



**T.C.  
MEHMET AKIF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (X=Sr ve Li) BİLEŞİKLERİNİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ KAPSAMINDA  
İNCELENMESİ**

**Uğur YILDIRIM**

**BURDUR, 2017**

T.C.  
MEHMET AKİF ERSOY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (X= Sr ve Li) BİLEŞİKLERİNİN  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ KAPSAMINDA  
İNCELENMESİ**

**Uğur YILDIRIM**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ**

**BURDUR, 2017**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU


Uğur YILDIRIM tarafından Yrd. Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ yönetiminde hazırlanan “ $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kapsamında İncelenmesi” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 05/01/2017

**Doç. Dr. Sezgin AYDIN**

(Başkan)

Gazi Üniversitesi.....



(İmza)

**Doç. Dr. Ahmet ÇİÇEK**

(Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi.....

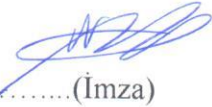


(İmza)

**Yrd. Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ**

(Jüri Üyesi)

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi.....



(İmza)

### ONAY

Bu Tez, Enstitü Yönetim Kurulu'nun \_\_\_\_\_ Tarih ve \_\_\_\_\_ Sayılı Kararı ile Kabul Edilmiştir.

(İmza)

**Prof. Dr. İskender GÜLLE**

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum **“XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (X=Sr ve Li) Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kapsamında İncelenmesi”** başlıklı bu tezin;

- Kendi çalışmam olduğunu,
- Sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi,
- Bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi,
- Kullandığım verilerde değişiklik yapmadığımı,
- Tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı,
- Bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı,

bildirir, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

05 / 01 / 2017

Uğur YILDIRIM

## **TEŞEKKÜR**

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, karşılaştığım problemleri aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Yine 2015 yılında geçici bir süre danışmanlığımı yapan ve desteklerini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Fatma GÖDE' ye teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında CASTEP paket programı ile ilgili desteklerinden dolayı Sn. Doç. Dr. Sezgin AYDIN' a teşekkürlerimi sunarım.

0357-YL-16 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın her aşamasında beni her anlamda destekleyen aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

**Ocak, 2017**

**Uğur YILDIRIM**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Kristal Yapılar.....	3
2.1.1. Basit Kristal Yapılar.....	8
2.1.1.1. Sodyum Klorür Yapı.....	8
2.1.1.2. Sezyum Klorür Yapı.....	9
2.1.1.3. Altıgen Sıkı Paket Yapı.....	9
2.1.1.4. Elmas Yapı.....	11
2.1.1.5. Kübik Çinko Sülfür Yapı.....	12
2.1.2. Kristallerde Dalgaların Girişimi, Kırınımı ve Ters Örgü.....	13
2.1.2.1. Bragg Yasası.....	13
2.1.2.2. Saçılan Dalganın Genliği.....	15
2.1.2.3. Fourier Analizi.....	15
2.1.2.4. Ters Örgü Vektörleri.....	16
2.1.2.5. Brillouin Bölgeleri.....	17
2.1.2.6. Yüksek Simetri Noktaları.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	20
3.1.1. Schrödinger Denklemi.....	20
3.1.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları.....	22
3.1.2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	22
3.1.2.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	28
3.1.2.3. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	28
3.2. Pseudopotansiyel Yöntemi.....	29
3.3. CASTEP Paket Programı.....	31
3.4. Hesaplanan Temel Özellikler.....	33
3.4.1. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması.....	33
3.4.2. Elektronik Özelliklerin Hesaplanması.....	33
3.4.2.1. Katıların Bant Yapısı.....	33
3.4.2.2. Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi (LCAO).....	36
3.4.3. Optik Özelliklerin Hesaplanması.....	39
3.4.3.1. Drude Modeli.....	40
3.4.3.2. Kramers-Kronig Bağlıntıları.....	40
3.4.4. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması.....	41
3.4.4.1. Elastik Sabitler.....	41
3.4.4.2. Bulk Modülü.....	42
3.4.4.3. Young Modülü.....	44
3.4.4.4. Kayma (Shear) Modülü.....	44
3.4.4.5. Poisson Oranı.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	47

4.1. Yapısal Özellikler.....	47
4.1.1. Örgü Sabiti ve Örgü Hacminin Hesaplanması.....	49
4.2. Elektronik Özellikler.....	54
4.2.1. Bant Yapıları ve Kısmi Durum Yoğunluğunun Hesaplanması.....	54
4.2.2. Toplam Elektron Yoğunluğunun Hesaplanması.....	57
4.3. Optik Özellikler.....	58
4.3.1. Reel ve İmajiner Dielektrik Fonksiyonun Hesabı.....	58
4.3.2. Malzemenin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı.....	60
4.3.3. Kayıp Fonksiyon ve Plasmon Frekansının Hesabı.....	62
4.4. Mekanik Özellikler.....	63
4.4.1. Elastik Sabitler, Bulk Modülü, Kayma (Shear) Modülü, Young Modülü ve Poisson Oranının Hesaplanması.....	63
4.5. Dinamik Özellikler.....	66
4.5.1. Fonon Dispersiyon Eğrileri.....	66
4.6. Termodinamik Özellikler.....	67
4.6.1. Debye Sıcaklığı.....	67
4.6.2. Isı Kapasitesi.....	68
5. SONUÇ.....	70
KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ.....	75

# ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Öteleme vektörünün şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Üç boyutlu bir kristal örgü için ilkel hücreler.....	5
Şekil 2.3. Wigner-Seitz ilkel hücresi.....	6
Şekil 2.4. 7 kristal sistemi ve 14 Bravais örgüsü.....	7
Şekil 2.5. Sodyum klorür yapısı.....	8
Şekil 2.6. Sezyum klorür yapısı.....	9
Şekil 2.7. (a) ABCABCABC paketleme Yüzey Merkezli Kübik(YMK) (b) ABABABAB paketleme Altıgen Sıkı Paket(ASP).....	10
Şekil 2.8. Altıgen sıkı paket yapısı.....	11
Şekil 2.9. Elmas yapısı.....	12
Şekil 2.10. Kübik çinko sülfür yapısı.....	13
Şekil 2.11. Bir kristalde kırınım olayı.....	14
Şekil 2.12. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi.....	18
Şekil 2.13. Basit kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	18
Şekil 2.14. Cisim merkezli kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	19
Şekil 2.15. Yüzey merkezli kübik yapısı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.....	19
Şekil 3.1. Dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyel .....	31
Şekil 3.2. Katılarda izinli ve yasak enerji bantları.....	34
Şekil 3.3. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması (URL-3, 2008).....	35
Şekil 3.4. Bir küpün bütün yüzeylerine eşit kuvvet uygulanarak oluşan hacim değişimi ile Bulk modülünün gösterilmesi.....	42
Şekil 3.5. Bir $\vec{F}$ kuvvetinin bir metal çubuğun sonuna serbestçe uygulanmasıyla Young modülünün şekilsel gösterimi.....	44
Şekil 3.6. Kayma modülünün şematik gösterimi.....	45
Şekil 4.1. $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$ için trigonal kristal örgü yapısı.....	48
Şekil 4.2. $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$ için toplam enerji-kesilim enerjisi eğrisi.....	48
Şekil 4.3. $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$ ve $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$ için toplam enerji-hacim eğrileri .....	53
Şekil 4.4. (a) $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$ için ultrasoft pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı. (b) $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$ için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.....	54

<b>Şekil 4.5.</b> (a) SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için ultrasoft pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.	
(b) SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı....	54
<b>Şekil 4.6.</b> (a) LiZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.	
(b) LiCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı....	55
<b>Şekil 4.7.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için kısmi durum yoğunluğu (PDOS).....	56
<b>Şekil 4.8.</b> SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için kısmi durum yoğunluğu (PDOS).....	57
<b>Şekil 4.9.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için toplam elektron yoğunluğu, (110) düzleminde.....	58
<b>Şekil 4.10.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için dielektrik fonksiyonun reel kısmı ( $\epsilon_1(\omega)$ ).....	59
<b>Şekil 4.11.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı ( $\epsilon_2(\omega)$ ).....	60
<b>Şekil 4.12.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için kırılma indisi ( $n(\omega)$ ).....	61
<b>Şekil 4.13.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için sönüm katsayısı ( $k(\omega)$ ).....	61
<b>Şekil 4.14.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için kayıp (Loss) fonksiyonu( $L(\omega)$ ).....	62
<b>Şekil 4.15.</b> (a) SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi	
(b) SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.....	66
<b>Şekil 4.16.</b> (a) LiZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi	
(b) LiCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.....	66
<b>Şekil 4.17.</b> XZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve XCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiklerinin Debye sıcaklığı.....	68
<b>Şekil 4.18.</b> XZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve XCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiklerinin ısı kapasitesi.....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 4.1.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.....	49
<b>Çizelge 4.2.</b> SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.....	50
<b>Çizelge 4.3.</b> LiZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.....	50
<b>Çizelge 4.4.</b> LiCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.....	50
<b>Çizelge 4.5.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve kristal örgü hacmi ( $V$ ) değerleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar.....	51
<b>Çizelge 4.6.</b> SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve kristal örgü hacmi ( $V$ ) değerleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar.....	51
<b>Çizelge 4.7.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için farklı örgü sabitlerinde yapılan yakınsamaya karşılık gelen örgü hacmi ve toplam enerji değerleri.....	52
<b>Çizelge 4.8.</b> SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşiği için farklı örgü sabitlerinde yapılan yakınsamaya karşılık gelen örgü hacmi ve toplam enerji değerleri.....	53
<b>Çizelge 4.9.</b> XZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ve XCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> bileşikleri için yasak enerji aralıkları (eV).....	55
<b>Çizelge 4.10.</b> SrZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler ( $C$ ), Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ).....	63
<b>Çizelge 4.11.</b> SrCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler ( $C$ ), Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ).....	64
<b>Çizelge 4.12.</b> LiZn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler ( $C$ ), Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ).....	64
<b>Çizelge 4.13.</b> LiCd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler ( $C$ ), Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ).....	65

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$a$	: Örgü sabiti
$B$	: Bulk modülü
$B'$	: Bulk modülünün basınca göre birinci türevi
$C$	: Elastik sabiti
$\mathcal{E}$	: Zorlanma tensörü
$E_{cut}$	: Kesilim enerjisi
$E_F$	: Fermi enerjisi
$E_g$	: Yasak enerji aralığı
$E_H$	: Hartree enerjisi
$E_{XC}(r)$	: Değiş-tokuş enerjisi
$G$	: Kayma (Shear) modülü
$\vec{G}$	: Ters örgü vektörü
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$n(r)$	: Elektron yoğunluğu
$P$	: Basınç
$V$	: Hacim
$V_{dış}(r)$	: Dış potansiyel
$V_{XC}(r)$	: Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
$X$	: Sıkıştırılabilirlik
$\nu$	: Poisson oranı
$\sigma$	: Zor tensörü
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
ASP	: Altıgen sıkı paket
BB	: Brillouin bölgesi
BBB	: 1. Brillouin bölgesi
CASTEP	: Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
HF	: Hartree-Fock
KS	: Khon-Sham
LAPW	: Linear Augmented Plane Wave

LCAO	: Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
OPW	: Ortogonal Düzlem Dalgalar
PP	: Pseudo potansiyel
PW	: Düzlem dalga
YMK	: Yüzey merkezli kübik örgü



# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (X=Sr ve Li) Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kapsamında İncelenmesi**

Uğur YILDIRIM

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ

Ocak, 2017

XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> (X=Sr ve Li) bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri ultrasoft ve norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanılarak LDA (CA-PZ) ve GGA (PBE ve PW91) fonksiyonelleri ile ilk-ilkeler Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kapsamında incelendi. Söz konusu bileşiklerin örgü sabitleri, elektronik bant yapıları ve durum yoğunlukları, optik parametreleri, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri hesaplandı. Hesaplanan parametrelerin/özelliklerin ve yapılan bazı tartışmaların pseudopotansiyel ve fonksiyonel tipine bağlılık içerdiği görüldü. Örneğin, trigonal yapıdaki bu bileşiklerin bant yapıları incelendiğinde, ultrasoft pseudopotansiyeller kullanıldığında metalik yapıya sahip oldukları, norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanıldığında yarıiletken karakter sergiledikleri görüldü. Bu nedenle, her iki tip pseudopotansiyel ve 3-tip fonksiyonel kullanılarak geniş bir hesaplama yelpazesi sunuldu, elde edilen veriler ayrıntılı bir şekilde rapor edildi. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için sunulan bulguların literatürdeki deneysel ve teorik verilerle uyumlu olduğu görüldü. Ayrıca, bu tez çalışması sayesinde yeni olarak Sr yerine ondan daha hafif olan Li elementi yerleştirilerek tasarlanan hipotetik LiZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve LiCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için detaylı bir analiz sunuldu. Yapılan analizler sonucunda önerilen bu hipotetik bileşiklerin kararlı oldukları ve deneysel olarak sentezlenebilecekleri sonucuna varıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, kararlılık, elektronik özellikler, fonon dispersiyon eğrileri, termodinamik özellikler

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 0357-YL-16 proje numarası ile desteklenmiştir.

# SUMMARY

M.Sc. Thesis

**Investigation of Physical Properties of  $XZn_2Sb_2$  and  $XCd_2Sb_2$  ( $X = Sr$  and  $Li$ )  
Compounds in Density Functional Theory**

**Uğur YILDIRIM**

**Mehmet Akif Ersoy University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Department**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nurettin KÖRÖZLÜ**

**January, 2017**

In this thesis, structural, electronic, optical, mechanical, dynamical and thermodynamical properties of  $XZn_2Sb_2$  and  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  and  $Li$ ) compounds were calculated from first-principles based on Density-Functional Theory using ultrasoft and norm-conserving pseudopotentials and LDA (CA-PZ) and GGA (PBE and PW91) approaches. The lattice constants, electronic band structures accompanied by density of states, optical parameters, mechanical, dynamical and thermodynamical properties of the the investigated compounds were calculated. It is observed that calculations of parameters/properties and particular analyses are dependent on the adopted pseudopotentials and functionals. For instance, analyses of the electronic band structure of these compounds in the trigonal crystal structure revealed a metallic character when a ultrasoft pseudopotential is used and semiconducting behavior when a norm-conserving pseudopotential is used. For this reason, a broad range of calculations utilizing both types of pseudopotentials and three types of functionals are presented. It is found out that the presented results for  $SrZn_2Sb_2$  and  $SrCd_2Sb_2$  compounds are consistent with the theoretical and experimental data in the literature. In addition, detailed analyses for hypothetically-designed  $LiZn_2Sb_2$  and  $LiCd_2Sb_2$  compounds in which Sr atoms are substituted by lighter Li atoms are presented for the first time in this thesis. Our analyses revealed that these proposed hypothetical compounds are stable and can be synthesized experimentally.

**Keywords:** Density Functional Theory, stability, electronic properties, phonon dispersion curves, thermodynamic properties

The present M.Sc. thesis was supported by Mehmet Akif Ersoy University Scientific Research Projects Commission under the project number 0357-YL-16.

# 1. GİRİŞ

Son yıllarda, günlük hayatta enerji ihtiyacı git gide artmaktadır. Atık ısı kaynaklarından elektrik üretmek için termoelektrik malzemelerin üretimi ve dizaynı oldukça popüler hale gelmiştir. Zintl fazlı kristaller karmaşık kristal sistemlerdir. Genelde kovalent bağlı ve düşük örgü termal iletkenliğine sahiptirler. Bundan dolayı bu tür bileşikler bilim insanlarının ilgisini çekmeye başlamıştır (Toberer vd., 2010; Zhang vd., 2010; Kai vd., 2013; Flage-Larsen vd., 2010).

Bu çalışmada  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri ultrasoft ve norm-korunumlu pseudopotansiyeller kullanılarak LDA (CA-PZ) ve GGA (PBE ve PW91) fonksiyonelleri ile ilk-ilkeler Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kapsamında incelenmiş olup,  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  malzemeleri için literatürde yapılan bazı deneysel (Toberer vd., 2010; Zhang vd., 2010; Kai vd., 2013) ve teorik (Flage-Larsen vd., 2010) çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin Toberer ve arkadaşları  $AZn_2Sb_2$  ( $A=Ca, Sr, Eu, Yb$ ) bileşiklerinin elektronik ve termoelektrik yapılarını deneysel olarak analiz etmişlerdir. Bunun yanı sıra Zhang ve arkadaşları plazma tavlama deneysel metodu kullanarak yine  $SrZn_2Sb_2$ 'nin termoelektrik özellikleri üzerine çalışmışlardır (Zhang vd., 2010). Larsen ve ekibi ise X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanarak yine  $SrZn_2Sb_2$ 'nin termoelektrik özelliklerini analiz etmişlerdir (Kai vd., 2013). Albrecht Mewis X-ışını metoduyla  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$ 'nin termoelektrik özelliklerini deneysel olarak incelemişlerdir (Mewis, 1978). Teorik olarak Guo ve ekibi  $AM_2Sb_2$  ( $A=Ca, Sr, Ba, Eu, Yb; M=Zn, Cd$ ) bileşiklerinin termoelektrik özelliklerini incelemişlerdir (Flage-Larsen vd., 2010).

Görüldüğü gibi Zintl faz bileşiklerden olan  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  için literatürde çok az çalışmaya rastlanmıştır.  $LiZn_2Sb_2$  ve  $LiCd_2Sb_2$  bileşikleri için ise literatürde herhangi bir deneysel ve teorik çalışmaya rastlanmamıştır. Bir malzemenin termoelektrik davranışı kadar elektronik, optik ve mekanik gibi diğer fiziksel özellikleri de oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında Zintl fazda olan  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri incelendi. Hesaplamalar (Cambridge Sequential Total Energy Package) CASTEP (Segall vd., 2002) paket programı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory (DFT)) kullanılarak yapıldı. Elde edilen sonuçlar literatürle kıyaslandı.

Hazırlanan tezin 2. bölümünde katihal fiziğinin bazı genel özellikleri tanımlandı. 3. bölümde bu tezde esas alınan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin geçmişi ve yöntemi izah

edildi, hesaplanan yapısal özellikler, elektronik bant yapısı hesabının teorik alt yapısı, optik özellikler ve mekanik özelliklerin teorik olarak genel tanımı ile hesaplama yöntemleri verildi. 4. bölümde hesaplanan sonuçlar verildi ve tartışıldı, 5. bölümde ise elde edilen tüm sonuçlar tartışıldı.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kristal Yapılar

Bir kristal yapı, birbiri ile özdeş yapıların periyodik olarak eklenmesi sayesinde meydana gelir. Bu yapı taşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan iki veya üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Tanımlanan örgünün her bir düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristaller oluşur.

Bir örgü  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu duruma göre atomların dizilişi bir  $\vec{r}$  konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

olan  $\vec{r}'$  konumlu yerde de aynı olur. Burada  $u_1, u_2, u_3$  her değeri alabilen üç tam sayıdır. Eşitlik 2.1 ile tanımlanan  $\vec{r}'$  noktaları kümesine Bravais Örgüsü denir.

Örgü; uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü noktaları dediğimiz bu noktalar bir matematiksel hesaplamamızın sonucu olup, atom ya da atom grupları olan bazın örgü noktalarına yerleşmesi ile kristal meydana gelir. Bu tanımdan yola çıkarak kristal için “Örgü + Baz = Kristal Yapı” şeklinde bir genel tanımlama yapılabilir.

Herhangi iki  $\vec{r}$  ve  $\vec{r}'$  noktasından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılan bir  $u_1, u_2, u_3$  tam sayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir. Buna göre, kristalin yapı taşı diyebileceğimiz en küçük hücre, bu ilkel öteleme vektörleri ile olur.

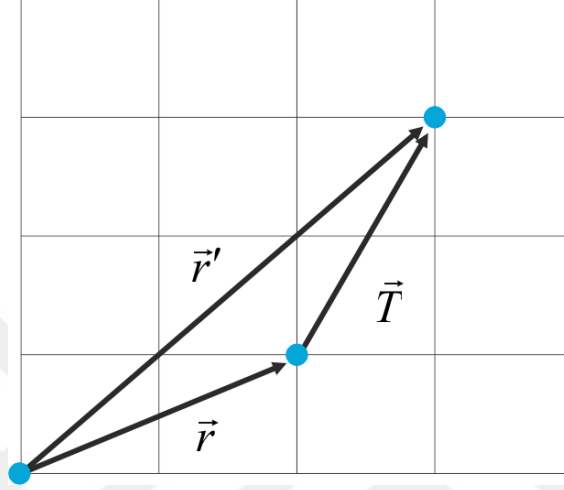
Kristali tanımlamada bu ilkel öteleme vektörlerini kullanırız. Eğer kristalin simetrisinde daha basit olmasını sağlayan başka ilkel öteleme vektörleri var ise onları da kullanabiliriz. Örgü noktaları arasında geçişler yaparken de bir öteleme vektörüne ihtiyacımız vardır. Bu öteleme vektörü öyledir ki örgü noktası işlem sonunda değişmez kalır. Bunun için aşağıdaki gibi bir örgü öteleme vektörü tanımlarız.

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.2)$$

Bu ifade  $\vec{r}$  'yi  $\vec{r}'$  'ye bağlamada köprü görevi görür. Yani;

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Bu durum Şekil 2.1' de gösterildi.

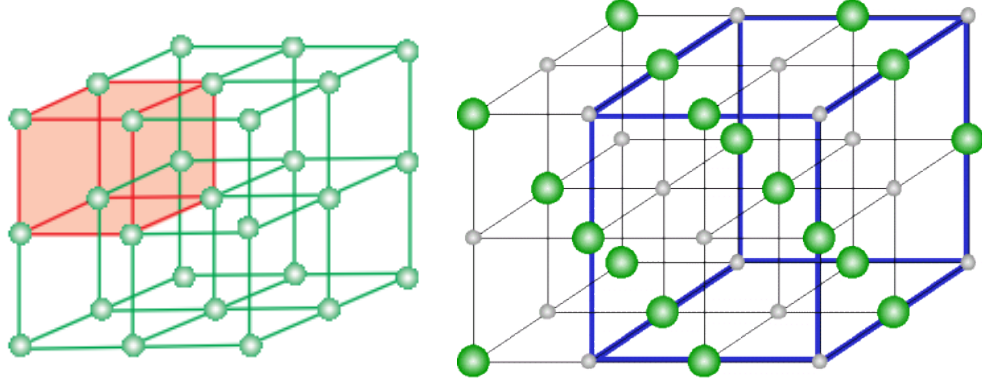


Şekil 2.1. Öteleme vektörünün şematik gösterimi.

Bir kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri kristali tekrar eski konumuna getirir. Örgü ötelemesi de böyle bir işlemdir. Bunların dışında mevcut bulunan; dönme ve yansıma işlemleri de vardır. Bu işlemler ile de kristal değişmez kalabilir.

Kristali tanımlarken, onun bir örgü ve bazdan ibaret olduğu belirtilmiş idi. Bu baz, örgü noktalarına yerleşen atom ya da atom grupları olmasının yanı sıra; her bir örgü noktasına yerleşiminde bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü aynıdır. Bu durum örgü öteleme vektörünün değişmez kalmasının sebebini de açıklamaktadır.

Bir kristal yapıyı tanımlarken şu üç önemli soruya cevap vermek gerekir: Örgü nedir? Hangi üç  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  vektörlerini seçmeliyiz? Baz hangisidir? Kristali tanımlarken seçtiğimiz  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  ilkel eksenleri ile oluşturulan paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir.



**Şekil 2.2.** Üç boyutlu bir kristal örgü için ilkel hücreler.

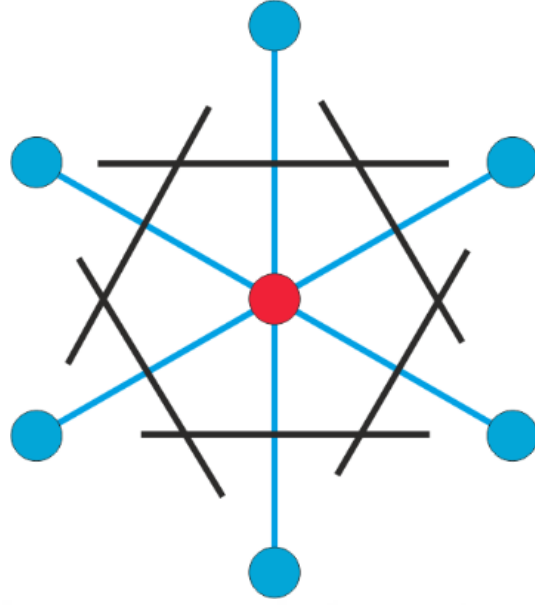
İlkel hücreyle kristal öteleme işlemi tekrarlanarak tüm uzay doldurulur. İlkel hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir. İlkel hücrede sadece bir örgü noktası bulunur. Köşelerinde bir örgü noktası bulunan ilkel hücreye her köşeden 1/8 katkı olduğu için toplamda bir örgü noktası kalır. Kristal için seçtiğimiz ilkel hücrenin hacmi üçlü skaler çarpımla bulunur.

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.4)$$

Wigner-Seitz hücresi dediğimiz bir başka ilkel hücre seçimi daha vardır. Bu hücreyi belirlerken şu adımlar izlenir:

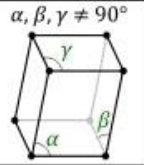
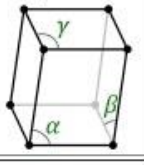
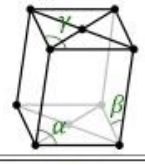
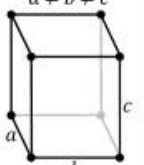
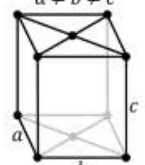
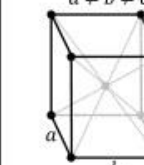
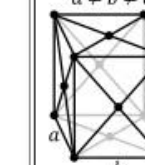
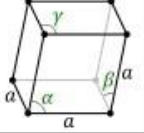
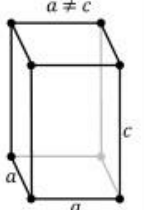
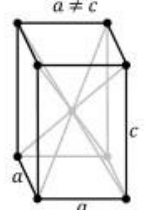
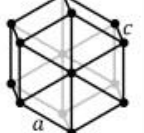
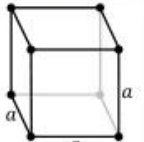
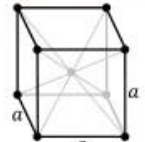
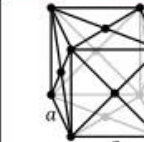
- Rastgele seçtiğimiz bir örgü noktasına en yakın olan örgü noktaları arasında doğrular çizilir,
- Çizilen bu doğruların orta dikmeleri çizilir.

Tüm bu işlemler sonunda ortaya çıkan minimum hacimli hücre Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre ile de kristal öteleme işlemleri kullanılarak tüm uzay doldurulur (Kittel, 1986).



**Şekil 2.3.** Wigner-Seitz ilkel hücresi.

Bütün örgü noktaları eşdeğer olan yani aynı cins atomlardan oluşan kristal örgüye bravais örgü denir. Kübik, Tetragonal, Ortorombik, Hekzagonal, Trigonal (Rhombohedral), Monoklinik, Triklirik olmak üzere yedi tane kristal sisteminde toplam 14 adet bravais örgüsü vardır. 14 adet bravais örgüsü Şekil 2.4' te (URL-6, 2013) gösterildiği gibidir.

Kristal sistemi (7 Adet) (En az simetrikten en çok simetriğe)	Bravais kafesi (14 Adet)			
1. Triklirik	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
2. Monoklinik	Basit	Basit, taban merkezli		
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
3. Ortorombik	Basit	Taban merkezli	Hacim merkezli	Yüzey merkezli
	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c$
				
4. Rombohedral	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 			
5. Tetragonal	Basit	Hacim merkezli		
	$a \neq c$	$a \neq c$		
				
6. Hegzagonal				
7. Kübik	Basit kübik (BK)	hacim merkezli (HMK)	yüzey merkezli (YMK)	
	$a$	$a$	$a$	
				

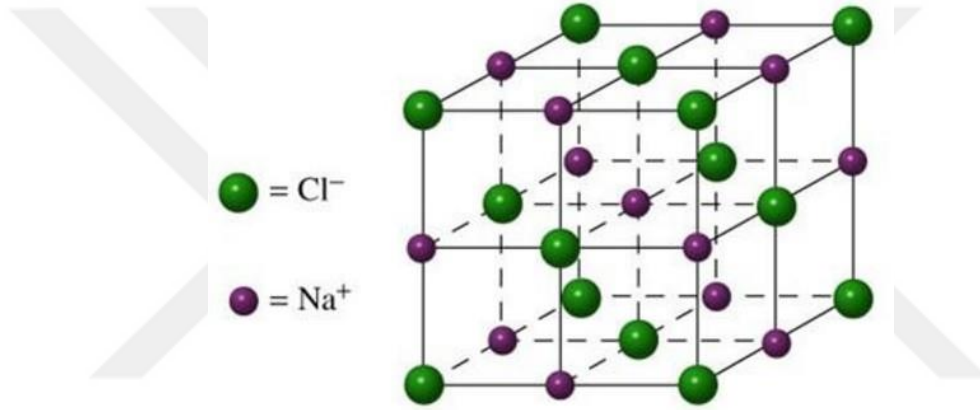
Şekil 2.4. 7 kristal sistemi ve 14 Bravais örgüsü.

### 2.1.1. Basit Kristal Yapılar

En sık rastlanılan kristal yapılar; sodyum klorür, sezyum klorür, altıgen sıkı paket, elmas ve kübik çinko sülfürdür. Devam eden kısımda bunlardan kısaca bahsedilecektir (Kittel, 1986).

#### 2.1.1.1. Sodyum Klorür Yapı

Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısının örgüsü yüzey merkezli kübiktir (YMK). Bazı ise, aralarındaki uzaklık küpün cisim köşegeninin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur.



Şekil 2.5. Sodyum klorür yapı.

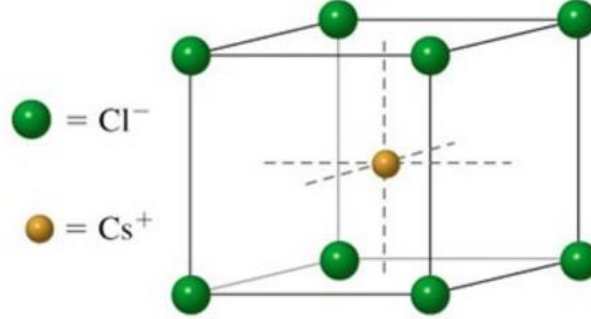
Her bir birim hücrede dört tane Na ve Cl atomu vardır ve atomların konumları şu şekildedir;

$$\text{Cl: } 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \quad (2.5a)$$

$$\text{Na: } \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00 \quad (2.5b)$$

### 2.1.1.2. Sezyum Klorür Yapı

Sezyum klorür (CsCl) yapı Şekil 2.6' da gösterildiği gibidir.



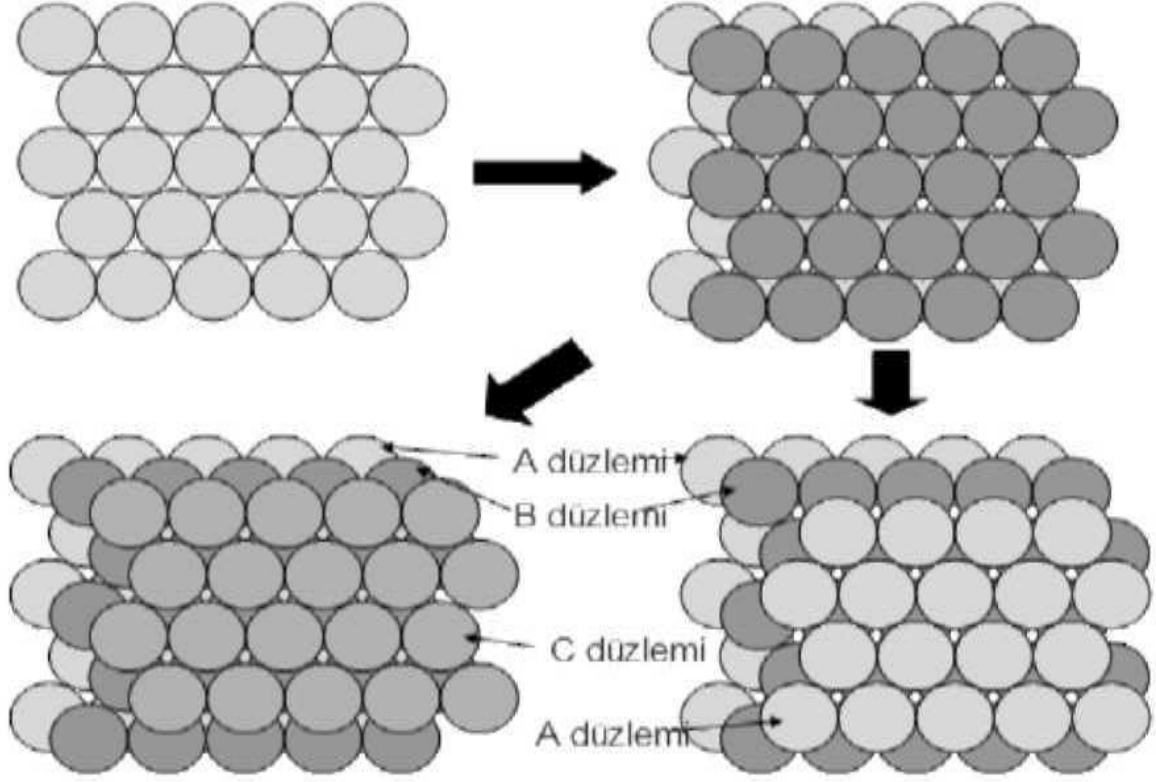
Şekil 2.6. Sezyum klorür yapı.

Burada birim hücre başına bir molekül olup, Cs atomu basit kübik örgünün 000 köşesi ve Cl cisim köşegeni üzerinde  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  konumlu yerdedir. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir küpün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda en yakın komşu sayısı sekizdir (Kittel, 1986).

### 2.1.1.3. Altıgen Sıkı Paket Yapı

Birbiri ile özdeş küreleri uzayda konumlandırırken paketleme oranını en yüksek yapmak için birçok yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı, diğeri ise altıgen sıkı paket yapıdır. Her iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı %0,74' tür.

Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirirler. Bu tabaka hem ASP yapısının taban düzlemine hem de YMK yapısının (111) düzlemine karşılık gelir. İkinci bir B tabakası bunun üstüne ve alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde yerleştirilir. Şekil 2.7' de görüldüğü gibi üçüncü C tabakası ise iki farklı şekilde konulabilir. Eğer üçüncü tabakanın küreleri, en alttaki tabakanın bıraktığı boşlukların üzerine ve B tabakasında boş bırakılan yerlere geliyorsa YMK yapısı elde ederiz. Tersine, üçüncü tabakanın küreleri birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilirse ASP yapısı oluşur.

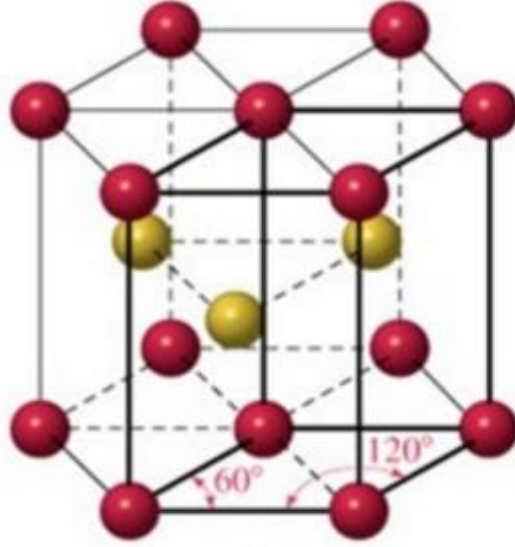


**Şekil 2.7.** (a) ABCABCABC paketleme Yüzey Merkezli Kübik (YMK).  
 (b) ABABABAB paketleme Altıgen Sıkı Paket (ASP).

ASP yapısı altıgen örgünün ilkel hücrelerini oluşturur, ancak iki atomlu bir baza sahiptir. YMK ilkel hücrelerinin tek atomlu bir bazı vardır.

Kürelerin altıgen sıkı paket yapısında  $c/a$  veya  $a_3/a_1$  oranı,  $\sqrt{8/3}=1.633$  'dür. Gerçek bir kristalde bu teorik  $c/a$  oluşmasa bile bu yapıya ASP denilmesi yaygındır.

ASP ve YMK yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı 12' dir. Kristalin atom başına bağlanma enerjisi veya serbest enerjisi sadece en yakın komşu sayısına bağlı olsaydı, YMK ve ASP yapıları arasında bir enerji farkı bulunmazdı.

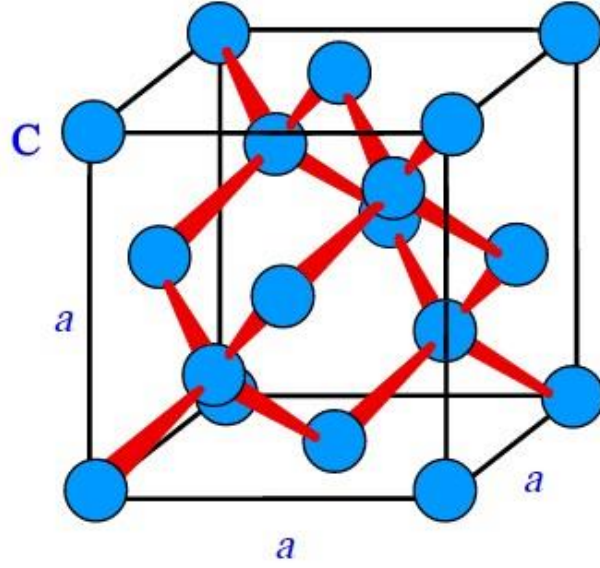


**Şekil 2.8.** Altıgen sıkı paket yapı.

İlkel hücrede  $a_1 = a_2$  olup aralarında  $120^\circ$  açı bulunur.  $c$  eksenine veya  $\vec{a}_3$  vektörü,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  düzlemine diktir. İdeal ASP yapısında  $c = 1.633a$  olur. Hücre bazındaki iki atom siyah kürelerle gösterilmiştir. Bazın bir atomu orijinde, diğeri ise  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$  veya  $\vec{r} = \frac{2}{3} \vec{a}_1 + \frac{1}{3} \vec{a}_2 + \frac{1}{2} \vec{a}_3$  konumlu yerdedir (Kittel, 1986).

#### 2.1.1.4. Elmas Yapı

Elmasın uzay örgüsü YMK dir. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel bazda 000 ve  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  konumlarında özdeş iki atom bulunmaktadır. O halde, birim hücre sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir bazı oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur.



**Şekil 2.9.** Elmas yapısı.

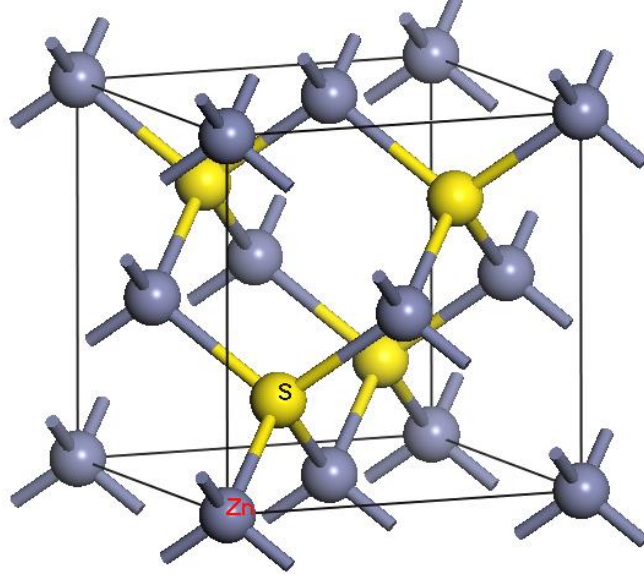
Şekil 2.9’ da elmas yapısının dörtlü bağ özelliği gösterilmiştir. Her atomun en yakın komşu sayısı 4, ikinci en yakın komşu sayısı 12 dir. Elmas yapısı nispeten boş demektir, kürelerle doldurulabilen maksimum hacim oranı sadece %0,34’ tür. Bu ASP ve YMK gibi sıkı paketlenmiş yapıların doluluk faktörünün %0,46’ sı demektir. Buna rağmen elmas doğada bilinen en sert malzemedir (Kittel, 1986).

#### 2.1.1.5. Kübik Çinko Sülfür Yapı

Elmas yapısı diğer taraftan, birbiri içinde çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki YMK yapısı olarak görülebilir. Kübik çinko sülfür yapısı, Şekil 2.10’ da görüldüğü gibi, bu YMK örgülerden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. Birim hücre küp olur. Zn atomlarının koordinatları  $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,$

$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  ve S atomlarının koordinatları  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$  olur. Örgü yapısı

YMK dir. Birim hücrede dört ZnS molekülü bulunur (Kittel, 1986).



Şekil 2.10. Kübik çinko sülfür yapı.

### 2.1.2. Kristallerde Dalgaların Girişimi, Kırınımı ve Ters Örgü

Bugüne kadar kristalleri incelemek için geliştirilen yöntemler bize atomların ve onların etrafındaki elektron dağılımlarının nasıl düzenlendiğini göstermektedir. Özellikle elektron mikroskobuyla yapılan incelemelerde kristallerin yapısını doğrudan elde etmek nadiren mümkündür. Ama elektron mikroskobunun ayırma gücü bilinmeyen kristal yapılarını tam olarak doğrudan izin vermemektedir. Kristal yapıyı araştırmak için de Broglie dalga boyu atomlar arasındaki uzaklık boyutunda olan ve atomlarla etkileşen dalgaları göz önüne almamız gerekir.

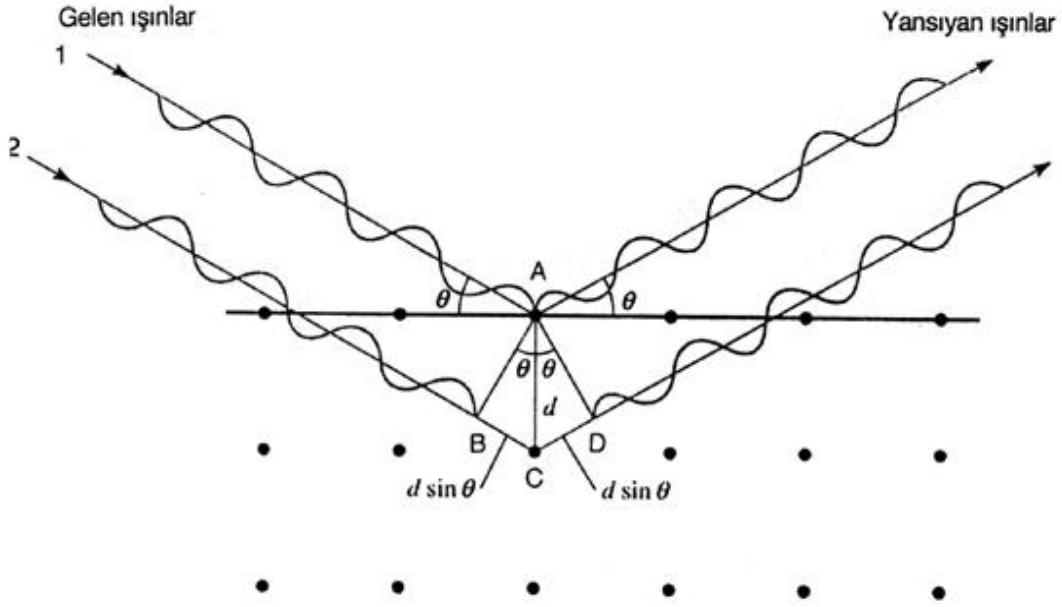
Kristallerin bünyesi nadiren elektron kırınımıyla çoğunlukla nötron veya foton kırınımıyla incelenir. Bir kristal tarafından herhangi bir açıda kırınıma uğrayan dalga boyu kristalin yapısına ve kullanılan dalga boyuna bağlıdır (Kittel, 1986).

#### 2.1.2.1. Bragg Yasası

Bir kristalde kırınım olayının basit bir açıklaması ilk olarak W.L. Bragg tarafından yapıldı. Bragg teorisi basit olmasına rağmen deneysel sonuçları doğru olarak öngörebilmektedir (Kittel, 1986).

Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Işınının (X-ışınlarının) dalga boyu örgü sabiti ile aynı büyüklükte veya daha küçük ise kırınım olayı gerçekleşecektir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin çok kullanılması iki nedenden dolayıdır;

X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik yapısal araştırmada kullanılmalarını sağlar. X-ışını saçılım teknikleri yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.



Şekil 2.11. Bir kristalde kırınım olayı.

Ardışık iki komşu düzlemde yansıyan ışınların arasındaki yol farkı  $2d \cdot \sin \theta$  kadardır. Ardarda gelen paralel düzlemler üzerinden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $\lambda$  dalga boyunun tam katlarıysa yapıcı girişim meydana gelir.

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad \lambda \leq 2d \quad (\text{Bragg Kanunu}) \quad (2.6)$$

Bragg kırınım olayı kesinlikle kristal örgünün periyodikliğinin bir sonucudur (Kittel, 1986). Bragg denklemi örgü noktalarından saçılıma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yapılabilmesi için kırınım şartını belirler. Fakat örgü noktalarında bulunan bazı atomlarının çeşidine işaret etmez (Kittel, 1986).

### 2.1.2.2. Saçılan Dalganın Genliği

Baz atomlarından saçılıma uğrayan dalgaların şiddetlerini belirlemeye yönelik daha ayrıntılı bir analize ihtiyaç vardır. Bu da her bir birim hücredeki elektronların uzaysal dağılımının belirlenmesiyle alakalıdır.

Bir kristal  $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$  şeklindeki her ötelemeye göre değişmez kalır. Kristalin yerel olarak fiziksel özellikleri  $\vec{T}$  altında değişmez kalır (Kittel, 1986).

### 2.1.2.3. Fourier Analizi

Elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  'nin  $\vec{r}$  konumuna göre ve  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  yönlerinde periyodik bir fonksiyon oluşudur. O halde,

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.7)$$

yazılabilir ve bu periyodik fonksiyon Fourier analizi için ideal bir durumdur. Bir kristalin en önemli özelliklerinden biri de elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleriyle doğrudan ilişkili olmasıdır (Kittel, 1986).

Fourier analizini açıklamak için, önce tek boyutta x yönünde ve a periyotlu bir  $n(\bar{x})$  fonksiyonu ele alalım. Bu fonksiyonun Fourier analizi yapılırsa;  $n(\bar{x} + a) = n(\bar{x})$  çıkacaktır. O halde  $\frac{2\pi}{a}$  'nın, Fourier uzayındaki veya ters örgüsündeki bir nokta olduğu belirtilmelidir. Bir boyutta bu noktalar bir doğru üzerinde sıralanırlar. Bu noktalara p denildiğinde her nokta p'nin bir değerine karşılık gelir. Kristalin periyodu ile uyum içinde olan bir terim izinlidir. Ters uzaydaki diğer noktalar, bir periyodik fonksiyonun Fourier açılımına izin vermezler. Sonuç olarak Fourier seri açılımı bir boyut için;

$$n(\bar{x}) = \sum_p n_p e^{i2\pi\bar{x}/a} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $n_p$  katsayıları karmaşıktır.  $n(\bar{x})$  'in reel olması ancak,  $n_p = n_{-p}^*$  olması ile mümkün kılınır. Böylece +p ve -p' li ikili terimlerin toplamı reel olur (Kittel, 1986).

Fourier analizini üç boyutlu periyodik fonksiyonlara genelleştirmek istenirse; öncelikle öyle bir  $\vec{G}$  vektörü bulunmalıdır ki bir boyutlu Eşitlik 2.8 ifadesini üç boyutlu uzayda;

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{G}\vec{T}} \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilebilir olsun. Eşitlik 2.9 ile ifade edilen üç boyutlu  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğu, kristali değişmez bırakan bütün örgü ötelemeleri olan  $\vec{T}$  altında değişmez kalır (Kittel, 1986).

#### 2.1.2.4. Ters Örgü Vektörleri

Elektron yoğunluğunun Fourier analizini daha ileri götürebilmek için  $n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}} e^{i\vec{G}\vec{T}}$  ifadesindeki  $\vec{G}$  vektörleri bulunmalıdır (Kittel, 1986). Daha öncede bahsedildiği gibi, bir kristal yapıda herhangi bir birim hücre köşesine uzanan vektör,  $\vec{r} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$  olacaktır. Aynı uzaklık ters örgü uzayında tanımlanacak olursa,  $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$  olacaktır. Burada  $v_1, v_2, v_3$  tam sayılardır. Ters örgünün  $\vec{b}_1$  vektörü normal kristal örgününün  $\vec{a}_2$  ve  $\vec{a}_3$  ötelemeleri ile belirlenen düzlemine dik olarak alınırsa, aynı şekilde  $\vec{b}_2$  vektörü  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_3$ 'ün,  $\vec{b}_3$  de  $\vec{a}_1$  ve  $\vec{a}_2$ 'nin düzlemlerine dik olurlarsa;

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2 = 0 \quad \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (2.10)$$

olacaktır. Bu arada  $\vec{b}_3$ 'ün boyu  $\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$  olarak seçilebilir. Bu  $b_3 \cdot a_3 \cdot \cos \theta = 1$  demektir. Böylece,  $a_3 \cdot \cos \theta$ , (001) düzlemleri arasındaki uzaklık olur. Yani,  $\vec{b}_3$  vektörünün uzunluğu bu uzaklığın karşıtıdır. Diğer karşıt örgü eksenleri de aynı şekilde alınırsa;

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1 \quad (2.11)$$

bulunur. Buradan görüldüğü gibi, kristal eksenleri birbirine dik ise, karşıt örgü eksenlerde birbirine diktir. Ters örgünün eksen vektörleri;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.12)$$

ile belirlenir.

Kristalografide  $\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$  alınırken, katı hâlde  $2\pi$  kullanmak oldukça işe yarar. Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir. Bunlar;

- ✓ Kristal Örgü
- ✓ Ters Örgü

Bir kristal malzemenin mikroskoptaki görüntüsü onun kristal örgüsünü verir. Kristalin kırınım deseniye, kristalin ters örgüsünün bir görünümüdür. İki örgü birbirine Eşitlik 2.12 ile bağlıdır. Bir kristal döndürüldüğü zaman hem kristal örgü hem de ters örgü döner. Kristal örgüdeki vektörler uzunluk ( $l$ ) boyutundadır.

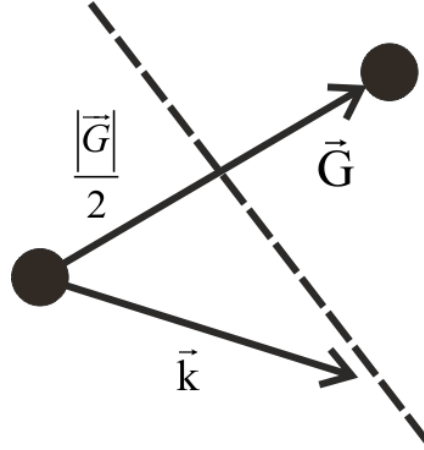
Kristal örgüler, reel uzayda ya da keyfi uzaydaki bir örgüdür. Ters örgü, ona eşlik eden Fourier uzayındaki bir örgüdür. Dalga vektörleri, hemen hemen her zaman Fourier uzayında çizilir. Fourier uzayındaki her noktanın bir anlamı olabilir, fakat  $\vec{G}$  ile tanımlanan noktaların özel bir önemi vardır. Eşitlik 2.9 ile verilen Fourier serisindeki  $\vec{G}$  vektörleri elektron yoğunluğu için yazılan Fourier serilerinin herhangi bir kristal örgü ötelemesi altında değişmez kalmasını sağlayan ters örgü vektörleridir (Kittel, 1986).

### 2.1.2.5. Brillouin Bölgeleri

Bir Brillouin bölgesi ters örgü uzayında bir Wigner-Seitz birim hücresi olarak tarif edilir. Eğer Bragg kırınım koşulu olan  $2\vec{k} \cdot \vec{G} = G^2$  denkleminin her iki tarafı 4' e bölünürse;

$$\vec{k} \cdot \left( \frac{1}{2} \vec{G} \right) = \left( \frac{1}{2} G \right)^2 \quad (2.13)$$

eşitliği elde edilir.

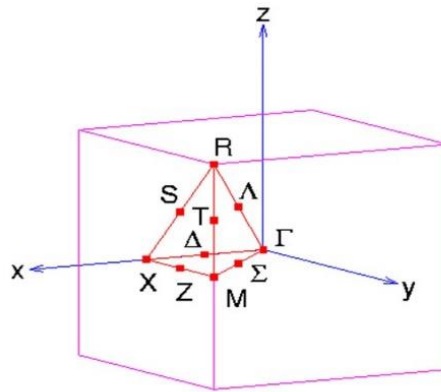


Şekil 2.12. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi.

Kristale gelen X-ışını demetinin,  $\vec{k}$  dalga vektörünün büyüklüğü  $\vec{G}$  ters örgü öteleme vektörünün orta noktasından geçen ve  $\vec{G}$ ' ye dik olan düzlemde son buluyorsa kırınım şartını sağlıyor demektir. Bu durumda X-ışını kırınıma uğrar. Ayrıca kırınıma uğrayan X-ışınının  $\vec{k}$  dalga vektörünün yönü ve büyüklüğü denklemi sağlamalıdır. Bu durumda saçılan dalga vektörü  $\vec{k} - \vec{G}$  yönünde olup  $\Delta\vec{k} = -\vec{G}$  olacaktır. O halde, Brillouin bölgesi Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösterir (Kittel, 1986).

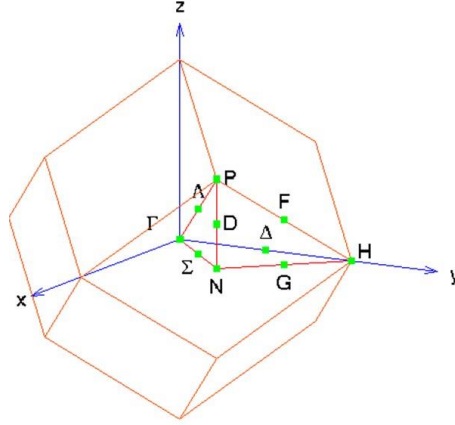
#### 2.1.2.6. Yüksek Simetri Noktaları

Burada ilk olarak basit kübik yapı için yüksek simetri noktaları Şekil 2.13' te gösterildi. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma$  (0,0,0) X (1/2,0,0) M (1/2,1/2,0) R (1/2,1/2,1/2)  $\Delta$  (1/4,0,0)  $\Sigma$  (1/4,1/4,0) şeklindedir (URL-2, 2007).



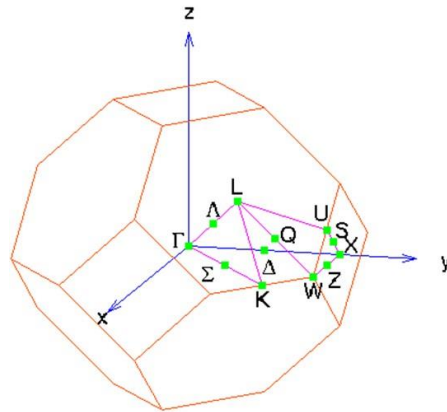
Şekil 2.13. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Şekil 2.14' te cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterildi. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma$  (0,0,0), H (1/2,-1/2,1/2), P (1/4,1/4,1/4) N (0,0,1/2)  $\Delta$  (1/4,-1/4,1/4) şeklindedir (URL-2, 2007).



**Şekil 2.14.** Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Şekil 2.15' te yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterildi. Bu noktaların koordinatları ters örgüde  $\Gamma$  (0,0,0), X (1/2,1/2,0), L (1/2,1/2,1/2) W (3/4,1/2,1/4)  $\Delta$  (1/4,1/4,0)  $\Sigma$  (1/4,1/4,1/4) şeklindedir (URL-2, 2007).



**Şekil 2.15.** Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Bu yüksek simetri noktaları aynı zamanda gerçek uzayda cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir (Körözlü, 2009).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Fizik, fizikle ilişkili bilimler ve mühendislik alanlarında bilimsel ve teknolojik gelişmelerin temel amacı, maddenin özelliklerini atom ve molekül seviyesinde anlayabilmek ve kontrol edebilmektir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), atomların ve moleküllerin kuantum davranışlarını tanımlayan temel denklem olan Schrödinger Denkleminin çözümlerini bulmak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, kuantum mekaniği teorisini az sayıda fizikçi ve kimyacı tarafından kullanılan özel bir alan olmaktan çıkarıp kimya, fizik, malzeme bilimi, kimya mühendisliği, jeoloji ve diğer disiplinlerde çok sayıda araştırmacı tarafından kullanılan bir araca dönüştürmüştür. Tekrarlanan deneysel gözlemler, bu teorisinin şaşırtıcı bir doğrulukla yaşadığımız evreni tanımladığını göstermektedir (Aydın ve Körözlü, 2012).

##### 3.1.1. Schrödinger Denklemi

20. yüzyılın en dikkat çekici bilimsel gelişmelerinden biri, kuantum mekaniğinin geliştirilmesidir. Burada DFT'nin temelini oluşturan kuantum mekaniğinin bazı önemli fikirleri incelenecektir.

İzole edilmiş bir molekülü veya bir mineralin kristal yapısını tanımlayan atomları düşünebiliriz. Bu atomlar hakkında bilmek istediğimiz en temel şeylerden biri, onların enerjisinin ve daha da önemlisi, atomlar civarında hareket edersek enerjilerinin nasıl değiştiğidir. Bir atomun nerede olduğunu tanımlamak için, çekirdeğinin ve elektronların nerede olduklarını tanımlamamız gerekir. Atomlara kuantum mekaniği uygulandığında ortaya çıkan önemli bir gözlem, atomik çekirdeklerin elektronlardan çok daha ağır olmasıdır; bir çekirdek içindeki her bir proton veya nötron, elektron kütlelerinden 1800 kat daha büyük bir kütleyle sahiptir. Bu kabaca, elektronların çevrelerindeki değişimlere çekirdeklerin yapabileceğinden çok daha hızlı bir şekilde karşılık verdiği anlamına gelir. Bunun sonucu olarak, fiziksel sorumuzu iki kısma ayırabiliriz. İlk olarak, atomik çekirdeklerin sabit konumları için, elektron hareketini tanımlayan denklemleri çözeriz, daha sonra, bir çekirdek topluluğunun alanı içinde hareket eden bir elektron topluluğu için elektronların en düşük enerji konfigürasyonunu veya durumunu buluruz. En düşük enerjili durum elektronların taban durumu olarak bilinir, çekirdeklerin ve elektronların farklı matematiksel problemlere ayrılması Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Eğer  $R_1, \dots, R_M$  konumlarında  $M$ -tane çekirdeğe sahipsek, o zaman taban durum enerjisini ( $E$ ) bu çekirdek konumlarının bir fonksiyonu

olarak ifade edebiliriz,  $E(R_1, \dots, R_M)$ . Bu fonksiyon, atomların adyabatik potansiyel enerji yüzeyi olarak bilinir. Bir şekilde bu potansiyel enerji yüzeyini hesaplayabilirsek, yukarıda sunulan ve 'atomlar civarında hareket edersek materyalin enerjisi nasıl değişir' şeklinde ifade edilen problemin üstesinden gelebiliriz (Aydın ve Körözlü, 2012).

Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız, rölativistik olmayan en basit formu,  $H\Psi = E\Psi$  ' dir. Bu denklemi daha iyi anlamak için, içerdiği nicelikleri tanımlamamız gerekir. Bu denklemde,  $H$  Hamiltonyen operatörüdür,  $\Psi$  Hamiltonyen'in çözüm setidir veya öz durumlarıdır. Bu çözümlerin her biri,  $\Psi_n$  ile ilişkili bir özdeğere sahiptir ( $E_n$ ), özdeğer reel bir sayıdır ve bu özdeğer denklemini sağlar ( $\Psi_n$  fonksiyonlarının değerleri karmaşık sayılardır, ancak Schrödinger Denkleminin özdeğerleri reel sayılardır). Hamiltonyen'in detaylı tanımı, Schrödinger Denklemiyle tanımlanan fiziksel sisteme bağlıdır. Hamiltonyenin basit bir forma sahip olduğu ve Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği, bir kutu içindeki parçacık veya bir harmonik titreşici gibi iyi bilinen çeşitli örnekler vardır. Biz burada, çok daha karmaşık olan, çok sayıda elektronun çok sayıda çekirdekle etkileşmesi durumuyla ilgileniyoruz. Bu durum için, Schrödinger denkleminin daha tam bir tanımı,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(r_i, r_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

şeklinde, burada  $m$  elektronun kütlesidir. Parantez içerisindeki üç terim, sırasıyla: her bir elektronun kinetik enerjisi, elektron ve atomik çekirdek topluluğu arasındaki etkileşme enerjisi ve farklı elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Seçilen bir Hamiltonyen için,  $\Psi$  elektronik dalga fonksiyonudur;  $N$ -tane elektronunun her birinin uzaysal koordinatlarının bir fonksiyonudur,  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  ve  $E$  elektronların taban-durum enerjisidir. Sunumu daha açık yapmak için, tanımımızı yaparken elektron spinini ihmal edildi. Tam bir sunumda, her bir elektron üç uzaysal değişken ve spin ile tanımlanır. Taban-durum enerjisi zamana bağlı değildir ve bu nedenle bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger Denklemdir (Aydın ve Körözlü, 2012).

Elektron dalga fonksiyonu  $N$ -tane elektronun tamamı için, koordinatların her birinin bir fonksiyonu olmasına rağmen,  $\Psi$  ' yi bireysel elektronun dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yaklaştırabiliriz,  $\Psi = \psi_1(r)\psi_2(r), \dots, \psi_N(r)$ . Dalga fonksiyonu için yazılan

bu ifade Hartree çarpımı olarak bilinir ve bu şekilde toplam dalga fonksiyonunun bireysel elektron dalga fonksiyonlarının bir çarpımı olarak yaklaştırılması için iyi nedenler vardır (Aydın ve Körözlü, 2012). Dikkat edilirse, basitçe her bir atom tek bir çekirdeğe ve çok sayıda elektrona sahip olduğundan, elektronların sayısı ( $N$ ) çekirdeklerin sayısından ( $M$ ) oldukça büyüktür. Eğer, tek bir CO<sub>2</sub> molekülü ile ilgilenirsek tam dalga fonksiyonu 66-boyutlu bir fonksiyondur (22 elektronun her biri için 3 boyut). Eğer 100 Pt atomunun oluşturduğu bir nano-topak ile ilgilenseydik, tam dalga fonksiyonu, 23.000-boyuttan daha fazlasına ihtiyaç duyacaktı. Bu sayılar uygulamadaki materyaller için Schrödinger Denkleminin çözülmesinin yüzyılın önemli bir bölümünde birçok dâhiyi neden meşgul ettiği konusunda bize fikir verebilir.

$H$  Hamiltonyeninde, elektron-elektron etkileşimlerini tanımlayan terim, denklemin çözümü açısından en kritik terimlerden biridir. Bu katkının formu, yukarıda tanımladığımız  $\psi_i(\vec{r})$  bireysel elektron dalga fonksiyonunun, eş zamanlı olarak diğer bütün elektronlarla ilişkili bireysel elektron dalga fonksiyonları dikkate alınmadan bulanamayacağını ifade eder. Başka bir deyişle, Schrödinger denklemi bir, çok-cisim problemi'dir (Aydın ve Körözlü, 2012). Bunu kolaylaştırmak amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir.

### 3.1.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

#### 3.1.2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Schrödinger Denkleminin çözülmesi kuantum mekaniğinin en temel problemlerinden biri olarak görülse de belirli bir koordinat seti için dalga fonksiyonunun doğrudan gözlenemediğini fark etmek önemlidir. Prensipite ölçülebilen nicelik,  $N$ -tane elektronun belirli bir koordinat setinde  $r_1, \dots, r_N$  bulunma olasılığıdır. Bu olasılık,  $\psi^*(r_1, \dots, r_N)\psi(r_1, \dots, r_N)$ 'ye eşittir, buradaki yıldız (\*) karmaşık eşleniği gösterir. Deneysel materyal içindeki elektrona, kolay bir şekilde 1.elektron, 2.elektron gibi etiketler veremeyiz. Bu, fiziksel olarak ilgilenilen niceliğin, gerçekte,  $N$ -elektron setinin herhangi bir sırada  $r_1, \dots, r_N$  koordinatlarına sahip olma olasılığı olduğu anlamına gelir. Bu olasılık, uzayın belirli bir noktasındaki elektron yoğunluğuyla  $n(\vec{r})$ , yakından ilişkilidir (Aydın ve Körözlü, 2012). Bu elektron yoğunluğu bireysel elektron dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2’ de toplam, elektronlar tarafından işgal edilen bütün bireysel elektron dalga fonksiyonları üzerinden alınır. Toplam içindeki terim,  $\psi_i(\vec{r})$  bireysel elektron dalga fonksiyonu içindeki bir elektronun  $r$  konumuna yerleşme olasılığıdır. 2 çarpanı, elektronların spinlerinden dolayıdır (Pauli dışarlama ilkesi, her bir bireysel elektron dalga fonksiyonunun farklı spine sahip iki farklı elektron tarafından işgal edilebileceğini söyler). Burada temel nokta, yalnızca üç koordinatın bir fonksiyonu olan  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunun,  $3N$ -tane koordinatın fonksiyonu olan Schrödinger Denkleminin dalga fonksiyonu çözümünden elde edilen ve fiziksel olarak gözlenebilen, çok büyük miktarda bilgi içermesidir (Aydın ve Körözlü, 2012).

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Kohn ve Hohenberg tarafından ortaya atılmış olan iki matematiksel teorem ve bir dizi denklem üzerine inşa edilmiştir. İlk teorem şudur: “*Schrödinger Denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tekil bir fonksiyoneldir.*”

Bu teorem taban-durum dalga fonksiyonu ve taban-durum elektron yoğunluğu arasında birebir haritalama olduğunu ifade eder. Bunun önemini kavramak için, öncelikle "fonksiyonel" kavramının ne olduğunu bilmemiz gerekir. İsminden de tahmin edileceği gibi, fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramıyla çok yakından ilişkilidir.

Fonksiyon, değişkenlerin değerini alır ve bu değişkenlerden tek bir sayı tanımlar. Örneğin;  $f(x) = x^2 + 1$ , tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel ise, bir fonksiyonu

alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Örneğin;  $F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx$ ,  $f(x)$  fonksiyonunun bir

fonksiyoneldir. Bu fonksiyoneli  $f(x) = x^2 + 1$  olarak hesaplırsak,  $F[f] = \frac{8}{3}$  sonucunu elde

ederiz (Aydın ve Körözlü, 2012).

Karşılaştırmalı olarak özetlemek gerekirse, bir fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, bir fonksiyonel bir fonksiyondan bir sayı üretir. Artık, Hohenberg ve Kohn'nun sonucunu tekrardan ifade edebiliriz:  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğu olmak üzere, taban-durum enerjisi  $E$ ,  $E[n(\vec{r})]$  şeklinde yazılabilir. Bu konu, işte bu ifadeden dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir (Aydın ve Körözlü, 2012).

Hohenberg ve Kohn'nun sonucunu tekrar ifade etmenin başka bir yolu şudur: Taban-durum elektron yoğunluğu, taban-durumun enerjisi ve dalga fonksiyonu dâhil olmak üzere bütün özelliklerini benzersiz bir şekilde belirler. Bu,  $3N$ -tane değişkene sahip bir dalga fonksiyonu yerine, üç uzaysal değişkene sahip bir fonksiyon yani elektron yoğunluğu bulunarak Schrödinger Denkleminin çözülmesinin mümkün olabileceği anlamına gelir. Burada, "Schrödinger Denkleminin çözülmesi" ifadesini, daha doğru bir şekilde ifade etmek gerekirse, taban-durum enerjisini bulmak anlamında kullanıyoruz. Böylece teorem, 100 Pd atomlu bir nano-topak için, 23.000'den daha fazla boyuta sahip bir problemi yalnızca 3-boyutlu bir probleme indirger (Aydın ve Körözlü, 2012).

Birinci teorem, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılacak bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu ifade eder, ancak fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bir şey ifade etmez. İkinci teorem ise: “*Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur*” şeklinde tanımlar. Eğer "doğru" fonksiyonel formu bilinseydi, o zaman, fonksiyonelden elde edilen enerjiyi minimize edene kadar elektron yoğunluğunu değiştirebilirdik, bu durum bize ilişkili elektron yoğunluğunu bulmak için bir tarif verir. Bu değişim prensibi uygulamada fonksiyonelin yaklaşık formlarıyla birlikte kullanılır (Aydın ve Körözlü, 2012).

Hohenberg-Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın faydası,  $\psi_i(\vec{r})$  tek-elektron ifade eden dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Bu fonksiyonlar  $n(\vec{r})$  elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlarlar. Bu durumda enerji fonksiyoneli,

$$E[\{\psi_i\}] = E_{bilinen}[\{\psi_i\}] + E_{XC}[\{\psi_i\}] \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada fonksiyoneli iki kısma ayırdık: (i) basit analitik formda yazılabilen,  $E_{bilinen}[\{\psi_i\}]$  ve  $n(\vec{r})$  diğer her şey, "Bilinen" terimler dört katkıdan oluşur:

$$E_{bilinen}[\{\psi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{iyon} \quad (3.4)$$

Sağ taraftaki terimler, sırasıyla, elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve

çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşmeleridir. Toplam enerji fonksiyonelindeki diğer terim olan  $E_{xc}[\{\psi_i\}]$ , değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli olarak bilinir ve "bilinen" terimlerin içermediği diğer kuantum mekaniksel etkileşmeleri içerir.

Toplam enerji fonksiyonelinin minimum enerji çözümleri bulunurken neler dikkate alınmalıdır? Bu zorluk Kohn ve Sham tarafından çözülmüştür: Onlar, doğru elektron yoğunluğunu bulmayı, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya gelmesiyle oluşan denklem takımının çözümünü içerecek şekilde ifade edileceğini göstermişlerdir. Elektron yoğunluğunun bulunması için tek-elektron denklemleriyle oluşturulan denklem setinin çözülmesi gerekir (Aydın ve Körözlü, 2012).

Kohn - Sham denklemleri,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.5)$$

şeklindedir. Bu denklemler yüzeysel olarak Eşitlik 3.1' e benzerler. Temel farklılık şudur: Tam Schrödinger denklemi olan Eşitlik 3.1' de görülen toplamlar Kohn-Sham denklemlerinde yoktur. Bunun nedeni, Kohn-Sham denklemlerinin çözümlerinin, sadece üç uzaysal değişkene bağlı olan tek-elektron dalga fonksiyonları,  $\psi_i(\vec{r})$  olmasıdır. Kohn-Sham denkleminin sol tarafında  $V(\vec{r}), V_H(\vec{r}), V_{xc}(\vec{r})$  olmak üzere üç-tane potansiyel terimi vardır. Bunlardan birincisi tam Schrödinger denkleminde ve yukarıda verilen toplam enerji fonksiyonelinin "bilinen" kısmında da karşımıza çıkmıştı. Bu potansiyel elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkincisine Hartree potansiyeli denir ve

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (3.6)$$

ile tanımlanır. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb itmesini tanımlar. Hartree potansiyeli, Kohn-Sham denklemiyle tanımladığımız elektron aynı zamanda toplam elektron yoğunluğunun da bir parçası olduğundan, kendisiyle-etkileşme hatası olarak adlandırılan bir etki içerir. Böylece  $V_H$ ' nin

bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşimi barındırır (Aydın ve Körözlü, 2012). Bu kendisiyle-etkileşme hatası fiziksel değildir ve düzeltilmesi, Kohn-Sham Denklemlerindeki en son potansiyel olan  $V_{xc}$  içerisinde yapılır.  $V_{xc}$ , tek-elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar, biçimsel olarak değiş-tokuş-korelasyon enerjisinin "fonksiyonel türevi" olarak tanımlanabilir (Aydın ve Körözlü, 2012).

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \quad (3.7)$$

Bir fonksiyonel türevin matematiksel olarak tanımı, fonksiyonun türevinin tanımından daha zordur, ancak teorik olarak sıradan türev gibi düşünebiliriz. Fonksiyonel türevin, normal bir türeve benzemediğini göstermek amacıyla  $d$  yerine  $\delta$  kullanılarak yazılmıştır. Burada döngüsel bir durum vardır. Kohn-Sham denklemlerini çözmek için Hartree potansiyelini tanımlamamız ve Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmemiz gerekir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek için tek-elektron dalga fonksiyonlarını bilmeliyiz ve onları bilmek için de Kohn-Sham Denklemlerini çözmeliyiz. Bu döngüyü kırmak için, problem genelde, aşağıdaki algoritmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınır.

1. Bir başlangıç, deneme elektron yoğunluğu tanımlanır,  $n(\vec{r})$ .
2. Tek-parçacık dalga fonksiyonlarını,  $\psi_i(\vec{r})$  bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemleri çözülür.
3. Adım 2'den elde edilen Kohn-Sham tek-parçacık dalga-fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır,  $n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$ .
4. Hesaplanan elektron yoğunluğunu  $n_{KS}(\vec{r})$ , Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğu  $n(\vec{r})$  ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk aynı ise, o zaman bu taban-durum elektron yoğunluğudur ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir. Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise, o zaman, deneme elektron yoğunluğu bir şekilde güncellenmelidir. Bu yapıldığında, süreç 2. adımdan tekrar başlar ve her iki yoğunluk aynı olana kadar iteratif olarak devam eder (Aydın ve Körözlü, 2012).

Kohn, Hohenberg ve Sham'ın elde ettikleri güzel sonuçlar, taban-durumun, bir enerji fonksiyonelinin enerjisini minimize ederek bulunabileceğini ve bunun da tek-parçacık denklem setinin öz-uyum çözümü bulunarak başarılabilirliğini gösterir. Diğer taraftan, bu güzel formülasyonda kritik bir zorluk vardır: Kohn-Sham denklemlerini çözebilmek için değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli,  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$  belirlemek gerekir. Eşitlik 3.3 ve 3.4' ten,  $E_{XC}[\{\psi_i\}]$ ' nin tanımlanması son derece zordur. Bu fonksiyonelin tam olarak türetilebileceği bir durum vardır; homojen/türdeş elektron gazı (Aydın ve Körözlü, 2012). Bu durumda, elektron yoğunluğu uzaydaki bütün noktalarda sabittir, yani,  $n(\vec{r}) = \text{sabit}$ . Yani, homojen/türdeş elektron gazı, Kohn-Sham Denklemlerini aktif bir şekilde kullanabilmek için pratik bir yol sağlar. Bunu yapabilmek için her bir konumdaki değiş tokuş-korelasyon potansiyelini, belirli bir konum için, o konumda gözlenen elektron yoğunluğuna sahip homojen/türdeş elektron gazının bilinen değiş tokuş-korelasyon potansiyeli olarak ayarlarız (Aydın ve Körözlü, 2012).

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{\text{elektrongazi}}[n(\vec{r})] \quad (3.8)$$

Bu yaklaşım, yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli tanımlamak amacıyla, sadece yerel yoğunluğu kullanır ve bu nedenle yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır (Aydın ve Körözlü, 2012). LDA, bize Kohn-Sham Denklemlerini tam olarak tanımlama imkânı verir, ancak bu denklemlerden elde edilen sonuçların, gerçek değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli kullanmadığımızdan dolayı, gerçek Schrödinger Denklemini tam olarak çözmediğini hatırlamak oldukça önemlidir.

LDA, DFT hesaplamaları içerisinde denenilen tek fonksiyonel değildir. Doğayı daha doğru bir şekilde temsil eden fonksiyonellerin geliştirilmesi, kuantum kimyasında en önemli aktif araştırma alanlarından biridir. Çok çeşitli fiziksel problemler için iyi sonuçlar veren ve yaygın bir şekilde kabul gören çok sayıda yaklaşık fonksiyonel vardır. LDA'dan sonraki en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı, yerel elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğundaki yerel gradyent hakkındaki bilgileri kullanır; bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) olarak bilinir (Aydın ve Körözlü, 2012). LDA'dan daha fazla fiziksel bilgi içerdiğinden dolayı, GGA'nın daha doğru olması gerektiğini düşünülebilir, ancak bu her zaman doğru değildir.

Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler bir GGA fonksiyoneli içine çok çeşitli yollarla dâhil edilebildiğinden, çok sayıda farklı GGA fonksiyoneli vardır. Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerden ikisi, (i) Perdew-Wang fonksiyoneli (PW91) ve (ii) Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyonelidir (PBE) (Aydın ve Körözlü, 2012). Bu fonksiyoneller GGA fonksiyonelleridir, özellikle izole moleküllerle ilgili hesaplamalar için düzinelerce GGA fonksiyoneli geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Farklı fonksiyoneller, herhangi bir atomik konfigürasyon için farklı sonuçlar vereceğinden, sadece "DFT hesabı" demek yerine, hangi fonksiyonelin kullanıldığının belirtilmesi gerekir (Aydın ve Körözlü, 2012).

### 3.1.2.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı değiş tokuş-korelasyon enerjisini ( $E_{xc}$ ) belirleme aşamasında DFT’de en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. LDA’da hesap yapmak kolay ve kısadır, ayrıca sonuçlar özellikle elektronik yapıda oldukça doğrudur. Bu yaklaşımda, kristaldeki her noktanın aynı elektron yoğunluğuna ve her noktadaki elektron etrafındaki diğer elektronlarla aynı etkileşime sahip olduğu kabul edilir. Böyle bir durumda kristalin LDA’da korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA} [n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}^{elektrongazi} (n(\vec{r})) \quad (3.9)$$

eşitliği ile verilir. Buradaki  $e_{xc}^{elektrongazi} (n(\vec{r}))$ ,  $n(\vec{r})$  yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji kuantum Monte-Carlo yöntemlerinden elde edilir.  $e_{xc}^{elektrongazi} (n(\vec{r}))$  enerjisinin birçok kere oluşturulması ile düşük ivmeyle değişen yoğunluklar için LDA’nın iyi bir yaklaşım olması gerekir. Bu durum, gerçek elektronik sistemlerle kesinlikle birebir uyumsuz. Buna rağmen LDA çoğu sistem için oldukça doğru sonuçlar vermiştir (Körözlü, 2009).

### 3.1.2.3. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı, yoğunluğun gradyentinin büyük değerlere sahip olduğu, yerel yaklaşımların yeterli olmadığı durumlarda kullanılır. Elektron yoğunluğunun uzaysal değişiminin önemli olduğu yaklaşıma Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı denir. GGA, kristal örgü sabitinin büyük olduğu ve bağlanma enerjisinin büyük

olduğu sistemlerde LDA'ya göre daha güvenilir sonuçlar verir. Spin-polarize etkilerin göz ardı edildiği bir sistemde GGA için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA} [n] = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad (3.10)$$

eşitliği ile verilir. LDA' da elde edilen  $e_{xc}^{elektrongazi}$  enerjisinin tek olmasına rağmen, GGA' da  $f$  fonksiyonu tek değildir ve bundan dolayı hibrit fonksiyoneller gibi alt yaklaşımlar geliştirilmiştir (Körözlü, 2009).

### 3.2. Pseudopotansiyel Yöntemi

Pseudopotansiyel ifadesi düzlem-dalga toplam enerji metotları için önemli bir terimdir. Katı bir kristal değerlik elektronları ve iyon çekirdeklerinin birleşimi gibi göz önüne alınır. Değerlik elektronu ile ilgili dalga fonksiyonları, kor elektronuyla ilgili dalga fonksiyonlarına ortonormaldirler ( $N=1$ ). Genelde, DFT yöntemleri kor ve değerlik elektronlarını aynı temel üzerinde inceler. Pseudopotansiyel yöntemde ise iyon korlarının hareketsiz (donmuş) olduğu durum incelenir. Bu durum, katıların veya moleküllerin özelliklerinin, “iyon korları kimyasal bağlanma içermez ve yapısal değişimlerin bir sonucu olarak değişmez” fikriyle hesaplandığını gösterir (URL-1, 2005).

Değerlik elektronlarına bağlı dalga fonksiyonları, ortogonalite şartını sağlamak için kor bölgesinde hızlı titreşimler gösterir. Düzlem-dalgalar kullanılarak bu tür fonksiyonları ifade etmek çok tercih edilen bir yaklaşım değildir. Pseudopotansiyel yöntemi kor elektronlarını ve kuvvetli Coulomb etkileşmesini daha zayıf bir pseudopotansiyel ile değiştirir. Bu potansiyel az miktardaki Fourier bileşeniyle temsil edilebilir. Pseudo dalga fonksiyonları prensipte kor bölgesi içinde bir moda sahip olmamalıdır. Bundan dolayı küçük bir baz seti gerektirirler. Düzlem-dalga teorisinin etkisi ve pseudopotansiyel teriminin birleşmesi kimyasal bağlanmanın tanımı için çok yararlıdır (URL-1, 2005).

$\psi$  dalga fonksiyonunu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir  $\phi$  fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan  $\phi_c$  fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazmak gerekir. Bunun için Schrödinger denklemi,

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.11)$$

şeklinde temsil edilir (Srivastava, 1990; Burns, 1925). Burada ikinci terimdeki  $b_c$  katsayısı normalizasyon sabitidir ve

$$\langle \psi | \varphi_c \rangle = 0 \quad (3.12)$$

ile ifade edilir. Buradan Eşitlik 3.11 ve 3.12' den faydalanarak Schrödinger denklemi,

$$H\varphi + \sum_c (\varepsilon - E_c | \varphi_c \rangle \langle \varphi_c | \varphi = \varepsilon\varphi \quad (3.13)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada  $E_c$ , sistemin kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Eşitlik 3.13' ten yararlanarak,

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.14)$$

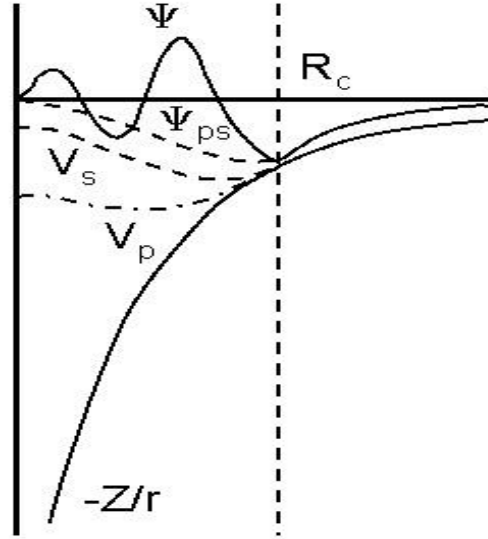
$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (3.15)$$

eşitlikleri yazılabilir. Eşitlik 3.14' teki  $V_R$ , itici bir potansiyel operatörüdür. Bu operatörü Phillips ve Kleinman (Hartree, 1928).

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.16)$$

şeklinde tanımlamışlardır. Eşitlik 3.15' te yer alan  $V_{ps}$ , itici bir potansiyel olan  $V_R$  ile etkin bir potansiyel olan  $V_A$ 'nın kendi aralarında oluşan etkileşmeden ortaya çıkan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan  $V_{ps}$  potansiyeline pseudopotansiyel ve  $\phi$ ' ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir.

Pseudopotansiyel  $V_{ps}$  kısa mesafeli bir potansiyeldir. Üstelik çabuk yakınsadığı için dalga fonksiyonu hesaplamalarında bilhassa tercih edilir. Bu Şekil 3.1' de gösterilmiştir. Burada  $R_c$ , kor bölgesine ait yarıçapıdır (Körözlü, 2009).



Şekil 3.1. Dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyel.

### 3.3. CASTEP Paket Programı

Bu tez çalışmasında, (Cambridge Sequential Total Energy Package) CASTEP (Segall vd., 2002) programı kullanılmıştır. Çalışmanın tamamı CASTEP ile yapıldığından dolayı bu kısımda CASTEP' in hesaplamalarda kullandığı temel teorik bilgiler verilmiştir.

CASTEP, katı ve moleküllerin birçok fiziksel ve kimyasal özelliğini hesaplayan bir ilk-ilkeler paket programıdır. Bu programla kristalin, toplam enerjisi, örgü sabitleri, bant yapısı, durum yoğunluğu, mekanik özellikler, yük yoğunluğu, manyetik özellikler, örgü dinamiği özellikleri, termodinamik ve optik özellikler gibi birçok fiziksel nicelik hesaplanabilir ve ayrıntılı analizi yapılabilir. Bunların yanı sıra, basıncın ve sıcaklığın değişimine göre moleküler dinamik analizler de yapmak mümkündür. CASTEP ile yapılan hesaplamalar aşağıdaki temel özelliklere sahiptir:

- ✓ Elektron-iyon etkileşimi ile ilgili pseudopotansiyeli tanımlar.
- ✓ Süper-hücre kurarak periyodik sınır şartlarını belirler.
- ✓ Düzlem-dalga temel seti kullanır.
- ✓ Hamiltonyen terimlerini üretmek için Fourier dönüşümlerini kullanır.
- ✓ Öz uyumlu elektronik minimizasyon için iterasyon metodunu kullanır.
- ✓ Değiş-tokuş fonksiyonelleri için en uygun yaklaşımları kullanır.

CASTEP, Troullier-Martins tipi norm korunumlu (Troullier vd., 1991), Vanderbilt ultrasoft (Perdew vd., 1992) ve hibrit fonksiyoneller kullanır (Körözlü, 2009).

Süper-hücre yaklaşımı: CASTEP bu yöntemeye dayanır. Periyodik bir sistemde hesaplamalar bu yöntem aracılığı ile yapılır. Ele alınan sistem, periyodik bir sistem olarak incelenir.

Fourier dönüşümleri: CASTEP’ de temel aşamalardan birisi dalga fonksiyonu Hamiltonyenidir ( $H\psi$ ). Ters uzayda, hamiltonyen ve kinetik enerji operatörü diyagonaldir. Pseudopotansiyel ve Hartree operatörü için de aynı şey geçerlidir. Bunun yanı sıra reel uzayda değiş-tokuş potansiyeli yine diyagonaldir. Yani, gerçek ve ters uzaydan dönüşüm için en doğru yol Fourier dönüşümleridir.

Öz uyumlu elektronik minimizasyon: CASTEP geometri optimizasyonu (Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shanno) BFGS metodundan (Vanderbilt, 1990) yapılır. BFGS’ nin en önemli getirisi, kristalin sabit dış zorlamadaki optimizasyonu da içerecek şekilde optimizasyonu gerçekleştirebilmesidir. BFGS, başlangıçta standart değerlere sahip bir kalıp kullanır ve bu optimizasyon boyunca tekrarlanır. CASTEP hesap yaparken, iç ve hücre serbestlik derecelerini kapsayan karma uzayda bir kalıp içerir, bu sayede örgü sabitleri ve atomik koordinatlar kararlı hale getirilebilir (Körözlü, 2009).

Eğer ilkel hücrenin optimizasyonu gerekirse, sonlu baz seti düzeltme terimi kullanılması tavsiye edilir. Bunun hesabı, getirdiği avantajlar göz önüne alınırsa fazla da bir hesap yükü meydana getirmez. Sonlu baz seti düzeltmesi tercih edilmezse ya da kesilim enerjisi, düzeltme terimi hassas olmayacak derecede küçük seçilmişse, hücre optimizasyonunda sorun çıkabilir. Bu durumda, hesap “enerji yakınsadı, ancak stres sıfır değil” biçiminde bir uyarı vererek sonlanabilir. BFGS zor (stres) sıfırını değil, enerjinin en düşük olduğu değeri hesaplamaya çalışır (Körözlü, 2009).

Diğer bir muhtemel sorun, başlangıç geometrisinin son geometriden çok farklı olması durumunda hücre optimizasyonu için “Fixed Basis Size” kullanımı durumudur. Sonlu baz seti düzeltmesi, BFGS’ de dikkate alınmamasına rağmen hücre boyutuna ve şekline bağlıdır. Buna ilaveten, düzlem-dalgaların sayısı sabit tutulduğunda ve hücre geometrisi değiştirildiğinde etkin kesilim enerjisi değişir. Bu değişim, sonlu baz seti düzeltmesini hesaplamak için kullanılan noktadan çok uzaklarda

$$\frac{dE_{tot}}{d(\ln E_{kesilim})}$$

olarak alındığında, sonuçlar hassas olmaz. Bu nedenle, başlangıç ve son geometriler karşılaştırılmalıdır ve iki yapı arasında büyük fark varsa, son yapıdan itibaren yeni bir optimizasyon yapılmalıdır (Körözlü, 2009).

CASTEP, değiş-tokuş fonksiyonelleri için LDA, GGA ve spin-GGA gibi popüler DFT yaklaşımlarını kullanır. Şöyle ki, LDA yaklaşımlarında CA (Ceperley-Alder)

(Ceperley vd., 1980), GGA yaklaşımlarında ise PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (Perdew vd., 1996), gözden geçirilmiş RPBE (Parlinski vd., 1997), PW91 (Perdew-Wang) (Perdew vd., 1992), WC (Wu-Cohen, 2006) ve PBESOL (Perdew vd., 2008).

### 3.4. Hesaplanan Temel Özellikler

#### 3.4.1. Yapısal Özelliklerin Hesaplanması

Bileşiklerin yapısal özelliklerini ve kristalin toplam enerjisini belirlemede örgü sabitleri ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ) kullanılır ve örgü sabitlerinin doğru tespit edilmesi büyük öneme sahiptir.

#### 3.4.2. Elektronik Özelliklerin Hesaplanması

Bu kesimde ilk olarak katıların bant yapısı ile ilgili teorik bilgi verilerek en çok kullanılan bant yapısı hesabı yöntemlerinden Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) metodu (Marder vd., 2000-Wang vd., 2002) izah edildi. Bant yapısı hesabında kullanılan diğer metotlar,

- ✓ Düzlem dalga (plane wave) metodu
- ✓ Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave (LAPW)) metodu
- ✓ Green fonksiyonuna dayalı metotlar
- ✓ Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- ✓ Hubbard modeli

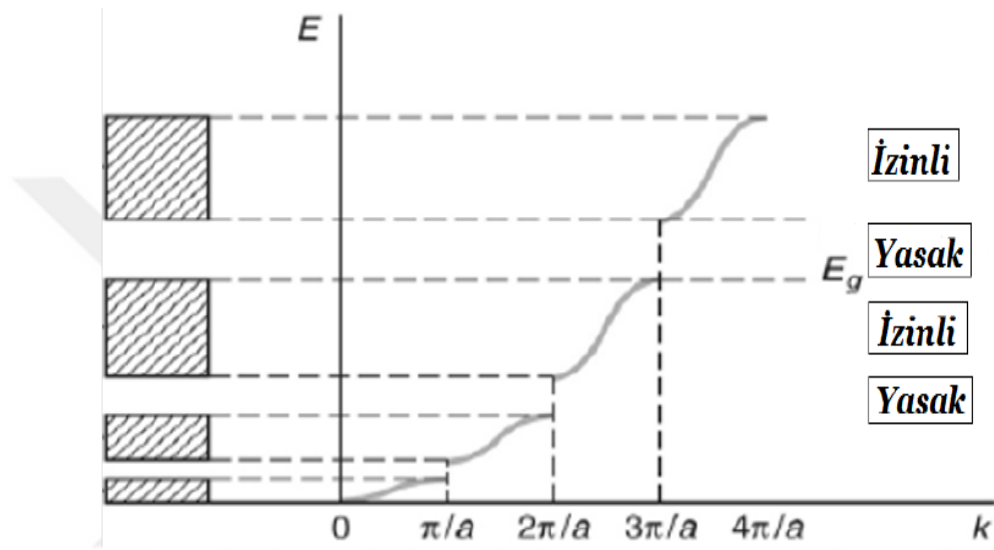
şeklinde sıralanabilir (Körözlü, 2009).

##### 3.4.2.1. Katıların Bant Yapısı

Atomlar yaklaşık olarak  $10^{-8}$  ile  $10^{-10}$  m mertebesinde parçacıklar olup, pozitif yüklü çekirdek ve onu çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşurlar. Atomda elektronlar çekirdek tarafından çekilir ve orbital denilen belirli uzaysal bölgelerde yüksek hızlarla hareket ederler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar Coulomb kanununa göre bağlanırlar, bu şekilde daha düşük bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Buna karşılık elektronların hızı çekirdeğe yakın yerlerde daha fazladır ve bundan dolayı elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Elektronlar, bu kararlı olan yörüngelerden çekirdek üzerine düşmezler, çünkü çekirdeğe yaklaşan elektron potansiyel enerjisini kaybedip kinetik enerji kazanacaktır ve bu durum belirli bir mesafede dengelenecektir. Burası da kararlı olan yörüngedir. Genelde çekirdeğe yakın olan elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum

mekaniğinde orbitaller en fazla iki elektron içerirler ve bu elektronlar Pauli dışarlama ilkesine göre zıt spinlere sahip olmak zorundadır. Atomların karakteri, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleriyle ifade edilir. Buna atomun elektronik yapısı ya da bant yapısı denir.

Katılarda atomlar genellikle sıkı paketli yapıya sahip olup düzenli örgü biçiminde dizilmişlerdir. Katılar, Şekil 3.2' deki gibi aralarında yasak enerji aralıkları olan bantların birleşiminden oluşur.

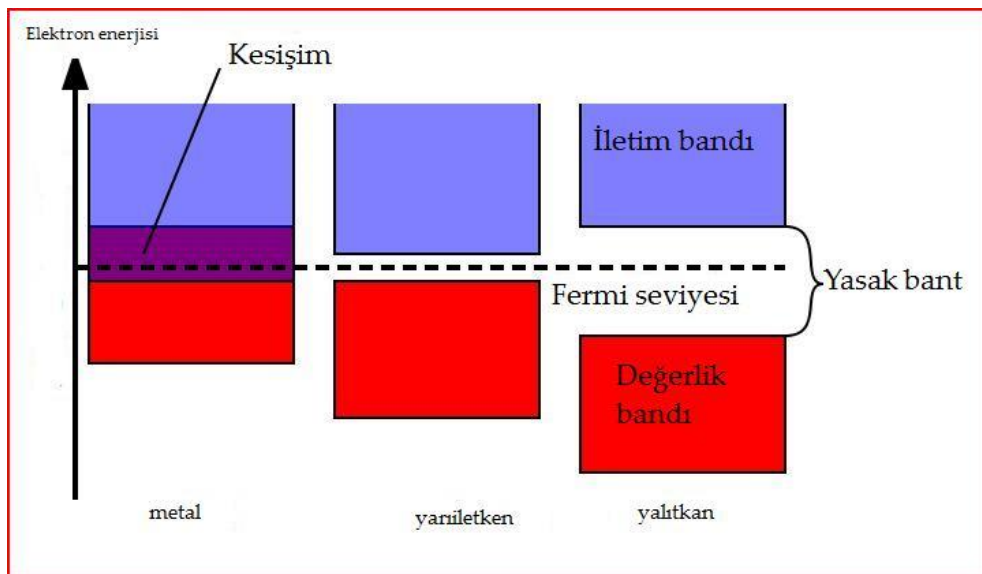


Şekil 3.2. Katılarda izinli ve yasak enerji bantları.

Atomlar arasındaki mesafe azaldıkça, elektron dalga fonksiyonları Pauli prensibini ihlal etmemek için üst üste gelerek enerji bantlarını oluştururlar. İki atom bir araya gelerek bir molekül oluştururken, atomlar birbirlerinden uzaktayken bir atoma ait elektron yörüngelerden sadece birinde bulunabilir, elektron her iki atomda da aynı yörüngede olduğunda aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur. Atomlar birbirlerine yaklaşır elektron dağılımları örtüşmeye başladığı sırada bu iki dalga fonksiyonundaki katlılık ortadan kalkar ve enerjileri farklı iki seviye ortaya çıkar. Birbirinden uzakta üç atom olduğu durumda, her atomik seviye üç kez katlı olur, yani aynı enerjili üç dalga fonksiyonu oluşur. Atomlar birbirlerine yaklaştığında bu üç kez katlı seviyeler birbirinden ayrılarak enerjileri farklı üç durum meydana gelmiş olur. Bu birbirinden uzakta bulunan  $N$ -atomlu sistem için genelleştirilirse her bir elektron düzeyi  $N$  kez katlı olur ve atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arasındaki uzaklık büyükken  $N$  kez katlı olan bir atomik seviye, enerjileri farklı  $N$  sayıda

seviyeye ayrılır. Sık aralıklarla dizilmiş olan bu  $N$  sayıdaki enerji seviyesi takımına enerji bandı denir. Atomlarda düşük enerjili bantları dolduran elektronlar katının özelliklerini belirlemede önemsizdir. Ancak, daha yüksek enerji bantlarını dolduran elektronlar katının birçok özelliğini belirler. Özellikle değerlik ve iletkenlik bantları arasındaki yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) çok önemlidir. Bu bantlardaki doluluk oranı ve yasak enerji aralığı katının karakterini belirler. Bir katı sistemde izinli ve yasak enerji değerleri arasındaki süreksizlik  $\vec{k}$  dalga vektörünün  $\vec{k} = m \frac{n\pi}{a}$  ( $n$  tam sayı) ile verilen değerinde meydana gelir. Serbest bir elektron için  $E - \vec{k}$  eğrisi çizildiğinde sürekli ve düzgün bir eğri ortaya çıkar. Ancak elektronlar katı içerisinde serbest olmadıklarından  $E - \vec{k}$  eğrisi, elektronların  $V$  periyodik potansiyelle etkileşmesinden dolayı süreksizlikler içerir.  $E - \vec{k}$  grafiğinin  $-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{\pi}{a}$  aralığındaki bölgesine 1. Brillouin bölgesi denir.  $E - \vec{k}$  eğrisinin bütün parçalarını bu aralıkta çözmek veya bu aralığa taşımak mümkündür.

Metallerde, katı boyunca çok ya da az serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Atomik orbitallerin enerji seviyeleri Şekil 3.3' teki (URL-3, 2008) gibi enerji bantları denilen bölümlere ayrılır. Atomdaki elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi seviyesi, bu seviyedeki enerjiye değerine de Fermi Enerjisi ( $E_F$ ) denir. Fermi seviyesi dolu ve boş durumları birbirinden ayırır. Katıların çoğu özelliği Fermi seviyesine yakın bantlardaki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Enerji bantlarının doluluğuna bağlı olarak bir katıya metal, yarıiletken ya da yalıtkan denir.



Şekil 3.3. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması (URL-3, 2008).

Metallerdeki Fermi seviyesi bir enerji bandının içindedir. Bu nedenle bir elektron küçük bir enerjiyle aynı bant içinde daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilir. Bu durum bir metali karakterize eder ve elektronların bir atomdan başka bir atoma sıçrama yapabileceğini gösterir. Yani metalin tamamında atomlar yerleşmemiştir. Eğer Fermi seviyesi, tamamen dolu değerlik bandı ile boş iletkenlik bandı arasında bir yerde ise elektron değerlik bandından iletkenlik bandına sonlu bir enerjiyle geçiş yapabilir (Wilson vd., 1989). Bu durumda elektronlar az yerleşmiştir. Yani elektron bir atomdan diğerine kolayca sıçrama yapamaz. Ancak değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki yasak enerji aralığı çok büyükse katıya yalıtkan denir. Yasak enerji aralığının küçük olduğu durumdaki katıya yarıiletken denir. Katıların birçok özelliği Fermi seviyesindeki elektronların dinamiği ile açıklanmaktadır (Wilson vd., 1989).

Elektronik bant yapısı, kristal bir malzemenin,  
Elektrik iletkenliği

- ✓ Optiksel özellikleri
- ✓ Elektronik yapıdan kaynaklanan yapısal bozulmaları
- ✓ Mekanik ve manyetik özellikleri

gibi birçok özelliğinin belirlenmesine katkı sağlar (Körözlü, 2009).

#### **3.4.2.2. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO)**

Bu çalışmada kullanılan CASTEP paket programı, atomik orbitalerin lineer bileşimi metodunu kullanır. Bu metotta, atomların bir örgü üzerinde uygun bir şekilde yerleştirildiği ve bunların pseudopotansiyellerinin bilindiği varsayılır. Sonrasında, uygun “baz” fonksiyonlar seçilerek Schrödinger denkleminin çözümü yapılır. Burada yalıtılmış atomların özfonksiyonları “baz” fonksiyonları olarak kullanıldığından dolayı atomik orbitalerin lineer kombinasyonu adı verilir (Körözlü, 2009).

Bir kristalde atomlar birbirinden çok uzakta iken bu atomların elektronları arasında zayıf bir etkileşme olur ve olaya  $a_i^{at}(\vec{r})$  atomik orbitalleri ile dâhil olurlar. Bu orbitaller,  $U^{at}$  pseudopotansiyellerin özfonksiyonları olarak göz önüne alınır. Süreç devam edip katı oluştuğunda dahi, bu atomların civarında onların dalga fonksiyonları hemen hemen değişmez. Schrödinger denklemi varyasyonel ilkeden türetilerek bu fikir uygulanabilir bir plana dönüştürülebilir ve bütün enerji seviyeleri Hamiltonyenin beklenen değerinin

ekstremleri olarak elde edilebilir. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu metodu, dalga fonksiyonu  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  'yi,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (3.16)$$

eşitliğindeki gibi seçme şansı verir. Buradaki  $b_l$ ' ler bilinmeyen katsayılar,  $a_l^{at}$  ' ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eşitlik 3.16'daki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir.  $b_l$  ' ler,

$$\langle \psi | \hat{H} - \varepsilon | \psi \rangle \quad (3.17)$$

eşitliğini maksimize, edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eşitlik 3.16, Eşitlik 3.17' de yerine konur ve  $b_l$  katsayılarına göre türevlerin sıfır olması istenir. Böylece bilinmeyenleri  $b_l$  ' ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Örneğin, 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile hesap yapılıyorsa, 5 tane  $b_l$  bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır. Bu da 5x5 tane özdeğer probleminin varlığını gösterir ve her  $\vec{k}$  değeri için 5 tane çözüme sahip olduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir (Körözlü, 2009).

Bir tek  $b$ , bir tek atomik orbital ( $a^{at}$ ) ' in varlığı varsayılarak  $s$  orbitali için, Eşitlik 3.17' yi hesaplamak üzere,

$$\langle \psi | \varepsilon | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.18)$$

$$= b^2 \varepsilon \left( 1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (3.19)$$

ifadesi yazılabilir. Burada  $\alpha$ ,

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (3.20)$$

ile verilir. Buradaki atomik dalga fonksiyonları normalizedir ama ortogonal değildir.

Buradan itibaren yapılacak, Hamiltonyenin matris elemanlarını hesaplamaktır. Hamiltonyendeki potansiyel enerji ( $U$ ), katıdaki atomların pseudopotansiyellerinin toplamı olur. Herhangi bir  $R$  örgü noktası civarındaki potansiyel, öteki örgü noktalarındaki pseudopotansiyellerden ( $U^a$ ) gelen katkıları içerir. Bu durumda Hamiltonyen için,

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} \int d\vec{r} \left\langle a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at} \right\rangle \langle (\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \rangle \quad (3.21)$$

$$= \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \begin{aligned} & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \\ & + \left[ U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \end{aligned} \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (3.22)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R} \vec{R}'} \varepsilon^{at} \frac{a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2 \quad (3.23)$$

$$+ \int d\vec{r} \sum_{\vec{R} \vec{R}'} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[ U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2$$

eşitlikler yazılır. En yakın komşular olarak  $R$  ve  $R'$  alınır. Eşitlik 3.23' teki katlı integral bırakılarak, Eşitlik 3.19, Eşitlik 3.23' ten çıkarılıp  $b'$  ye göre değişim sıfıra eşitlenirse,

$$\varepsilon \left( 1 + \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \delta} \right) = \varepsilon^{at} \sum_{\delta} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \delta} + U + (t - \alpha \varepsilon^{at}) \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \delta} \quad (3.24)$$

elde edilir. Burada ise,

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) \left[ U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) \left[ U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} + \delta) \quad (3.26)$$

ile ifade edilir. Buradan da enerji,

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \delta} \quad (3.27)$$

şeklinde bulunur. Buradaki  $U$  parametresi, elektronu atomik bir konuma yerleştirmek için gereklidir ve  $t$  elektronunu komşu bir konuma getirmek için gerekli enerjidir (Körözlü, 2009).

### 3.4.3. Optik Özelliklerin Hesaplanması

Kristal üzerine elektromanyetik bir ışınım gönderildiğinde, atomların elektronları ile gelen fotonların etkileşmesi sonucu soğurma, geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Kristal üzerine gönderilen fotonlar, bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine uyararak için yeterli enerjiye yani  $E_g$  yasak enerji aralığı kadar enerjiye sahip değilse, soğurulma yerine geçirilirler ve materyal saydam özellik gösterir. Üzerinde çalışılan materyalden bir fotonun soğurulması ya da geçirilmesi, fotonun enerjisine, metal, yarı iletken ya da yalıtkan oluşuna ve atomların dizilişine bağlıdır (Akkuş vd., 2007). Dielektrik fonksiyon bir malzemenin yalıtkanlığının ölçüsüdür ve yasak enerji aralığı malzemenin yalıtkan ya da iletken olduğunu gösterir. Diğer bir deyişle dielektrik fonksiyon hesaplanarak malzemenin optik davranışı öğrenilebilir.

Malzemenin yapısına göre gelen fotonun soğurulması belirli sınırlara sahiptir. Soğurma sınırının sebebi, malzemenin bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir kristalin bantları arasındaki elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Bantlar arası geçiş bütün katılarda gözlemlenir. Sonuçta, bir malzemenin optik özellikleri, o malzemenin bant yapısı ve geçiş durumlarındaki yoğunlukla alakalıdır.

Dielektrik fonksiyon;

- ✓ Lorentz modeli
- ✓ Drude modeli
- ✓ Hagen-Rubens denklemi
- ✓ İndüklenmiş alan etkisi metodu
- ✓ Debye relaksasyonu
- ✓ Kramers-Kronig bağıntıları

ile hesaplanabilir. Hesaplamalarda en sık kullanılan Drude modeli ve dielektrik fonksiyonla diğer optik özellikler arasındaki bağıntıları veren Kramers-Kronig bağıntıları (URL-4, 2009; Körözlü, 2009) kaynağından ve dielektrik fonksiyonla fonon dispersiyon eğrileri arasındaki

ilişkiyi veren Lyddane Sachs Teller ilişkisi (Burns, 1925) kaynağından faydalanarak izah edildi.

### 3.4.3.1. Drude Modeli

Drude modeli metallerde geçerlidir ve  $\omega_0 = 0$ ' dır. Klasik yaklaşımda  $\omega_0$ , basit harmonik osilatörün rezonans frekansıdır. Kuantum mekaniksel yaklaşımda ise sistemin ilk ve son enerjisi arasındaki farktır. Dielektrik fonksiyon,

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.28)$$

olarak yazılır.  $\varepsilon$  dielektrik fonksiyon,  $\omega_p$  polarizasyon frekansı,  $\gamma$  sönüm katsayısıdır. Buradan dielektrik fonksiyonun reel  $\varepsilon_1(\omega)$  ve imajiner  $\varepsilon_2(\omega)$  kısımları,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (3.29)$$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (3.31)$$

ile tanımlanır. Genellikle,  $\omega_p > 0$  dır. Burada,  $\omega > \omega_p$  ise  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$  olur. Yani yüksek frekanslarda optik soğurma olmaz, bu durumdaki metal saydamdır. Çünkü bu frekansta metaldeki elektronlar, oluşan elektrik alana hızlı tepki veremezler (Körözlü, 2009).

### 3.4.3.2. Kramers-Kronig Bağlıları

Kramers-Kronig bağıntıları, optik parametrelerin matematiksel ifadelerinin reel ve imajiner kısımları arasındaki ilişkiyi verir. Burada optik parametreler olan kırılma indisi  $n(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$ , yansımaya katsayısı  $R(\omega)$  ve soğurma katsayısı  $\alpha(\omega)$  aşağıdaki gibi verilir (Körözlü, 2009).

$$n(\omega) = \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (3.32)$$

$$k(\omega) = c \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (3.33)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (3.34)$$

$$R(\omega) = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + i\varepsilon_2^2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + i\varepsilon_2^2(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (3.35)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.36)$$

#### 3.4.4. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması

Kristallerin mekanik ve dinamik özellikleri arasında bir bağlantı kurabilmek için genellikle elastik sabitler kullanılır ve doğru tespit edilmesi büyük öneme sahiptir.

##### 3.4.4.1. Elastik Sabitler

Bir kristalde, uygulanan kuvvet olan zor' a (stress) karşı kristalin verdiği tepki (zorlanma) elastik sabitin bir ölçüsüdür. Küçük zorlanmalar ( $\sigma$ ) ve zor ( $\varepsilon$ ) için lineer elastik sabitler,

$$\sigma_i = c_{ij} \varepsilon_j \quad (3.37)$$

ile hesaplanır. Elastik sabitler, kristaldeki en yakın atomlar arasında oluşan bağ şiddetleri açısından öneme sahiptir. Bu sebeple, doğru hesaplanmış bir elastik sabit, kristalin mekaniksel özelliklerinin tespitinde çok önemlidir.

Kristalin birim alanına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile şeklinde oluşan değişme ise zorlanma (strain) matrisi ile temsil edilir. Burada matrisler kendi aralarında

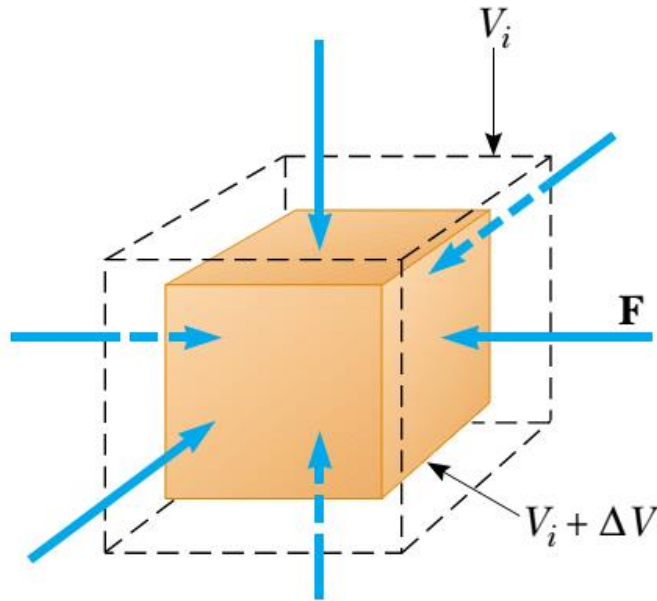
orantılıdır, bu orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Kristalin önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır (Körözlü, 2009). Verilen bir kristalin mekanik kararlı olabilmesi için Born kriterlerini sağlaması gerekir. Bu kriterler kristal sistemine göre farklılık gösterir ve literatürde (Wu vd., 2007) mevcuttur. Bu tez kapsamında incelenen bileşikler trigonal sistemde olduğundan sadece bu sisteme ait şartlar verilecektir. Trigonal yapıdaki bir kristalin mekanik kararlı olabilmesi için,

$$c_{11} - |c_{12}| > 0, (c_{11} + c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2, (c_{11} - c_{12})c_{44} > 2c_{14}^2 \quad (3.38)$$

şeklinde verilen şartları sağlaması gerekir (Yu vd., 2014).

#### 3.4.4.2. Bulk Modülü

Bulk modülü (hacimsel modül veya sıkışmazlık), bir kütlenin kendisini çepeçevre saran basınç altındaki sıkışmasının bir ölçüsüdür. Bu durum Şekil 3.4' te (URL-5, 2011) gösterildiği gibidir.



**Şekil 3.4.** Bir küpün bütün yüzeylerine eşit kuvvet uygulanarak oluşan hacim değişimi ile Bulk modülünün gösterilmesi.

Bulk modülü aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.39)$$

$X$  sıkıştırılabilirlik,  $P$  basınç ve  $V$  hacmi ifade eder. Bulk modülü ile kristal yapının sertliği yakından ilişkili olduğu için basınçla değişimi ( $B'$ ) önemli bir parametredir. Bir kristal sistemde basınç-hacim (veya enerji-hacim) ilişkisi durum denklemi ile verilir. Çok sayıda durum denklemi olmakla birlikte yaygın olarak kullanılan 3.derece Birch-Murnaghan durum denklemi aşağıdaki gibidir (URL-7, 2016).

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.40)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B_0' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

(3.41)

$B$  Bulk modülü,  $B'$  Bulk modülünün birinci türevi,  $X$  ise  $\left( \frac{V}{V_0} \right)^{1/3}$  'ü ifade eder (Körözlü, 2009). Diğer taraftan Bulk modülü, elastik sabitlerden aşağıdaki şekilde elde edilebilir (Yuvd., 2014).

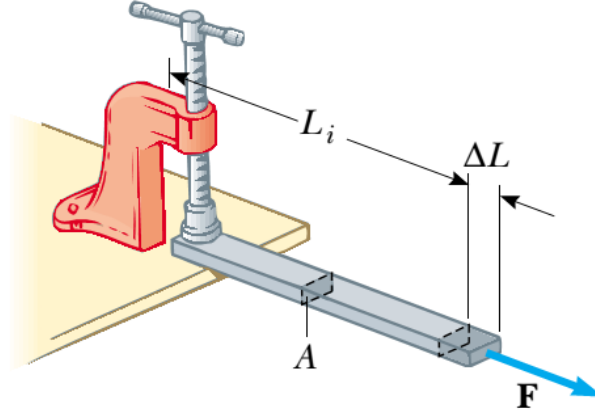
$$B_V = \frac{2}{9} \left( c_{11} + c_{12} + \frac{c_{33}}{2} + 2c_{13} \right) \quad (3.42)$$

$$B_R = \frac{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}} \quad (3.43)$$

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (3.44)$$

### 3.4.4.3. Young Modülü

Malzemeye bir gerilme kuvveti uygulandığında oluşan zor/zorlanma (stres/strain) oranına Young modülü ( $E$ ) denir (Körözlü, 2009). Young modülü Şekil 3.5' te (URL-5, 2011) gösterildiği gibidir.



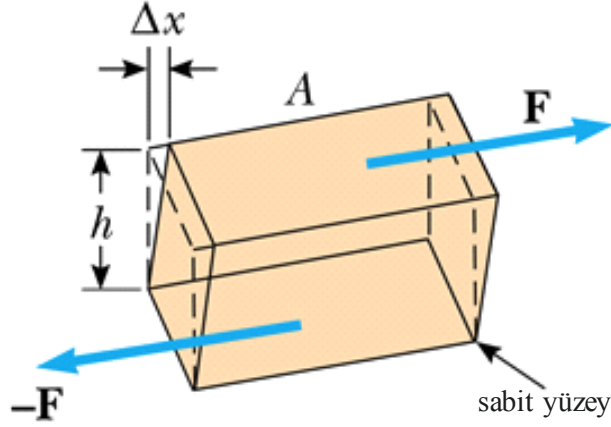
Şekil 3.5. Bir  $\vec{F}$  kuvvetinin bir metal çubuğun sonuna serbestçe uygulanmasıyla Young modülünün şekilsel gösterimi.

Young modülü, aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır (Yu vd., 2014).

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (3.45)$$

### 3.4.4.4. Kayma (Shear) Modülü

Kristalin hacmini değiştirmeden tetragonal zorlanma (strain) uygulandığında, kristalin gösterdiği tepkinin ölçüsü, Tetragonal Shear Modülü olarak tanımlanır. Kristalin sertlik derecesini belirleyen en önemli faktörlerden birisi de Trigonal Shear Modülü' dür. Sertlik, kristalin yüzeyinde başka bir kristal malzemenin girginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür (Körözlü, 2009).



Şekil 3.6. Kayma modülünün şematik gösterimi.

Trigonal kayma modülünü elde etmek üzere,

$$\varepsilon = (0, 0, 0, 2\gamma_3, 0, 0), \quad (3.46)$$

eşitliği ile gösterilen bir zorlanma (strain) seçilip bazı işlemler yapılırsa,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4c_{44} \quad (3.47)$$

ifadesi elde edilir. Buradaki  $G=c_{44}$ 'e de trigonal Kayma modülü denir. Diğer taraftan Kayma (Shear) modülü, elastik sabitlerden aşağıdaki şekilde elde edilebilir (Yu vd., 2014).

$$G_V = \frac{1}{30}(7c_{11} - 5c_{12} + 12c_{44} + 2c_{33} + 4c_{13}) \quad (3.48)$$

$$G_R = \frac{15}{2} \left[ \frac{2c_{11} + 2c_{12} + 4c_{13} + c_{33}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2} + \frac{3c_{11} - 3c_{12} + 6c_{44}}{c_{44}(c_{11} - c_{12}) - 2c_{14}^2} \right]^{-1} \quad (3.49)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.50)$$

### 3.4.4.5. Poisson Oranı

Kristalin yanal deformasyonunun aksenal deformasyonuna oranı Poisson oranı ( $\nu$ ) olarak tanımlanır ya da serbest yanal yüzeye sahip bir kristale tek yönlü bir zor (stress) uygulandığında kesit çapındaki azalma olarak tanımlanabilir. Poisson oranının 0.5 ve -1 değerlerine yaklaşması kristalin sıkıştırılabilirliği hakkında bilgi verir; 0.5 değerine yaklaştıkça malzeme sıkıştırılmazdır, -1 değerine yaklaştıkça ise malzeme oldukça sıkıştırılabilir (Körözlü, 2009). Poisson oranı,

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (3.51)$$

eşitliği ile hesaplanır (Yu vd., 2014).

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

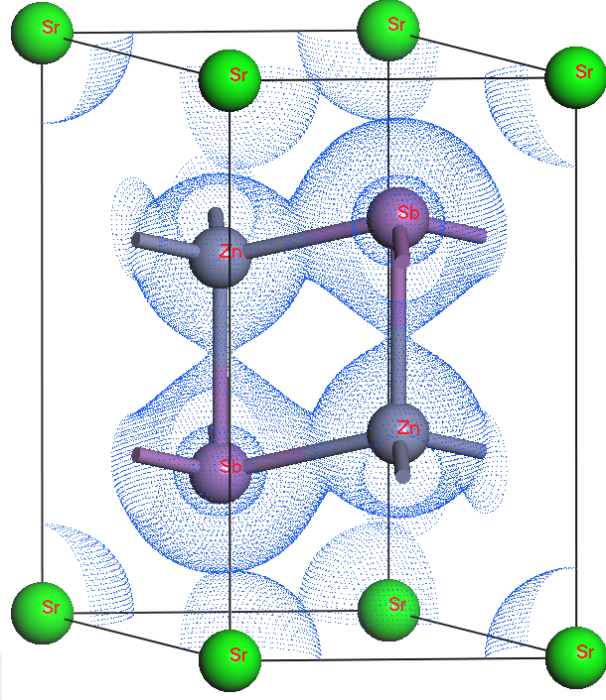
Bu tez çalışmasında,  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikler yoğunluk fonksiyonel teorisindeki İlk-İlkeler (First Principles) ile incelendi. Hesaplamalarda DFT paket programı olarak CASTEP, fonksiyonel olarak ise LDA ve GGA (PW91, PBE) kullanıldı. Pseudopotansiyeller için ise Vanderbilt'in ultrasoft pseudopotansiyeli ve normconserving pseudopotansiyeli kullanıldı. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımı  $Sr:4s^2 4p^6 5s^2$ ,  $Li:2s^2$ ,  $Cd:4d^{10} 5s^2$ ,  $Zn:3d^{10} 4s^2$ ,  $Sb:5s^2 5p^3$  şeklinde alındı. Yakınsama yapılırken, bileşikler için kesilim enerjisi değeri ultrasoft pseudopotansiyeli için 400 eV, normconserving pseudopotansiyeli için 900 eV alındı. Ayrıca her iki bileşiğin k-point değerleri  $6 \times 6 \times 4$  (k nokta aralığı  $0,004 \text{ \AA}^{-1}$ ) olarak alındı. BFGS için Monkhorst-Pack kullanıldı. Yakınsama seviyesi ultrafine olarak seçildi.

Aşağıdaki kısımlarda bu bileşiklerin sırasıyla yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri ayrıntılı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki deneysel ve teorik sonuçlarla kıyaslanarak çalışmanın özgünlüğü ortaya konulmaya çalışıldı.

### 4.1. Yapısal Özellikler

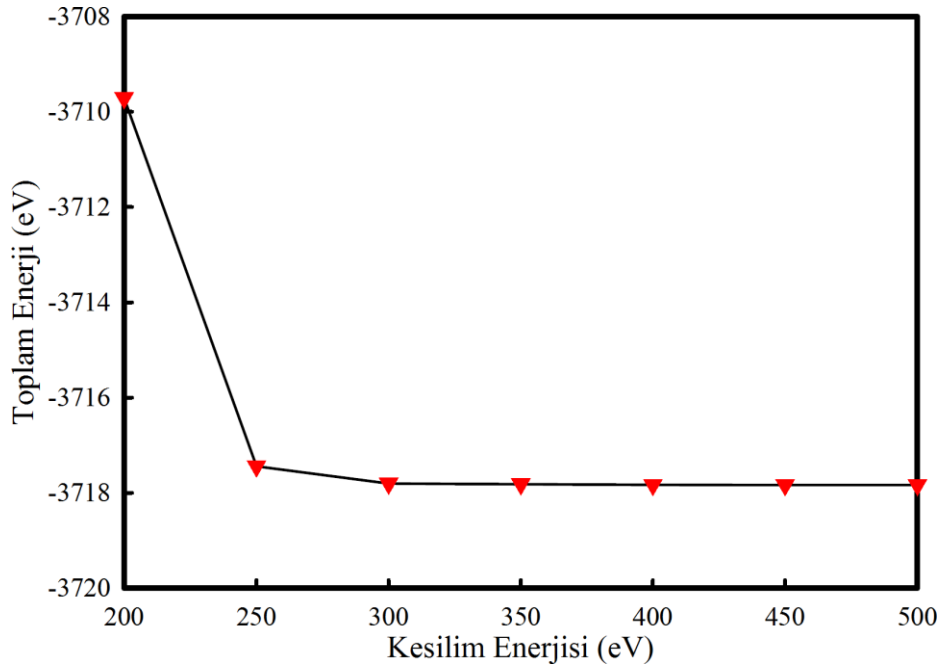
$XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşikleri literatürde deneysel olarak en kararlı faz olan Zintl fazda incelenmiştir (Toberer vd., 2010). Zintl fazın uzay grubu trigonal P-3m1 (no:164) olarak bilinmektedir.

$SrZn_2Sb_2$  bileşiği için Şekil 4.1' de görüldüğü üzere, örgünün köşelerinde Sr atomu, içerde ise Zn ve Sb atomu trigonal örgüye göre simetrik olarak konumlanmışlardır. Bileşikteki atomların konumları sırayla Sr için (0;0;0), Zn için (0,3333;0,6667;0,6345) ve (0,6667;0,3333;0,3655) , Sb için (0,3333;0,6667;0,2707) ve (0,6667;0,3333;0,7293)' tür. Benzer şekilde Sr atomu yerine Li atomu, Zn atomu yerine de Cd atomu konularak örgü yapısı ve atomik konumlar türetildi.



Şekil 4.1. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için trigonal kristal örgü yapısı.

Kesilim enerjisinin değeri belirlenirken ultrasoft pseudopotansiyelde 200 eV ile 500 eV arasında farklı değerler seçilerek toplam enerji yakınsaması yapıldı. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için Şekil 4.2’ de toplam enerji-kesilim enerjisi eğrisi grafiği verildi.



Şekil 4.2. SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için toplam enerji-kesilim enerjisi eğrisi.

Şekil 4.2' den görüldüğü üzere toplam enerjinin en düşük olduğu seviyelerin ortalamasından kesilim enerjisi 400 eV olarak alındı. Aynı yakınsaklık testi uygulandığında, norm-korunumlu pseudopotansiyeller için kesilim enerjisi 900 eV olarak alındı.

#### 4.1.1. Örgü Sabiti ve Örgü Hacminin Hesaplanması

Bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve hacimlerini ( $V$ ) bulmak için, kristallerin toplam enerjileri CASTEP tarafından belirlenen kuvvet, zorlanma ve enerji gibi parametrelerin belirli değerlerinin altına inene kadar adım adım toplam enerji hesabı yapılarak belirlendi ve hesaplanan değerler Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4' te verildi.

Bu hesaplamalar yapılırken en doğru sonucu bulabilmek amacıyla ultrasoft pseudopotansiyel ve normconserving pseudopotansiyel için LDA, GGA (PBE) ve GGA (PW91) gibi farklı fonksiyoneller kullanıldı.

**Çizelge 4.1.** SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji (E) değerleri.

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler	LDA		PBE		PW91	
	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Kesilim Enerjisi (eV)	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV
Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	4,395	4,413	4,549	4,536	4,549	4,533
Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	7,454	7,498	7,736	7,711	7,736	7,711
Örgü Hacmi ( $V$ ) (Å <sup>3</sup> )	124,664	126,473	138,647	137,407	138,619	137,249
Toplam Enerji (eV)	-4572,087	-3709,525	-4560,639	-3721,201	-4564,048	-3723,526
Enerji-Sr (eV)	-835,665	-834,1068	-834,636	-836,2352	-834,636	-836,2352
Enerji-Zn (eV)	-1710,2	-1282,0541	-1708,15	-1287,6455	-1708,15	-1287,6455
Enerji-Sb (eV)	-148,416	-146,1225	-146,943	-146,7517	-146,943	-146,7517
Kohesif Enerji (eV)	-3,20	-3,18	-2,64	-2,70	-3,20	-3,08

**Çizelge 4.2.** SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler	LDA		PBE		PW91	
	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Kesilim Enerjisi (eV)	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV
Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	4,629	4,639	4,801	4,748	4,802	4,744
Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	7,593	7,617	7,865	7,829	7,870	7,832
Örgü Hacmi ( $V$ ) (Å <sup>3</sup> )	140,884	141,954	156,979	152,832	157,163	152,618
Toplam Enerji (eV)	-3717,831	-3497,029	-3708,859	-3506,259	-3711,198	-3508,488
Enerji-Sr (eV)	-835,6651	-834,1068	-834,6362	-836,2352	-834,6362	-836,2352
Enerji-Cd (eV)	-1283,8194	-1175,7355	-1282,9946	-1179,993	-1282,9946	-1179,993
Enerji-Sb (eV)	-148,4162	-146,1225	-146,9434	-146,7517	-146,9434	-146,7517
Kohesif Enerji (eV)	-2,95	-3,20	-2,39	-2,76	-2,78	-3,13

**Çizelge 4.3.** LiZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler	LDA		PBE		PW91	
	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Kesilim Enerjisi (eV)	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV
Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	4,106	4,165	4,258	4,324	4,248	4,325
Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	6,951	7,025	7,231	7,086	7,343	7,091
Örgü Hacmi ( $V$ ) (Å <sup>3</sup> )	101,510	105,546	113,554	114,732	114,773	114,867
Toplam Enerji (eV)	-3920,882	-2878,664	-3912,747	-2888,352	-3915,831	-2890,234
Enerji-Li (eV)	-185,877	-5,1642	-188,036	-5,2296	-188,036	-5,2296
Enerji-Zn (eV)	-1710,2	-1282,05	-1708,15	-1287,65	-1708,15	-1287,65
Enerji-Sb (eV)	-148,416	-146,123	-146,943	-146,752	-146,943	-146,752
Kohesif Enerji (eV)	-2,96	-2,86	-2,42	-2,39	-2,94	-2,70

**Çizelge 4.4.** LiCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ), kristal örgü hacmi ( $V$ ) ve toplam enerji ( $E$ ) değerleri.

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler	LDA		PBE		PW91	
	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Kesilim Enerjisi (eV)	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV	400 eV	900 eV
Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	4,378	4,433	4,553	4,565	4,562	4,562
Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	7,077	7,170	7,320	7,290	7,359	7,303
Örgü Hacmi ( $V$ ) (Å <sup>3</sup> )	117,489	122,017	131,383	131,567	132,639	131,646
Toplam Enerji (eV)	-3066,382	-2665,851	-3060,746	-2673,133	-3062,763	-2674,922
Enerji-Li (eV)	-185,877	-5,1642	-188,036	-5,2296	-188,036	-5,2296
Enerji-Cd (eV)	-1283,82	-1175,74	-1282,99	-1179,99	-1282,99	-1179,99
Enerji-Sb (eV)	-148,416	-146,123	-146,943	-146,752	-146,943	-146,752
Kohesif Enerji (eV)	-2,67	-2,83	-2,14	-2,40	-2,48	-2,70

Trigonal yapıdaki  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve örgü hacimleri ( $V$ ) Çizelge 4.5 ve 4.6’ da diğer deneysel ve teorik çalışmalarla birlikte verildi.  $\text{LiZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{LiCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve örgü hacimleri ( $V$ ) literatürde herhangi bir çalışma olmadığından kıyaslanama yapılamadı.

**Çizelge 4.5.**  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve kristal örgü hacmi ( $V$ ) değerleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar.

	Referans	$\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$					
		LDA		GGA (PBE)		GGA (PW91)	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
$a_0$ (Å)	Bu çalışma	4.40	4,17	4.55	4,32	4.55	4,33
	Deney [1]	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
	Deney [2]	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
	Teori [1]	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44	4.44
$c_0$ (Å)	Bu çalışma	7.45	7,03	7.74	7,09	7.74	7,09
	Deney [1]	7.71	7.71	7.71	7.71	7.71	7.71
	Deney [2]	7.72	7.72	7.72	7.72	7.72	7.72
	Teori [1]	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46	7.46
$V$ (Å) <sup>3</sup>	Bu çalışma	124.66	105,55	138.65	114,73	138.62	114,87

**Çizelge 4.6.**  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşiği için hesaplanan örgü sabitleri ( $a_0$ ), ( $c_0$ ) ve kristal örgü hacmi ( $V$ ) değerleri ile ilgili deneysel ve teorik çalışmalar.

	Referans	$\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$					
		LDA		GGA (PBE)		GGA (PW91)	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
$a_0$ (Å)	Bu çalışma	4.63	4,43	4,80	4,57	4,80	4,56
	Deney [1]	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71
	Teori [1]	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64	4.64
$c_0$ (Å)	Bu çalışma	7.59	7,17	7,87	7,29	7,87	7,30
	Deney [1]	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82
	Teori [1]	7.59	7.59	7.59	7.59	7.59	7.59
$V$ (Å) <sup>3</sup>	Bu çalışma	140.88	122,02	156,98	131,57	157,16	131,64

Çizelge 4.5 ve 4.6' dan görüldüğü üzere, SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için elde edilen sonuçlar, deneysel (Toberer vd., 2010; Zhang vd., 2010; Mewis, 1978) ve teorik (Kai vd., 2013) çalışmalarla oldukça iyi uyum içerisindedir. Ultrasoft pseudopotansiyel ile yapılan hesaplamalarda LDA teorik çalışmalarla, GGA ise deneysel çalışmalarla daha uyumludur. Normconserving pseudopotansiyel ile yapılan hesaplamalarda ise LDA ve GGA her ikisi de teorik çalışmalarla daha uyumludur.

SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için örgü sabitlerinin farklı değerleri için yapılan toplam enerji yakınsamalarından elde edilen değerler Çizelge 4.7 ve 4.8' de verildi.

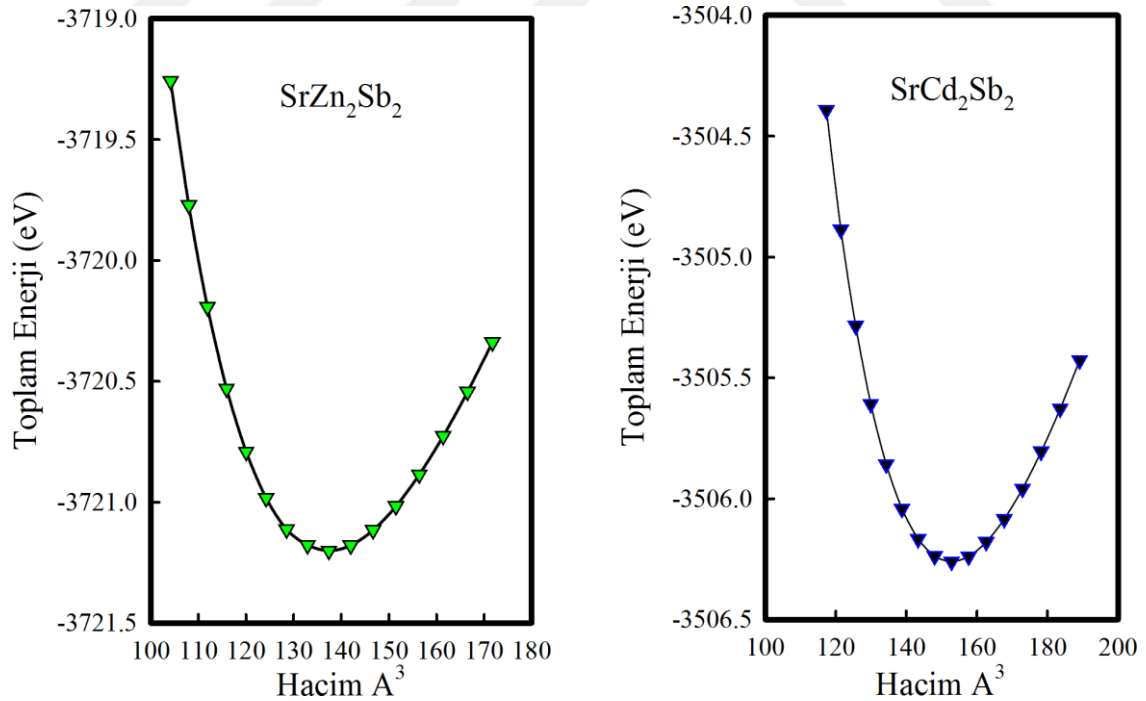
**Çizelge 4.7.** SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için farklı örgü sabitlerinde yapılan yakınsamaya karşılık gelen örgü hacmi ve toplam enerji değerleri.

	Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	Örgü Hacmi ( $V$ ) (Å) <sup>3</sup>	Toplam Enerji ( $E$ ) (eV)	$c_0/a_0$
	4,536	7,7110	137,4070	-3721,2010	1,6997
1	4,4862	7,6255	132,9133	-3721,1773	
2	4,4362	7,5405	128,5186	-3721,1124	
3	4,3862	7,4555	124,2219	-3720,9826	
4	4,3362	7,3706	120,0220	-3720,7904	
5	4,2862	7,2856	115,9179	-3720,5294	
6	4,2362	7,2006	111,9084	-3720,1922	
7	4,1862	7,1156	107,9925	-3719,7710	
8	4,1362	7,0306	104,1690	-3719,2571	
9	4,5862	7,7955	142,0010	-3721,1784	
10	4,6362	7,8805	146,6962	-3721,1153	
11	4,6862	7,9655	151,4937	-3721,0160	
12	4,7362	8,0505	156,3947	-3720,8848	
13	4,7862	8,1354	161,4003	-3720,7257	
14	4,8362	8,2204	166,5116	-3720,5426	
15	4,8862	8,3054	171,7297	-3720,3383	

**Çizelge 4.8.** SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiği için farklı örgü sabitlerinde yapılan yakınsamaya karşılık gelen örgü hacmi ve toplam enerji değerleri.

	Örgü Sabiti ( $a_0$ ) (Å)	Örgü Sabiti ( $c_0$ ) (Å)	Örgü Hacmi (V) (Å) <sup>3</sup>	Toplam Enerji (E) (eV)	$c_0/a_0$
	4,7480	7,8290	152,8320	-3506,2590	1,6490
1	4,6977	7,7467	148,0540	-3506,2364	
2	4,6477	7,6642	143,3767	-3506,1656	
3	4,5977	7,5818	138,7990	-3506,0411	
4	4,5477	7,4993	134,3197	-3505,8570	
5	4,4977	7,4169	129,9379	-3505,6068	
6	4,4477	7,3344	125,6524	-3505,2836	
7	4,3977	7,2519	121,4622	-3504,8856	
8	4,3477	7,1695	117,3662	-3504,3921	
9	4,7977	7,9116	157,7116	-3506,2380	
10	4,8477	7,9940	162,6940	-3506,1781	
11	4,8977	8,0765	167,7802	-3506,0834	
12	4,9477	8,1589	172,9714	-3505,9575	
13	4,9977	8,2414	178,2685	-3505,8040	
14	5,0477	8,3238	183,6728	-3505,6261	
15	5,0977	8,4063	189,1851	-3505,4264	

SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için bu değerlerden elde edilen enerji-hacim eğrisi Şekil 4.3'te görüldüğü gibidir.

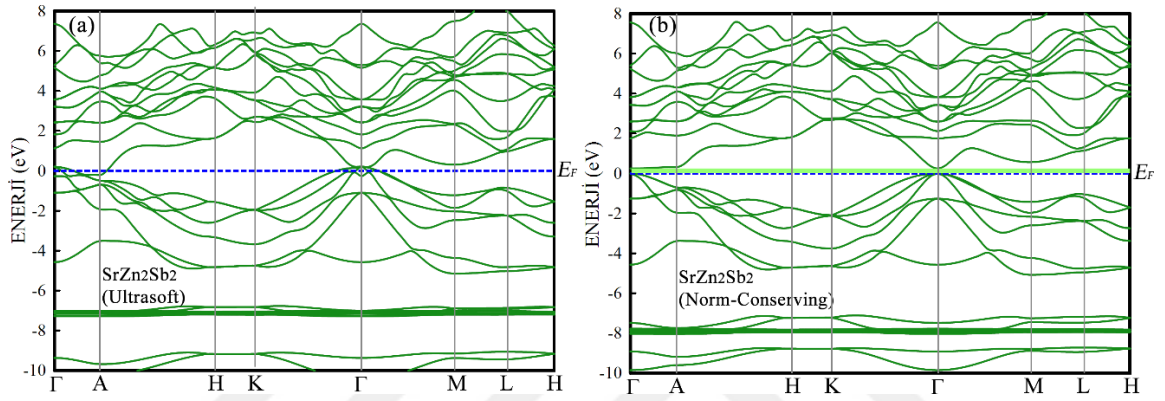


**Şekil 4.3.** SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için toplam enerji-hacim eğrileri.

## 4.2. Elektronik Özellikler

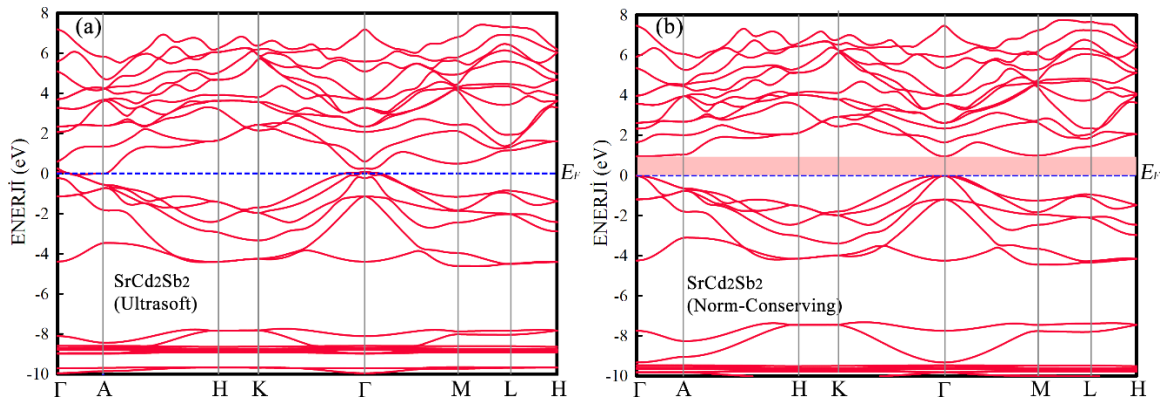
### 4.2.1. Bant Yapıları ve Kısmi Durum Yoğunluğunun Hesaplanması

Tez çalışmasının bu kısmında ise bileşikler için önceden hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak trigonal örgüde yüksek simetri noktalarına karşılık gelen elektronik bant yapıları ve kısmi durum yoğunlukları hesaplandı. Trigonal örgüde yüksek Brillouin bölgesindeki simetri noktaları  $\Gamma$ -A-H-K- $\Gamma$ -M-L-H olarak alındı. Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6' da bileşiklerin bant yapıları verildi.



Şekil 4.4. (a)  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  için ultrasoft pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

(b)  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

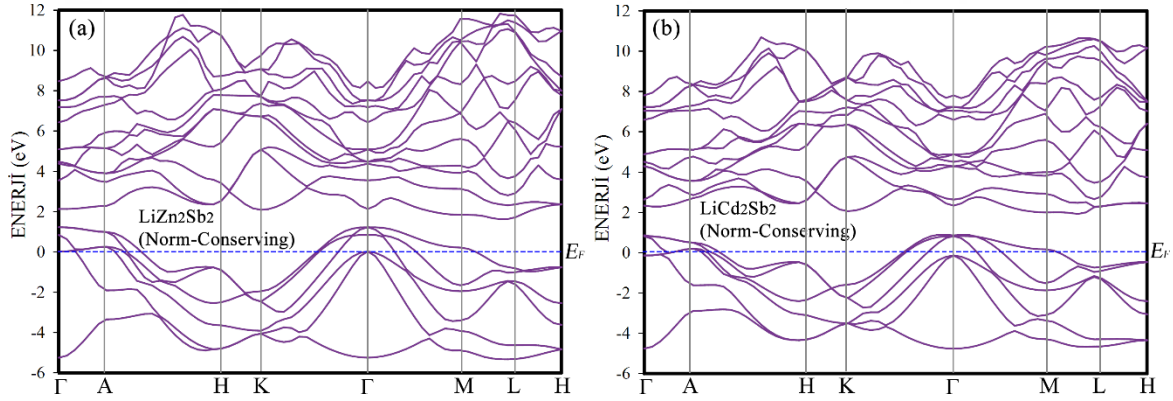


Şekil 4.5. (a)  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  için ultrasoft pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

(b)  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde ultrasoft pseudopotansiyel ile yaptığımız hesaplamalarda bileşiklerin bant yapısında herhangi bir yasak enerji aralığı olmadığından metalik karakter gösterdiği anlaşılır, normconserving pseudopotansiyel ile yaptığımız

hesaplamalarda ise bileşiklerin bant yapısında yasak enerji aralığı tespit edilmiş olup bileşikler yarıiletken özelliktedir.  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için hesaplanan sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla (Toberer vd., 2010; Zhang vd., 2010; Flage-Larsen vd., 2010; Mewis, 1978) karşılaştırıldığında genel olarak uyum içinde olduğu görüldü. Larsen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Flage-Larsen vd., 2010) hibrit fonksiyonel kullanarak yaklaşık 0.29 eV'luk bir yasak enerji aralığı hesaplamışlardır. Bu fark kullanılan pseudopotansiyel farkından ileri gelir. Normconserving pseudopotansiyel ile yaptığımız hesaplamalarda buna yakın yasak enerji aralığı çalışmamızda da hesaplandı. Şekil 4.6 incelendiğinde bileşiklerin metalik karakterde oldukları görüldü.  $\text{LiZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{LiCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için literatürde herhangi bir çalışma olmadığından kıyaslanamadı.



Şekil 4.6. (a)  $\text{LiZn}_2\text{Sb}_2$  için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

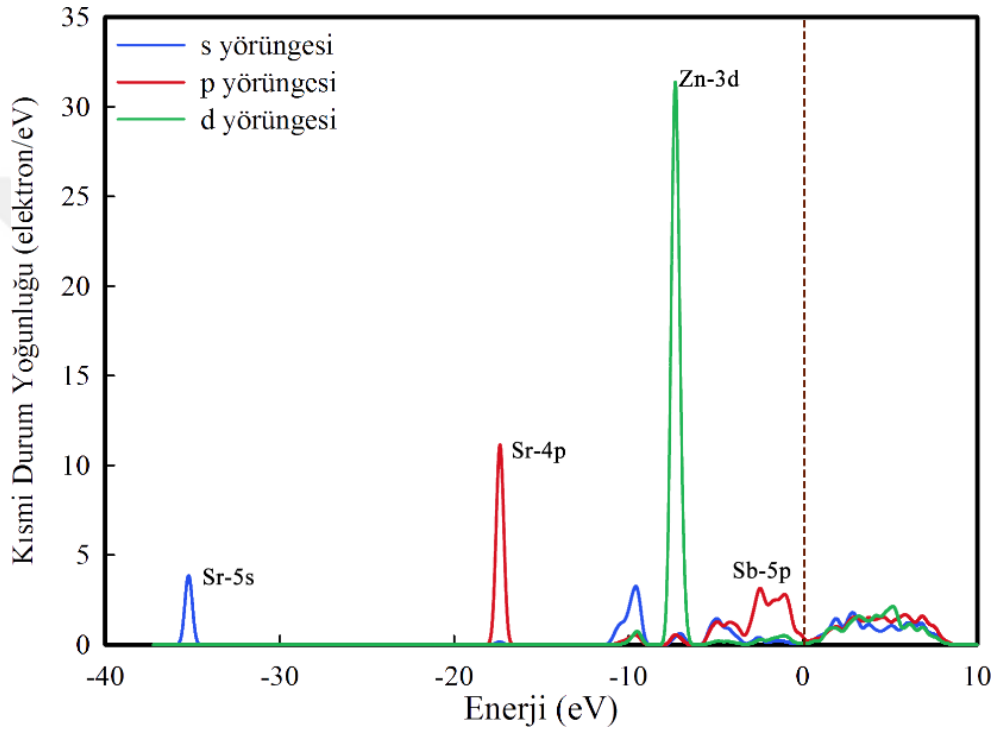
(b)  $\text{LiCd}_2\text{Sb}_2$  için normconserving pseudopotansiyelde elektronik bant yapısı.

Bileşiklerin ultrasoft ve normconserving pseudopotansiyel ile LDA ve GGA (PBE, PW91)' da hesaplanan yasak enerji aralıkları Çizelge 4.9' da verildi.

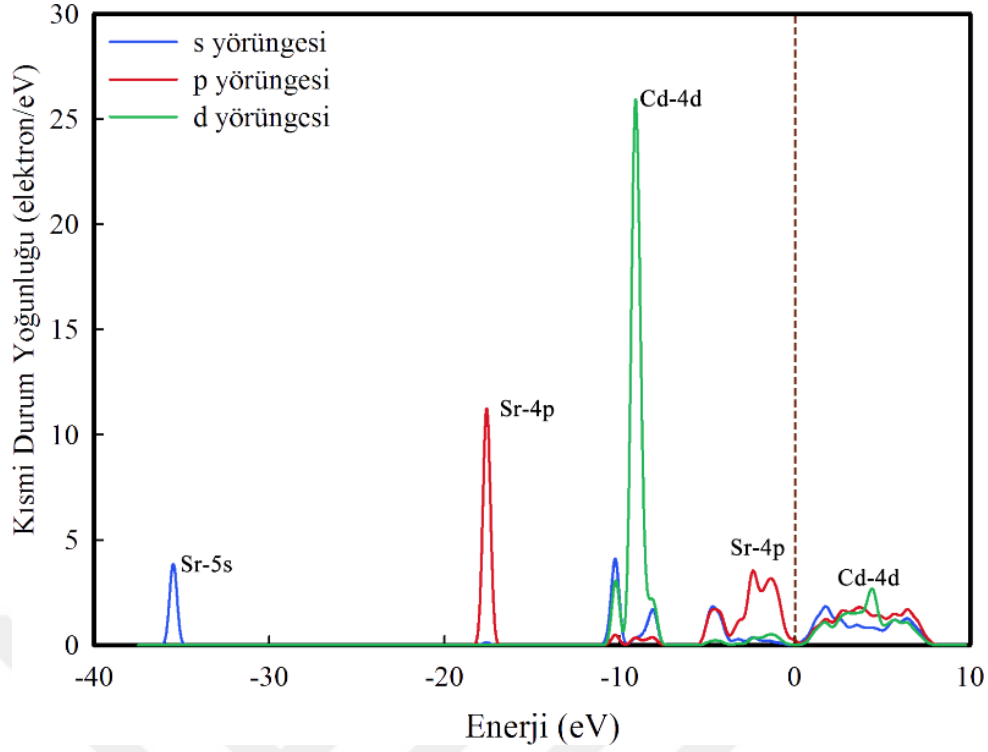
Çizelge 4.9.  $\text{XZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{XCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için yasak enerji aralıkları (eV).

Hesaplama Metodu	LDA		PBE		PW91	
	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
$\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$	Metal	0,12 eV	Metal	0,25 eV	Metal	0,25 eV
$\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$	Metal	0,73 eV	Metal	0,95 eV	Metal	0,95 eV
$\text{LiZn}_2\text{Sb}_2$	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal
$\text{LiCd}_2\text{Sb}_2$	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal	Metal

Durum yoğunluğuna bileşiklerde bulunan atomların tek tek katkısını gözlemleyebilmek ve bir sonraki kısımda verilecek olan optik özellikleri daha iyi açıklayabilmek için kısmi durum yoğunluğu hesabı yapılarak SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için Şekil 4.7 ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için Şekil 4.8’ de verildi. Yaklaşık -20 eV civarında Sr atomu 4p yörüngesinden gelen pik, -10 eV civarında Zn atomunun 3d yörüngesinden gelen pik ve 0-(-5) eV civarında Sb atomunun 5p yörüngesinden gelen pikler için ise Larsen ve arkadaşlarının çalışmasıyla (Flage-Larsen vd., 2010) uyumlu sonuçlar elde edildi.



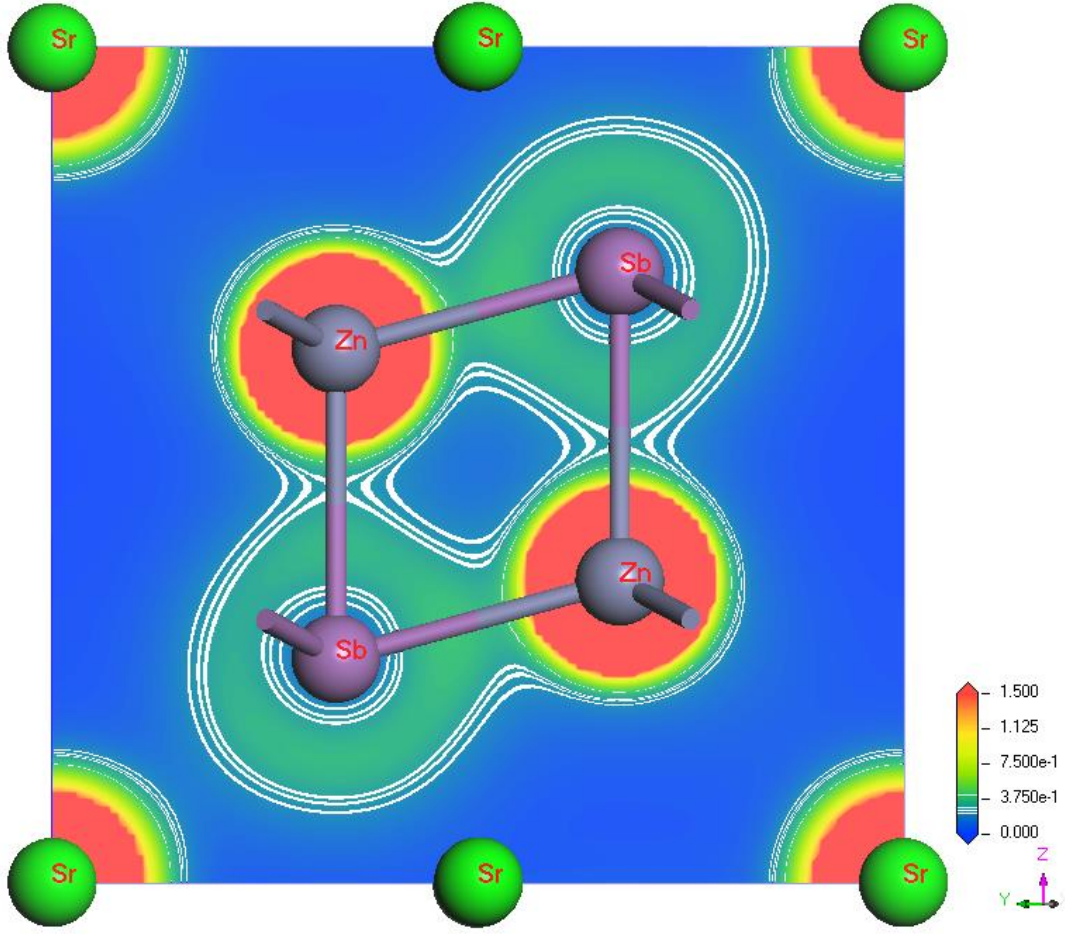
Şekil 4.7. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için kısmi durum yoğunluğu (PDOS).



Şekil 4.8. SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için kısmi durum yoğunluğu (PDOS).

#### 4.2.2. Toplam Elektron Yoğunluğunun Hesaplanması

Tezin bu kısmında çalışılan bileşiklerin bağlanma özelliklerini belirleyebilmek için elektron yoğunluğu hesabı yapıldı. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da verildi. Bütün bileşikler için elektron yoğunluğu atomlar etrafında yoğunlaştığından bileşiklerin iyonik bağlanma yaptıkları söylenebilir. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için elektron yoğunluğu ile ilgili elde edilen sonuçların literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içinde olduğu görüldü. LiZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve LiCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için ise literatürde herhangi bir çalışma olmadığından kıyaslama yapılamadı.



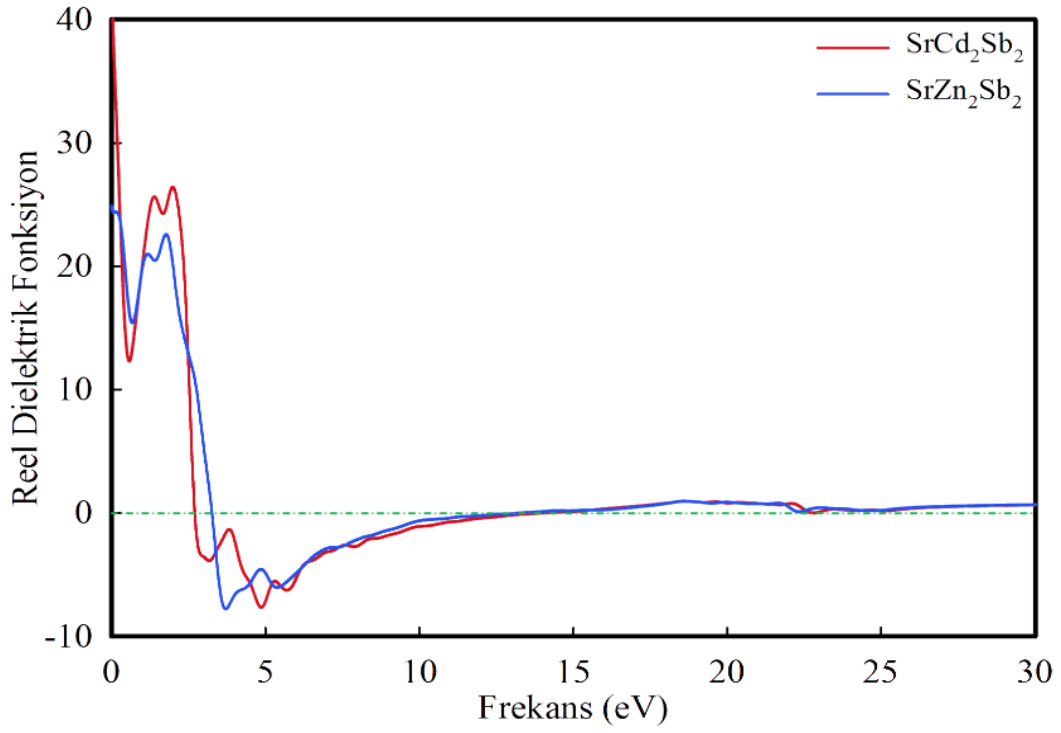
Şekil 4.9. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için toplam elektron yoğunluğu, (110) düzleminde.

### 4.3. Optik Özellikler

Tezin bu kısmında SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için Kramers-Kronig bağıntıları ile hesaplanan temel optik özellikleri verildi. Burada statik dielektrik sabiti, kırılma indisi, soğurma katsayısı ve plasmon frekans değerleri verildi. İlk defa bu çalışmada hesaplanan parametreler aşağıda detaylı olarak tartışıldı.

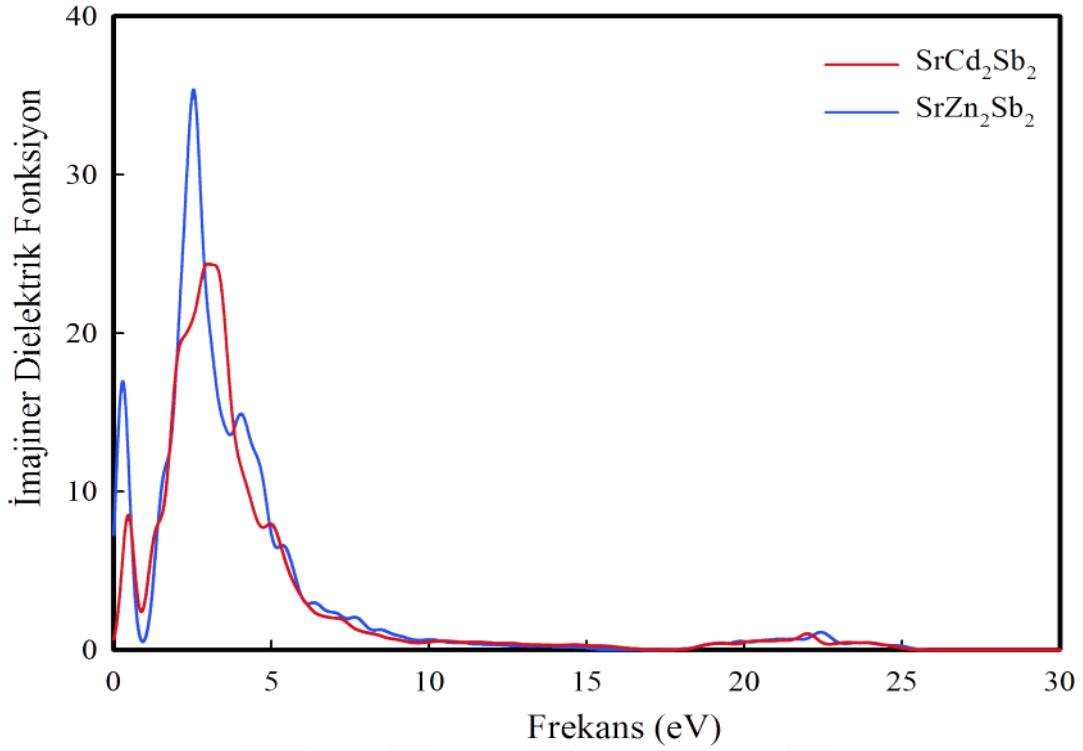
#### 4.3.1. Reel ve İmajiner Dielektrik Fonksiyonun Hesabı

Şekil 4.10' da dielektrik fonksiyonun reel kısmı  $\epsilon_1(\omega)$  ve Şekil 4.11' de imajiner kısmı  $\epsilon_2(\omega)$  verildi.



**Şekil 4.10.** SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için dielektrik fonksiyonun reel kısmı ( $\epsilon_1(\omega)$ ).

Şekil 4.10'a bakıldığında frekansın sıfır olduğu yerde, yani herhangi bir soğurma yok iken oluşan değerler statik dielektrik sabitini verir. Burada statik dielektrik sabiti SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için 21.80 eV ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için ise 24.61 eV değerlerine sahiptir.

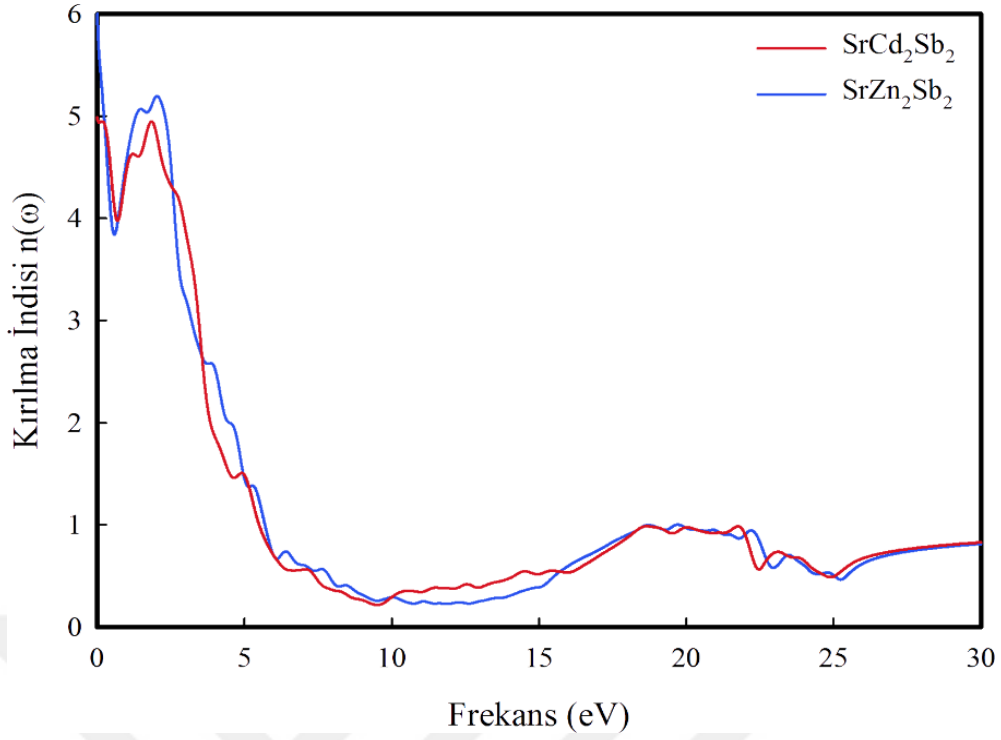


**Şekil 4.11.** SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşikleri için dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı ( $\epsilon_2(\omega)$ ).

Dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı bize incelenen bileşiğin ya da alaşımın yarı iletken ya da metalik olup olmadığı hakkında bilgi verir. SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için Şekil 4.11’ de elektromanyetik ışığa sırasıyla  $\epsilon_2(\omega) = 7.26$  ve  $\epsilon_2(\omega) = 0.77$  değerlerindedir ve frekansın sıfır değerinde başlar. İki bileşik arasındaki bu büyük fark Zn ve Cd elementlerinin atomik konfigürasyonundan ileri gelir. Bu noktalar atom fiziğindeki yarılmalara karşılık gelir ve iletkenlik bandıyla değerlik bandı arasındaki doğrusal optik geçişi temsil eder. Yine burada 0 eV-5 eV aralığında oluşan baskın pikler kısmi durum yoğunluğu Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ den karşılaştırıldığında bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandındaki SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için Sb-5p’ye ve Zn-3d’ye geçerken, SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için ise değerlik bandından Sr-4p ve Cd-4d’ye geçerken oluşan piklerdir.

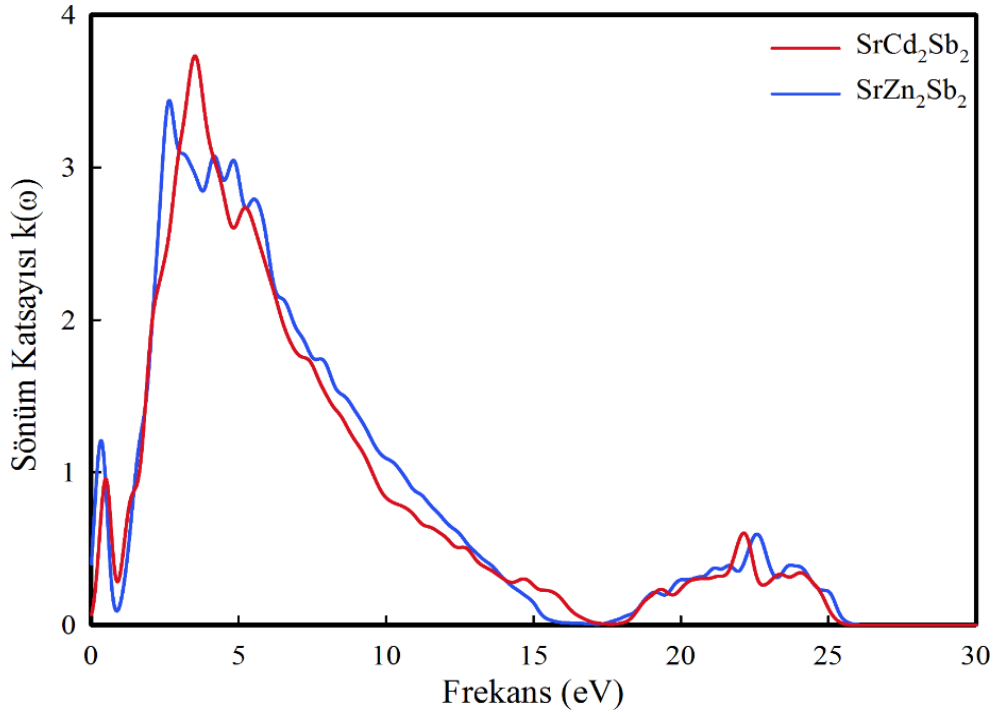
#### 4.3.2. Malzemenin Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı

Bu kesimde önemli bir parametre olan kırılma indisi  $n(\omega)$  ve sönüm katsayısı  $k(\omega)$  değerleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’ te verildi.



Şekil 4.12.  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için kırılma indisi ( $n(\omega)$ ).

$\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için kırılma indisi  $n(\omega)$  sırasıyla frekansın 0 eV değerinde 5.86 ve 4.99 olarak hesaplandı.

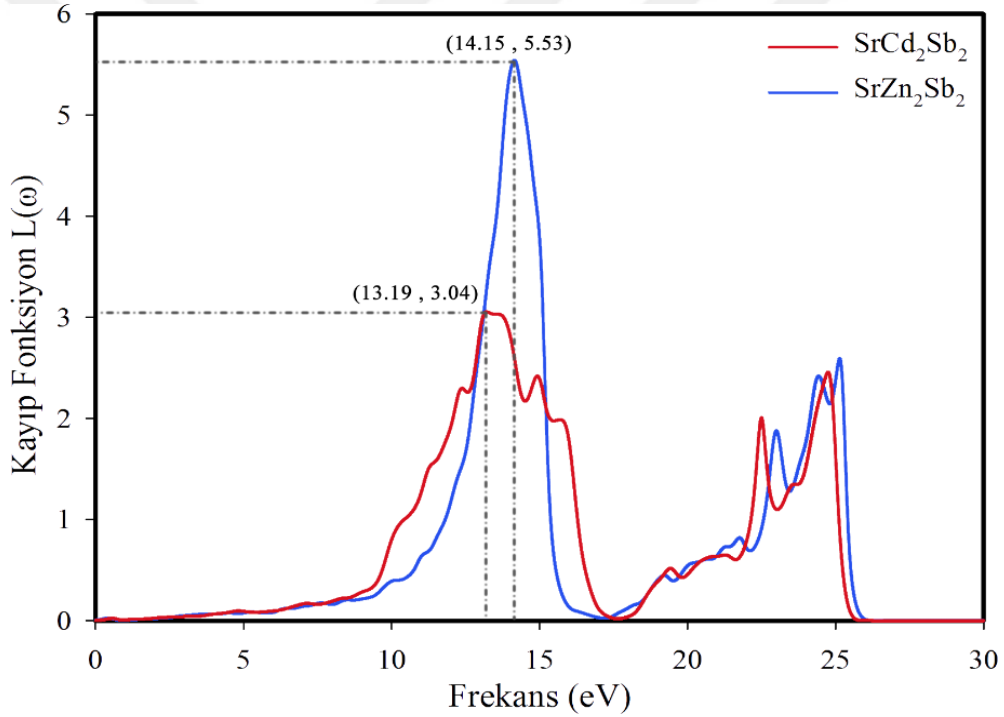


Şekil 4.13.  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için sönüm katsayısı ( $k(\omega)$ ).

Sönüm katsayısı  $k(\omega)$  ise  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  için sırasıyla frekansın 0 eV değerinde 0.38 ve 0.15 olarak hesaplandı.

### 4.3.3. Kayıp Fonksiyon ve Plasmon Frekansının Hesabı

Burada çalışılan frekans aralığındaki en şiddetli duruma karşılık gelen plasmon frekansı ile kayıp (Loss) fonksiyon hesaplandı ve Şekil 4.14' te verildi. Kayıp fonksiyon iletkenlik bandının en alt yörüngesindeki bir elektronun değerlik bandının en üst yörüngesine geçerken kaybettiği enerjinin değişimidir (Korozlu vd., 2009). Plasmon frekansının sol tarafında alaşımlar veya bileşikler yarıiletken özellik gösterirken sağ tarafında metalik özellik gösterir (Korozlu vd., 2009).



Şekil 4.14.  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  bileşikleri için kayıp (Loss) fonksiyonu ( $L(\omega)$ ).

Şekil 4.14' te kayıp fonksiyonunun 0-3 eV aralığında herhangi bir ışıma olmadığı görülür. Bunun sebebi kristallerin hala bu frekanslarda ışınımı soğurmaya devam etmesidir (Yoshida vd., 2000). 10-25 eV aralığında kayıp fonksiyonunun değişimi gözlenir. Bu aralıktaki frekanslarda dielektrik fonksiyon sıfıra çok yakındır. Plasmon frekansı değerleri Şekil 4.14 üzerinde belirtildiği gibi  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  için 14.15 eV ve  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$  için 13.19 eV değerlerine sahiptir.

#### 4.4. Mekanik Özellikler

Elastik sabitler bir bileşiğin ya da alaşımın mekanik ve dinamik özellikleri arasında bir ilişki kurabilmek için sıklıkla kullanılır. Elastik sabitlerin doğru bir şekilde hesaplanabilmesi diğer parametrelerin de doğruluğundan emin olunabilmesini sağlar. Bu kesimde  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşiklerinin elastik ve mekanik özellikler hesaplandı ancak literatürde herhangi bir çalışma olmadığından kıyaslanamadı. Diğer mekanik özellikler ise yine elastik sabitlerden faydalanılarak hesaplandı.

##### 4.4.1. Elastik Sabitler, Bulk Modülü, Kayma (Shear), Young Modülü ve Poisson Oranının Hesaplanması

Bileşikler için hesaplanan elastik sabitler, Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ) Çizelge 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13’ te verilmiştir. Bilindiği üzere elastik sabitlerin hesabında, eğer kristal yapı kararlı ise bilinen mekanik kararlılık şartlarını sağlamalıdır. Trigonal yapıda bir kristalde 5 bağımsız elastik sabit vardır. Düşük simetrik kristallerle çalışıldığında bu çok daha karmaşık bir duruma yol açar (Mouhat vd., 2014). Burada hesaplanan elastik sabitler arasından 6 tane bağımsız sabit verildi. Bunlarda diğer bütün kristal yapılarıdaki mekanik kararlılık şartlarını sağlarlar.

**Çizelge 4.10.**  $SrZn_2Sb_2$  için hesaplanan elastik sabitler ( $C$ ), Bulk modülü ( $B$ ), Kayma (Shear) modülü ( $G$ ), Young modülü ( $E$ ) ve Poisson oranı ( $\nu$ ).

Hesaplama Metodu		LDA		PBE		PW91	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Elastik Sabitler (GPa)	$C_{11}$	105,4	115,9	88,4	94,7	98,7	90,6
	$C_{33}$	85,0	83,3	64,6	74,7	82,8	75,8
	$C_{44}$	-11,6	1,8	31,4	13,7	16,7	9,2
	$C_{12}$	36,8	33,7	27,4	27,8	31,9	30,9
	$C_{13}$	28,8	28,6	26,8	24,8	30,9	24,6
	$C_{14}$	-0,7	-8,1	-7,0	-4,2	-9,9	2,1
Bulk Modülü ( $B$ ) (GPa)		40,0	54,4	44,3	46,2	51,8	46,0
Kayma Modülü ( $G$ ) (GPa)		17,5	12,2	28,5	22,3	22,8	18,5
Young Modülü ( $E$ ) (GPa)		45,8	34,1	70,4	57,7	59,5	48,9
Poisson Oranı ( $\nu$ )		0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3
Mekanik Kararlılık Şartları	1 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	2 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	3 şart	Hayır	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet

**Çizelge 4.11.** SrCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler (*C*), Bulk modülü (*B*), Kayma (Shear) modülü (*G*), Young modülü (*E*) ve Poisson oranı (*ν*).

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler		LDA		PBE		PW91	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Elastik Sabitler (GPa)	C <sub>11</sub>	82,8	102,2	72,3	85,3	75,5	78,7
	C <sub>33</sub>	70,8	75,8	63,5	66,5	66,7	65,9
	C <sub>44</sub>	5,7	19,6	16,6	21,6	17,7	13,9
	C <sub>12</sub>	34,8	35,2	27,5	27,0	26,7	33,9
	C <sub>13</sub>	28,4	27,4	25,5	22,8	21,2	23,3
	C <sub>14</sub>	1,6	-7,0	-2,6	-4,1	-3,1	3,4
Bulk Modülü ( <i>B</i> ) (GPa)		46,4	50,4	40,4	42,1	39,4	42,3
Kayma Modülü ( <i>G</i> ) (GPa)		13,5	25,6	19,4	24,9	21,4	18,6
Young Modülü ( <i>E</i> ) (GPa)		37,0	65,6	50,2	62,5	54,4	48,7
Poisson Oranı ( <i>ν</i> )		0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mekanik Kararlılık Şartları	1 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	2 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	3 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet

**Çizelge 4.12.** LiZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler (*C*), Bulk modülü (*B*), Kayma (Shear) modülü (*G*), Young modülü (*E*) ve Poisson oranı (*ν*).

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler		LDA		PBE		PW91	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Elastik Sabitler (GPa)	C <sub>11</sub>	78,4	73,5	67,1	53,9	55,6	52,7
	C <sub>33</sub>	52,0	65,8	48,1	64,6	26,9	60,1
	C <sub>44</sub>	17,4	18,1	12,6	9,4	16,2	9,6
	C <sub>12</sub>	36,3	43,8	24,9	35,5	37,6	27,9
	C <sub>13</sub>	29,5	16,4	34,0	9,3	51,4	16,0
	C <sub>14</sub>	-8,3	-6,0	-4,3	-4,7	-2,5	-5,0
Bulk Modülü ( <i>B</i> ) (GPa)		43,2	40,0	40,7	31,0	47,0	31,7
Kayma Modülü ( <i>G</i> ) (GPa)		17,2	17,5	14,1	10,8	13,6	11,5
Young Modülü ( <i>E</i> ) (GPa)		45,4	45,8	37,8	29,1	37,3	30,9
Poisson Oranı ( <i>ν</i> )		0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
Mekanik Kararlılık Şartları	1 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	2 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır	Evet
	3 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet

**Çizelge 4.13.** LiCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> için hesaplanan elastik sabitler (*C*), Bulk modülü (*B*), Kayma (Shear) modülü (*G*), Young modülü (*E*) ve Poisson oranı (*ν*).

Hesaplama Metodu Hesaplanan Nicelikler		LDA		PBE		PW91	
		ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving	ultrasoft	norm conserving
Elastik Sabitler (GPa)	C <sub>11</sub>	71,3	63,2	62,3	49,3	68,2	49,9
	C <sub>33</sub>	85,0	72,6	80,1	56,6	97,4	56,8
	C <sub>44</sub>	21,6	13,5	14,6	5,8	17,1	4,5
	C <sub>12</sub>	34,4	34,7	34,2	33,8	38,7	33,3
	C <sub>13</sub>	14,4	11,8	23,5	8,3	32,1	7,4
	C <sub>14</sub>	-6,8	-4,3	-6,3	-3,0	-5,2	-2,8
Bulk Modülü ( <i>B</i> ) (GPa)		39,3	35,0	40,8	28,2	48,5	27,8
Kayma Modülü ( <i>G</i> ) (GPa)		21,5	15,9	14,9	8,6	17,1	8,1
Young Modülü ( <i>E</i> ) (GPa)		54,5	41,5	39,9	23,4	46,0	22,3
Poisson Oranı ( <i>ν</i> )		0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4
Mekanik Kararlılık Şartları	1 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	2 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet
	3 şart	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet

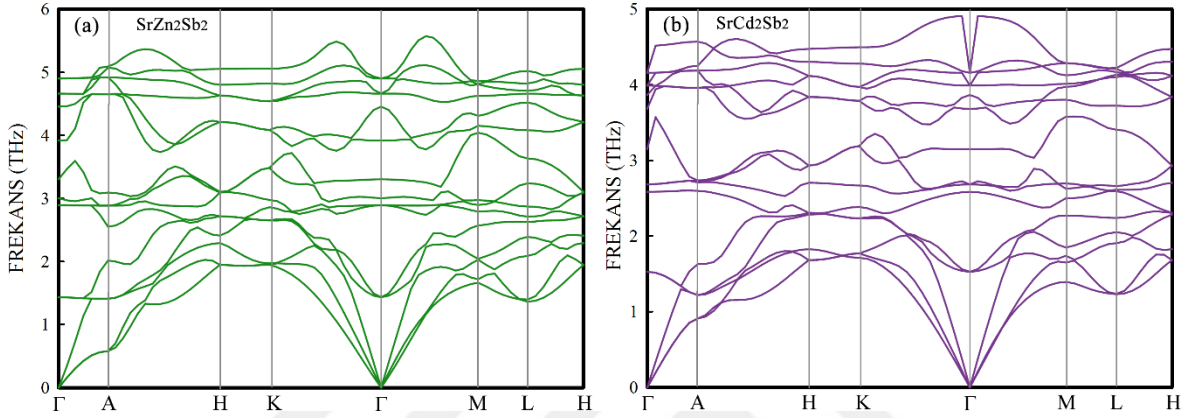
Burada hesaplanan Bulk modülü (*B*), Kayma (Shear) modülü (*G*), Young modülü (*E*) ve Poisson oranı (*ν*) özellikle malzeme biliminde ve endüstriyel uygulamalarda oldukça büyük öneme sahiptir. Bir kristalin Bulk modülü ve Kayma (Shear) modülü, mekanik özelliklerin karakterizasyonu açısından diğer hesaplanan değerlerin doğruluğunu ölçebilmek için önemli bir fiziksel niceliktir.

Burada bileşikler için hesaplanan Bulk modülleri ve Kayma modülleri birbirine oldukça yakındır. Young modülü değerleri birbirine yakındır ancak çok büyük değerler olduğu söylenemez. Yani bu bileşiklere kırılıgandır denilebilir. Diğer taraftan Poisson oranı bir kristalin bağlanma özelliğini veren niceliklerden biridir. Eğer *ν* değeri 0.1 civarında ise kovalent bağlı, 0.25 civarlarında ise iyonik bağlı olduğu söylenebilir. Çizelge 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13' ten çalışılan bileşiklerin iyonik bağlı olduğu söylenebilir. Kesim 4.2.2'de de toplam elektron yoğunluğu tartışılırken yine iyonik bağlı oldukları vurgulandı. Yine burada elde edilen değerler literatürde başka bir çalışmaya rastlanılmadığından kıyaslama yapılamadı.

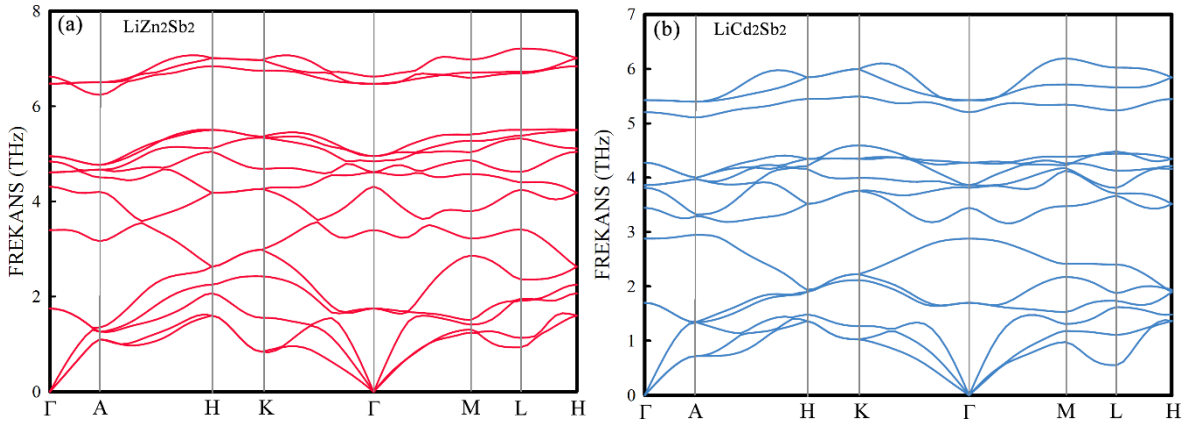
## 4.5. Dinamik Özellikler

### 4.5.1. Fonon Dispersiyon Eğrileri

$XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri hesaplanarak Şekil 4.15 ve 4.16' da verildi. Bu özelliklerle ilgili literatürde herhangi bir çalışma olmadığından kıyaslama yapılamadı.



Şekil 4.15. (a)  $SrZn_2Sb_2$  bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.  
(b)  $SrCd_2Sb_2$  bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.



Şekil 4.16. (a)  $LiZn_2Sb_2$  bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.  
(b)  $LiCd_2Sb_2$  bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi.

Tüm bileşikler için H-K simetri noktaları arasında optik ve akustik dallar üst üste gelmiştir.  $\Gamma$  simetri noktasında ise optik ve akustik bölgeler üst üste gelmişlerdir.

#### 4.6. Termodinamik Özellikler

Bileşiklerin termal özellikleri 0-1000 K aralığında hesaplandı. Debye sıcaklığı ve ısı kapasitesi gibi termodinamik özellikler, malzemelerin titreşim frekanslarının basınç ve sıcaklık altındaki davranışları hakkında bilgi verir. Malzeme biliminde oldukça önemli bir yere sahip olan enerjinin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibi verilir (Ashcroft vd., 1976);

$$E(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar w}{\exp\left(\frac{\hbar w}{kT}\right) - 1} F(w) dw \quad (4.1)$$

Burada  $E_{zp}$ , sıfır nokta titreşim enerjisi,  $k$  Boltzmann sabiti,  $\hbar$  Planck sabiti ve  $F(w)$  fonon durum yoğunluğudur.  $E_{zp}$  şöyle hesaplanır (Ashcroft vd., 1976);

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \int F(w) \hbar w dw \quad (4.2)$$

Isı kapasitesine örgü katkısı,

$$C_V(T) = k \int \frac{\left(\frac{\hbar w}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar w}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar w}{kT}\right) - 1\right]^2} F(w) dw \quad (4.3)$$

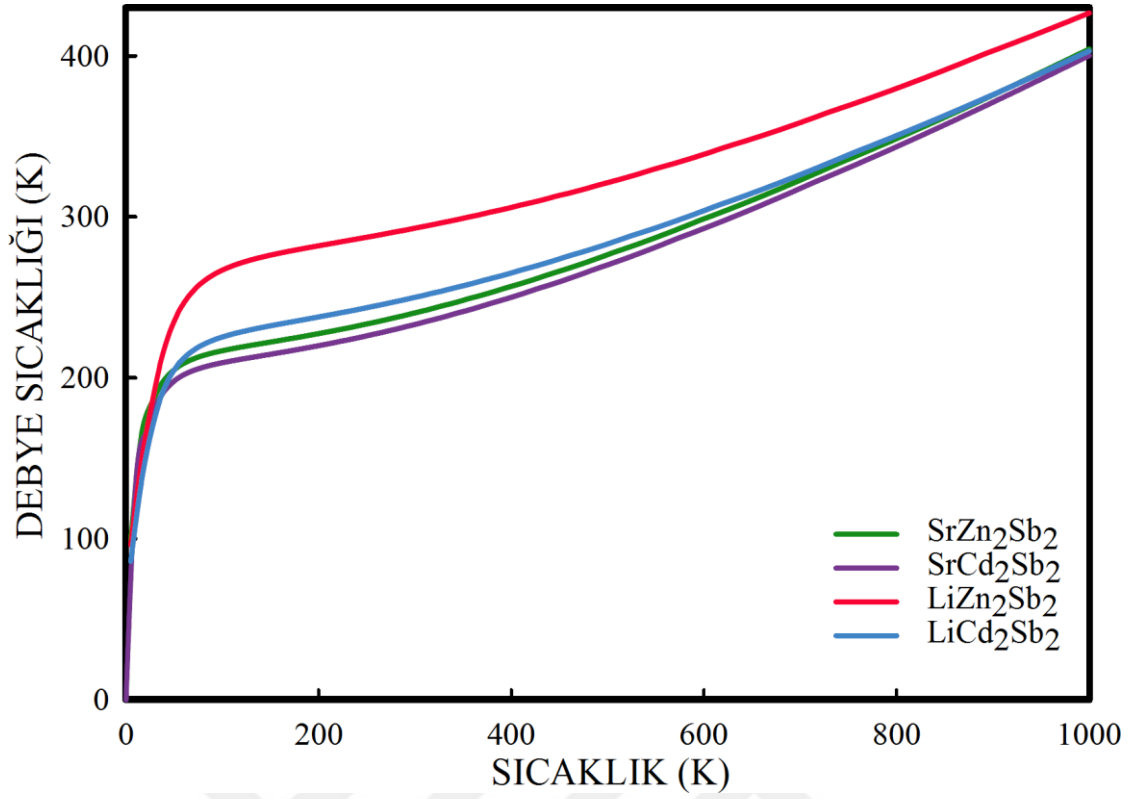
şeklindedir ve Debye sıcaklığı ( $\theta_D$ ), Debye modelinde ısı kapasitesi kullanılarak aşağıdaki şekilde çözülür;

$$C_V^D = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.4)$$

Burada  $N$ , hücre başına atom sayısıdır (Ashcroft vd., 1976).

##### 4.6.1. Debye Sıcaklığı

$XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşikleri için hesaplanan Debye sıcaklığının uygulanan sıcaklıkla değişimi Şekil 4.17' de verilmiştir.

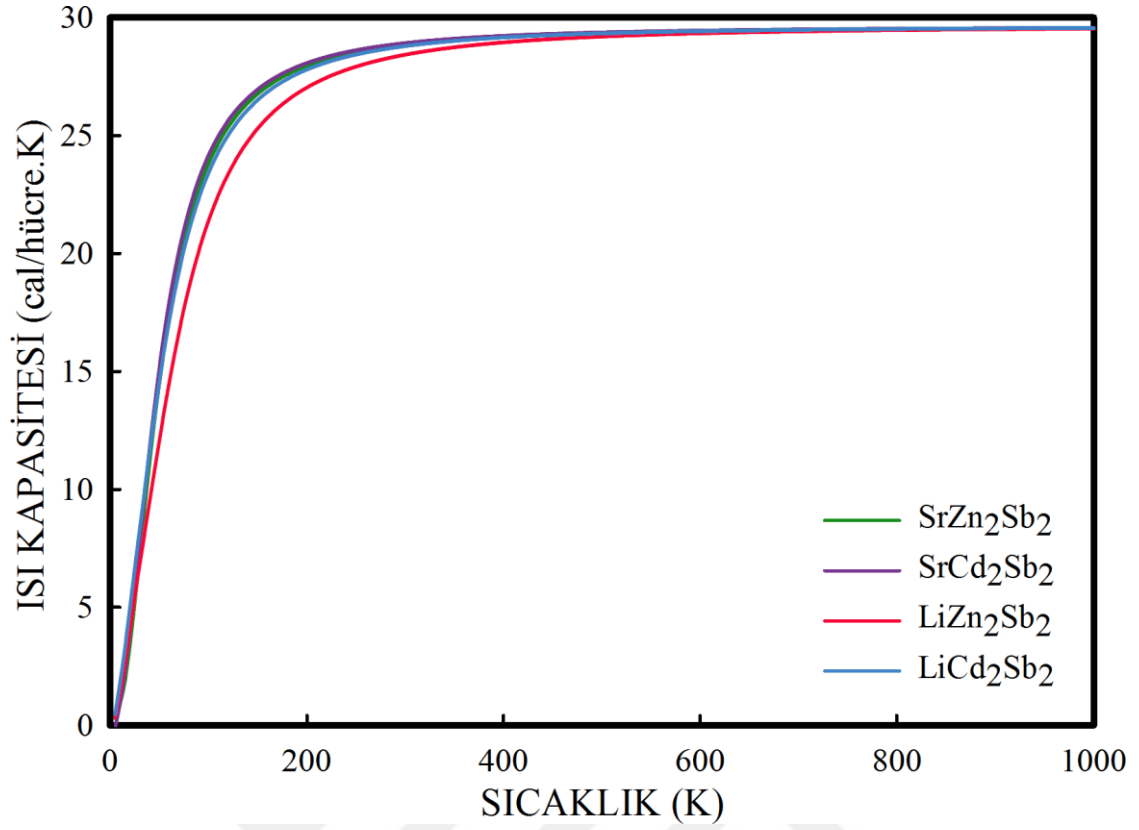


Şekil 4.17.  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  bileşiklerinin Debye sıcaklığı.

Şekil 4.17' den görüldüğü gibi  $LiZn_2Sb_2$  bileşiği diğer bileşiklerden daha yüksek bir Debye sıcaklığına sahiptir. Ayrıca, bütün bileşikler için 25 K'e kadar Debye sıcaklığı hızla artmakta, bu kritik noktadan sonra daha az bir eğilimle artmaktadır.

#### 4.6.2. Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi, bir maddenin sıcaklığını 1 °C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarıdır.  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşikleri için hesaplanan ısı kapasiteleri uygulanan sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.18' de verilmiştir.



**Şekil 4.18.** XZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ve XCd<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> bileşiklerinin ısı kapasitesi.

Şekil 4.18' den görüldüğü gibi çalışılan bütün bileşikler 350 K' e kadar ısı kapasitesi hızla artmakta, 350 K' den sonra artış görülmemektedir. İşte bu kritik değer (350 K) Dulong-Petit limiti olarak bilinir.

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında  $XZn_2Sb_2$  ve  $XCd_2Sb_2$  ( $X=Sr$  ve  $Li$ ) bileşiklerinin yapısal, elektronik, optik, mekanik, dinamik ve termodinamik özellikleri ayrıntılı olarak araştırıldı. Kristallerin deneysel olarak kararlı olduğu bilinen özel olarak Zintl faz adı verilen trigonal fazda incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde kısaca özetlendi.

- Optimizasyonlar LDA, GGA (PBE) ve GGA (PW91) yaklaşımlarıyla ayrı ayrı yapıldı.
- Örgü sabitleri ve kristal örgü hacimleri hesaplandı.  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  bileşikleri için literatürdeki diğer deneysel ve teorik çalışmalarla kıyaslandı ve sonuçların oldukça uyumlu olduğu görüldü.  $LiZn_2Sb_2$  ve  $LiCd_2Sb_2$  bileşikleri için örgü sabitleri ve kristal örgü hacimleri ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı.
- $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  bileşikleri için bant yapıları hesaplanarak çizildi. Elde edilen sonuçlardan metalik kristal oldukları görüldü. Literatürdeki bant yapıları ile ilgili çalışmalarla karşılaştırıldı ve uyumlu oldukları görüldü.  $LiZn_2Sb_2$  ve  $LiCd_2Sb_2$  bileşikleri için bant yapıları ve durum yoğunlukları ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı. Metalik kristal oldukları görüldü.
- Kristalleri oluşturan her bir elementin durum yoğunluğundaki payını görmek için kısmi durum yoğunluğu hesaplandı ve çizildi.  $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  bileşikleri için literatürdeki diğer kısmi durum yoğunlukları ile karşılaştırıldı ve uyumlu oldukları görüldü.  $LiZn_2Sb_2$  ve  $LiCd_2Sb_2$  bileşikleri için ise yine kısmi durum yoğunlukları ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı.
- Toplam elektron yoğunluğu hesabı yapılarak bileşiklerin iyonik bağlı oldukları gösterildi.
- $SrZn_2Sb_2$  ve  $SrCd_2Sb_2$  bileşikleri için yapılan optik özelliklerle ilgili hesaplamalar ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı. Statik dielektrik sabiti, kırılma indisi, soğurma indisi ve plasmon frekansı gibi parametrelerin değerleri belirli bir frekans aralığında şekillerle ifade edildi.
- Hesaplanan optik özelliklerin elektronik bant yapısıyla ilişkisi detaylı olarak tartışıldı.
- Tüm bileşikler için elastik sabitler ve mekanik özellikler ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı. Young modülü hesabından kristallerin çok dirençli olmadıkları sonucuna varıldı.

- Poisson oranı hesaplanarak bileşiklerin iyonik bağı oldukları anlaşıldı. Bu sayede elektron yoğunluğundaki verilen sonuçlarla uyumlu oldukları ifade edildi.
- Bileşiklerin fonon dispersiyon eğrileri, debye sıcaklıkları ve ısı kapasiteleri hesaplandı ve çizildi. Bu özellikler yine ilk olarak bu tez çalışmasında hesaplandı.
- Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların uluslararası dergilerde yayımlanabilmesi için gerekli ön makale hazırlıkları tamamlandı.

Elde edilen bilimsel sonuçların diğer bilim insanlarının yapacakları çalışmalara destek olmasını ümit ediyoruz.



## KAYNAKLAR

- Akkuş, H., Mamedov, A.M., 2007. SbSI Kristalinin Elektronik Optik Özellikleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin Uygulanması, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana. 76-113.
- Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., 1976. Solid State Physics. Saunders College, Philadelphia.
- Aydın, S., Körözlü, N., 2012. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Pratik Bir Giriş (Çeviri). Ankara. 1-31.
- Burns G., 1925. Solid State Physics. Akademik Press, New York. 41, 1-420.
- Ceperley D.M., Alder M.J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45, 566-569.
- Flage-Larsen, E., Diplas, S., Prytz, Ø., Toberer, E.S., May, A.F., 2010. Valence band study of thermoelectric Zintl-phase  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$  and  $\text{YbZn}_2\text{Sb}_2$ : X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory. *Physical Review B*, 81.
- Hartree, D.R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89-110.
- Kai, G., Qigao, C., Jingtai, Z., 2013. Zintl phase compounds  $\text{AM}_2\text{Sb}_2$  (A=Ca, Sr, Ba, Eu, Yb; M= Zn, Cd) and their substitution variants: a class of potential thermoelectric materials. *Journal of Rare Earths*, 31.
- Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics. John Wiley&Sons, Inc, NewYork.
- Korozlu, N., Colakoglu, K., Deligoz, E., 2009. Structural, electronic, elastic and optical properties of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  mixed crystals. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 21.
- Körözlü, N., 2009.  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{X}$  (X=Te, Se, S) Alaşımlarının ve WP, GdX (X=Bi, Sb) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)' ne Dayalı Yöntemlerle Hesaplanması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Marder, M.P., 2000. Condensed Matter Physics, John Wiley&Sons, NewYork. 229.
- Mewis, A., 1978.  $\text{AB}_2\text{X}_2$  Compounds with the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2$  Structure, IV [1] The Crystal Structure of  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{CaCd}_2\text{Sb}_2$ ,  $\text{SrZn}_2\text{Sb}_2$ , and  $\text{SrCd}_2\text{Sb}_2$ . Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, *Deutschland Z. Naturforsch.* 88, 382-384.
- Mouhat, F., Coudert, F.-X., 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90.
- Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y., 1997. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic  $\text{ZrO}_2$ . *Physical Review Letters*, 78, 4063-4066.

- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Pederson, M.R., Singh, D.J., Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46, 6671-6687.
- Perdew, J.P., Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244-13249.
- Perdew, J.P. vd., 2008. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, 100, 136406.
- Probert, M.I.J., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892-7895.
- Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., Payne, M.C., 2002. First principle simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2717-2744.
- Srivastava, G. P., 1990. The Physics of Phonons. *Adam Hilger, Bristol*.
- Troullier N., Martins J.L., 1991. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
- Toberer, E.S., May, A.F., Melot, B.C., Flage-Larsen, E., Snyder, G.J., 2010. Electronic structure and transport in thermoelectric compounds  $AZn_2Sb_2$  (A=Sr, Ca, Yb, Eu). *Dalton Transactions*, 39, 1046-1054.
- URL-1, 2005. Dokuz Eylül Üniversitesi, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (Erişim Tarihi: 16.10.2013)
- URL-2, 2007. U.S. Naval Research Laboratory “Yüksek simetri noktaları” <http://cst.www.nrl.navy.mil/~mehl/phonons/> (Erişim Tarihi: 13.11.2013)
- URL-3, 2008. Nanotürkiye.net “Kuantum Noktacıkları” <http://nanoturkiye.blogspot.com.tr/2008/06/nano-101-kuantum-noktaciklari-1.html> (Erişim Tarihi: 18.11.2015)
- URL-4, 2009. University of Nevraska Lincoln, Physics, [http://physics.unl.edu/~tsymbal/tsymbal\\_files/Teaching/SSP927/Section%2013\\_Optical\\_Properties\\_of\\_Solids.pdf](http://physics.unl.edu/~tsymbal/tsymbal_files/Teaching/SSP927/Section%2013_Optical_Properties_of_Solids.pdf) (Erişim Tarihi: 24.03.2014)
- URL-5, 2011. Kshitij Education India “Elastic Properties of Solids” <http://www.kshitij-iitjee.com/elastic-modulus> (Erişim Tarihi: 07.01.2017)
- URL-6, 2013. Kuark Bilim Topluluğu “Kristal Yapılar” <http://www.kuark.org/2013/05/kristal-yapilar/> (Erişim Tarihi: 18.11.2015)

- URL-7, 2016. Wikipedia “Birch–Murnaghan equation of state”  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Birch%E2%80%93Murnaghan\\_equation\\_of\\_state](https://en.wikipedia.org/wiki/Birch%E2%80%93Murnaghan_equation_of_state)  
(Erişim Tarihi: 12.01.2017)
- Vanderbilt, D., 1990. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892-7895.
- Wang S.Q., Ye H.Q., 2002. Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure. *Physical Review B*, 66, 235111.
- Wilson, J., Hawkes, J.F.B., 1989. Optoelectronics. *Prentice Hall. New York.*
- Wu Z. J., Zhao E. J., Xiang H., Hao X., Liu X., Meng J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles. *Physical Review B*, 76, 054115(1)-054115(15).
- Wu, Z., Cohen, R. E., 2006. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73, 235116.
- Yoshida, M., Koyama, K., Sakon, T., Ochiai, A., Motokawa, M., 2000. Cyclotron resonance of LaSb. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69, 3629-3632.
- Young, D.A., 1991. Phase Diagrams of Elements. *University of California Press, England*, 96-100.
- Yu, R., Jiang, Y., Zhou, R., 2014. “First-principle studies of the stability, electronic and elastic properties of trigonal-type M<sub>2</sub>N (M=Cr, V, Nb and Ta)”. *Solid State Communications*, 186, 32-37.
- Zhang, H., Tang, M.-B., Schnelle, W., Baitinger, M., Man, Z.-Y., Chen, H.-H., Yang, X.-X., Zhao, J.-T., Grin, Y., 2010. Thermoelectric properties of polycrystalline SrZn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> prepared by spark plasma sintering. *Journal of Electronic Materials*, 39.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Uğur YILDIRIM  
Doğum Yeri ve Yılı: Antalya / 20.06.1978



### Eğitim Durumu

	<u>Yıl</u>
Lise : Antalya Çağlayan Lisesi	(1992-1995)
Lisans : 19 Mayıs Üniversitesi-Amasya Eğitim Fakültesi	(1997-2001)
Yüksek Lisans: Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi	(2013-2017)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar

	<u>Yıl</u>
1-MEB İlköğretim Kurumları – Öğretmen	(2002-2008)
2-MEB Ortaöğretim Kurumu (Lise) – Öğretmen	(2008-2010)
3-MEB Halk Eğitim Merkezi - Müdür Yardımcısı	(2010-2014)
4-MEB Halk Eğitim Merkezi – Merkez Müdürü	(2014-2014)
5-MEB Ortaöğretim Kurumu (Lise) – Okul Müdürü	(2014-2015)
6-MEB Antalya Bilim ve Sanat Merkezi – Öğretmen	(2015-2016)
7-MEB Antalya Bilim ve Sanat Merkezi – Md. Yrd.	(2016-.....)