*) veya oluşan kusurlar (*defect*) yoluyla da çeşitli özellikler kazandırılabilir. Özellikle nano-boyutta malzemelerin katkılanması ve kusur yapıları gösterdikleri özellikler açısından önem kazanmaktadır [135]. Nanoyapılar sahip oldukları yüksek yüzey

atom oranı ile özellikle yüzeyde kusur yapılarının oluşmasına açıktır. ZnO sahip olduğu würtzit yapısı ile kristal olarak açık bir yapıdır. Hekzagonal yapıdaki ZnO kristalinde, Zn atomları tetragonal arayerlerin yarısını doldururken, oktahedral arayer konumlarının tamamı ise boştur. Bu nedenle ZnO içsel kusur (*intrinsic defect*) ve dışsal katkıya (*extrinsic dopant*) oldukça açık bir yapıdır. Ancak, ZnO nanoyapıların farklı yöntemlerle çeşitli morfolojilerde üretilmesi ve pratik uygulamalarına rağmen, özellikle ZnO'nun katkılama durumlarında, sonuçların tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği hâlâ sorun olmaya devam etmektedir. Bu sorunu çözmek için aşılması gereken önemli bir problem, büyütme koşulları ile oluşturulan kusur türleri ve konsantrasyonları ile ölçülen özellikler arasındaki ilişkinin aydınlatılmasıdır. Ancak bu ilişkinin deneysel yöntemlerle belirlenmesi her zaman mümkün olmamaktadır. Örneğin, ZnO için *n*-tipi katkılama ve iletkenlik başarıyla sağlanırken ancak *p*-tipi katkılama ve iletkenlik üzerine araştırma ve tartışmalar devam etmektedir [45].

İşte bu noktada ilk prensiplere dayalı yöntemlerle nanoboyutlu malzemelerin modellenmesi, çeşitli kusur yapıları ve katkı türlerinin ve bunların malzemenin sahip oldukları özelliklere olan etkilerinin belirlenmesinde oldukça kullanışlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Herhangi bir yapının ilk-prensipere dayalı modeller ile kusur yapılarının incelenmesi ve belirlenmesinde elektronik yapının doğru belirlenmesi, başarılı teorik çalışma için zorunludur. Özellikle, kusur seviyelerinin belirlenmesinde bant aralığının doğru tahmin edilmesi, kusur yük durumunun elektron kimyasal enerjisine bağlı olması ve bant aralığının ilgili enerji skalasını belirlemesi nedeniyle oldukça önemlidir [136].

Özellikle II-VI grubu yarıiletkenleri gibi güçlü korelasyon etkilerinin gözlemlendiği sistemlerde, LDA ve GGA gibi yerel ve yarı-yerel değiş tokuş ve korelasyon potansiyeli içeren standart DFT tabanlı fonksiyoneller kullanılarak yapılan modellemeler, bu sistemlerin elektronik yapılarının belirlenmesinde getirdiği belirsizlik ve yetersizlikler nedeniyle güvenli sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle tezin bundan sonraki kısmında çeşitli büyüklük ve morfolojilere sahip ZnO nanotellerin elektronik yapılarının incelemesinde korelasyon etkilerini dikkate alan ve klasik DFT uygulamalarına önemli ölçüde iyileştirme getiren üçüncü bölümde önerdiğimiz ve geçerliliği kanıtlanan [51] HSE+*U* yaklaşımı kullanılacaktır.

4.1. Bir Boyutlu ZnO-Tabanlı Nanoteller

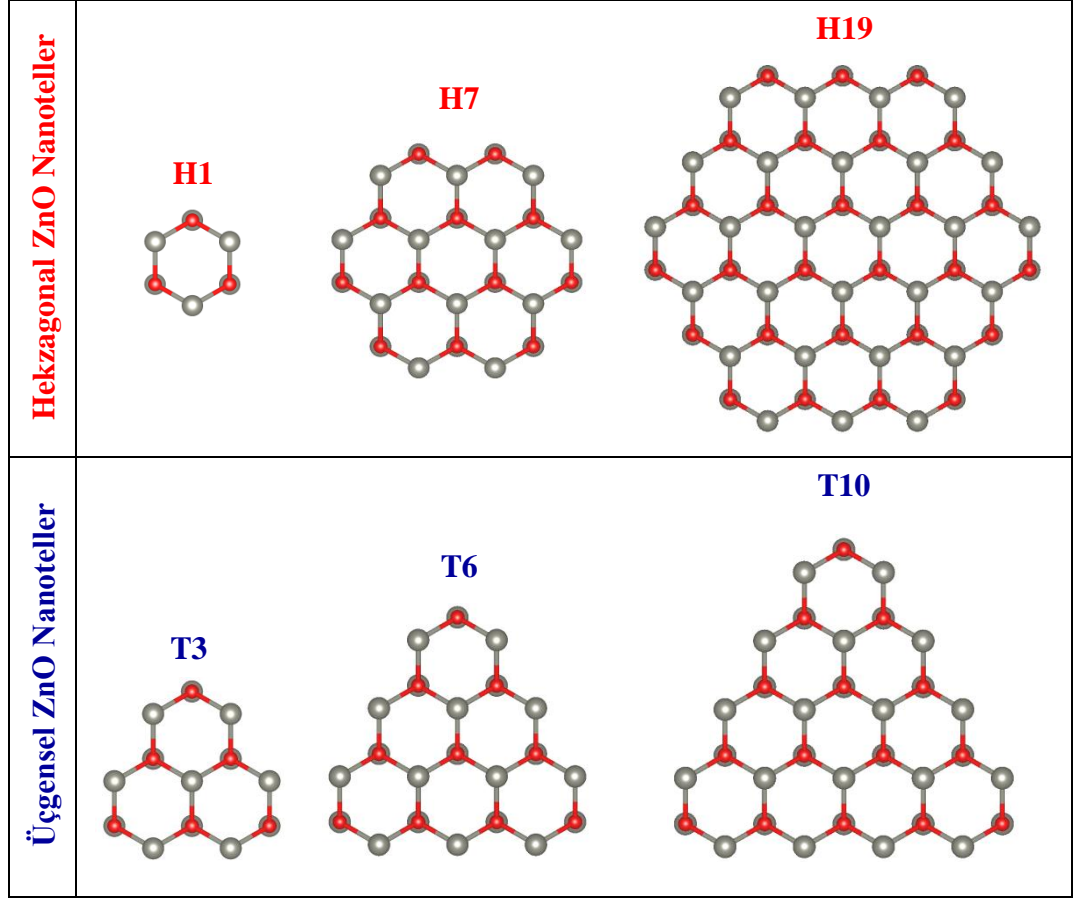
Nanotel ve nanoçubuk gibi bir boyutlu (1D) nanoyapılar elektronik ve optoelektronik nanoaletlerin önemli ve ayrılmaz parçaları olarak görülmektedir. Özellikle 1D yarıiletken nanotel yapılar sahip oldukları özellikler ve potansiyel uygulamaları nedeniyle gün geçtikçe daha fazla dikkat çekmektedir. Bu doğrultuda farklı metotlar kullanılarak 1D yarıiletken nanoyapılar üretilmiştir [122],[137],[138].

Çinko oksit (ZnO), 3.37 eV geniş bant aralığı ve 60 meV gibi yüksek eksiton bağlanma enerjisi ile optoelektronikten gas sensörüne kadar geniş uygulama alanları bulunmaktadır. ZnO 1D yapılar yüksek yüzey-hacim oranı ile nanoteknolojik uygulamalarda yapıtaşı olarak kullanılmaktadır [12],[45]. Bu tür 1D yapıların sahip oldukları elektronik özellikleri büyüklük ve morfolojilerine de bağlıdır [33]. Bu doğrultuda çok sayıda teorik çalışma yapılmıştır. Örneğin, Xiang ve arkadaşları [139] ve Fan ve arkadaşları [140] ZnO nanotellerin boyut bağımlı elektronik ve piezoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Yine Fang ve arkadaşları [141] tarafından yapılan çalışmada ZnO nanoteller için formasyon enerjisi ve elektronik yapının boyut ile ilişkisi teorik olarak incelenmiştir

Ancak daha önce gerçekleştirilen teorik çalışmalar, lokalize d elektron içeren ZnO nanoyapıların elektronik yapılarının belirlenmesinde kullanılan yöntemler nedeniyle belirsizlikler içermektedir. Örneğin, katı boyutunda 3.37 eV olan bant aralığı 0.7-0.8 eV, boyut etkilerinden dolayı katı boyutundan daha büyük bant aralığına sahip olması beklenen nanotel için ise yaklaşık 1.5 eV olarak hesap edilmektedir [142]-[144].

Yaptığımız çalışmanın bu kısmında ZnO tabanlı nanotel yapıların boyut ve morfoloji bağımlı elektronik yapı ve enerjetik hesapları üçüncü kısımda önerilen ve geçerliliği doğrulanan HSE+ U yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

ZnO nanoteller genellikle (0001) yönünde, hegzagonal [145] ve üçgensel [146] ara kesitli olarak büyütülmektedir. Bu doğrultuda deneysel olarak sentezi gerçekleştirilen ZnO nanoteller aşağıda Şekil 4.1'de gösterilen vürtzit ZnO [0001] hegzagonal ve üçgensel morfolojilerde üç farklı büyüklükte modellenmiş ve morfolojiye ve boyuta bağlı olarak elektronik yapıları ve enerjetik olarak kararlılıkları incelenmiştir.



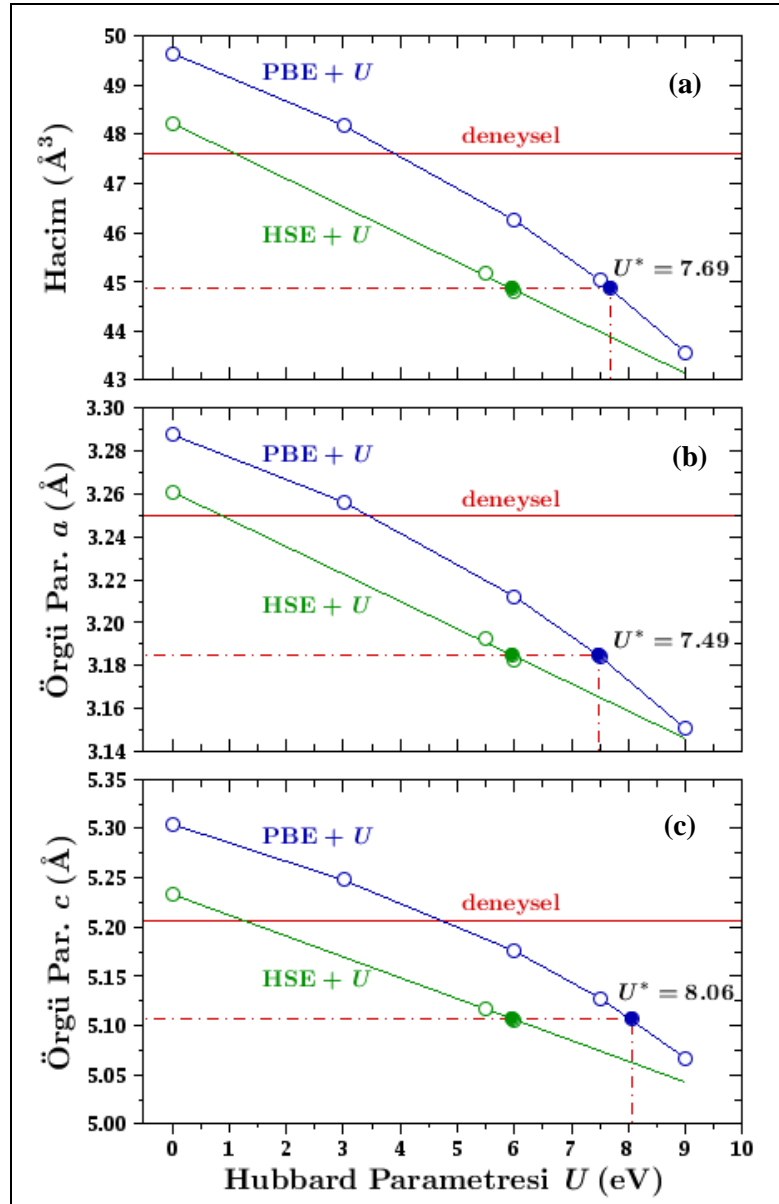
Şekil 4.1: Hekzagonal ve üçgensel morfolojiye sahip ZnO-tabanlı nanotellerin kesit alanı görünüşleri.

ZnO nanoteller sahip oldukları kesit alanı şekli ve kesit alanındaki heksagon sayısına göre isimlendirilmiştir. Buna göre heksagonal yapılar H1, H7 ve H19, üçgensel morfolojiye sahip olanlar ise T3, T6 ve T10 olarak isimlendirilmiştir.

4.2. ZnO Nanotellerin Geometrik Optimizasyonu

ZnO nanotellerin geometrik optimizasyonları için menzil ayrımlı hibrit fonksiyonelin Hubbard U parametresi ile birleştirildiği HSE+ U yaklaşımının kullanılması, lokalize olmayan Hatree-Fock değiş-tokuş teriminden dolayı hesapsal yükü fazla ve uzun zaman almaktadır. Dolayısıyla HSE+ U yaklaşımının süper hücrelerin geometri optimizasyonlarında kullanılması uzun zaman almaktadır. Bu nedenle ZnO nanotellerin geometrik optimizasyonları PBE+ U yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. Burada önemli bir nokta geometri optimizasyonlarında

kullanılacak olan Hubbard U değerinin ne olacağıdır. Bunun için aşağıdaki yöntem geliştirilmiştir.



Şekil 4.2: ZnO nanotellerin geometri optimizasyonunda kullanılan PBE+ U yöntemi için optimum Hubbard U parametresi değerleri.

Öncelikle farklı U değerleri için ZnO katısının PBE+ U yöntemi ile kristal optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hacim, örgü parametreleri a ve c değerleri Hubbard U terimine karşılık Şekil 4.2’de gösterildiği gibi çizilmiş ve HSE+ U^* yöntemiyle elde edilen değerlere karşılık gelen U_{PBE}^* değerleri PBE+ U için belirlenmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi hacim ve örgü parametreleri a ve c için farklı U_{PBE}^* değerleri elde edilmiştir. Ancak örgü parametrelerine ait optimum U_{PBE}^*

değerlerinin ortalaması hacim için elde edilen değere oldukça yakındır, dolayısıyla nanotel geometri optimizasyonlarında PBE+ U yaklaşımı optimum Hubbard parametresi $U_{PBE}^* = 7.69$ eV ile birlikte kullanılmıştır.

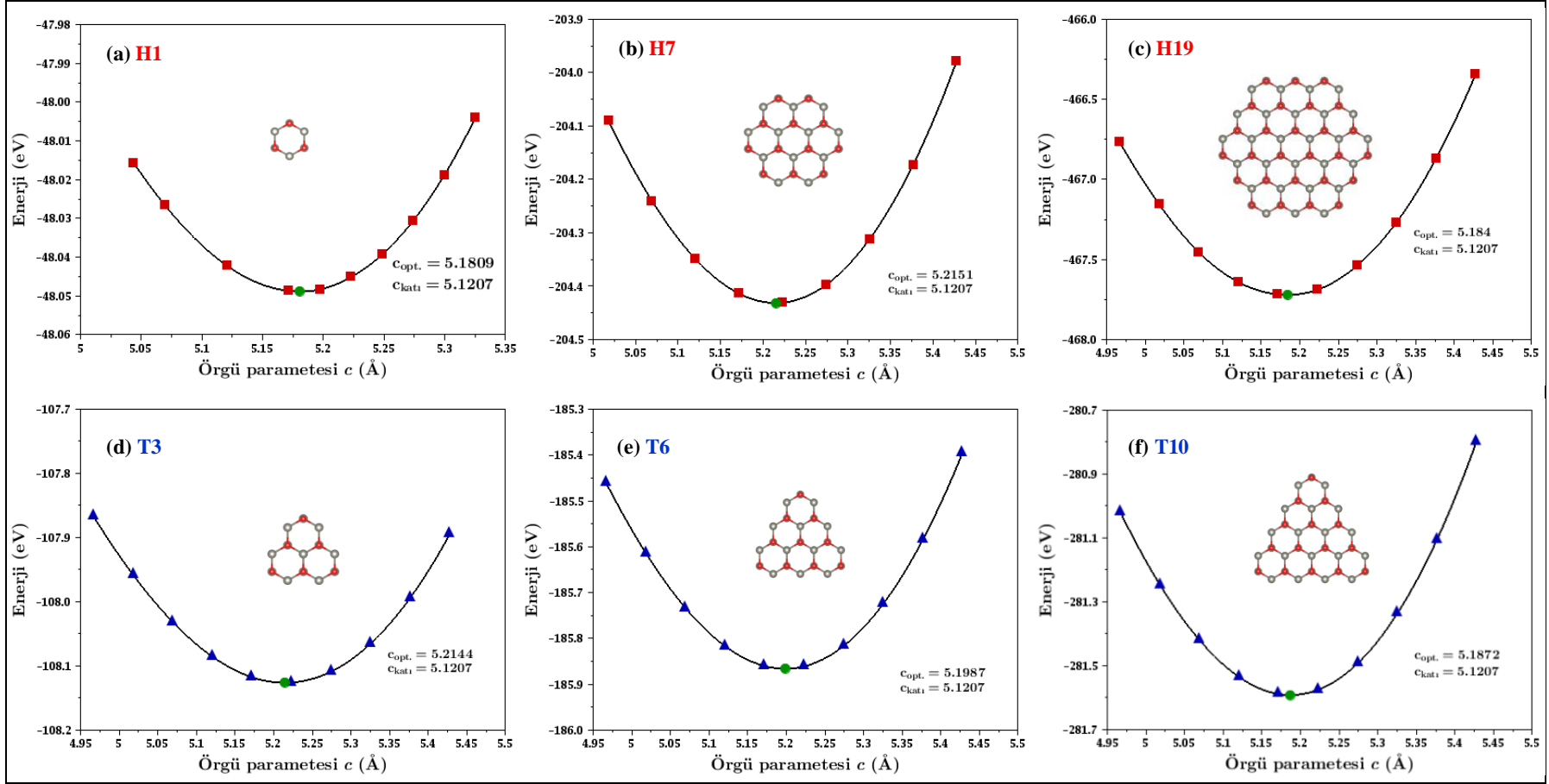
ZnO nanotellerin geometri optimizasyonları için öncelikle katı vürtzit yapıdaki ZnO için daha önce HSE+ U^* yöntemi sonucunda elde edilen örgü parametreleri kullanılmış, ZnO vürtzit birim hücreninin $10 \times 10 \times 1$ tekrarı ile oluşturulan süper hücreden hegzagonal kesit alanlı nanoteller farklı yarıçaplı daireler, üçgensel kesit alanlı nanoteller ise çeşitli düzlemlerden kesilerek hegzagonal ve üçgensel morfolojilere sahip nanotel kristal yapıları oluşturulmuştur. VASP'ta gerçekleştirilen hesaplamalarda periyodik sınır koşulları uygulandığından, oluşturulan nanotellerin diğer hücrelerdeki periyodik imajları olan nanotellerle etkileşimini engellemek için x ve y yönünde en az 15 \AA vakum bırakılırken, z yönünde ise vakum uygulanmamış ve z eksenini boyunca periyodik sınır koşulları içerisinde tetragonal süper hücre içinde sonsuz uzunlukta nanoteller modellenmiştir.

Nanotellerin kristal yapıları oluşturulduktan sonra yine her bir yapı için Brillouin bölgeleri $1 \times 1 \times 7$ Monkhorst-Pack düzenine göre özel \mathbf{k} -noktaları ızgaraları ile örneklenmiştir. Bu ızgaralar belirlenirken enerji değerlerinin atom başına düşen enerji farkı değerinin 1 meV olarak yakınsaması sağlanmıştır. Yine bu hesaplarda kesme kinetik enerjisi olarak 520 eV kullanılmıştır.

Nanotellerin z eksenini boyunca örgü parametresi c 'nin optimizasyonu için her bir nanotel belirli bir değer aralığında taranarak enerji değerlerinin örgü parametresi c 'ye göre Şekil 4.3'te gösterilen grafikleri çizilmiş ve nanotel için minimum enerjiye karşılık gelen optimum örgü parametresi değerleri belirlenmiştir.

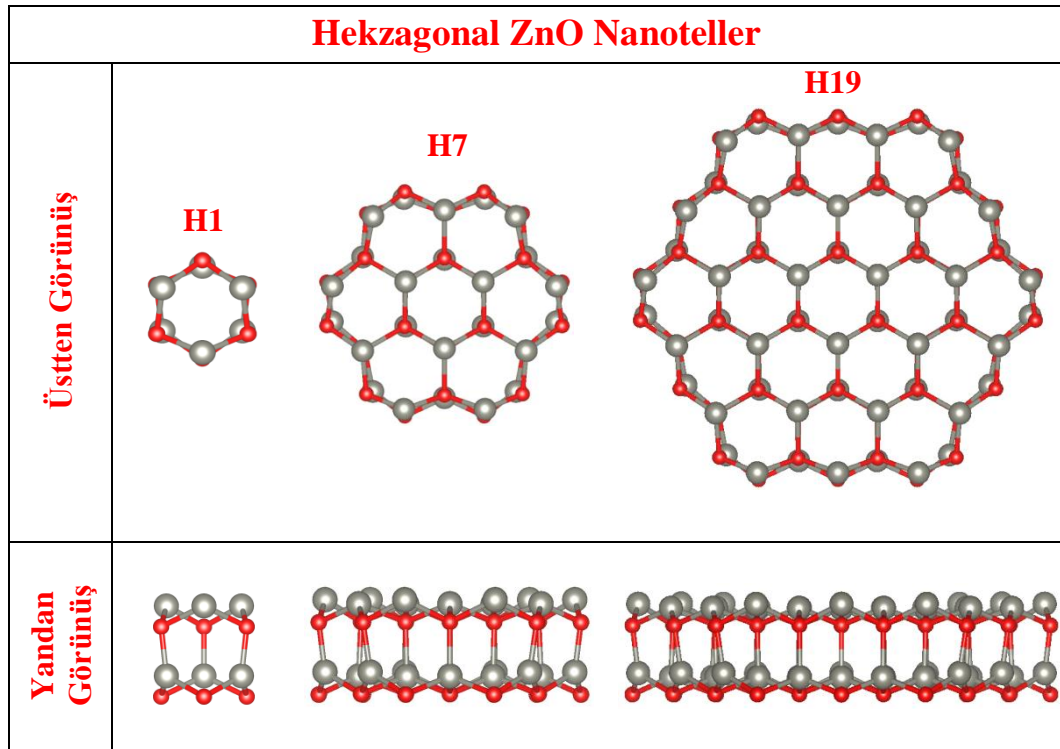
Belirlenen değerler için nanoteller tekrar atomlar arası maksimum kuvvet değeri 0.001 eV/\AA , ve atom başına düşen toplam enerji değeri farkı 1 meV olana kadar hücre hacmi ve şekli sabit tutularak iyonik konumlar için ardışık durulumalar (*relaxation*) gerçekleştirilmiştir.

PBE+ U ile gerçekleştirilen optimizasyonlardan sonra ise elde edilen yapılar HSE+ U^* ($U^*=5.95 \text{ eV}$) yöntemi ile de atom, iyon konumları sabit tutularak statik hesaplar gerçekleştirilerek iki yöntem birbiriyle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda atomlar üzerindeki kuvvet değerleri PBE+ U için 0.001 eV/\AA iken HSE+ U^* için 0.05 eV/\AA mertebesinde olmuş ve PBE+ U yöntemiyle gerçekleştirilen geometrik optimizasyonların büyük bir hassasiyet kaybı olmadan güvenli bir şekilde kullanılabilceği anlaşılmıştır.

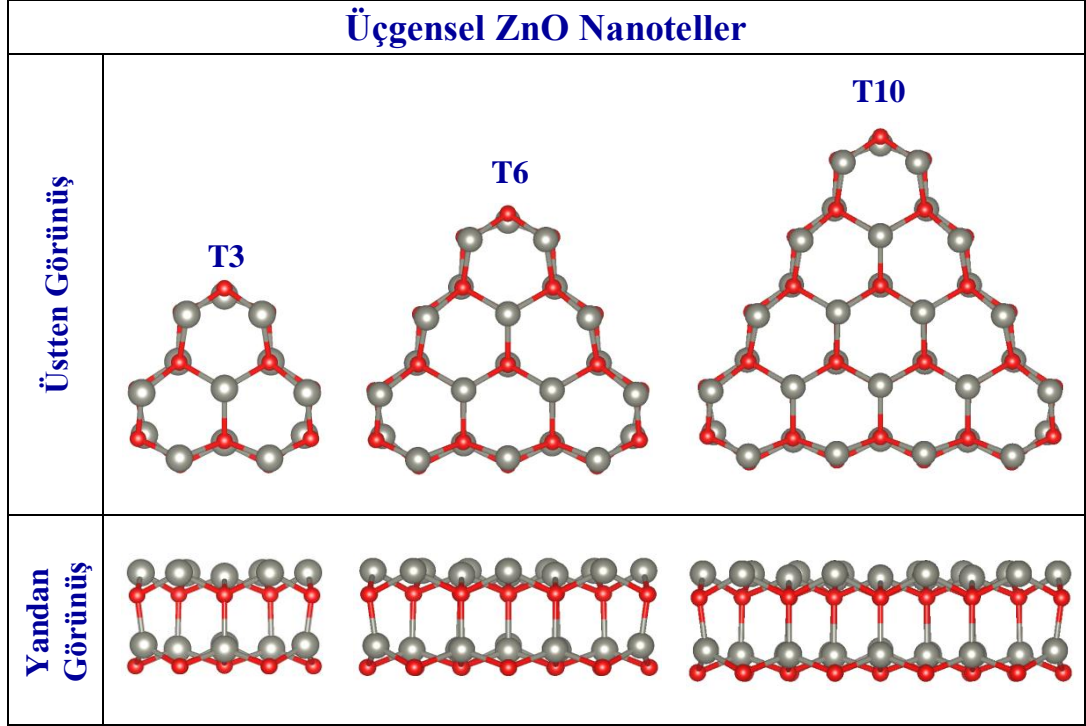


Şekil 4.3: Hekzagonal ve üçgensel ara kesitli [0001] ZnO-tabanlı nanotellerin toplam enerji-örgü parametresi c eğrileri.

Geometrik optimizasyonlar sonucu elde edilen yapılar, katı vürtzit ZnO ile karşılaştırıldığında her iki morfolojiye sahip nanoteller benzer yüzey durulmalarına sahiptir. Daha önce gerçekleştirilen benzer çalışmalarda olduğu gibi yüzeyde bulunan Zn atomları içeri doğru, O atomları ise dışarı doğru yer değiştirmişlerdir [147],[148]. Yüzeydeki O_s atomu ile nanotel eksenine doğrultusundaki en yakın Zn_⊥ atomu arasındaki mesafe hekzagonal yapılar için kesit alanı genişledikçe yavaşça azalırken, üçgensel yapılar için ise daha önce yapılan çalışmalarda olduğu gibi kenarlardaki Zn-O bağ uzunlukları katı boyutundan (1.96 Å) küçük olmakla beraber yaklaşık olarak sabit kalmaktadır [142]. Şekil 4.4 ve 4.5'te görüldüğü gibi yüzey durulmaları, nanotellerin dış atomik katmanlarından kaynaklandığı, yüzey altı ve merkezdeki bağlarda ve atom konumlarında ciddi bir değişim olmadığı görülmektedir. Nanotellerin kesit alanlarında meydana gelen küçülme ise, nanotel eksenine boyunca örgü parametresinin katı boyutuna (5.1207 Å) göre artışının bir sonucudur.



Şekil 4.4: Hekzagonal kesit alanlı ZnO-tabanlı nanotellerin geometrik optimizasyon sonrası kristal yapılarının üst ve yandan görünüşleri.



Şekil 4.5: Üçgensel kesit alanlı ZnO-tabanlı nanotellerin geometrik optimizasyon sonrası kristal yapılarının üst ve yandan görünüşleri.

Tablo 4.1: ZnO-tabanlı nanotellere ait örgü parametresi c , durulmadan önceki ve sonraki çap, bağ uzunluğu ve durulmadan sonra çaptaki değişim değerleri.

	H1	H7	H19	T3	T6	T10
c (Å)	5.1808	5.2151	5.1884	5.2146	5.1988	5.1874
D_0 (Å)	3.180	9.54	15.90	7.344	11.015	14.687
D (Å)	3.150	9.50	15.87	7.216	10.900	14.607
ΔD (Å)	-0.03	-0.04	-0.03	-0.128	-0.115	-0.080
O_s-Zn_{\perp} (Å)	1.8392	1.8133	1.804	1.8283	1.8281	1.8284
$O_{sub}-Zn_{\perp}$	-	1.9607	1.9535	1.9856	1.9729	1.9668
$O_{cen}-Zn_{\perp}$	-	1.9670	1.9604	-	1.9986	1.9857

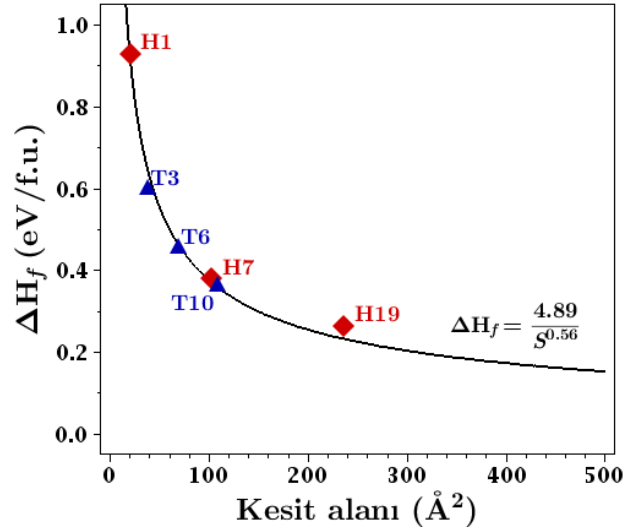
Nanoteller eksenleri boyunca durulmalar gerçekleştirilirken, nanotel eksenine dik x ve y eksenleri boyunca küçülmekte ve bunun sonucu olarak çapları azalmaktadır: $\Delta D = (D - D_0) < 0$. Burada üçgensel kesit alanlı nanoteller için çap dış yüzey köşlerede bulunan oksijen atonlarını birleştiren eşkenar üçgenin köşelerinden geçen çemberin çapı olarak tanımlanmıştır. ΔD değeri hekzagonal nanoteller için büyüklükten bağımsız ve yaklaşık olarak sabit kalırken, üçgensel kesit alanlı nanoteller için ise kesit aranı büyüdükçe küçülmektedir.

4.3. ZnO Nanoteller İçin Enerjetik Hesaplamaları

Formasyon enerjisi kristal yapıların enerjetik olarak kararlılıklarının bir ölçüsüdür ve düşük formasyon enerjisi değerine sahip sistemler daha karardır. Yaptığımız çalışmada modellenen nanotellerin enerjetik olarak kararlılıklarını incelemek için her bir nanotel için Eşitlik 4.1 kullanılarak ZnO birimi başına düşen formasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu hesaplarda HSE+U* hesaplamalarından elde edilen toplam enerjiler kullanılmıştır.

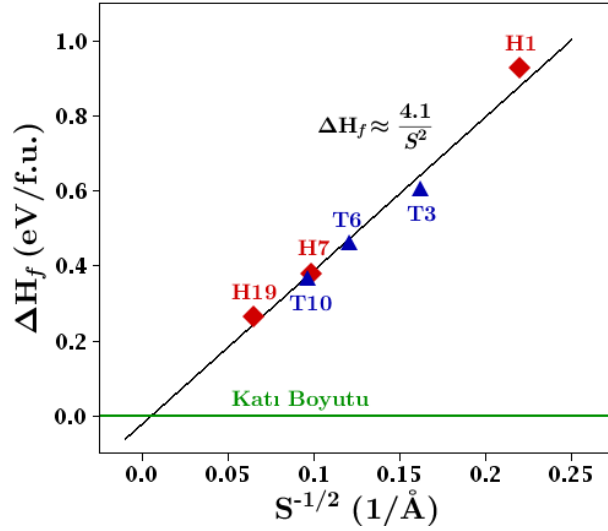
$$\Delta H_f(\text{ZnO}_{\text{Nanotel}}) = E_{\text{Zn}_m\text{O}_m}^{\text{Nanotel}} / m - (E_{\text{Zn}_2}^{\text{Kristal}} + E_{\text{O}_2}^{\text{Molekül}}) / 2 \quad (4.1)$$

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi ZnO birimi başına düşen formasyon enerjisi değerleri, nanotellerin boyutu ile ilintili olan kesit alanına göre çizildiğinde, formasyon enerjisi değeri nanotel kesit alanı ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. ZnO tabanlı nanotellerin katı ZnO'ya göre formasyon enerjisi ($\Delta H_f = H_f^{\text{Nanotel}} - H_f^{\text{Katı}}$) ile kesit alanı (S) arasında $\Delta H_f = 4.89/S^{0.56}$ ilişkisi bulunmuştur.



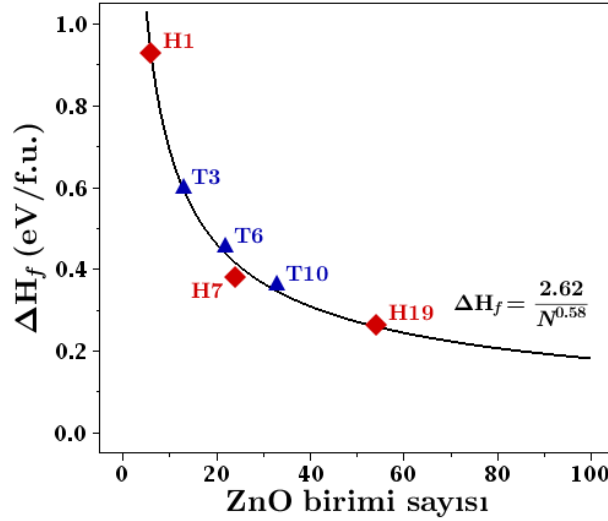
Şekil 4.6: Formasyon enerjisinin nanotel kesit alanına göre değişimi.

Hekzagonal ve üçgen kesit alanlı yapıların formasyon enerjisinin kesit alanının bir fonksiyonu olan $1/S^{1/2}$ ile ilişkisi incelendiğinde, aralarında Şekil 4.7'de açıkça görülen lineer korelasyon bulunmuştur.



Şekil 4.7: Formasyon enerjisinin nanotel kesit alanının tersine göre değişimi.

Son olarak, formasyon enerjisinin nanoteli oluşturan hücrede bulunan ZnO birimi sayısına (N) göre değişimi incelendiğinde beklenildiği gibi ZnO birimi sayısı arttıkça, formasyon enerjisinin değeri katı değerine yaklaşmaktadır. ΔH_f ile N arasında $\Delta H_f = 2.62/N^{0.58}$ ilişkisi elde edilmiştir.

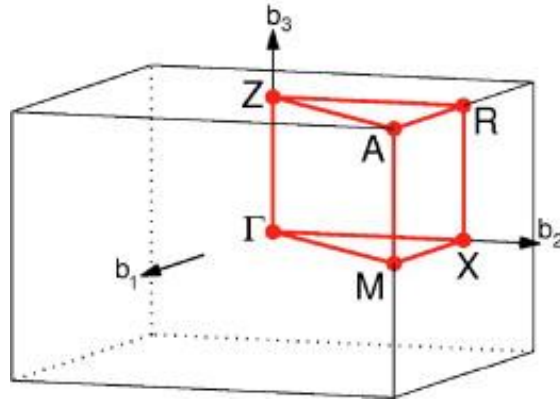


Şekil 4.8: Formasyon enerjisinin, nanotel hücrelerinde bulunan ZnO birimi sayısına göre değişimi.

Tüm bu sonuçlardan ZnO-tabanlı hegzagonal ve üçgenel kesit alanlı nanoteller için formasyon enerjisinin morfolojiden bağımsız, nanotel büyüklüğünü ifade eden kesit alanı ve ZnO birimi sayısı ile ters orantılı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır.

4.4. ZnO Nanoteller İçin Elektronik Yapı Hesaplamaları

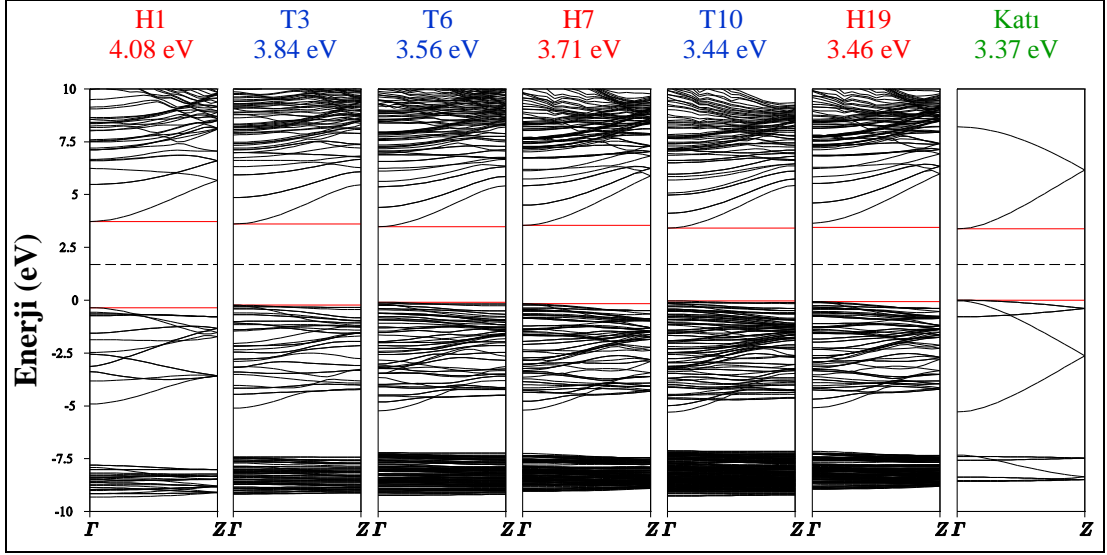
Geometrik optimizasyonları tamamlanan ZnO nanotellerin elektronik yapılarının belirlenmesi amacıyla bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Tetragonal hücre içerisinde modellenen her bir ZnO nanotel hücrenin Brillouin bölgelerinin ters örgüdeki $\Gamma \rightarrow Z$ yüksek simetri noktalarını birleştiren yön doğrultusunda 20 nokta ile örneklenmiş ve HSE+ U^* yaklaşımı ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve bant aralığı değerleri elde edilmiştir. Katı ZnO için elde edilen değerlik bandının maksimum değeri sıfır enerji seviyesi olarak seçilmiş ve nanotellerin bant aralıklarının orta noktası katı ZnO'nun bant aralığının orta noktası ile aynı seviyede olacak biçimde bant yapısı grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.9: Tetragonal kristal yapıları için Brillouin bölgesi ve ters örgüdeki yüksek simetri noktaları ve yönleri.

Durum yoğunluğu (DOS) hesapları ise yine optimize edilmiş yapılar kullanılarak, spin polarize, Blöchl düzeltmelerini içeren tetrahedron metodu [96] ile hesaplamalar gerçekleştirilmiş ve bu hesaplamalar sonucunda her bir sistemin toplam durum yoğunluklarının (TDOS) yanı sıra sistemi oluşturan Zn ve O atomları için kısmi durum yoğunlukları da (PDOS) hesaplanmıştır.

Nanotellere ait bant yapıları Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Gerçekleştirilen bant yapısı hesaplamalarında nanotellerin tamamının katı ZnO'da olduğu gibi Γ noktasında direkt bant aralığına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10: ZnO-tabanlı nanotellerin bant yapısı grafikleri.

Bant yapısı grafiklerinde, katı ZnO'nun enerji seviyesi valans bant maksimumuna göre gösterilirken, nanotel bant aralığı orta noktaları katı ZnO'nun bant aralığının orta noktası (kesik yatay çizgi) ile aynı enerji seviyesinde olacak şekilde gösterilmiştir. Nanotellerin bant yapısı grafikleri incelendiğinde valans bandının genişliğinde kayda değer bir değişim olmadığı görülmektedir. Valans bant içerisindeki d bandı konumu ve yapısı incelendiğinde ise d bandının konumu nanotel morfolojisi ve büyüklüğünden bağımsız olarak VBM'ye göre yaklaşık olarak -7.5 eV seviyesinde olduğu görülmektedir. Burada dikkat çeken bir diğer nokta ise d bandı genişlikleridir. Hekzagonal nanoteller üçgensel nanotellere göre daha dar d bantlarına sahiptirler. Bu durum hekzagonal nanotellerin geometrik olarak daha yüksek simetriye sahip olması dolayısıyla d bandındaki dispersiyonun daha küçük olmasının bir sonucudur.

Kuantum sınırlama ve boyut etkisinin bir sonucu olarak nanotellerin tamamında katı ZnO'ya göre bant aralığında artış görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, deneysel gözlemlerle uyumlu ve küçük boyutlu nanotellerde fotoluminesans spektrumunda görülen mavi dalga boyuna doğru kaymanın da bir kanıtıdır [134]. Ayrıca, elde edilen sonuçlar diğer teorik çalışma tarafından da desteklenmektedir [137],[142],[148].

Tablo 4.2'de ZnO-tabanlı nanoteller için HSE+ U^* ,PBE+ U ve PBE fonksiyonelleri ile gerçekleştirilen nanotel elektronik yapı hesaplamaları sonuçları verilmiştir. Bu tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen HSE+ U^* hesaplamaları

sonucu katı ZnO deneysel değer ile uyumlu olarak bulunmuş ve boyut etkisinin bir sonucu olarak beklenildiği gibi ZnO nanoteller için morfolojiden bağımsız olarak katı ZnO'ya göre daha geniş bant aralığı değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.2: ZnO-tabanlı nanoteller için hesaplanan bant aralığı değerleri.

	H1	H7	H19	T3	T6	T10	Katı
HSE+U* ($U^*=5.95$ eV)	4.08	3.71	3.46	3.84	3.56	3.44	3.37
PBE+U ($U=7.7$ eV)	2.65	2.34	2.08	2.39	2.16	2.04	1.99
GGA ^[137]	2.09	1.56	1.17	1.65	1.39	-	0.82
GGA ^[142]	2.28	1.55	1.15	1.81	1.48	1.25	0.71

PBE+U ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda PBE fonksiyoneline göre sonuçlarda bir miktar daha iyileşme görülmekle birlikte HSE+U* yönteminde kullanılan Hubbard U değerinden daha büyük değer (7.7 eV) kullanılmasına rağmen hâlâ deneysel değere göre küçük bant aralıkları elde edilmiştir. Ancak burada PBE+U ile HSE+U* ile elde edilen bant aralıkları değerleri arasında bir korelasyon olduğu da görülmüştür. HSE+U* sonuçları PBE+U sonuçları ile karşılaştırıldığında iki yöntem arasında Eşitlik 4.2'de görülen ilişki elde edilmiştir.

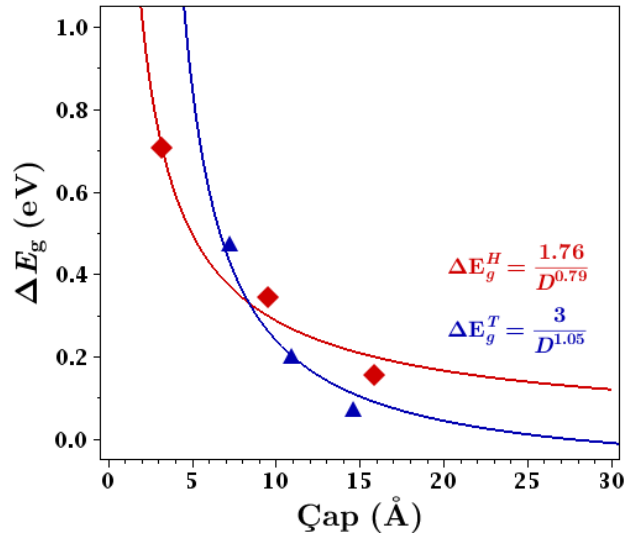
$$E_g^{HSE+U^*} = E_g^{PBE+U} + 1.40 \pm 0.03 \text{ eV} \quad (4.2)$$

Katı ZnO için eksiton Bohr yarıçapı yaklaşık ~ 2.34 nm'dir. Modellenen nanotellerin yarıçapları ise bu değerden de küçüktür. Dolayısıyla nanoteller için yanal (*lateral*) kuantum sınırlaması etkisinin bir sonucu olarak, nanotel değerlik ve iletim bant seviyeleri arasındaki enerji farkı, değeri artmaktadır. Kuantum-mekanik yaklaşımına göre bir potansiyel kuyusu içindeki parçacık modelinde [149], enerji seviyeleri kuyu genişliği (L) ile $1/L^2$ biçiminde orantılıdır. Aynı durum nanoteller için düşünüldüğünde bant aralığındaki değişimin, nanotel çapının (D) fonksiyonu olarak $1/D^2$ ile orantılı olması beklenmektedir. Ancak, daha önce literatürde rapor edildiği gibi küçük çapa sahip nanoteller için bu basit modelden sapmalar görülmektedir [150].

Bu çalışmada bant aralığı değerinin, Eşitlik 4.3'te verilen formüle göre değişeceği varsayılmıştır. Burada $E_g^{Katı}$, deneysel katı ZnO için bant aralığı, C sabit bir katsayı, D ise nanotel çapını ifade etmektedir.

$$E_g^{Nanotel}(D) = E_g^{Katı} + \frac{C}{D^\alpha} \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 doğrultusunda gerçekleştirilen fit süreçleri sonucunda nanoteller için $\Delta E_g(D) = \Delta E_g^{Nanotel}(D) - E_g^{Katı}$ değerleri elde edilmiş ve nanotel bant aralıklarındaki artışın $1/D^2$ 'den küçük olduğu bulunmuştur. Eşitlik 4.3'te verilen α değerleri hekzagonal ve üçgensel nanoteller için sırası ile 0.79 ve 1.05 olurken, C katsayı değerleri ise hekzagonal ve üçgensel nanotelleri için sırası ile 1.76 ve 3 olmuştur.

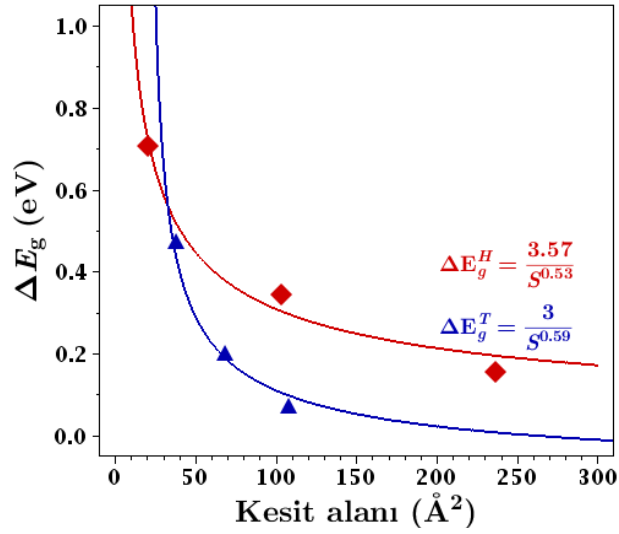


Şekil 4.11: Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel çapına bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi nanotel çapına bağlı olarak bant aralığı değerlerindeki değişim morfolojiye de bağlıdır. Her iki morfolojide de bant aralığı değerleri nanotel çapı ile ters orantılı olarak değişmektedir.

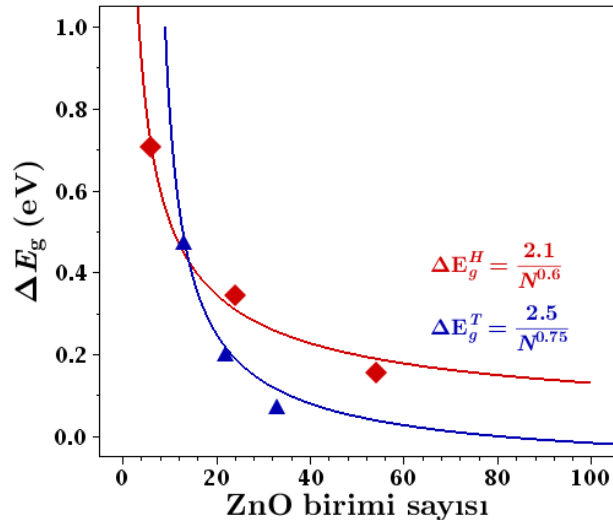
Bant aralığı değerlerinin, nanotel kesit alanı ile olan ilişkisi incelendiğinde, kesit alanı ile bant aralığı değerinin ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Şekil 4.12'de nanotellerin bant aralığı değerleri kesit alanlarına göre gösterildiğinde hekzagonal ve üçgensel ara kesitli nanoteller farklı trendler göstermekle birlikte kesit alanı büyüdükçe bant aralığı değeri küçülmektedir. Ayrıca, yapıların kesit alanın

şekline göre farklı eğilimler göstermesi, bant aralığı değerinin sadece büyüklüğe değil aynı zamanda nanotellerin morfolojisine de bağlı olduğu göstermektedir.



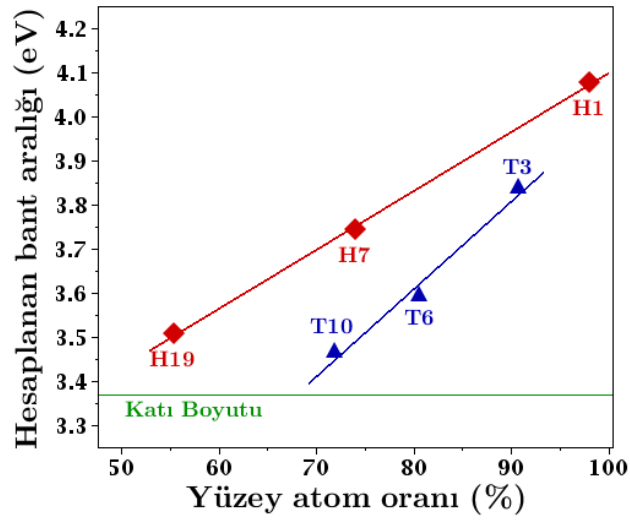
Şekil 4.12: Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel kesit alanına bağlı olarak değişimi.

Son olarak, nanotellerin bant aralığı değerlerinin, nanotel hücreesinde bulunan ZnO birimi sayısına göre değişimi incelendiğinde, hekzagonal nanoteller için $\Delta E_g^H(N) = 2.1/N^{0.6}$ ve üçgensel nanoteller için $\Delta E_g^T(N) = 2.5/N^{0.75}$ ilişkisi bulunmuştur.



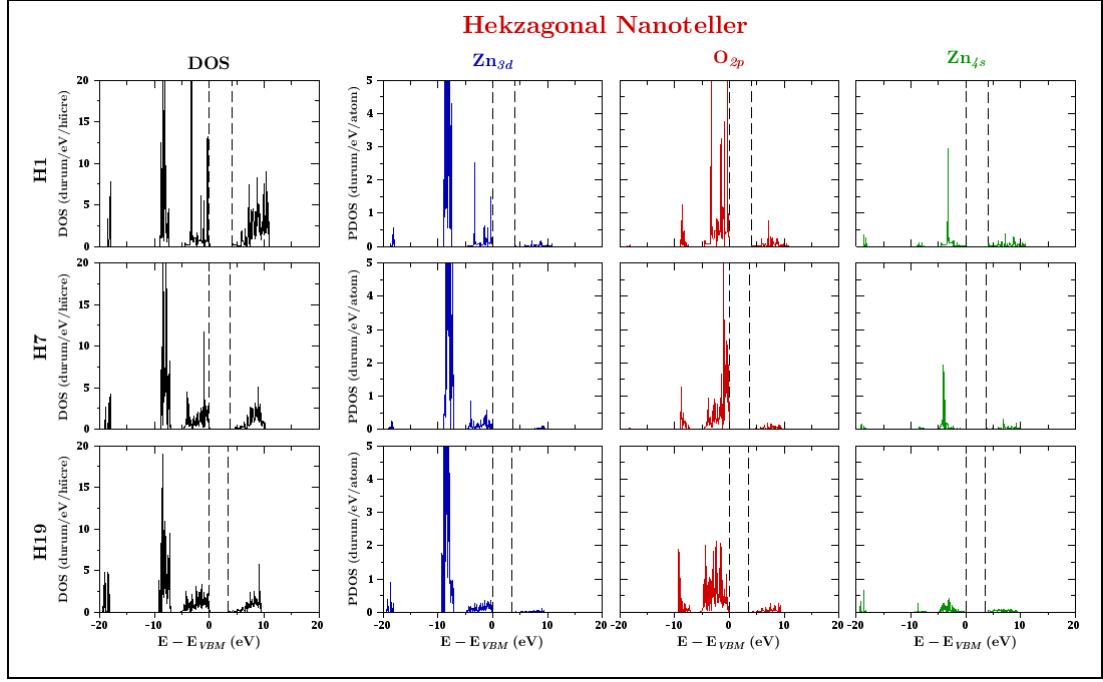
Şekil 4.13: Nanotel bant aralığı değerlerinin, nanotel hücreesinde bulunan ZnO birimi sayısına bağlı olarak değişimi.

1D nanotellerde görülen bant aralığı değişimine boyut etkisinin yanında yüzey atomu oranı gibi yüzey etkileri de neden olmaktadır. Hekzagonal ve üçgensel kesit alanlı nanotellerin bant aralığı değerlerinin birbirinden farklı eğilimler göstermesinin bir nedeni de yüzey atom oranlarının farklı olmasıdır. Şekil 4.14'den görülebileceği hegzagonal ve üçgensel morfolojiye sahip nanotellerin bant aralıkları yüzey atom oranları ile doğrusal ilişkiye sahiptir. Yaklaşık aynı kesit alanına sahip H7 ile T3 nanotellerinin yüzey atom oranları birbirinden farklı olmakta ve yüzey atom oranı daha büyük olan H7 nanoteline ait bant aralığı değeri de büyük olmaktadır.

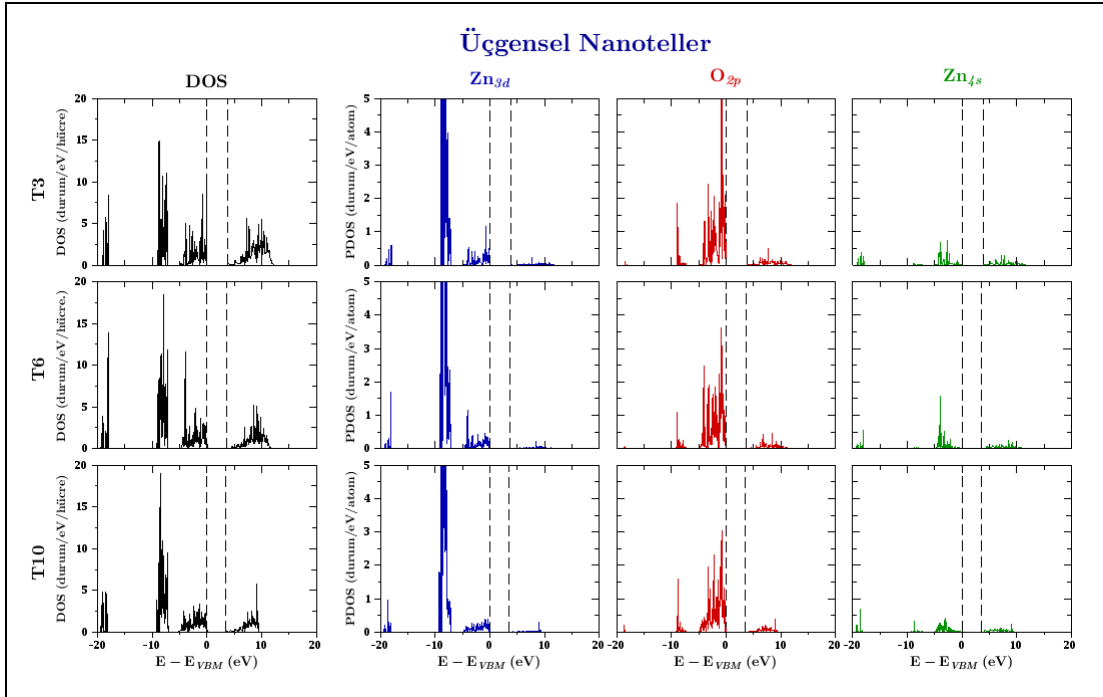


Şekil 4.14: Bant aralığı değerlerinin yüzey atomunun toplam atom sayısına oranına göre değişimi.

Nanotellere ait değerlik ve iletkenlik bantlarının yapısını anlamak için toplam durum yoğunluklarının yanında Zn ve O atomlarına ait kısmi durum yoğunlukları da Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. İncelenen bütün nanotellerde değerlik bandı sınırlarında en büyük katkı O atomunun $2p$ orbitallerinden gelirken, iletken bandına en büyük katkı ise Zn atomlarının $4s$ ve O atomlarının $2p$ orbitallerinden geldiği görülmektedir. Zn atomlarının lokalize d orbitalleri ise değerlik bandının alt enerji seviyelerinde bulunmaktadır. HSE+ U yaklaşımında bulunan Hubbard U parametresinin etkisiyle d bant sınırı katı ZnO'da olduğu gibi yaklaşık -7.5 eV seviyesinde bulunmaktadır ve bu değer deneysel verilerle de uyumludur.



Şekil 4.15: Hekzagonal morfolojiye sahip ZnO nanoteller için toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve atomlara ait kısmi durum yoğunlukları (PDOS).



Şekil 4.16: Üçgenel morfolojiye sahip ZnO nanoteller için toplam durum yoğunluğu (TDOS) ve atomlara ait kısmi durum yoğunlukları (PDOS).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. HSE+ U Yaklaşımı

Bu tez çalışmasında öncelikle güçlü korelasyon etkileri içeren II-VI grubu yarıiletken sistemlerinin elektronik yapılarının belirlenmesinde konvansiyonel DFT fonksiyonellerinin yetersizliklerini aşmak için perdelenmiş Coulomb etkileri içeren hibrit HSE fonksiyoneli ile DFT+ U metotları birbirlerini *tamamlayıcı* yaklaşımlar olarak kullanılmıştır. Bu doğrultuda menzil ayrımlı hibrit HSE fonksiyoneli ile Hubbard U birleştirilerek HSE+ U yaklaşımı geliştirilmiş ve yayına dönüştürülmüştür [51]. Bu yaklaşımda Hubbard U parametresi yarı-ampirik olarak ele alınmış ve HSE+ U hesaplamalarından deneysel bant aralığı elde edilecek şekilde Hubbard parametresinin optimum değeri U^* elde edilmiştir.

Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenleri için gerçekleştirilen HSE+ U^* hesaplamaları sonrasında, hibrit HSE fonksiyoneline eklenen U^* teriminin bant aralığı değerlerinde meydana getirdiği düzeltmenin yaklaşık olarak $U^*/2\epsilon_\infty$ olduğu görülmüştür. Bu sonuç teoriyle de uyumludur. Hibritleşme ve perdeleme etkileri dikkate alınmadığında, optimum U^* parametresinin eklenmesi ile dolu d bandında $-U^*/2$ kayma miktarı olması beklenmektedir. Katı içinde, Coulomb potansiyelinin dielektrik perdelemesini yansıtması için bant aralığına getirilen düzeltme yüksek frekans dielektrik sabiti ϵ_∞ ile ilişkilendirilmelidir. Sonuç olarak, optimum Hubbard U^* teriminin HSE fonksiyoneline eklenmesiyle bant aralığında elde edilen düzeltme $U^*/2\epsilon_\infty$ kadar olmaktadır. HSE+ U yaklaşımında optimum U^* değerinin deneysel bant aralığı ile uyumlu sonuçlar verecek şekilde belirlenmesi önermesinin haklılığını kanıtlamıştır.

Ayrıca, deneysel E_g ve HSE fonksiyoneli kullanılarak elde edilen bant aralığı E_g^{HSE} ile birlikte yüksek-frekans dielektrik sabiti ϵ_∞ biliniyorsa $\Delta E_g^{HSE} = U^*/2\epsilon_\infty \pm 0.14$ eşitliği ters çevrilerek optimum Hubbard parametresi U^* kolayca belirlenebileceği de gösterilmiştir.

HSE+ U yaklaşımından elde edilen bir diğer sonuç ise ZnTe, ZnSe ve β -ZnS için U^* değeri yaklaşık 5 eV iken c -ZnO, w -ZnO and α -ZnS yarıiletkenleri için ise yaklaşık olarak 6 eV'tur. Bu sonuçlardan, bu çalışmada çalışılan bütün Zn bileşikleri

için ortalama $U_{Zn}^* \approx 5.5$ eV değerinin optimum Hubbard parametresi olarak kullanılmasının yeterli olacağı anlaşılmaktadır. Bu sonuç oldukça önemlidir. Çünkü Zn için, kompozisyon ve kristal yapısından bağımsız, tek bir evrensel değer elde edilmesi, Zn, O, S, Se ve Te atomları içeren bütün alaşım sistemleri için $U_{Zn}^* \approx 5.5$ eV yaklaşık değeri kullanılabilir.

HSE+ U yaklaşımından elde edilen sonuçlar, konvensiyonel DFT ve hibrit HSE fonksiyonellerine göre, lokalize d elektronu içeren II-VI grubu yarıiletkenleri için elektronik yapının yanında aynı zamanda kristal yapısı ve enerjetik değerlerin hesaplanmasında da iyileştirmeler getirdiği görülmüştür. Bu sonuçlar elektronik yapının deneyle uyumlu olarak belirlenmesinin önemli olduğu kusur ve katkılama hesaplarında, önerilen HSE+ U yaklaşımının güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

5.2. ZnO-Tabanlı Nanoteller

ZnO tabanlı nanotellerin ilk prensiplere dayalı yöntemlerde modellenmesi ve incelenmesi için gerçekleştirilen hesaplamalarda bu tez çalışması sırasında önerilen HSE+ U yaklaşımı kullanılmış ve modellenen nanotellerin elektronik yapılarının morfoloji ve büyüklüğe bağlı olarak nasıl değiştiği incelenmiştir. ZnO gibi güçlü korelasyon etkileri içeren sistemler için önerilen HSE+ U yaklaşımının lokalize durumları daha iyi tanımlaması sonucu literatürde daha önce standart yoğunluk fonksiyonelleri ile gerçekleştirilen hesaplamalara göre ZnO nanotellerin elektronik yapılarının betimlenmesinde daha iyi olduğu bulunmuştur.

ZnO tabanlı nanotellerin bant aralığı değerlerinin, sahip oldukları morfoloji ve büyüklüğe bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO nanotellerin bant aralıkları, sınırlama etkilerinin ve boyut bağımlılığının sonucu olarak, ZnO katısına göre daha büyüktür.

Bant aralığı değerlerinin, nanotel kesit alanı ile olan ilişkisi incelendiğinde beklendiği gibi kesit alanı genişledikçe hesaplanan bant aralığı değerinin küçüldüğü görülmüştür. Bunun yanında, ZnO nanotellerin kesit alanı şekline göre bant aralığı değerlerinde farklı eğilimler göstermesi, bant aralığı değerinin sadece büyüklüğe değil aynı zamanda morfolojiye de bağlı olduğunu göstermiştir. Yaklaşık olarak aynı kesit alanına sahip hegzagonal ve üçgensel nanoteller bant aralığı değeri bakımından

karşılaştırıldığında, hekzagonal yapıya sahip yapıların bant aralığı değerinin daha büyük olduğu görülmüştür.

ZnO nanotel yapılarının enerjetik hesapları ise bize kesit alanı büyüdükçe formasyon enerjisi değerinin ZnO katısına yakınsadığı ve enerjetik olarak daha kararlı yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, hekzagonal yapıların üçgensel kesit alanlı yapılara göre, formasyon enerjisi değerlerinin daha küçük olması enerjetik olarak daha kararlı oldukları göstermiş ve bu sonuç deneysel olarak hekzagonal nanotel yapılarının oluşumu tarafından da desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Capper P., (1997), "Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic electromagnetic applications", Springer.
- [2] Jie J., Zhang W., Bello I., Lee C. S., Lee, S. T., (2010), "One-dimensional II-VI nanostructures: synthesis, properties optoelectronic applications", *Nano Today*, 5 (4), 313-336.
- [3] Sato K., Katayama-Yoshida H., (2002), "First principles materials design for semiconductor spintronics", *Semiconductor Science Technology*, 17 (4), 367-376.
- [4] Katayama-Yoshida H., Sato, K., (2003), "Spin charge control method of ternary II-VI III-V magnetic semiconductors for spintronics: theory vs. experiment", *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 64 (9), 1447-1452.
- [5] Seker F., Meeker K., Kuech T. F., Ellis, A. B., (2000), "Surface chemistry of prototypical bulk II-VI III-V semiconductors implications for chemical sensing", *Chemical Reviews*, 100 (7), 2505-2536.
- [6] Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L., (2004), "Fabrication ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors", *Applied Physics Letters*, 84 (18), 3654-3656.
- [7] Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., Ohtani M., Makino T., Sumiya M., Kawasaki M., (2004), "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping light-emitting diode based on ZnO", *Nature Materials*, 4 (1), 42-46.
- [8] Haase M. A., Qiu J., DePuydt J. M., Cheng H., (1991), "Blue-green laser diodes", *Applied Physics Letters*, 59 (11), 1272-1274.
- [9] Yang P., Yan H., Mao S., Russo R., Johnson J., Saykally R., Choi H. J., (2002), "Controlled growth of ZnO nanowires their optical properties", *Advanced Functional Materials*, 12 (5), 323-331.
- [10] Liu C., Zapien, J. A., Yao Y. U. A. N., Meng X. M., Lee C. S., Fan S. S., Lee S. T., (2003), "High-Density, Ordered Ultraviolet Light-Emitting ZnO Nanowire Arrays", *Advanced Materials*, 15 (10), 838-841.
- [11] Kind H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P., (2002), "Nanowire ultraviolet photodetectors optical switches", *Advanced Materials*, 14 (2), 158-160.
- [12] Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke, A. Reshchikov, M. A. Doğan S., Morkoc H., (2005), "A comprehensive review of ZnO materials devices", *Journal of Applied Physics*, 98 (4), 041301, 1-103.
- [13] Yan R., Gargas D., Yang P., (2009), "Nanowire photonics", *Nature Photonics*, 3 (10), 569-576.

- [14] Wu Y., Yan H., Yang P., (2002), "Semiconductor nanowire array: potential substrates for photocatalysis photovoltaics", *Topics in Catalysis*, 19 (2), 197-202.
- [15] Nakamura S., Pearton S., Fasol G., (2000), "The blue laser diode: the complete story", 2nd edition, Springer.
- [16] Green M. A., (2006), "Third generation photovoltaics: advanced solar energy conversion", Springer.
- [17] Afzaal M., O'Brien P., (2006), "Recent developments in II–VI III–VI semiconductors their applications in solar cells", *Journal of Materials Chemistry*, 16 (17), 1597-1602.
- [18] Bagnall D. M., Chen Y. F., Zhu Z., Yao T., Koyama S., Shen M. Y., Goto T., (1997), "Optically pumped lasing of ZnO at room temperature", *Applied Physics Letters*, 70 (17), 2230-2232.
- [19] Wu Y., Yan H., Yang P., (2002), "Semiconductor nanowire array: potential substrates for photocatalysis photovoltaics", *Topics in Catalysis*, 19 (2), 197-202.
- [20] Taniguchi S., Hino T., Itoh S., Nakano K., Nakayama N., Ishibashi A., Ikeda, M., (1996), "100h II-VI blue-green laser diode", *Electronics Letters*, 32 (6), 552-553.
- [21] Jie J., Zhang W., Bello I., Lee C. S., Lee S. T., (2010), "One-dimensional II–VI nanostructures: synthesis, properties optoelectronic applications", *Nano Today*, 5 (4), 313-336.
- [22] Kumar S., Nann T., (2006) "Shape control of II–VI semiconductor nanomaterials", *Small*, 2 (3), 316-329.
- [23] Wang Z. L., (2004), "Zinc oxide nanostructures: growth, properties applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (25), R829-R858.
- [24] Zhai T., Fang X., Li L., Bando Y., Golberg D., (2010), "One-dimensional CdS nanostructures: synthesis, properties, applications", *Nanoscale*, 2 (2), 168-187.
- [25] Byrappa K., Ohara S., Adschiri T., (2008), "Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology—towards biomedical applications", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (3), 299-327.
- [26] Singh R., Nalwa H. S., (2011), "Medical applications of nanoparticles in biological imaging, cell labeling, antimicrobial agents, anticancer nanodrugs", *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 7 (4), 489-503.
- [27] Sharma P., Brown S., Walter G., Santra S., Moudgil B., (2006), "Nanoparticles for bioimaging", *Advances in Colloid Interface Science*, 123, 471-485.
- [28] Doane T. L., Burda C., (2012), "The unique role of nanoparticles in nanomedicine: imaging, drug delivery therapy", *Chemical Society Reviews*, 41 (7), 2885-2911.

- [29] Fan Z., Lu J. G., (2005), "Zinc oxide nanostructures: synthesis properties", *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 5 (10), 1561-1573.
- [30] Yao W. T., Yu S. H., (2008), "Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Inorganic–Organic Hybrid Semiconductor Nanomaterials" *Advanced Functional Materials*, 18 (21), 3357-3366.
- [31] Yang H., Santra S., Holloway P. H., (2005), "Syntheses applications of Mn-doped II-VI semiconductor nanocrystals", *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 5 (9), 1364-1375.
- [32] Buhro W. E., Colvin V. L., (2003), "Semiconductor nanocrystals: shape matters", *Nature Materials*, 2 (3), 138-139.
- [33] El-Sayed M. A., (2004), "Small is different: shape-, size-, composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals", *Accounts of Chemical Research*, 37 (5), 326-333.
- [34] Aricò A. S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J. M., Van Schalkwijk W., (2005), "Nanostructured materials for advanced energy conversion storage devices", *Nature Materials*, 4 (5), 366-377.
- [35] Yu B., Meyyappan M., (2006), "Nanotechnology: role in emerging nanoelectronics", *Solid-state Electronics*, 50 (4), 536-544.
- [36] Barth J. V., Costantini G., Kern K., (2005), "Engineering atomic molecular nanostructures at surfaces", *Nature*, 437 (7059), 671-679.
- [37] Berube V., Radtke G., Dresselhaus M., Chen G., (2007), "Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: a review", *International Journal of Energy Research*, 31 (6-7), 637-663.
- [38] Albanese A., Tang P. S., Chan W. C., (2012), "The effect of nanoparticle size, shape, surface chemistry on biological systems", *Annual Review of Biomedical Engineering*, 14, 1-16.
- [39] Janisch R., Gopal P., Spaldin N. A., (2005), "Transition metal-doped TiO₂ ZnO-present status of the field", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (27), R657-R689.
- [40] Gopal P., Spaldin N. A., (2006), "Magnetic interactions in transition-metal-doped ZnO: An ab initio study", *Physical Review B*, 74 (9), 094418, 1-9.
- [41] Wang X., Wang X., Zhou J., Song J., Liu J., Xu N., Wang Z. L., (2006), "Piezoelectric field effect transistor nanoforce sensor based on a single ZnO nanowire", *Nano Letters*, 6 (12), 2768-2772.
- [42] Wang Z. L., Song J., (2006), "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science*, 312 (5771), 242-246.

- [43] Wan Q., Lin C. L., Yu X. B., Wang T. H., (2004), "Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires", *Applied Physics Letters*, 84 (1), 124-126.
- [44] Pan H., Luo J., Sun H., Feng Y., Poh C., Lin, J., (2006), "Hydrogen storage of ZnO Mg doped ZnO nanowires", *Nanotechnology*, 17 (12), 2963-2967.
- [45] Ozgur U., Hofstetter D., Morkoc H., (2010), "ZnO devices applications: a review of current status future prospects", *Proceedings of the IEEE*, 98 (7), 1255-1268.
- [46] Wang J., Li Q., Egerton R. F., (2007), "Probing the electronic structure of ZnO nanowires by valence electron energy loss spectroscopy", *Micron*, 38 (4), 346-353.
- [47] Li C., Guo W., Kong Y., Gao H., (2007), "First-principles study of the dependence of ground-state structural properties on the dimensionality size of ZnO nanostructures", *Physical Review B*, 76 (3), 035322, 1-8.
- [48] Shen X., Allen P. B., Muckerman J. T., Davenport J. W., Zheng J. C., (2007), "Wire versus tube: stability of small one-dimensional ZnO nanostructures", *Nano Letters*, 7 (8), 2267-2271.
- [49] Yang Y. R., Yan X. H., Xiao Y., Guo Z. H., (2007), "The optical properties of one-dimensional ZnO: a first-principles study", *Chemical Physics Letters*, 446 (1), 98-102.
- [50] De Angelis F., Armelao L., (2011), "Optical properties of ZnO nanostructures: a hybrid DFT/TDDFT investigation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2), 467-475.
- [51] Aras M., Kılıç Ç., (2014), "Combined hybrid functional DFT+U calculations for metal chalcogenides", *The Journal of Chemical Physics*, 141, 044106, 1-8.
- [52] Kohanoff J., (2006), "Electronic structure calculations for solids molecules", Cambridge University Press.
- [53] Martin R. M., (2004), "Electronic structure: basic theory practical methods", Cambridge University Press.
- [54] Anisimov V. I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A. I., (1997), "First-principles calculations of the electronic structure spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9 (4), 767-808.
- [55] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton, A. P., (1998), "Electron-energy-loss spectra the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study", *Physical Review B*, 57 (3), 1505-1509.
- [56] Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M., (2003), "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", *The Journal of Chemical Physics*, 118 (18), 8207-8215.

- [57] Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E., (2006), "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals", *The Journal of Chemical Physics*, 125 (22), 224106, 1-5.
- [58] Perdew J. P., Ernzerhof M., Burke K., (1996), "Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations", *The Journal of Chemical Physics*, 105 (22), 9982-9985.
- [59] Handy N. C., Cohen A. J., (2001), "Left-right correlation energy", *Molecular Physics*, 99 (5), 403-412.
- [60] Becke A. D., (1996), "Current-density dependent exchange-correlation functionals", *Canadian Journal of Chemistry*, 74 (6), 995-997.
- [61] Kohn W., Sham L. J., (1965), "Self-consistent equations including exchange correlation effects", *Physical Review*, 140 (4A), A1133-A1138.
- [62] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., (1996), "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, 77 (18), 3865-3868.
- [63] Becke A. D., Johnson E. R., (2005), "A density-functional model of the dispersion interaction", *The Journal of Chemical Physics*, 123 (15), 154101, 1-9.
- [64] Csonka G. I., Perdew J. P., Ruzsinszky A., (2010), "Global hybrid functionals: a look at the engine under the hood", *Journal of Chemical Theory Computation*, 6 (12), 3688-3703.
- [65] Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G., (2008), "Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study", *Physical Review B*, 77 (24), 245202, 1-6.
- [66] Wróbel J., Kurzydłowski K. J., Hummer K., Kresse G., Piechota J., (2009), "Calculations of ZnO properties using the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid density functional", *Physical Review B*, 80 (15), 155124, 1-8.
- [67] Burbano M., Scanlon D. O., Watson G. W., (2011), "Sources of conductivity doping limits in CdO from hybrid density functional theory", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (38), 15065-15072.
- [68] Pozun Z. D., Henkelman G., (2011), "Hybrid density functional theory band structure engineering in hematite", *The Journal of Chemical Physics*, 134 (22), 224706, 1-9.
- [69] Zhang Y., Yuan X., Sun X., Zhang W., (2012), "Quasiparticle band structures of II-VI semiconductors containing semicore states in the approach", *Solid State Communications*, 152 (7), 588-592.
- [70] Li J., Gayles J., Kioussis N., Zhang Z., Grein C., Aqariden F., (2012), "Ab initio studies of the unreconstructed polar CdTe (111) surface", *Journal of Electronic Materials*, 41 (10), 2745-2753.

- [71] Heyd J., Peralta J. E., Scuseria G. E., Martin R. L., (2005), "Energy band gaps lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional", *The Journal of Chemical Physics*, 123 (17), 174101, 1-8.
- [72] Marsman M., Paier J., Stroppa A., Kresse G., (2008), "Hybrid functionals applied to extended systems", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (6), 064201, 1-9.
- [73] Wu J. C., Zheng J., Zacherl C. L., Wu P., Liu Z. K., Xu R., (2011), "Hybrid Functionals Study of Band Bowing, Band Edges Electronic Structures of Cd_(1-x)Zn_xS Solid Solution", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (40), 19741-19748.
- [74] Lucero M. J., Henderson T. M., Scuseria G. E., (2012), "Improved semiconductor lattice parameters band gaps from a middle-range screened hybrid exchange functional", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24 (14), 145504, 1-13.
- [75] Kanan D. K., Carter E. A., (2012), "Band gap engineering of MnO via ZnO alloying: a potential new visible-light photocatalyst", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (18), 9876-9887.
- [76] Rödl C., Fuchs F., Furthmüller J., Bechstedt, F., (2009), "Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, NiO", *Physical Review B*, 79 (23), 235114, 1-8.
- [77] Liao P., Carter E. A., (2011), "Testing variations of the GW approximation on strongly correlated transition metal oxides: hematite (α -Fe₂O₃) as a benchmark", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (33), 15189-15199.
- [78] Chen H., Harding J. H., (2012), "Nature of the hole states in Li-doped NiO", *Physical Review B*, 85 (11), 115127, 1-5.
- [79] Heinemann M., Eifert B., Heiliger C., (2013), "Band structure phase stability of the copper oxides Cu₂O, CuO, Cu₄O₃", *Physical Review B*, 87 (11), 115111, 1-5.
- [80] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O. A., Scuseria G. E., Staroverov V. N., Tao J., (2007), "Exchange correlation in open systems of fluctuating electron number", *Physical Review A*, 76 (4), 040501, 1-4.
- [81] Perdew J. P., Ruzsinszky A., Constantin L. A., Sun J., Csonka G. I., (2009), "Some fundamental issues in ground-state density functional theory: A guide for the perplexed", *Journal of Chemical Theory Computation*, 5 (4), 902-908.
- [82] Lutfalla S., Shapovalov V., Bell A. T., (2011), "Calibration of the DFT/GGA+U Method for Determination of Reduction Energies for Transition Rare Earth Metal Oxides of Ti, V, Mo, Ce", *Journal of Chemical Theory Computation*, 7 (7), 2218-2223.

- [83] Krcha M. D., Janik M. J., (2014), “Challenges in the use of density functional theory to examine catalysis by M-doped ceria surfaces”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114 (1), 8-13.
- [84] Karazhanov S. Z., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvåg H., Grossner U., Svensson B. G., (2006), “Coulomb correlation effects in zinc monochalcogenides”, *Journal of Applied Physics*, 100 (4), 043709, 1-11.
- [85] Barcaro G., Thomas I. O., Fortunelli A., (2010), “Validation of density-functional versus density-functional+U approaches for oxide ultrathin films”, *The Journal of Chemical Physics*, 132 (12), 124703, 1-9.
- [86] Vydrov O. A., Heyd J., Krukau A. V., Scuseria G. E., (2006), “Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals”, *The Journal of Chemical Physics*, 125 (7), 074106, 1-9.
- [87] Park S., Lee B., Jeon S. H., Han S., (2011), “Hybrid functional study on structural electronic properties of oxides”, *Current Applied Physics*, 11 (3), S337-S340.
- [88] Himmetoglu B., Floris A., Gironcoli S., Cococcioni M., (2014), “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems”, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114 (1), 14-49.
- [89] Lim L. Y., Lany S., Chang Y. J., Rotenberg E., Zunger A., Toney M. F., (2012), “Angle-resolved photoemission quasiparticle calculation of ZnO: The need for d band shift in oxide semiconductors”, *Physical Review B*, 86 (23), 235113, 1-6.
- [90] Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I. C., Ángyán J. G., (2006), “Screened hybrid density functionals applied to solids”, *The Journal of Chemical Physics*, 124 (15), 154709, 1-13.
- [91] Fuchs F., Furthmüller J., Bechstedt F., Shishkin M., Kresse G., (2007), “Quasiparticle bandstructure based on a generalized Kohn-Sham scheme”, *Physical Review B*, 76 (11), 115109, 1-10.
- [92] Tran F., Blaha P., Schwarz K., Novák P., (2006), “Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides”, *Physical Review B*, 74 (15), 155108, 1-8.
- [93] Jollet F., Jomard G., Amadon B., Crocombette J. P., Torumba D., (2009), “Hybrid functional for correlated electrons in the projector augmented-wave formalism: Study of multiple minima for actinide oxides”, *Physical Review B*, 80 (23), 235109, 1-8.
- [94] Hong J., Stroppa A., Íñiguez J., Picozzi S., Vanderbilt D., (2012), “Spin-phonon coupling effects in transition-metal perovskites: A DFT+U hybrid-functional study”, *Physical Review B*, 85 (5), 054417, 1-12.

- [95] Andriotis A. N., Mpourmpakis G., Lisenkov S., Sheetz R. M., Menon M., (2013), “U-calculation of the LSDA+U functional using the hybrid B3LYP HSE functionals”, *Physica Status Solidi (b)*, 250 (2), 356-363.
- [96] Perdew J. P., Zunger A., (1981), “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, 23 (10), 5048-5079.
- [97] Ivády V., Armiento R., Szász K., Janzén E., Gali A., Abrikosov I. A., (2014), “Theoretical unification of hybrid-DFT DFT+U methods for the treatment of localized orbitals”, *Physical Review B*, 90 (3), 035146, 1-13.
- [98] Henderson T. M., Paier J., Scuseria G. E., (2011), “Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid”, *Physica Status Solidi (b)*, 248 (4), 767-774.
- [99] Hedin L., (1965), “New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem”, *Physical Review*, 139 (3A), A796-A823.
- [100] Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I., (2011), “Point defects in ZnO: an approach from first principles”, *Science Technology of Advanced Materials*, 12 (3), 034302, 1-14.
- [101] Kresse G., Furthmüller J., (1996), “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals semiconductors using a plane-wave basis set”, *Computational Materials Science*, 6 (1), 15-50.
- [102] Kresse G., Joubert D., (1999), “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Physical Review B*, 59 (3), 1758-1775.
- [103] Blöchl P. E., (1994), “Projector augmented-wave method”, *Physical Review B*, 50 (24), 17953-17979.
- [104] Monkhorst H. J., Pack J. D., (1976), “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, 13 (12), 5188-5192.
- [105] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A, Vetterling W.T., (1986), “em Numerical Recipes”, Cambridge University Press.
- [106] Hellmann H., (1937), “Einführung in die Quantenchemie Deuticke”, Vienna; Feynman R.P.,(1939), *Physical Review* 56, 340-343.
- [107] Lide D. R., (2010), “CRC handbook of chemistry physics”, 90th Edition, CRC press.
- [108] Martienssen W., Warlimont, H., (2005), “Springer handbook of condensed matter materials data”, Springer.
- [109] Kasap S., Capper P., (2007), “Springer handbook of electronic photonic materials”, Springer.

- [110] Dou Y., Egdell R. G., Law D. S. L., Harrison N. M., Searle B. G., (1998), “An experimental theoretical investigation of the electronic structure of CdO”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10 (38), 8447-8458.
- [111] Ley L., Pollak R. A., McFeely F. R., Kowalczyk S. P., Shirley D. A., (1974), “Total valence-band densities of states of III-V II-VI compounds from X-ray photoemission spectroscopy”, *Physical Review B*, 9 (2), 600-621.
- [112] Hunharto I., Neuschütz D., (1999), “Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Pure Substances Part 2: Compounds from BeBr to ZrCl₂”, Springer-Verlag.
- [113] Hunharto I., Neuschütz D. (2001), “Thermodynamic Properties of Inorganic Materials: Pure Substances Part 4: Compounds from HgH to ZnTe”, Springer-Verlag.
- [114] Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K., (1994), “Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations” *Physical Review B*, 49, 016223, 1-12.
- [115] Anisimov V. I., Solovyev I. V., Korotin M. A., Czyżyk M. T., Sawatzky G. A., (1993), “Density-functional theory NiO photoemission spectra”, *Physical Review B*, 48 (23), 016929, 1-6.
- [116] Harrison W. A., (1985), “Coulomb interactions in semiconductors insulators”, *Physical Review B*, 31 (4), 2121, 1-12.
- [117] Adachi S., (2009), “Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V II-VI semiconductors”, 1st edition, John Wiley & Sons.
- [118] Finkenrath H., Uhle N., (1967), “Der einfluss der gitterschwingungen auf die ultrarot-reflexion von CdO”, *Solid State Communications*, 5 (11), 875-877.
- [119] Paier J., Marsman M., Kresse G., (2008), “Dielectric properties excitons for extended systems from hybrid functionals”, *Physical Review B*, 78 (12), 121201, 1-4.
- [120] Djurišić A. B., Chen X., Leung Y. H., Ng A. M. C., (2012), “ZnO nanostructures: growth, properties applications”, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (14), 6526-6535.
- [121] Willander M., Nur O., Zhao Q. X., Yang L. L., Lorenz M., Cao B. Q., Dang D. L. S., (2009), “Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes lasers”, *Nanotechnology*, 20 (33), 332001, 1-40.
- [122] Utama M. I. B., Zhang J., Chen R., Xu X., Li D., Sun H., Xiong Q., (2012), “Synthesis optical properties of II–VI 1D nanostructures”, *Nanoscale*, 4 (5), 1422-1435.

- [123] Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P., (1998), "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science*, 281 (5385), 2013-2016.
- [124] Awschalom D., Loss D., Samarth N., (2002), "Semiconductor spintronics quantum computation", Springer.
- [125] Yao B. D., Chan Y. F., Wang N., (2002), "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation", *Applied Physics Letters*, 81 (4), 757-759.
- [126] Xu S., Wang Z. L., (2011), "One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth functional properties", *Nano Research*, 4 (11), 1013-1098.
- [127] Liu B., Zeng H. C., (2003), "Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm", *Journal of the American Chemical Society*, 125 (15), 4430-4431.
- [128] Yi G. C., Wang C., Park W. I., (2005), "ZnO nanorods: synthesis, characterization applications", *Semiconductor Science Technology*, 20 (4), S22-S34.
- [129] Wang L., Zhang X., Zhao S., Zhou G., Zhou Y., Qi, J., (2005), "Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on c-oriented ZnO thin films without catalysts or additives", *Applied Physics Letters*, 86 (2), 024108, 1-3.
- [130] Xing Y. J., Xi Z. H., Xue Z. Q., Zhang X. D., Song J. H., Wang R. M., Yu, D. P., (2003), "Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth", *Applied Physics Letters*, 83 (9), 1689-1691.
- [131] Gao P. X., Wang Z. L., (2005), "High-Yield Synthesis of Single-Crystal Nanosprings of ZnO", *Small*, 1 (10), 945-949.
- [132] Hughes W. L., Wang Z. L., (2005), "Controlled synthesis manipulation of ZnO nanorings nanobows", *Applied Physics Letters*, 86 (4), (043106), 1-3.
- [133] Wang X., Ding Y., Summers C. J., Wang Z. L., (2004), "Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (26), 8773-8777.
- [134] Wang Z. L., (2004), "Nanostructures of zinc oxide", *Materials Today*, 7 (6), 26-33.
- [135] Desnica U. V., (1998), "Doping limits in II-VI compounds—Challenges, problems solutions", *Progress in Crystal Growth Characterization of Materials*, 36 (4), 291-357.
- [136] Alkauskas A., Broqvist P., Pasquarello A., (2008), "Defect energy levels in density functional calculations: Alignment band gap problem", *Physical Review Letters*, 101 (4), 046405, 1-4.

- [137] Wang X., Li Q., Liu Z., Zhang J., Liu Z., Wang, R., (2004), “Low-temperature growth properties of ZnO nanowires”, *Applied physics letters*, 84 (24), 4941-4943.
- [138] Li Q., Kumar V., Li Y., Zhang H., Marks T. J., Chang R. P., (2005), “Fabrication of ZnO nanorods nanotubes in aqueous solutions”, *Chemistry of Materials*, 17 (5), 1001-1006.
- [139] Xiang H. J., Yang J., Hou J. G., Zhu Q., (2006), “Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study”, *Applied physics letters*, 89 (22), 223111, 1-3.
- [140] Fan W., Xu H., Rosa A. L., Frauenheim T., Zhang R. Q., (2007), “First-principles calculations of reconstructed 0001 ZnO nanowires”, *Physical Review B*, 76 (7), 073302, 1-4.
- [141] Fang D. Q., Zhang R. Q., (2011), “Size effects on formation energies electronic structures of oxygen zinc vacancies in ZnO nanowires: A first-principles study”, *Journal of Applied Physics*, 109 (4), 044306, 1-5.
- [142] Xu H., Rosa A. L., Frauenheim T., Zhang R. Q., Lee S. T., (2007), “Density-functional theory calculations of bare passivated triangular-shaped ZnO nanowires”, *Applied Physics Letters*, 91 (3), 031914, 1-3.
- [143] Haffad S., Samah M., Cicero G., (2012), “Effect of nitrogen impurities on the physical properties of ZnO nanowires: First-principles study”, *Physical Review B*, 85 (16), 165207, 1-9.
- [144] Pan H., Feng Y. P., (2008), “Semiconductor nanowires nanotubes: effects of size surface-to-volume ratio”, *ACS Nano*, 2 (11), 2410-2414.
- [145] Wu Z. Y., Chen I. J., Lin Y. F., Chiu S. P., Chen F. R., Kai J. J., Jian W. B., (2008), “Cross-sectional shape modulation of physical properties in ZnO $Zn_{(1-x)}Co_xO$ nanowires”, *New Journal of Physics*, 10 (3), 033017, 1-9
- [146] Wang X., Song J., Wang Z. L., (2006), “Single-crystal nanocastles of ZnO”, *Chemical Physics Letters*, 424 (1), 86-90.
- [147] Haffad S., Cicero G., Samah M., (2011), “Structural electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study”, *Energy Procedia*, 10, 128-137.
- [148] Cicero G., Ferretti A., Catellani A., (2009), “Surface-induced polarity inversion in ZnO nanowires”, *Physical Review B*, 80 (20), 201304, 1-4.
- [149] Gasiorowicz S., (2003), “Quantum Physics”, 3rd edition, John Wiley & Sons.
- [150] Tuoc V. N., (2010), “The self-consistent charge density functional tight binding study on wurtzite nanowire”, *Computational Materials Science*, 4, S161–S169.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet ARAS, 1984 yılında İstanbul'da doğdu. 2002 yılında girdiği Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü Fizik Öğretmenliği Lisansla Birleştirilmiş Tezsiz Yüksek Lisans programından 2008 yılında mezun oldu. 2011 Güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen, Ocak 2012 tarihinde atanmış olduğu Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Dekanlığı kadrosuna bağlı Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Aras M., Kılıç, Ç., (2014), “Combined hybrid functional and DFT+*U* calculations for metal chalcogenides”, The Journal of Chemical Physics, 141, 044106,1-8.

Aras M., Kılıç Ç., (2013), “Improving first-principles electronic structure calculations for II-VI semiconductors”, Turkish Physical Society 30th International Physics Congress,138, Istanbul/TURKEY, 2-5 September.

Aras M. , Kılıç Ç., (2014), “Combined hybrid functional and DFT+*U* calculations for ZnO nanowires”, The 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference, 92, Istanbul/TURKEY, 17-21 June.

Ek B: Enerjetik, Kristal ve Elektronik Yapılarına Ait Sayısal Sonuçları İçeren Tablolar

Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, PBE, HSE ve HSE+*U* yaklaşımlarından elde edilen enerjetik, kristal ve elektronik yapılarına ait sayısal sonuçları içeren tablolar bu bölümde verilmiştir.

Tablo B1.1: Vürtzit (B4) *w*-ZnO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı						Enerjetik	Elektronik Yapı	
	Hacim (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	u	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneysel	47.61	3.2495	3.2495	5.2069	1.6024	0.3819	-3.6326	3.37	-7.5
PBE	49.65	3.2872	3.2872	5.3059	1.6141	0.3790	-2.8858	0.72	-3.85
HSE	48.22	3.2606	3.2606	5.2332	1.6023	0.3816	-3.1196	2.45	-4.71
<i>U=5.5</i>	45.16	3.1925	3.1925	5.1169	1.6028	0.3812	-3.6821	3.29	-6.62
<i>U=6</i>	45.67	3.1828	3.1828	5.1058	1.0641	0.3810	-3.7563	3.38	-6.78
HSE+ <i>U=7.5</i>	43.60	3.1548	3.1548	5.0586	1.6035	0.3815	-3.9425	3.68	-7.30
<i>U*=5.95</i>	45.33	3.1850	3.1850	5.1070	1.6036	0.3811	-3.7409	3.37	6.77

Tablo B1.2: Kayatuzu (B1) *c*-ZnO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik	Elektronik Yapı	
	Hacim (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneysel	22.33	4.4700	4.4700	4.4700	-	3.27	-
PBE	24.78	4.6279	4.6279	4.6279	-2.8719	0.62	-4.02
HSE	24.06	4.5827	4.5827	4.5827	-3.0977	2.32	-5.10
<i>U=3</i>	23.33	4.5360	4.5360	4.5360	-3.3545	2.79	-6.10
HSE+ <i>U=6</i>	22.26	4.6279	4.6279	4.6279	-3.7305	3.26	-7.04
<i>U*=6.05</i>	22.3013	4.4682	4.4682	4.4682	-3.7159	3.27	-7.05

Tablo B1.3: Sfalerit (B3) β -ZnS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	39.57	5.4093	5.4093	5.4093	-2.1039	3.72	-9.03
PBE	40.27	5.4411	5.4411	5.4411	-1.6226	2.02	-5.21
HSE	39.88	5.4233	5.4233	5.4233	-1.8915	3.27	-6.73
HSE+ <i>U=4</i>	38.93	5.3799	5.3799	5.3799	-2.0630	3.64	-8.14
<i>U=5</i>	38.76	5.3720	5.3720	5.3720	-2.1060	3.73	-8.53
<i>U=6</i>	38.54	5.3618	5.3618	5.3618	-2.1565	3.81	-9.05
<i>U*=4.96</i>	38.75	5.3718	5.3718	5.3718	-2.1053	3.72	-8.49

Tablo B1.4: Würtzit (B4) α -ZnS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri						Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	c/a	u		E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	79.11	3.8200	3.8200	6.2600	1.6387	0.3810		3.91	-9.03
PBE	80.64	2.8433	2.8433	6.1866	16402	0.3777	-1.6168	2.09	-5.38
HSE	79.94	3.8340	3.8340	6.2471	1.6379	0.3780	-1.8904	3.33	-6.93
HSE+ <i>U=3</i>	78.39	3.8066	3.8066	6.2798	1.6411	0.3764	-1.9800	3.62	-7.99
<i>U=6</i>	76.89	3.7882	3.7882	6.3036	1.6331	0.3766	-2.1545	3.92	-9.06
<i>U*=5.95</i>	76.90	3.7871	3.7871	6.1920	1.6350	0.3763	-2.1381	3.91	-9.03

Tablo B1.5: Sfalerit (B3) ZnSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
DeneySEL	45.51	5.6676	5.6676	5.6676	-1.7588	2.71	-9.20
PBE	47.09	5.7323	5.7323	5.7323	-1.4252	1.15	-5.59
HSE	46.20	5.6959	5.6959	5.6959	-1.7432	2.33	-7.27
$U=4$	45.28	5.6580	5.6580	5.6580	-1.8753	2.63	-8.74
HSE+ $U=6$	44.73	5.6348	5.6348	5.6348	-1.9420	2.80	-9.72
$U^*=4.93$	45.01	5.6467	5.6467	5.6757	-1.9065	2.71	-9.21

Tablo B1.6: Sfalerit (B3) ZnTe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
DeneySEL	56.77	6.1010	6.1010	6.1010	-1.2126	2.35	-9.84
PBE	58.86	6.1748	6.1748	6.1748	-0.9403	1.08	-6.10
HSE	57.58	6.1296	6.1296	6.1296	-1.2283	2.07	-7.88
$U=4$	57.04	6.1107	6.1107	6.1107	-1.3046	2.28	-9.21
HSE+ $U=6$	56.43	6.0887	6.0887	6.0887	-1.3365	2.42	-10.02
$U^*=5.03$	56.70	6.0986	6.0986	6.0986	-1.3206	2.35	-9.62

Tablo B1.7: Kayatuzu (B1) CdO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyisel	25.88	4.6953	4.6953	4.6953	-2.6886	0.84	-9.4
PBE	27.36	4.7833	4.7833	4.7833	-2.0363	-0.54	-5.61
HSE	26.34	4.7232	4.7232	4.7232	-2.0994	0.84	-6.37
HSE+ $U=3$	25.82	4.6919	4.6919	4.6919	-2.3425	1.21	-7.61
HSE+ $U=6$	25.18	4.6525	4.6525	4.6525	-2.6421	1.63	-8.84

Tablo B1.8: Vürtzit (B4) w -CdS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri					Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı		
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	c/a		u	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyisel	99.93	4.1348	4.1348	6.7490	1.6322	0.3770	-1.5484	2.50	-9.4
PBE	103.72	4.1918	4.1918	6.8164	1.6261	0.3764	-1.2729	1.12	-6.37
HSE	101.70	4.1662	4.1662	6.7658	1.6240	0.3764	-1.4844	2.19	-7.48
$U=3$	100.81	4.1516	4.1516	6.7535	1.6267	0.3663	-1.6152	2.38	-8.52
HSE+ $U=3.5$	100.48	4.1461	4.1461	6.7490	1.6278	0.3763	-1.6305	2.42	-8.70
$U=6$	94.14	4.1291	4.1291	6.7142	1.6261	0.3764	-1.7365	2.62	-9.74
$U^*=4.49$	99.95	4.1398	4.1398	6.7341	1.6266	0.3763	-1.6841	2.50	-9.12

Tablo B1.9: Sfalerit (B3) *c*-CdS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	49.41	5.8250	5.8250	5.8250	-	2.40	-9.64
PBE	51.95	5.9230	5.9230	5.9230	-1.2683	1.05	-6.62
HSE	50.39	5.8633	5.8633	5.8633	-1.4714	2.13	-7.70
$U=3$	50.26	5.8582	5.8582	5.8633	-1.6083	2.31	-8.73
HSE+ $U=6$	49.69	5.8358	5.8358	5.8582	-1.7526	2.52	-9.79
$U^*=4.2$	49.97	5.8469	5.8469	5.8469	-1.4729	2.4	-9.16

Tablo B1.10: Vürtzit (B4) *w*-CdSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

	Fiziksel Yapı Parametreleri					Enerjetik	Elektronik Yapı		
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	c/a	u	ΔH_f (eV)	E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	112.20	4.2990	4.2990	7.0100	1.6306	0.3759	-1.5702	1.75	-10.04
PBE	118.71	4.3791	4.3791	7.1480	1.6323	0.3756	-1.2310	0.55	-6.83
HSE	115.55	3.3415	3.3415	7.0788	1.6305	0.3764	-1.5018	1.54	-7.98
$U = 3$	114.48	4.3308	4.3308	7.0601	1.6302	0.3764	-1.6162	1.71	-9.08
HSE+ $U = 6$	112.92	4.3090	4.3090	7.0224	1.6297	0.3764	-1.7364	1.92	-10.37
$U^* = 3.41$	114.20	4.3248	4.3248	7.0499	1.6301	0.3764	-1.6342	1.75	-9.31

Tablo B1.11: Sfalerit (B3) *c*-CdSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

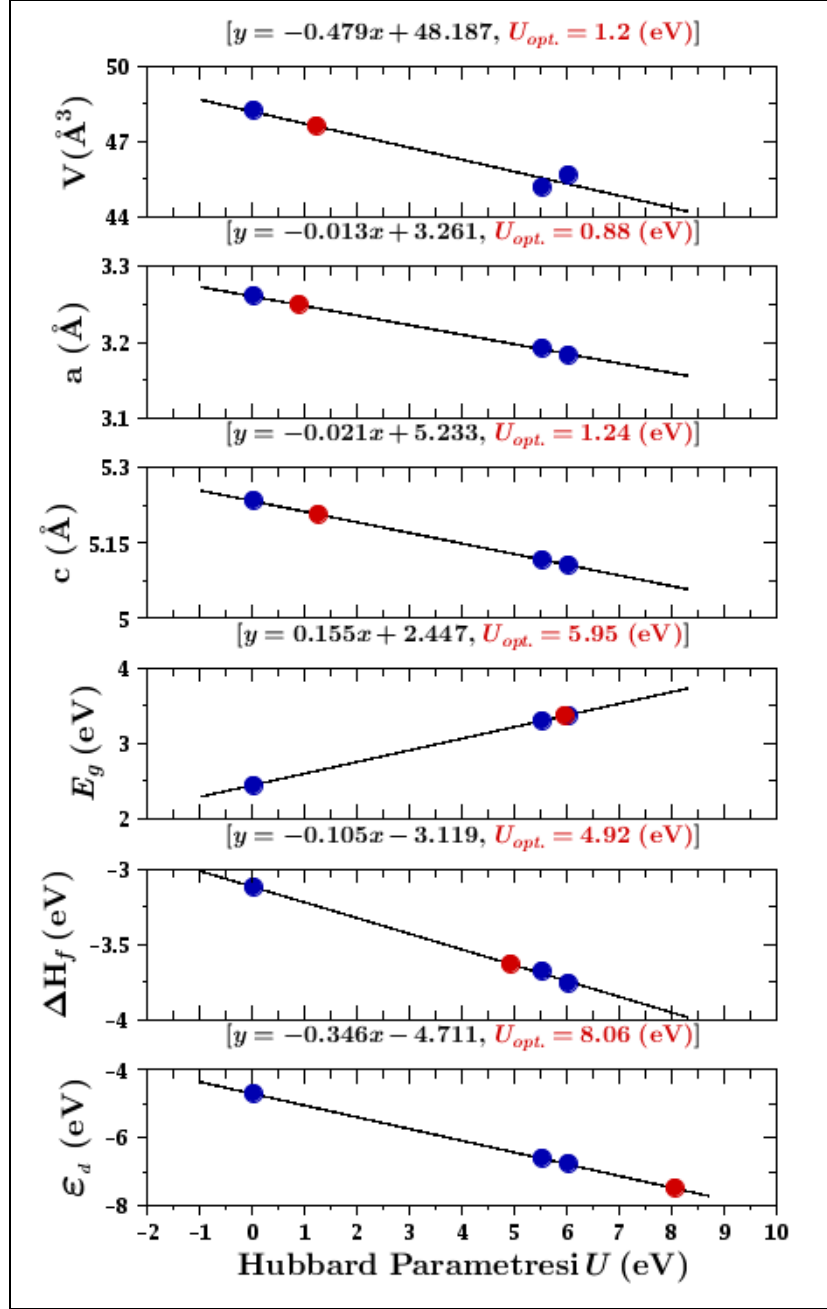
	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	56.11	6.0770	6.0770	6.0770	-	1.68	-10.04
PBE	56.19	6.1910	6.1910	6.1910	-1.2422	0.50	-6.82
HSE	57.08	6.1333	6.1333	6.1333	-1.4989	1.49	-8.21
$U=3$	57.68	6.1121	6.1121	6.1121	-1.6170	1.67	-9.29
HSE+ $U=6$	56.19	6.0800	6.0800	6.0800	-1.7526	1.87	-10.34
$U^*=3.03$	56.97	6.1082	6.1082	6.1082	-1.6190	1.68	-9.31

Tablo B1.12: Sfalerit (B3) CdTe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerleri.

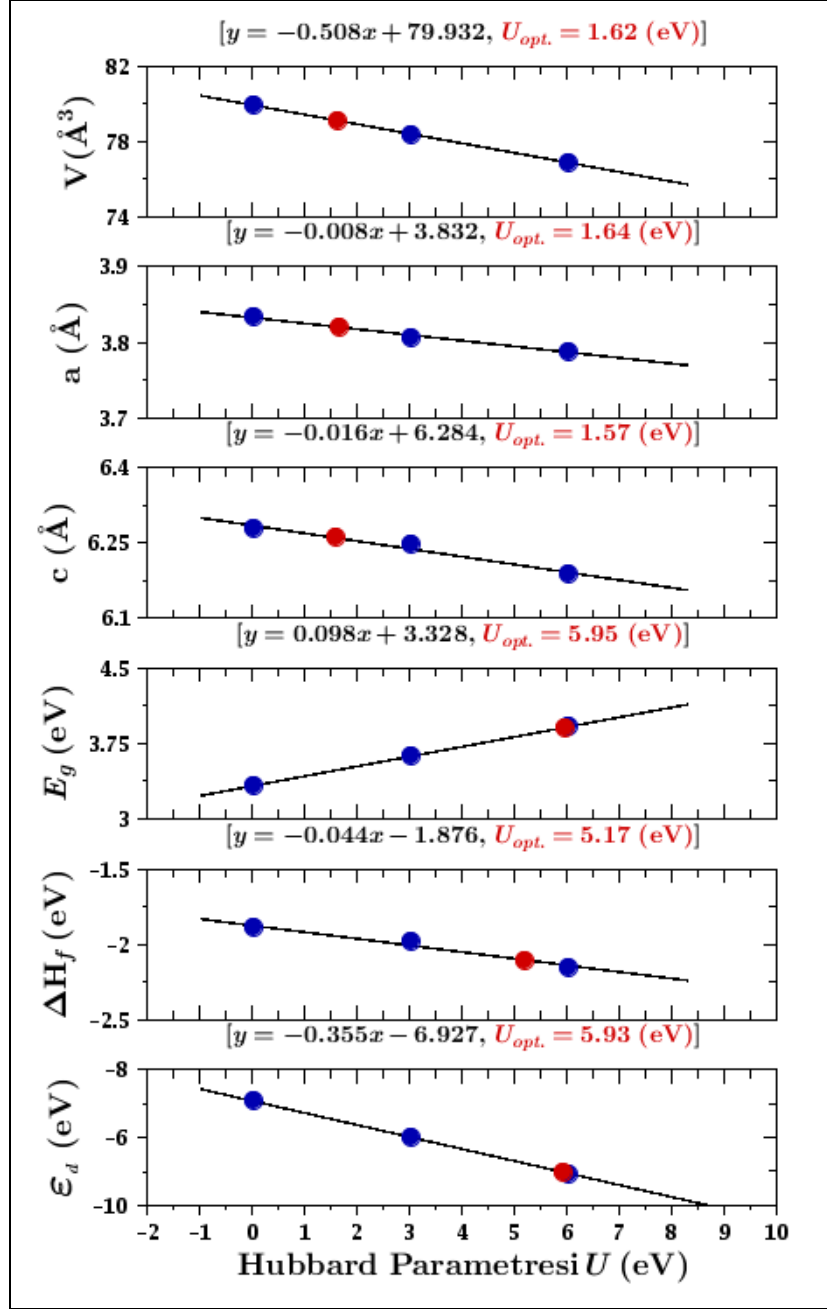
	Fiziksel Yapı Parametreleri				Enerjetik ΔH_f (eV)	Elektronik Yapı	
	Hacim (\AA^3)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)		E_g (eV)	ϵ_d (eV)
Deneyssel	67.93	6.4770	6.4770	6.4770	-1.0447	1.48	-10.49
PBE	72.15	6.6086	6.6086	6.6086	-0.9151	0.59	-7.18
HSE	70.11	6.5456	6.5456	6.5456	-1.1622	1.45	-8.40
$U=3$	70.05	6.5436	6.5436	6.5436	-1.2451	1.57	-9.25
$U=4$	69.83	6.5369	6.5369	6.5369	-1.2729	1.63	-9.47
HSE+ $U=6$	69.14	6.5152	6.5152	6.5152	-1.3276	1.75	-10.02
$U^*=0.76$	70.14	6.5464	6.5464	6.5464	-1.1831	1.48	-8.61

Ek C: Enerjetik, Kristal ve Elektronik Yapı Parametrelerinin Hubbard U Değerine Göre Değişimi

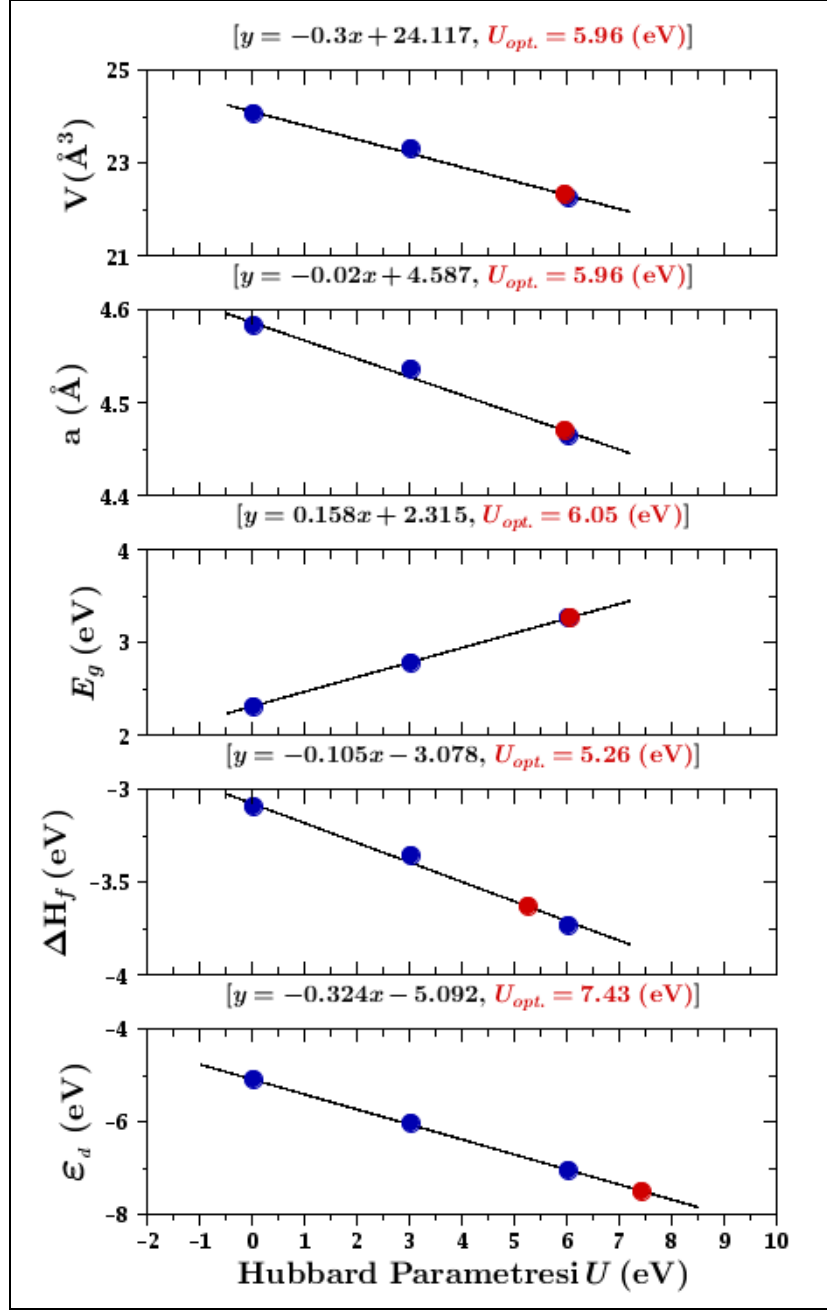
Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, HSE+ U hesapları için enerjetik, kristal ve elektronik yapı parametrelerinin Hubbard U terimi değerine göre değişimlerini gösteren grafikler bu bölümde verilmiştir. Grafiklerde mavi ile gösterilen semboller uygulanan Hubbard U değerini, kırmızı ile gösterilen semboller ise doğrusal fit sonucu elde edilen deneysel değere karşılık gelen optimum Hubbard U^* değerini temsil etmektedir.



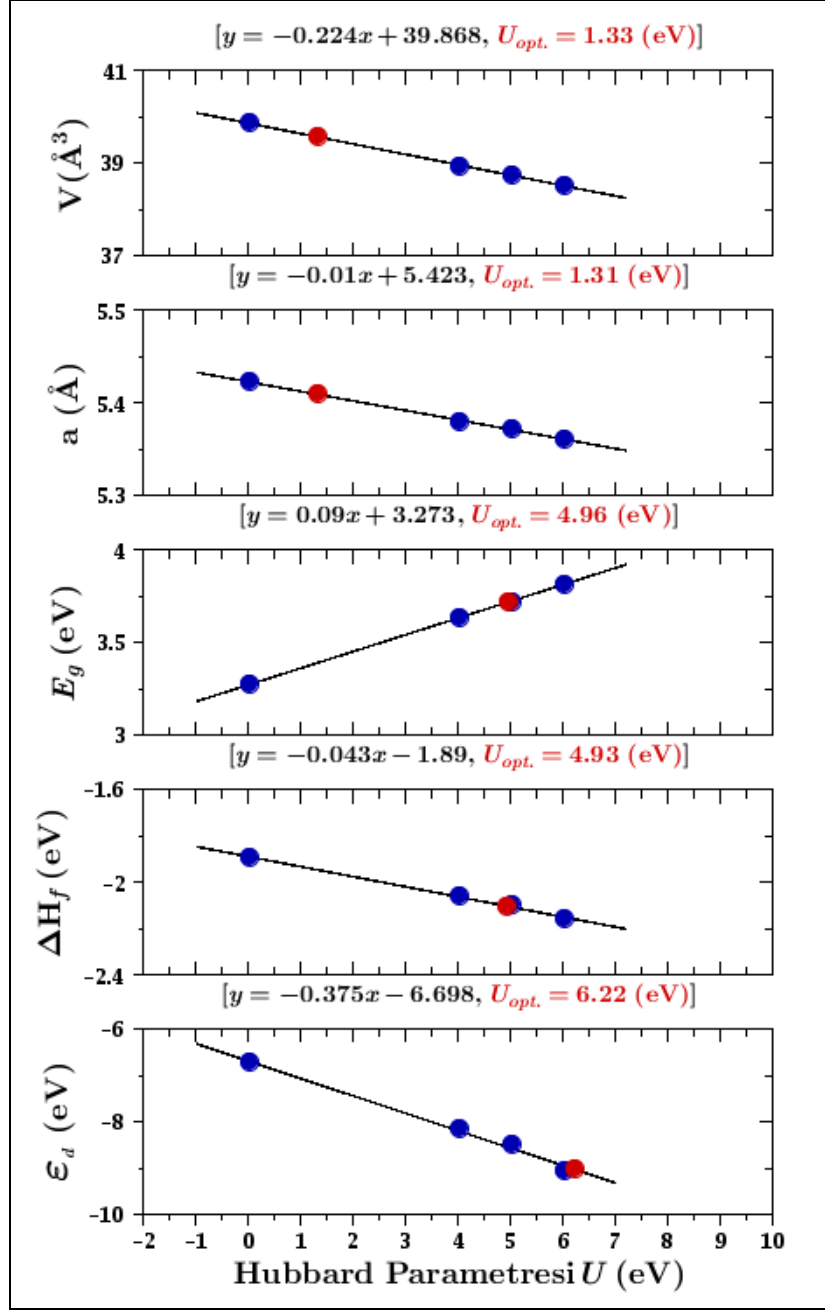
Şekil C1.1: Vürtzit (B4) w -ZnO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



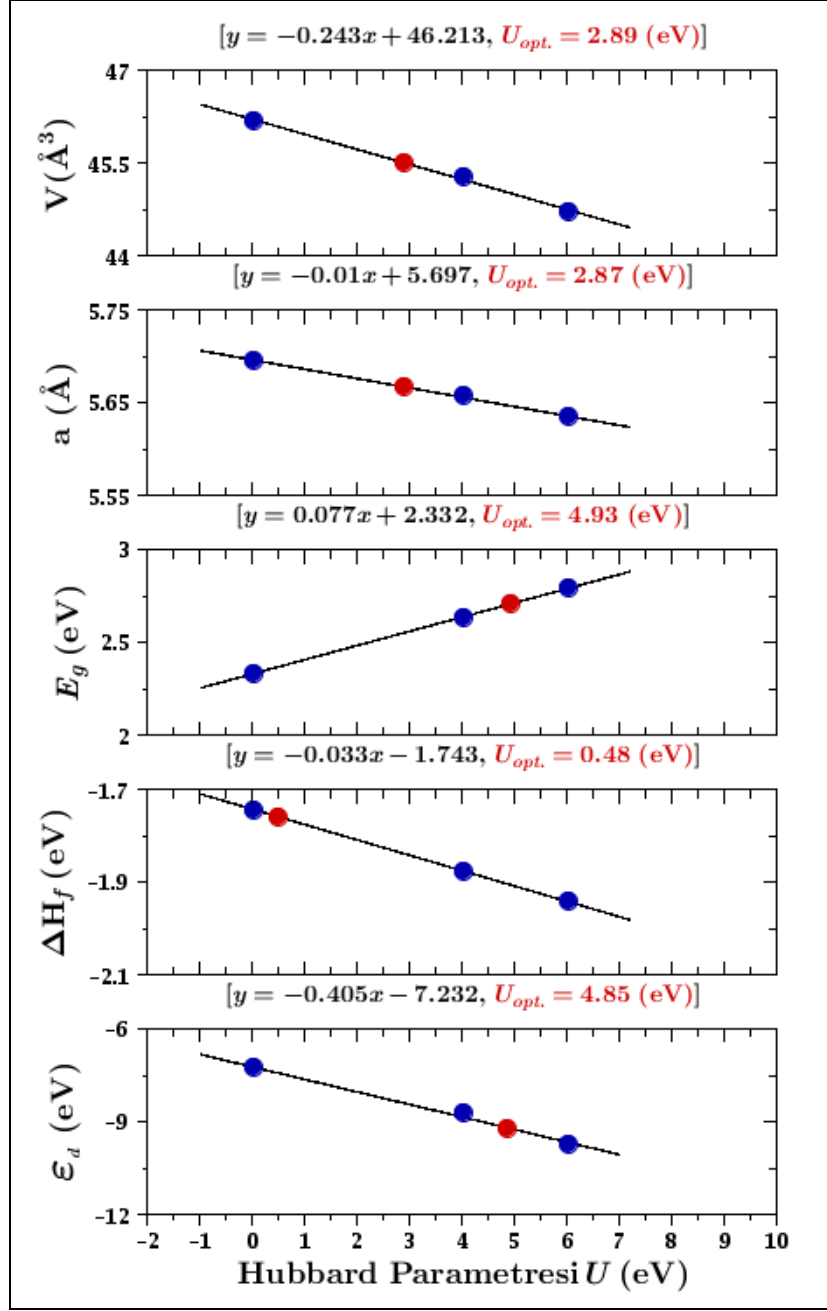
Şekil C1.2: Vürtzit (B4) α -ZnS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



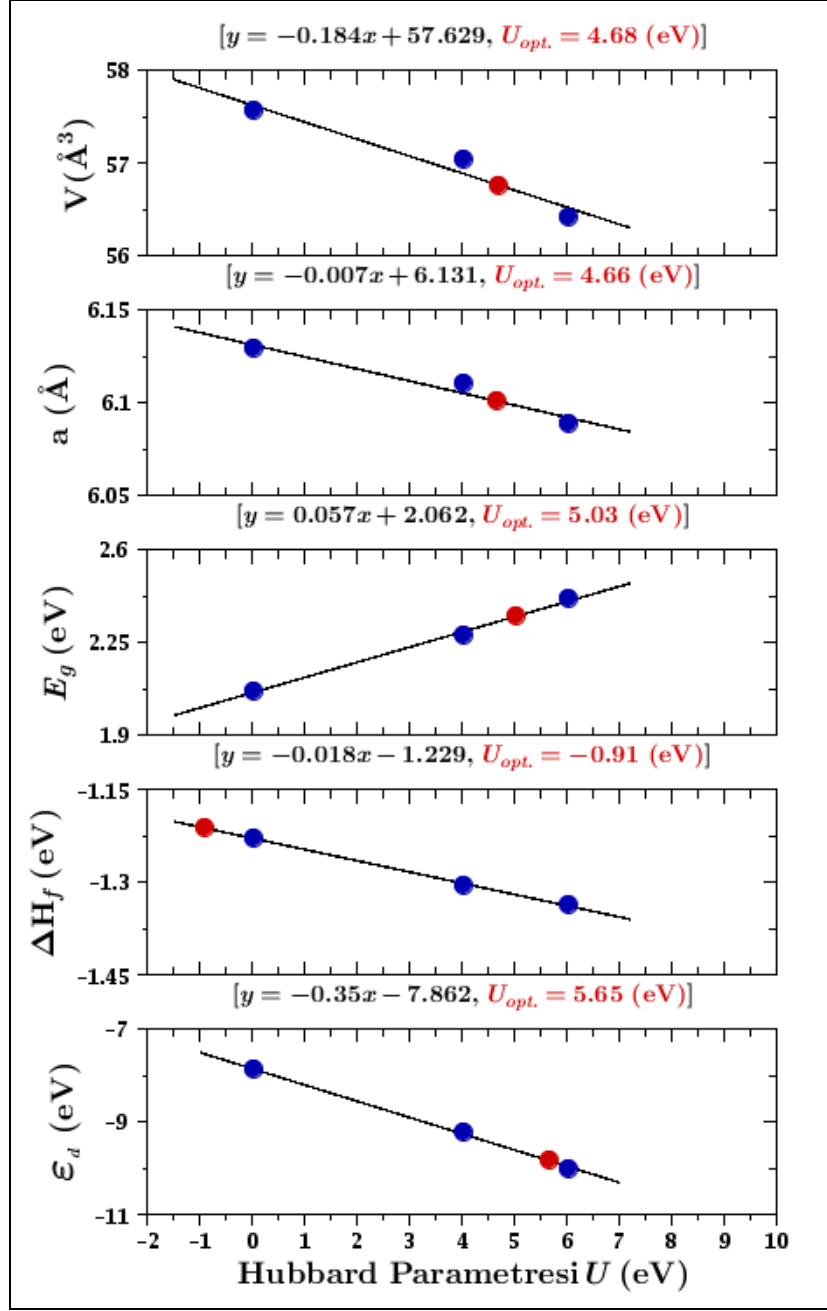
Şekil C1.3: Sfalerit (B3) *c*-ZnO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



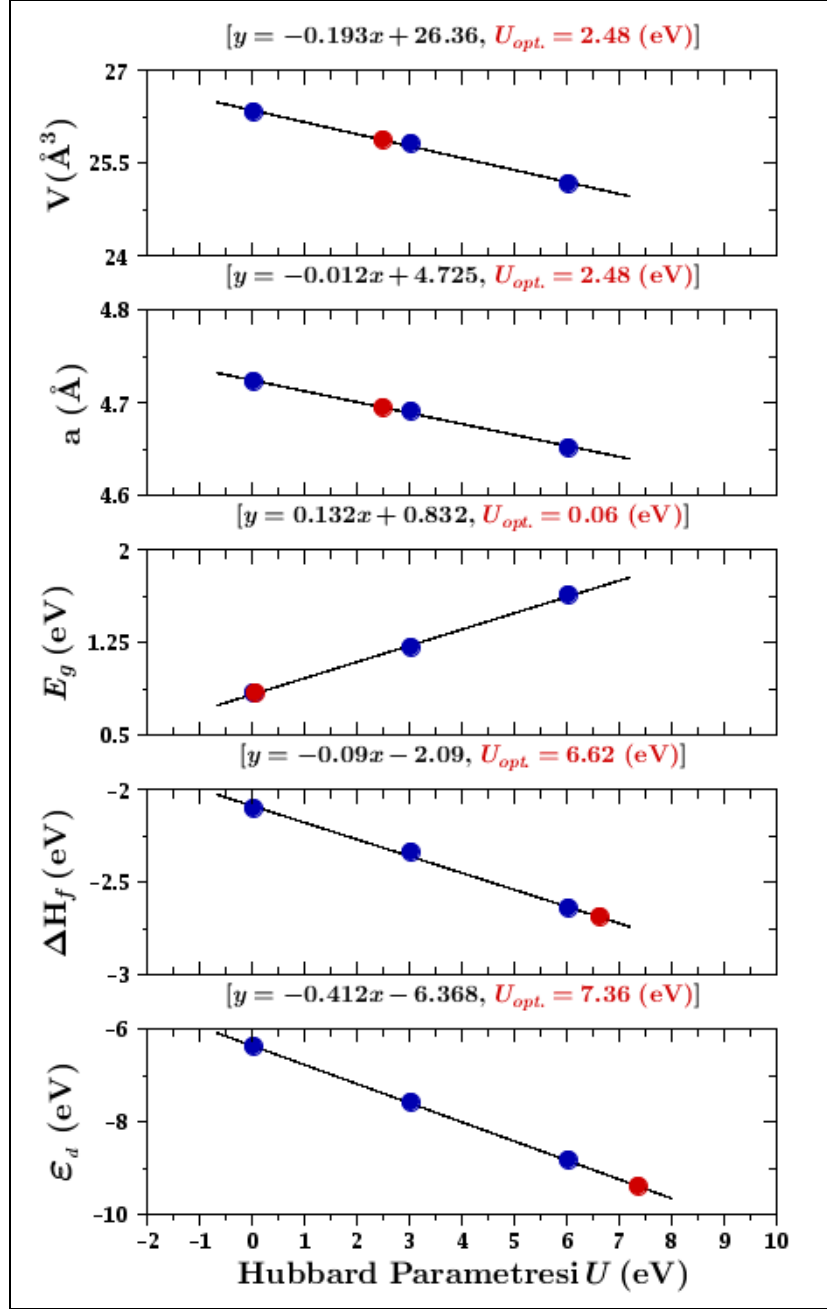
Şekil C1.4: Sfalerit (B3) β -ZnS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



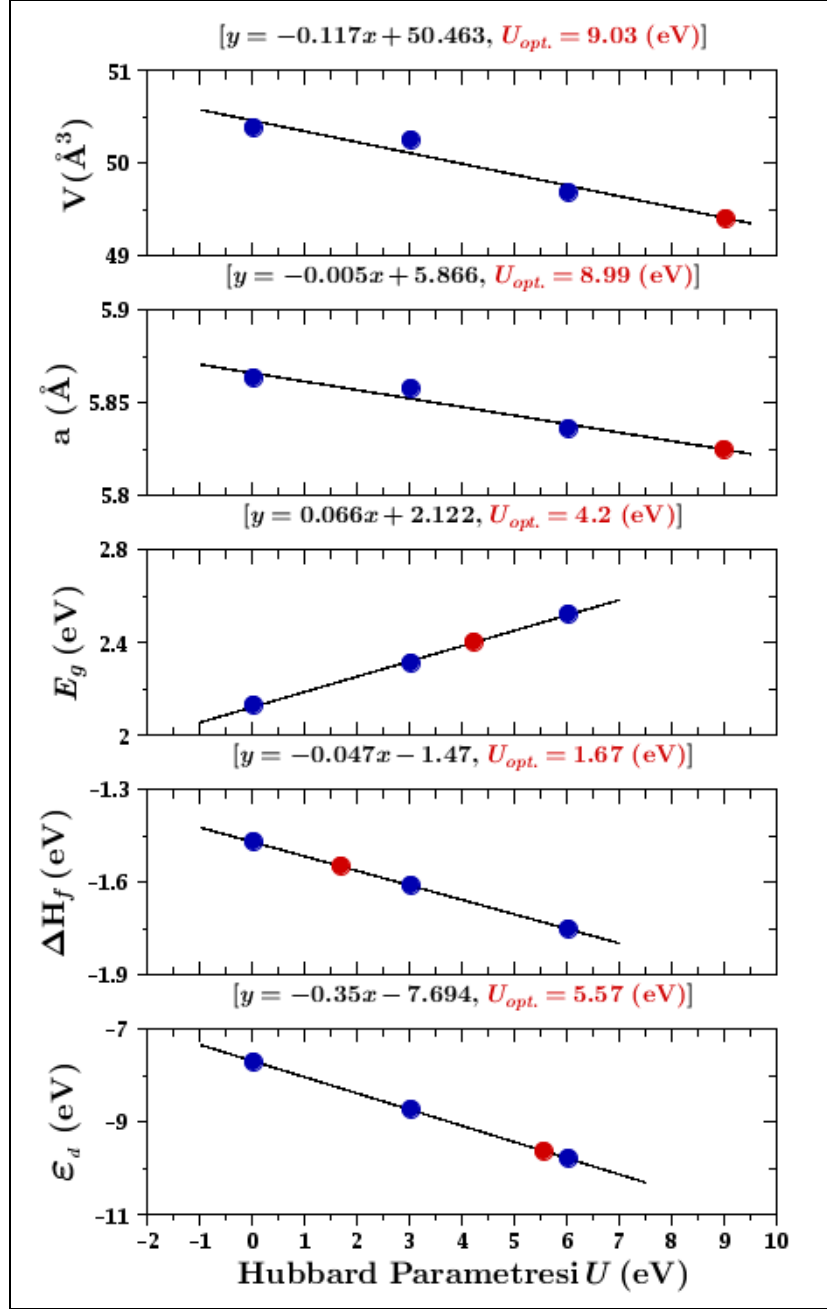
Şekil C1.5: Sfalerit (B3) ZnSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



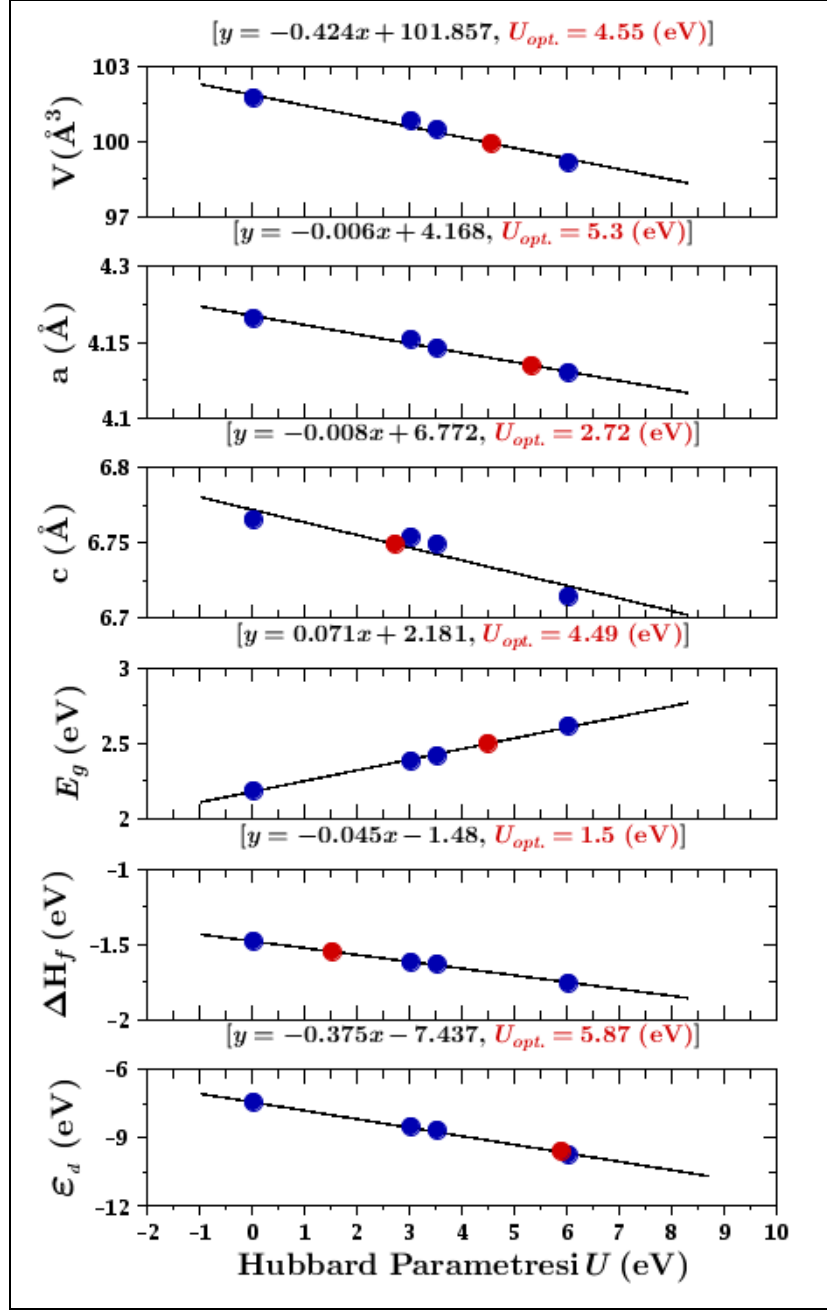
Şekil C1.6: Sfalerit (B3) ZnTe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



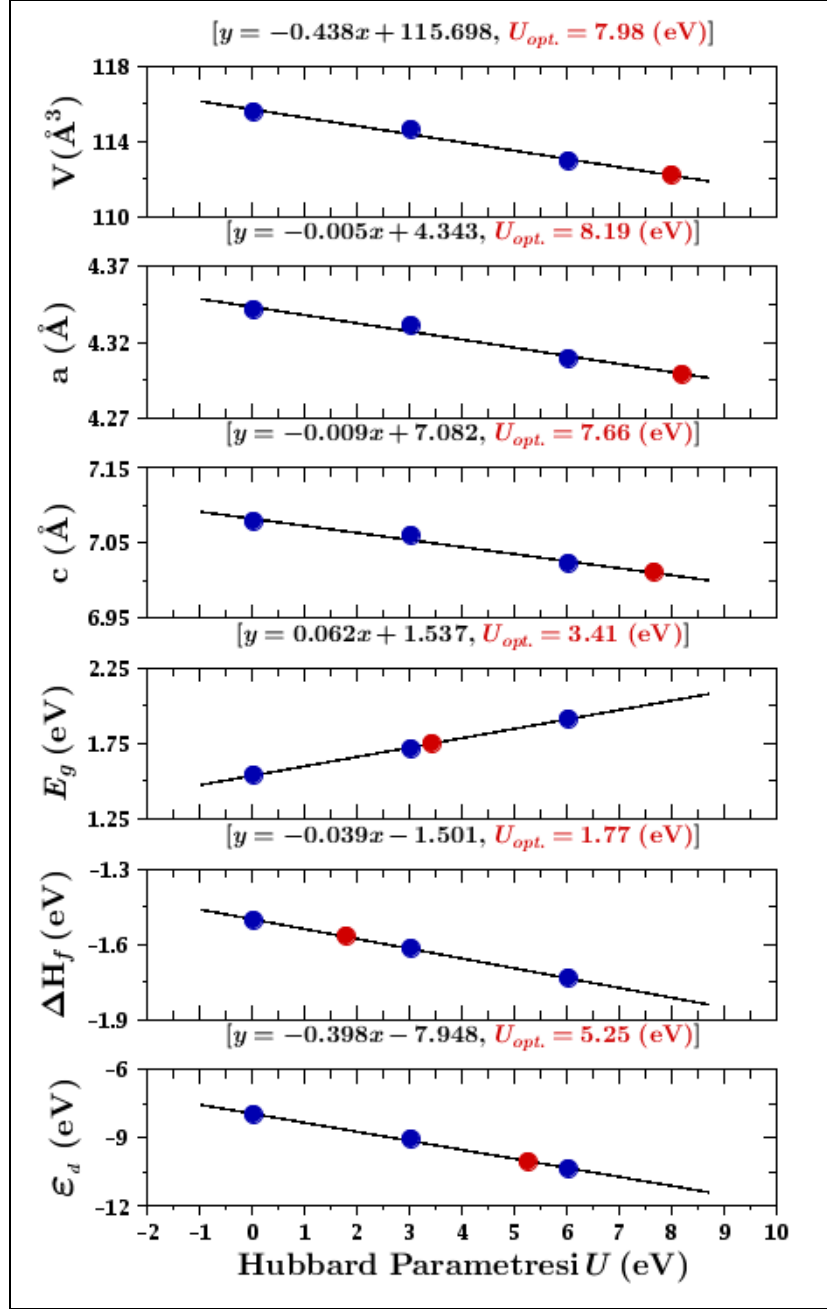
Şekil C1.7: Kayatuzu (B1) CdO yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



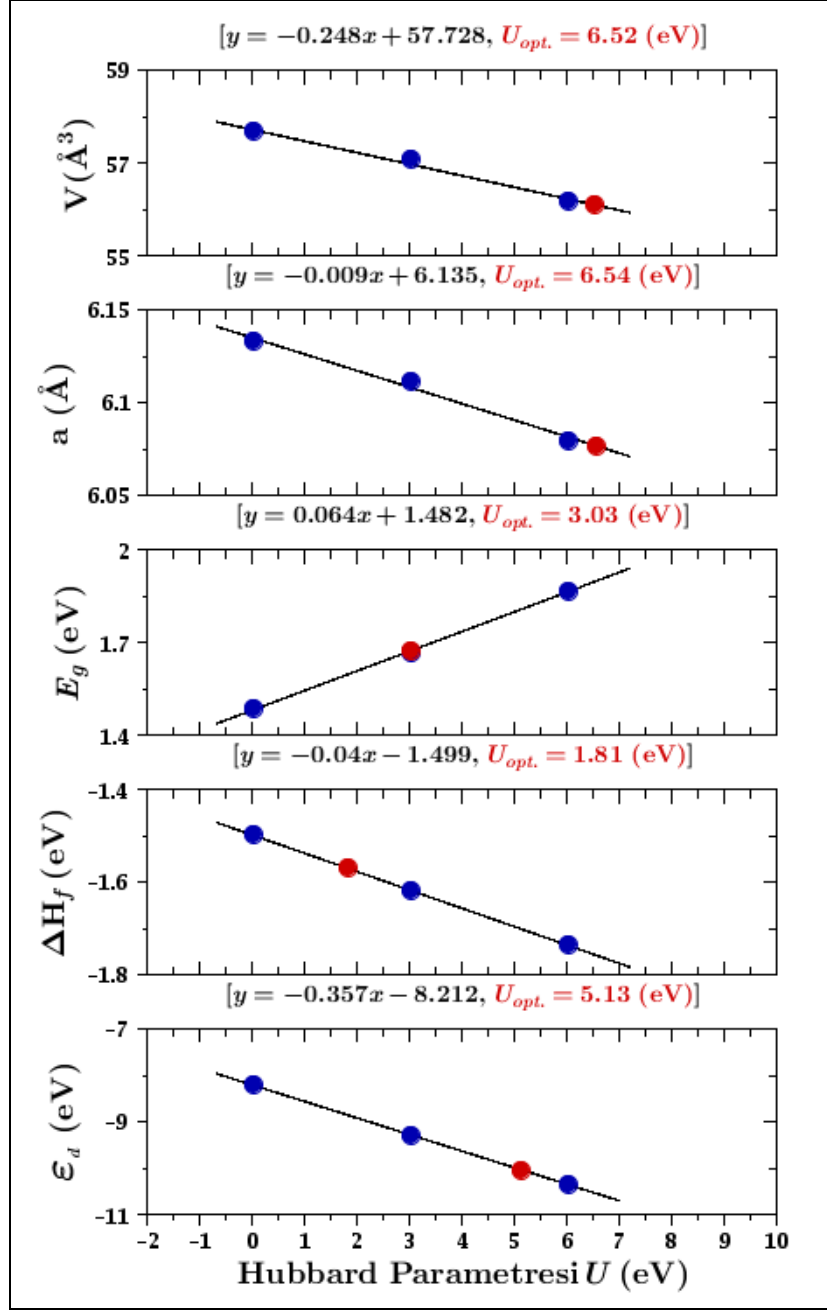
Şekil C1.8: Sfalerit (B3) c -CdS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



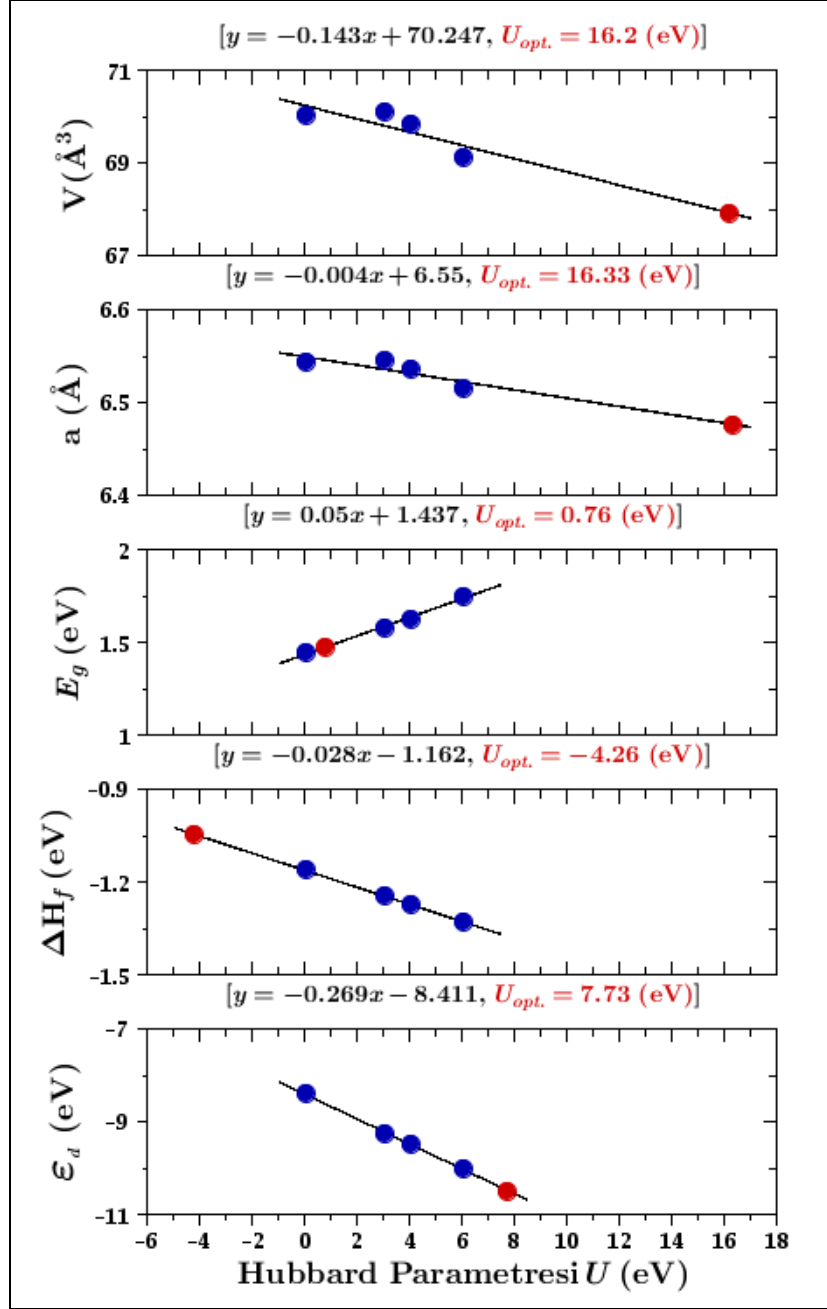
Şekil C1.9: Vürtzit (B4) w -CdS yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



Şekil C1.10: Vürtzit (B4) w -CdSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



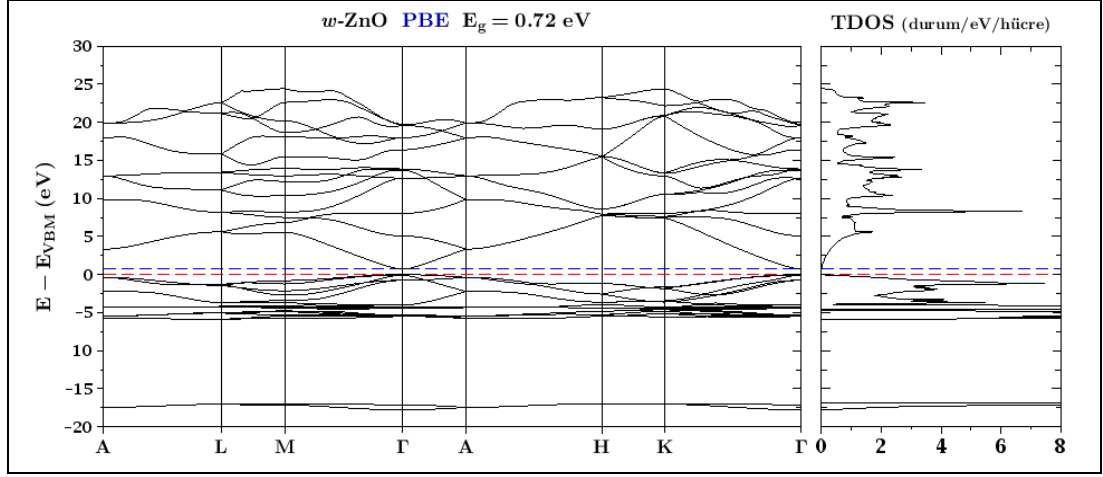
Şekil C1.11: Sflerit (B3) c -CdSe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.



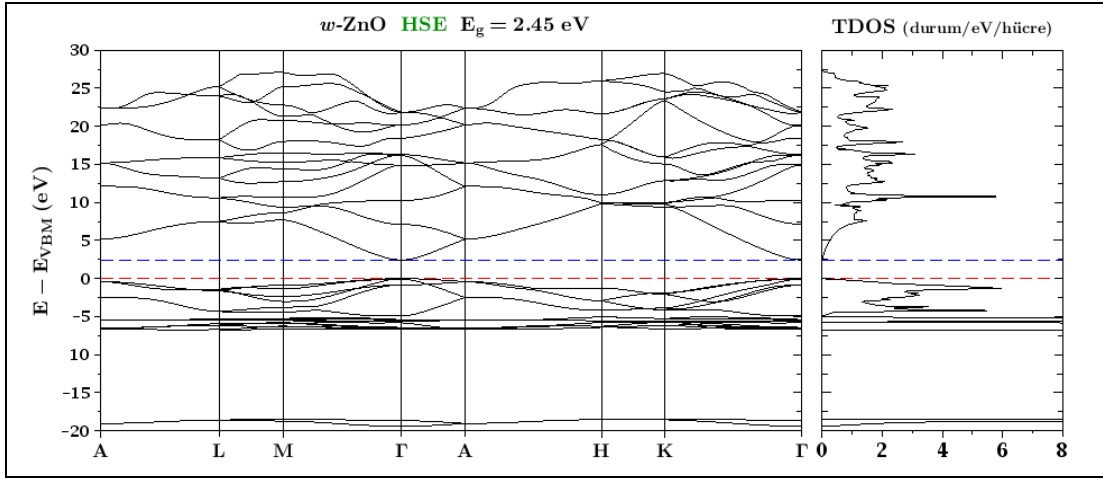
Şekil C1.12: Sfalerit (B3) CdTe yapısı için kristal yapı, enerjetik ve elektronik yapı değerlerinin Hubbard U parametresine göre değişimleri.

Ek D: Çinko ve Kadmiyum Mono-kalkojenlerinin Bant Yapıları

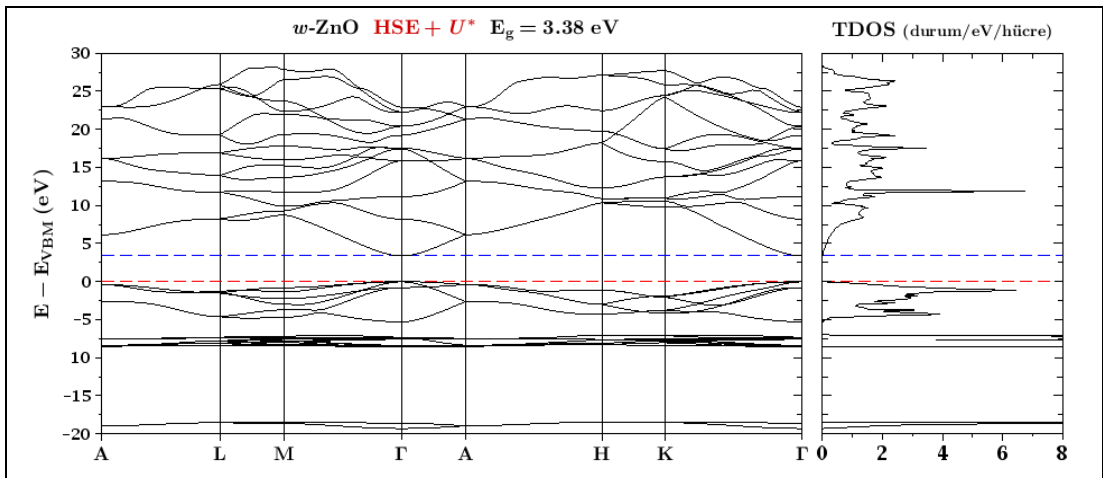
Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, PBE, HSE ve HSE+*U* yaklaşımlarından elde edilen bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri bu bölümde verilmiştir. Bant yapısı ve TDOS grafiklerinde enerji değerleri valans bant maksimumuna (VBM) göre çizilmiştir. Grafiklerinde yatay kırmızı kesik çizgi VBM'yi gösterirken, kesik mavi çizgi ise iletim bandı minimum (CBM) değerini göstermektedir.



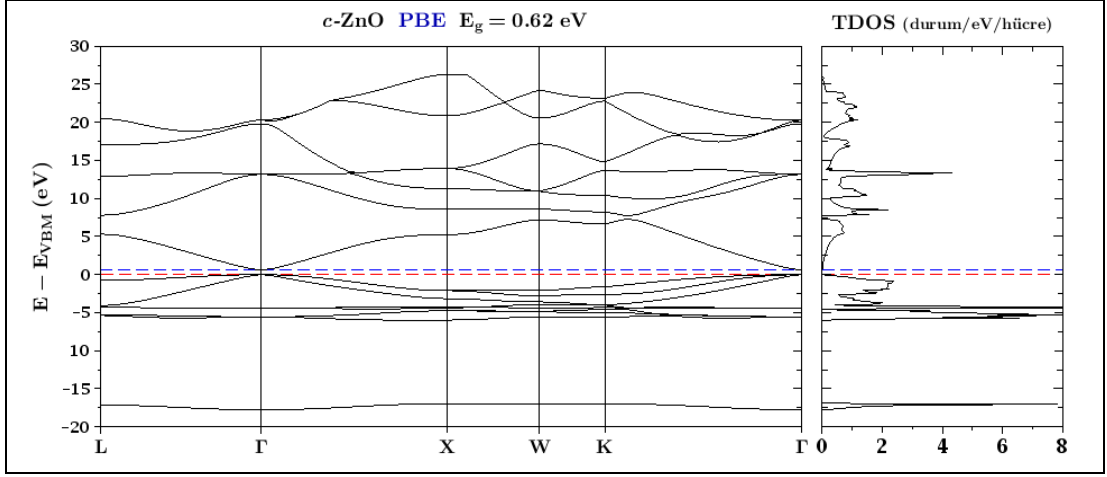
Şekil D1.1: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan w -ZnO için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



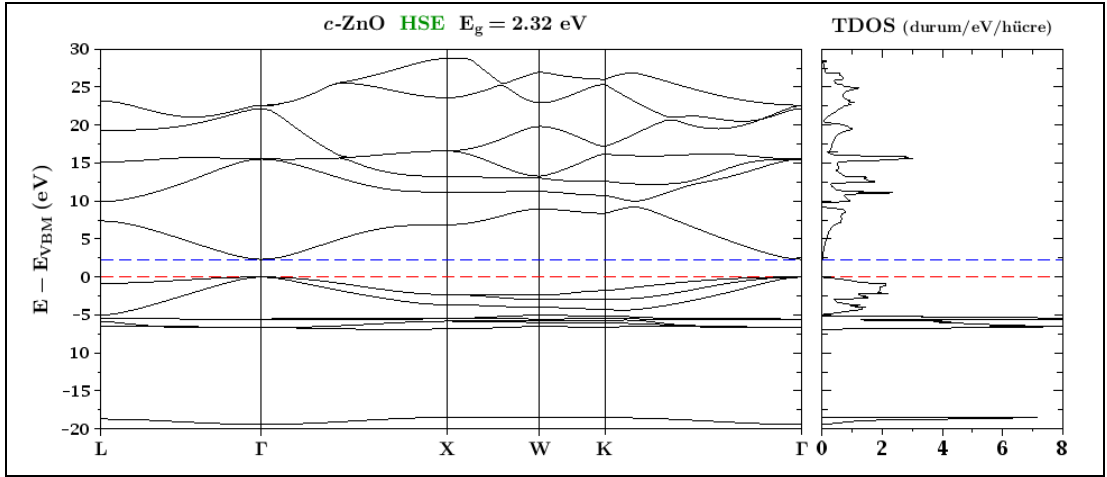
Şekil D1.2: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan w -ZnO için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



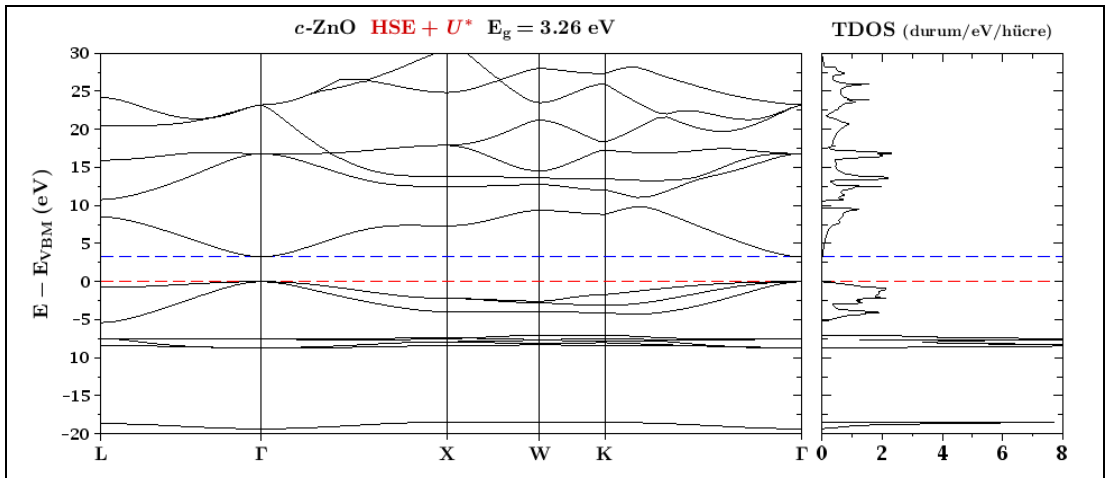
Şekil D1.3: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan w -ZnO için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



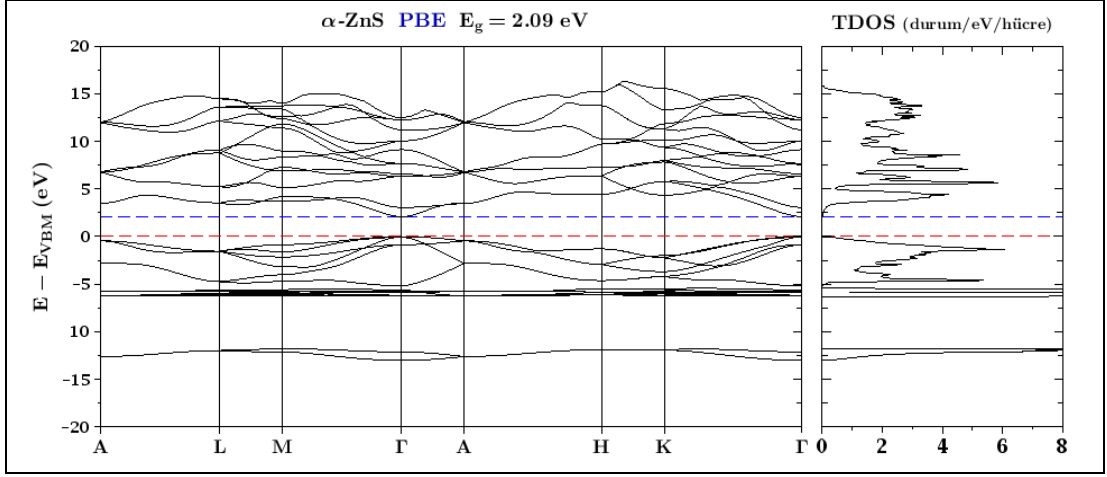
Şekil D1.4: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-ZnO için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



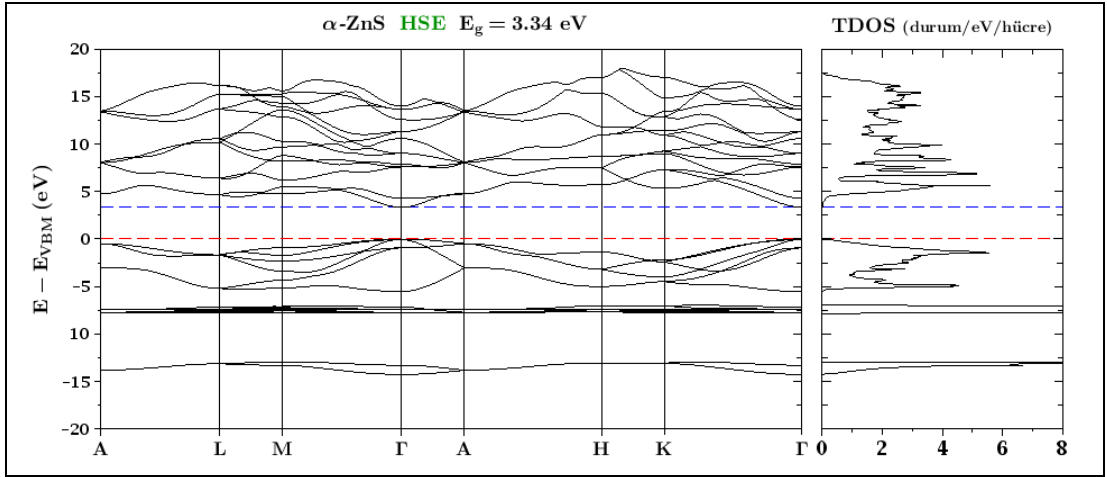
Şekil D1.5: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-ZnO için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



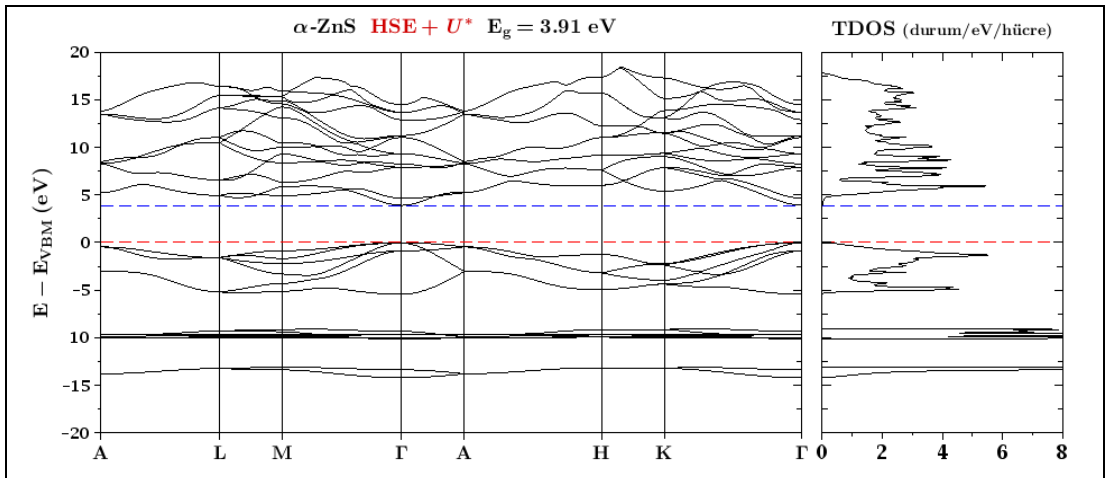
Şekil D1.6: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan *c*-ZnO için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



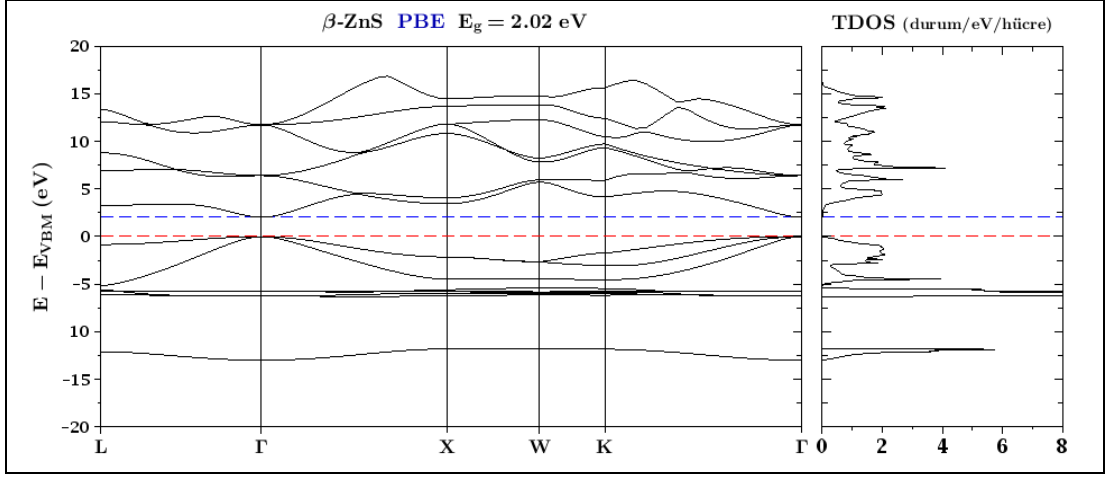
Şekil D1.7: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan α -ZnS için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



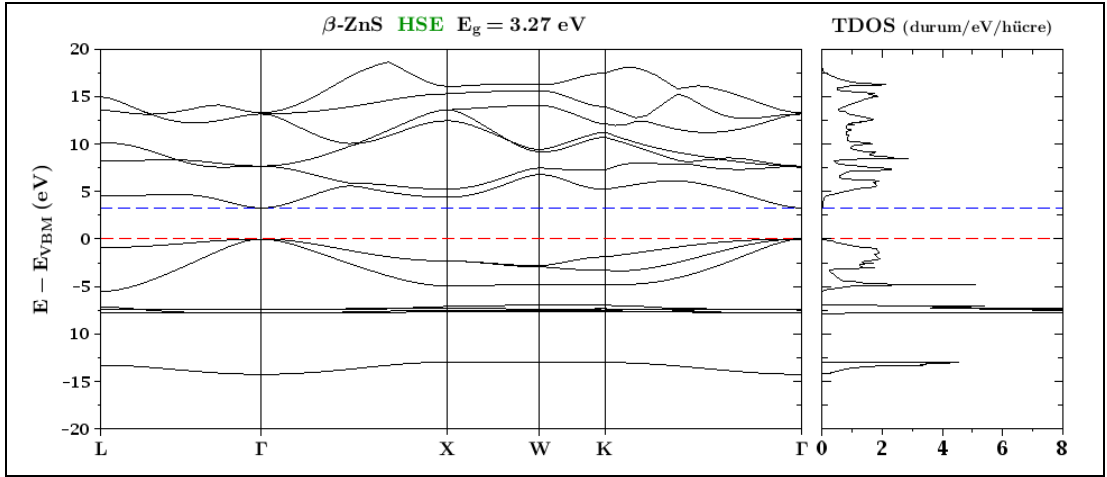
Şekil D1.8: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan α -ZnS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



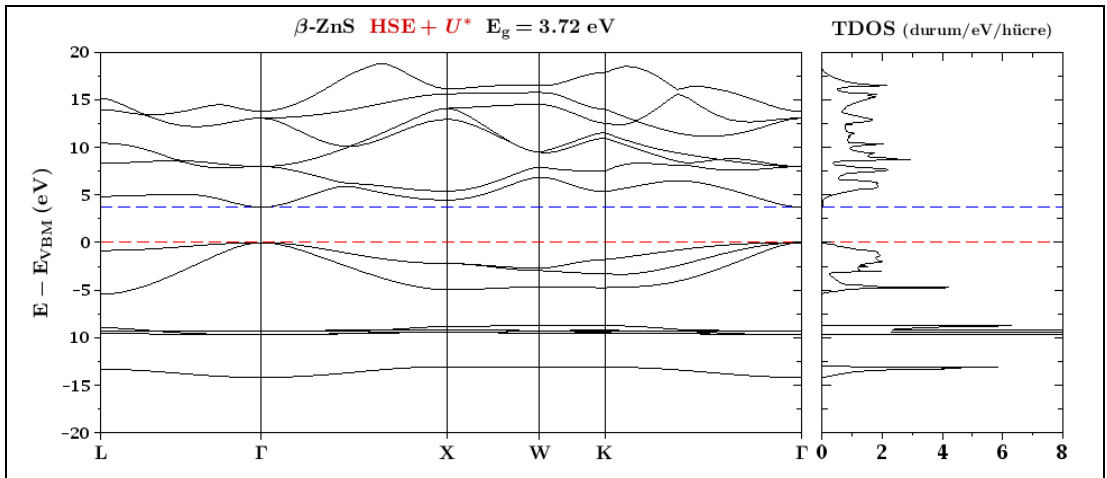
Şekil D1.9: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan α -ZnS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



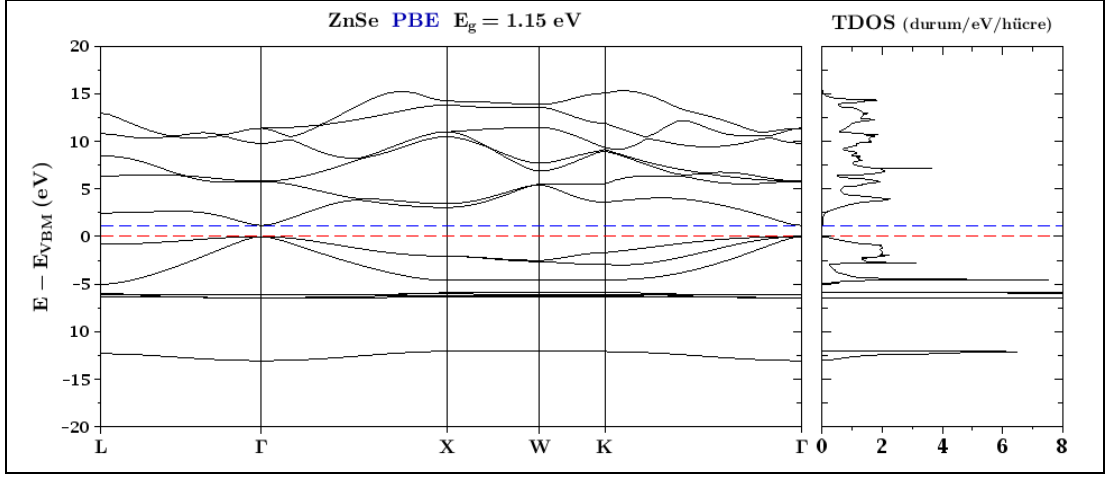
Şekil D1.10: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan β -ZnS için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



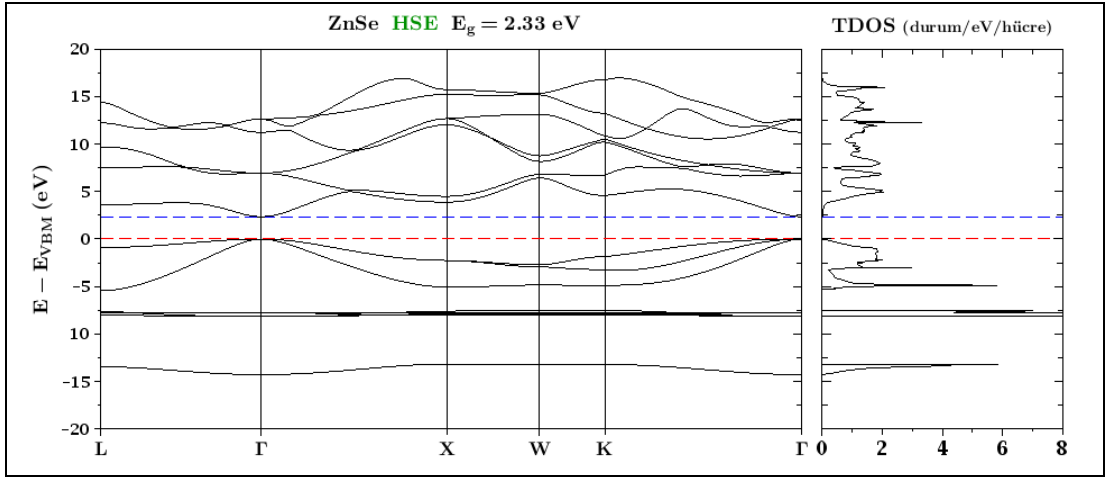
Şekil D1.11: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan β -ZnS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



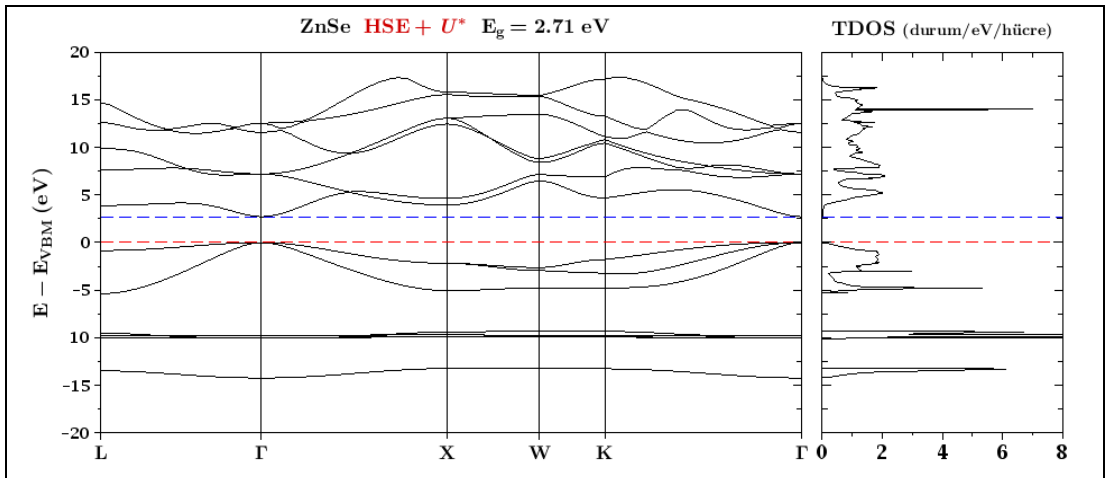
Şekil D1.12: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan β -ZnS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



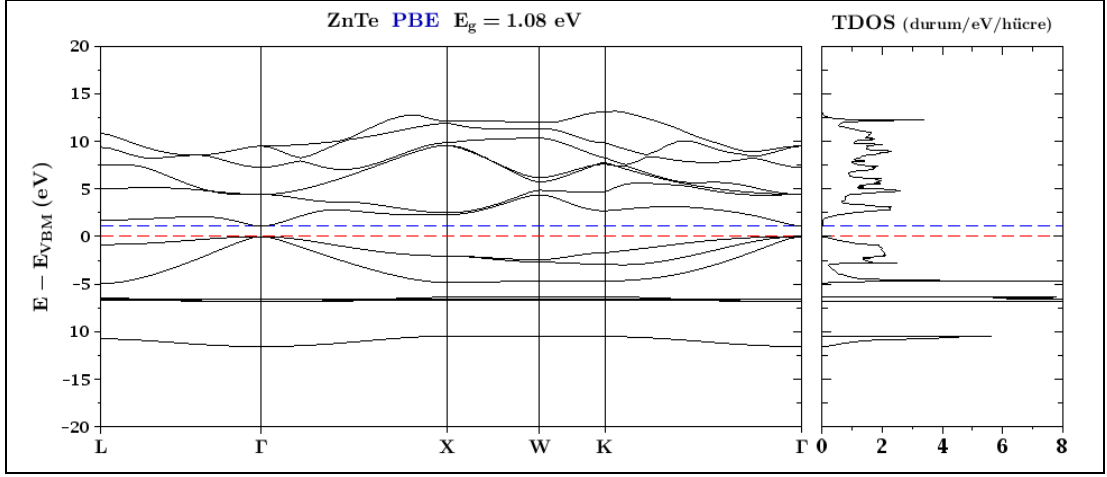
Şekil D1.13: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan ZnSe için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



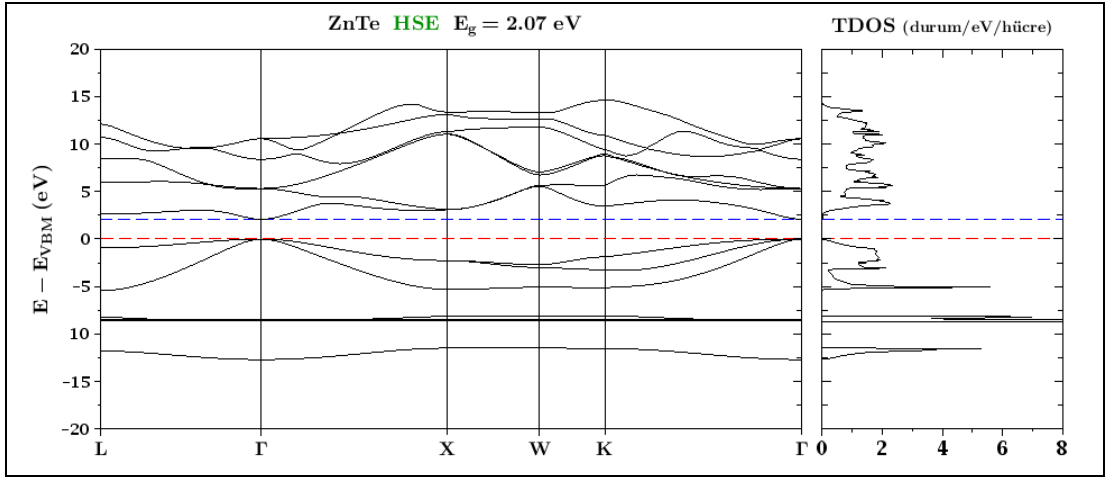
Şekil D1.14: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan ZnSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



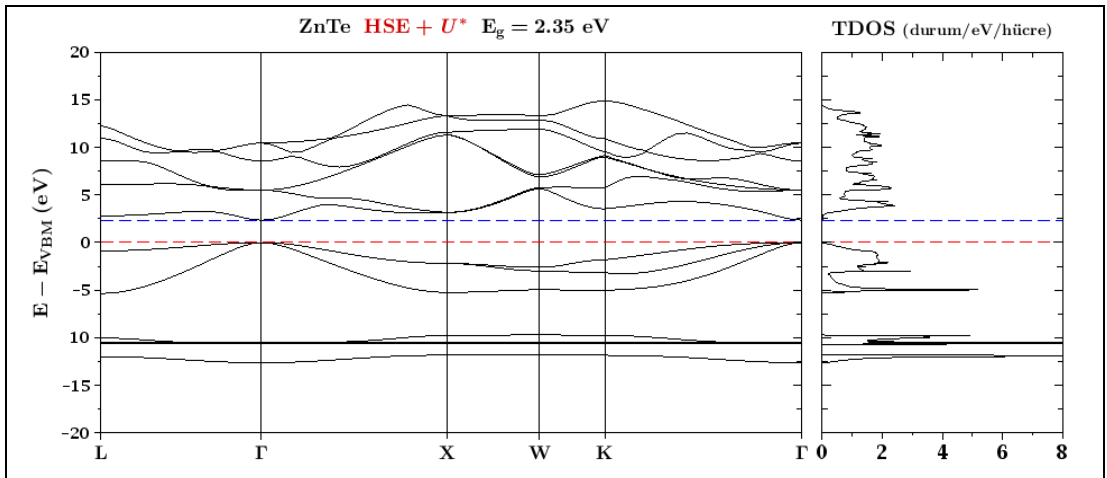
Şekil D1.15: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan ZnSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



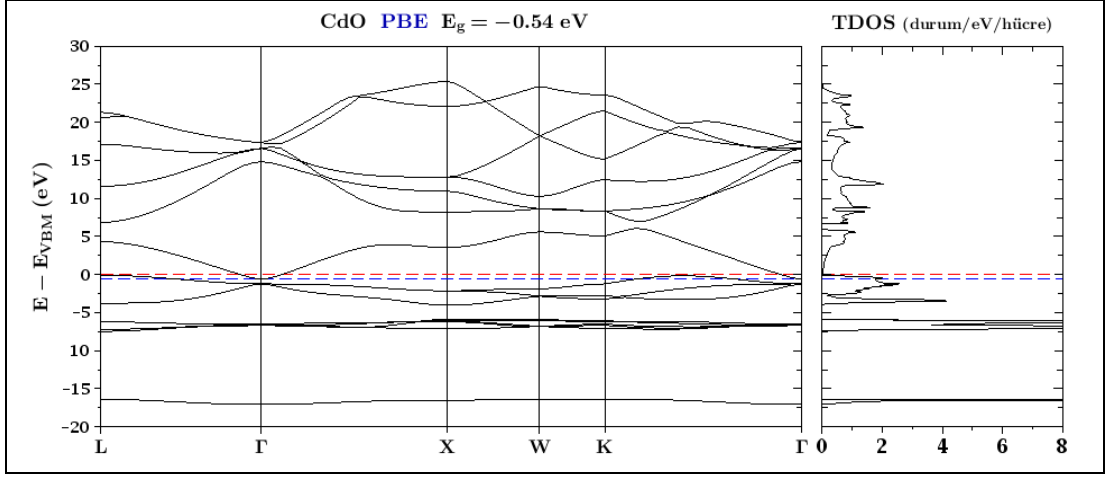
Şekil D1.16: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan ZnTe için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



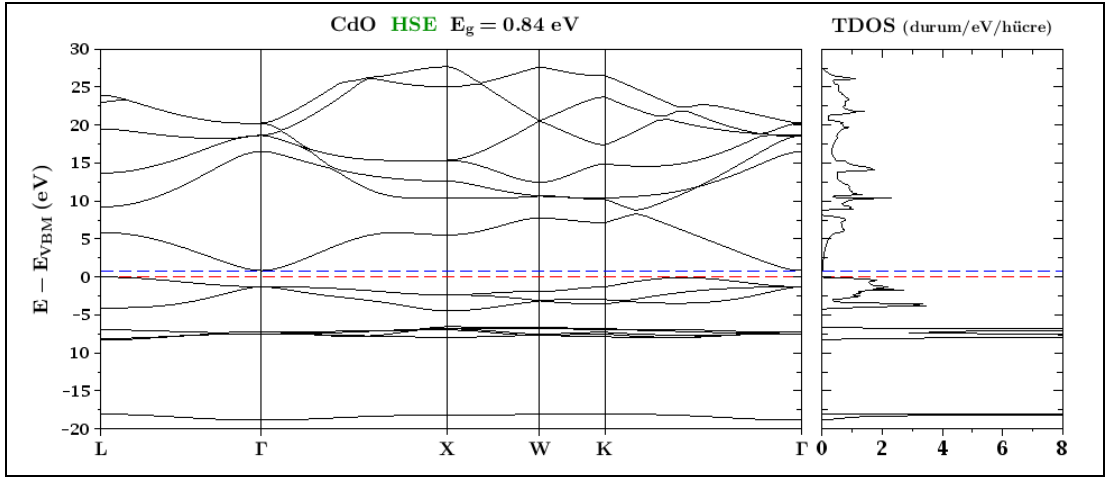
Şekil D1.17: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan ZnTe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



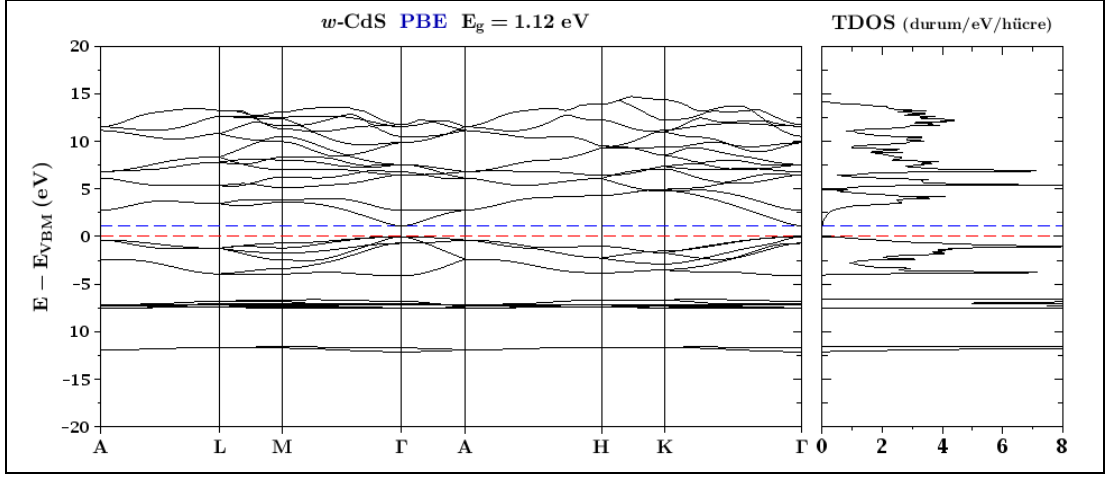
Şekil D1.18: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan ZnTe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



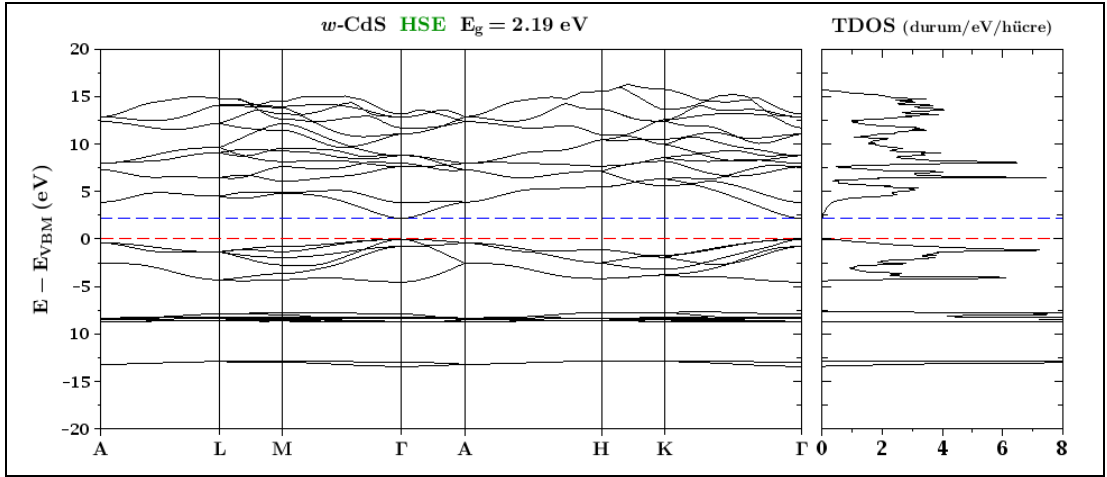
Şekil D1.19: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan CdO için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



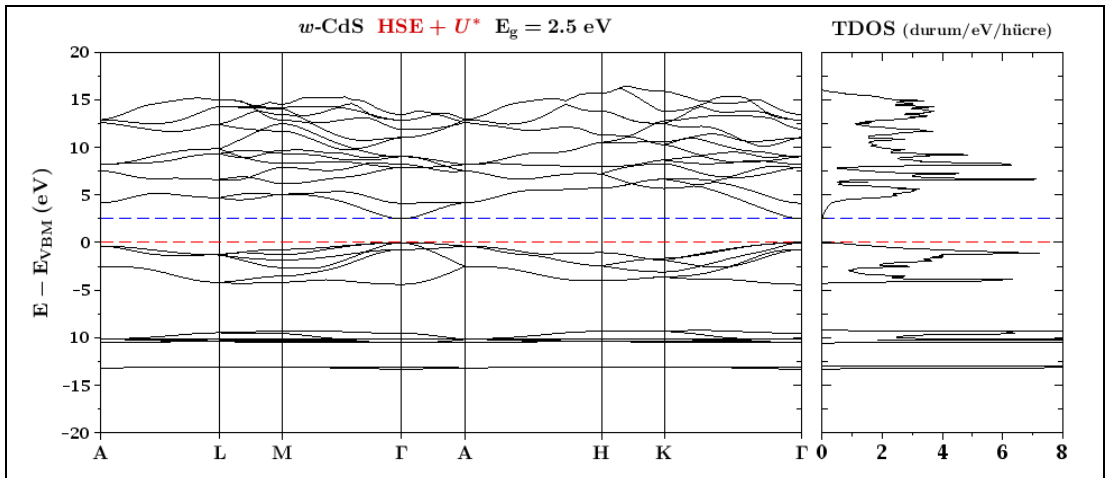
Şekil D1.20: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan CdO için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



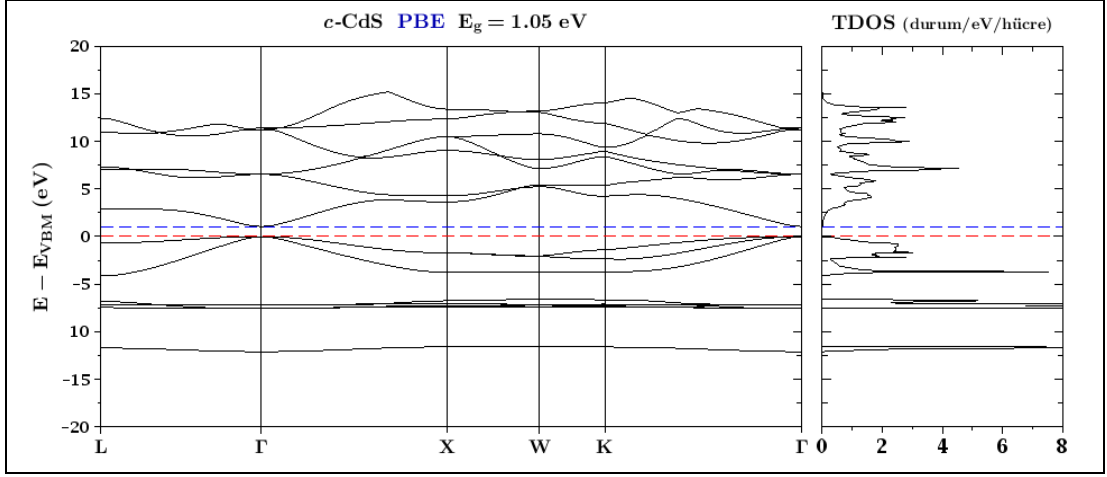
Şekil D1.21: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan *w*-CdS için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



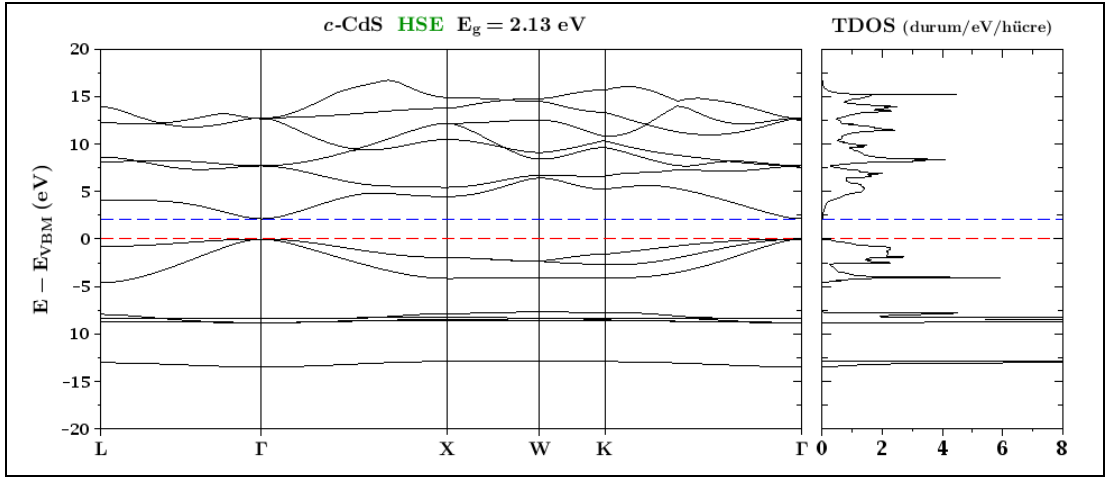
Şekil D1.22: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan *w*-CdS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



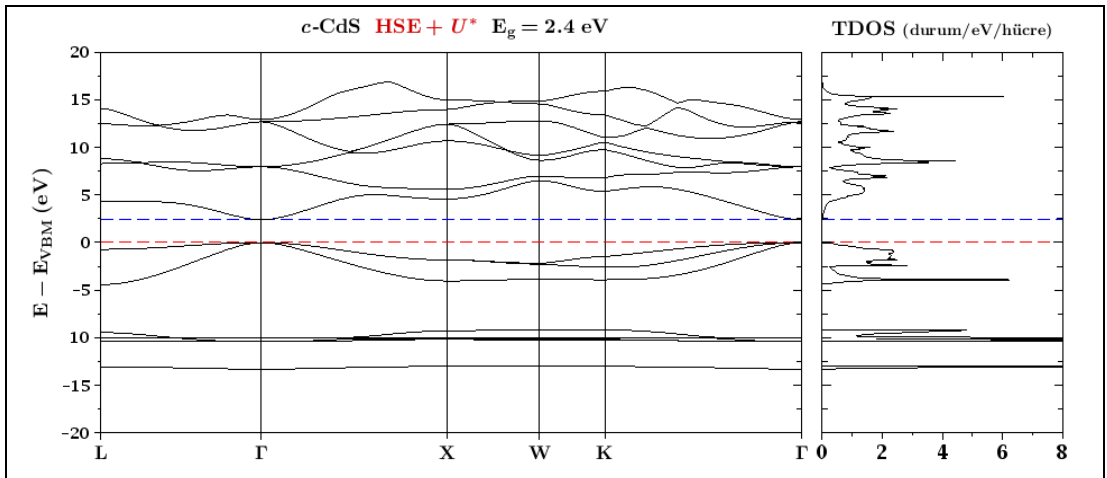
Şekil D1.23: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan *w*-CdS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



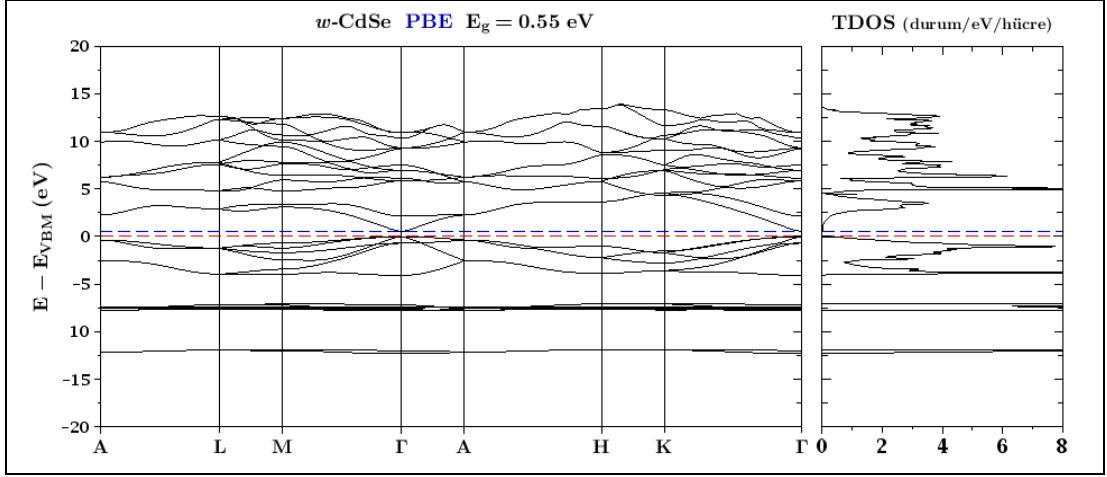
Şekil D1.24: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-CdS için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



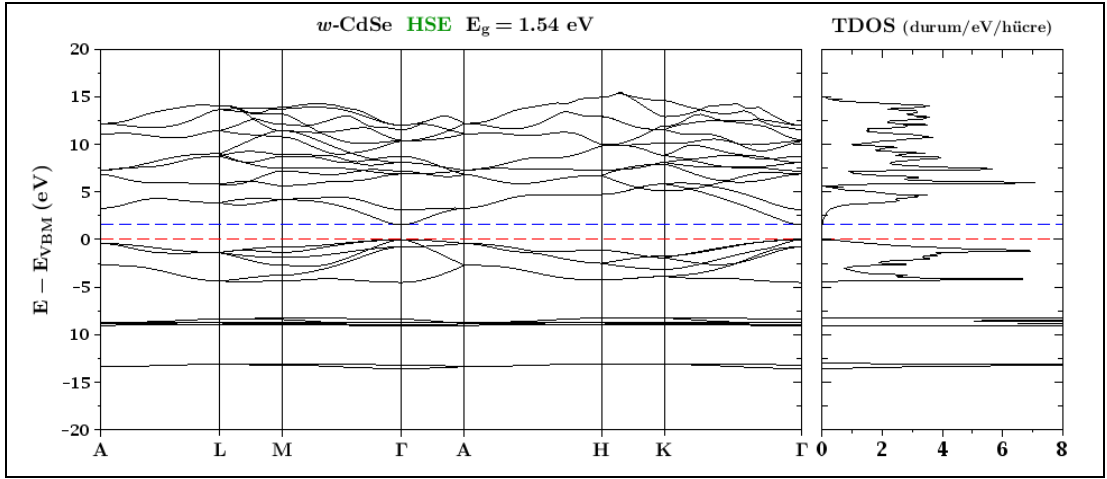
Şekil D1.25: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-CdS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



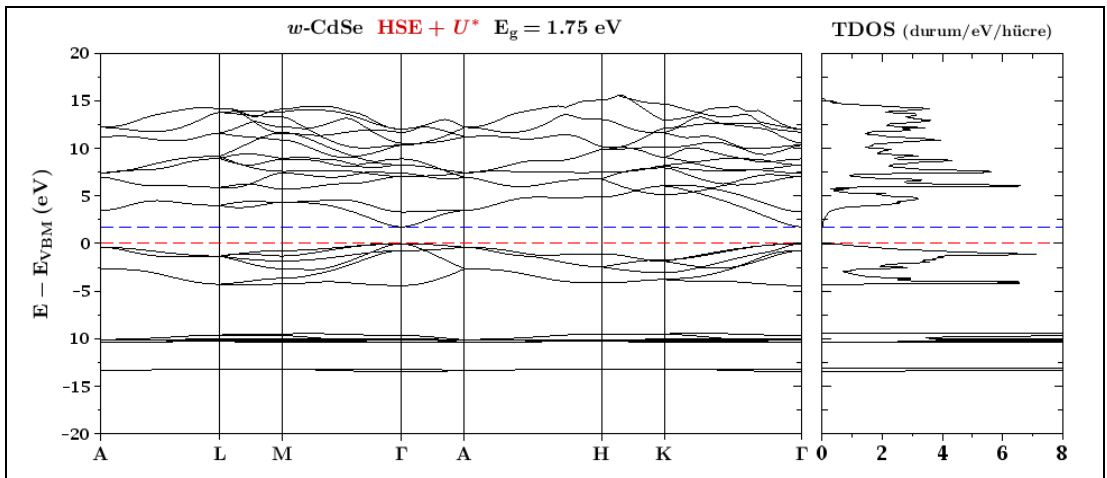
Şekil D1.26: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan *c*-CdS için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



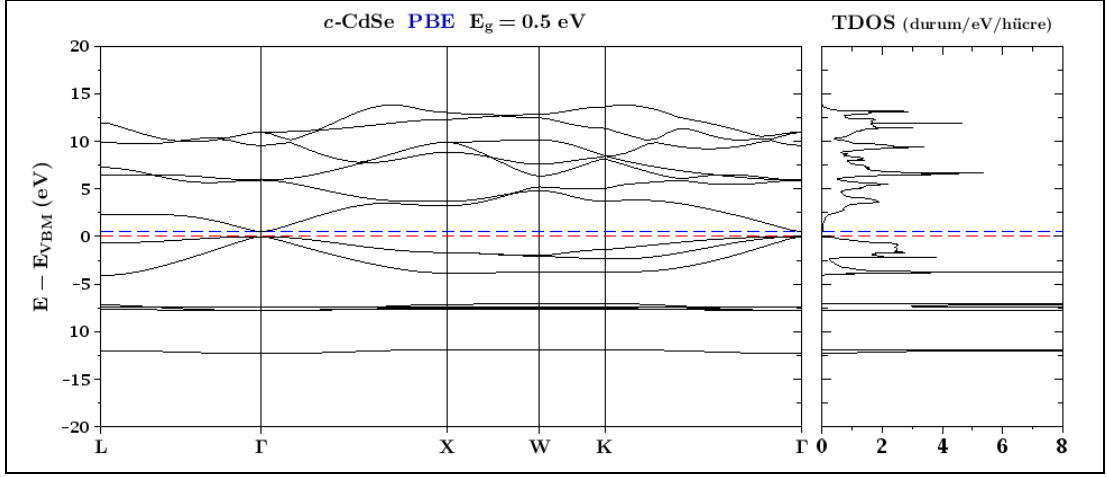
Şekil D1.27: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan w -CdSe için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



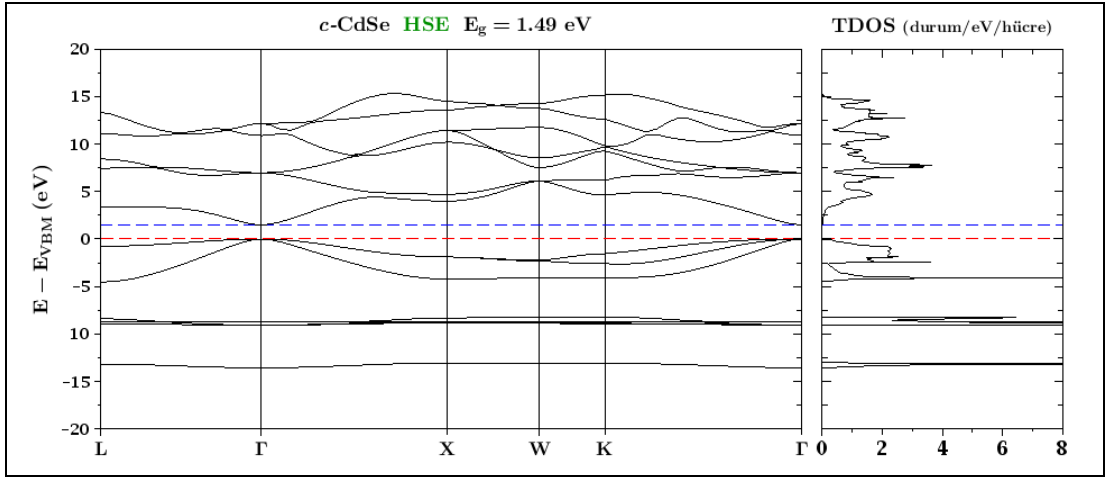
Şekil D1.28: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan w -CdSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



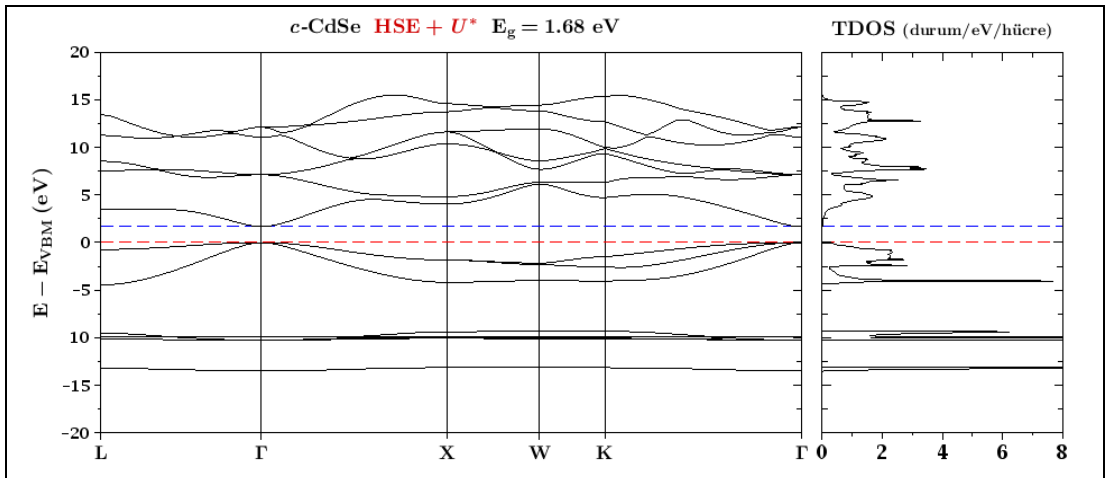
Şekil D1.29: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan w -CdSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



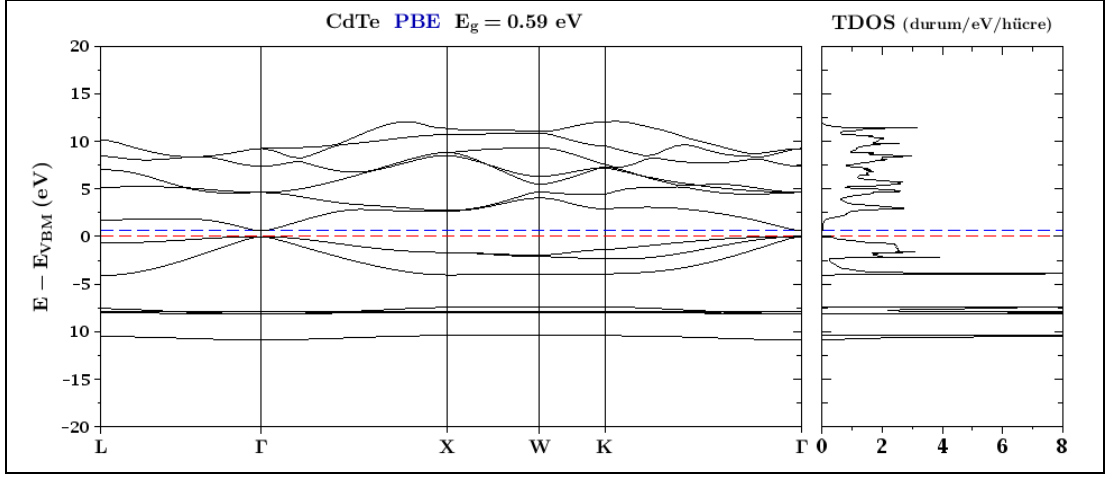
Şekil D1.30: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-CdS için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



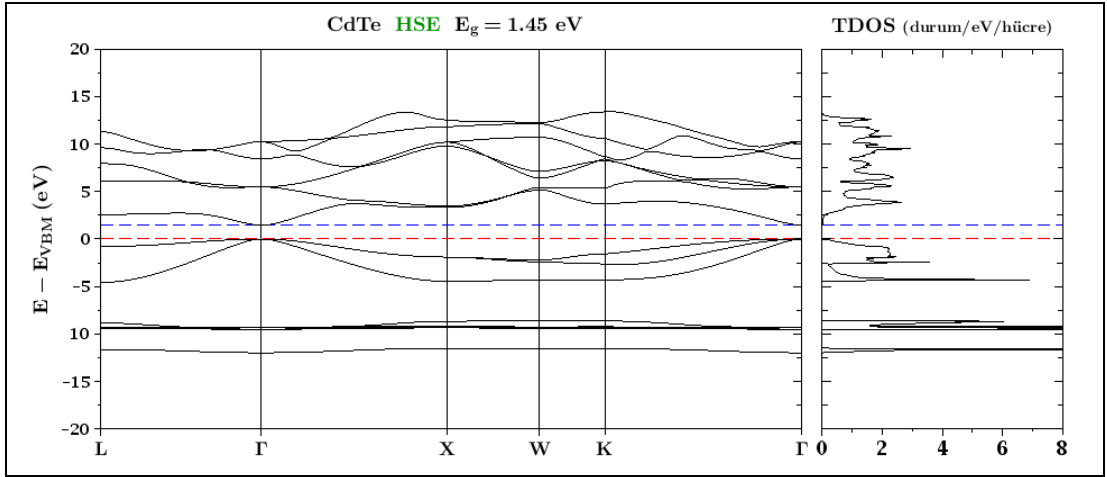
Şekil D1.31: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan *c*-CdSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



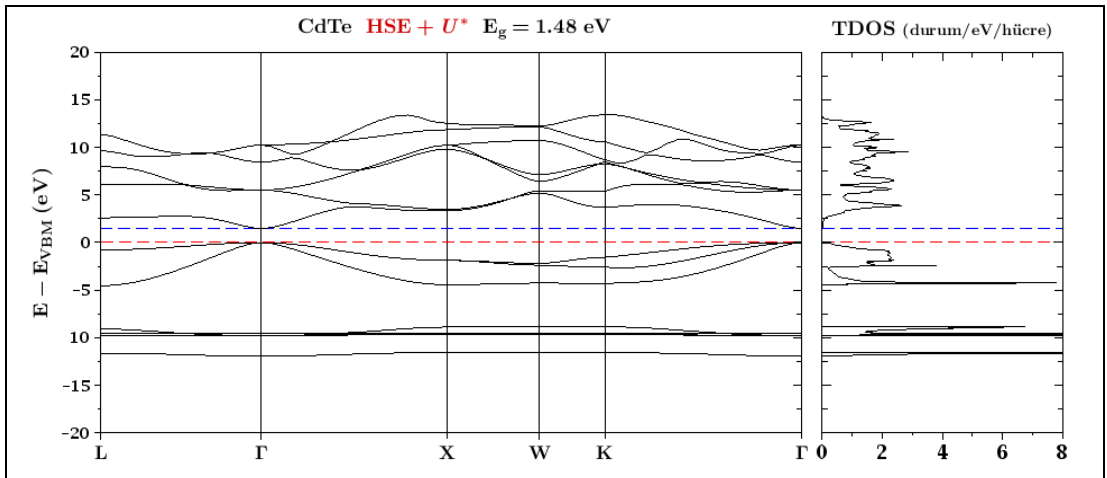
Şekil D1.32: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan *c*-CdSe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



Şekil D1.33: PBE fonksiyoneli ile hesaplanan CdTe için bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu (TDOS).



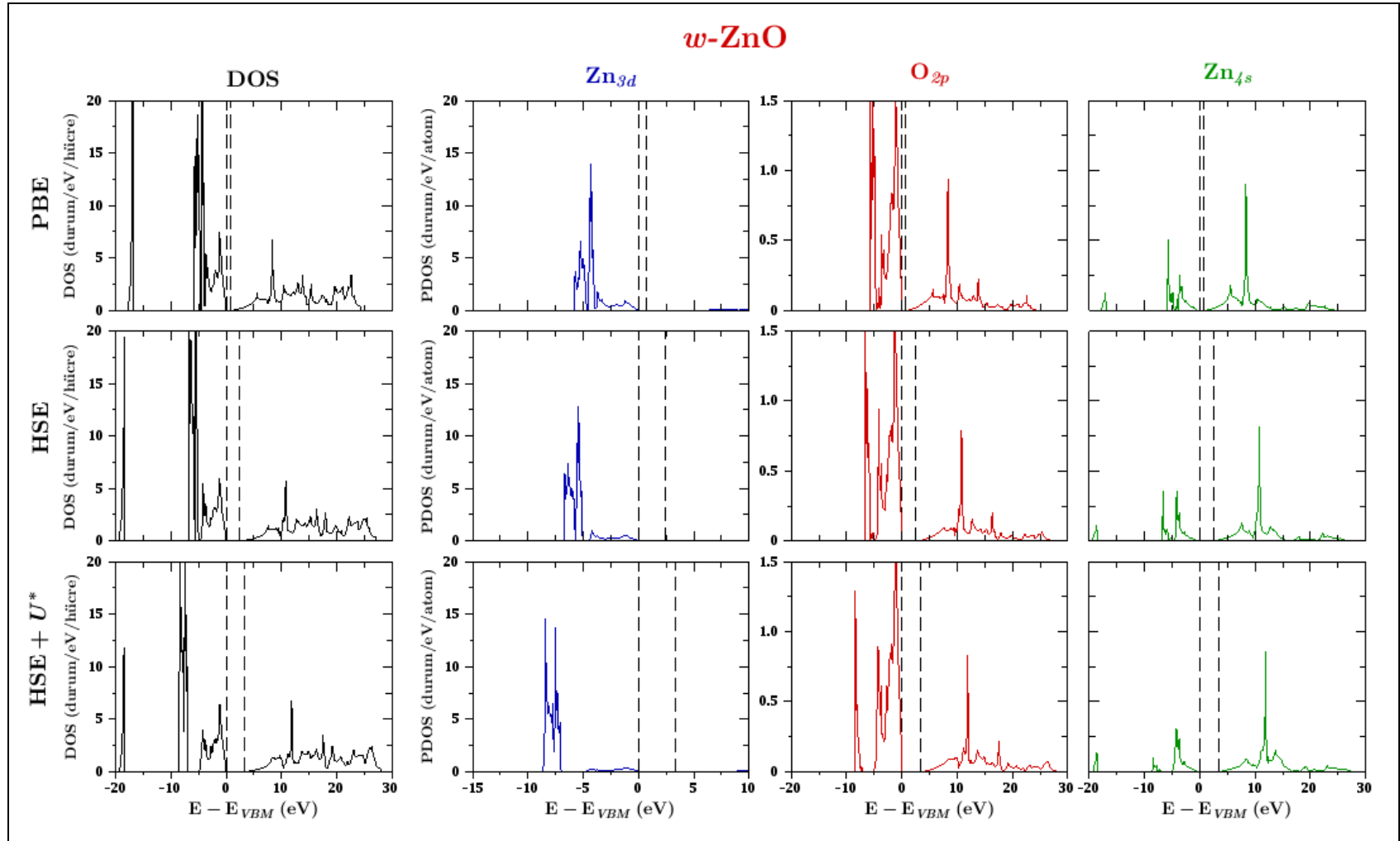
Şekil D1.34: HSE fonksiyoneli ile hesaplanan CdTe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).



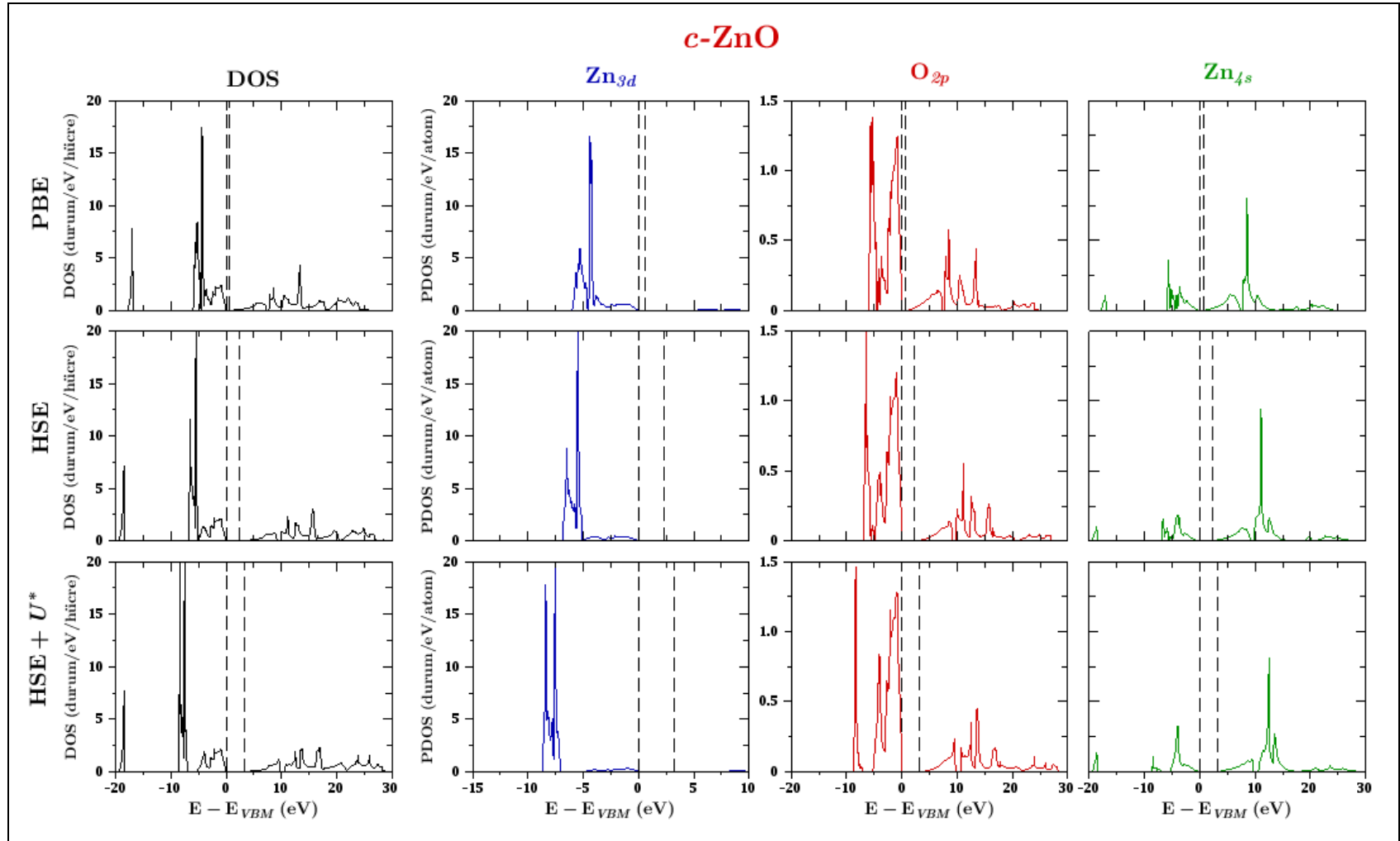
Şekil D1.35: HSE+ U yaklaşımı ile hesaplanan CdTe için bant yapısı ve durum yoğunluğu (TDOS).

Ek E: Çinko ve Kadmiyum Mono-kalkojenlerinin Toplam ve Kismi Durum Yoğunlukları

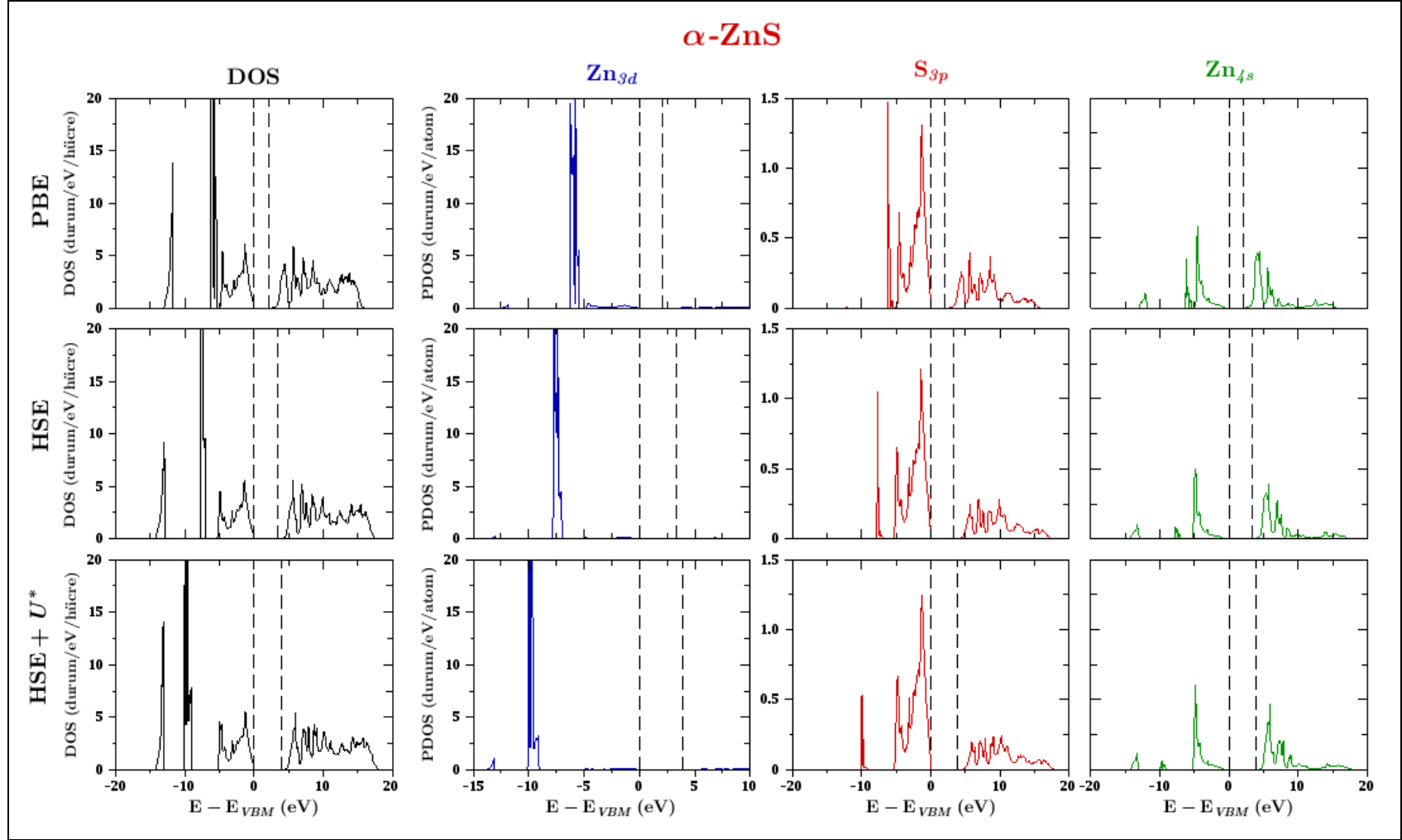
Çinko ve kadmiyum mono-kalkojenlerinin, PBE, HSE ve HSE+ U yaklaşımlarından elde edilen toplam (TDOS) ve kismi (PDOS) durum yoğunluğu grafikleri bu bۆlümde verilmiştir. Grafiklerde yatay satırlar hesaplama türlerini, dişey sütünlar ise sırasıyla mono-kalkojenler için TDOS ve metal d , kalkojen p ve metal s orbitallerine ait PDOS grafiklerini göstermektedir. Grafiklerde enerji değerleri valans band maksimuma göre çizilmiştir. Diřey kesik çizgiler valans bant maksimum (VBM) ile iletim bandı minimum (CBM) değerlerini göstermektedir.



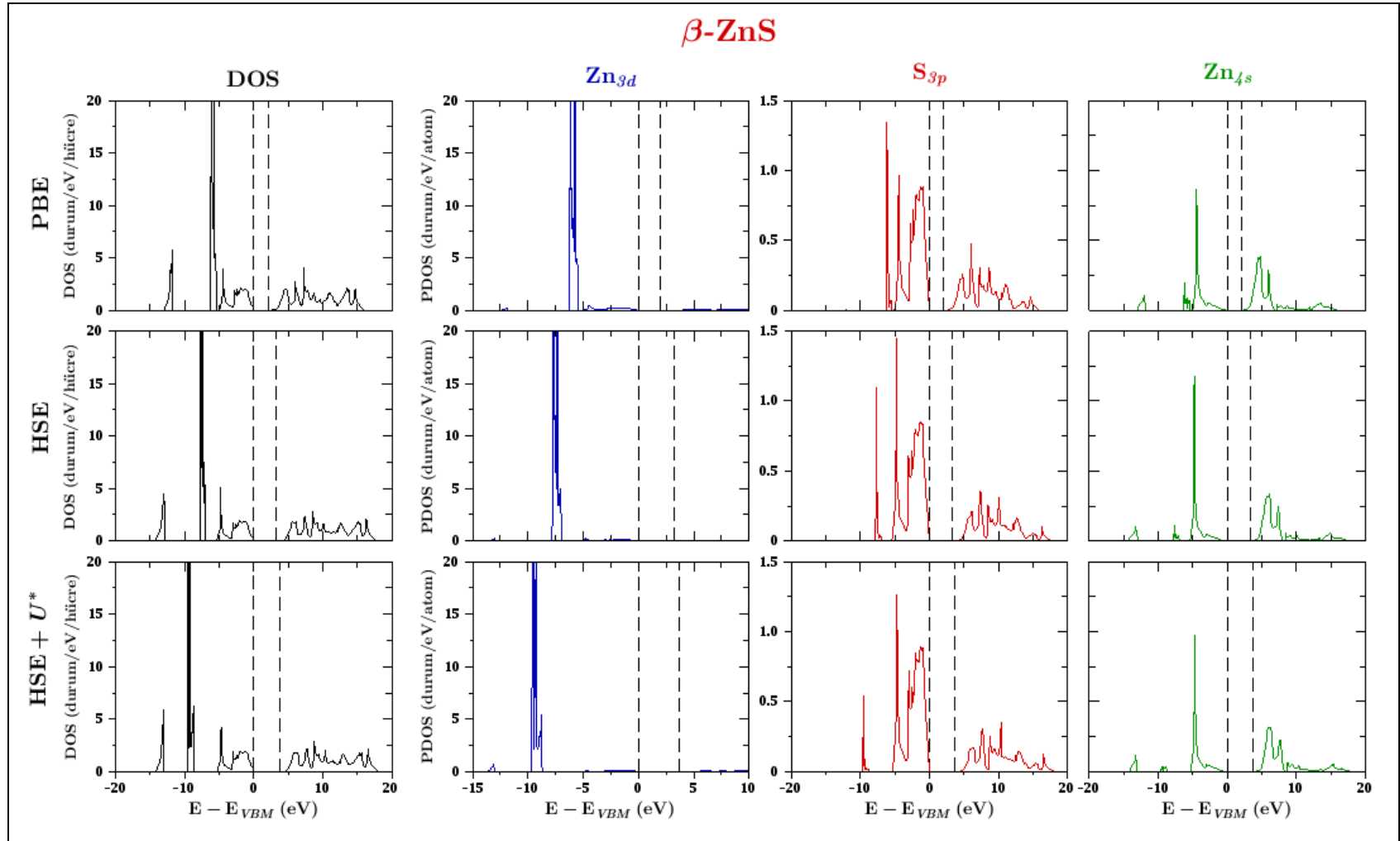
Şekil E1.1: *w*-ZnO için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



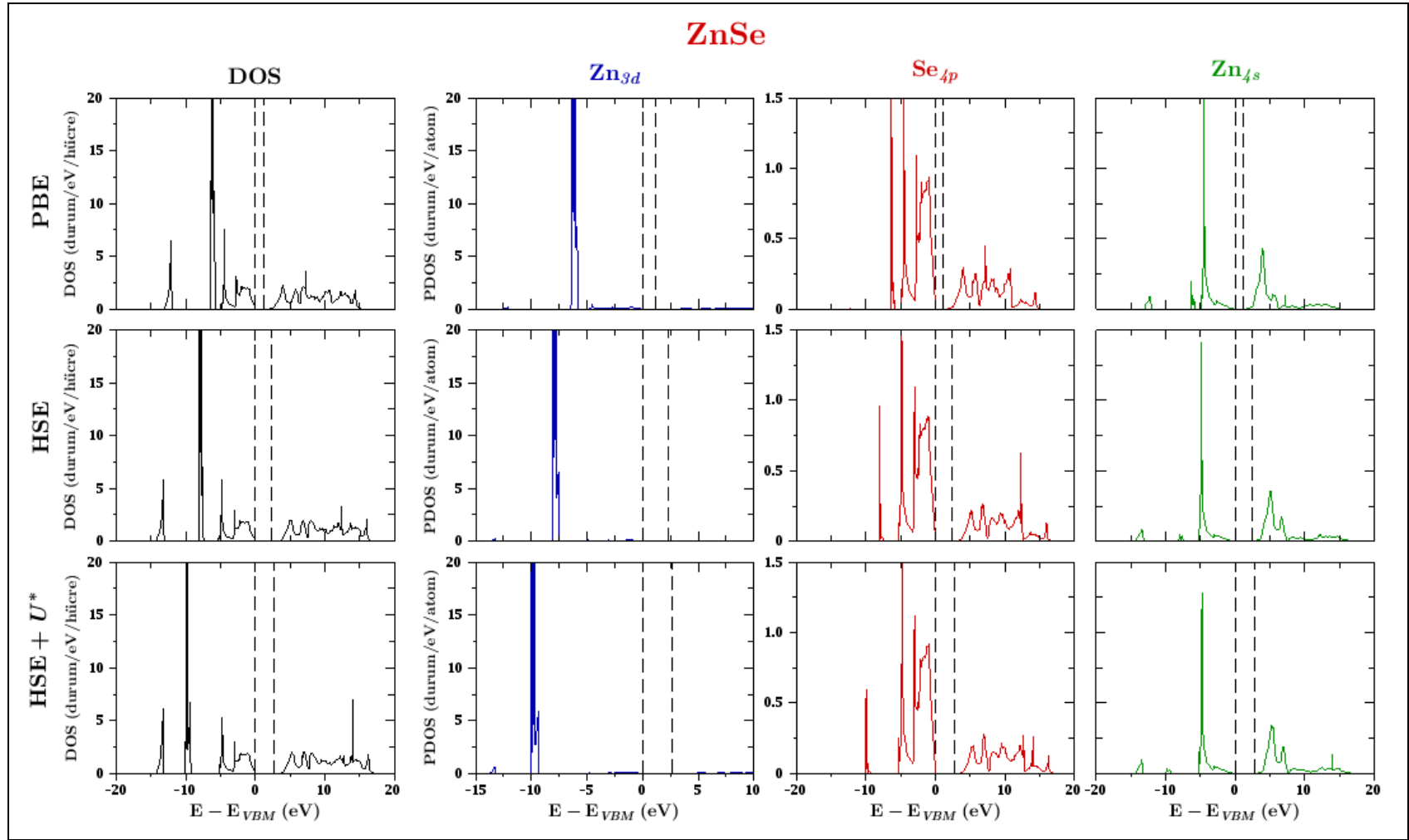
Şekil E1.2: *c*-ZnO için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



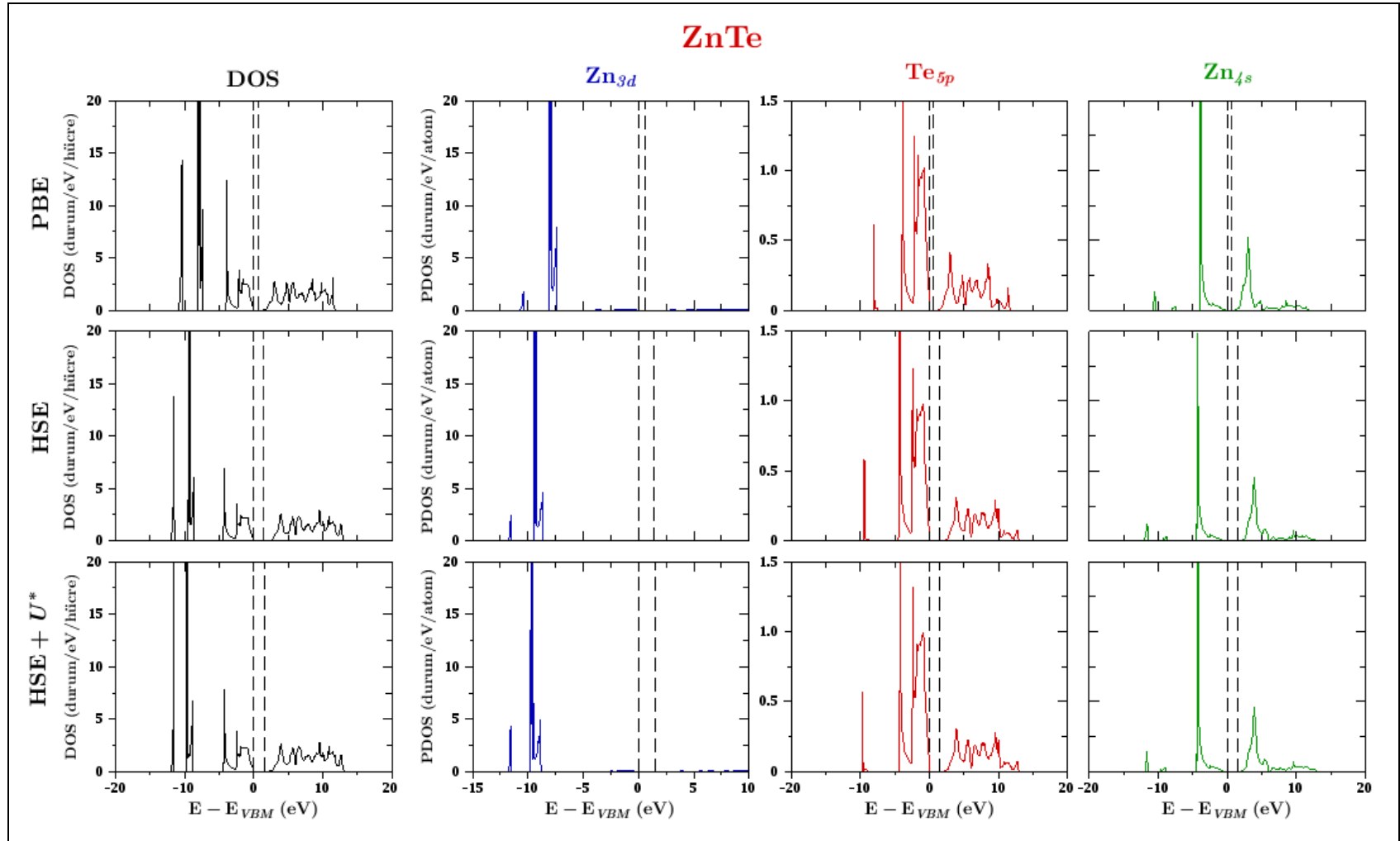
Şekil E1.3: α -ZnS için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



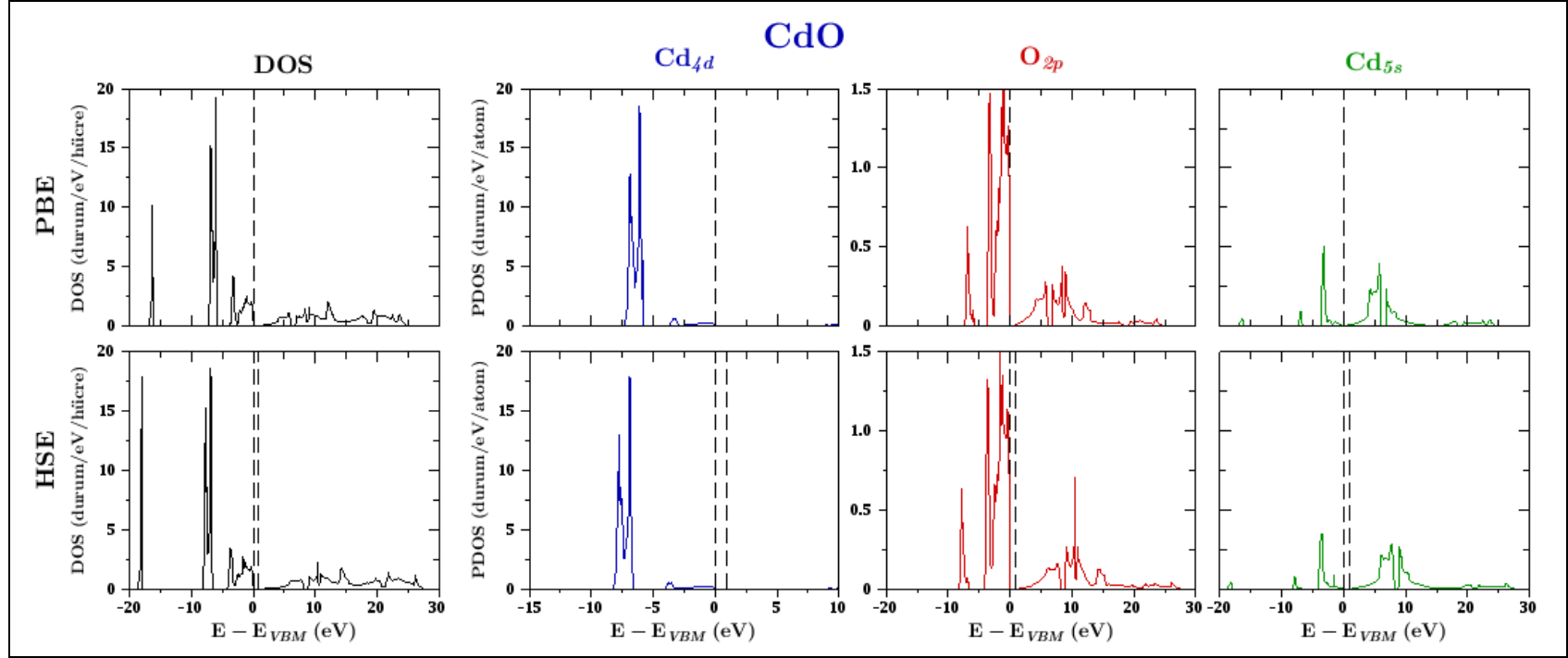
Şekil E1.4: β -ZnS için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



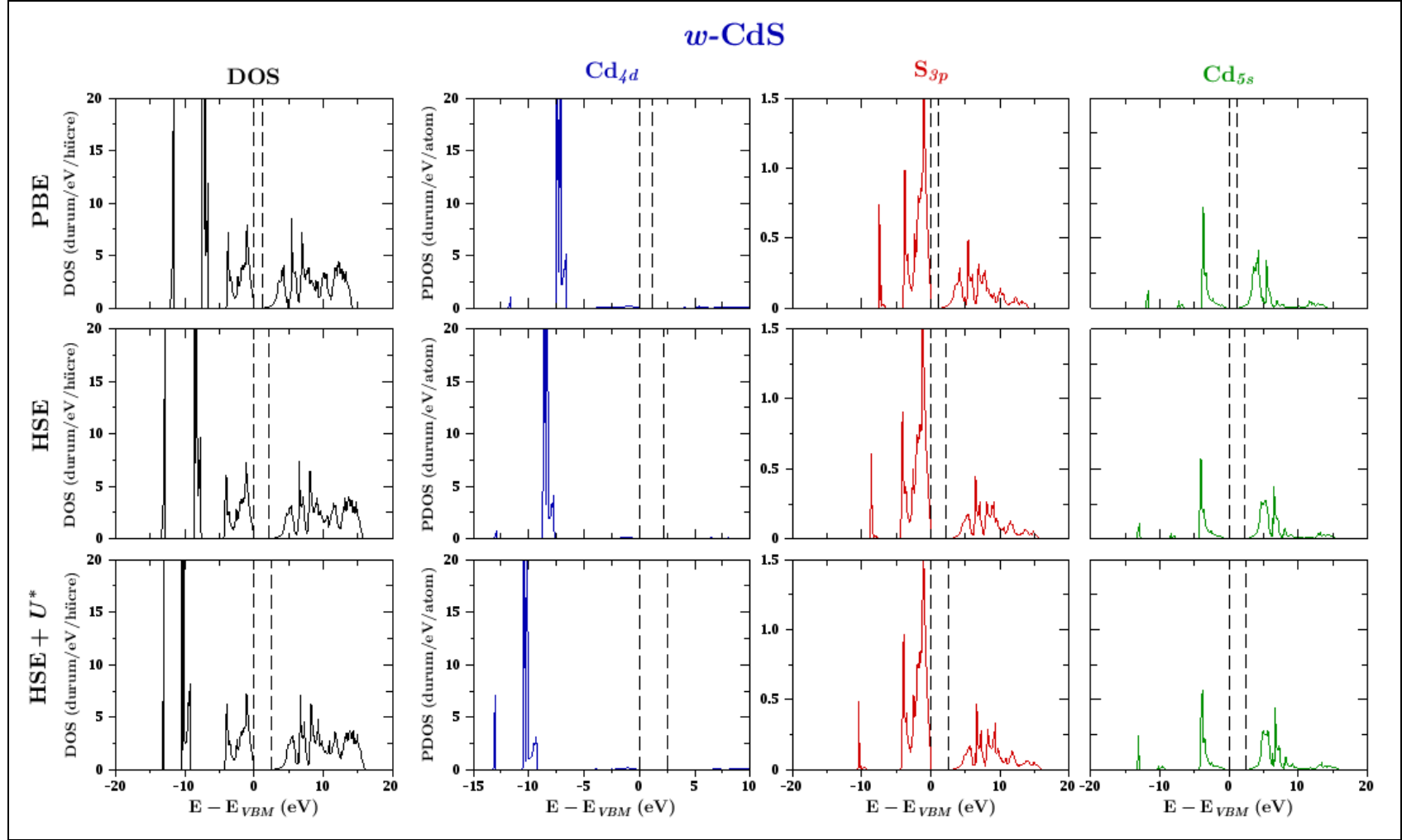
Şekil E1.5: ZnS için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



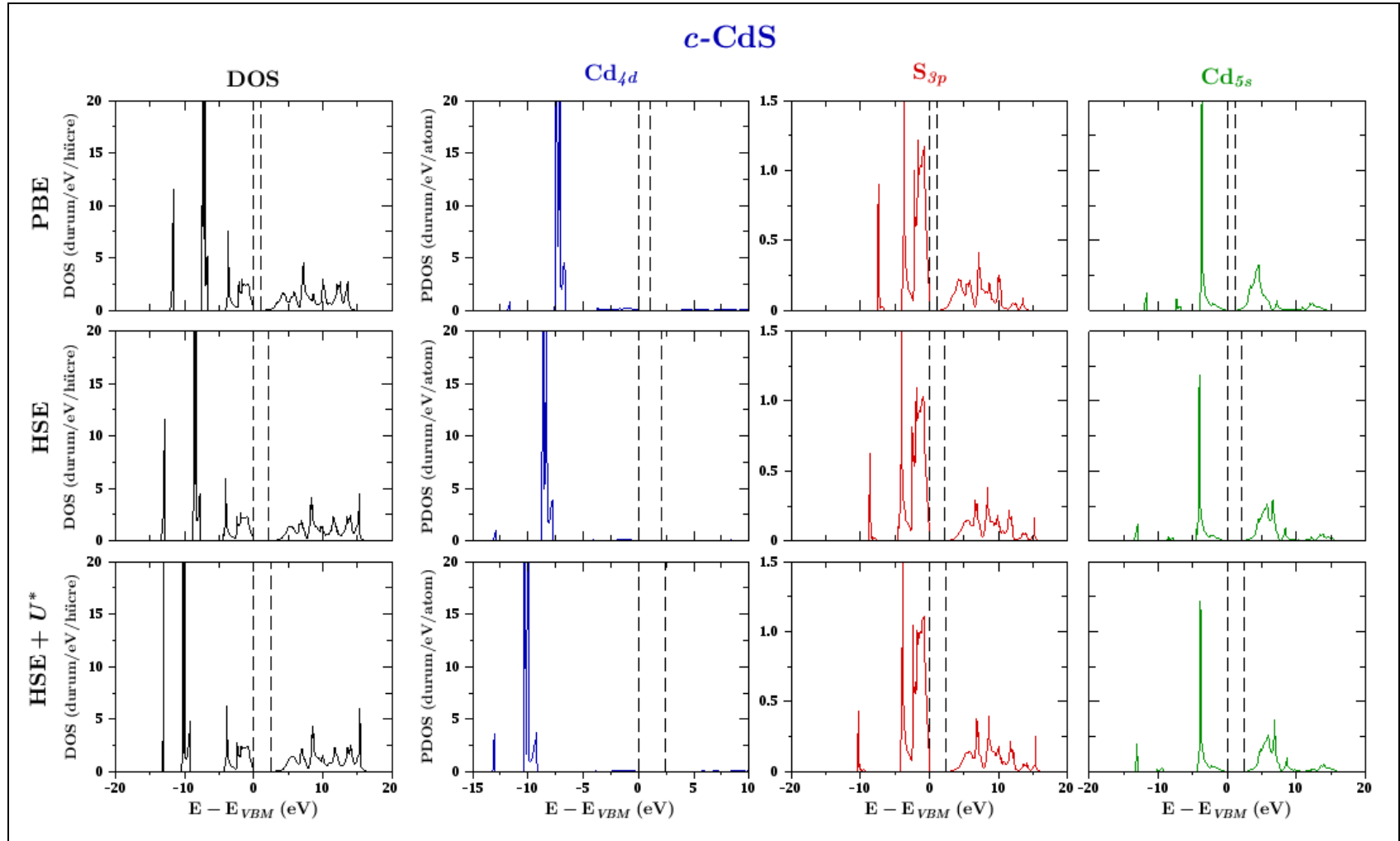
Şekil E1.6: ZnTe için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



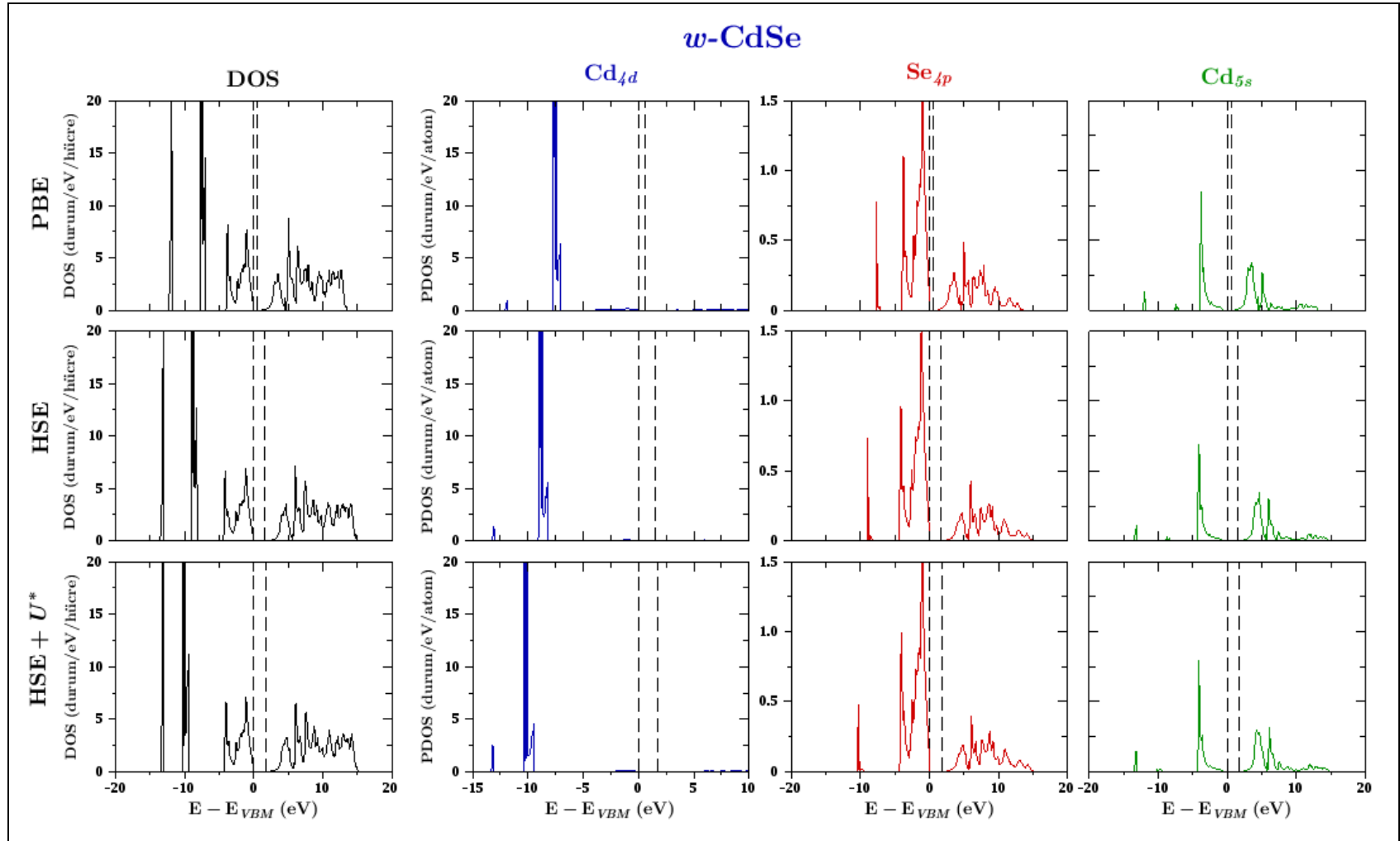
Şekil E1.7: CdO için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



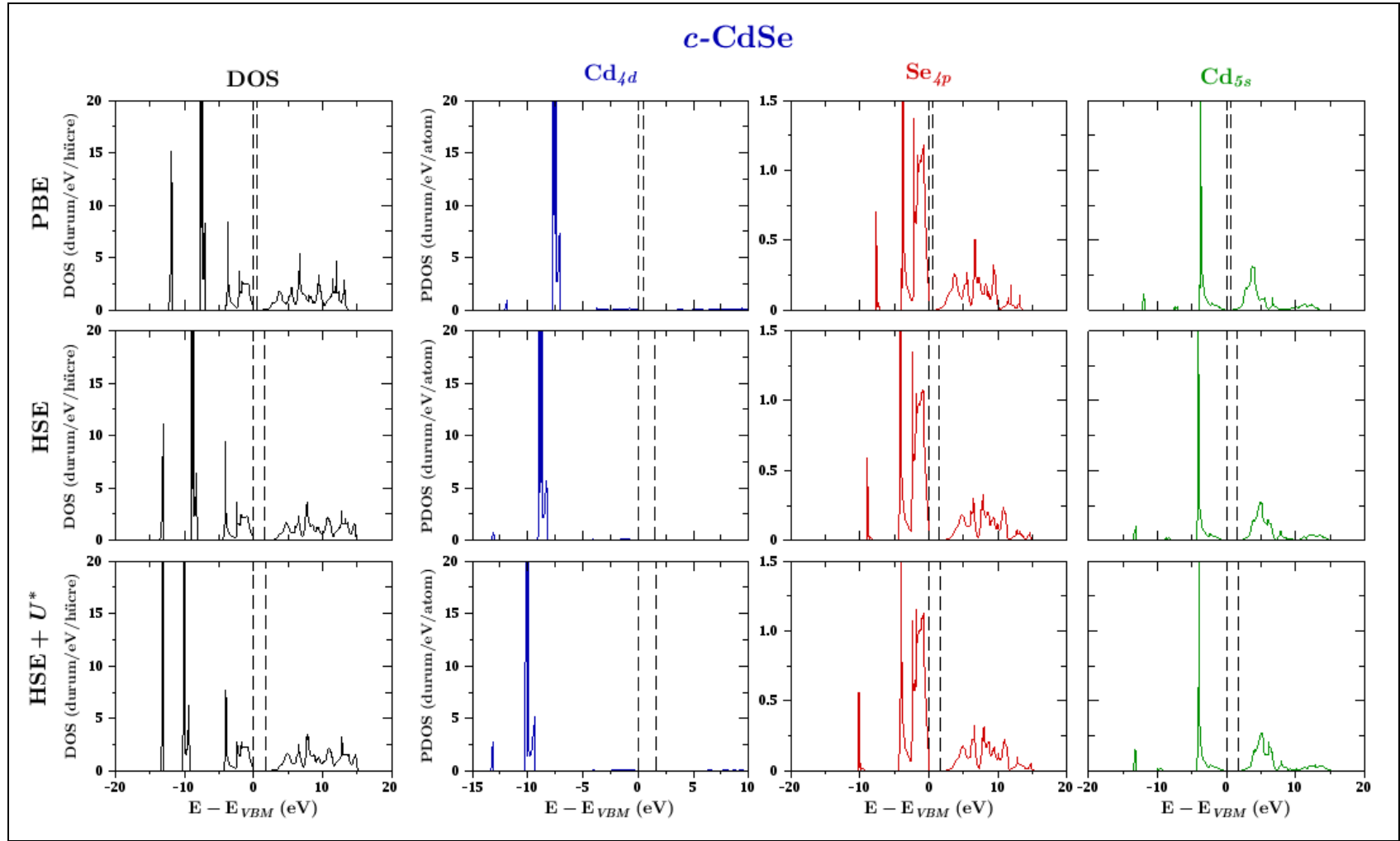
Şekil E1.8: w-CdS için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



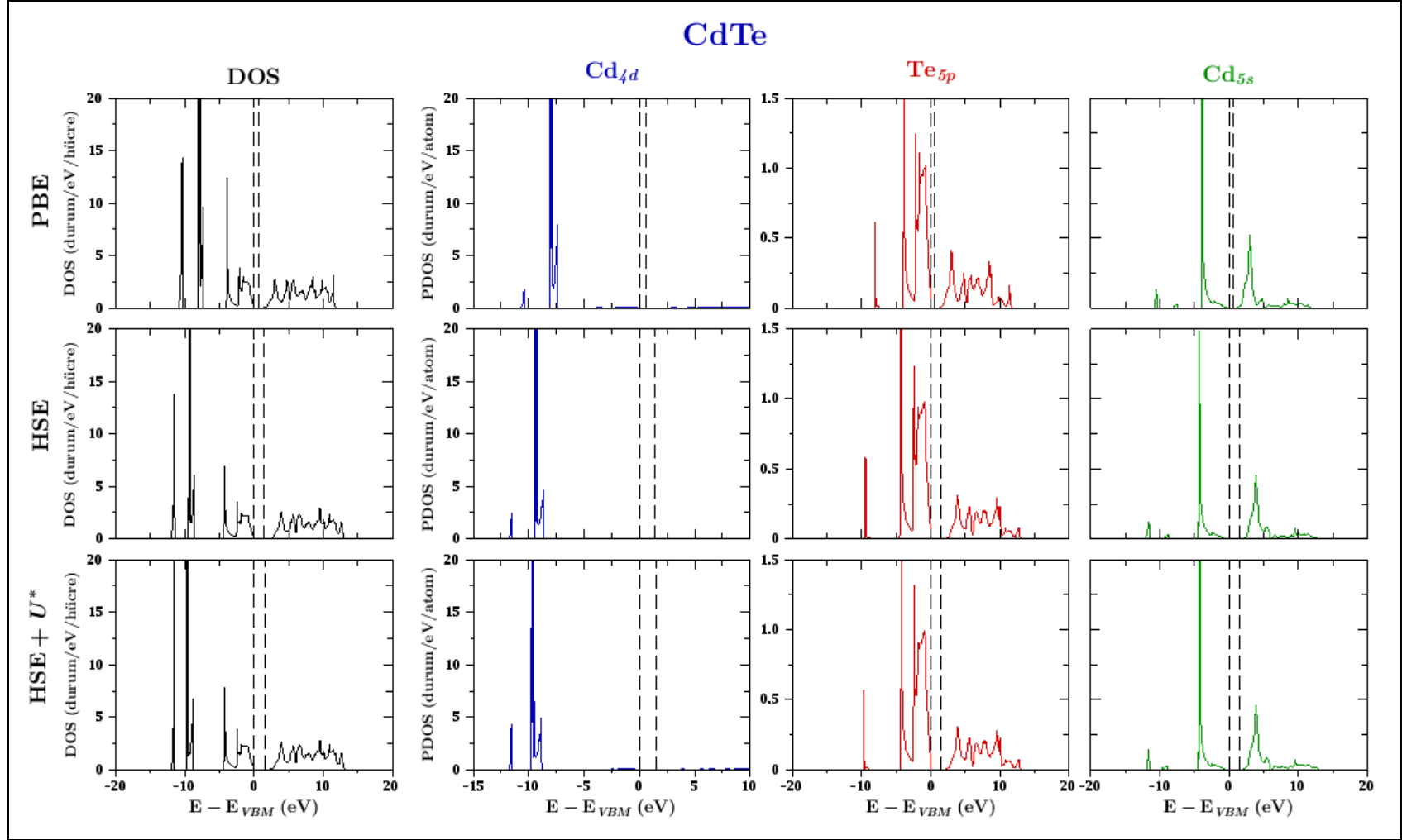
Şekil E1.9: *c*-CdS için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



Şekil E1.10: w-CdSe için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



Şekil E1.11: *c*-CdSe için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.



Şekil E1.12: CdTe için toplam (TDOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunlukları.