

C-BN HİBRİT YAPILARININ ELEKTRONİK VE PİEZOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK İNCELENMESİ

Hakkı Berat BAYTAR

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Menderes ALYÖRÜK

Temmuz-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Hakkı Berat BAYTAR tarafından hazırlanan “C-BN HİBRİT YAPILARININ ELEKTRONİK VE PİEZOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ” adlı tez çalışması, aşağıda belirtilen jüri tarafından Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek OY BİRLİĞİ ile Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

19/07/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Anabilim Dalı Başkanı, Fizik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Mustafa Menderes ALYÖRÜK
Danışman, Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Eğitimi Anabilim Dalı

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç. Dr. Cem SEVİK
Makine Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. H.Senem AYDOĞU
Fizik Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Doç. Dr. Mustafa Menderes ALYÖRÜK
Bilgisayar ve Öğretim Teknolojileri Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 13 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Mustafa Menderes ALYÖRÜK



Hakkı Berat BAYTAR



C-BN HİBRİT YAPILARININ ELEKTRONİK VE PIEZOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Hakkı Berat BAYTAR

Fizik, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa Menderes ALYÖRÜK

ÖZET

Grafen ve hekzagonal boron nitrat yapıları gelecek nesil elektronik cihazlar için umut vaad eden yapılardır. Grafenin h-BN yapısıyla hibritlenmesi her iki malzemenin modifiye edilmiş özelliklerine sahip yeni yapıların elde edilmesine olanak tanımaktadır. Mekanik enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi ya da tersi olarak tanımlanan piezoelektrik özellik de bunlardan biridir. Bu tez çalışmasında h- BN hibridizasyonunun grafenin bant yapısı ve piezoelektrik özellikleri üzerine etkisi temel-ilkeler prensibine dayalı hesaplamalar ile gerçekleştirilmiştir. Hesaplama sonuçlarımız göstermiştir ki farklı h-BN katkılanması malzemelerin piezoelektrik ve yasak enerji aralığı değerlerinde kontrol sahibi olmamızı sağlamaktadır. Direkt yasak enerji aralığı açıklığı ve ayarlanabilirlik sağlaması bakımından bu malzemelerin güneş pillerinde silikonun yerini alabilecek olması muhtemeldir. Yaygın olarak kullanılan üç boyutlu piezoelektrik malzemelerle kıyaslanabilir piezoelektrik sabiti değerlerine sahip olan C-BN hibrit yapıları yeni nesil nanoboyutlu elektronik uygulamaları için güçlü adaylardır.

Anahtar Kelimeler: Boron-Nitrat, Grafen, Piezoelektrik, Yasak Enerji Aralığı, DFT

THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF C-BN HYBRID STRUCTURES

Hakkı Berat BAYTAR

Physics, M.Sc. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Mustafa Menderes ALYÖRÜK

SUMMARY

Graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) are promising two-dimensional materials for next generation electronics. Hybridization of the graphene with h-BN enables new materials with modified properties of graphene and BN for various applications. Piezoelectricity is one of these implementations, which enables to convert mechanical energy to electrical one or vice versa. Ab-initio based calculations are performed to detailed investigation of the h-BN hybridization effect on band gap and piezoelectricity of graphene. Our results show that different concentrations of h-BN doping facilitate the control on band gap and piezoelectricity of graphene. Direct band gap opening and tunability shows that these structures can be substitute silicon in solar cells. Comparable piezoelectric values with conventional bulk structures shows their promising applications in nanoscale electronics.

Keywords: Boron-Nitride, Graphene, piezoelectric, band gap, DFT

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, gerektiğinde bana abilik yapan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Doç.Dr.Mustafa Menderes ALYÖRÜK'e teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren Cem SEVİK hocama da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu süreçte her zaman yanımda olan sevgili eşim Gizem BEZEK BAYTAR'a, beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

Teşekkürlerin az kalacağı diğer üniversite hocalarımdan da bana 4 yıllık üniversite hayatım boyunca kazandırdıkları her şey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için hepsine teker teker teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak esnek çalışma saatleri tanıdığı için patronum Ferdi ÖZKAN'a çalışmamda desteğini ve bana olan güvenini benden esirgemeyen Sertaç AKGÜN, Can Ozan KAHRAMAN ve Melih İBAK'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması TÜBİTAK 113F333 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GRAFEN	2
2.1. Grafen Nedir?.....	2
2.1.1. Grafenin atomik yapısı.....	4
2.1.2. Grafenin kullanım alanları	6
2.2. Bor-Nitrür Nedir?.....	7
2.2.1. Özellikleri ve kullanım alanları.....	7
2.3. Piezoelektrik Özellik.....	8
3. YÖNTEMLER.....	11
3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Yaklaşımlar	11
3.1.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi	11
3.2. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı.....	15
3.3. Düzlem Dalgalar	16
3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi	18
3.4.1. Pertürbasyon teorisinin temelleri	18
3.5. Sternheimer Yaklaşımı	22
3.6. Varyasyonel Yaklaşım	23
3.6.1. Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin pertürbatif şekli	24
3.6.2. İzole atom için Kohn-Sham problemi	25
3.7. Pseudopotansiyel Yaklaşımı	26
3.7.1. Norm-korunumlu pseudopotansiyeller.....	28
3.8. Projectör Genişletilmiş Dalga Pseudopotansiyeller	32
3.9. Bant Yapısı	34
3.10. Elastik Sabitler	36
3.10.1. Hooke yasası	36

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.11. Genelleştirilmiş Hooke Yasası	37
3.12. Zor – Zorlanma	38
3.12.1. Zorlar ve elastik sabitler.....	40
3.13. İkinci Dereceden Elastik Sabitler	43
3.14. Piezoelektrik Sabitler	45
4. HESAPLAMALAR	47
4.1. Bant Yapısı Hesaplamaları.....	49
4.2. Elastik Sabiti Hesaplamaları	52
4.3. Piezoelektrik Hesaplamaları.....	54
5. SONUÇ	57
KAYNAKLAR DİZİNİ	58
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Karbon atomunun elmas grafit ve grafen yapıları.	2
2.2. Ters örgü vektörleri ve Brillouin bölgesi.	4
2.3. Grafen tabakasının üç boyutlu enerji grafiği.	5
2.4. BN yapısı.	8
2.5. BN yapısı bant aralığı.	8
3.1. Si 'un pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanan bant yapısı grafiği.	35
4.1. C-BN Hibrit yapıları gösterimleri. Kahverengi küreler C, Yeşil küreler B ve mavi küreler N atomlarını tanımlamaktadır.	48
4.2. CBN yapılarının bant grafikleri.	49
4.3. C-BN yapıları BN oranına göre bant aralıkları değer grafiği.	52
4.4. C_{11} değer grafiği.	53
4.5. C_{12} değer grafiği.	54
4.6. C-BN hibrit yapılarının d_{11} piezoelektrik sabitlerinin BN yüzde oranına göre değişim.	55
4.7. C-BN hibrit yapılarının e_{11} piezoelektrik sabitlerinin BN yüzde oranına göre değişim.	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

4.1. Tez kapsamında incelenen Young modülü Poisson oranları optimize edilmiş örgü sabitleri	54
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
BN	Bor-Nitrür
C	Karbon
Si	Silisyum
Ga	Galyum
As	Arsenik
PSP	Pseudopotansiyel (Pseudopotential)
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory)
DFPT	Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (Density Functional Perturbation Theory)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
Å	Angstrom
E_F	Fermi enerjisi
E	Enerji
σ	İletkenlik
ρ	Yoğunluk
OPW	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
E_g	Yasak bant aralığı
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan
BZ	Brillouin Bölgesi
e_{11}	Piezoelektrik stres sabitleri
d_{11}	Piezoelektrik zorlanma sabitleri
C_{11} ve C_{12}	Elastiklik sabitleri
a_0	Örgü sabiti
Y	Young modülü
ν	Poisson oranı

1. GİRİŞ

Nanomateriyal geliştirme süreçlerindeki hızlanma, trendlerdeki değişikliklerle birlikte ilk günlerinden itibaren bir teknoloji terkedilip, daha etkili daha verimli yeni teknolojilere yer verilmekte ve bu malzemelerin tüm açılardan analizi gerçekleştirilmektedir. İçinde bulunduğumuz uzay üç boyutludur. Atomların bir araya gelmesiyle oluşan katılar, sıvılar ve gazlar bu uzayda bir hacim kaplar. Günümüzün aktif araştırma alanlarından biriye iki boyutlu ya da bir diğer adıyla tek katmanlı malzemelerdir. Bu malzemelerin yapısı kristalli katılarınkine benzer. Büyük bir iki boyutlu (2D) malzeme grubunu ince yığınlar halinde kombine etmek araştırmacıların malzemelerin özellikleri üzerinde bir kontrol kurmasını ve endüstrideki arzı karşılayacak tanımlamalar yapabilmelerini sağlamaktadır. Bu gelişme, beklenen özelliklere sahip çok katmanlı cihazların yapı birimi olarak kullanılacak atom kalınlığında maddelerden daha birçoğu ayrı ayrı araştırılmasını ve incelenmesini sağlayacaktır (Han vd., 2008; Tang., 2010; Geim ve Novoselov, 2005, 2007 Cao vd., 2015).

2. GRAFEN

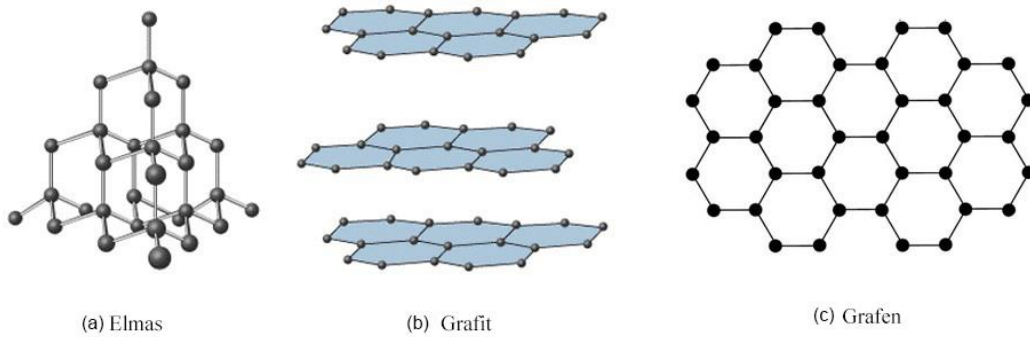
2.1. Grafen Nedir?

Kristal katılarda atomlar uzayda bir hacim kaplayan üç boyutlu, düzenli bir yapı oluşturur. Malzeme çok katmanlıdır ve farklı katmanlar arasında güçlü ya da zayıf bağlar vardır. Örneğin karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan elmas ve grafit üç boyutlu kristalli katıların örnekleridir. Hayli yumuşak bir yapısı olan grafitteki karbon atomları, katmanlar içinde birbirlerine altıgen oluşturacak biçiminde bağlanır. Malzemenin yumuşak olmasının sebebi farklı katmanlar arasındaki bağların zayıf olmasıdır (Morozov vd., 2004, 2005, 2008; Zhang vd., 2005; Young-Woo vd., 2006; Castro vd., 2006, 2009).

Doğadaki en sert malzemelerden biri olan elmasta ise bir katmandaki karbon atomları altındaki ve üstündeki katmanlarda yer alan en yakın dört komşusuyla güçlü bağlar kurar.

İki boyutlu malzemelerde de düzenli bir yapı vardır. Ancak bu malzemelerde atomlar tek bir katmanın içinde yer alır. Aralarında güçlü ya da zayıf bağlar olan farklı katmanlar yoktur. Örneğin karbon atomlarından oluşan grafen gibi (Pisani vd., 2007; Rudberg cd., 2007).

Bugüne kadar kuramsal yöntemlerle 700 civarında tek katmanlı malzemenin kararlı olduğu tahmin edildi. Bu malzemelerin bir kısmı da sentezlendi. Tek katmanlı malzemelerin laboratuvar ortamında elde edilen ilk örneği grafendi (Er-jun vd., 2008; Sujit vd., 2008).



Şekil 2.1. Karbon atomunun elmas grafit ve grafen yapıları.

Grafenin keşfine 1947’de P.R Wallece tarafından grafitin bant yapısı hesaplamaları ile Linus Pauling 1957 yılında grafenin elektronik yapısı ve özellikleri üzerine yayınlandığı makaleleri ışık tutmuştur. 1980’e kadar karbonun sadece üç temel formu olduğu sanılıyordu. (Elmas, grafit, amorf karbon) ve 2004 yılında şaşırtıcı bir şekilde bilim adamları iki boyutlu

grafen kristallerini ayırmayı başardılar (Novoselov vd., 2004, 2005; Vernica vd., 2006; Sudipta vd., 2008; Alwarappan vd., 2012; Tübitak, 2018).

Andre Geim, Kostya Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmayı başardılar ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlediler. Bu olay ilk başlarda pek dikkat çekmedi. Fakat daha sonraları grafende keşfedilen kütesiz Dirac fermiyonları, anormal kuvantum Hall etkisi, oda sıcaklığında balistik taşınma, Klein paradoksu gibi yeni olgular grafende deneysel olarak gözlemlendi (Novoselov vd., 2004; Zhang vd., 2005).

Bu altı yıllık çalışmalarından ötürü 2010 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov grafen üzerine yaptıkları grafenin tanınması, üretimi, izolasyonu ve karakterizasyonu konulu çalışmalarıyla Nobel fizik ödülünü almışlardır. Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, grafit, karbon nanotüp ve fulleren sp^2 melezleşmesinin ürünüyken, elmas ise sp^3 melezleşmesi ve dört-yüzlü ağ örgüsü ile öncekilerden farklı bir kategoride değerlendirilir. Grafen, iki boyutlu planar(düzlemsel) yapıların çok ender örneklerinden birisidir (Andrea ve Philip, 2009).

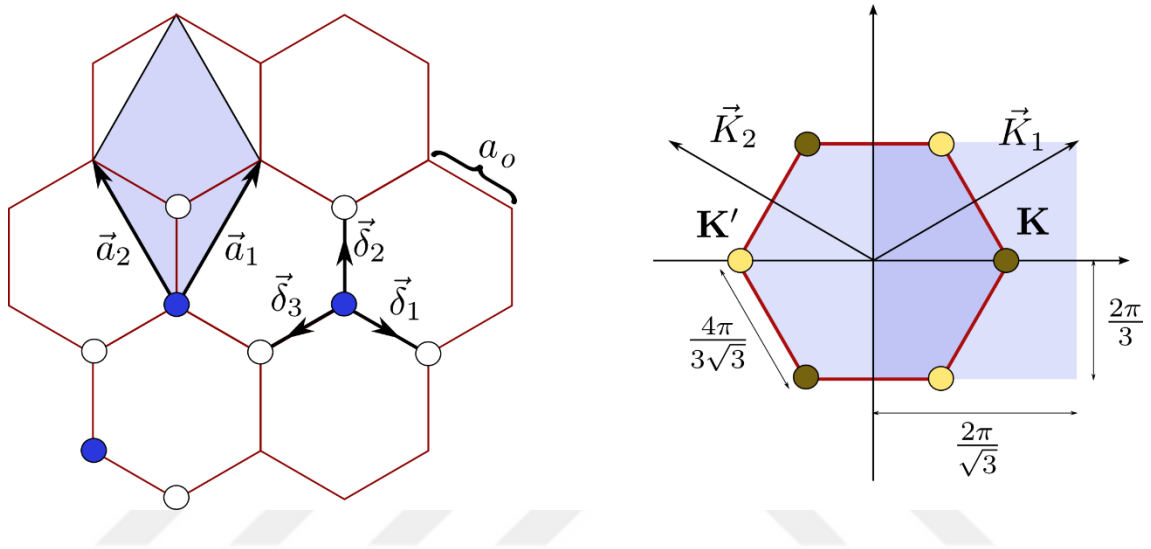
Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafen malzemesine sıra dışı özellikler kazandırmaktadır.

Grafen yapısında karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte, iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafendeki güçlü karbon bağları, ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır.

Karbon nanotüpler, C_{60} molekülleri ancak yapay yollarla sentezlenebilirken elmas ve grafit doğada serbest olarak bulunabilmektedir. Termodinamiksel hesaplamalara göre karbonun grafit fazı elmastan dahi daha karardır. Fakat bunlara rağmen grafitin tek katmanlı hali olan grafen malzemesin sentezlenmesi 2004 yılına kadar gerçekleşmemiştir. Hatta L. D. Landau ve R. Peierls gibi önemli fizikçiler grafen gibi iki boyutlu malzemelerin teorik olarak kararlı olamayacaklarını; bu kararsızlığın düşük sıcaklıklarda bile malzemenin dağılmasına yol açacağını öngörmüşlerdir. Grafenin kararlı yapısının altında yatan sebebin yüzeye dik termal dalgalanmalar olduğu düşünülmektedir.

2.1.1. Grafenin atomik yapısı

Grafenin kristal yapısı, Raman ve Rayleigh gibi yüksek çözünürlüklü mikroskopi yöntemler ile incelenmiş ve bal peteği şeklindeki ağ örgüsü ispatlanmıştır. Grafenin kristal yapısı Bravais örgüden değildir. Daha çok birim hücrede 2 karbon atomu bulunduran üçgensel örgü kullanılarak ifade edilebilir.



Şekil 2.2. Ters örgü vektörleri ve Brillouin bölgesi.

Şekil 2.2’de birim hücrede iki adet karbon atomuna sahip grafen tabakasının gerçel uzaydaki örgü vektörleri ile karbon atomunun en yakın komşuluk atomları gösterilmiştir. Birim vektörleri koordinatları basit trigonometrik hesaplamalarla;

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}, 0) \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}, 0) \quad (2.1.)$$

Denklem (2.1.) olarak elde edilir. Merkezde bulunan atomun gidebileceği en yakın mesafedeki atomlarına olan uzaklıkları yine trigonometri yardımıyla

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a(1, 0), \quad (2.2.)$$

denklem (2.2.) şeklinde hesaplanır.

Enerji dağılımı bağıntısını çizmek için Brillouin bölgesinin ve dolayısıyla bu bölgenin yüksek simetriye sahip noktalarının olduğu yerlerin belirlenmesi gerekir. Bunun için de ilk önce gerçel uzaydan momentum uzayına geçmek gerekir. Gerçel uzaydaki örgü vektörlerinden momentum uzayına Denklem (2.3.) ile geçilir:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}, 0) \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}, 0) \quad (2.3.)$$

Sonuç olarak ters örgü vektörlerine ulaşılır. Ters uzayda oluşturulan birim hücre gerçel uzaydaki 90 derece saat yönünde dönmüş olanı ile aynıdır. Elde edilen Brillouin bölgesinin iki köşesi ile merkezi olan K, K' ve M ile adlandırılan Dirac noktaları, enerji dağılımı bağıntısını çizerken kullanılırlar.

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}, 0\right) \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}, 0\right) \quad (2.4.)$$

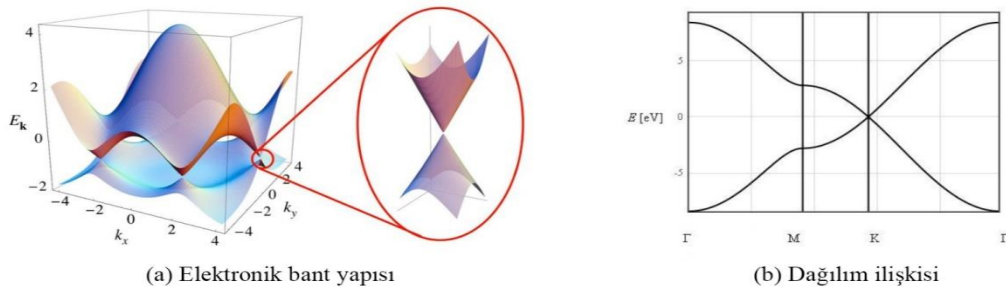
denklem (2.4.) olarak bulunur.

Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır (Wallace, 1947).

Wallace grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlı yapı" dediği çalışmasında grafenin enerji-bant yapısını incelemiş ve bu çalışmasını 3-boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmakta kullanmıştır. Grafendeki yük taşıyıcıları adeta kütleleri yokmuş gibi davranabilmektedirler. Bilinen tight-binding(sıkı-paket) yöntemi ile dalga numarası k olan grafen elektronlarının enerjisi Denklem (2.5.) ile modellenenebilir.

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2(1 + 4\cos^2\pi k_y a + 4\cos\pi k_y a \cdot \cos\pi k_x \sqrt{3}a)} \quad (2.5.)$$

Burada $\gamma_0 \approx 2.8\text{eV}$ en yakın fırlama parametresi enerjisini temsil etmektedir. + ve - işaretleri ise sırasıyla iletkenlik ve valans enerji bantlarına tekabül etmektedir.



Şekil 2.3. Grafen tabakasının üç boyutlu enerji grafiği.

Şekil 2.3' de tek katman grafenin bant yapısını göstermektedir. Enerji K noktasında momentum ile lineer olarak değişmektedir. Kütleli relativistik parçacıkların da uyduğu bu enerji ilişkisi şöyle ifade edilebilir;

$$E = \hbar k v_f$$

Burada ışık hızının ($E = \hbar k c$) yerine fermi hızı $v_f \approx c/300$ gelmektedir. Böyle bir enerji-momentum bağımlılığı sadece grafen için geçerlidir. Diğer sıradan malzemelerde enerji momentuma ikinci dereceden bağımlıdır. İki katmanlı grafen de dahi lineer enerji bağımlılığı yok olmaktadır. Elmas yapıda ise tamamen farklı olarak sistem elektriksel-yalıtkan olarak davranmaktadır.

Grafenin kendine has bir özelliği de oda sıcaklığında elektronların herhangi bir çarpışma olmadan oldukça uzun mesafeleri kat edebildiği bir malzeme olmasıdır. Karbon atomlarının bağ yapmak için dört elektronları vardır. İki boyutlu olan grafende üç bağ yaptıklarından, dördüncü elektron kristalde serbestçe dolaşır ve grafene yüksek iletkenlik kazandırır. Sıradan metallerde, elektron saçılması enerji kaybına ve ısı ortaya çıkmasına sebep olur.

2.1.2. Grafenin kullanım alanları

Her ne kadar grafenin ilk sentezlenişi 2004 yılında gerçekleşmiş olsa da yapılan araştırmalar neticesinde gerçekçi kullanım alanları ortaya çıkarılabilmektedir. Örnek olarak;

- Bataryaların ultra hızlı şarj edilmesi
- Radyoaktif atıkların daha kolay temizlenebilmesi
- Hızlı flash hafızalar
- Güçlü ve daha dengeli aletler ve spor ekipmanları üretilmesi (tenis raketi gibi)
- Grafen temelli güncellenebilen elektronik kağıtlar
- Küçük ve verimli biyosensör cihazlar
- Bataryaların yerini alabilecek süperkapasitörler
- Su geçirmeyen kıyafetler
- Daha sağlam ve hafif uçaklar ve koruma ekipmanları
- Doku yenilenmesinde yardımcı malzeme olarak kullanmak
- Tuzlu suyu, içilebilir suya dönüştürmek
- Doğrudan vücuttaki nöronlara bağlanabilen biyonik cihazlar

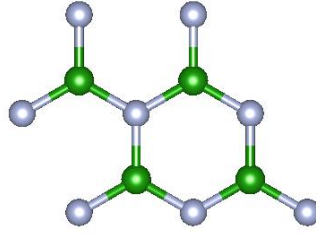
2.2. Bor-Nitrür Nedir?

Bor nitrür(BN) iyi kimyasal, elektriksel ve termal özelliklere sahip olan beyaz renkli bir bileşiktir. Bor nitrür'ün kristal yapısı grafene benzerdir. B ve N, her biri periyodik tabloda karbonun iki yanında bulunduğu için, bu elementlerin bileşiği karbon ile izoelektroniktir. Başka bir deyişle, bor ve azot birleşmesinde karbon-karbon oluşumundaki sayıda elektron bulunur. Bu nedenle BN beyaz karbon ya da beyaz grafit diye de adlandırılır.

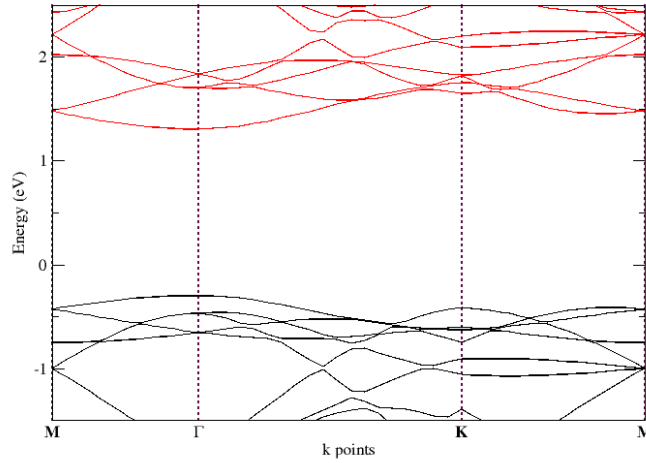
BN bileşikler karbonun polimorfları ile aynı kristal yapılara sahiptir ve taşıdığı özellikler sahip olduğu kristal yapıya göre değişkenlik gösterir. En yaygın bilinen iki formu kübik ve hekzagonal BN(h-BN)'dir.

2.2.1. Özellikleri ve kullanım alanları

Ticari alanda BN'ün iki ayrı kristal formu kullanılmaktadır. Bunlar hekzagonal ve kübik bor nitrürlerdir. h-BN; yüksek sıcaklıklarda refrakter özelliği, yüksek termal şok direnci, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık ve kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle, metalürjide yüksek sıcaklığa dayanım gerektiren uygulamalarda, yağlayıcı olarak yüksek sıcaklık kalıplarında, yalıtkan malzeme olarak elektrik-elektronik endüstrisinde kullanılır. Kübik bor nitrür, elmaştan sonra bilinen en sert malzemedir. Bu özelliği nedeniyle sert malzemelerin kesilmesi ve işlenmesinde, ayrıca yüksek ısı iletkenliği nedeniyle yüksek sıcaklıkta kesme ve aşındırma işlemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. BN yapısı.



Şekil 2.5. BN yapısı bant aralığı.

Grafen ve h-BN yapılarının isomorf olmaları, bunların hibrit yapılarında mümkün olabileceği konusunda öngöründe bulunma imkanı sunmuştur. Ayrıca C-BN hibrit yapılarının grafeni birçok uygulama için kullanışsız olarak tanımlanmasına sebep olan yasak enerji aralığı eksikliği problemini de ortadan kaldıracak ve istenilen yasak enerji aralığı değerlerinin için bu yapıların farklı oranlarda bir araya getirilmesiyle elde edilebileceği düşünülmektedir. C-BN hibrit yapılarının elektronik ve optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiş olmasına rağmen bu yapıların piezoelektrik özellikleri hakkında literatürde yeterli veri bulunmamaktadır. Piezoelektrik özellik ve piezoelektrik malzemeler hakkında bilgi bir sonraki bölümde verilecektir.

2.3. Piezoelektrik Özellik

Yüksek voltaj jeneratörlerinden, akustik dönüştürücülere ve hatta basınç sensörlerine kadar geniş kullanım alanları nedeniyle piezoelektrik malzemeler bilim insanlarının araştırma konuları arasında kayda değer bir yer kazanmıştır. Üzerine uygulanan mekanik basınç sonucunda

elektrik alan ve elektrik potansiyel oluşturma yetisi olarak tarif edilen piezoelektrik özelliğe sahip bu malzemeler genel olarak hareketin ve deformasyonun kontrolü için kullanılırlar. 18.yy. başlarında maddelerin sıcaklık değişimine karşı elektrik potansiyeli üretmesi olan “pyroelektrik” etkinin keşfedilmesi ve daha sonra, 1880 yılında, Pierre ve Jaques Curie tarafından “piezoelektrik etkinin” kuartz, topaz ve turmalin gibi doğal maddeler kullanılarak ispatlanmasından bu yana yoğun olarak çalışılmaktadır (J. Cruie, P. Curie, 1880).

Dünya Savaşında “sonar“ cihazı üretiminde kullanılan piezoelektrik malzemelerin başarısından sonra, II. Dünya Savaşı sırasında bilim adamları doğal malzemelerden daha yüksek piezoelektrik özelliğe sahip insan yapısı piezo-malzemelerin keşfi konusunda çalışmalara yönelmişlerdir. Araştırmalar sonucunda, ses üretimi ve taraması, yüksek voltaj üretimi, elektronik frekans jeneratörü, mikro-balans ve optik cihazların ultra-hassas odaklaması ve benzeri birçok uygulama alanlarında kullanılabilir piezoelektrik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde, atomik çözünürlüğe sahip tarama tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), mikro termal analiz (MTA), yakın-alan optik tarama mikroskobu (SNOM) gibi çok sayıda bilimsel cihazın üretiminde de piezoelektrik malzemeler kullanılmaktadırlar. Söz konusu malzemelere; galyum ortofosfat (GaPO_4), baryum titanat (BaTiO_3), lityum niyobat (LiNbO_3) ve günümüze yaygın olarak kullanılan kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), (PZT)) örnek olarak gösterilebilir. PZT gibi, kurşun içerikli yapıların kullanılmasının insan ve çevre sağlığı yönünden zararlı etkilerinin kanıtlanması, araştırmacıları uygulanabilirlik ve verimlilik yönünden çok kritik alanlarda kullanılan bu maddelerin yerini alabilecek alternatif çözümler aramaya itmiştir.

Bu alternatiflerden biri de 2004 yılında yapılan çalışmalarla elde edilen sodyum niyobat (NaNbO_3), bizmut titanat ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) gibi kurşunsuz piezo-seramiklerdir, ancak bu maddelerin çevresel etkileri ve süreklilikleri henüz kanıtlanmamıştır. Diğer taraftan nano boyut malzeme sentezleme konusunda günümüzde geline noktan hareketle nano boyut malzemelerin piezoelektrik etkilerinin incelenmesi ve artırılması yönünde araştırmalar hız kazanmıştır.

Örneğin, doğal yapısında piezoelektrik özellik göstermeyen bal peteği yapısındaki grafene, farklı atomların eklenmesi ya da yapıda oluşturulacak boşluklar gibi değişikliklerle piezoelektrik özellik kazandırılabilceği, 2012 yılında Ong ve Sharma tarafından yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. Bu yeni nanoboyutlu uygulamalarla yığık (bulk) malzemelerden kaynaklı eksikliklerin giderilip, nano boyutlu cihazların optik, kimyasal ve elektronik özelliklerinin dinamik kontrolünün sağlanmasında kullanılabilmesinin yolunun açılacağı belirtilmiştir (Chandratre ve Sharma, 2012).

Bu çalışmaların temelinde piezoelektrik özellik göstermesi beklenen merkezi simetrik olmayan (noncentrosymmetric) yapıyı grafene kazandırmak için ilkinde, Li, K, H, F ve bunların ikili kombinasyonları olan H ve F, F ve Li atomları yapıya katılanmış, diğer çalışmada ise iki boyutlu grafen yapısında oluşturulan farklı geometrilere sahip boşluklarla bu özellik elde edilmeye çalışılmıştır. Ong ve arkş.'larının çalışmasında katılama sonucu elde edilen piezoelektrik sabit değerleri katkı atomuna bağlı olarak değişiklikler gösterirken, wurtzite bor nitrür yapı için teorik olarak elde edilen $3.3 \times 10^{-1} \text{ pm/V}$ değerine karşılık elde edilen en yüksek değerin $3 \times 10^{-1} \text{ pm/V}$ olduğu gösterilmiştir. Sharma'nın çalışmasında, yapıda oluşturulan dairesel boşluklarla piezoelektrik özellik elde edilmediği ancak üçgen şeklindeki boşluklarla elde edilebildiği ve sonuçların doğal piezoelektrik malzemeler olan kuartz ve bor nitrür nano tüplerle (BNNT) karşılaştırıldıklarında sırasıyla, ~%72, ~%36 verimliliğe sahip oldukları belirtilmiştir (Ong ve Reed, 2012).

Elde edilen bu sonuçlar grafenin alternatif bir piezoelektrik malzeme olabileceği kanısını güçlendirmenin yanında grafen ve grafen benzeri yapıların piezoelektrik özelliklerinin belirlenmesinde teorik hesaplamaların önemini ortaya koymuştur. Bu noktadan hareketle, çalışmada, yaygın olarak kullanılan kurşun içerikli piezo-malzemelerin aksine insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bulunmayan iki boyutlu grafen ve grafen benzeri yapıya sahip bor nitrür (BN) ve C-BN hibrit yapılarının piezoelektrik özellikleri derinlemesine incelenecektir. Özellikle, daha önce piezoelektrik özellikleri üzerine çalışma yapılmamış iki boyutlu BN ve C-BN hibrit yapıları hakkında literatüre özgün ve önemli katkılar sunmak çalışmanın öncelikli hedefleri arasındadır. Yapılacak kuramsal incelemeler sonucunda elde edilecek veriler kullanılarak ileride deneysel uygulaması yapılabilecek cihaz üretimleri için öncü sonuçlar türetilmesi hedeflenmektedir. Çalışma sonuçlarının gerek deneysel planlamanın verimli yapılması gerekse uygulama zamanının kısaltılması konusunda önemli katkılar sağlayacağı şüphesizdir.

3. YÖNTEMLER

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Yaklaşımlar

Sistemin birçok fiziksel özelliğinin kuantum mekaniksel tanımlaması, yani Schrödinger denkleminin yaklaşık olarak çözülmesi çalışmasıdır. Örneğin; kristal, Coulomb kuvveti etkisi altında etkileşen elektronlar ve çekirdek sistemidir. Büyük serbestlik derecelerinden dolayı çok-cisim problemleri bu sistemin çözümü mümkün değildir. Kuantum mekanik yaklaşım kullanarak sistemin fiziksel özelliklerini elde etmek için birçok yaklaşım ve basitleştirme yapmak gerekmektedir. Maddelerin fiziksel özelliklerini atom sayısı ile iyon özellikleri bilgisine göre hesaplayan temel ilkeler PSP yöntemleri bulunmaktadır. Bunların arasında en popülerlerinden biri, son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılan ve elektron sisteminin toplam enerjisinin tahmininde oldukça doğru sonuçlar veren yoğunluk fonksiyon teorisidir (DFT).

Pratikte, DFT yöntemi ile sistemin taban durum toplam enerjisinin hesaplanması; LDA, PSP, Düzlem Dalga (Plane Wave, PW) ve doğrudan küçültme teknikleri (konjuge gradyent algoritması) gibi yaklaşımlar gerektirir.

3.1.1. Yoğunluk fonksiyonel teorisi

Coulomb kuvvetleri etkisi altında etkileşen kuantum mekaniksel elektronlar ve çekirdek sistemi göz önüne alındığında, elektron ve çekirdek arasındaki büyük kütle farkına rağmen, bu kuvvetler elektrik yükleri bakımından aynı mertebede büyüklüğe sahiptirler. Bu durumda, elektronlar çekirdeklerine nazaran daha hızlı hareket ederler. Başka bir deyişle, çekirdeğin hareketi ile elektronlar taban durum konfigürasyonlarını rahatlatmak için hızlı hareket ederler. Elektronların çekirdeklerine karşı bu ani hareketi “adyabatik hareket” olarak adlandırılır. Böylece, çekirdeğin sabit olduğu ve çok-cisim probleminin sabit nükleer pozisyon altındaki elektron dinamiklerine indirgendiği düşünülür. Elektronların ve çekirdeğin hareketlerinin ayrılması “Born-Oppenheimer yaklaşımı” ya da “adyabatik yaklaşım” olarak adlandırılır (Born ve Huang, 1954).

Çekirdeğin sabit bir konfigürasyona sahip olduğu, Born-Oppenheimer yaklaşımına göre dış iyonik potansiyelin etkisinde birbiri ile etkileşen N tane elektron sistemini düşünelim. Çok-cisim sisteminin öz değer denklemi şu şekilde yazılır:

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (3.1.)$$

Burada H hamiltonyendir,

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{dış}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.2.)$$

burada $\mathbf{r}_i$, i.nci elektronun pozisyonu ve $V_{dış}$, çekirdek tarafından elektronlar üzerine etkiyen dış potansiyeldir. Pratikte, çok-elektron sistemi için Denklem (3.1.) denkleminin çözümü çok büyük sayıda serbestlik derecesinden dolayı mümkün değildir.

1964'te Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964), etkileşen sistemlerin potansiyel enerjisinin yük yoğunluğunun fonksiyonu cinsinden ifade edilebileceğini gösterdiler. Toplam enerji fonksiyonelinin minimum değeri, uygun taban durum yük yoğunluğu ile birlikte sistemin taban durumu enerjisidir. Sabit nükleer konfigürasyon için sistemin toplam enerjisi şu şekilde yazılabilir:

$$E_{kristal} = E_{el}[n(\mathbf{r})] + E_{iyon} \quad (3.3.)$$

burada E_{iyon} , iyonlar arasındaki etkileşme ile alakalı Coulombik potansiyel enerjidir ve şu şekilde ifade edilir,

$$E_{iyon} = \frac{e^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad (3.4.)$$

burada toplam, tüm $\mathbf{R}$ pozisyonundaki atomlar üzerindendir ve Z 'ler ilgili atomların atom numaralarıdır. Coulomb etkileşmesi uzun erimli olduğundan, Denklem (3.4.) deki toplam çok yavaş biçimde yakınsar. Bu problem, Ewald Toplam kuralı tekniği ile aşılabılır. Denklem (3.3.) deki denklemindeki $E_{el}[n(\mathbf{r})]$, enerji fonksiyonelleri ile birlikte elektronik kısmın toplam enerjisidir (Brusch ve Phonons, 1982).

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (3.5.)$$

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \quad (3.6.)$$

burada $T[n(\mathbf{r})]$ kinetik enerji fonksiyoneli ve $U[n(\mathbf{r})]$, etkileşen sistemin elektron-elektron etkileşmesinin enerji fonksiyoneli. $V[n(\mathbf{r})]$, elektronik sistemin etkileşme enerjisidir.

$$V[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (3.7.)$$

burada $V_{dış}(\mathbf{r})$, iyon etkilerini ve bazı durumlarda elektrik alan gibi dış kaynakları tanımlayan dış potansiyeldir.

$F[n(\mathbf{r})]$, “evrensel fonksiyonel” olarak adlandırılır. Çünkü bu $V_{dış}(\mathbf{r})$ dış potansiyelinden ve aynı zamanda çalışılan sistemden bağımsızdır. Fakat $V[n(\mathbf{r})]$, evrensel olmadığı için $V_{dış}(\mathbf{r})$ ’ye bağlıdır.

$T[n(\mathbf{r})]$ ve $U[n(\mathbf{r})]$, fonksiyonellerinin kesin şekli, etkileşen elektron sisteminin çok-cisim etkilerinden dolayı bilinmemektedir. Fonksiyoneller klasik olmayan elektron-elektron etkileşmelerini ve tam olarak tanımlanamayan etkileşen elektron gazının kinetik enerjisini içerir.

1965’te, Kohn-Sham evrensel enerji fonksiyonelleri $T[n(\mathbf{r})]$ ve $U[n(\mathbf{r})]$ ’nin karmaşıklığını engellemek için önerdikleri yöntemde denklem (3.5.)’teki toplam elektron enerjisini yeniden düzenlemişlerdir (Kohn ve Sham, 1965).

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] \quad (3.8.)$$

$T_0[n(\mathbf{r})]$, yeni fonksiyoneli kinetik enerji fonksiyonelinin etkileşmeyen kısmıdır, $U_H[n(\mathbf{r})]$, elektron-elektron etkileşmelerinin Hartree enerjisi olarak adlandırılan elektrostatik enerjinin klasik kısmıdır ve şu şekilde verilir;

$$U_H = \frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{r-r'} \quad (3.9.)$$

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, elektron-elektron etkileşmesinin klasik olmayan kısmını ve etkileşen ve etkileşmeyen elektron gazı enerjileri arasındaki farkı içeren “değiş-tokuş korelasyon enerjisi” olarak adlandırılır. $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ ’nin farkları tanımladığı söylenebilir

$$(E_{xc}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] - T_0[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] - U_H[n(\mathbf{r})]). E_{xc}[n(\mathbf{r})]$$

Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin kesin biçimi bilinmemekle birlikte şaşırtıcı şekilde iyi sonuçlar veren bu enerjiyi tahmin etmenin birkaç yöntemi vardır. Bunlardan biri daha sonraki bölümde açıklanacak olan yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA) yöntemidir.

Bu bakış açısından, Kohn-Sham etkin potansiyel altında etkileşmeyen elektronları içeren yardımcı sistemi çok-cisim etkileşme problemine dönüştüren basit bir yöntem önerdiler. V_{etkin} , potansiyeli altında etkileşmeyen bir sistem düşünelim. Tek elektron sisteminin Schrödinger denklemi şu şekilde yazılabilir,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{etkin}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.10.)$$

$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ şartını sağlayan $|\psi_i\rangle$, tek parçacık durumları ve ε_i , öz değerlerdir. i indeksi spin-dejenereliği için $N/2$ ye kadar değer alır. Burada $V_{etkin}(\mathbf{r})$ şu şekilde verilir,

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{dış}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.11.)$$

$V_H(\mathbf{r})$, Hartree potansiyelidir ve şu şekilde tanımlanır,

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.12.)$$

ve $v_{xc}(\mathbf{r})$, elektronik yük yoğunluğuna göre değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevidir.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.13.)$$

Denklem (3.10.), “Kohn-Sham denklemi” olarak tanımlanır. Bu eşitlikler, değiş-tokuş fonksiyoneli tanımlayan çok-cisim etkisini içeren tek-parçacık probleminin bir takımıdır.

Denklem (3.11.)’deki V_{etkin} ifadesindeki tüm terimler $n(\mathbf{r})$ yük yoğunluğuna bağlıdır ve öz-uyumlu olarak Denklem (3.10.) denkleminde Kohn-Sham denklemlerini çözmek gerekmektedir. Yoğunluk için bir tahminde bulunarak $\psi_i(\mathbf{r})$ durum takımlarını içerecek şekilde Kohn-Sham denklemleri çözülebilir. Daha sonra bu durumlara göre yoğunluk aşağıdaki şekilde oluşturulur:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.14.)$$

bu işlem giriş ve çıkış yoğunlukları eşit oluncaya kadar tekrar ettirilir. $\psi_i(\mathbf{r})$, tek elektron durumları elde edildiğinde $T_0[n(\mathbf{r})]$, etkileşmeyen kinetik enerji terimi aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$T_0[n(\mathbf{r})] = -2 \sum_{i=1}^{N/2} \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15.)$$

Etkileşmeyen sistemin toplam enerjisi Kohn-Sham öz değerlerinin toplamıdır:

$$2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = T_0[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{etkin}(\mathbf{r}) = T_0[n(\mathbf{r})] + e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (3.16.)$$

ve

$$T_0[n(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - e^2 \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{dış}(\mathbf{r}) \quad (3.17.)$$

Denklem (3.17.), Denklem (3.8.)'de yerine konulursa;

$$E_{el}[n(\mathbf{r})] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.18.)$$

elde edilir. Denklem (3.16.) ve Denklem (3.18.)'den görüldüğü üzere, Kohn-Sham öz değerleri yardımcı olarak tanımlanan gerçek sistemi temsil etmezler. Denklem (3.18.) deki negatif işaretli terimler tek-parçacık enerjileri toplamını içerir ve çift-hesaplama düzeltmesi olarak bilinirler. Taban durum toplam enerjisi ve yük yoğunluğu DFT'den elde edilen fiziksel niceliklerdir.

3.2. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı

Denklem (3.10.)'daki tek-parçacık Kohn-Sham denklemini çözmeden önce değiş-tokuş korelasyon enerjisinin açık biçimde tanımlanması gerekmektedir. Bu teoride tam olarak tanımlı bilinmeyen tek bileşen olduğundan DFT için büyük problemidir. Fakat, toplam enerjideki değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı oldukça küçüktür ve tahmin edilebilirdir. Kohn-Sham, LDA olarak adlandırılan, homojen elektron gazının her bir küçük hacminin değiş-tokuş korelasyon enerjisinin homojen olmadığı, gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşit olduğunu ve homojen olmayan gazların küçük hacimler için benzer yük yoğunluğuna sahip olduklarını varsaydıkları, $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi için doğru ve pratik olarak uygulanabilir bir yaklaşım önerdiler. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (3.19.)$$

$\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, $\mathbf{r}$ noktasında aynı $n(\mathbf{r})$, yük yoğunluğuna sahip homojen elektron gazında elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşittir. $v_{xc}(\mathbf{r})$, değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ise şu şekilde elde edilir,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (3.20.)$$

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (3.21.)$$

Homojen elektron gazı için LDA kesin sonuç verir ve yavaşça değişen yük yoğunluğu dağılımları için geçerli olması beklenir. LDA basit ve kesin olarak tanımlanabiliyor olmamasına rağmen hesaplama sonuçları umulandan iyi sonuçlar vermektedir.

$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ 'nin iyi bir biçimini elde etmek için Ceperley ve Alder homojen elektron gazında neredeyse kesin sonuçlar veren Kuantum Monte Carlo hesaplamaları yaptılar. Bu sayısal sonuçlara benzer sonuçlar veren birkaç çalışmada incelenmiştir (Ceperley ve Alder, 1980).

Gradyent genişletmeleri gibi yöntemler ile LDA fonksiyonellerini geliştirmenin yolları aranmış ancak bunlar sonsuz sistemler için çok fazla bir katkı sağlamamıştır.

3.3. Düzlem Dalgalar

Çok-cisim problemi Denklem (3.10.) Kohn-Sham denklemleri ile etkin tek parçacık problemine indirgenmiştir. Bu denklemler, periyodik bir katıda dalga fonksiyonunu bilinen fonksiyon takımları cinsinden tanımlayarak çözülebilir. Sonsuz sayıda iyonun statik alanında hareket eden sonsuz sayıda elektrondan dolayı bu problemi çözmek halen zordur. Problemin çözümü için sonsuz sayıdaki her bir elektronik dalga fonksiyonu hesaplanmalıdır, aynı zamanda fonksiyonların baz setleri, her bir fonksiyon için tüm katı üzerinden hesaplanacağından, sonsuzdur.

Mükemmel kristalde, iyonlar periyodik olarak dizilmişlerdir. Öyle ki elektron başına düşen etkin potansiyel de periyodik olacaktır. Bu periyodiklik kristalin ($\mathbf{R}_\mu$), birim hücre uzunluğu ile aynı olacaktır.

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_{etkin}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) \quad (3.22.)$$

Periyodik potansiyelde hareket eden elektronlar “Bloch elektronları” olarak bilinirler ve bu periyodik potansiyel “Bloch Teoreminin” kullanılmasına izin verir. Bu teoremin kullanımı ile sonsuz sayıdaki tek elektron dalga fonksiyonunu kristalin birim hücresindeki sonlu sayıdaki elektrona (veya spin dejenereliğini göz önüne alarak bu sayının yarısına) indirmek mümkün olur. Bloch teoremine göre, periyodik potansiyeldeki dalga fonksiyonu “hücre periyodik kısmı (cell periodic part)” ile “dalga fonksiyonuna benzer (wavelike part)” kısmın çarpımı şeklinde yazılabilir (Ashcroft ve Mermin, 1976).

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] u_i(\mathbf{r}) \quad (3.23.)$$

$\mathbf{k}$ ters Brillouin merkezindeki örgü vektördür ve $u_i(\mathbf{r})$ örgünün periyodikliğinden dolayı periyodik bir fonksiyondur.

$$u_i(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) = u_i(\mathbf{r}) \quad (3.24.)$$

Dalga fonksiyonunun hücre periyodik kısmı ayırık düzlem dalga baz setleri cinsinden ifade edilebilir:

$$u_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.25.)$$

$\mathbf{G}$, ters örgü vektörü ve $c_{i,\mathbf{G}}$ 'ler düzlem Fourier açılım sabitleridir. Denklem (3.25.) Denklem (3.23.)'de yerine konulursa düzlem dalgaların lineer kombinasyonları cinsinden elektronik dalga fonksiyonunu elde edilir.

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (3.26.)$$

Kullanım basitliği ve hesaplama veriminden dolayı DFT 'de düzlem dalga genişletmeleri oldukça fazla biçimde kullanılmaktadır. Örgü periyodik olduğundan doğal olarak taban durumundadır ve atomik pozisyonlara bağlı değildir. Bu yüzden farklı kristal yapılar için de aynı doğruluktadır. Genişletmenin doğruluğu sistematik olarak kontrol edilebilir ve düzlem dalga baz setinin boyutu artırılarak basitçe genişletilebilir.

Bloch teoreminin kullanılması ile problem, sonsuz sayıda elektronik dalga fonksiyonunu hesaplamak yerine, sonsuz sayıdaki $\mathbf{k}$ noktası için sonlu sayıda elektronik dalga fonksiyonu hesaplamasına dönüşür. Her bir $\mathbf{k}$ noktasında, sonlu sayıda mümkün enerji seviyesi dolu olacaktır. Sonsuz sayıda $\mathbf{k}$ noktası olduğundan, bunların hepsini hesaba katmak gerekmez. $\mathbf{k}$ noktalarındaki birbirine çok yakın olan dalga fonksiyonları benzer olacaktır. Öyle ki, tek bir $\mathbf{k}$ noktası üzerinden dalga fonksiyonunu tanımlayarak ters uzay üzerinden dalga fonksiyonları tanımlanabilir. Brillouin bölgesini, özel $\mathbf{k}$ noktası takımlarında tanımlayan oldukça doğru birkaç yöntem mevcuttur. Bunlardan biri, Monkhorst ve Pack yöntemidir. $\mathbf{k}$ noktalarının sayısı sistemin toplam enerjisindeki hata için önemlidir ve $\mathbf{k}$ noktaları sayıları artırılarak yakınsama testi yapılmalıdır (Baldereschi, 1973; Chadi ve Cohen, 1973; Monkhorst ve Pack, 1976).

Denklem (3.26.)'daki seriler, sonsuz olmalıdır; fakat pratikte, serilerin hesaplanabilmesi için kırılmalıdır. $c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})}$, sabitlerinin her biri $\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ kinetik enerjisine sahiptir ve yüksek enerjiye sahip olan düzlem dalgalardan daha çok düşük enerjiye sahip olanlar önemlidir. Uygun “kesme-enerjisi (cut-off energy)” seçimi baz setini sonlu sayıya indirger. Dikkat edilmesi gereken nokta, kesme-enerjisini arttırmanın hata büyüklüğünü azalttığı ve kesme enerjisinin hesaplanan toplam enerji yakınsayana kadar arttırılması gerektiğidir. Sonuç olarak, Denklem (3.26.) Denklem (3.10.)'da yerine koyarak, aşağıdaki Denklem (3.27.) elde edilir.

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{dış}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] \times c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G}')} = \varepsilon_i c_{i,(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \quad (3.27.)$$

burada potansiyeller Fourier bileşenleri cinsinden tanımlanmıştır ve kinetik enerjinin ters örgü gösterimi diyagonaldır. Artık, Kohn-Sham denklemleri oldukça basit bir hal almıştır. Denklem (3.27.) artık ikinci dereceden bir denklemdir ve yukarıda matris elemanları parantez içinde verilen $(H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'})$, Hamiltonyen matrisi diyagonalleştirme yöntemleri ile çözülebilir. Matrisin boyutu kesme-enerjisi ile belirlenir. Bilgisayarlar yardımı ile büyük matrislerin çözümünü kolaylaştıran farklı yöntemler mevcuttur. Çalışmada, Konjuge gradyent yaklaşımı ile Kohn-Sham toplam enerji fonksiyoneli doğrudan minimize eden bir yöntem kullanılmıştır (Payne vd., 1992).

3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi

Taban durum özellikleri, toplam enerji, yük yoğunluğu, denge örgü sabitleri ve bulk modülü gibi sistemin fiziği ile alakalı bilgileri verir. Buna rağmen, deneysel olarak elde edilebilen diğer birçok fiziksel nicelik sisteme uygulanan küçük dış pertürbasyonlar ile doğrudan alakalıdır. Bu pertürbasyonlar arasında, küçük yer değiştirmeler, zor pertürbasyonları ve uygulanan makroskopik elektrik alanlar moleküler sistemler için kısmi öneme sahiptir. Birçok fiziksel özellik, bu pertürbasyonlara bağlı olarak sistemin toplam enerjisinin türevleri ile alakalıdır. Örneğin; çekirdek üzerine uygulanan kuvvet, atomik yer değiştirmelere ve molekülün dipol momentini veren homojen elektrik alana bağlı olarak enerjinin ilk türevi ile alakalıdır. Dielektrik tensörü, Born etkin yük tensörleri, elastik sabitler ve fonon dağılım spektrumları gibi fiziksel büyüklüklerin formülasyonu toplam enerjinin ikinci türevi ile alakalıdır.

3.4.1. Pertürbasyon teorisinin temelleri

Küçük λ pertürbasyonu altında toplam enerjiyi hesaplamak için Schrödinger denklemini aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle \quad (3.28.)$$

$v_{dış}$, dış potansiyeli λ parametresine bağlıdır ve Taylor serisine açılabilir,

$$v_{dış}(\lambda) = v_{dış}^{(0)} + \lambda v_{dış}^{(1)} + \lambda^2 v_{dış}^{(2)} + \dots \quad (3.29.)$$

Dış Denklem (3.29.)’daki potansiyelden kaynaklanan pertürbasyonun sebep olduğu fiziksel büyüklüklerin (toplam enerji, dalga fonksiyonları, elektronik yük yoğunlukları ve Hamiltonyen) değişimi ile ilgilenildiği için $X(\lambda)$ pertürbe olmuş büyüklükler $v_{dış}(\lambda)$ ile aynı biçimde genişletilebilirler.

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (3.30.)$$

Denklem (3.28.)’deki birinci dereceden $H(\lambda)$, Hamiltonyeninin bilindiğini düşünülürse,

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} \quad (3.31.)$$

Denklem (3.30.)’daki gibi $\psi_n(\lambda)$ dalga fonksiyonunu ve $\varepsilon_n(\lambda)$ enerjisi kuvvet serileri cinsinden yazılırsa,

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (3.32.)$$

$$\varepsilon_n(\lambda) = \varepsilon_n^{(0)} + \lambda \varepsilon_n^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_n^{(2)} + \dots \quad (3.33.)$$

Denklem (3.28.)’de Denklem (3.31.), (3.32.) ve (3.33.) yerine konulduğunda,

$$\begin{aligned} H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(H^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + H^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle \right) + \lambda^2 \left(H^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle \right) + \dots = \\ \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda \left(\varepsilon_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle \right) + \lambda^2 \left(\varepsilon_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + \right. \\ \left. \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.34.)$$

Denklem (3.34.)’te $\lambda = 0$ olarak alınırsa, pertürbe olmamış denklemi elde edilir.

$$H^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle = \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3.35.)$$

Denklem (3.34.)’ün λ ’ya göre türevi alınıp $\lambda = 0$ şartı kullanılırsa, Schrödinger denkleminin birinci-derece pertürbasyonu elde edilir,

$$H^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + H^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle \quad (3.36.)$$

Denklem (3.34.)’ün λ ’a göre iki kez türevi alınıp $\lambda = 0$ şartı kullanılırsa, ikinci dereceden pertürbasyonu elde edilir,

$$H^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + H^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle = \varepsilon_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle + \varepsilon_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + \varepsilon_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle \quad (3.37.)$$

$\varepsilon_n^{(1)}$, enerjisinin ilk türevini elde etmek için Denklem (3.36.)’nın soldan $\langle \psi_n^{(0)} |$ ile çarpılması gerekir.

$$\langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | H^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \varepsilon_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \varepsilon_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.38.)$$

$H^{(0)}$ hermitik olduğundan aşağıdaki ifade yazılabilir,

$$\langle \psi_n^{(0)} | H^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \varepsilon_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \varepsilon_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.39.)$$

Denklem (3.38.)'den $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$ şartı kullanılarak, birinci seviye enerjisi,

$$\varepsilon_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (3.40.)$$

elde edilir. Bu teorem, birinci derece pertürbasyon teorisi için temel bir sonuçtur ve enerjinin ilk türevi, sistemi pertürbe olmamış taban durum dalga-fonksiyonları ve $H^{(1)}$ pertürbasyon hamiltonyeni bilinirse elde edilebilir. $\psi_n^{(1)}$, birinci derece dalga fonksiyonlarının hesaplanması gerekmemektedir.

Enerjinin ikinci türevini elde etmek için, (3.37.) ikinci dereceden Schrödinger denklemi soldan $\langle \psi_n^{(0)} |$ ile çarpılır,

$$\varepsilon_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | H^{(1)} - \varepsilon_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (3.41.)$$

Burada şu ifade kullanılır:

$$\langle \psi_n^{(0)} | H^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \varepsilon_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle \quad (3.42.)$$

$\varepsilon_n^{(2)}$, ikinci dereceden enerji türevini elde etmek için $\psi_n^{(1)}$, birinci dereceden dalga fonksiyonun bilinmesine gerek yoktur. $\psi_n^{(1)}$, birinci dereceden dalga fonksiyonları pertürbe olmamış dalga fonksiyonlarının toplamı üzerinden genişletilirler (Griffiths, 2008; Sakurai, 1994).

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} C_{mn}^{(1)} |\psi_m^{(0)}\rangle \quad (3.43.)$$

$C_{mn}^{(1)}$, genişletme sabitleri aşağıdaki şekilde tanımlanırlar:

$$C_{mn}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | H^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}} \quad (3.44.)$$

Denklem (3.43.)'teki $\psi_n^{(1)}$ 'lerin üretimi Kohn-Sham Hamiltonyeninin tam spektrum bilgisini ve dolu olmayan bantlar(iletim bantları) üzerinden toplam gerektirir.

Varyasyonel DFT teorisinin en genel ifadesini elde ettikten sonra, artık enerjinin birinci ve ikinci türevlerini tanımlamak gereklidir. Bu türevler, bu bölümün başında belirtilen büyüklüklerin tanımlanmasında çok önemlidir. $(2n+1)$ teoreminden elde edilen elektronik enerjinin birinci derece değişimi hesaba katılırsa,

$$E^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^n \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| (T + v)^{(1)} \right| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \frac{d}{d\lambda} E_{Hxc}[n^{(0)}] \Big|_{\lambda=0} \quad (3.45.)$$

elde edilir.

Bu denklemde pertürbe olmuş dalga fonksiyonlarının bilinmesine gerek yoktur. Son bölüm, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon enerjileri λ pertürbasyon parametresine açık şekilde bağlı değil ise sıfır olacaktır. Eğer kinetik ve etkileşme enerjileri pertürbasyona açık şekilde bağlı değilse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$E^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^n \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| (v)^{(1)} \right| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle \quad (3.46.)$$

Bu eşitlik, yoğunluk fonksiyoneli formalizasyonundan türetilen Hellmann-Feynman teoremine benzerdir. İkinci seviye enerjisi,

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & \left[\sum_{\alpha=1}^n \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \left| (T + v)^{(1)} \right| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \left| (H - \epsilon_{\alpha})^{(0)} \right| \Phi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle + \right. \\ & \left. \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| (T + v)^{(2)} \right| \Phi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| (T + v)^{(1)} \right| \Phi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle \right] + \\ & \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{Hxc}[n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \frac{d}{d\lambda} \frac{\delta E_{Hxc}[n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r})} \Big|_{\lambda=0} n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & \frac{1}{2} \frac{d^2}{d\lambda^2} E_{Hxc}[n^{(0)}] \Big|_{\lambda=0} \end{aligned} \quad (3.47.)$$

Burada,

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \Phi_{\alpha}^{(0)*}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}) + \Phi_{\alpha}^{(1)*}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (3.48.)$$

ve Denklem (3.47.) Denklem (3.49.) ifadesindeki kısıtlamalar altında $\Phi_{\alpha}^{(1)}$ birinci seviye dalga fonksiyonuna göre minimize edilir ve paralel taşıma ölçüsünde (parallel-transport gauge) Denklem (3.50.) ifadesi elde edilir.

$$\left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| \Phi_{\beta}^{(1)} \right\rangle + \left\langle \Phi_{\alpha}^{(1)} \left| \Phi_{\beta}^{(0)} \right\rangle = 0 \quad (3.49.)$$

$$\left\langle \Phi_{\alpha}^{(0)} \left| \Phi_{\beta}^{(1)} \right\rangle = 0 \quad (3.50.)$$

Bu fonksiyonele uygulanan ve Strenheimer Eşitliği olarak adlandırılan Euler-Lagrange denklemleri şu şekilde verilir,

$$P_c \left(H^{(0)} - e_\alpha^{(0)} \right) P_c |\Phi_\alpha^{(0)}\rangle = -P_c H^{(1)} |\Phi_\alpha^{(0)}\rangle \quad (3.51.)$$

Bu sonuçlar Green fonksiyonu yöntemi ile bağlantıyı sağlar (Gonze, 1995).

3.5. Sternheimer Yaklaşımı

DFT yaklaşımı çerçevesinde sistemin fiziki ile alakalı büyüklüklerin tanımlanmasını sağlayan temel iki yöntem mevcuttur. İlki, “dondurulmuş fonon tekniği (Frozen-phonon technique)” (Yin ve Cohen, 1982) olarak bilinen ve pertürbe olmuş ve olmamış durumlar için katının toplam enerjisini basitçe hesaplayıp nümerik olarak enerji türevlerini tanımlayan bir yöntemdir. Böylece, fonon frekanslarını elde etmek için dinamik matris oluşturulabilir. Bu tekniğin en önemli ve pratik avantajı basit taban durum hesaplamalarına gereksinim duymasındır. Fakat bu yöntem periyodik örgü ile uyumsuz pertürbasyonları sağlamaz. Aynı zamanda, uzayda lineer potansiyele sahip olduğundan homojen elektrik alanı altındaki sistem büyüklüklerini elde etmek mümkün değildir. Dondurulmuş fonon yaklaşımında Brillouin bölge merkezinden uzaktaki fonon frekansları hesaplanmak istenirse, süperörgü kullanılması gerekir bu da hesaplama zamanını arttırır. İkinci yöntem, DFT yaklaşımı çerçevesinde tepki fonksiyonlarının elde edilmesi için pertürbasyon teorisinin kullanılmasıdır. Bu pertürbatif yaklaşımın iki biçimi vardır. Baroni-Giannozzi-Testa (BGT) (Baroni vd., 1987, 2001) biçiminde, Sternheimer denklemleri olarak adlandırılan bir dizi eşitlik lineer tepkilerin elde edilebilmesi için öz-uyumlu olarak çözülür. Gonze biçimi, temel olarak pertürbasyon teorisinin varyasyonel prensip için uygulanmasıdır ve ilk seviye dalga fonksiyonlarının ikinci dereceden enerji türevlerinin varyasyonel ifadelerinin minimize edilmesinden elde edilir. BGT ve Gonze formalizmlerinin her ikisi de kabul edilebilir hesaplama zamanlarında süperörgü kullanımına gereksinim duymadan herhangi bir rastgele dalga vektörü için fonon dağılımını hesaplanmasını sağlar. Lineer tepki teorisindeki bu pertürbatif yaklaşımlar DFPT olarak adlandırılırlar (Gonze, 1995, 1997a, 1997b; Goedecker vd., 1996).

Hesaplamalar bakımından Denklem (3.43.)’deki iletim bantları üzerinden toplamı kaldırmak uygundur, Baroni ve çalışma arkadaşları sistemin birinci dereceden dalga fonksiyonunu hesaplamak için yalnızca dolu durumları içeren bir yöntem önerdiler. Hesaplama zamanı bakımından bu yöntem taban durumundaki Kohn-Sham denklemlerinin çözümüne yakın sonuçlar vermiştir.

Denklem (3.36.)’daki birinci dereceden Schrödinger denklemi $|\psi_n^{(1)}\rangle$ ve $|\psi_n^{(0)}\rangle$ cinsinden yazılırsa,

$$\left(H^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)}\right) |\psi_n^{(1)}\rangle = -\left(H^{(1)} - \varepsilon_n^{(1)}\right) |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3.52.)$$

ortogonallik şartı ile birlikte $\varepsilon_n^{(1)}$, Denklem (3.40.) ile verilir ve “paralel taşıma ölçüsü” olarak adlandırılır.

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_m^{(1)} \rangle = 0 \quad (3.53.)$$

DFT’de birinci seviyeden Kohn-Sham potansiyeli,

$$H^{(1)} = T^{(1)} + v_{dis}^{(1)}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.54.)$$

ve birinci seviye yoğunluğu $\psi_n^{(1)}$ ile hesaplanabilir.

$$n^{(1)}(\mathbf{r}') = \sum_{n=1}^N \psi_n^{(0)*} \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)} \quad (3.55.)$$

Yukarıdaki denklem takımları öz-uyumlu olarak çözülmelidir. İlk olarak uygun bir $H^{(1)}$ tahmininde bulunulur ve bunu takiben Denklem (3.53.)’deki kısıtlamalara göre birinci seviye dalga fonksiyonunu elde etmek için Denklem (3.52.) çözülür. Daha sonra, birinci seviye dalga fonksiyonları kullanılarak Denklem (3.55.) eşitliğinden birinci seviye yük yoğunluğu hesaplanır. Yeni $H^{(1)}$, elde edilen birinci seviye yük yoğunluğu ile hesaplanır. Bu işlemler silsilesi öz-uyum yakalanana kadar devam eder.

3.6. Varyasyonel Yaklaşım

Bir önceki bölümde $\varepsilon_n^{(2)}$, ikinci dereceden enerji türevlerini hesaplamak için gereken birinci seviye dalga fonksiyonları, Steinheimer denklemlerinin doğrudan çözümüyle elde edilir. Alternatif bir yöntem olarak, ikinci seviye enerji türevleri varyasyon prensibi ile elde edilebilir. İkinci seviye enerji türevleri varyasyon prensibine uyan birinci seviye dalga fonksiyonlarının sapmasına bağlı olarak doğrudan minimize edilebilir.

1930’da Hylleraas (Gürel, 2008) tarafından yapılan iki elektronlu sistem hesaplamaları kuantum mekaniksel Hamiltonyenin öz enerjilerinin $(2n+1)$. türevinin öz fonksiyon ve onun ilk n türevi bilgisi ile hesaplanabileceğini gösterdi. Aynı çalışmada öz enerji ifadesinin ikinci seviye türevinin dalga fonksiyonunun ilk seviye türevindeki sapmalardan dolayı varyasyonel olduğu gösterilmiştir. 1956’da yalnızca öz fonksiyonların n . seviyesine kadarki değişiminden kuantum

mekaniksel Hamiltonyenin öz enerjisinin $(2n+1)$. türevini veren Hamiltonyenin küçük pertürbasyon parametreleri ile yavaşça değiştiği düşünülen benzer yöntem Dalgarno ve Stewart (Dalgarno ve Stewart, 1956) tarafından sunuldu. Dupont-Bourdelet (Dupont-Bourdelet vd., 1960) küçük parametrelere bağlı olarak Hamiltonyeni genelleştirmişlerdir. 1961 'de Sinanoğlu (Sinanoğlu, 1961) herhangi bir varyasyonel prensibin çift-mertebe (even-order) varyasyon prensiplerini veren pertürbasyon teorisi ile birleştirilebileceğini gösterdi. Gonze $(2n+1)$ teoremi için rastgele çift-seviye pertürbasyonlarının varyasyon prensibine dayalı açık formüllerini vermiştir. Gonze aynı zamanda rastgele seviyelerdeki pertürbasyon açılımlarında DFPT için adyabatik pertürbasyonlarda üretmiştir. Varyasyonel yaklaşım yönteminin detayları Gonze'nin çalışmasında verilmiştir (Gonze, 1995, 1997a, 1997b).

3.6.1. Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin pertürbatif şekli

Kohn-Sham enerji fonksiyoneli için pertürbasyon teorisine varyasyonel yaklaşım üzerinden tartışmadan önce, DFT 'nin temel denklemlerini yazmak uygun olacaktır. $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ortonormalite kısıtlaması altında elektronik sistemin toplam enerjisinin minimizasyonu Lagrange çarpım yöntemi kullanılarak yapılabilir.

$$E[\Phi_\alpha] = \sum_{\alpha=1}^N \langle \Phi_\alpha | T + v | \Phi_\alpha \rangle + E_{Hxc}[n] - \sum_{\alpha,\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta} [\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta}] \quad (3.56.)$$

E_{Hxc} , Hartree ve değiş-tokuş korelasyon enerjilerinin toplamı, $\Lambda_{\alpha\beta}$ 'ler $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ortonormalite şartına uygun Lagrange çarpımlarıdır ve bu kısıtlamalar sistem spin dejenere iken N 'in elektron sayısının yarısına eşit olan yörünge sayısının yarısı olduğu tüm dolu yörüngeler için geçerlidir. Uygun Euler Lagrange denklemleri,

$$H|\Phi_\alpha\rangle = \sum_{\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta} |\Phi_\beta\rangle \quad (3.57.)$$

Burada Hamiltonyen,

$$H = T + v_{KS} = T + v + v_{Hxc} \quad (3.58.)$$

Yukarıdaki denklemler için pertürbasyon genişlemelerini hesaplandıktan sonra aşağıdaki ifadeyi elde etmek mümkündür (Gonze, 1995),

$$E^{(m)} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \sum_{l=0}^n \delta(m-j-k-l) \left\langle \Phi_\alpha^{(j)} \left| (T+v)^{(k)} \right| \Phi_\alpha^{(l)} \right\rangle + \frac{1}{m!} \frac{d^m}{d\lambda^m} E_{Hxc} \left[\sum_{\alpha=0}^N \left(\sum_{j=0}^n \lambda^j \Phi_\alpha^{(j)*}(r) \right) \left(\sum_{k=0}^n \lambda^k \Phi_\alpha^{(k)}(r) \right) \right] \Big|_{\lambda=0} -$$

$$\sum_{\alpha,\beta=1}^N \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^m \sum_{l=0}^n \delta(m-j-k-l) \Lambda_{\alpha\beta}^{(k)} \left\langle \Phi_{\alpha}^{(j)} \middle| \Phi_{\beta}^{(l)} \right\rangle + \sum_{\alpha,\beta=1}^N \Lambda_{\alpha\beta}^{(m)} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.59.)$$

Burada, $m=2n$ veya $m=2n+1$ dir. Her iki durum için, yalnızca n 'inci seviyeye kadarki dalga fonksiyonları gereklidir ve genişlemenin çift kuvvetleri ($m=2n$) için bu fonksiyonel tamamen varyasyoneldir.

3.6.2. İzole atom için Kohn-Sham problemi

Tek elektronlu bir atom için; $V(\mathbf{r}) = V(r) = -\frac{Z}{r}$ Coulomb potansiyeli küresel simetrik olduğundan çözüm radyal ve açısal kısımlara ayrılabilir.

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \psi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = r^{-1} \varphi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3.60.)$$

Denklem (2.60.)'deki son ifade küresel simetrik Schrödinger denklemini basitleştirmek için verilmiştir ve $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ normalize edilmiş küresel harmoniklerdir. n baş kuantum sayısı için küresel simetrik Schrödinger denklemi, radyal denkleme indirgenebilir.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{dış}(r) - \varepsilon_{n,l} \right] \varphi_{nl} = 0 \quad (3.61.)$$

Çok parçalıklı sistem için Kohn-Sham yaklaşımında, tek-parçalık denklemlerinin biçimi yukarıdaki radyal Schrödinger denklemine benzerdir. Yalnızca saf Coulomb potansiyeli yerine V_{etkin} , etkin potansiyel gelir. V_{etkin} 'in küresel simetrik seçilmesi ile yerine koyma işlemi doğrudan yapılabilir.

Yoğunluk;

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m}^{occ} |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{n,l}^{occ} (2l+1) |\psi_{nl}(\mathbf{r})|^2 = n(r) \quad (3.62.)$$

Dış Potansiyel;

$$V_{dış}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} = V_{dış}(r) \quad (3.63.)$$

Hartree potansiyeli,

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \int \frac{n(r')}{[(r-r'\cos\theta\sin\varphi)^2 + (r'\cos\theta\sin\varphi)^2 + (r'\sin\theta)^2]^{1/2}} dr' d(\cos\theta) d\varphi = V_H(r) \quad (3.64.)$$

Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{d\varepsilon_{xc}}{dn}[n(r)] = V_{xc}(r) \quad (3.65.)$$

Toplam etkin potansiyel,

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.66.)$$

Böylece bağımsız parçacık Kohn-Sham durumları $L=1,m$ açılal kuantum durumlarına göre sınıflandırılabilirler. Artık tek-parçacık denklemleri, tek-elektronlu atom için Schrödinger denklemine benzerdir.

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{etkin}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{n,l} \right] \varphi_{nl} = 0 \quad (3.67.)$$

3.7. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

PSP yaklaşımı basit olarak, elektronik yapı hesaplamalarında oldukça etkili bir yöntem olan atomik çekirdek durumlarını ve bunların bağlanmasında rol oynayan güçlü potansiyelleri ihmal etmektir (Hamann, 1989; Goedecker vd., 1996; Toffoli, 2016).

PSP yaklaşımının arkasında gizlenen fiziksel sebep, atomun çekirdek elektronları, farklı kimyasal çevrelere yerleştirildiklerinde dalga fonksiyonlarının değişmez kalması ve valans dalga fonksiyonlarının çekirdek durumlarına ortogonal olmasını sağlayan çekirdek dalga fonksiyonlarının bağlanmaya büyük katkı sağlamasıdır. Gerçek atom potansiyeli çekirdek elektronlarının etkilerini ortadan kaldıracak bir PSP ile değiştirilebilir. Bu fiziksel yaklaşım kullanılarak sonsuz sayıda PSP üretilebilir ve bunlar farklı kimyasal ortamlara yerleştirildiklerinde hem çekirdek bölgesi dışında tüm-elektron etkisini yeteri kadar azaltan hem de hesaplama bakımından etkin olan PSP'ler üretilmesini sağlar. PSP yöntemi, matematiksel ve sayısal olarak düzlem-dalga temelinde kristallerde uygulanabilecek en basit ve doğal yöntemdir (Bachelet vd., 1982; Troullier ve Martins, 1991).

Sonsuz sayıdaki düzlem dalgaları sonlu sayıya düşürmek için kesme-enerjisine gereksinim olsa da, hesaplamalar için gerekli olan düzlem dalgaların sayısı, çekirdek bölgesi yakınlarında yörüngelerin dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerinden dolayı halen oldukça fazladır. Tüm-elektron hesaplamaları hem valans hem de çekirdek elektronlarını içerdiğinden uzun hesaplama zamanları gerektirir. Pseudopotansiyel yaklaşımı elektronik dalga fonksiyonlarını genişletirken düzlem dalga sayısını kabul edilebilir boyuta indirger (Sinanoğlu, 1961; Hamann 1989).

Birçok moleküler ve katı hal sistemlerinde, atomik durumları valans ve çekirdek durumu olarak ayırmak mümkündür. Valans durumları, moleküllerdeki ve katılardaki kimyasal bağlanmalardan sorumludur. Bunun aksine, çekirdek durumları sıkı bağlanmıştır, kendi atomik düzenlerinde donmuşlardır, kimyasal olarak asaldırlar ve çevreden bağımsızdırlar. Bu yüzden, PSP yaklaşımı tüm-elektron dondurulmuş çekirdek problemini yalnızca valans elektronlarını da içeren eşdeğer probleme indirger. PSP yaklaşımında güçlü iyonik potansiyel ve çekirdek elektronları kaldırılır ve daha zayıf olan etkin PSP ile değiştirilerek çekirdek bölgesinde hızlı şekilde salınım yapan valans dalga fonksiyonlarını çekirdek bölgesinde yavaşça değişen pseudo-dalga fonksiyonları ile değiştirir.

Genel olarak PSP oluşumu şu şekildedir;

H hamiltonyeni, $\{|\chi_n\rangle\}$ çekirdek durumları, $\{E_m\}$, çekirdek özdeğeri olmak üzere, $|\psi\rangle$ tek valans durumlarını daha yumuşak olan $|\phi\rangle$ durumu ile değiştirilir ve geriye kalan kısım çekirdek durumları üzerinden genişletilerek,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{\text{çekirdek}} a_n |\chi_n\rangle \quad (3.70.)$$

eşitliği çekirdek durumlarından biri ile çarpılırsa, valans durumlarının çekirdek durumlarına ortogonal olma şartından,

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = \langle \chi_n | \phi \rangle + \underbrace{\sum_n^{\text{çekirdek}} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{a_m} = 0 \quad (3.71.)$$

Denklem (3.73)'in sağ tarafı $|\phi\rangle$, pseudodalga fonksiyonu cinsinden yazılırsa,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \quad (3.72.)$$

elde edilir ve bu ifade Hamiltonyen'de yerine konulursa,

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{\text{çekirdek}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad (3.73.)$$

elde edilir. Sonuç olarak, yumuşak pseudo-dalga fonksiyonu gerçek valans dalga fonksiyonu ile aynı enerjiye sahip etkin bir eşitlik sağlar. İzole atomlarda, n indisi n, l, m_l indislerinin tümünü belirtir. Potansiyel **L.S** çiftlenmesi gibi terimler içermediğinden m_l dejenereliği kalkar, n ve l 'den gelen katkılar hesaba katılır. Denklem (4.6.) yumuşak pseudodalga fonksiyonu için öz değer denklemi olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$(H + \hat{V}_{nl})|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (3.74.)$$

Burada $\hat{V}_{nl}$, ekstra potansiyeli küresel simetriden dolayı l'ye bağlıdır ve etkisi çekirdek ile sınırlıdır (lokalize olur). $E > E_n$ olduğundan, itici potansiyeldir ve kısmen de olsa çekici Coulomb potansiyeli etkisini azaltır. Sonuçta, elde edilen potansiyel orijinal potansiyelden daha zayıf bir potansiyeldir. Bu da yeni potansiyelin öz durumlarının daha yumuşak olduğunu gösterir.

3.7.1. Norm-korunumlu pseudopotansiyeller

Elektronik yapı hesaplamalarını basitleştirmekte kullanılan PSP'leri elde etmek için iki yol mevcuttur, ilki; uygulanan yumuşatmanın iyon potansiyelleri deneme yolu ile deneysel enerji bantlarına uydurulur. Sonuç olarak, dalga fonksiyonları yaklaşık olarak tanımlanır. İkincisi; PSP konseptinin temelini oluşturan “Ortogonal Düzlem Dalga (Orthogonal Plane Wave, OPW)” atomik hesaplamalarından “ilk prensip” PSP'lerin üretilmesinde kullanılmıştır. Bu son potansiyeller merkezde sıkı bağlı olduklarından “sıkı çekirdek (hard core)” olarak tanımlanırlar. Elde edilen dalga fonksiyonları genelde çekirdek bölgesi dışında doğru biçimi verirler. Bununla birlikte, gerçek dalga vektöründen normalizasyon faktörü kadar farklıdırlar.

Geniş ölçüde kullanılan Norm-Korunumlu Pseudopotansiyel(NCPSP)'lerin sahip olması istenilen bazı özellikler vardır. Bunlar, Bölgesel Yoğunluk Fonksiyonu (Local Density Function, LDF) teorisine dayanan temel ilkeler öz uyumlu atomik potansiyeller ile hesaplanırlar. Bunlar r_c , çekirdek yarıçapının ilerisinde normalize tüm potansiyel dalga fonksiyonları ile özdeş olan düğüm noktasız valans dalga fonksiyonları üretirler ve bunlar tamamen normalizedir. Bu son özellik PSP hesaplamalarındaki bağlanmaların, değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinin ve öz uyumlu elektrostatik potansiyelin oluşturulmasında ayrı bir öneme sahiptir. Aynı zamanda, Norm-Korunumlu Pseudopotansiyel (NCPSP)'ler bağlı valans durum enerjisinde birinci seviye enerji farkından uzak tüm atom potansiyelinin saçılma gücünü üretirler.

Enerjiden bağımsız PSP'lerin sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir.

1. Gerçek ve pseudo valans öz değerleri seçilen “deneme” atomik konfigürasyon ile uyumlu olmalıdır.

$$\hat{H}|\psi_{nl}^{AE}\rangle = \varepsilon_{nl}|\psi_{nl}^{AE}\rangle \quad (3.75.)$$

$$(\hat{H} + V_{nl})|\psi_{nl}^{PS}\rangle = \varepsilon_{nl}|\psi_{nl}^{PS}\rangle \quad (3.76.)$$

2. Gerçek ve pseudo atomik fonksiyonları r_c yarıçapı ilerisinde aynı olmalıdır.

$$\psi_{nl}^{AE}(\mathbf{r}) = \psi_{nl}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (3.77.)$$

3. Her bir valans durumu için (norm-korunumu) 0'dan r 'ye gerçek ve pseudo yük yoğunlukları $r > r_c$ için aynı olmalıdır.

$$\int_0^R |\phi_{nl}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\phi_{nl}^{PS}|^2 r^2 dr \quad (3.78.)$$

4. $r > r_c$ için gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının logaritmik türevleri ve bunların ilk enerji türevleri aynı olmalıdır.

$$\left[(r\phi^{AE}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{AE}(r) \right]_R = \left[(r\phi^{PS}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{PS}(r) \right]_R \quad (3.79.)$$

3 ve 4 nolu özellikler, pseudo yük yoğunluğunun gerçek bir fiziki obje olarak ele alındığı öz uyumlu hesaplamaların kimyasal şartlarının değişkenliğinde PSP'in en uygun taşınabilirliğe sahip olması için gereklidir (Hamann, 1979). Bu uygulama, çekirdek bölgesi dışında doğru yük yoğunluğu vermesi için renormalize edilen pseudo dalga fonksiyonlarının çekirdek durumları ile ortogonalize olmasını gerektiren ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) yaklaşımına ters düşmektedir. 3 nolu özellik, Gauss teoreminden yola çıkarak, r_c dışında üretilen elektrostatik potansiyelin gerçek ve pseudo yük dağılımları için özdeş olduğunu garanti eder. 4 nolu özellik, gerçek iyon çekirdeklerinin saçılma özelliklerinin bağlanma olarak minimum hata ile yeniden üretildiklerini veya atomik seviyelerden uzaktaki "bant kaymalarını (banding shifts)" garantiler. Norm-Korunumlu Pseudopotansiyel (Norm-conserving Pseudopotential, NCPSP) yaklaşımının temel taşı, taşınabilirlik ile alakalı bu iki özelliğin aynı temele dayanmasıdır.

Sonuç olarak, NCPSP'ler AE bant yapı hesaplarını yüksek doğruluk ile verirler (Hamann, 1979). Bunlar periyodik tablodaki her bir atom için Referans (Bachelet vd., 1982)'de hesaplanmış ve tablo haline getirilmiştir. Hesaplama sonuçları, örgü sabitleri, elastik özellikler, titreşim frekansları ve yapı faz geçiş özellikleri, deneyler ile büyük uyum içindedir (Yin ve Cohen, 1982). NCPSP'leri oluşturmak için aşağıdaki adımları izlemek gerekir.

1. AE atomik sistemi çözülmelidir.
2. Hangi durumların çekirdek, hangilerinin valans durumu olacağına karar verilir.
3. Valans durumları için $V_{nl}(r)$ PSP'leri türetilir. Bunu yapmak için birkaç yöntem vardır. Çekirdek bölgesi için analitik bir fonksiyonun seçildiği Kerker [54] yöntemi de bunlardan biridir. Kerker tarafından seçilen analitik form,

$$\phi_{nl}^{PS}(r) = e^{\rho(r)} \quad (3.80.)$$

Burada $\rho(r)$, r_c 'de gerçek çözümle ve onun türevleri ile uyumlu dördüncü seviye bir polinomdur.

4. Pseudo-dalga fonksiyonu için bir biçime sahip olduğumuzda, Schrödinger denklemi aşağıdaki denkleği sağlayacak şekilde değiştirilir,

$$V_{nl,toplam}(\mathbf{r}) = \varepsilon - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\frac{d}{dr}\phi_{nl}^{PS}(\mathbf{r})}{\phi_{nl}^{PS}(\mathbf{r})} \right] \quad (3.81.)$$

Burada unutulmaması gereken; $\psi(\mathbf{r}) = r\phi(\mathbf{r})$ olduğudur.

5. Schrödinger denkleminin değiştirilmesi ile elde edilen $V_{l,toplam}(\mathbf{r})$ potansiyeli yalnızca istenilen iyonik potansiyel değil, aynı zamanda, Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyellerinden gelen katkıyı da içerir.

$$V_{nl}(\mathbf{r}) = V_{l,toplam}(\mathbf{r}) - V_{H,xc}^{PS}(\mathbf{r}) \quad (3.82.)$$

Burada Hartree ve değiş-tokuş korelasyon katkıları pseudo-dalga fonksiyonu için hesaplanmıştır. Bu operasyon “perdelememe (unscreening)” olarak adlandırılır. V_{nl} ’leri belirlemenin tek bir yolu yoktur. İki zıt düşünce mevcuttur,

- İyi taşınabilirlik, küçük rc
- Daha yumuşak PSP’ler, büyük rc

En iyi PSP bu iki şart arasında dengeyi sağlayabilir.

Üretim işlemi aynı olmasına rağmen PSP’nin biçimi hesaplama kolaylığı, doğruluk gibi kriterlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Önemli nokta, PSP’lerin atomik konfigürasyonda oluşturulmaları ve taşınabilir olmalarıdır.

PSP çekirdek potansiyeli ile yer değiştirdiğinde, küresel simetriktir ve her bir l açısall momentumu için ayrı ayrı incelenmiş durumdadır. Bu, $V_{nl}(r)$, bölgesel olmayan (nonlocal) ve l -bağımlı model PSP’lerde gözlenir. Yarı bölgesel biçim için PSP,

$$V_{SL} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_{nl}(\mathbf{r}) \langle Y_{lm}| \quad (3.83.)$$

Denklem (2.83.)’de küresel simetriden dolayı radyal ve açısall kısımlar ayrılmıştır. Bu fonksiyon, açısall koordinatlarda bölgesel olmayan (nonlocal), radyal koordinatlarda da bölgesel (local) olduğundan, “yarı bölgesel (semilocal)” PSP olarak adlandırılır. Bölgesel olmayan kısmın biçimine bağlı olarak, yarı bölgesel PSP’ler düzlem dalga temel gösteriminde ciddi problemler oluşturur. Bu durum PSP’nin kısmi matris elemanlarının hesaba katılması ve uzun hesaplamalar ile görülebilir.

$$\langle \mathbf{q} | \hat{V}_{SL} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{l,m} \iint e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} Y_{lm}^*(\Theta, \phi) V_{nl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Theta, \phi) e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}'} r^2 d\Omega d\Omega' dr \quad (3.84.)$$

Burada $\mathbf{r} = (r, \Theta', \phi)'$ radyal bileşeni üzerinden bir, açısal bileşen üzerinden iki integral alınır çünkü PSP'nin bölgesel kısmı radyal koordinatlarda olduğu gibi düzenli (regular) fonksiyon yerine “projektör” biçimindedir. Ortonormalite özelliğinden yola çıkarak, (3.84.) eşitliğindeki düzlem dalgalar küresel harmonikler cinsinden yazılırsa,

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l J_l(\mathbf{q}\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.85.)$$

Burada $J_l(\mathbf{q}\mathbf{r})$ 'ler küresel Bessel fonksiyonları $\hat{\mathbf{q}}$ ve $\hat{\mathbf{r}}$, $\vec{\mathbf{q}}$ ve $\mathbf{r}$ ile ilgili açıları belirtir. Denklem (3.86.) Denklem (3.85.)'de yerine konulup küresel harmoniklerin ortonormalite özelliği kullanılarak,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q} | \hat{V}_{NL} | \mathbf{q}' \rangle = & \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} \int (-i)^{l'} i^{l''} j_{l'}(\mathbf{q}\mathbf{r}) j_{l''}(\mathbf{q}'\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{l''m''}^*(\hat{\mathbf{q}}') V_{nl}(\mathbf{r}) r^2 dr \times \\ & \underbrace{\int Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega}_{\delta_{l'l'',mm'}} \underbrace{\int Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l''m''}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega}_{\delta_{l'l'',mm''}} \end{aligned} \quad (3.86.)$$

Delta fonksiyonları kullanıldığı için lm ve $l'm'$ toplamları gider ve lm indislerine bağlı ifade kalır. Buradan, küresel harmonikler için toplam terimi kullanılarak,

$$\sum_m Y_{lm}(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}') = \frac{(2l+1)}{4\pi} P_l(\cos\Theta_{qq'}) \quad (3.87.)$$

P_l ; genelleştirilmiş Legendre polinomu, $\Theta_{qq'}$; $\mathbf{q}$ ve $\mathbf{q}'$ dalga vektörleri arasındaki açıdır. Yukarıdaki tüm bu ifadeler göz önüne alınırsa Denklem (3.87.) eşitliğinin beklenen değeri aşağıdaki biçimi alır.

$$\langle \mathbf{q} | \hat{V}_{NL} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_l (2l+1) \int j_l(\mathbf{q}\mathbf{r}) j_l(\mathbf{q}'\mathbf{r}) P_l(\cos\Theta_{qq'}) V_l(\mathbf{r}) r^2 dr \quad (3.88.)$$

Denklem (3.88.)'den de görüldüğü üzere, yarı bölgesel PSP farklı $\mathbf{q}$ vektörleri ile düzlem dalgaları bir araya getirir. Bunun anlamı, temelde N_{pw} , düzlem dalgaları durumunda, daha büyük hesaplama yükü getiren N_{pw}^2 hesaplarının yapılması gerektirir (Gonze, 1995).

Bu kadar iyi sonuçlar veren bir yaklaşım üzerinde daha fazla değişiklik yapmak istenmesinin birkaç sebebi vardır. NCPSP'ler yarıçapın bölgesel fonksiyonlarıdır. Fakat her bir l açısal momentumu için farklı fonksiyonlardır. Molekülde veya katıda, dalga fonksiyonları her bir atom için tüm l bileşenlerini içerir ve genelde $l_{maksimum}=2$ veya 3 'e kadar NCPSP'leri hesaplamak gereklidir (bu potansiyel genelde yüksek l 'lere uygulanır ve “bölgesel potansiyel” olarak adlandırılır). Atomik taban durumunda dolu valans yörüngeleri içinde bulunmayan l durumları en zayıf bağlı durumlardır ve genelde LDF atomik potansiyellerinde bağ yapmamış durumdadırlar.

Sonuç olarak, bu l'ler için tatmin edici NCPSP'ler üretirken ek iyonize konfigürasyonlar kullanmak gereklidir. Elektronik yapı hesaplarında kullanılmak istenilen fonksiyonlar, pseudo-yük yoğunluğundan değiş-tokuş korelasyon potansiyeli ve elektrostatik potansiyelin çıkarılması ile “perdelememe” yapılan atomik NCPSP'lerden elde edilen yalın-iyon (bare-ion) NCPSP'leridir. NCPSP'lerin temel taşınabilirliği, farklı konfigürasyonlardan türetilmiş yalın-iyon NCPSP'lerin yüksek uyumluluklarını gerektirirken, çoklu konfigürasyon kullanımı işi zorlaştırır ve muhtemel bir hata sebebidir. Bu ihtimal alkali atomlar için oldukça büyüktür.

3.8. Projectör Genişletilmiş Dalga Pseudopotansiyeller

Katı maddelerin elektronik yapı özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerin büyük çoğunluğu LDA yöntemine dayanmaktadır (Hohenberg ve Kohn, 1964; Brusch, 1982; Kohn, 1965). DFT teorisi taban durumdaki etkileşmeyen elektronların üzerine etkileşen elektronların taban durumlarını etkin potansiyelleri kullanarak eşleştirir. LDA yöntemi tek-parçacık Schrödinger denkleminin çözümü için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler iki grupta incelenebilir, bunlardan ilki; Andersen tarafından geliştirilen “Genişletilmiş Düzlem Dalga (Augmented Plane Wave, APW)” yöntemi (Slater, 1937; Marcus, 1967) ve Kronning-Kohn-Rostocker yöntemleridir (Korringa, 1947). İkincisi; Hamann-Schlüter-Chiang tarafından geliştirilen norm-korunumlu temel ilkeler PSP'lerine dayanan pseudopotansiyel yöntemidir. Projectör Genişletilmiş Dalga (Projector Augmented Wave, PAW) yöntemi Bloch tarafından geliştirilmiş olup, DFT kapsamında elektronik yapı hesaplamaları için oldukça kullanışlı bir yöntemdir.

PAW yöntemi genişletilmiş dalga ve pseudopotansiyel yöntemlerin özelliklerini benzer elektronik yapıda bir araya getiren bir yaklaşımdır (Bloch vd., 2003). Genişletilmiş dalga yöntemleri 1937 de Slater (Andersan, 1975) tarafından ortaya atılmış, 1947 'de Korringa (Korringa, 1947), daha sonra 1954'te Kohn-Rostokker (Kohn ve Rostokker, 1954) tarafından geliştirilmiştir. Elektronik yapıyı saçılan elektron problemi gibi yaklaştırmışlardır. Bir düzlem dalga tarafından tanımlanan ve katı boyunca hareket eden bir elektron demeti düşünülürse, yapıdaki atomlardan kaynaklanan birçok saçılma gözlenecektir. Herhangi bir enerji değeri için, saçılan dalgalar yıkıcı girişim yaparlar. Bu yaklaşım enerjiye bağımlı ve potansiyele bağımlı fonksiyonlar ile baz takımı metoduna dönüştürülebilir. Temel durum fonksiyonlarını üzerinde çalışılabilir hale getirmek için, bir model potansiyel seçilmelidir: bunun için muffin-thin potansiyel yaklaşımı olarak adlandırılan, potansiyeli; atomik bölgedeki küresel simetrik potansiyelle ve ara bölgede (interstitial) sabit alarak yakınlştırır.

Pseudopotansiyel yaklaşımın temelleri 1940'larda C. Herring'in (Herring, 1940) OPW yöntemini bulmasına dayanır. Daha sonraları, 1959'da Philips and Kleinman (Philips ve Kleinman, 1959) ve 1959'da Antonik (Antonik, 1959) çekirdeğin çekim kuvvetini dengeleyen ortogonalite fonksiyonunu etkin potansiyelle değiştirmiştir. Pratikte potansiyel, çekirdek potansiyelini sabit bir değer olarak potansiyel modifiye edilmiştir. Bu katının ölçülmüş elektronik bant yapısını birkaç parametre ile yeniden hesaplanması ile yapılır.

Genişletilmiş dalga ve pseudopotansiyel yöntemleri 1970'lerde olgunluklarına ulaşmıştır: İlk olarak 1975'te Andersen (Andersen, 1975), Slater'ın enerjiye bağlı APW yönteminin atomik bölgeler için kısmi dalgaların lineerleştirilmesinin enerjiden bağımsız fonksiyonlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Orijinal APW yönteminde sıkıntılı kısım olan, enerjiye bağlı matrisin "0" kısımları kompleks sistemlerde olduğu gibi çok küçük bir enerji bölgesinde bulunan birçok durum tanımlanmalıydı. Enerjiden bağımsız yeni baz fonksiyonları ile işlem etkili sayısal yöntemler kullanılarak çözülebilir olan daha basit genelleştirilmiş öz değer problemine dönüştürülmüş oldu. Dahası, iyi tanımlanmış baz setleri ile tüm-potansiyel hesaplamalarının yolu açılmıştır. Burada, muffin-thin yaklaşımı yalnızca baz setlerinin tanımlanmasında kullanılır. Hamiltonyenin matris elemanları tüm-potansiyel yaklaşımından elde edilir.

1979'da Hamann (Hamann, 1979) bu yöntemle pseudopotansiyellerin nasıl oluşturulabileceğini göstermiştir. Burada pseudopotansiyellerin saçılma özellikleri birinci seviyedeki atomunki ile benzerlik göstermektedir. Bu temel ilkeler pseudopotansiyelleri, hesaplamalardaki ampirik parametrelerin ortadan kalkmasını ve daha doğru hesaplamaların yapılmasını sağlamıştır. Bu pseudopotansiyellerin en önemli dezavantajı, 1. sıra ve geçiş metalleri için gerekli olan geniş baz seti tanımlamalarıdır.

1985'te Car ve Parrinello (Car ve Parrinello, 1985) temel ilkeler moleküler dinamik yöntemini yayınlamışlardır. Böylece son teknoloji ürünü elektronik yapı hesaplamaları temelinde atomik hareketlerin simülasyonu mümkün hale gelmiştir. Dinamik fenomenleri ve sonlu sıcaklık etkilerini elektronik yapı hesaplamalarına uygun hale getirmesinin yanı sıra, temel ilkeler moleküler dinamik yöntemi elektronik yapı yöntemleri hakkında sıra dışı bir yaklaşım da getirmiştir. Hamiltonyen matrisinin diyagonalizasyonu, dalga fonksiyonu bileşenleri için klasik hareket denklemi ile yer değiştirmiştir. Sürtünme uygulanırsa, sistem taban duruma itilir. Sürtünme olmadığında gerçekten de atomik yapının dinamik simülasyonları gerçekleştirilir. Elektronik dalga fonksiyonları ve atomik pozisyonlar da benzer şekilde üretilir.

Car-Parrinello yöntemi ilk olarak, pseudopotansiyel yaklaşımına uygulanmıştır. Yöntemi genelleştirilmiş dalga yöntemine adapte etmekte aşılması zor engeller olduğu düşünülmektedir. Esas problem potansiyele bağlı baz setlerinin kullanılmasıdır: Car-Parrinello yöntemi atomik pozisyonlar için iyi tanımlanmış eşdeğer toplam enerji fonksiyonları ve baz seti sabitlerine gereksinim duyar. Bu yüzden, PAW metodunun ana hedeflerinden biri, daha önce kullanılan genişletilmiş baz setlerinde olduğu gibi enerji ve potansiyelden bağımsız baz setlerini doğru ve sayısal olarak yeterli şekilde tanımlamaktır. Diğer gereksinimler;

- Car-Parrinello simülasyonları için yöntem pseudopotansiyel yaklaşımlara uymalıdır.
- Yöntem yakınsadığında kesin teoriye dönüşmelidir.
- Yakınsaklığı kolayca kontrol edilebilmelidir.

PAW yönteminin yaygın olarak kullanılmasının sebebi tüm bu özellikleri bir arada bulundurmasıdır.

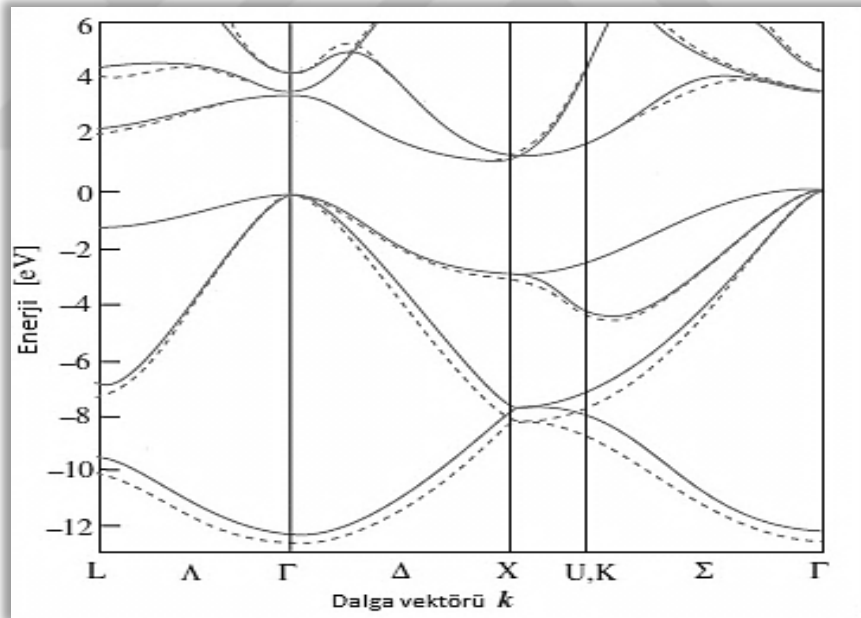
PAW yönteminde, benzer yaklaşımlar 1990'da Vanderbilt (Vanderbilt, 1990) tarafından aşırı yumuşak pseudopotansiyeller bağlamında geliştirilmiştir. Yarı ampirik elektronik yapı yönteminin kullanıldığı ilk dinamik simülasyonlar Wang ve Karplus tarafından (Wang ve Karplus, 1973) 1973 'te gerçekleştirilmiştir. İlk temel ilkeler pseudopotansiyelleri Hamann'dan bir yıl önce Zunger ve Cohen (Zunger ve Cohen, 1978) tarafından gerçekleştirilmiştir.

PAW yönteminin temeli olan, dönüşümler gerçek dalga fonksiyonlarını yardımcı dalga fonksiyonuna sayısal olarak doğru olacak şekilde eşler. Bloch (Bloch, 1994) tarafından geliştirilen PAW yöntemi DFT çerçevesinde elektronik yapı hesaplarının yapılmasında bazı AE ve pseudopotansiyel yaklaşımları içinde barındıran oldukça etkili bir yöntemdir (Tachett vd., 2001). PAW formalizminde, hesaplamalar "yumuşak" pseudo dalgalar için gerçekleştirilir. PAW yönteminin detayları Bloch'ün 1994 yılında yayınladığı çalışmadan görülebilir (Bloch, 1994).

3.9. Bant Yapısı

Bu çalışmada incelenen yapıların bant yapısı hesapları VASP(The Vienna Ab initio simulation package) programı kullanılarak pseudopotansiyel yaklaşımıyla elde edilmiştir. Pseudopotansiyel yaklaşımdan başka daha birçok yöntemle maddelerin bant yapı grafikleri elde edilebilmektedir. Ancak pseduopotansiyel yönteminin avantajı, diğer yöntemlerde bant yapılarının elde edilmesi için gerekli olandan daha az sayıda yapı faktörü kullanımına gereksinim duymasındır. Örneğin; elmas yapıdaki Si atomu için üç adet yapı faktörü, birim hücresinde iki farklı atom bulunan zinc-blend (ZB) yapılar içinse altı adet yapı faktörü yeterlidir. Ab initio

pseudopotansiyel yöntemleri bant yapısı hesaplamaları için atomik pseudopotansiyelleri ve kristal yapısının modelini kullanarak hesaplamaya başlar. Dalga fonksiyonları elde edildikten sonra valans elektronlarının potansiyele katkısı hesaplanır. Bu veriler toplam tek-elektron potansiyelinin hesaplanmasında kullanılır ve elde edilen potansiyel başlangıç potansiyeli ile karşılaştırılır. Başlangıç potansiyeli ile tek-elektron potansiyeli arasında uyum sağlandığında öz-uyumluluk sağlanmış olur. Çok-cisim etkilerini içeren değiş-tokuş korelasyon etkisi Bölüm 2’de detaylı olarak anlatılan LDA yaklaşımı ile hesaplanır. LDA yöntemi birçok maddenin valans ve iletim bantlarının dağılımını doğru bir biçimde hesaplasa da bu yöntemin en önemli eksikliği Ge ve GaAs gibi yapılarda valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığı değerlerini çok küçük vermesidir. Bu örneklerde valans bandı deneysel sonuçlarla büyük bir uyum içindeyken iletim bandı daha düşük enerjilere denk gelmektedir. Bu eksiklik kullanılan pseudopotansiyellerde tüm etkilerin hesaba katılmasıyla giderilebilir. Şekil 3.1’de Si atomunun pseudopotansiyel teknik kullanılarak elde edilmiş bant yapısı grafiği görülmektedir.



Şekil 3.1. Si ‘un pseudopotansiyel yöntemi kullanılarak hesaplanan bant yapısı grafiği.

Kesikli çizgiler bölgesel PSP’ler, devamlı çizgiler bölgesel olmayan PSP hesaplamalarını göstermektedir (Herring, 1940).

3.10. Elastik Sabitler

3.10.1. Hooke yasası

Zor etkisinde kalan bir boyutlu katı cisim uzar veya kısalır. Zor, esneklik sınırı denilen bir değerden daha küçük olduğunda; zorlanma tersinirdir. Yani, zor ortadan kalktığında, cisim eski şekline döner. Yeteri kadar küçük zorlar için, zorlanmanın büyüklüğü, uygulanan zorun büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Katı cisimlerin bu özelliği ilk olarak 1638 yılında Galileo tarafından ele alındı. Galileo'nun elinde, o zaman için ne deneysel sonuçlar ne de yararlanabileceği teorik bir çalışma vardı. Galileo'dan yaklaşık kırk yıl sonra, 1676 yılında, Robert Hooke bu konuyu ciddi bir şekilde ele aldı ve bugün onun adı ile anılan esneklik yasasını ortaya koydu (David ve King-Smith, 1993).

Hooke yasasına göre, izotropik bir tele tek eksenli bir germe zoru uygulanırsa, tel doğrultusunda boyuna e zorlanması meydana gelir. Bu iki nicelik birbirlerine,

$$\varepsilon = S\sigma \text{ veya } \sigma = C\varepsilon \quad (3.89.)$$

eşitlikleri ile bağlıdır. Burada S ve C sabitlerdir. C'ye sertlik (stiffness) sabiti, Young Modülü veya sadece modül denmektedir. S'ye yumuşaklık (Compliance) sabiti, veya sadece sabit denmektedir (David ve King-Smith, 1993). Denklem (3.89.)'den

$$C = \frac{1}{S} \quad (3.90.)$$

olduğu görülür. Bu da, sertlik ve yumuşaklık deyimleri arasındaki zıtlığı açıkça göstermektedir. Küçük zorlanmalar için kristallerde zor ile zorlanma arasındaki bağımlılığın lineer oluşu, basit bir tartışma ile açıklanabilir. Bir kristaldeki atomik birimleri bir arada tutan bağ kuvvetleri; iyonik, metalik, kovalent veya van der Waals türündendir. Bu bağ kuvvetlerinin hepsi, atomlar veya iyonlar arasındaki uzun mesafeli elektrostatik çekim kuvvetlerinden oluşurlar. Kristallerdeki elektron bulutların üst üste gelmesi ise kısa mesafeli itici kuvvetler tarafından engellenir. İki atomun merkezleri arasındaki doğal bir r_0 uzaklığı için, bu kuvvetler birbirlerini dengeler ve net kuvvet sıfır olur (David ve King-Smith, 1993).

Net kuvvet, potansiyel enerjinin negatif gradyenti olduğundan, zor etkisi olmadığı zaman, atomlar arası $r = r_0$ uzaklığında minimum olan bir $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonu bulunmalıdır.

Şimdi bir boyutlu kristale r eksenli doğrultusunda bir F kuvvetinin uygulandığını ve bu kuvvetin etkisi altında atomlar arası uzaklığın $u = r - r_0$ kadar değiştiğini kabul edelim. Bu durumda, kristalin V potansiyel enerjisi, u ya bağlı olarak değişir. Bu değişimin nasıl olduğunu

görebilmek için, $V(r)$ potansiyel enerji fonksiyonu $r=r_0$ noktası civarında Taylor serisine açılır ve bu seride $r-r_0 = u$ ifadesini kullanılır. Bu yapıldığında,

$$V(r) = V(r_0) + u \left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{u^2}{2!} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (3.91.)$$

ifadesi elde edilir (Duerloo, K vd., 2012). Burada, $\left(\frac{dV(r)}{dr} \right)_{r=r_0}$ terimi $V(r)$ potansiyel enerji eğrisinin $r=r_0$ daki teğetinin eğimi olduğundan sıfırdır. Yine, küçük yer değiştirmeler için Denklem (2.91.)’deki u^2 den daha büyük dereceli terimler ihmal edilebilir. Böylece Denklem (2.91.)’den,

$$V(r) = V(r_0) + \frac{u^2}{2!} \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} \quad (3.92.)$$

bulunur. Bu da,

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0} u \quad (3.93.)$$

ifadesini verir. Bu ifadeye göre, uygulanan F kuvvetinin, meydana gelen u değişimi ile doğru orantılı olduğu görülür. Bu ise, Hooke yasasıdır. Hooke yasasının doğal bir genelleştirilmesi olarak, üst üste binme prensibinin kullanılabileceği ve ortamın her noktasındaki ε_{ij} zorlanma bileşenlerinin σ_{ij} zor bileşenlerine lineer olarak bağlanabileceği kabul edilir. Böyle bir genelleştirme, ilk olarak 1829 yılında Cauchy tarafından yapılmıştır (David ve King-Smith, 1993).

3.11. Genelleştirilmiş Hooke Yasası

Esnek ortam sabit sıcaklıkta tutulduğunda; σ_{ij} ile ε_{ij} tensörleri arasında

$$\sigma_{ij} = F_{ij}(\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \dots, \varepsilon_{12}), (i, j = 1, 2, 3) \quad (3.94.)$$

analitik fonksiyonunun var olduğunu ve ε_{ij} zorlanma bileşenlerinin hepsi sıfır olduğunda, σ_{ij} ‘nin de sıfır olduğunu kabul edelim. Son kabul, başlangıçta zorlanmamış durumdaki cismin içinde zorun da olmadığını sağlama bağlar. Denklem (3.94)’teki F_{ij} fonksiyonu, bir boyutlu hal için Denklem (3.91.) ve Denklem (3.93.)’de yapıldığı gibi, ε_{ij} ler cinsinden Taylor serisine açılır ve sadece lineer terimler alınırsa,

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \varepsilon_{mn} (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (3.95.)$$

elde edilir. Yine,

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijmn} \sigma_{mn} \quad (i, j, m, n = 1, 2, 3) \quad (3.96.)$$

olur. Denklem (3.95.)'deki C_{ijmn} sertlik katsayısı ve Denklem (3.96.)'daki S_{ijmn} yumuşaklık katsayısıdır. Bu katsayılar, genel olarak cismin içinde noktadan noktaya değişir. Bu katsayılara esneklik katsayıları da denir. Eğer bu katsayılar cisim içinde sabit ise, o zaman ortamın homojen olduğu söylenir (David ve King-Smith, 1993).

3.12. Zor – Zorlanma

Temel denge termodinamiklikleri anizotropik zor ve zorlanmaların durumuna genelleştirilebilir. Termodinamik hesaplamalar için, kristalin anizotropik elastik bir ortam olduğu düşünülmelidir. Uygulanan zorlar düzgün ve tanımlanan kristal yüzeyinde sabit olursa zorlanma sonuçları da izotropik, yani kristal içinde düzgün olur. Rastgele uygulanan ilk zordan (rastgele bir ilk konfigürasyondan) yeni son bir konfigürasyondan sonlu bir zorlanma düşünülecek olursa; Kütleinin küçük bir elementinin konumunu ilk konfigürasyonda $\vec{X}$ ile ve son konfigürasyonda da $\vec{x}$ ile gösterilsin.

Homojen zorlanmalar için $\vec{x}$ ve $\vec{X}$ vektörleri

$$x_i = \sum_j \alpha_{ij} X_{ij} \quad (3.97.)$$

eşitliğine göre lineer bir dönüşümle birbirine bağlıdır. Burada i, j indisleri Kartezyen koordinatları gösterir ve x, y, z ya da 1, 2, 3 değerlerini alır.

Ters dönüşüm ise,

$$X_i = \sum_j \xi_{ij} x_{ij} \quad (3.98.)$$

olur. Açıkça α ve ξ matrisleri birbirinin tersidir:

$$\sum_j \alpha_{ij} \xi_{ij} = \delta_{ik} \quad (3.99.)$$

dönüşümünün tanımından

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad \text{ve} \quad \xi_{ij} = \frac{\partial X_i}{\partial x_j} \quad (3.100.)$$

yazılabilir. Homojen zorlanmalar için α_{ij} ve ξ_{ij} sabitleridir yani kristaldeki yerleşimden bağımsızdır.

$\vec{X}$ den $\vec{x}$ 'e zorlanmada yer değiştirme $\vec{u}$ ise

$$u_i = x_i - X_i \quad (3.101.)$$

ile tanımlanır. Yer değiştirme gradyenti,

$$u_i = \frac{\partial u_i}{\partial X_i} \quad (3.102.)$$

olup, Denklem (3.101.)'in X_j 'ye göre diferansiyelidir. Denklem (3.102.) ile Denklem (3.100.)'ün karşılaştırılması yer değiştirme gradyentleri ve dönüşüm katsayıları arasındaki bağıntıya götürür:

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + U_{ij} \quad (3.103.)$$

U_{ij} homojen zorlanma için sabittir.

$\vec{X}$ den $\vec{x}$ 'e zorlanmanın diğer ölçümü kristaldeki kütlenin her iki elementi arasındaki mesafenin değişimidir.

Denklem (3.97.) ve Denklem (3.103.) den

$$\sum_j x_i^2 = \sum_{ijk} \alpha_{iy} \alpha_{ik} X_j X_k = \sum_i X_i^2 + 2 \sum_{ij} \eta_{ij} X_i X_j \quad (3.104.)$$

olur, burada η_{ij} Lagrangian Zorlanma parametreleri olup

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji} + \sum_k u_{ki} u_{kj}) \quad (3.105.)$$

dir. Denklem (3.104.)'deki $\vec{x}$ 'nin uzunluğunu hesaplamada koordinatların merkezi rastgele olduğu için, sonuç ilk konfigürasyonda $\Delta \vec{X}$ nün ve son konfigürasyonda $\Delta \vec{x}$ nün terimlerinde yorumlanabilir ve kristaldeki kütlenin iki elementi arasında,

$$|\Delta \vec{x}|^2 - |\Delta \vec{X}|^2 = 2 \sum_{ij} \eta_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \quad (3.106.)$$

bağıntısı yazılabilir. η_{ij} 'nin simetrik olduğu yerin $\eta_{ij} = \eta_{ji}$ olduğu Denklem (3.105.)'den görülür ve Denklem (3.103.)'ün eklenmesi ile olduğu Denklem (3.105.)'den görülür ve Denklem (3.103.)'ün eklenmesi ile

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} (\sum_k \alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij}) \quad (3.107.)$$

olur. Kristalin son konfigürasyonu ilk konfigürasyon veya α_{ij} dönüşüm katsayıları ya da U_{ij} yer değiştirme gradyentleri terimlerinde tayin edilebilir. Lagrangian zorlanmaları (η_{ij}) kristal dönmeleri hakkında bilgi içermediği için tam bir tanım vermez (David ve King-Smith, 1993).

3.12.1. Zorlar ve elastik sabitler

Uygulanan zorlar tekrar τ_{ij} tensörü ile gösterilsin. Birinci ve ikinci termodinamik kanunlarının bileşmesinden $dU=TdS-dW$ bulunur. Bu bağıntıyı incelemek için konfigürasyonun $\vec{X}$ den $\vec{X} + \Delta\vec{X}$ 'e değişiminde uygulamak, zorlara karşı kristal tarafından yapılan dW işinin hesaplanması gerekmektedir. Basınç-hacim durumunda $dW=P.dV$ 'dir.

$\vec{X}$ konfigürasyonunda kristal yüzeyi $\vec{S}$ ve yüzey elementi $d\vec{S}$ olsun. Uygulanan zor nedeniyle $d\vec{S}$ deki kuvvetin i bileşeni

$$f_i = \sum_j \tau_{ij} d\vec{S}_j \quad (3.108.)$$

dir. $\Delta\vec{X}$ zorlanmasına karşı yer değiştirme gradyentleri ΔU_{ij} olsun. i yönünde $d\vec{S}$ 'nin yer değiştirmesi

$$\Delta X_i = \sum_k \Delta u_{ik} X_k \quad (3.109.)$$

olur. $d\vec{S}$ ye uygulanan zora karşı kristal tarafından yapılan iş

$$-\sum_i f_i \Delta X_i = -\sum_{ijk} \tau_{ij} dS_j \Delta U_{ik} X_k \quad (3.110.)$$

olur. Kristal tarafından yapılan iş ise $\vec{S}$ yüzeyi üzerinden bu ifadenin integralidir. Bu yüzey integrali Gauss teoremi ile bir hacim integraline dönüştürülerek incelenebilir :

$$\Delta W = -\int_S \sum_{ijk} \tau_{ij} \Delta U_{ik} X_k dS_j = -\int_V \tau_{ij} \Delta U_{ij} dV = -\sum_{ij} \tau_{ij} \Delta U_{ij} V(\vec{X}) \quad (3.111.)$$

τ_{ij} ve ΔU_{ij} sabitlerdir. τ_{ij} ve ΔU_{ij} 'nin asimetric kısmı Denklem (3.111.)'deki $\sum_{ij}$ ye katkıda bulunmadığı için ΔU_{ij} Denklem (3.105.)'e göre $\Delta \eta_{ij}$ ile yer değiştirebilir. Bu durumda Denklem (3.111.) diferansiyel şekilde yazılabilir;

$$dW = -V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (3.112.)$$

Böylece Zor-Zorlanma değişkenleri için birinci ve ikinci termodinamik kanunlarının bileşimi

$$dU = Tds + V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (3.113.)$$

olur.

$F=U-TS$ olup F 'nin diferansiyeli

$$dF = -SdT + V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (3.114.)$$

olur. Bu durumda U, konfigürasyon ($\vec{x}$) ve entropi (S) nin F ise konfigürasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak düşünülebilir.

$$\begin{aligned} U &= U(\vec{x}, S) \\ F &= F(\vec{x}, T) \end{aligned} \quad (3.115.)$$

Eğer uygulanan zorlar sistemi ve kristali birlikte ötelirse U ve F hal fonksiyonlarının değişmediği hatırlatılmalıdır. Bu durumda fonksiyonel bağımlılıklar;

$$U(\vec{x}, S) = U(\vec{X}, \eta_{ij}, S) \quad \text{ve} \quad F(\vec{x}, T) = F(\vec{X}, \eta_{ij}, T) \quad (3.116.)$$

yazılabilir, burada η_{ij} terimi $\vec{X}$ den $\vec{x}$ e Lagrangian zorlanma parametreleridir. Bağımlı değişkenler için ifadeler; Denklem (3.113.)'den

$$\tau_{ij} = V^{-1} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta} \quad (3.117.)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\eta} \quad (3.118.)$$

ve Denklem (3.114.)'den

$$\tau_{ij} = V^{-1} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta} \quad (3.119.)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\eta} \quad (3.120.)$$

η gösterimi bütün diğer η_{kl} 'ların η_{ij} 'ye göre diferansiyelde sabit tutulduğu anlamındadır ve η gösterimi ise bütün η_{ij} 'lerin sabit tutulduğu anlamındadır. Zorlar için eşitlikler $\vec{X}$ ilk konfigürasyonunda yani $\eta_{ij} = 0$ incelenecektir. Yani zorlanma ile zorların değişimi hesaplamak için biri Denklem (3.117.) ya da Denklem (3.119)'dan $e_{ij} = (\vec{X} + \Delta \vec{X}) - \tau_{ij}(\vec{X})$ farkını hesaplamalıdır. Daha genel bir tanım ise rastgele bir son konfigürasyonda ($\vec{x}$) incelenen zorlara götürür:

$$\tau_{ij}(\vec{X}) = V(\vec{X})^{-1} \sum_{kL} \alpha_{ik} \alpha_{jL} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{kL}} \right)_{S\eta}, \quad (3.121.)$$

$$V(\vec{X})^{-1} \sum_{kL} \alpha_{ik} \alpha_{jL} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{kL}} \right)_{T\eta}, \quad (3.122.)$$

burada $\vec{X}$ den $\vec{x}$ e zorlanmalar α_{ij} ve η_{ij} ile ölçülür. Sağ taraftaki fonksiyonlar ise $\vec{x}$ de incelenir. S ve T için sabit hacim altında sabit bir konfigürasyonda yer değiştirmeler incelenebilmektedir. Eğer zorlar bir izotropik basınç ise örneğin $\tau_{ij} = P\delta_{ij}$ olabilir. Böylece Denklem (3.117.) ve Denklem (3.122.) eşitlikleri denge şartları olarak düşünülebilir. Çünkü bu eşitlikler dengedeki kristale etkiyen anizotropik kuvvetleri belirler.

İkinci, üçüncü ve daha yüksek mertebeli elastik sabitler, hal fonksiyonlarının ikinci, üçüncü ve daha yüksek mertebeli zorlanma türevleri olarak tanımlanır. İkinci, üçüncü ve dördüncü mertebeden adyabatik elastik sabitler (David ve King-Smith, 1993);

$$C_{ijkL}^S = V^{-1} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL}} \right)_{S\eta}, \quad (3.123.)$$

$$C_{ijkLmn}^S = V^{-1} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL} \partial \eta_{mn}} \right)_{S\eta}, \quad (3.124.)$$

$$C_{ijkLmnpq}^S = V^{-1} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL} \partial \eta_{mn} \partial \eta_{pq}} \right)_{S\eta}, \quad (3.125.)$$

ve izotermal elastik sabitler ise

$$C_{ijkL}^T = V^{-1} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL}} \right)_{T\eta}, \quad (3.126.)$$

$$C_{ijkLmn}^T = V^{-1} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL} \partial \eta_{mn}} \right)_{T\eta}, \quad (3.127.)$$

$$C_{ijkLmnpq}^T = V^{-1} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kL} \partial \eta_{mn} \partial \eta_{pq}} \right)_{T\eta}, \quad (3.128.)$$

elastik sabitler, η_{ij} zorlanmalarının $\vec{X}$ den ölçüldüğü ve türevlerin $\vec{X}$ de yeni $\eta_{ij} = 0$ da incelendiği rastgele bir $\vec{X}$ konfigürasyonunda tanımlanır.

Denklem (3.116.)'ye göre U ve F, η_{ij} zorlanmalarının güçlerinde genişletilebilir:

$$U(\vec{X}, \eta_{ij}, S) = U(\vec{X}, S) + V \sum_{ij} \tau_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} V \sum_{ijkl} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots \quad (3.129.)$$

$$F(\vec{X}, \eta_{ij}, T) = F(\vec{X}, T) + V \sum_{ij} \tau_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} V \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots \quad (3.130.)$$

η_{ij} zorlanmaları simetrik olduğu için elastik sabitler tam bir Voigt simetrisine sahiptir. Voigt simetri, elastik sabitlerin i ve j indislerinin iç değişimi altında sabit olduğu anlamındadır. Ayrıca elastik sabitler ij ve kl çiftlerinin değişimi altında da sabittir. Örneğin ya adyabatik ya da izotermal sabitler (David ve King-Smith, 1993),

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{klij} = \dots \quad (3.131.)$$

Böylece ij indis çiftlerinin tek bir a indisi ile yer değiştirdiği Voigt gösterim metoduna göre

$$\tau_i = 11 \ 22 \ 33 \ 32 \text{ ya da } 23 \ 31 \text{ ya da } 13 \ 21 \ 12 \quad (3.132.)$$

$$\alpha = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5$$

Voigt notasyonunda, adyabatik ya da izotermal elastik sabitler tamamen simetriktir:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta} &= C_{\beta\alpha} \\ C_{\alpha\beta j} &= C_{\alpha j\beta} = C_{j\alpha\beta} = \dots \\ C_{\alpha\beta j\delta} &= C_{\alpha\beta\delta j} = C_{\beta\alpha\delta j} = \dots \end{aligned} \quad (3.133.)$$

3.13. İkinci Dereceden Elastik Sabitler

Born-Haung (Duerloo vd., 2012) kriterlerinden birisi de kristallerin ikinci dereceden elastik sabitleri üzerindedir. Bir kristal örgünün etkileşme enerjisi C_{ij} elastik sabitlerine bağlı olarak,

$$W = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} S_i S_j$$

ifadesiyle tanımlanır (Vanderbilt D, 2000). Burada S_i ve S_j enerjideki artma nedeniyle oluşan küçük zorlardır. Kübik simetrlili kristaller için üç bağımsız elastik sabiti (C_{11} , C_{12} , C_{44}) vardır. Ayrıca merkezi etkileşimler için $C_{11}=C_{44}$ Cauchy bağıntısı sağlandığından C_{ij} matrisi

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{12} \end{bmatrix}$$

şeklinde yazılır. Bu matrisin açılımından,

$$C_{12} > 0, C_{11} > 0 \quad (3.134.)$$

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} \end{vmatrix} > 0, (C_{11}^2 - C_{12}^2) \quad (3.135.)$$

bağıntıları bulunur. Eşitlik Denklem (2.135.) şartından,

$$C_{11}/C_{12} > 1 \quad (3.136.)$$

olması gerektiği bulunabilir. Yukarıdaki Denklem (3.134. – 3.136.) arasındaki eşitlikler Born kriterleri olarak bilinmektedir. Ayrıca matrisin geri kalan kısmından da,

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{12} \end{vmatrix} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.137.)$$

artı bulunur. İkinci derece elastik sabitler, Born Kararlılık ilkesi kullanılan, potansiyellere bağlı olarak (Duerlo vd., 2012; Vanderbilt, 2000);

$$C_{11} = \frac{1}{8} n a_1 \sum_{L_{1,2,3}} L_1^4 \phi_{(r_j^2)}^{11} \cdot q \cdot N_i \quad (3.138.)$$

$$C_{12} = \frac{1}{8} n a_2 \sum_{L_{1,2,3}} L_1^2 \cdot L_2^2 \phi_{(r_j^2)}^{11} \cdot q \cdot N_i \quad (3.139.)$$

kullanılarak görülür. Buradan L_i , Miller indisleri ($j=1,2,3$), ϕ , f potansiyel fonksiyon ve qN 'de alarım katlarıdır.

3.14. Piezoelektrik Sabitler

Yoğunluk fonksiyon teorisi (Hohenberg ve Kohn, 1964) ve yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi (Baroni vd., 2001; Gonze, 1995, 1997a, 1997b) hesaplamaları zayıf elektronik etkileşimlere sahip çok sayıda malzemenin piezoelektrik özelliklerinin yüksek doğrulukta hesaplanabilmesine olanak sağlamaktadır (Baroni, 1987, 2001). Uygulanan küçük zorlar ya da örgü yer değiştirmelerinden kaynaklanan elastik sabitler ve polarizasyon gibi özelliklerin hesaplanmasında DFT yöntemi sıkça kullanılmaktadır (David ve King-Smith, 1993). Bunlara ek olarak DFPT, DFT’de ki çoklu hesaplama adımlarına gereksinim duymadan bu tür özelliklerin hesaplanmasına olanak sağlar. Piezoelektrik sabiti hesaplamaları DFT temelinde Berry’s Phase yaklaşımı (Vanderbilt, 2000) çerçevesinde ve DFPT temelli hesaplamalarla gerçekleştirilebilir. Bu hesaplama biçimleri günümüzde birçok hesaplama programına adapte edilmiş durumdadır (Kresse ve Hafner, 1993; Kresse ve Furth, 1996; Vanderbilt, 2000; Gonze vd., 2002). Bu gelişmeyle birlikte, polar maddelerin ferroelektrik, dielektrik ve piezoelektrik özellikleriyle yakından ilişkili olan; periyodikliği korunmuş atomik yer değiştirmeler, homojen zor ve elektrik alanı gibi üç tip pertürbasyon çeşidinin etkilerinin sistematik olarak incelenebilme olanağı ortaya çıkmıştır. ZnO ve rombohedral BaTiO₃ yapıları için DFPT yönteminin kusursuz sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. 941 farklı bileşik için yapılan diğer bir çalışmada, yapılar ilk olarak DFT yakınsaklık parametreleri kullanılarak optimize edilmiş buradan elde edilen sonuçlar Berry’s Phase yaklaşımı kadar detaylı parametre kullanımı gerektirmeyen DFPT hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, literatürde DFT ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldıklarında DFPT yöntemiyle yapılan hesaplamaların %15-20 oranında farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

Piezoelektrik özellikler araştırılırken Duerloo’nun (2012)’deki teorik yaklaşımı kullanılmıştır (Duerloo vd., 2012). e_{ij} piezoelektrik tensörü, j yönünde değişen zoruna bağlı olarak i yönünde polarizasyon değişimine neden olmaktadır (Wu, X, vd., 2005).

$$e_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_j} = \frac{\partial P_i}{\partial \epsilon_j} \Big|_u + \sum_k k \left(\frac{\partial P_i}{\partial u_{ik}} \right) \left(\frac{\partial u_{ik}}{\partial \epsilon_j} \right) \quad (3.140.)$$

Burada, P_i , j yönünde uygulanan zorun i yönünde oluşturduğu indüklenmiş polarizasyondur. Denklemdaki ilk terim clamped-iyon ya da piezoelektrik tensöre homojen zor katkısıdır ki, bu genel olarak elektronik katkıdan kaynaklanır. İkinci terim, iyonların iç etkileşimlerini tanımlar. u_{ik} , birim hücrenin i yönündeki k ’ncı atomun kesirli kısımlarını temsil eder. Relaxed-iyon piezoelektrik sabitlerinin deneysel olarak ölçülebilir değerlerle daha uyumludur. Teorik bakış açısına göre, relaxed-iyon piezoelektrik sabitleri hem elektronik hem de

relaksasyon etkilerini içerdiklerinden, clamped-iyon piezoelektrik sabitlerinin hesaplanmasıyla relaxed-iyon piezoelektrik sabitlerinde elektronik ve relaksasyon katkılarının ayrıştırılabilmesi sağlanır. Kristal simetrisinden dolayı bağımsız piezoelektrik tensörü sayısı azalacaktır. Grafen ve benzeri iki boyutlu hekzagonal yapılar için yalnızca e_{11} sabitinin hesaplanması yeterli olacaktır. d_{11} , piezoelektrik zorlanma tensörü aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir. Denklemden C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri belirtmektedir.

$$d_{11} = \frac{e_{11}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (3.141.)$$

Uygulanan her bir zorlanmada, iyonlar ya zorlanmış pozisyonlarını muhafaza edecekler ya da denge pozisyonlarına geri döneceklerdir. Bu yaklaşımla, relaxed-iyon ve clamped-iyon piezoelektrik sabitleri hesaplanır. Denklem (2.141.)’de belirtildiği gibi d_{11} , piezoelektrik zorlanma sabitlerini hesaplayabilmek için elastik sabitlerin hesaplanmasına gerek duyulmaktadır. Bu yüzden, teorik hesaplamaları gerçekleştirilen yapıların C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri, Young modülü $\left(Y = \left(C_{11}^2 - \frac{C_{12}^2}{C_{11}}\right)\right)$ ve Poisson oranları $\left(\nu = \left(\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)\right)$ değerleri hesaplanmıştır.

4. HESAPLAMALAR

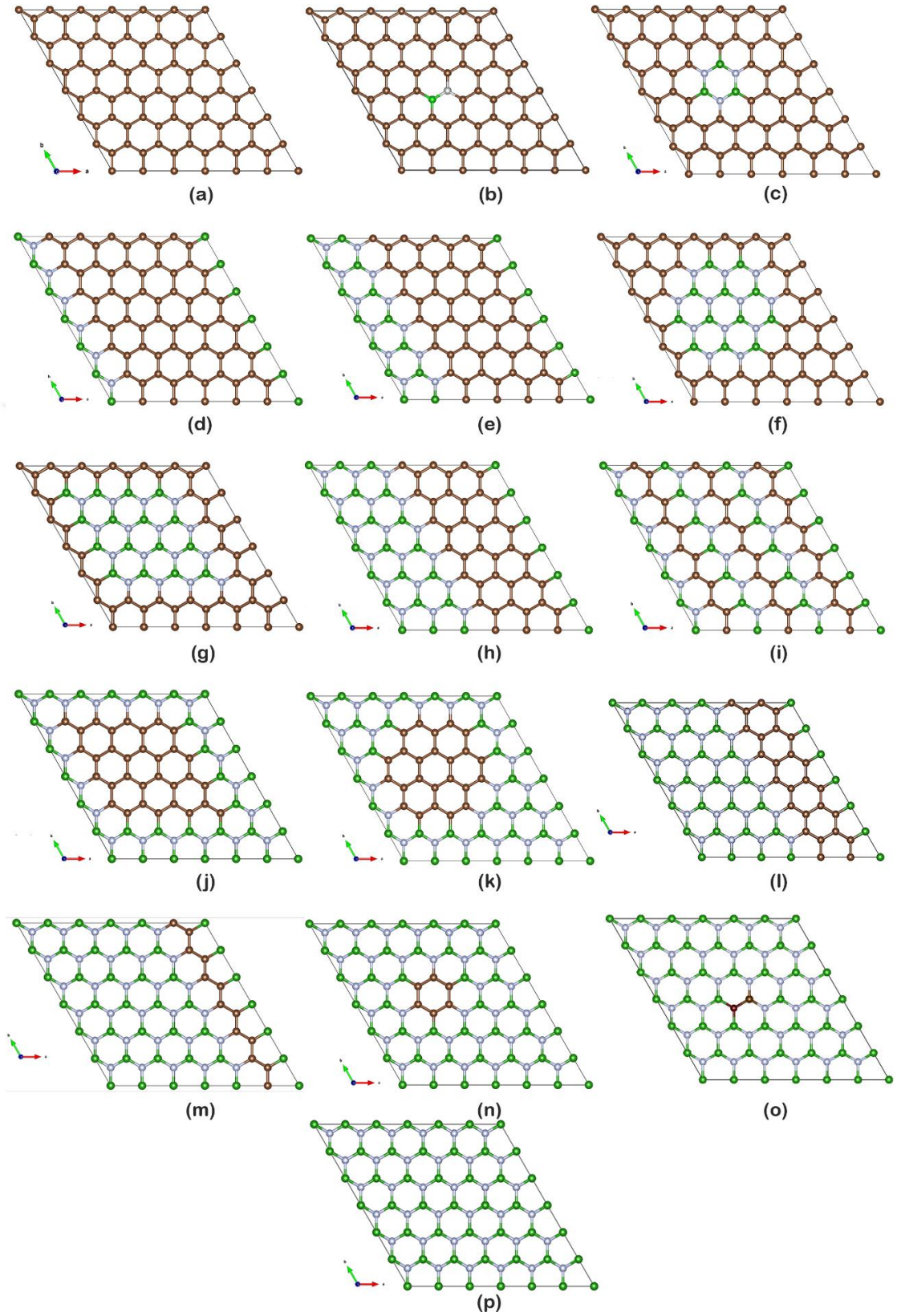
Literatür kısmında da belirtildiği üzere C-BN hibrit yapılarının stabil olarak üretilmesi, elektronik özelliklerinin C, B, N atomları sayılarına göre değişim göstermesi, bu malzemelerin kullanım alanlarını genişletmektedir. Çalışma kapsamında grafen yapısı 6x6x1 süper örgü biçimine büyütülmüş ve farklı dizilim ve oranlarda BN yapıları bu yapıya gömülerek yapıların elektronik ve piezoelektrik özelliklerindeki değişimler DFT temelli hesaplama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DFPT yöntemiyle piezoelektrik sabitlerin hesaplanmasında yapının 2H yapısına evrilme gereksinimi duyulmadan hesaplama olanağı sunması ve Berry's Phase yaklaşımı gibi karmaşık adımlar gerektirmemesinden dolayı, DFPT yöntemi kullanılmıştır. 6x6x1 k-noktası örnekleme ve katmanlar arasında 12Å vakum boşluğu seçilerek yukarıdaki optimizasyon prosedürü uygulanan tüm yapıların sonuçları kullanılarak diğer teorik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Söz konusu yapılar Şekil 3.1'de verilmiştir.

Hesaplamalar, Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) (Kresse ve Hafner, 1993; Vanderbilt ve King Smith, 1993; Kresse ve Furthm, 1996; Wu vd., 2005; Souza vd., 2002) programı içine adapte edilmiş yoğunluk fonksiyon teorisine dayalı temel-ilkeler hesaplama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değiş tokuş korelasyon etkilerinin ele alınmasında, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew vd., 1996) içindeki genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır. Hesaplamalarda tek elektron dalga fonksiyonları 600 eV kinetik kesme enerjisi değerinde düzlem dalgalara genişletilmiştir.

Elektronik ve iyonik optimizasyonlar için 10^{-7} ve 10^{-3} eV/Å'luk yakınsama kriteri uygulanmıştır. Farklı yapılar için farklı k-noktası seçimleri, katmanlar arasındaki etkileşimin en aza indirilmesi için farklı katman aralığı mesafeleri uygulanmıştır. Bu değerler ilgili malzemelerle alakalı bölümlerde verilecektir.

Çalışmada incelenen tüm malzemeler ilk olarak optimize edilerek, minimum enerji seviyesindeki atom pozisyonları, örgü sabiti değerleri, uygun k-noktası örnekleri ve kesme enerjisi değerleri tayin edilmiş. Buradan elde edilen sonuçlar sonraki hesaplamalarda kullanılmıştır.

Optimizasyon işlemlerinin tamamlanmasının ardından, bant yapısı hesaplamaları gerçekleştirilerek, yapıların piezoelektrik özellik göstermesi için gerekli şartlardan biri olan yasak enerji aralığı varlığı araştırılmıştır. Bant aralığı gözlenen yapılar için elastik sabiti ve piezoelektrik sabiti hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

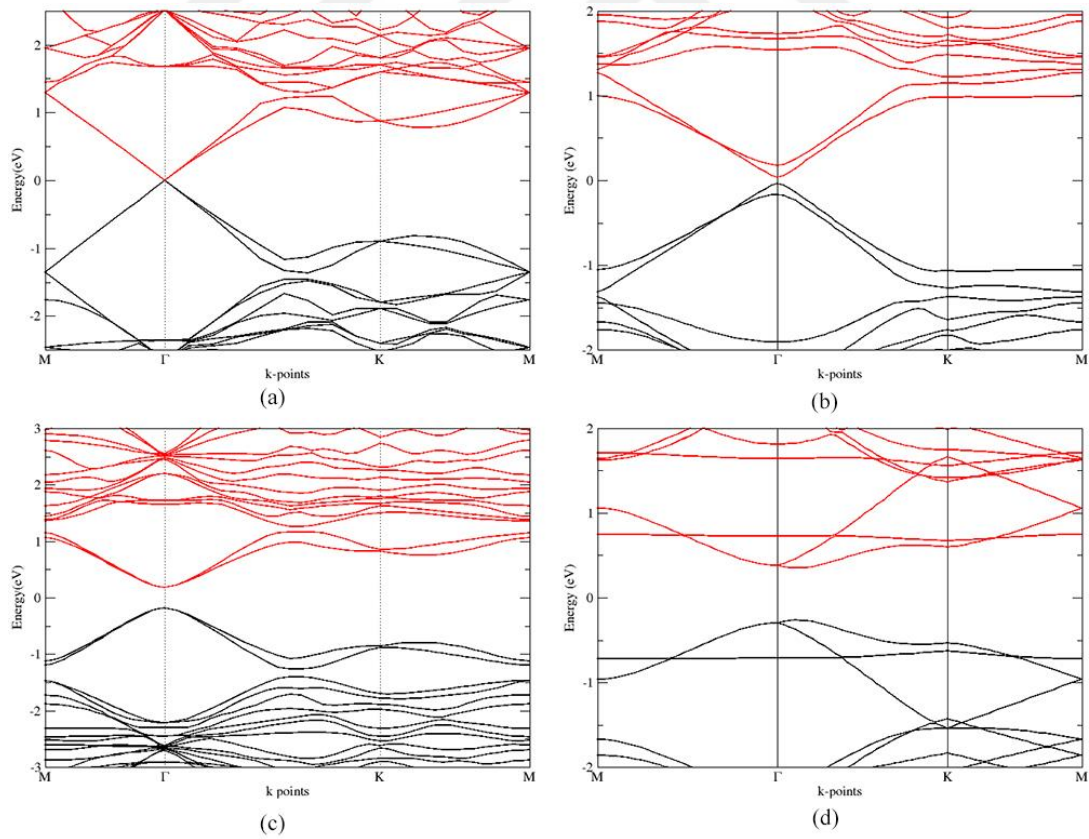


Şekil 4.1. C-BN Hibrit yapıları gösterimleri. Kahverengi küreler C, Yeşil küreler B ve mavi küreler N atomlarını tanımlamaktadır.

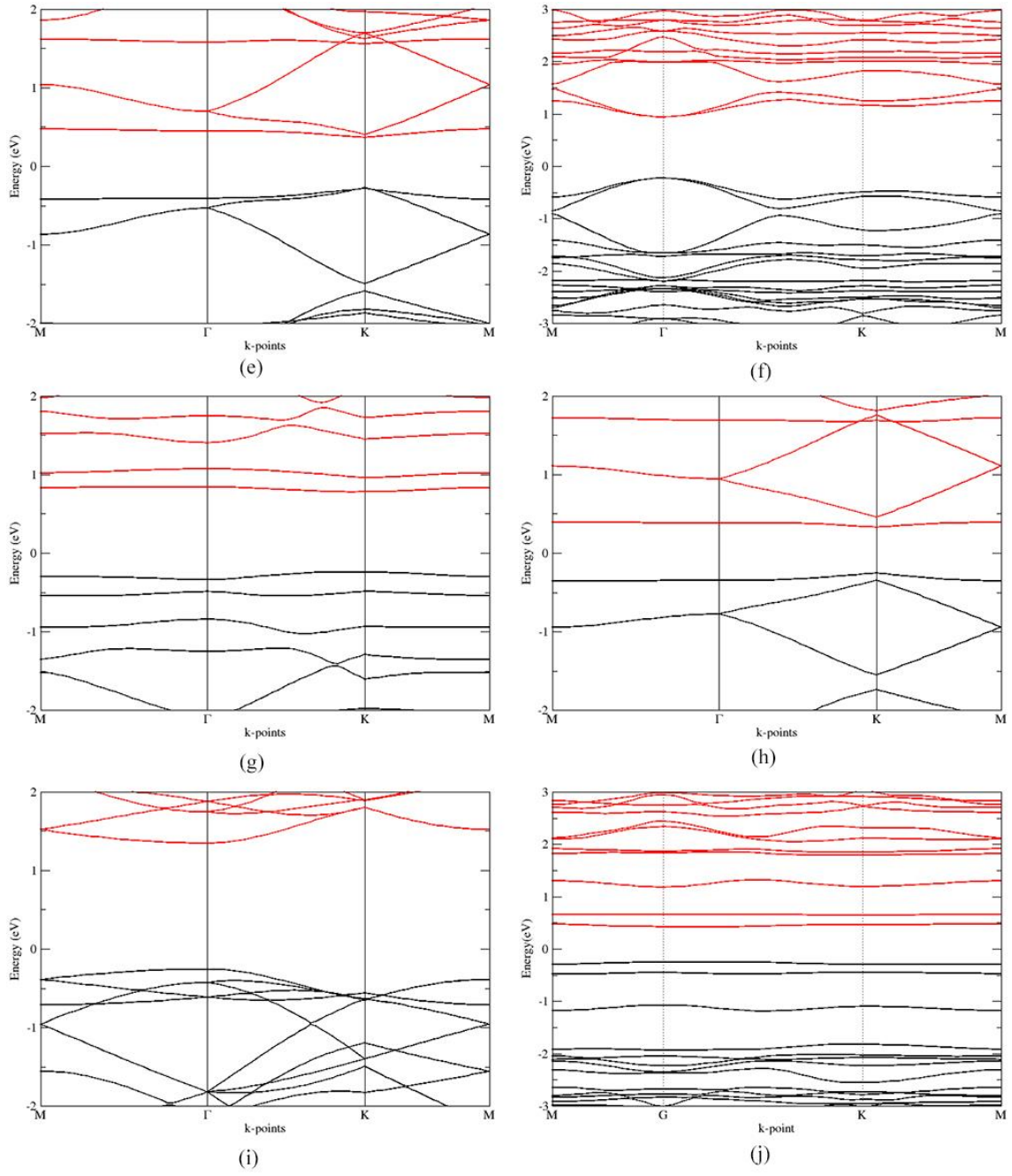
4.1. Bant Yapısı Hesaplamaları

Bilindiği üzere piezoelektrik malzemeler yeterli yasak enerji aralığı değerine sahip olmaları gerekmektedir. Grafenin B ve N atomlarıyla hibridize edilmesi grafenin metalik davranışını yarıiletken biçime dönüştürür. Bu sebeple, çalışma kapsamında saf grafen ve BN yapılarının yanı sıra 14 farklı h-CBN hibrit yapısı için elektronik yapı hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

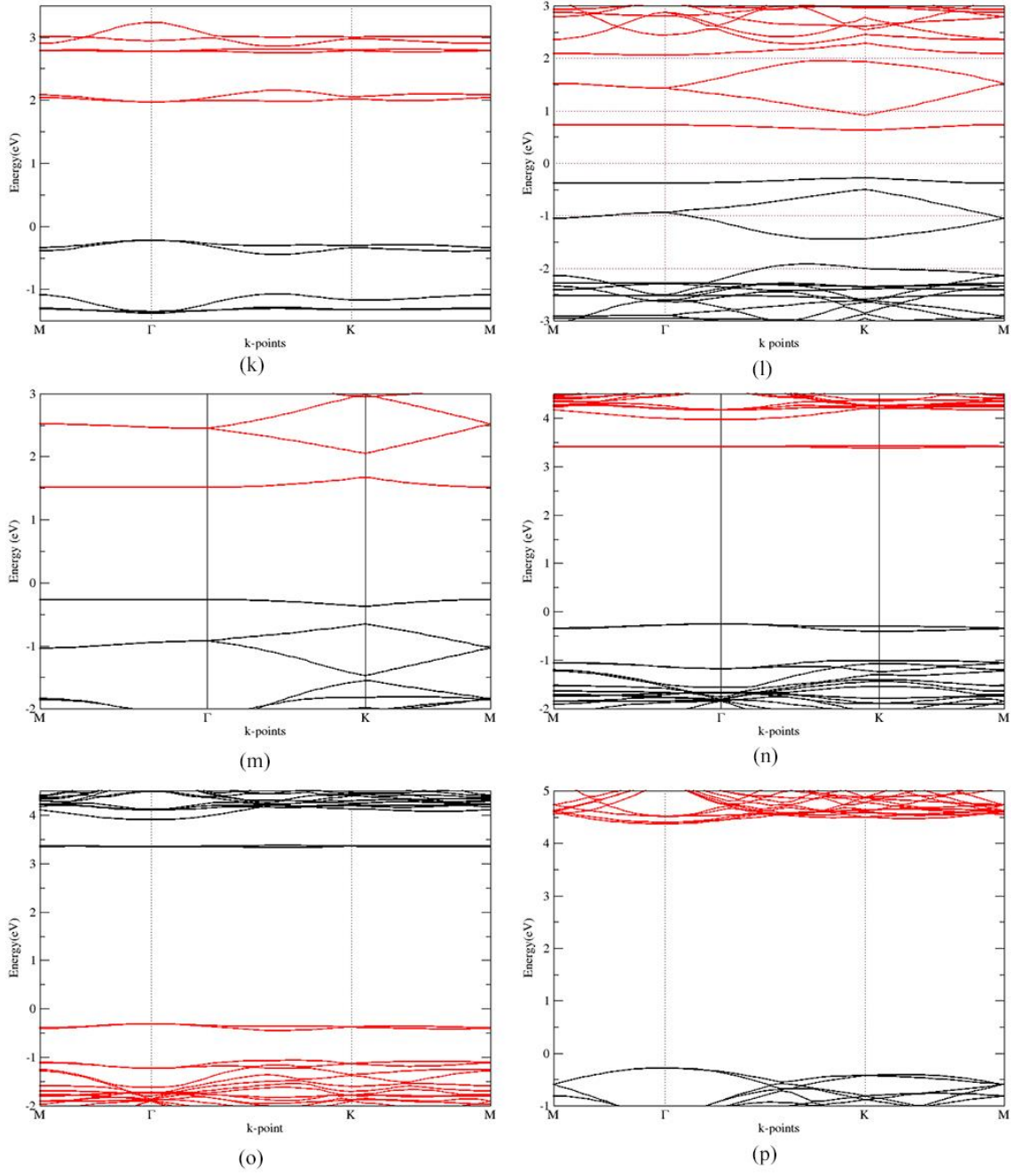
Hesaplamalar sonucunda tüm CBN hibrit yapılarının direkt yasak enerji aralığı özelliği gösterdiği ve yapılardaki BN oranıyla doğru orantılı olarak yasak enerji aralığı değerinde artış ya da azalma olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.2’de yapıların BN oranına göre yasak enerji aralığı değerleri, referans değerleriyle birlikte verilmiştir. Referans değerleriyle elde edilen sonuçlar arasındaki farklılıklar farklı k-noktası ve pseudopotansiyel seçimi kaynaklı olduğu öngörülmektedir. H- BN yapılarının şerit ya da yama biçimlerinin yasak enerji aralığı üzerindeki etkileri Şekil 4.2’de açıkça görülmektedir.



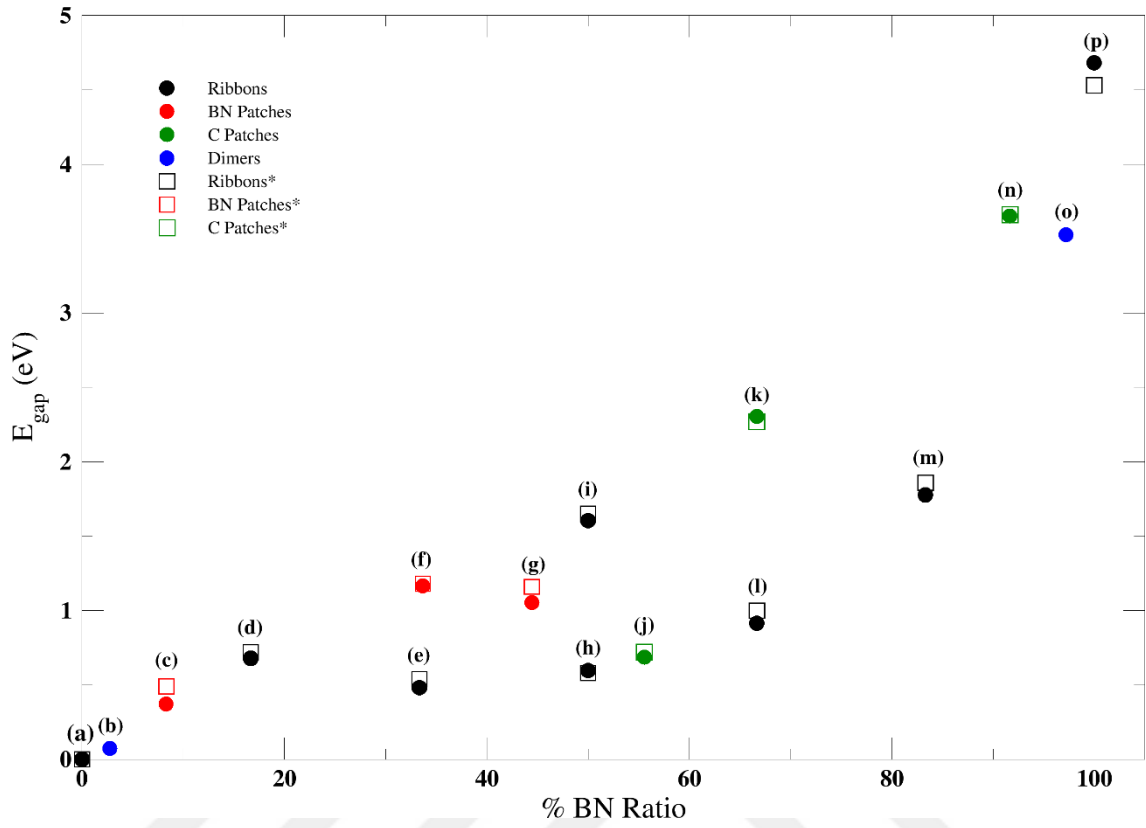
Şekil 4.2. CBN yapılarının bant grafikleri.



Şekil 4.2. (devam) CBN yapılarının bant grafikleri.



Şekil 4.2. (devam) CBN yapılarının bant grafikleri.



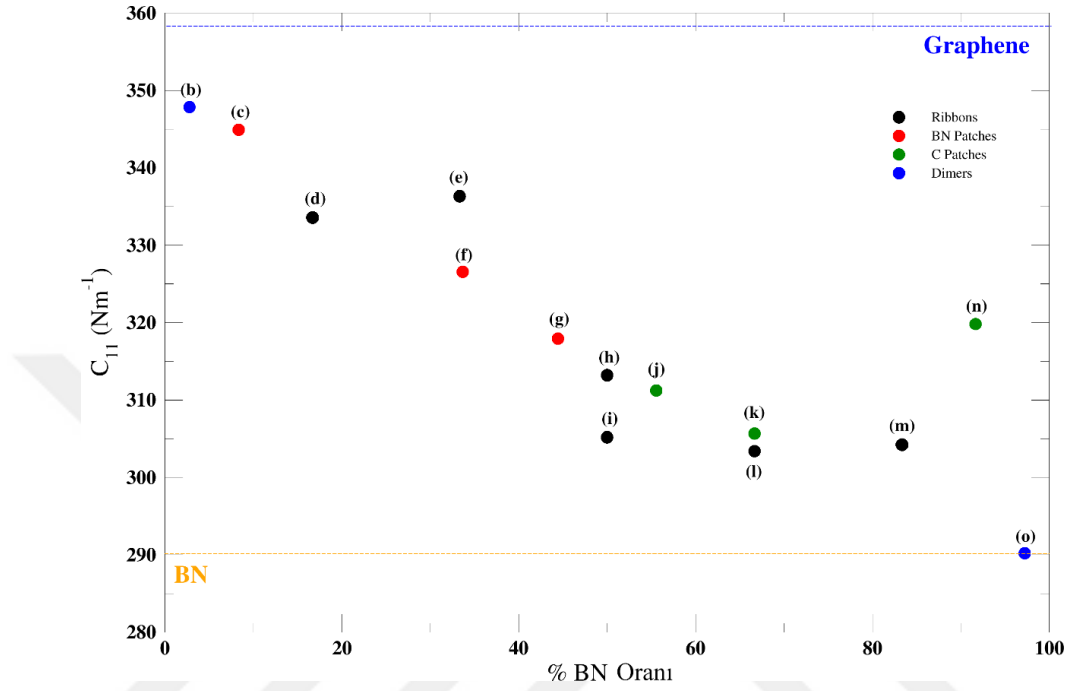
Şekil 4.3. C-BN yapıları BN oranına göre bant aralıkları değer grafiği.

%2.8 'lık BN oranına sahip (b) yapısında 0.07 eV'luk yasak enerji aralığı oluşumu gözlenirken, %97.2 BN oranına sahip (o) yapısında bu değer saf BN yapısından yaklaşık 1 eV aşağıda değer vermektedir. Şerit halinde yerleşim yapılan CBN yapıları kendi aralarında karşılaştırıldığında, yasak enerji aralığı değerlerinin BN oranına göre parabolik biçimde arttığı gözlenmektedir. Aynı %50 BN oranına sahip iki şeritli yapının yasak enerji aralığı değerlerinin farklılığı BN atomlarının dizili etkisini göstermek bakımından önem arz etmektedir. Benzer şekilde yama ve şerit yapıları değerleri içinde aynı durum söz konusudur. Bant aralığı değerlerinin trend dışı davranışları C-B ve C-N bağları arasındaki farklı arayüz etkileriyle açıklanabilir.

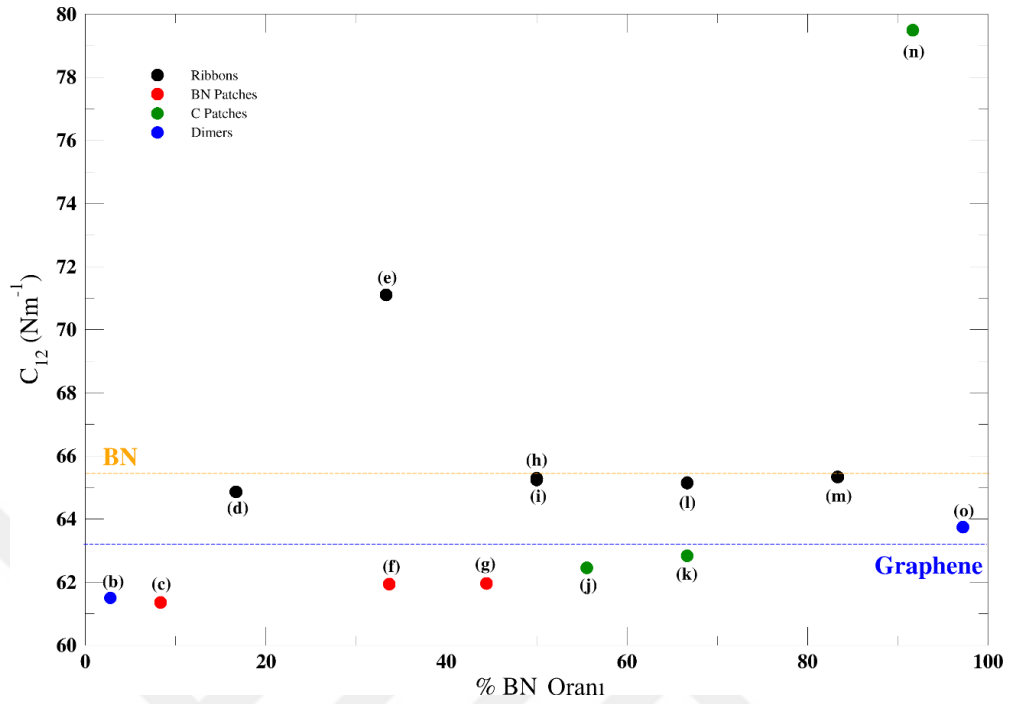
4.2. Elastik Sabiti Hesaplamaları

d_{11} piezoelektrik zorlanma sabitlerinin elde edilebilmesi için ilgili yapıların elastik sabitlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu sebeple C_{11} ve C_{12} elastik sertlik sabitleri, Young modülü ve Poisson oranları tüm yapılar için hesaplanmıştır. BN oranlarına göre elastik sabiti değerleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 'de verilmiştir. Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere (n) ve (e) yapıları dışındaki tüm yapılar için C_{11} değerlerinin BN yüzde oranı arttıkça azaldığı gözlenmektedir. Yine

(n) ve (e) yapıları dışındaki tüm yapılar için C_{12} değerlerinin saf BN'ün C_{12} değeri yakınlarında dağılım gösterdikleri şekilden açıkça görülmektedir.



Şekil 4.4. C_{11} değer grafiği.



Şekil 4.5. C_{12} değer grafiği.

Çizelge 4.1’de Young modülü ve Poisson oranları yanı sıra optimize edilmiş örgü sabitleri verilmektedir.

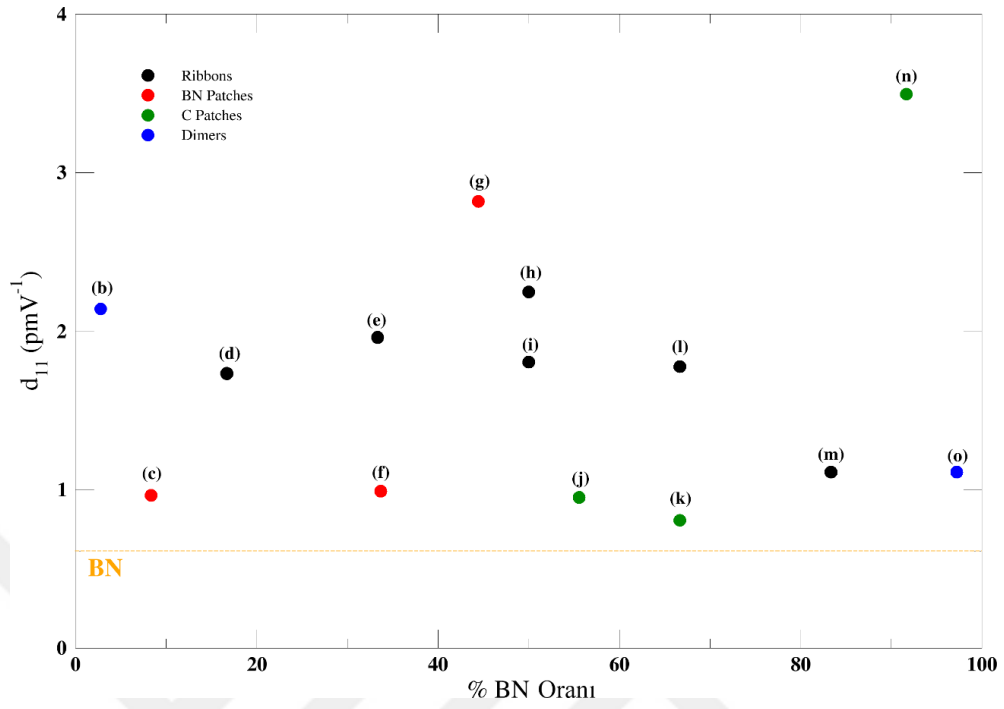
Çizelge 4.1. Tez kapsamında incelenen Young modülü Poisson oranları optimize edilmiş örgü sabitleri.

Yapılar	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
BN %	0.00	2.8	8.3	16.7	33.3	33.7	44.5	50
a0	14.803	14.821	14.831	14.865	14.804	14.901	14.949	14.959
Y	352	337	290	315	306	291	300	321
V	0.15	0.18	0.22	0.19	0.20	0.21	0.21	0.21

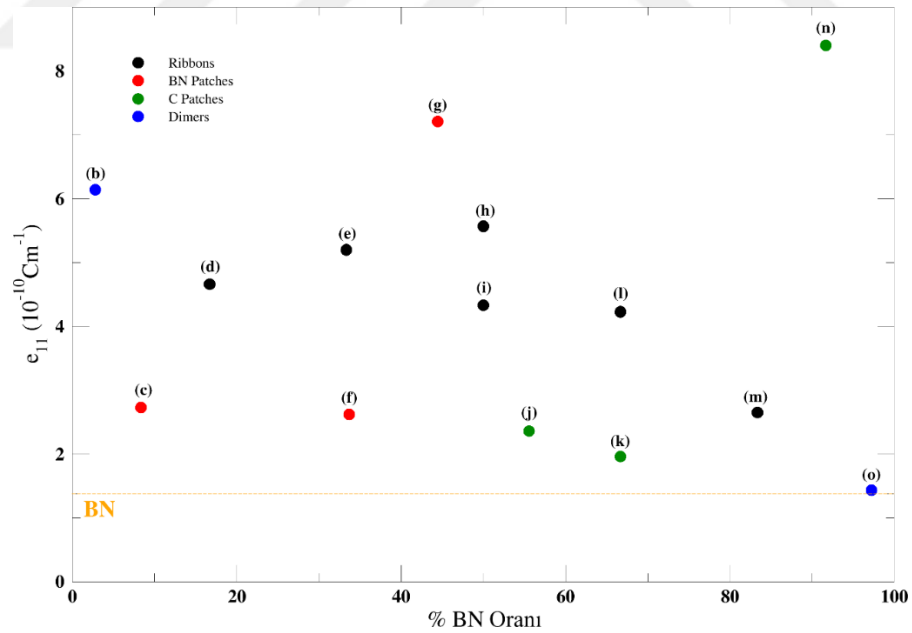
Yapılar	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	(n)	(o)	(p)
BN %	50	55.6	66.7	66.7	83.3	91.7	97.2	100
a0	14.991	14.979	14.997	15.003	15.046	14.804	15.074	15.070
Y	296	334	293	289	299	300	390	321
V	0.20	0.18	0.21	0.22	0.20	0.25	0.22	0.19

4.3. Piezoelektrik Hesaplamaları

e_{11} piezoelektrik stres sabitleri DFPT hesaplamalarından, d_{11} piezoelektrik strain sabitleri ise piezoelektrik stress ve elastik sabiti değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplanan piezoelektrik sabiti değerleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekillerde, saf h-BN yapısının piezoelektrik sabiti değerleri turuncu kesikli çizgiyle belirtilmiştir.



Şekil 4.6. C-BN hibrit yapılarının d_{11} piezoelektrik sabitlerinin BN yüzde oranına göre değişim.



Şekil 4.7. C-BN hibrit yapılarının e_{11} piezoelektrik sabitlerinin BN yüzde oranına göre değişim.

Şekilden e_{11} ve d_{11} değerlerinin benzer davranışlar gösterdikleri görülmektedir. BN yama yapılarından (c) ve (f) yapıları için piezoelektrik sabiti değerlerinin neredeyse birbirlerine yakın oldukları ancak (g) yapısında kayda değer bir artış olduğu gözlenmektedir, benzer davranış (j),(k)

ve (n) yapıları içinde gözlenmektedir. Şerit yapılarında % 50 BN oranına kadar piezoelektrik sabiti değerlerinde lineer bir artış sonrasında ise lineer bir azalma gözlenmektedir. Bant aralığı değerlerinde olduğu gibi (h) ve (i) yapıları için şerit yerleşiminin etkisi piezoelektrik sabiti değerleri içinde gözlenmiştir. %97 BN oranına sahip (o) yapısının piezoelektrik değerinde saf BN 'e göre kayda değer bir farklılık görünmese de %2.8 'lik BN oranına sahip (b) yapısı için elde edilen değer (h),(g) ve (n) yapılarıyla karşılaştırılabilir düzeyde olması dikkat çekicidir.



5. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında C-BN hibrit yapılarının elektronik ve piezoelektrik özellikleri DFT tabanlı teorik hesaplamalar kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. BN hibritlenmesinin grafenin bant yapısı ve piezoelektrik özellikleri üzerindeki etkisinin yama ve şerit BN durumları için farklılıklar gösterdiği ortaya konmuştur. Hesaplama sonuçları BN hibritlemesiyle metalik özellikteki grafene yasak enerji aralığı değeri kazandırılabilceğı ve bunların silikon gibi direkt yasak enerji aralığı özelliğı gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum C-BN hibrit yapılarının optoelektronik cihazlarda ve güneş pillerinde kullanım potansiyeline sahip olduklarının bir göstergesidir. Aynı zamanda hibritleme işlemi inversiyon simetrisinin bozulmasına da yol açtığı için bu yapıların istenen piezoelektrik özelliğı göre modifiye edilebileceğı ortaya konmuştur.

Yaygın olarak kullanılan α -kuartz(2.3 pm/V), wurtzite GaN(3.1 pm/V) ve AlN(5.1 pm/V) gibi piezoelektrik malzemeler göz önüne alındığında; piezoelektrik sabiti değeri sırasıyla 2.8, 3.5 ve 2.2 pm/V olan g, n ve h yapılarının bu malzemelerle karşılaştırılabilir piezoelektrik özellikler gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, aynı BN oranına sahip yama ve şerit yapıları karşılaştırıldığında(%33 ve %66.7) şerit yapıların piezoelektrik sabiti değeri yamalara göre 1 pm/V daha yüksek değeri verdiği görülmektedir.

C-BN hibrit yapılarının stabil olarak fabrikasyonunun gerçekleştirildi belirtilen yayınlar ve bu çalışma göz önüne alındığında C-BN hibrit yapılarının gelecek nesil nanoboyutlu piezoelektrik cihazlar için güçlü adaylar olmaları umulmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Alwarappan, S., Boyapalle, S., Kumar, A., Li, C. ve Mohapatra, S. (2012). Comparative study of single-, few-, and multilayered graphene toward enzyme conjugation and electrochemical response. *J. Physics Chem. C*, 116, 6556–6559.

Andersen O. K. (1975). Linear methods in band theory, *Physics Review B*, 12, 3060.

Antoncik E. (1959). Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method, *J. Physics. Chem. Solids*, 10, 314.

Ashcroft N. ve Mermin N. (1976). *Solid state physics*, Saunders College, Philadelphia.

Bachelet G. B., Hamann D. R., Schüter M. (1984). Pseudopotentials that work: From H to Pu, *Physics. Rev. B*, 29, 2309

Baldereschi A. (1973). Mean-value point in the Brillouin zone, *Physics. Rev. B*, 7, 5212.

Barone, V., Hod, O. ve Gustavo E. (2006). Scuseria. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 6(12):2748-2754.

Baroni S., Giannozzi P., ve Testa A. (1987). Green's-function approach to linear response in solids, *Physics. Rev. Lett.*, 58, 1861.

Baroni S., Gironcoli S., Dal Corso A., ve Giannozzi P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev.Mod. Physics.*, 73, 515.

Bloch P. E., Först C. J., Schimpl J. (2003). Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions, *Bull. Mater. Sci*, 26, 33.

Blöch P. E. (1994). Projector augmented wave method, *Physics, Rev B*, 50, 17953, 1994.

Born M. ve Huang K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon Press, Oxford.

Brusch P. (1982). *Phonons: Theory and experiments I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Cao Y., Mishchenko A., Yu G. L., Khestanova K., Rooney A., Prestat E., Kretinin A. V., Blake P., Shalom M. B., Balakrishnan G., Grigorieva I. V., Novoselov K. S., Piot B. A., Potemski M., Watanabe K., Taniguchi T., Haigh S. J., Geim A. K., ve Gorbachev R. V. (2008). Quality heterostructures from two dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere. *Nano Letters*, Han Wei-Qiang, Wu Lijun, Zhu Yimei, Watanabe Kenji, ve Taniguchi Takashi. Structure of chemically derived mono- and few-atomiclayer boron nitride sheets. *Applied Physics Letters*, 93(22):223103.

Car R., Parrinello M. (1985). Unified approach for molecular dynamics and density functional theory, *Physics. Rev. Lett.*, 55, 2431.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Castro Neto H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., ve Geim A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Physics.*, 81:109-162.
- Ceperley D. M. ve Alder B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physics. Rev. Lett.* 45, 566.
- Chadi D. J. ve Cohen M. L. (1973). Special points in the Brillouin zone, *Physics.Rev. B*, 8, 5747, 1973.
- Chandratre S, Sharma P. (2012). Coaxing graphene to be piezoelectric. *Appl Physics Lett*; 100:023114.
- Curie, J. ve Curie, P. (1880). Development, via compression, of electric polarization in hemihedral crystals with inclined faces, *Bulletin de la Societe de Minerologie de France*, 3: 90-93.
- Dalgarno A. ve Stewart A. L. (1956). On the perturbation theory of small disturbances, *Royal Society of London Proceedings Series A*, 238, 269.
- Duerloo, K.-A. N., Ong, M. T., Reed, E. J. (2012). Intrinsic Piezoelectricity in Two-Dimensional Materials. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2871–2876.
- Dutta, S., Lakshmi, S., ve Swapan K. (2008). Pati. Electron-electron interactions on the edge states of graphene: A many-body con-guration interaction study. *Physics Review B*, 77:073412.
- Dupont-Bourdelet F., Tillieu J., ve Guy J. (1960). Sur le calcul des ´energies perturb´ees d’ordre quelconque, *J. Physics. Radium*, 21, 776.
- Er-jun Kan, Zhenyu Li, Jinlong Yang, ve Hou J. G. (2008). Half-metallicity in edge-modi ed zigzag graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 130(13):4224-4225.
- Geim K. ve Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183.
- Goedecker S., Teter M., ve Hutter J. (1996). Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Physics. Rev. B*, 54, 1703, 1996.
- Gonze X. (1995a). Adiabatic density-functional perturbation theory, *Physics Review A*, 52, 1096.
- Gonze X. (1995b). Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order, *Physics. Rev. A*, 52, 1086, 1995.
- Gonze X. (1997). First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm, *Physics. Review B*, 55, 10337.
- Gonze X. ve Lee C. (1997). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density functional perturbation theory, *Physics. Review B*, 55, 10355.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Griffiths D. (2008). *Introduction to quantum mechanics*. (İkinci Baskı) New Jersey: Prentice Hall, 221-235

Gürel T. (2008). Ab initio pressure-dependent lattice dynamics and elastic properties of chalcopyrite semiconductor CuAlSe₂ and oxides, hydrides and borides of rare-earths, Doktora tezi, Abant İzzet Baysal niversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.

Hamann D. R. (1989). Generalised norm-conserving pseudopotentials, *Physics Review B*, 40, 5.

Hamann D. R., Schüter M., Chiang C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials, *Physics Review Letters*, 43, 20.

Herring C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals, *Physics Review*, 57, 1169.

Hohenberg P. ve Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas, *Physics Review* 136, B864, 1964.

King-Smith R. D. ve Vanderbilt D., (1993). Theory of polarization of crystalline solids *Physics Review B* 47, 1651–1654.

Kohn W. ve Sham L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physics Review* 140, A1133.

Kohn W., Rostocker M. (1954). Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic Lithium, *Physics Review*, 94, 1111.

Korringa J. (1947). On the calculation of a Bloch wave in a metal, *Physica*, 13, 392.

Kresse G, Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physics Review B*; 47: 558–561

Kresse G. ve Furthmüller J., (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physics Review B* 54, 11169–11186.

Marcus P. M. (1967). Variational methods in the computation of energy bands, *Int. J. Quantum Chem.*, 13, 567, 1967.

Monkhorst H. J. ve Pack J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations, *Physics Review B*, 13, 5188.

Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., ve Geim A. K. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physics Review Letters*, 100:016602.

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., D. Yiang, Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Science*, 306: 666.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., ve Firsov A. A. (2005). Twodimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197.

Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A., (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666– 669.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V. ve Firsov, A. A. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 438 (7065):197–200

Ong, M. T., Reed, E. J. (2012). Engineered piezoelectricity in graphene. *ACS Nano*, 6: 1387-1394

Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Arias T. A., ve Joannopoulos J. D., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Review. Mod. Physic*, 64, 1045, 1992

Perdew J. P., Burke K., ve Ernzerhof M., (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physics Review Letteers* 77,3865–3868.

Peres N. M. R., Castro Neto A. H., ve Guinea F. (2006). Conductance quantization in mesoscopic graphene. *Physics Review B*, 73:195411.

Philips J. C., Kleinman L. (1959). New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Physics Review*, 116, 287.

Pisani L., Chan J. A., Montanari B., ve Harrison N. M. (2007). Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physics Review B*, 75:064418.

Rudberg Elias, Saek Pawe, ve Luo Yi (2007). Nonlocal exchange interaction removes halfmetallicity in graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 7(8):2211-2213.

Sakurai J. J. (1994). *Modern quantum mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.

Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., ve Novoselov K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 6:652.

Sinanoğlu O. (1961). Relation of perturbation theory to variation method, *The Journal of Chemical Physics*, 34, 1237.

Slater J. C. (1937) Wave functions in a periodic potential, *Physics Review*, 51, 846.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shaobin, T. ve Zexing, C. (2010). Carbon-doped zigzag boron nitride nanoribbons with widely tunable electronic and magnetic properties: insight from density functional calculations. *Chem. Physics*, 12:2313, 2010.

Souza, I., 'Iniguez, J., ve Vanderbilt, D., (2002). *Physics Review Letters*. 89,117602.

Sujit, D. S., Douglas, S. R., Samuel K. M., ve Charlie J. A. T., (2008). Crystallographic etching of fewlayer graphene. *Nano Letters*, 8(7):1912-1915.

Tachett A. R., Holwarth, N. A. W., Mathews G. E. (2001). A projector augmented wave(PAW) code for electronic structure calculations, Part II pwpaw for periodic solids in a plane wave basis *Computer Physics Communications*, 135, 348.

Tübitak (2018), İki Boyutlu Malzemeler.

Toffoli H., (2016) *Lecture notes*, <http://www.physics.metu.edu.tr/~hande/teaching/741-lectures/lecture-08.pdf>

Troullier N., Martins J. L (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physics. Review B*, 43. 8861

Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in generalised igenvalue formalism, *Physics. Review B*, 41, 7892.

Vanderbilt, D. ve King-Smith, R. D. (1993). Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge, *Physics. Rev. B*, 48, 4442.

Vanderbilt, D. (2000). Berry-phase theory of proper piezoelectric response. *J Physics Chem Solids*, 61:147–151.

Wallace P. R. (1947). The Band Theory of Graphite *Physics Review* 71, 622 – Published.

Wang I. S. Y., Karplus M. (1973). Dyanmics of organic reactions, *J. Am. Chem. Soc.* , 95, 8160.

Wu X, Vanderbilt D, Hamann DR. (2005). Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory. *Physics Review B.*; 72: 035105–035117.

X. Gonze, J., Beuken, M., Caracas R., Detraux F., M., Fuchs, G.-M., Rignanese, L. Sindic, M., Verstraete, G., Zerah, F., Jollet, M., Torrent, A., Roy, M., Mikami, Ph., Ghosez, J., Raty, Y., ve D. C. Allan, (2002). *Comput. Mater. Sci.* 25, 478–492.

Yin M. T. ve Cohen M. L. (1982). Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge, *Physics Review B*, 26, 3259.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yin M. T., Cohen M. L. (1982). Theory of static structural properties, crystal stability and phase transformations: Application to Si and Ge, *Physics Review B*, 26, 5668.

Young, A. F., Kim, P., (2009). Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, 5: 222.

Young-Woo S., Cohen, M. L., ve Louie, S. G. (2006). Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444:347.

Zhang, Y., Yan-Wen, T., Stormer, H. L., ve Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438:201-204.

Zunger A., Cohen M. (1978). First principles non-local pseudopotential approach in the density-functional formalism: development and application to atoms, *Physics Review B*, 18, 5449.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Baytar Hakkı Berat
Doğum tarihi ve yeri : 25.06.1985 – Kütahya/Tavşanlı
e-mail : beratbaytar@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü – Dumlupınar Üniversitesi	2019
Lisans	Fizik Bölümü – Dumlupınar Üniversitesi	2015

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-2019	Fi Yazılım Bilişim Danışmanlık Hiz. San. Tic. Ltd Şti	Genel Müdür
2014	Seyhan Karton Ambalaj Kalıp San. Ve Tic Ltd Şti	Tasarım Uzm.
2014	Alpata Teknoloji Yazılım	Yazılım Uzm.
2012-2014	Estetica Design – Rusya	Firma Sahibi