

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**OKSİT-TEMELLİ
SEYRELTİK MANYETİK
YARIİLETKENLERİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ**

Beyza BİLGİÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2011**

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**OKSİT-TEMELLİ
SEYRELTİK MANYETİK
YARIİLETKENLERİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ**

Beyza BİLGİÇ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Çetin KILIÇ**

**GEBZE
2011**

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : OKSİT-TEMELLİ SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLERİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

TEZ YAZARI : BEYZA BİLGİÇ

Seyreltik manyetik yarıiletkenler, manyetik mülakatman ve süperörgü sistemleri bilgi kayıt teknolojileri ve sensör uygulamaları açısından yüksek bir potansiyel taşımaktadır. Bu malzemelerin Curie sıcaklığı, manyetik moment ve manyetik anizotropi gibi belirli özellikleri, katmanların boyutu ve katmanlar arasına konulan arayüzey malzemelerinin kalınlığı gibi parametreler değiştirilerek kontrol edilebilmektedir. Söz gelimi, sabit disklerdeki kayıt yoğunluğunu arttırmak bu şekilde mümkündür. Bununla beraber son zamanlarda teknolojik gereksinimler, özellikleri sürekli olarak iyileştirilen manyetik malzeme üretimini zorunlu kılmaktadır. Özellikle Curie sıcaklığı, manyetik anizotropi enerjisi ve doyunluk mıknatıslanması büyük değerlerde olan malzemeler, bilgi teknolojileri açısından, artan bir önem kazanmaktadır.

Kobalt katkılanmış SnO₂ malzemesi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda 650 K kadar yüksek bir Curie sıcaklığında ferromanyetizmanın gözlemlendiği ve düşük katkı konsantrasyonunda katkı atomu başına 7.5 μ_B gibi yüksek manyetik moment değerine sahip olduğu anlaşılmıştır. SnO₂'nin zengin kusur yapısı olduğundan gözlemlenen yüksek manyetik momentin orjininde etkin olan bir kusur olduğu düşünülmektedir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde, bu kusura aday olabilecek yapıları tasarlanarak ve her yapının geometri optimizasyonu yapılarak, yük yoğunlukları farkı, manyetik momentleri ve oluşum enerjileri hesap edilmiştir. Farklı yüklü durumlarda SnO₂ : Co_i, SnO₂ : V_O + Co_i, SnO₂ : V_O + Co_s, SnO₂ : V_O + Co_s + Sn_i kusurları incelenmiştir. Oluşum enerjileri birbiri ile karşılaştırılarak gözlemlenen yüksek manyetik moment değerinin orjininde SnO₂ : V_O + Co_s + Sn_i kusurun rol oynadığı öngörülmüştür.

SUMMARY

THESIS TITLE : THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF OXIDE-BASED DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTORS

AUTHOR : BEYZA BILGIC

Dilute magnetic semiconductors, magnetic multi-layer and super lattice systems have a high potential application for data recording technologies and sensor applications. Certain features of these materials: Curie temperature, magnetic moment and magnetic anisotropy can be controlled by changing parameters such as the size of layers and the thickness of interface material placed between the layers. For example, it is possible to increase recording density on hard disks in this way. In addition, recent technological requirements require magnetic materials production whose features are constantly being developed. In particular the materials that have large value of Curie temperature, saturation magnetisation and magnetic anisotropy energy are gaining increasing importance in terms of information technology.

Cobalt doped tin-oxide material examined by keeping in sight, from previous studies, that the material is ferromagnetic character at high Curie temperatures near 650 K and for low dopant concentrations, there is high magnetic moment per dopant atom like $7.5 \mu_B$. Because of SnO_2 have various defect structures, it is thought that the high magnetic moment is originated from a specific defect. Within the frame of Density Functional Theory, structures designed which may be candidate to these defect structures and then geometry optimisation performed. magnetic moments and formation energies calculated in different charge states. Various defects structures are investigated like $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_i$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$. Comparing that formation energies, it is anticipated that the high magnetic moment is originated from $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$ defect.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren, her türlü destek ve imkanı sağlayan, değerli bilgilerinden yararlandığım, saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Çetin KILIÇ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez yazımı çalışmalarım süresince manevi destekleriyle daima yanımda bulunan ailem ve çalışma arkadaşım Törehan BALTA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	VII
TEŞEKKÜR	IX
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XVI
1 GİRİŞ	1
2 OKSİT-TEMELLİ SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLER	4
2.1 Bağlı Manyetik Polaron Modeli	9
2.2 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Modeli	10
2.3 İkili Etkileşim Modeli	11
3 İLK PRENSİPLERE DAYALI HESAPLAMALI MODELLEME	12
3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	12
3.1.1 Hohenberg-Kohn Formülasyonu	13
3.1.2 Kohn-Sham Eşitlikleri	14
3.1.3 Değiş-Tokuş ve Korelasyon (Exchange and Correlation)	15
3.1.4 Periyodik Süperhücreler (Periodic Supercells)	19
3.1.5 Sözde-Potansiyel Yaklaşımı (Pseudopotential Approximation)	20
3.2 Kusur Hesaplamaları	23
3.3 Hesaplama Yöntemi	27
4 BULGULAR	29
4.1 Yapı Optimizasyonu	29
4.1.1 Kendiliğinden ortaya çıkan “intrinsic” kusurlar	32
4.1.2 Kobalt Atomu Katkılanması ile Elde Edilen Kusurlar	33
5 SONUÇ	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Fe	: Demir
Co	: Kobalt
Ti	: Titanyum
O	: Oksijen
Sn	: Kalay
TiO ₂	: Titanyum di Oksit
SnO ₂	: Kalay di Oksit
ZnO	: Çinko Oksit
In ₂ O ₃	: İndiyum Oksit
ε	: Boşluğun dielektrik geçirgenliği
DMS	: Seyreltik manyetik yarıiletken
O-DMS	: Oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletken
T	: Sıcaklık
T _c	: Curie sıcaklığı
K	: Kelvin
μ	: manyetik moment
μ _B	: Bohr magnetonu
FM	: Ferromanyetizma
eV	: Elektron volt
BMP	: Bağlı manyetik polaron
RKKY	: Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida metodu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
LDA	: Lokal yoğunluk yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
BZ	: Brillouin bölgesi
H	: Hamiltonyen
ΔH	: Oluşum enerjisi
μ _α	: Kimyasal potansiyel
U	: İç parametre

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Seyreltik manyetik yarıiletkenlerin şematik gösterimi.	4
2.2 Katkılanmış oksit temelli ince filmlerde geçiş metal katyonu başına manyetik momentler. (a) Fe, Co ve Mn ile katkılandırılmış SnO_2 (b) V, Mn, Co, Fe veya Ni ile katkılandırılmış ZnO (c) Fe veya Co ile katkılandırılmış TiO_2 (boş halkalar rutile, dolu halkalar anatase yapıya aittir). Yüksek spin durumlarında katyonların manyetik momentleri Mn^{2+} veya Fe^{3+} için $5 \mu_B$, Mn^{3+} , Fe^{2+} veya Co^{3+} için $4 \mu_B$, Mn^{4+} veya Co^{2+} için $3 \mu_B$ [32].	7
2.3 (a) 300 K'de $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ve $\text{Sn}_{0.73}\text{Co}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ filmler için manyetik histeresis döngü. İç grafikte Co konsantrasyonuna x bağlı olarak saturasyon momenti M_S görülmektedir. (b) 4.2 K'den 300 K'e SQUID kullanılarak ve 300 K'den 700 K'e VSM (vibrating sample magnetometry) kullanılarak ölçülmüş $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ film için sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetizasyon (M) eğrisi. İç grafik $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ filmi için VSM datası görülmektedir. İç grafikteki noktalı çizgi göze rehberlik etmesi için çizilmiştir [19].	8
2.4 Birbirleriyle etkileşen BMP'lerin şematik gösterimi. Dolu kareler oksijen boşluğu gibi nokta kusurları ve kırmızı büyük oklar bu kusurlarda lokalize olan elektronların manyetik momentlerini göstermektedir. Siyah küçük oklar katkı atomlarının manyetik momentlerini göstermektedir. Gri daireler BMP'nin yarıçapını, yani taşıyıcı dalga fonksiyonun uzaydaki yaygınlığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda BMP yarıçapı artarak komşu olan kırmızı oklar aynı yöne yönelme eğilimi gösterirler. Bu, katkı atomları ile kusurda lokalize olan taşıyıcılar arasındaki antiferromanyetik etkileşme olduğu için, küçük siyah okların da aynı yönde yönelmesini sonuç verir. Böylece manyetik katkı atomları ferromanyetik düzen gösterir [34].	10
2.5 Değiş-tokuş etkileşmesi için RKKY modeli [36].	11

3.1 Tüm elektron (kesikli çizgi) ve sözde-potansiyel (sürekli çizgi) yaklaşımlarının potansiyelleri ve ilgili dalga fonksiyonları.	21
3.2 Oksijen molekülünün yapısı.	25
3.3 Altıgen biçimli sıkı paket (hcp) yapıda katı kobaltın farklı perspektiflerden görünüşü. a) yukarıdan, b) önden, c) sağdan görünüş.	26
3.4 Alfa-kalay yapısı.	27
4.1 Kalay oksitin rutil yapısı.	29
4.2 Sırası ile GGA (PW91) ve LDA değiş-tokuş-korelasyon potansiyelleri için hacim, c/a oranı ve iç parametre değerlerinin beş nokta grafikleri.	30
4.3 Birim hücre ve süper hücre.	31
4.4 Kalay oksitin kendiliğinden ortaya çıkan kusurlu yapıları.	32
4.5 (sol) $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).	34
4.6 (üst) $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{\text{CBM}}=1.9888$ eV.	34
4.7 (sol) $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).	35
4.8 (üst) $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum	

enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{CBM}=1.9888$ eV.

35

4.9 (sol) $SnO_2 : V_O + Co_S$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).

36

4.10 (st) $SnO_2 : V_O + Co_S$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{CBM}=1.9888$ eV.

37

4.11 (sol) $SnO_2 : V_O + Co_S + Sn_i$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).

37

4.12 (st) $SnO_2 : V_O + Co_S + Sn_i$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{CBM}=1.9888$ eV.

38

4.13 Kusur içeren dört farklı kombinasyonunda, bütün yüklü durumlar için, spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunluklarının farkı.

39

4.14 $SnO_2 : V_O + Co_S + Sn_i$ yapısı için +2 (sol), +3 (sağ) yüklü durumlarında spin aşağı ve spin-yukarı yoğunlukları farkı.

40

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Seyreltik ferromanyetik oksitlerde yüksek sıcaklık ferromanyetizması.	6
3.1 Yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarında değiş-tokuş-korelasyon enerjisi için kullanılan farklı metodların karşılaştırılması.	18
4.1 Farklı değiş-tokuş-korelasyon potansiyelleri için bulunan optimum hacim, c/a oranı ve iç parametre değerleri ve deneysel değerleri [45]. Parantez içerisinde deneysel değerden yüzde olarak ne kadar farklı olduğu belirtilmiştir.	31

1 GİRİŞ

Spin işlevselliğini manyetik olmayan katılar ile birleştirmek, süratle gelişen spintronik alanında oldukça cazip bir amaç olmuştur [1, 2, 3, 4, 5]. Bu doğrultuda, bir yaklaşım manyetik olmayan katı içerisinde manyetik katkı maddesi tanımlamaktır ve manyetik katkı maddesinin sadece manyetik olarak aktifliğinin devam etmesi değil aynı zamanda da katının elektronik durumları ile etkileşmesi beklenir. Bileşik yarıiletken sistemlere geçiş elementi katkılanması ile, Curie sıcaklığı oda sıcaklığının altında olmasına rağmen uyarılmış ferromanyetizma bakımından oldukça başarılı sonuçlara ulaşılmıştır [1, 2, 3, 4]. Oksitlere gelindiğinde ise, ev sahibi olarak ZnO malzemesinin kullanıldığı seyreltik manyetik yarıiletken (DMS) oksitlerin sentezlenmesindeki ilk girişimlerde karışık sonuçlar elde edildi [6, 7, 8]. Anataz yapıda Co atomu katkılanmış TiO₂ sistemlerinde [9, 10], Co atomunun kesin durumu ve ev sahibi malzemenin lokal mikrodurumlarının açıklanması ile ilgili bazı sorular olmasına rağmen istenilen sonuçların belirtisi elde edildi [11].

İlgi çekici optik ve elektriksel özellikleri ve yaygın uygulanabilirliği açısından ev sahibi olarak rutil yapıda SnO₂ malzemesinin kullanıldığı bir çok çalışma vardır [12, 13, 14, 15, 16]. Çoğu DMS sistemler “hole” (boşluk) katkılı olarak çalışılmış iken, rutil yapıda SnO₂ spintronik cihazlar için gerekli olan, n-tip iletkenliğe sahiptir [17]. Son dönemlerde Mn atomu katkılanmış SnO₂ malzemesi incelendi fakat ferromanyetizmaya rastlanmadı [18]. Co atomu katkılanmış SnO₂ ile ilgili bir çalışmada 650 K kadar yüksek bir Curie sıcaklığına sahip (T_C) ferromanyetizma gözlenmiştir. Düşük katkı konsantrasyonunda $7.5 \pm 0.5 \mu_B / \text{Co}$ yüksek manyetik moment bulunmuştur ve bu yüksek değer bu zamana kadar herhangi bir DMS sisteminde gözlemlenmemiştir [19].

SnO₂ geniş bant aralığına (3.6 eV) sahiptir, fakat özdirenci (10^{-4} - $10^6 \Omega \text{ cm}$) diğer yarıiletkenlerin özdirencinden (10^{-3} - $10^9 \Omega \text{ cm}$) daha düşüktür. Katkılanmamış SnO₂'deki elektriksel iletim, malzemenin stokiometrik olmaması ile ilgilidir [20, 21, 22, 23] (mükemmel bir şekilde stokiometrik örnek oldukça yüksek dirence sahiptir) ve oksijen ile ilişkili kendiliğinden ortaya çıkan “intrinsic” kusurlarla ilgilidir (çünkü

oksijen basıncının kontrollü değiştirilmesi ile kalay-oksit filmlerin iletkenliğinin değiştirilebilir [23]).

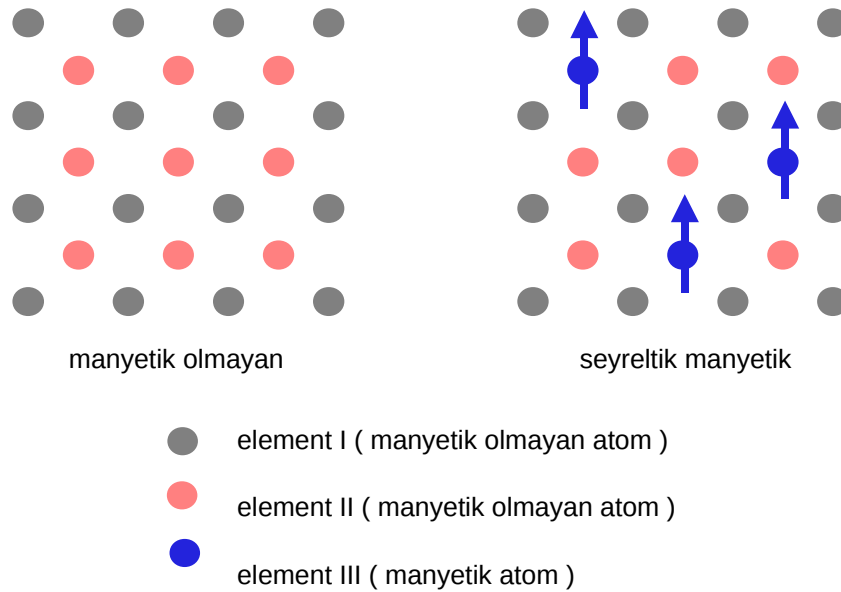
Stokiyometrik olmayan kalay oksitin iletkenliğin temelinde kendiliğinden oluşan oksijen boşluğu V_O ve boşlukta oluşan (“interstitial”) kalay Sn_i vardır [17]. Hem Sn_i hem de V_O düşük oluşum enerjisine sahiptirler ve bu ikisi arasında çekici bir etkileşim vardır. Dolayısı ile bu kusurların yüksek konsantrasyonlarda oluşması SnO_2 'nin doğal olarak stokiyometrik olmamasını açıklar.

Seyreltik manyetik yarı iletken malzemeler, şu üç özelliği sağlarsa, temel yarıiletken özelliklerini kaybetmediği sürece, yeni mikro-elektronik cihazların uygulamalarında kullanılabilir: i) oda sıcaklığının üzerinde ferromanyetik özellik göstermesi, ii) hareketli yük taşıyıcıların spin polarize olması, iii) iletkenliğin “gate” yükleri tarafından üretilen elektrik alan veya ışık ile kolay kontrol edilebilme özelliği göstermesi. On yıldan daha uzun bir süredir bu malzemelerin özellikleri üzerinde hassas deneysel çalışmalar ve teorik araştırmalar yapılmaktadır. Bu konu üzerindeki çalışmalar, elde edilen başarılı sonuçlardan dolayı ilgi uyandıracak şekilde devam etmektedir [24]. Ancak O-DMS'lerde ferromanyetizmanın mikroskopik kaynağının ne olduğu konusunda ileri sürülen etkileşimlerden RKKY'nin değiş-tokuş sabitinin belirlenen değerleri gözlemlenen yüksek Curie sıcaklığı değerlerini açıklamakta yetersiz kaldığı ifade edilmiştir [25]. Aynı durum Bağlı Manyetik Polaron (BMP) modeli için de geçerlidir [26]. Gözlemlenen yüksek manyetik moment değerleri de ne BMP modeli ile ne de RKKY mekanizmasıyla kesin bir şekilde açıklanamamaktadır. Özetle O-DMS sistemlerinde uzun-mesafeli ferromanyetik düzenin yüksek sıcaklıklarda gözlemleniyor olması hala kafa karıştırıcıdır ve alternatif açıklama arayışları sürmektedir [27]. Bu açıdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının mikroskopik mekanizmasının (teorisinin) ne olduğu konusu günümüzde halen belirsizliğini korumaktadır. Bu nedenlerle kobalt atomu katılanmış SnO_2 sistemlerinde gözlemlenen yüksek manyetik moment ve yüksek Curie sıcaklığı değerlerinin ortaya çıkmasında rol oynayan kusurların hangileri olduğu ve bunlar arasında bir etkileşim olup olmadığı sorularını cevaplamak bu tezin temel hedefi olarak belirlenmiştir.

Bu tez Őu Őekilde dűzenlenmiŐtir: 2. Bűlűmde oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletkenlerin genel bir űzeti ve ferromanyetizmaya sebep olan etkileŐimler sunulmaktadır. 3. Bűlűmde hesaplamalarda kullanılması tasarlanan yaklaŐım metodları ve teorik kapsam anlatılmaktadır. 4. Bűlűm elde edilen bulgular iŐin ve 5. Bűlűm de sonuŐların kısa bir űzeti iŐin ayrılmıŐtır.

2 OKSİT-TEMELLİ SEYRELTİK MANYETİK YARIİLETKENLER

İdeal Seyreltik Manyetik Yarıiletkenler (DMS, “diluted magnetic semiconductors”), spintronik malzemelerin fonksiyonlarını yerine getirebileceği uygun sıcaklıkta hem ferromanyetik hem de yarıiletken özelliği taşırlar. Şu an için en yüksek Curie sıcaklığına (T_C) sahip (173 K) DMS olarak Mn katkılanmış GaAs malzemesi bilinmektedir [28]. Bu malzemenin özellikleri çok titiz olarak araştırılmıştır ve seyreltilmiş manyetik yarıiletken olduğu kanıtlanmıştır. Bu tip malzeme üretirken öncelikle amaç spini polarize ederek taşıma özelliğine sahip malzeme elde etmektir ve bu kategoride öncelikle incelenen malzeme yarı metaller oldu. Yarı metallerin spin polarizasyonu çok yüksek olup, yaklaşık %100 spin polarizasyonu sağlamaktadırlar. Buna rağmen bu önemli malzemenin, yüksek iletkenliğinden dolayı yarı iletken ile kontak yapıldığında iletkenlik uyumsuzluğu problemi ortaya çıkmaktadır ve bundan dolayı yarı iletken malzeme ile birleşik entegre devrelerde kullanılması çok zordur [29]. Bu nedenle yarı iletken içerisinde spin polarizasyonu sağlayabilecek alternatif malzeme üretme ihtiyacı doğdu. Yüksek spin polarizasyonu elde etmek için, manyetik olmayan yarı iletkenlere manyetik elementler katkılanarak spin aşağı ve spin yukarı bantlarının yarılması sağlandı. Bu yeni malzemelere de seyreltik manyetik yarı iletken adı verildi [30]. Şekil 2.1’de seyreltik manyetik yarıiletkenlerin atomistik yapıları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Seyreltik manyetik yarıiletkenlerin şematik gösterimi.

Tıpkı ferromanyetik malzemelerde olduğu gibi, manyetik değiş tokuş etkileşmesi spin aşığı ve spin yukarı bantlarını birbirinden ayırır. DMS malzemelerinin avantajı, taşıyıcıların spin polarize olması ile birlikte yarıiletken özelliğine de sahip olmalarıdır. Bundan dolayı, ideal bir DMS malzeme yapılırken aşığıdaki kriterleri sağlanması gerektiği vurgulanmıştır [26];

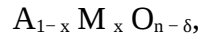
- 1) Curie sıcaklığı 500K üzerinde olması,
- 2) Ferromanyetizma ile iletim bantları birbirine yakın olması, dolayısı ile taşıyıcıların spin polarize olması,
- 3) p ve ya n tipi katkı yapabilme seçeneği,
- 4) Yüksek mobilite ve uzun spin difüzyon mesafesi,
- 5) Manyetik dairesel dikroizm içeren manyeto- optik etkileşmeler,
- 6) Anormal Hall efekti.

Seyreltik manyetik yarı iletken malzemeler, şu üç özelliği sağlarsa, temel yarıiletken özelliklerini kaybetmediği sürece, yeni mikro-elektronik cihazların uygulamalarında kullanılabilir: i) oda sıcaklığını üzerinde ferromanyetik özellik göstermesi ii) hareketli yük taşıyıcıların spin polarize olması iii) iletkenliğin “gate” yükleri tarafından üretilen elektrik alan veya ışık ile kolay kontrol edilebilme özelliği göstermesi.

İlk olarak 1980'li yıllarda $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ gibi II.-VI. grup yarıiletken alaşımlar çalışıldı. Bu malzemeler çok düşük ferromanyetik (FM) kritik sıcaklığa T_C (\sim birkaç K) sahiptir, bu yüzden oda sıcaklığında FM düzen gerektiren teknolojik uygulamalar için yetersizdir. Yakın geçmişte, Mn katkılanmış $In_{1-x}Mn_xAs$, $Ga_{1-x}Mn_xAs$ gibi III.-V. grup yarıiletkenlerde, moleküler ışın epitaksi (MBE)-büyütme tekniğinin geliştirilmesi sayesinde, daha yüksek sıcaklıklarda ferromanyetizma gözlemlendi. Mn katkılanmış GaAs'da düşük sıcaklık tavlama tekniği kullanılarak ulaşılan Curie sıcaklığı (T_C , 173 K) gelecek vaat edicidir fakat gerçek uygulamalar için hala çok düşüktür. Bütün bu malzemelerde, ferromanyetizma taşıyıcılar vasıtasıyla sağlanmaktadır ve bu özellik yüklerin etkilenmesi yoluyla manyetik davranışın kontrol edilebilmesine olanak sağladığı için spintronik için gerekli bir özelliktir. Mn katkılanmış GaAs'daki T_C taşıyıcılar sayesinde oluşan FM ve daha yüksek T_C 'ye sahip alternatif spintronik malzemeler için yeni umutlara sebep oldu. Bu doğrultuda, manyetik olarak katkılanmış TiO_2 ,

ZnO, SnO₂, In₂O₃ gibi oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletkenler (O-DMS, “oxide-based diluted magnetic semiconductor”) incelenmeye başlanmıştır [31, 32, 33, 34].

Oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletkenlerin genel formülü;

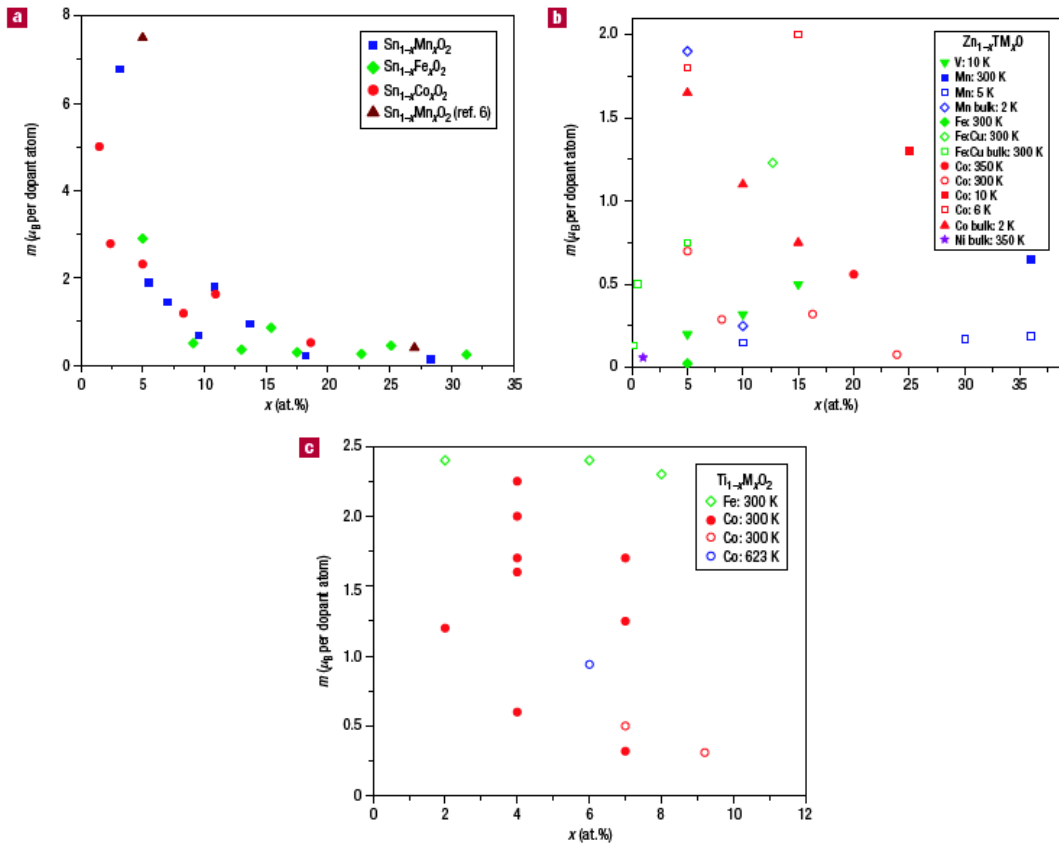


burada A manyetik olmayan katyon, M manyetik katyon, δ ise büyüme koşullarına bağlı olarak oksijen boşluğunun konsantrasyonu ve $n=1$ ya da 2'dir.

Oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletkenler yüksek Curie sıcaklığına sahiptirler ve yüksek manyetizasyon göstermektedirler. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi Curie sıcaklığı 700 K ve katkı atomu başına manyetik moment değeri 7.5 μ_B gibi yüksek değerlere ulaşabilmektedir [32]. Bununla birlikte, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, katkı yoğunluğunun düşük değerlerinde (yani seyreltik katkılanmada) yüksek manyetik moment gözlemlenmiştir [32]. Bu açıdan manyetik iyonlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmesinin katkı atomlarına ev sahibi olan oksidin atomik ve elektronik yapısının elverdiği ölçüde, ferromanyetik düzeni doğuracak şekilde modifiye edildiği anlaşılmaktadır.

Tablo 2.1. Seyreltik ferromanyetik oksitlerde yüksek sıcaklık ferromanyetizması.

Material	E_g (eV)	Doping x	Moment (μ_B)	T_c (K)	Reference
TiO ₂	3.2	V-5%	4.2	>400	28
		Co-1-2%	0.3	>300	4
		Co-7%	1.4	650-700	37
		Fe-2%	2.4	>300	38
SnO ₂	3.5	Fe-5%	1.8	610	39
		Co-5%	7.5	650	6
ZnO	3.3	V-15%	0.5	>350	27
		Mn-2.2%	0.16	>300	40
		Fe-5%, Cu-1%	0.75	550	41
		Co-10%	2.0	280-300	5
		Ni-0.9%	0.06	>300	42



Şekil 2.2. Katkılanmış oksit temelli ince filmlerde geçiş metal katyonu başına manyetik momentler. (a) Fe, Co ve Mn ile katkılanmış SnO_2 (b) V, Mn, Co, Fe veya Ni ile katkılanmış ZnO (c) Fe veya Co ile katkılanmış TiO_2 (boş halkalar rutile, dolu halkalar anatase yapıya aittir). Yüksek spin durumlarında katyonların manyetik momentleri Mn^{2+} veya Fe^{3+} için $5 \mu_B$, Mn^{3+} , Fe^{2+} veya Co^{3+} için $4 \mu_B$, Mn^{4+} veya Co^{2+} için $3 \mu_B$ [32].

O-DMS'lerde oksijen boşlukları sayesinde oluşan taşıyıcılar (elektronlar), hem n-tipi iletkenlik sağlamak hem de manyetik özelliklerde değişime sebep olmaktadır. Düşük oksijen basıncında, daha fazla oksijen boşluğu ve dolayısıyla daha fazla taşıyıcı oluşur. Bu bakımdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının ortaya çıkmasında, oksit kristalinin zengin kusur ("defect") yapısıyla tamamlanan taşıyıcı-aracılığı ile değiş-tokuş ("carrier-mediated exchange") mekanizmasının önemli rol oynadığı düşünülmektedir [31, 32, 33, 34, 35, 36].

Co atomu katkılanmış SnO_2 ile ilgili bir çalışmada 650 K kadar yüksek bir Curie sıcaklığına (T_C) sahip ferromanyetizma gözlenmiştir. Düşük katkı konsantrasyonunda, $7.5 \pm 0.5 \mu_B / \text{Co}$ yüksek manyetik moment bulunmuştur ve bu yüksek değer bu zamana kadar herhangi bir DMS sisteminde gözlemlenmemiştir (Şekil 1.2) [19].

Şekil 2.3 (a)'de tek kristal safir alttaş üzerinde darbeli lazer biriktirme (pulsed laser deposition) yöntemi ile büyütülmüş $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ve $\text{Sn}_{0.73}\text{Co}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ filmler için oda sıcaklığında manyetik histeresis eğrisi verilmiştir. Her bir durum için iyi tanımlanmış bir histeresis döngüsü (koersivite ~ 50 Oe) görülmektedir. $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ film durumunda, $7.5 \pm 0.5 \mu_B / \text{Co}$ değerinde yüksek manyetik moment gözlemlenmiştir ve içteki grafikten de görüldüğü gibi, Co miktarının artması ile manyetik moment değeri hızla azalmaktadır. Bu yüksek manyetik moment değeri, Co metali ($\sim 1.67 \mu_B / \text{Co}$) ya da küçük Co kümesi (cluster) ($\sim 2.1 \mu_B / \text{Co}$) [46,47] ya da standart Co oksitlerinin herhangi birinin manyetik moment değerinden çok daha büyüktür.



Şekil 2.3. (a) 300 K'de $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ ve $\text{Sn}_{0.73}\text{Co}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ filmler için manyetik histeresis döngüsü. İç grafikte Co konsantrasyonuna x bağlı olarak saturasyon momentini M_s görülmektedir. (b) 4.2 K'den 300 K'e SQUID kullanılarak ve 300 K'den 700 K'e VSM (vibrating sample magnetometry) kullanılarak ölçülmüş $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ film için sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetizasyon (M) eğrisi. İç grafik $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ filmi için VSM datası görülmektedir. İç grafikteki noktalı çizgi göze rehberlik etmesi için çizilmiştir [19].

Şekil 2.3 (b)'de 4.2 K'den 300 K'e SQUID kullanılarak ve 300 K'den 700 K'e VSM (vibrating sample magnetometry) kullanılarak ölçülmüş $\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ film için sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetizasyon (M) eğrisi görülmektedir. Açıkça

görüldüğü gibi yaklaşık 475 K'e kadar M sabit kalmaktadır ve bu noktadan sonra 650 K'e yakın bir Curie sıcaklığına (T_C) yol açarak azalmaya başlamaktadır. İlginç bir şekilde, daha sonra örnek oda sıcaklığına soğutulursa, manyetik moment değeri $\sim 2.5 \mu_B$ 'e düşmektedir. Bu durumdan yüksek manyetik momente sahip durumun yararlı durum olduğu sonucuna ulaşılabilir. Şekil 1.2 (b)'nin iç grafiğinde $\text{Sn}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ örneği için VSM manyetizasyon datası verilmiştir. $x=0.05$ Co katkılı örnek ile karşılaştırıldığında, $x=0.08$ örneği 650 K üzerinde daha geniş bir aralıkta sıfır olmayan momente sahiptir.

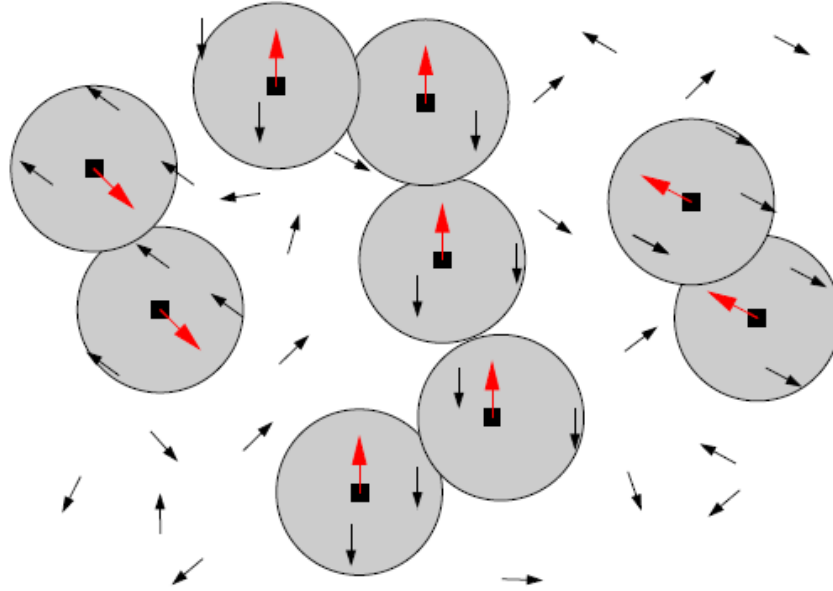
O-DMS'lerde ferromanyetizmanın mikroskopik kaynağının ne olduğu konusunda, özellikle de manyetik katkı atomlarındaki lokal momentler arasında direkt etkileşim yüzünden dıştan kaynaklanan (“extrinsic”) ya da lokal manyetik momentler ve taşıyıcıların spinleri arasındaki etkileşim yüzünden içsel kaynaklı (“intrinsic”) bir etki olup olmadığı ile ilgili bir fikir birliği yoktur. Spintronik taşıyıcıların polarize olmasını gerektirir ve bu da sadece ferromanyetizma “intrinsic” olduğunda garantilenir. “Intrinsic” taşıyıcı aracılığıyla oluşan ferromanyetizmaya sebep olan üç tür etkileşimden bahsedilebilir:

- 1) bağlı manyetik polaron (“bound magnetic polaron”, BMP)
- 2) Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)
- 3) ikili etkileşim (“double exchange”).

2.1 Bağlı Manyetik Polaron Modeli

Bağlı manyetik polaronlar (BMP), Coulomb ve manyetik değiş tokuş etkileşimlerinin ortak sonucudur. Taşıyıcılar bazı kusurlar (“defect”) ile (örneğin manyetik oksitlerde oksijen boşlukları) elektrostatic etkileşimler yüzünden $a_B = \epsilon(m/m^*)a$ sınırlayıcı yarı çapı ile lokalizedir. Burada ϵ dielektrik sabiti, m^* polaronun etkin kütlesi ve $a=0.52 \text{ \AA}$ Bohr yarıçapıdır. BMP’ler sayesinde ferromanyetik düzenin oluşumu Şekil 2.4’ de şematik olarak anlatılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda BMP yarıçapı nispeten küçüktür ve sıcaklık düştükçe yarıçap artar [35]. Düşük sıcaklıklarda komşu BMP bölgeleri arasında örtüşme başladığından oksijen boşluğu gibi nokta kusurlarda yerleşen taşıyıcıların manyetik momentleri aynı yöne yönelme eğilimi gösterirler. Katkı atomları ise lokalize olan taşıyıcılarla

antiferromanyetik bir etkileşme içerisindedirler. Bu nedenle katkı atomlarının manyetik momentleri hep aynı yöne yönelerek ferromanyetik düzen oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda BMP yarıçapı küçüldüğü için komşu BMP arasındaki etkileşme azalır ve ferromanyetik düzen bozulur.

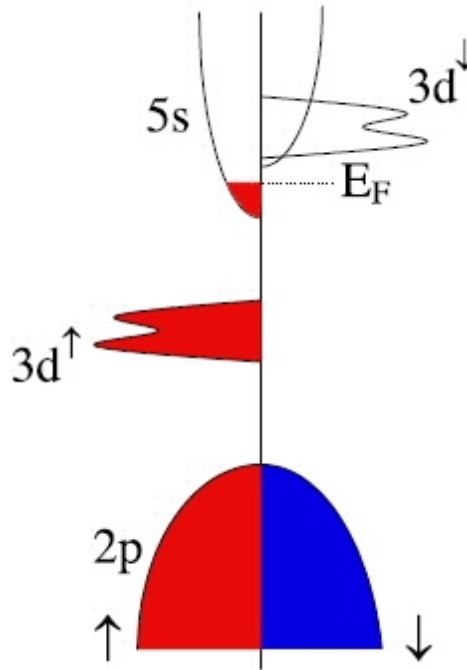


Şekil 2.4. Birbirleriyle etkileşen BMP'lerin şematik gösterimi. Dolu kareler oksijen boşluğu gibi nokta kusurları ve kırmızı büyük oklar bu kusurlarda lokalize olan elektronların manyetik momentlerini göstermektedir. Siyah küçük oklar katkı atomlarının manyetik momentlerini göstermektedir. Gri daireler BMP'nin yarıçapını, yani taşıyıcı dalga fonksiyonun uzaydaki yaygınlığını göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda BMP yarıçapı artarak komşu olan kırmızı oklar aynı yöne yönelme eğilimi gösterirler. Bu, katkı atomları ile kusurda lokalize olan taşıyıcılar arasındaki antiferromanyetik etkileşme olduğu için, küçük siyah okların da aynı yönde yönelmesini sonuç verir. Böylece manyetik katkı atomları ferromanyetik düzen gösterir [34].

2.2 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Modeli

BMP mekanizmasında nokta kusurlarda yerleşen elektronlar rol oynarken RKKY mekanizması ile ferromanyetik düzenin oluşmasında iletkenlik bandı elektronları rol almaktadırlar. Katkı atomlarında lokalize olan manyetik momentler kristalin iletkenlik bandı elektronlarında spin polarizasyonuna neden olmaktadır. Şekil 2.5 şematik olarak gösterildiği gibi, hem katkı atomunun d elektron bandının değiş-tokuş yarılmasını hem de s-elektron durumlarından oluşan iletkenlik bandının yarılması söz konusudur. İletkenlik bandı elektronlarının spin polarizasyonu birbirine nispeten uzak mesafede olan iki katkı atomu arasında uzun-mesafeli ve salınımlı bir değiş-tokuş etkileşmesini sonuç vermektedir. Katkı atomları arasındaki mesafenin

(diğer bir deyişle katkılama konsantrasyonunun) uygun değerleri için bu etkileşmenin ferromanyetik düzen doğurduğu bilinmektedir.



Şekil 2.5. Değiş-tokuş etkileşmesi için RKKY modeli [36].

Bununla beraber RKKY değiş-tokuş sabitinin belirlenen değerleri gözlemlenen yüksek Curie sıcaklığı değerlerini açıklamakta yetersiz kaldığı ifade edilmiştir [25]. Aynı durum BMP modeli için de geçerlidir [26]. Gözlemlenen yüksek manyetik moment değerleri de ne BMP modeli ile ne de RKKY mekanizmasıyla açıklanamamaktadır. Özetle O-DMS sistemlerinde uzun-mesafeli ferromanyetik düzenin yüksek sıcaklıklarda gözlemleniyor olması hala kafa karıştırıcıdır ve alternatif açıklama arayışları sürmektedir [27]. Bu açıdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının mikroskobik mekanizmasının (teorisinin) ne olduğu konusu günümüzde halen belirsizliğini korumaktadır.

2.3 İkili Etkileşim Modeli

Bu modelde, ferromanyetik kritik sıcaklık T_C , taşıyıcıların yoğunluğu ile orantılıdır ve O-DMS'lerde taşıyıcı yoğunluğu çok düşük olduğu için, seyreltik manyetik oksitlerin yüksek kritik sıcaklığını açıklamak için uygun mekanizma değildir.

3 İLK PRENSİPLERE DAYALI HESAPLAMALI MODELLEME

3.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Kuantum Mekanikinin ilk zamanlarında, modelleme ve hesaplamalar oldukça zor ve vakit alan bir uğraştı. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren, bilgisayar gücü arttıkça kuantum mekaniksel modellemeler daha etkin olmaya başladı. Bu sebeple materyallerin fiziksel özelliklerini hesaplamak için geliştirilen yöntemler gittikçe daha kullanışlı ve güvenilir bir hale geldi.

Fiziksel özellikler, yoğunlukla sistemin toplam enerjisi, enerji seviyeleri ya da enerjiler arasındaki farklarla ilişkilidir. Bu özellikler periyodik sınır koşulları kullanılarak Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebilirler. Örneğin bu özelliklerden birisi sistemin bant yapısıdır. Bant yapısında bir bant aralığının oluşumu bize sistemin yalıtkan mı ya da yarıiletken mi olduğu hakkında bilgi verir. Diğer bir örnek olarak, spin-aşağı ve spin-yukarı bantların ayrılması da bize materyalin mıknatıslanması hakkında bilgi verir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) katkılı yarıiletkenlerin yapısal, elektronik ve manyetik özellikleri hakkında bilgi sağladığı için bu bölümde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi hakkında kısa bilgi verilecektir.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi artık günümüzde katıhal fiziğinde hesaplamaları için çok popüler olmuştur. DFT hesaplarının çoğu, deneysel veriler ile karşılaştırıldığında oldukça memnun edici sonuçlar vermiştir ve kuantum mekaniksel çok parçacıklı problemin (many-body problem) çözüldüğü diğer yöntemler ile karşılaştırıldığında daha az bilgisayar kullanımı gerektirmiştir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin başarısı sadece standart katı materyallerde değil, moleküller ve yumuşak (“soft”) malzemelerde de sağlanmıştır.

Kavramsal olarak Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Thomas-Fermi yaklaşımına benzese de, DFT 1964'de Hohenberg-Kohn teoremi [37, 38] vasıtasıyla sağlam teorik bir temel ile uygulandı. Çok parçacıklı bir sistemin temel durum dalga fonksiyonu ve

temel durum elektron yoğunluğu arasındaki birebir eşleşmenin olması bunun ilk kanıtıdır. Dahası, Hohenberg-Kohn teoremi temel durum yoğunluğunun sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini ifade eder ki bu, Schrödinger'in dalga mekaniğinin başlamasında öncü olan ilk yayınından 40 yıl sonraydı. Bu süre zarfında, H ve He gibi basit sistemler dışındaki durumlarda, Schrödinger eşitliğini çözmek mümkün olmamıştı. Çok elektron dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğu dağılımının temel rol oynadığı DFT elektronik yapı teorisi ise pratik alternatif bir yaklaşım sağladı.

3.1.1 Hohenberg-Kohn Formülasyonu

Hohenberg-Kohn Teoremi, doğru toplam enerji fonksiyoneline göre enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğunun $\rho(\mathbf{r})$ elektronik yapı hakkında bütün bilgiyi içerdiğini bize söyler. Hohenberg-Kohn teoremi, bir dış potansiyelin $V(\mathbf{r})$ etkisi altında hareket eden elektronlardan oluşan herhangi bir sistem ile ilişkilidir. DFT'nin Hohenberg-Kohn [37] formülasyonu iki teorem ile açıklanabilir:

Teorem 1: Elektronik yoğunluk $\rho(\mathbf{r})$, dış potansiyel $V(\mathbf{r})$ 'ı belirler. Dolayısıyla elektronik sistem için tüm Hamiltonyeni ve temel durum dalga fonksiyonunu da belirler. Böylece $\rho(\mathbf{r})$, zamana bağımlı Schrödinger eşitliğinin çözümü aracılığı ile Hamiltonyenden türetilen tüm özellikleri belirler.

Teorem 2: Varyasyonel prensip, deneme dalga fonksiyonlarının yerine deneme yük yoğunluğu cinsinden formüle edilebilir. Dejenere olmayan bir temel durum için, $\rho(\mathbf{r})$ temel durum yoğunluğu olduğunda minimum enerji elde edilir ve enerji şu şekilde verilir:

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho} V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Psi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}] \rangle \quad (3.2)$$

Burada $F[\tilde{\rho}]$ elektronların kinetik enerjisini ve elektron-elektron etkileşmesini içeren dış potansiyel $V(\mathbf{r})$ 'dan bağımsız genel Hohenberg-Kohn fonksiyoneliidir.

Bu formülasyonda toplam enerji:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.3)$$

ifadesi ile verilir. $T[\rho]$ etkileşmeyen elektronlar için kinetik enerji ifadesidir.

3.1.2 Kohn-Sham Eşitlikleri

Ne yazık ki kinetik enerji operatörünün yük yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ cinsinden ifadesi bilinmemektedir. Kohn-Sham eşitlikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi içinde özdeğer denklemlerinin bir setidir. Kohn ve Sham [38], Hohenberg-Kohn teoremine dayalı bir metod tanımladılar ve bu metod N sayıda elektron içeren sistemin yük yoğunluğunun ρ değişimi ile $E[\rho]$ fonksiyonelinin minimize edilmesine olanak sağlar.

Thomas ve Fermi, homojen olmayan bir sistem için bazı nicelikleri kurmak amacıyla homojen elektron gazının kinetik, değiş-tokuş ve korelasyon ifadelerini kullanarak sadece elektronik yoğunluğu içeren, toplam enerji ifadesinden oluşan bir denklem türettiler [38]. İlk olarak lokal yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, “LDA”) kullanıldı. Fakat bu model bağlı durumları koruyamadığı için büyük bir hata içerir. Daha sonra, Kohn ve Sham etkileşen elektronların kinetik enerjisinin hesaplanması çok daha kolay olan eşdeğer etkileşmeyen bir sistemin kinetik enerjisi ile değiştirilebileceğini önerdiler. Böylece etkileşen sistemin yoğunluk matrisi $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunluk matrislerinin toplamı olarak yazılabilir,

$$\rho_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1} n_{i,s} \Phi_{i,s}(\mathbf{r}) \Phi_{i,s}^*(\mathbf{r}') \quad (3.4)$$

Burada, $\Phi_{i,s}(\mathbf{r})$ tek elektron orbitalleri ve $n_{i,s}$ bu orbitallerinin doluluk sayılarıdır. Kinetik enerji terimi ise:

$$T[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \langle \varphi_{i,s} | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_{i,s} \rangle \quad (3.5)$$

Bu ifade de, Hamiltonyenin elektron-elektron etkileşimini içermediği düşünülebilir ve böylece öz durumlar Slater determinantı şeklinde ifade edilebilir. Bu argümanı kullanarak yoğunluk:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\varphi_{i,s}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.6)$$

Tek elektron Hamiltonyeni:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_R(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

tek elektron Schrödinger eşitliği çözümlenerek elde edilir:

$$\hat{H}_{KS} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

Bu ifade Kohn-Sham eşitlikleri olarak adlandırılır, ve bu durumda Hartree and Hartree-Fock eşitliklerinde olduğu gibi Kohn-Sham eşitliklerinin çözümüne bazı tekrarlamalı prosedürler uygulanarak ulaşılabilir. Bütün bu işlemlerden sonra, bu yaklaşımda, yoğunluk fonksiyoneli sabit yoğunluk sınırlaması ile kinetik enerjiyi minimize eden Kohn-Sham orbitalleri cinsinden ifade edildi. Temelde, bu orbitaller problemleri çözülebilir hale getirmeye yarayan matematik objeleridir ve birbirlerini hissedemezler.

3.1.3 Değiş-Tokuş ve Korelasyon (Exchange and Correlation)

Değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin $E_{XC}^0[\rho]$ tanımı şöyledir:

$$E_{XC}^0[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [g(\mathbf{r},\mathbf{r}')-1] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.9)$$

Burada $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ iki parçacıklı korelasyon fonksiyonudur. Bu ifade E^0 ile verilen kinetik katkıların bulunmadığı değiş-tokuş-korelasyon enerjisidir. ρ 'nun bir fonksiyonu olarak değiş-tokuş-korelasyon enerjisini $E_{XC}[\rho]$ yazmak için, kinetik enerji teriminde $T_R[\rho]$, etkileşimin olmadığı düşünülerek eşitlik 3.9 tekrar yazılırsa:

$$E_{XC}[\rho] = E_{XC}^0[\rho] + T[\rho] - T_R[\rho] \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte, son terim etkileşimin olmadığı kinetik enerji ile ilgili iken ikinci terim korelasyon etkisi ile etkileşimin olduğu kinetik enerji kısmıdır. Bu iki terim, eşitlik 3.9'daki iki parçacıklı korelasyon fonksiyonuna $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bir modifikasyon olarak düşünülebilir. Düzenlenmiş iki parçacıklı korelasyon fonksiyonu artık çift *korelasyon fonksiyonunun ortalaması* olarak adlandırılır ve kinetik katkı ile birlikte değiş-tokuş-korelasyon enerjisi şu şekilde yazılabilir;

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')-1] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.11)$$

buradaki $\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ şu şekilde ifade edilebilir,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 - \frac{\sum |(\rho_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'))|^2}{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} + \overline{g_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \quad (3.12)$$

$E_{XC}[\rho]$ için daha basitleştirilmiş bir ifade elde etmek istersek, değiş-tokuş-korelasyon boşluğu (hole) $\overline{\rho_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}$ tanımlanır,

$$\overline{g_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = \rho(\mathbf{r}')[\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')-1] \quad (3.13)$$

böylece $E_{XC}[\rho]$,

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\overline{\rho_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.14)$$

şeklini alır.

DFT'nin temel eşitliklerini gösterdikten sonra, Lokal Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation,“LDA”) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımını (Generalized Gradient Approximation ,“GGA”) tanımlayabiliriz.

3.1.3.1 Lokal Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation,“LDA”)

Değiş-tokuş-korelasyon enerjisini elde etmek için en yaygın kullanılan yaklaşıklık lokal yoğunluk yaklaşımıdır. Elektron gazı içinde bir noktada ρ elektron başına değiş-tokuş-korelasyon enerjisi varsayılarak elektronik sistemin değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin oluşturulduğu lokal yoğunluk yaklaşımında, o noktadaki ρ aynı elektron yoğunluğuna sahip homojenik elektron gazı içinde elektron başına değiş-tokuş-korelasyon enerjisine eşittir. LDA daha homojenik sistemleri tercih eder. Katılarda kimyasal trendi genellikle doğru bir biçimde bulur.

3.1.3.2 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation,“GGA”)

LDA yaklaşımı moleküller gibi elektron korelasyonlarının önemli olduğu sistemlerde iyi çalışmıyor. Başta Perdew [39] olmak üzere birçok bilim adamı, lokal yoğunluk yaklaşımını geliştirmeye çalıştılar. Bu doğrultuda, yük yoğunluğu değişimi ile ilgili etkileri içeren yeni bir yaklaşım buldular ve bunu *Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı* (GGA) olarak adlandırdılar. GGA yaklaşımında değiş-tokuş-korelasyon enerjisi:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int F_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

biçiminde yazılabilir. F_{xc} , yapısal koşulları sağlamak için kullanılan fonksiyoneldir. Tablo 3.1'de yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarında değiş-tokuş-korelasyon enerjisi için kullanılan farklı metodların karşılaştırılması verilmiştir. GGA yaklaşımı, atomik enerjiler, bağ uzunlukları ve bağ açılarını LDA ile elde edilenlere göre daha iyileştirir [40].

Metod	açıklama	varsayım	Avantajları	Dezavantajları
DFT	Density functional theory	Yük yoğunluğu sistemin temel değişkeni olarak kullanılır ve yük yoğunluğunun belirli bir fonksiyonelini kullanarak temel durum tanımlanır.	Temel değişken olarak dalga fonksiyonu yerine yük yoğunluğu kullanılarak çok parçalı problem basite indirgenir.	Sadece temel durum için uygulanabilir, değiş-tokuş-korelasyon enerji fonksiyonel yaklaşımına ihtiyaç duyar.
Değiş-tokuş-korelasyon enerjisi için LDA	Local density approximation	Sistemin yük yoğunluğunun yavaşça değiştiği bölgelerinde lokal yük yoğunluğu, düzgün homojen bir elektron gazı olarak düşünülebilir.	Basit, çoğu durumda isabetli sonuçlar verir.	İyonizasyon enerjisi ve temel durum enerjisi olması gerekenden düşük ve bağlanma enerjisi olması gerekenden büyük bulur.
GGA	Generalized gradient approximation	Lokal olarak değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğunu, lokal yoğunlukta değerlendirilen elektron gazı ve onun gradyenti ile değiştirir.	Sonlu sistemlerin tanımlanmasında LDA'ya katkı sağlar.	LDA ile karşılaştırıldığında yararlı sistemlerde örgü sabitini daha doğru bulur.

Tablo 3.1 Yoğunluk fonksiyoneli hesaplamalarında değiş-tokuş-korelasyon enerjisi için kullanılan farklı metodların karşılaştırılması.

3.1.4 Periyodik Süperhücreler (Periodic Supercells)

Çok parçacıklı (many-body) sistemler, görülen formalizm kullanarak tek parçacık denklemlerine dönüştürülebilirler. Ancak, dalga fonksiyonunun sistemdeki her elektron için hesaplanması zorunludur. Her dalga fonksiyonuna açılması gereken temel set, bütün katı üzerinden olduğu için de aslında sonsuzdur. Katılar gibi periyodik sistemler için, Bloch teoremi kullanılarak bu zorluk aşılabılır [41].

3.1.4.1 Bloch Teoremi

Bloch teoremi, bir periyodik katıda her elektronik dalga fonksiyonunun şu şekilde yazılabileceğini belirtir:

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = u_i(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.16)$$

burada, $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}+\mathbf{T})$ eşitliğinden anlaşılacağı üzere öteleme simetrisine sahip olan bir fonksiyondur, \mathbf{T} ise herhangi bir kristal örgü vektörüdür. Bu kısım kristalin ters uzay örgü vektörlerinden oluşan temel seti kullanılarak açılabilir.

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{i,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.17)$$

Sonuç olarak, Bloch teoremi sayesinde, her elektronik dalga fonksiyonu, düzlem dalgaların toplamı şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.18)$$

3.1.4.2 k-noktası Örnekleme (k-point Sampling)

Pratikte k-noktalarının sadece belirli bir setinde elektronik durumlar hesaplanır. Uygun k-noktalarının yoğunluğu birim hücrenin hacmi ile orantılıdır. Yığın (bulk) katıda, her k-noktasında dolu olan durumların elektronik potansiyele katkısı vardır ve bütün noktalarda bu potansiyel hesaplanmalıdır. Bununla birlikte, k-noktalarında elektronik dalga fonksiyonları birbirine çok yakındır. Bu yüzden, k-

uzayında bütün dalga fonksiyonlarının belirlemek yerine belirli sayıda k-noktasını kullanarak dalga fonksiyonlarını Brillouin bölgesinde özel k-noktalarında elektronik yapıyı hesaplamasının birtakım metodları vardır [42]. Bu metodları kullanılarak, az sayıda k-noktasında toplam enerji ve elektronik potansiyel için doğru yaklaşımı elde edilebilir. Herhangi bir hatanın büyüklüğü, k-noktalarının daha yoğun olarak kullanılması ile azaltılabilir.

3.1.4.3 Düzlem-dalga Temel Seti (Plane-wave Basis Sets)

Bloch teoremine göre, her \mathbf{k} -noktasında elektronik dalga fonksiyonları kesikli düzlem-dalga temel seti cinsinden genişletilebilirler. Bu şekilde bir açılımı gerçekleştirmek için, sonsuz sayıda düzlem-dalgaya ihtiyaç vardır. Ancak düşük kinetik enerjiye $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2$ sahip düzlem-dalga katsayıları yüksek kinetik enerjiye sahip olanlardan daha önemlidir. Bu sayede, sonlu sayıda k-noktasını içeren belirli has bir enerji kesilişi (cutoff) belirlenebilir. Sonlu bir enerji kesilişi ile düzlem-dalga temel setinin azaltılması, hesaplananan enerjide bir hataya sebep olacaktır. Fakat, enerji kesiliş değeri artırılarak, hatanın büyüklüğü azaltılabilir. Bloch durumlarının açılımında kullanılan düzlem dalgaların sayısı ya da kesilme enerjisi hususunda yakınsaklık testleri gerçekleştirmemiz gerekir.

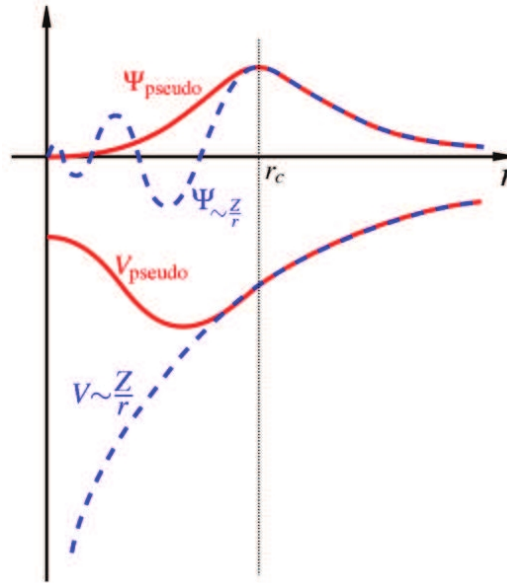
3.1.4.4 Kohn-Sham Denklemlerinin Düzlem Dalga Açılımı

Temel set olarak düzlem dalgalar kullanıldığında, Kohn-Sham [38] eşitlikleri basit bir hal alırlar. Bu formda kinetik enerji diyagonaldir ve potansiyelde Fourier dönüşümleri açısından tanımlanırlar. Çözüm Hamiltonyen matrisinin köşegenleştirilmesi ile sağlanır. Matrisin boyutu kesilme enerjisinin seçimi ile belirlenir ve hem valans hemde çekirdek elektronlarını içeren sistem için çok büyük olacaktır. Büyük Hamiltonyen matrisleri, yüksek bilgisayar hafızası gerektirmeyen, yinelemeli metodlar kullanılarak köşegenleştirilebilirler.

3.1.5 Sözde-Potansiyel Yaklaşımı (Pseudopotential Approximation)

Sözde-potansiyelin kullanılmasının rolü, çekirdek ve çekirdek elektronlarının Coulomb potansiyelini valans elektronlarının etkin bir potansiyeli ile yerdeğiştirmesi

sonucu meydana çıkar. Sözde-potansiyeller atomik hesaplama ile üretilirken, bir molekülde, bir atomun materyal karakteristiğini hesaplamak için kullanılabilir. Şekil 3.1 bize tüm elektron ve sözde-potansiyel yaklaşımı arasında bir karşılaştırma verir.



Şekil 3.1. Tüm elektron (kesikli çizgi) ve sözde-potansiyel (süreklî çizgi) yaklaşımlarının potansiyelleri ve ilgili dalga fonksiyonları.

3.1.5.1 Projektör Artırılmış Dalgalar (Projector Augmented Waves (PAWs))

PAW metodu, Ortogonal Düzlem Dalga metodunun (Orthogonalized Plane Wave) toplam enerji, kuvvetler vs. gibi niceliklerin hesaplanması için modern tekniklerin uyarlanması ile yeniden şekillenmiş halidir. O yardımcı lokalize fonksiyonları ve yansımaları içerir. “Ultrasoft” sözde-potansiyeller ile arasında fark, PAW tüm elektron dalga fonksiyonlarını saklar. Çekirdek etrafındaki dalga fonksiyonlarının hızlı osilasyonu yüzünden, tüm integraller “smooth” fonksiyonların integrallerinin bir kombinasyonu olarak değerlendirilir.

PAW metodunun temel fikri aşağıda kabaca verilmiştir:

$|\tilde{\psi}_i^v\rangle$ valansın düz (smooth) kısmı, $|\psi_i^v\rangle$ da tüm elektronların valans dalga fonksiyonu olsun. Bu ikisi arasındaki ilişki $|\psi_i\rangle = \tau|\tilde{\psi}_i\rangle$ şeklindedir. Burada dönüşüm operatörü şu şekildedir:

$$\tau = 1 + \sum_m \{|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle\} \langle p_{m'}| \quad (3.19)$$

Kısmi dalgalarda m, “smooth” fonksiyonların ($|\tilde{\psi}_i\rangle$'s) herbiri şu şekilde yazılabilir:

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle \quad (3.20)$$

Tüm elektron fonksiyonuna dönüşüm:

$$|\psi_i\rangle = \tau |\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle \quad (3.21)$$

Tüm uzayda, dalga fonksiyonları:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \{|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle\} \quad (3.22)$$

τ lineerdir. Katsayılar ise:

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle \quad (3.23)$$

\tilde{p}_m bir yansıma operatörüdür.

Herhangi bir A operatörü dalga fonksiyonlarının düz (smooth) kısmı için \tilde{A} 'ya dönüştürülebilir:

$$\tilde{A} = \tau^\alpha A \tau = A + \sum_{mm'} |\tilde{p}_m\rangle \{ \langle \psi_m | A | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | A | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \} \langle p_{m'}| \quad (3.24)$$

Fiziksel nicelikler için ifadeler eşitlik (3.23) ve (3.24) kullanılarak türetilirler. PAW metodu çekirdek dalga fonksiyonlarını korur ve bu çekirdek dalga fonksiyonlarından, bütün dalga fonksiyonları türetilir [43].

3.2 Kusur Hesaplamaları

SnO₂ 'de gözlemlenen özelliklerin temelini anlamak için, farklı kimyasal potansiyel koşulları altında ve farklı yüklü durumlarda, çeşitli iç kusurlara sahip yapılar için elektriksel seviyeler (donör, akseptör) ve oluşum enerjileri ilk prensiplere dayalı DFT hesaplamaları ile elde edildi. Bahsi geçen kusurlu yapılar:

- 1) Sadece oksijen boşluğunun oluşturulması ile, V_O,
- 2) Oksijen boşluğu ile birlikte 6 tane oksijen atomunun ortasına gelecek şekilde bir tane kalay atomunun yerleştirilmesi ile, Sn_i + V_O,
- 3) Farklı konumda oluşturulan oksijen boşluğu ile birlikte yine aynı yerde bir tane kalay atomunun yerleştirilmesi ile, Sn_i + V_O,
- 4) Oksijen boşluğu olmadan yine aynı yerde bir tane kalay atomunun yerleştirilmesi ile, Sn_i,
- 5) Boşluk olan kısma kobalt atomu eklenmesi ile, Co_i,
- 6) Boşluk olan kısma kobalt atomu ekleme ve oksijen boşluğu oluşturulması ile, Co_i + V_O,
- 7) Bir kalay atomu ile kobalt atomunun yer değiştirilmesi ve oksijen boşluğu oluşturulması, Co_s + V_O,
- 8) Bir kalay atomu ile kobalt atomunun yer değiştirilmesi ve oksijen boşluğu oluşturulması ile birlikte bir tane boşluk olan kısma kalay atomu yerleştirilmesi, Sn_i + Co_s + V_O, ile elde edilmiştir.

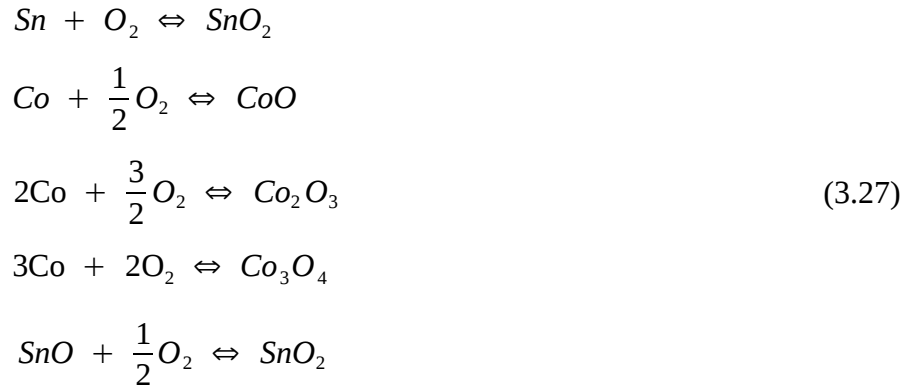
Yüklü bir durumda herhangi bir kusurlu durumun oluşum enerjisi;

$$\Delta H(D^q) = \Delta E(D^q) + n_O \mu_O + n_{Sn} \mu_{Sn} + n_{Co} \mu_{Co} + q E_F \quad (3.25)$$

şekilde ifade edilir [17]. Bu denklemde D kusur yapısını, q yükü, μ_O , μ_{Sn} ve μ_{Co} sırası ile oksijen, kalay ve kobalt atomunun kimyasal potansiyelidir. Ayrıca, E_F değerlik bantı maksimumundan alınan Fermi enerjisini, n_O , n_{Sn} ve n_{Co} , sırası ile oksijen, kalay ve kobalt atomlarının rezervuara olan nakil sayısıdır. Burada:

$$\begin{aligned} \Delta E(D^q) &= E(\text{SnO}_2 + D^q) - E(\text{SnO}_2) \\ &+ \frac{1}{2}n_o E(O_2) + n_{\text{Sn}}E(\text{Sn}) + n_{\text{Co}}E(\text{Co}) + q E_{\text{VBM}} . \end{aligned} \quad (3.26)$$

$E(\alpha)$, α sisteminin toplam süper hücre enerjisini gösterir. Eşitlik (3.26) 'de, SnO_2 'nin, katı $\alpha\text{-Sn}$, moleküler O_2 ve kobalt katısı ısı dengede olduğu düşünülür ve istenilmeyen reaksiyonlardan kaçınmak için, kimyasal potansiyelin μ , bazı koşulları sağlaması gereklidir. Bunun için aşağıdaki reaksiyonlar göz önüne alındı:



Ev sahibi (host) sistemin S, onun elementsel bileşenlerine ayrılmaması için, $\alpha=\text{Sn, O, Co}$;

$$\mu_\alpha \leq 0 \quad (3.28)$$

koşulunu sağlaması gerekir. Aynı zamanda, sistem ve atomik rezervuarın dengede olması için;

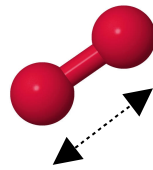
$$\mu_{\text{Sn}}, \mu_{\text{O}}, \mu_{\text{Co}} \geq \Delta H_f \quad (3.29)$$

koşulu gereklidir. Sistemin çevresi α atomu bakımından zengin ise eşitlik 3.28, fakir ise eşitlik 3.29 geçerlidir. Örneğin, sistem oksijen bakımından zengin bir koşulda ise $\mu_{\text{O}}=0$, fakir bir koşulda ise $\mu_{\text{O}}=\Delta H_f(S)$ koşulu geçerlidir. Seyreltik manyetik yarıiletken olan kobalt ile katılanmış kalay-oksit hesapları için, kalay bakımından zengin, oksijen ve kobalt bakımından fakir bir ortam uygundur. Bu bağlamda,

$$\begin{aligned}\mu_{Sn} &\leq \Delta H_f(\text{SnO}_2) - 2\mu_O \\ \mu_{Co} &\leq \Delta H_f(\text{CoO}) - \mu_O \\ \mu_{Co} &\leq \frac{\Delta H_f(\text{Co}_2\text{O}_3) - 3\mu_O}{2} \\ \mu_{Co} &\leq \frac{\Delta H_f(\text{Co}_3\text{O}_4) - 4\mu_O}{3}\end{aligned}\quad (3.30)$$

denklemleri göz önünde bulundurularak, limit durumlarında, oksijen için; $\mu_O = -3.08$ eV, $\mu_{Co} = -2.47$ eV, $\mu_{Sn} = -0.13$ eV olarak hesaplandı.

Oluşum enerjisinin hesaplanabilmesi için, oksijen molekülü, katı kobalt ve alfa-yapılı kalay katısının hesaplanması gerekmektedir. Oksijen molekülünün hesaplanmasında deneysel bağ uzunluğu başlangıç değeri olarak kullanıldı ve başlangıç değerinin %5 artırılıp azaltılması ile 5 noktadan oluşan bir aralık tarandı. Bu beş noktaya karşılık, enerji grafiği çizilerek minimum enerjiye karşılık bağ uzunluğu elde edildi. Son aşamada ise bulunan bu optimum bağ uzunluğu değerini kullanarak, VASP programı ile konjuge gradyent algoritması ile optimizasyon yapıldı ve minimum enerjiye sahip oksijen molekülünün enerjisi elde edildi. Bütün bu aşamaların sonucunda elde edilen bağ uzunluğu deneysel değerden %0.26 farklı (1.208829) olarak bulunmuştur.

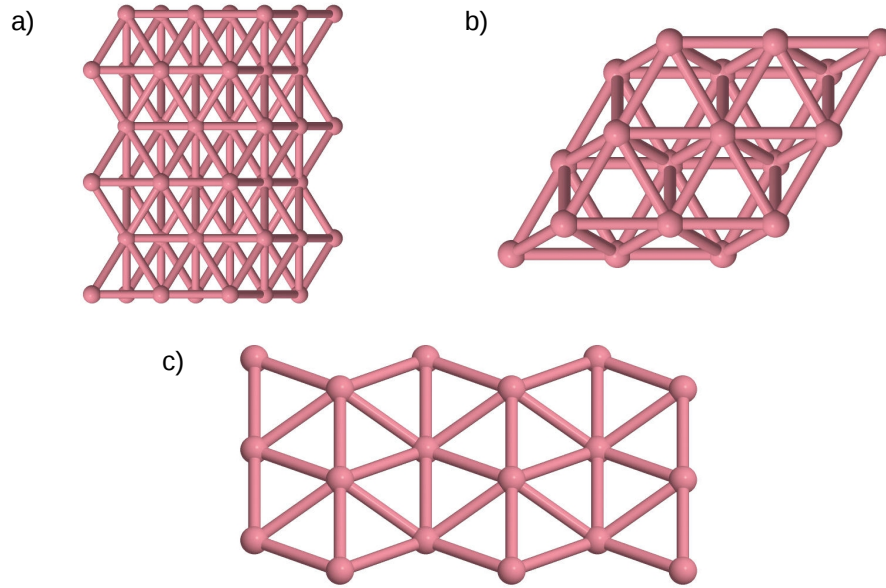


başlangıç bağ uzunluğu = 1.212 Å

Şekil 3.2. Oksijen molekülünün yapısı.

Katı kobalt hesaplarında Bloch fonksiyonlarının açılımında kullanılan düzlem dalgaların sayısı ve Brioullin bölgesini (BZ) örneklemede kullanılan k-pointlerin sayısı yakınsama testi yapılarak 11x11x11 olarak belirlendi. Şekil 3.3'de altıgen

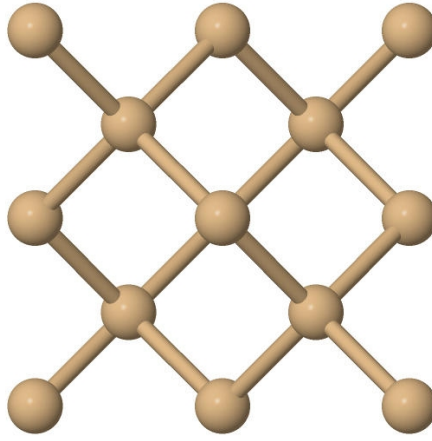
biçimli sıkı paket (hcp) yapıda katı kobaltın farklı perspektiflerden görünüşü verilmiştir.



Şekil 3.3. Altıgen biçimli sıkı paket (hcp) yapıda katı kobaltın farklı perspektiflerden görünüşü. a) yukarıdan, b) önden, c) sağdan görünüş.

Katı kobalt için yapıyı tanımlayan hacim (a^2c) ve c/a oranı olmak üzere iki nicelik vardır ve sıra ile bu parametrelerin optimum değerlerinin hesabı yapıldı. İlk olarak, c/a oranı sabit tutularak, hacmin deneysel değerinin %5 azaltılıp artırılması ile beş noktadan oluşan bir aralık tarandı. Bu beş noktaya karşılık enerji grafiği çizilerek minimum enerjiye karşılık gelen hacim değeri elde edildi. Sonraki adımda, bulunan optimum hacim değeri sabit tutularak, c/a oranının deneysel değeri %5'lik adımlarla değiştirildi. Bu beş noktaya karşılık gelen enerji grafiğinden minimum enerji değerinde optimum c/a oranı bulundu. Son aşamada ise bulunan bu optimum değerleri kullanarak, VASP programı ile konjuge gradyent algoritmasını kullanarak optimizasyon yapıldı ve minimum enerjiye sahip kobalt katısının optimum yapısı elde edildi.

Alfa-kalay hesaplarında k-pointlerin sayısı yakınsama testi yapılarak $19 \times 19 \times 19$ olarak belirlendi. Şekil 3.4 'de alfa-kalayın yapısı görülmektedir.



Şekil 3.4. Alfa-kalay yapısı.

DeneySEL bağ uzunluğu başlangıç değeri olarak kullanıldı ve başlangıç değerinin %5 artırılıp azaltılması ile 5 noktadan oluşan bir aralık tarandı. Bu beş noktaya karşılık, enerji grafiği çizilerek minimum enerjiye karşılık gelen bağ uzunluğu elde edildi. Daha sonra bulunan bu optimum bağ uzunluğu değerini kullanarak, VASP programı ile konjuge gradyent algoritması ile optimizasyon yapıldı ve minimum enerjiye sahip yapının enerjisi elde edildi.

3.3 Hesaplama Yöntemi

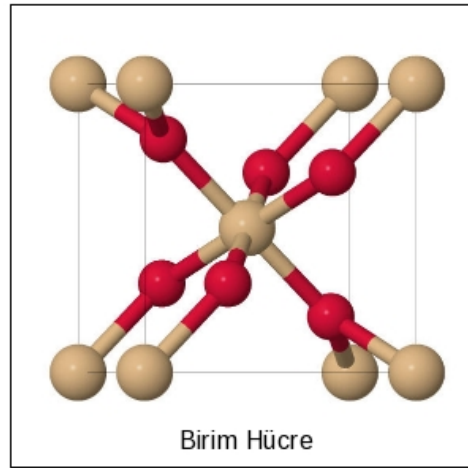
Bu bölümde, 4. kısımda rapor edilen VASP (the Vienna ab-initio Simulation Package) programı kullanarak hesaplamalarda kullanılan belirli parametreler sunulmaktadır. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi kapsamında ve PAW (projector augmented wave) potansiyelleri kullanılarak ilk prensiplere dayalı düzlem dalga hesaplamaları yapıldı. Değiş-tokuş-korelasyon potansiyeli için PW91 fonksiyoneli kullanan genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanıldı. Kısmi orbital doluluğu için, Methfessel-Paxton bulaşma (smearing) metodu [44] kullanıldı. Geometri (rahatlamaları) relaxations için, bulaşma (smearing) değeri 0.05 olarak seçildi. Tüm yapılar periyodik sınır koşullarını kullanan süper hücre yaklaşımı içerisinde ele alındı. Bloch fonksiyonlarının açılımında kullanılan düzlem dalgaların sayısı ve Brioullin bölgesini (BZ) örneklemede kullanılan k-pointler yakınsama testi yapılarak belirlendi. Kendi kendine tutarlı (self-consistent) toplam enerji hesaplamalarına göre, Monkhorst-Pack taslağı [42] içinde k-uzayında (2x2x2) ızgara

ile Brioullin bölgesi örneklendi. Kinetik enerji $\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2/2m=400$ eV değerinde kesildi. Tüm atomik pozisyonlar ve örgü sabitleri, toplam enerji ve hesaplanan Hellmann-Feynman atomik kuvvetleri minimum olacak şekilde, konjuge gradyent metodu kullanılarak optimize edildi. Enerji için yakınsama kriteri, iki ardışık iyonik adım arasında 10^{-7} eV 'den daha küçük olduğunda sağlandı.

4 BULGULAR

4.1 Yapı Optimizasyonu

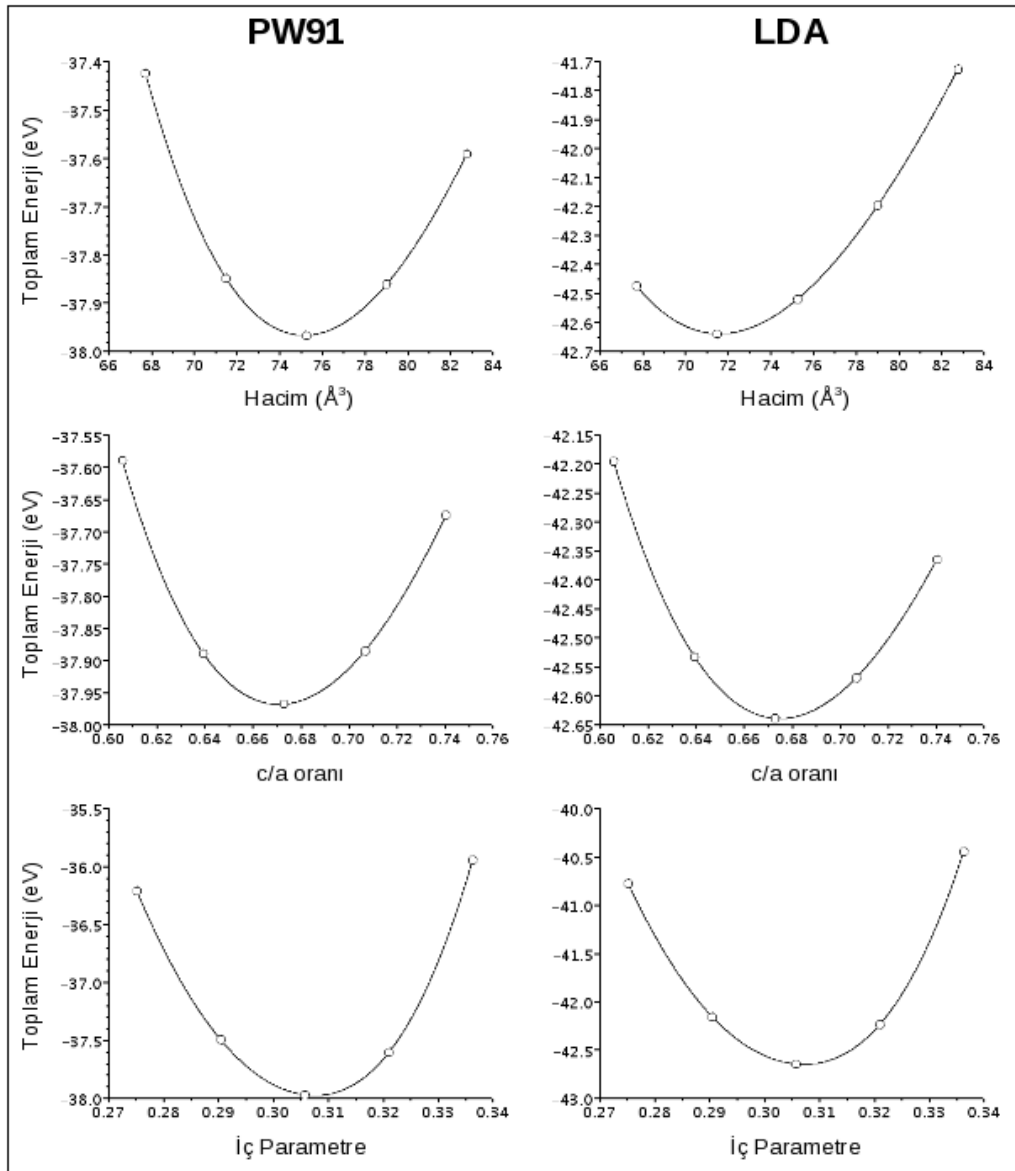
Kalay oksit, kalay atomunun iki değerlikli (+2, +4) olması sebebi ile doğada iki fazda bulunur; SnO (Sn (II)) ve SnO₂ (Sn (IV)). SnO₂ tetragonal rutil yapıya sahiptir ve birim hücreinde 4 tane oksijen atomu ve 2 tane kalay atomunu barındırır. Rutil yapısında kalay katyonları 6 koordinasyon sayısına sahiptir, yani 6 tane oksijen atomunun oktahedronu ile çevrelenmiştir. Şekil 4.1 'de kalay oksitin rutil yapısı görülmektedir. Rutil yapıda önemli kristalografik değişkenler örgü sabitleri (a, c) ve iç parametredir (u), yani ilk oksijen atomunun kalay atomuna olan mesafesidir.



Şekil 4.1. Kalay oksitin rutil yapısı.

Hesaplamalarda ilk olarak birim hücrenin optimum yapısını bulmak hedeflendi. Kalay oksit için yapıyı tanımlayan hacim (a^2c), c/a oranı ve iç parametre (u) olmak üzere üç nicelik vardır ve sıra ile bu parametrelerin optimum değerleri hesaplandı. Bu doğrultuda ilk olarak, c/a oranı ve iç parametre sabit tutularak, hacmin deneysel değerinin %5 azaltılıp artırılması ile beş noktadan oluşan bir aralık tarandı. Bu beş noktaya karşılık enerji grafiği çizilerek minimum enerjiye karşılık gelen hacim değeri elde edildi. Sonraki aşamada, bulunan optimum hacim değeri ve iç parametre sabit tutularak, c/a oranının deneysel değeri %5'lik adımlarla değiştirildi. Bu beş noktaya karşılık gelen enerji grafiğinden minimum enerji değerinde optimum c/a oranı bulundu. Son olarak da bulunan optimum hacim ve optimum c/a oranı sabit tutularak, iç parametre değeri %5'lik adımlarla değiştirildi.

Beş nokta grafiğinden optimum iç parametre değeri elde edildi. Bütün bu aşamalar, değiş-tokuş-korrelasyon potansiyellerini karşılaştırmak amacı ile, LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation) olmak üzere iki farklı biçimde ele alındı. GGA yaklaşımında kendi içerisinde PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) ve PW91 olmak üzere iki ayrı fonksiyonel kullanarak incelendi. Şekil 4.2 'de bu hesaplama aşamalarının sonuçları görülmektedir. Farklı değiş-tokuş-korrelasyon potansiyelleri için elde edilen optimum hacim, c/a oranı ve iç parametre değerleri deneysel değerler ile birlikte Tablo 4.1 'de listelenmiştir. Son aşamada ise bulunan bu optimum değerleri kullanarak, VASP programı ile konjuge gradyent algoritmasını kullanarak optimizasyon yapıldı ve minimum enerjiye sahip kalay oksitin optimum yapısı elde edildi.

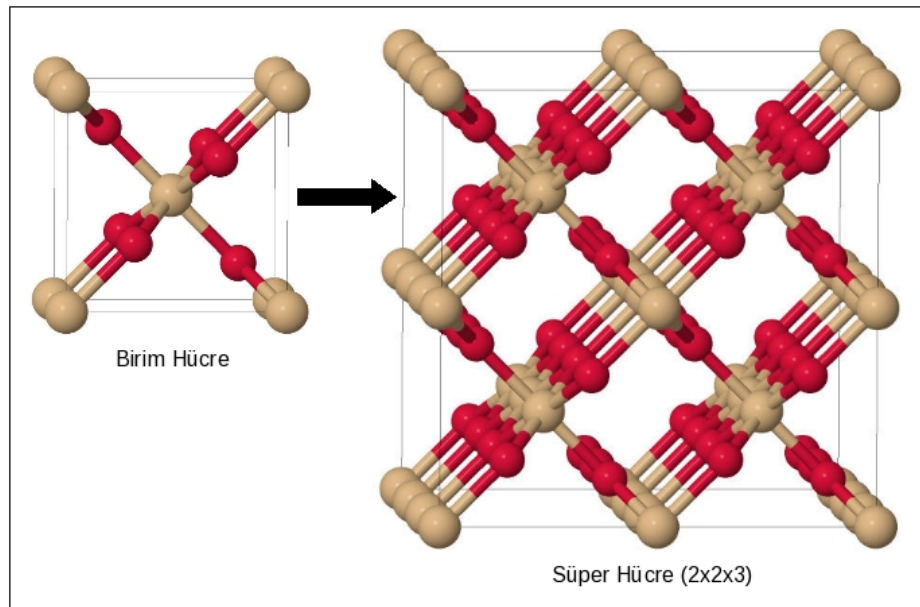


Şekil 4.2. Sırası ile GGA(PW91) ve LDA değiş-tokuş-korrelasyon potansiyelleri için hacim, c/a oranı ve iç parametre değerlerinin beş nokta grafikleri.

SnO ₂	Deneysel Değer	PW91	PBE	LDA
V [nm ³]	0,071610	0,075169 (% 4,970)	0,075337 (% 5,205)	0,071606 (% 0,005)
U	0,3063	0,308 (% 0,555)	0,308 (% 0,555)	0,307 (% 0,229)
c/a	0,673	0,671 (% 0,297)	0,670 (% 0,445)	0,675 (% 0,297)
a [Å]	4,7397	4,8207 (% 1,709)	4,8258 (% 1,817)	4,7336 (% 0,129)
c [Å]	3,1877	3,2347 (% 1,474)	3,2349 (% 1,481)	3,1957 (% 0,251)

Tablo 4.1 Farklı değiş-tokuş-korelasyon potansiyelleri için bulunan optimum hacim, c/a oranı ve iç parametre değerleri ve deneysel değerleri [45]. Parantez içerisinde deneysel değerden yüzde olarak ne kadar farklı olduğu belirtilmiştir.

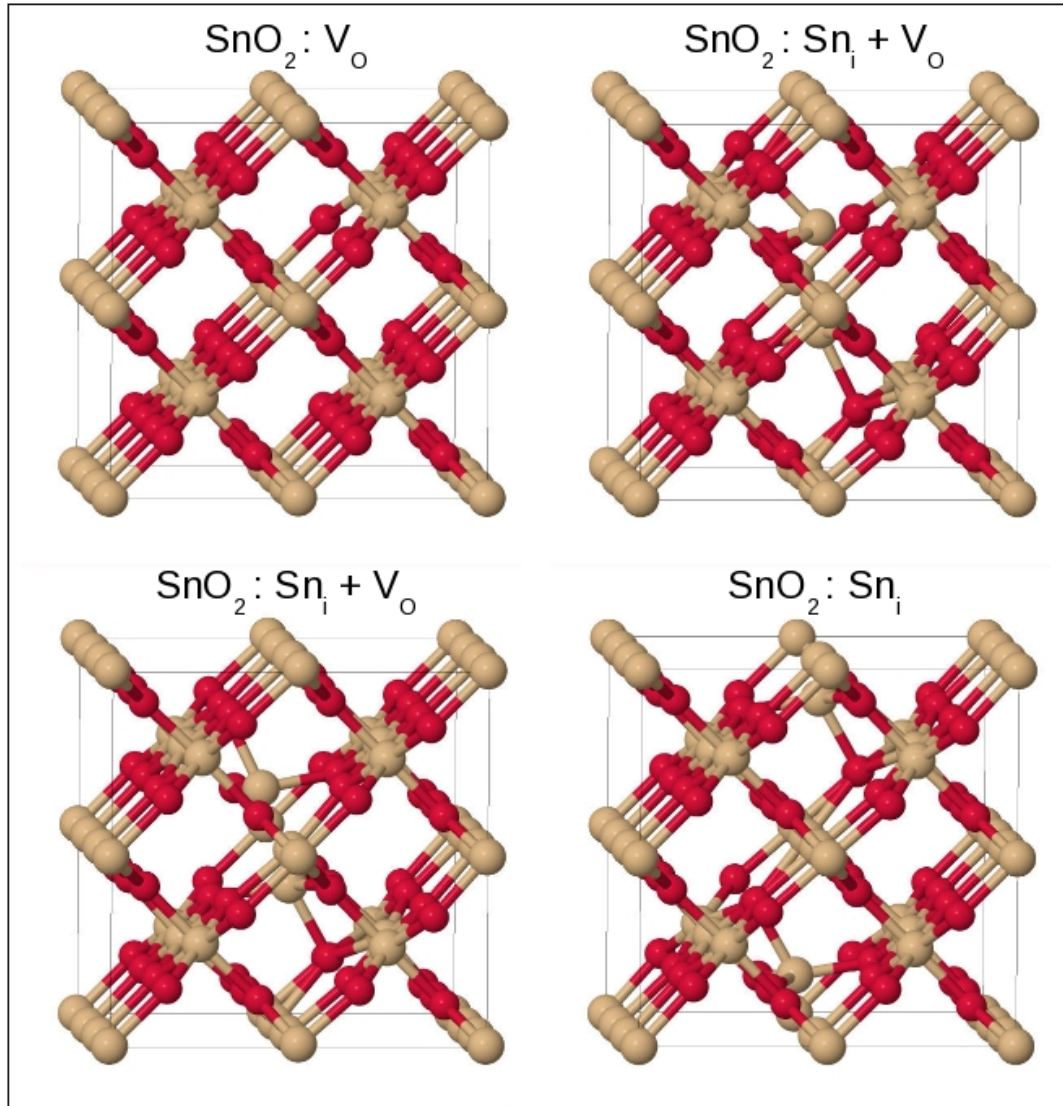
Kalay oksitin (SnO₂) zengin bir kusur yapısı vardır [17]. Bu tezde incelenen kusurlar iki ana grupta sınıflandırılabilir: (i) Kendiliğinden ortaya çıkan “intrinsic” kusurlar, (ii) Kobalt atomu katkılanması ile oluşan kusurlar. Kobalt atomu katkılanması ile oluşan kusurlarda, katkı atomlarının miktarı çok olduğunda kümeleşme (cluster) oluşacaktır ve kümeleşme oluştuğunda net manyetik momentin değeri düşecektir. Bu sebeple, oluşan kusurların birbirlerinden belirli uzaklıkta konumlanmasını sağlamak için, süper hücre (2x2x3) kullanarak (Sn₂₄O₄₈) hesaplamalar yapıldı. Şekil 4.3 'de birim hücreden süper hücreye geçiş gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Birim hücre ve süper hücre.

4.1.1 Kendiliğinden ortaya çıkan “intrinsic” kusurlar

Intrinsic kusurlarda Kılıç ve Zunger tarafından yapılmış olan çalışma [17] göz önünde bulundurularak dört farklı kombinasyon incelendi. Bunlar Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Bu yapıların ilkinde, bir tane oksijen atomu boşluğu oluşturuldu, V_O . Şekil 4.4'de (sol üst) V_O yapısı görülmektedir. İkinci yapıda oksijen boşluğu ile birlikte 6 tane oksijen atomunun ortasına gelecek şekilde bir tane kalay atomu yerleştirilmiştir, V_O+Sn_i . Şekil 4.4 'de (sağ üst) V_O+Sn_i yapısı görülmektedir. Üçüncü yapıda, farklı konumda oluşturulan oksijen boşluğu ile birlikte yine aynı yerde bir tane kalay atomu yerleştirilmiştir, V_O+Sn_i . Şekil 4.4'de (sol alt) V_O+Sn_i yapısı görülmektedir. Son olarak, oksijen boşluğu olmadan yine aynı yerde bir tane kalay atomu yerleştirilmiştir, Sn_i . Şekil 4.4'de (sağ alt) Sn_i yapısı görülmektedir.



Şekil 4.4. Kalay oksitin kendiliğinden ortaya çıkan kusurlu yapıları.

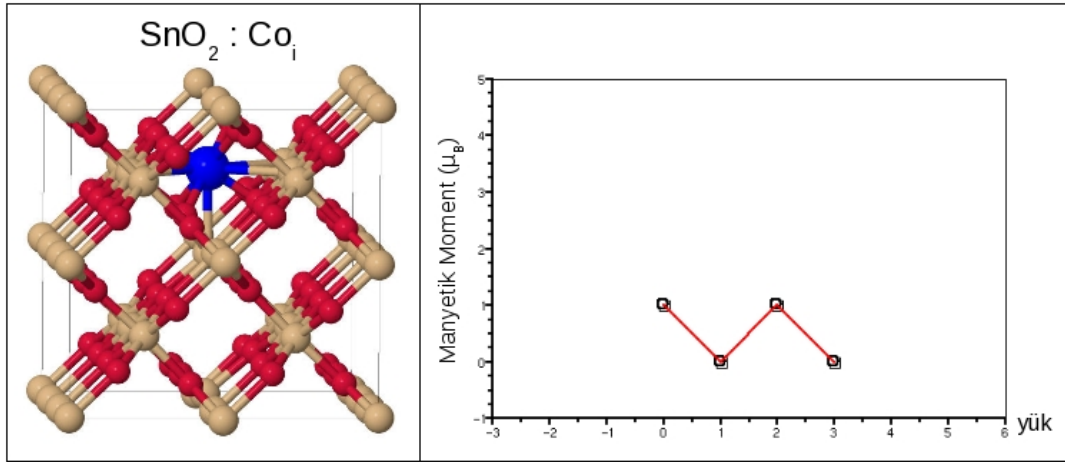
Bu dört yapı için, VASP kodu ile konjuge gradyent algoritmasını kullanarak yapı optimizasyonu yapıldı ve minimum enerjiye sahip kalay oksitin optimum yapısı elde edildi. Bu aşamadan sonra, elde edilen minimum enerjiye sahip yapılar kullanılarak kobalt atomu katkılanması ile oluşan kusurlar incelenmiştir.

4.1.2 Kobalt Atomu Katkılanması ile Elde Edilen Kusurlar

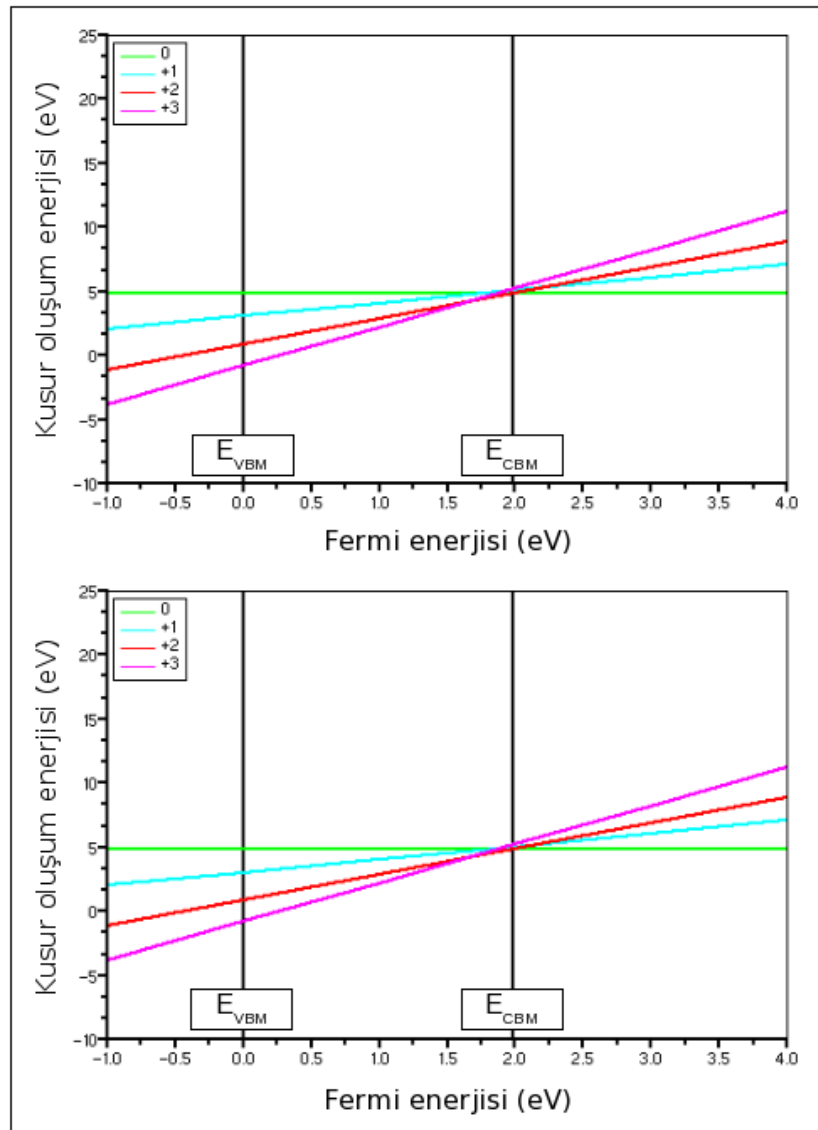
Kobalt atomu katkılanması ile oluşan kusurlar, “intrinsic” kusurlara sahip optimum yapılara kobalt atomunun eklenmesi ile oluşturuldu. Bu kusurlu yapılar farklı atom sayısına sahip olduklarından aralarında karşılaştırma yapabilmek için uygun yüklü durumlarda oluşum enerjileri hesaplandı. Ayrıca orbital doluluğunun dejenere olmasının etkisini araştırmak için, orbital doluluğunun sabit tutulduğu hesaplar da yapıldı. Bu çeşit kusurlarda “intrinsic” kusurlar gibi dört farklı kombinasyonda incelendi.

İlk yapı, oksijen boşluğu olmayan ve 6 tane oksijenin ortasında kalay atomu ekli yapıda, ekli durumdaki kalay atomunun çıkarılıp yerine kobalt atomunun eklenmesi ile oluşturuldu, $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$. Şekil 4.5'de $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ yapısı ve orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için hesaplanan her yüklü duruma karşılık manyetik moment grafiği çizilmiştir. Şekil 4.6'da $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ yapısı için sıra ile orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için oluşum enerjisi görülmektedir.

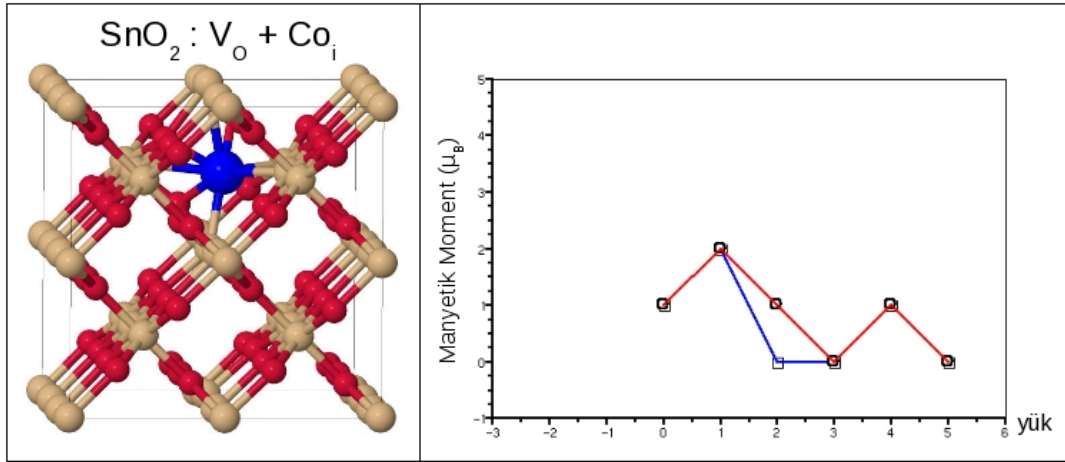
İkinci yapı, oksijen boşluğu olan ve 6 tane oksijenin ortasında kalay atomu ekli yapıda, ekli durumdaki kalay atomunun çıkarılıp yerine kobalt atomunun eklenmesi ile oluşturuldu, $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$. Şekil 4.7'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$ yapısı ve orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için hesaplanan her yüklü duruma karşılık manyetik moment grafiği çizilmiştir. Şekil 4.8'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$ yapısı için sıra ile orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için oluşum enerjisi görülmektedir.



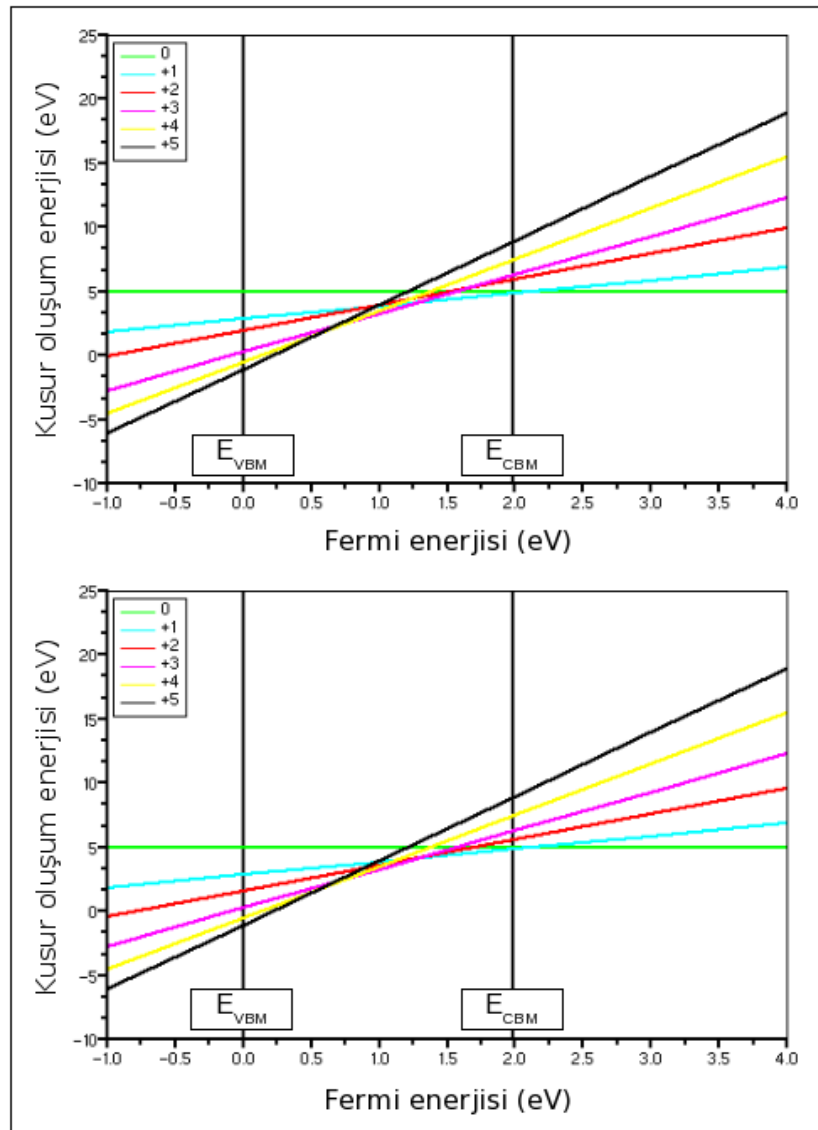
Şekil 4.5. (sol) $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).



Şekil 4.6. (üst) $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{\text{CBM}}=1.9888$ eV.



Şekil 4.7. (sol) SnO₂ : V_O + Co_i kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).

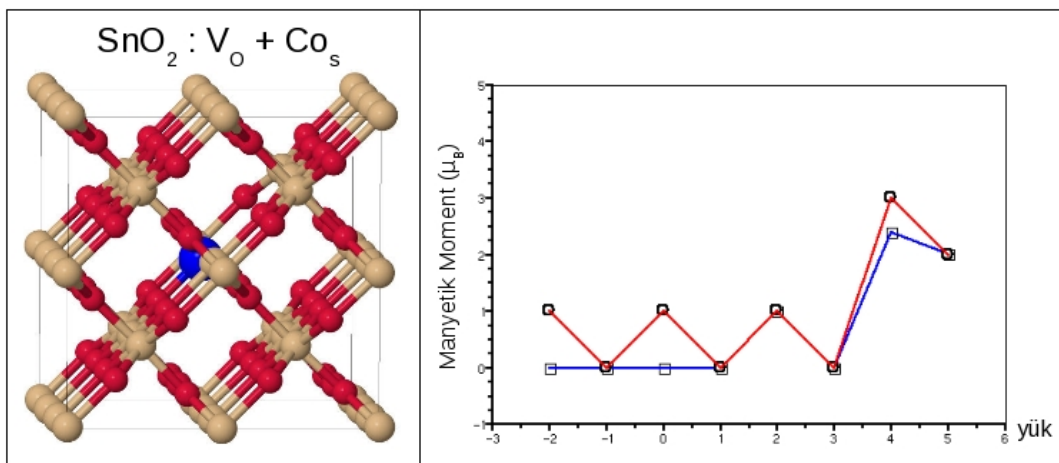


Şekil 4.8. (üst) SnO₂ : V_O + Co_i yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM}'e ayarlanmıştır, E_{CBM}=1.9888 eV.

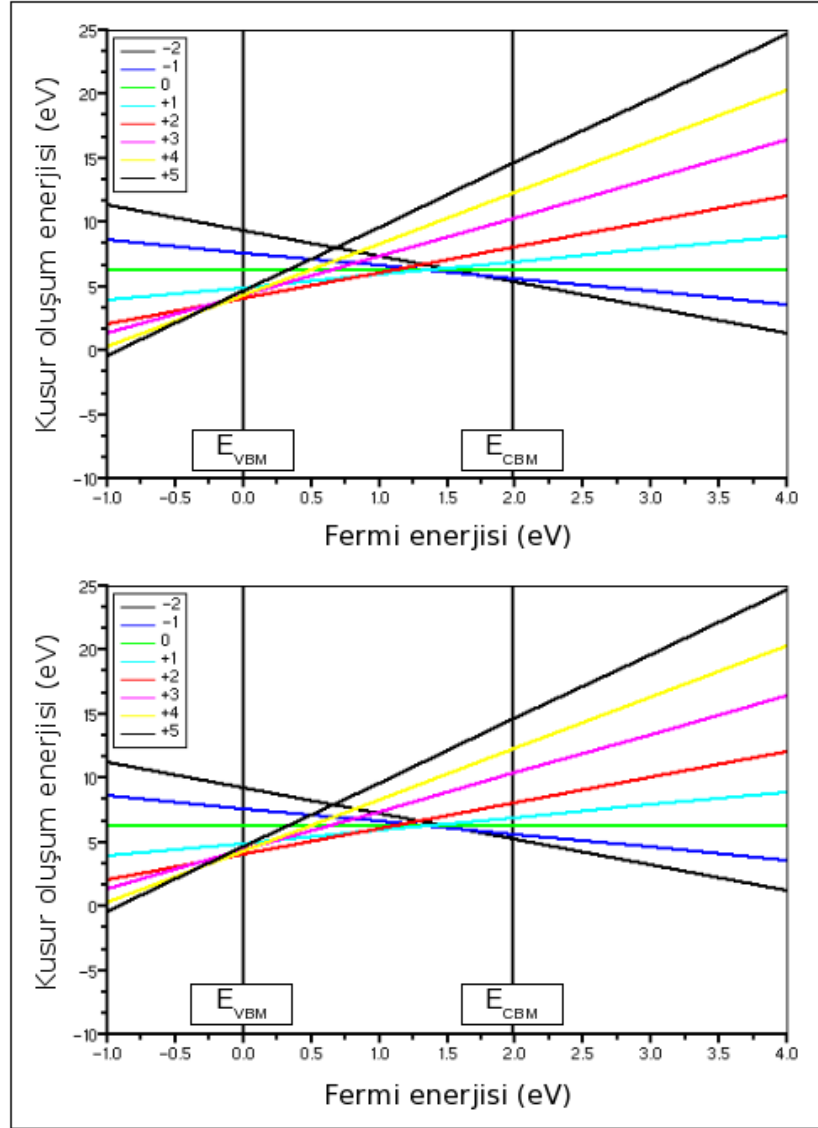
Üçüncü yapı, sadece oksijen boşluğu olan yapıda, ev sahibi (host) yapıdan oksijen boşluğuna yakın konumdaki bir tane kalay atomunun kobalt atomu ile yer değiştirilmesi ile oluşturuldu, $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s}$. Şekil 4.9'da $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s}$ yapısı ve orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için hesaplanan her yüklü duruma karşılık manyetik moment grafiği çizilmiştir. Şekil 4.10'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s}$ yapısı için sıra ile orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için oluşum enerjisi görülmektedir.

Son olarak dördüncü yapı, oksijen boşluğu olan ve 6 tane oksijenin ortasında kalay atomu ekli yapıda, ev sahibi yapıdan oksijen boşluğuna yakın konumdaki kalay atomunun kobalt atomu ile yer değiştirilmesi ile oluşturuldu, $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s} + \text{Sn}_\text{i}$. Şekil 4.11'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s} + \text{Sn}_\text{i}$ yapısı ve orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için hesaplanan her yüklü duruma karşılık manyetik moment grafiği çizilmiştir. Şekil 4.12'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s} + \text{Sn}_\text{i}$ yapısı için sıra ile orbital doluluğunun hem sabit tutulmadığı hem de sabit tutulduğu durum için oluşum enerjisi görülmektedir.

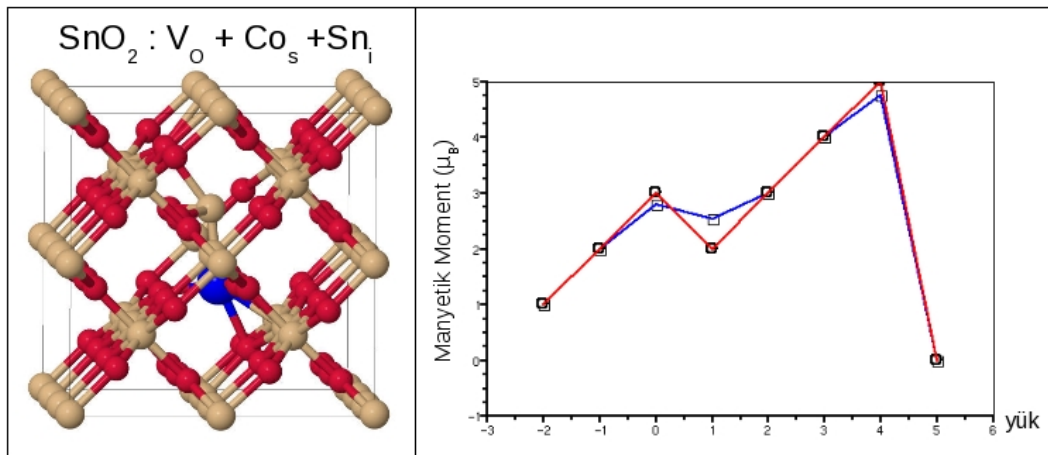
Bütün bu kobalt katkılı yapılarda, spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunlukları arasındaki fark manyetik atom ve oksijen boşluğu etrafında toplanacaktır. Dört farklı kombinasyonda bütün yüklü durumlar için bu yük yoğunluk farkı Şekil 4.13 'de görülmektedir.



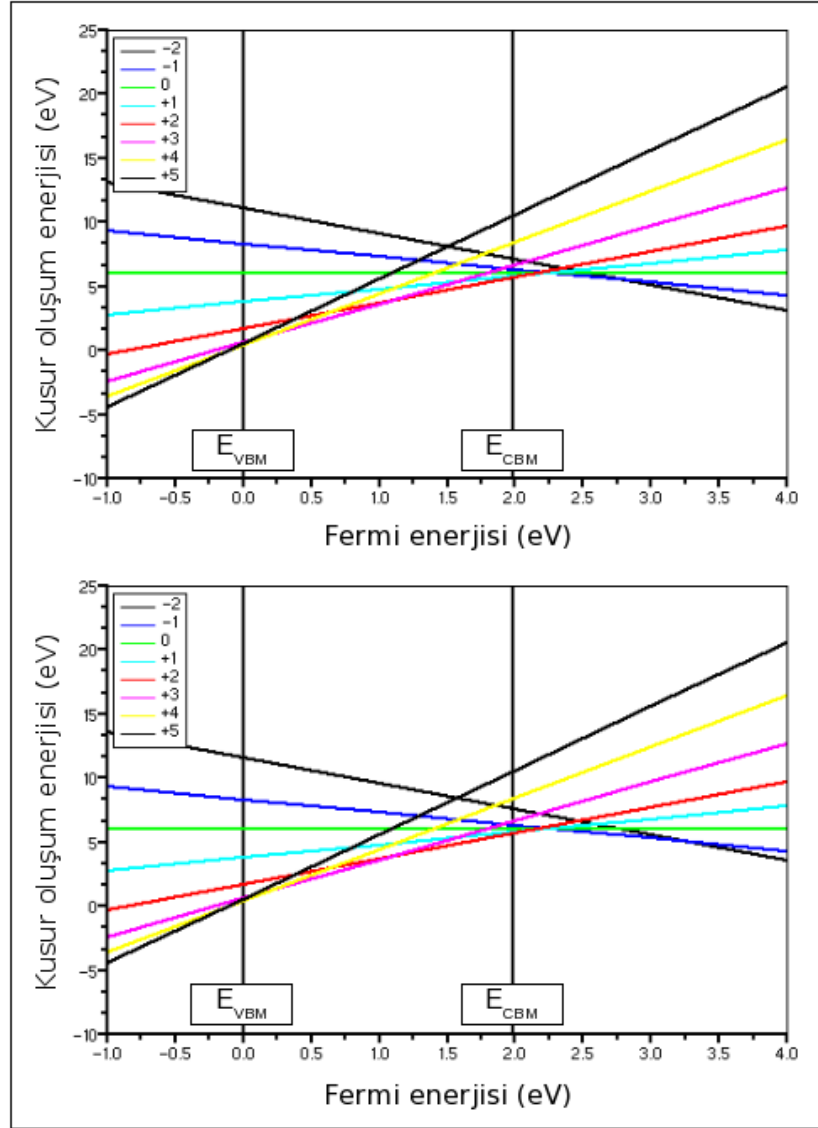
Şekil 4.9. (sol) $\text{SnO}_2 : \text{V}_\text{O} + \text{Co}_\text{s}$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).



Şekil 4.10. (üst) $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_s$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{\text{CBM}}=1.9888$ eV.



Şekil 4.11. (sol) $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_s + \text{Sn}_i$ kusurlu yapısı, (sağ) orbital doluluğunun durumuna göre manyetik moment grafiği (mavi çizgi (kare sembol) orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumu, kırmızı çizgi (yuvarlak sembol) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumu göstermektedir).

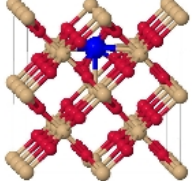
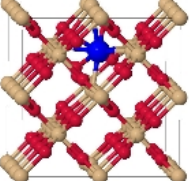
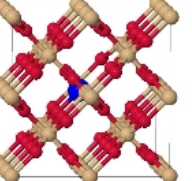
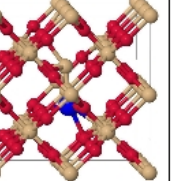
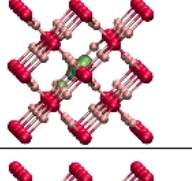
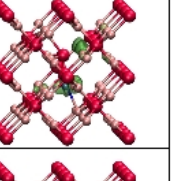
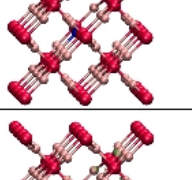
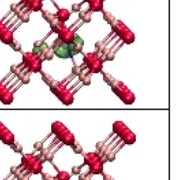
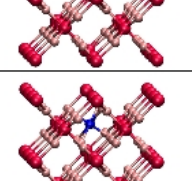
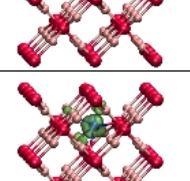
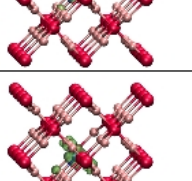
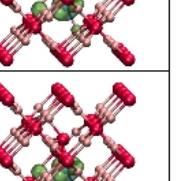
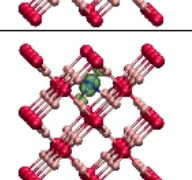
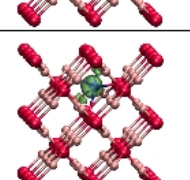
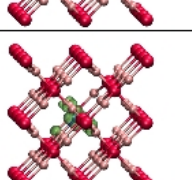
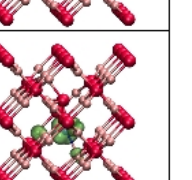
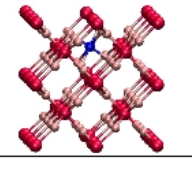
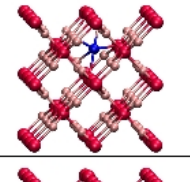
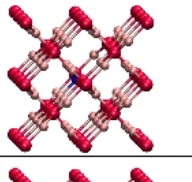
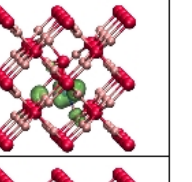

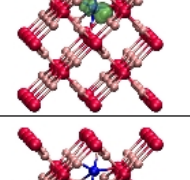
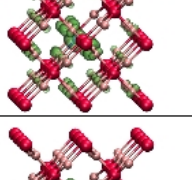
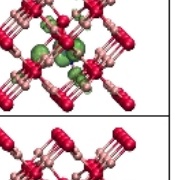
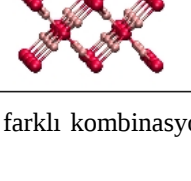
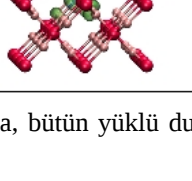
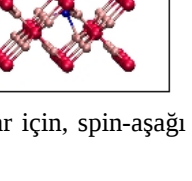





Şekil 4.12. (üst) $\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_s + \text{Sn}_i$ yapısı için orbital doluluğunun sabit tutulmadığı durumdaki oluşum enerjisi grafiği, (alt) orbital doluluğunun sabit tutulduğu durumdaki oluşum enerjisi grafiği. PW91 hesaplamalarında sıfır E_{VBM} 'e ayarlanmıştır, $E_{CBM}=1.9888$ eV.

Bahsi geçen bu dört farklı yapı, donör olarak katkılандığından n-tip yarıiletken (elektron verme eğilimli) olması gerekir. Bu yapıları tek tek ele alacak olursak, birinci yapıda ($\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$), +3 yüklü durum minimum enerjiye sahiptir ve iletkenlik bantı yakınlarında, Şekil 4.6 'de formasyon enerjisi grafiğinden görüldüğü gibi +3 yüklü durumdan +2 yüklü duruma geçiş söz konusudur. Manyetik moment grafiğine bakıldığında ise deneysel olarak elde edilen yüksek manyetik moment değerine sebep olabilecek durumun +2 ($1\mu_B$) yüklü durum olabileceği görülmektedir.

İkinci yapıda ($\text{SnO}_2 : \text{V}_o + \text{Co}_i$), +5 yüklü durum minimum enerjiye sahiptir ve Şekil 4.8 'dan iletkenlik bantı civarında, +1 yüklü durumdan nötr duruma geçiş

görülmektedir. Manyetik moment değeri açısından bakıldığında ise, +1 yüklü durumda $2\mu_B$ manyetik moment bulunmuştur fakat nötr durumda ise manyetik momentin değeri daha düşüktür ($1\mu_B$).

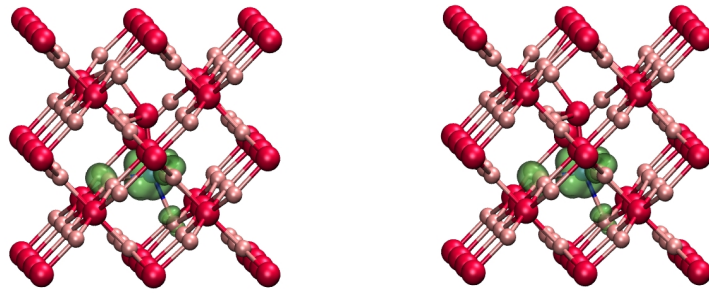
yapı \ yük				
				
-2				
-1				
0				
1				
2				
3				
4				
5				

Şekil 4.13. Kusur içeren dört farklı kombinasyonda, bütün yüklü durumlar için, spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunluklarının farkı.

Üçüncü yapıda ($\text{SnO}_2 + \text{V}_0 + \text{Co}_s$), +5 yüklü durum minimum enerjiye sahiptir ve Şekil 4.10 'da iletkenlik bantı civarında, -1 ve -2 yüklü durumlar görülmektedir. Bu şekilde formasyon enerjisi grafiğinde pozitif yüklü durumların değerlik bantında, negatif yüklü durumların iletkenlik bantında görüldüğü yarıiletkenler p-tip yarıiletkenlerdir (elektron alma eğilimli).

Son olarak dördüncü yapı incelendiğinde ise ($\text{SnO}_2 : \text{V}_0 + \text{Co}_s + \text{Sn}_i$), +5 yüklü durum minimum enerjiye sahip ve Şekil 4.12 'de iletkenlik bantı civarında +2 ve +3 yüklü durumlar görülmektedir. Manyetik moment grafiğinde bu iki yüklü durum elde edilen yüksek manyetik moment değerlerini açıklayabildiği anlaşılmaktadır.

Şekil 4.14 'de $\text{SnO}_2 : \text{V}_0 + \text{Co}_s + \text{Sn}_i$ yapısı için +2 ve +3 yüklü durumların spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunlukları farkları görülmektedir.



Şekil 414. $\text{SnO}_2 : \text{V}_0 + \text{Co}_s + \text{Sn}_i$ yapısı için +2 (sol), +3 (sağ) yüklü durumlarında spin-aşağı ve spin-yukarı yoğunlukları farkı.

5 SONUÇ

Oksit-temelli seyreltik manyetik yarıiletkenler yüksek Curie sıcaklığına sahip ve yüksek manyetizasyon göstermektedirler. Co atomu katkılanmış SnO₂'de 650 K kadar yüksek bir Curie sıcaklığında ferromanyetizmanın gözlenmesi, düşük katkı konsantrasyonunda katkı atomu başına $7.5 \pm 0.5 \mu_B$ gibi yüksek manyetik moment değerine ulaşması ve bütün bunlarla birlikte, bu zamana kadar herhangi bir DMS sisteminde bu değerlerin gözlemlenmemiş olması, bu sistemin çalışılmasında motivasyon oluşturmuştur [19].

O-DMS'lerde ferromanyetizmanın mikroskopik kaynağının ne olduğu konusunda ileri sürülen etkileşimlerden RKKY değiş-tokuş sabitinin belirlenen değerleri gözlemlenen yüksek Curie sıcaklığı değerlerini açıklamakta yetersiz kaldığı ifade edilmiştir [25]. Aynı durum BMP modeli için de geçerlidir [26]. Gözlemlenen yüksek manyetik moment değerleri de ne BMP modeli ile ne de RKKY mekanizmasıyla kesin bir şekilde açıklanamamaktadır. Özetle O-DMS sistemlerinde uzun-mesafeli ferromanyetik düzenin yüksek sıcaklıklarda gözlemleniyor olması hala kafa karıştırıcıdır ve alternatif açıklama arayışları sürmektedir [27]. Bu açıdan O-DMS sistemlerinde gözlemlenen yüksek sıcaklık ferromanyetizmasının mikroskopik mekanizmasının (teorisinin) ne olduğu konusu günümüzde halen belirsizliğini korumaktadır. Bununla birlikte kobalt atomu katkılanmış SnO₂ sistemlerinde gözlemlenen yüksek manyetik moment ve yüksek Curie sıcaklığı değerlerinin ortaya çıkmasında rol oynayan kusurların hangileri olduğu ve bunlar arasında bir etkileşim olup olmadığı soruları ortaya çıkmaktadır.

Yapılan çalışmalarda Sn_i ve V_O'nun oluşum enerjisi düşük olduğundan sistem içerisinde kendiliğinden oluştuğu, O_i ve V_{Sn} gibi akseptör özellikli (negatif yüklü) elektron sağlayan kusurlar yüksek oluşum enerjisine sahip olduğundan meydana gelmeleri oldukça zor olduğu bulunmuştur. Ayrıca Sn_i varlığı V_O'nun oluşum enerjisini önemli ölçüde azaltır, bu da doğal oksijen boşluğunun oluşmasını açıklar. V_O ve Sn_i'nin birlikte bulunduğu ve SnO₂'nin kusur yapısında baskın rol oynadığı bulunmuştur [17].

Bu tezde kobalt atomu katkılanmış SnO_2 'nin kusurlu yapılarının hesaplanmasında ilk prensiplere dayalı hesaplama metodolojisi kullanılmıştır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde kobalt katkılı SnO_2 'de, çeşitli kusurlu durumlar için farklı yüklü durumlarda ($\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_i$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S$, $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$) formasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kobalt katkılı kalay oksit yapısı için yapılan hesaplamalardan, $\text{SnO}_2 : \text{Co}_i$ için iletkenlik bantı civarında +3 yüklü durumdan +2 yüklü duruma geçiş vardır ve manyetik moment değeri $1 \mu_B$ 'dir. $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_i$ için +1 yüklü durumdan yüksüz duruma geçiş söz konusudur ve manyetik moment değeri $2 \mu_B$ değerine ulaşabildiği bulunmuştur. $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S$ için iletkenlik bantı yakınlarında negatif yüklü durumlar bulunduğu p-tip yarıiletkendir. $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$ kusurlu yapısında ise +2 ve +3 yüklü durumlar mevcuttur ve elde edilen manyetik moment değeri $4 \mu_B$ 'a ulaşabilmektedir.

Bütün bu hesaplamalardan, deneysel olarak elde edilen yüksek manyetik moment değerini açıklayabilecek yapının oksijen boşluğu bulunan, ev sahibi atomlarından bir kalay atomu ile kobalt atomunun yer değiştirilmesi ve 6 tane oksijen atomunun ortasına bir tane kalay atomunun yerleştirilmesi ile elde edilen yapı ($\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$) olduğu bulunmuştur. Oluşum enerjisi grafiklerinden $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$ yapısında iletkenlik bantı yakınlarında +2 ve +3 yüklü durumlar görülmektedir ve manyetik moment grafiğinden de bu iki yüklü durum elde edilen yüksek manyetik moment değerlerini açıklayabildiği bulunmuştur. Dolayısıyla, bu tezde gerçekleştirilen ilk prensiplere dayalı hesaplamalar ile kobalt katkılı SnO_2 sisteminde gözlemlenen yüksek manyetik momentin kaynağında $\text{SnO}_2 : \text{V}_O + \text{Co}_S + \text{Sn}_i$ kusurunun olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. H. Ohno, Science 281, 951 (1998).
2. G. A. Prinz, Science 282, 1660 (1998).
3. S. A. Wolf et al., Science 294, 1488 (2001).
4. Y. D. Park et al., Science 295, 651 (2002).
5. S. Das Sarma, Am. Sci. 89, 516 (2001).
6. T. Fukumura et al., Appl. Phys. Lett. 75, 3366 (1999).
7. K. Ando et al., J. Appl. Phys. 89, 7284 (2001).
8. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, Appl. Phys. Lett. 79, 988 (2001).
9. Y. Matsumoto et al., Science 291, 854 (2001).
10. S. A. Chambers et al., Appl. Phys. Lett. 79, 3467 (2001).
11. S. R. Shinde et al., Phys. Rev. B 67, 115211 (2003).
12. M.W. J. Prins et al., Appl. Phys. Lett. 68, 3650 (1996).
13. A.V. Tadeev, G. Delabouglise, and M. Labeau, Thin Solid Films 337, 163 (1999).
14. E. Comini et al., Appl. Phys. Lett. 81, 1869 (2002).
15. J. Y. Kim et al., Jpn. J. Appl. Phys. 41, 237 (2002).
16. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films 102, 1 (1983).

17. C. Kilic and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88, 095501 (2002).
18. H. Kimura et al., *Appl. Phys. Lett.* 80, 94 (2002).
19. S. B. Ogale et al., *Phys. Rev. Lett.* 91, 077205 (2003).
20. J. L. Vossen, *Phys. Thin Films* 9, 1 (1977); K. L. Chopra, S. Mayor, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102,1 (1983).
21. B. G. Lewis and D. C. Paine, *MRS Bull.* 25, 22 (2000).
22. S. Samson and C. G. Fonstad, *J. Appl. Phys.* 44, 4618 (1973); Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.* 123, 199C (1976).
23. B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel, and L. Häggström, *J. Appl. Phys.* 68, 6241 (1990); K. B. Sundaram and G. K. Bhagavat, *J. Phys. D* 16, 69 (1983).
24. T. Jungwirth et al. , *Rev. Mod. Phys.* 78, 809 (2006).
25. C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J. M. D. Coey, P. A. Stampe, R. J. Kennedy, E. C. Moreira, and U. S. Sias, *Phys. Rev. B* 74, 115307 (2006).
26. J.M.D. Coey, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 10, 83 (2006).
27. J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning, M. Venkatesan, and K. Paul, *New J. Physics* 12, 053025 (2010).
28. K.Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, L. X. Zhao, A. C. Neumann, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, and P. C. Main (2002) in *Proceedings of the ICPS-26 (IOP,UK)*, p. 58.
29. R.K. Zheng, M.P. Moody , *journal of magnetism and magnetic materials*, (2008).

30. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 53 (11) (1982) 7637.
31. S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* 19, R59 (2004).
32. J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* 4, 173 (2005).
33. R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, R657 (2005).
34. S. B. Ogale, *Adv. Mater.* 22, 3125 (2010).
35. M. J. Calderon and S. Das Sarma, *Ann. Phys.* 322, 2618 (2007).
36. Z. L. Lu, H. S. Hsu, Y. H. Tzeng, F. M. Zhang, Y. W. Du, and J. C. A. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 95, 102501 (2009).
37. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
38. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
39. J. Perdew *Intl. J. Quant. Chem* 57, 309 (1996).
40. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, 13244 (1991).
41. C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* (Wiley and Sons, New York, 1996).
42. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188, (1976).
43. Part of DFT summary was written and the related formulas were taken from R. M. Martin *Electronic Structure* (Cambridge, New York, 2004).
44. M. Methfessel and A.T. Paxton, *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).

45. T. Yamanka, R. Kurashima, J. Mimaki, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 215,424-428 (2000).
46. J. P. Bucher, D. C. Douglass, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* 66, 3052 (1991).
47. H.-J. Fan, C. Liu, and M. Liao, *Chem. Phys. Lett.* 273,353 (1997).
48. N. Spaldin, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
49. Numerical computations have been carried out by using vasp software:G. Kresse, J. Hafner, *Phys Rev. B* 47, 558 (1993); G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys Rev. B* 54, 11169 (1996).
50. J. Kohanoff *Elektronic Structure Calculations for Solids and Molecules* (Cambridge), (2006).
51. P. Blonski, and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* 79, 224418, (2009).
52. T. Burkert, L. Nordstrom, O. Eriksson, and O. Heinonen, *Phys. Rev. Lett.* 93, 027203, (2004).
53. D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* 62, 17, (2000).
54. H. Patterson, *Phys. Rev. B.* 74, 144432, (2006).
55. A. Errico, M. Renteria, and M. Weissmann, *Phys. Rev. B.* 72, 184425, (2005).
56. G. Kresse, and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* 54, 11169, (1996).
57. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B.* 50, 17953, (1994).
58. G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B.* 59, 1758, (1999).

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kocaeli-Gebze'de doğdu. İlk öğretim ve lise öğrenimini Gebze 'de tamamladı. Lise eğitimini tamamladıktan sonra 2004 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.