

**SODYUM BROMÜR (NaBr) VE SODYUM İYODÜR (NaI)
KRİSTALLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE FONON
ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

MESUT KESEK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
EKİM - 2021**

**SODYUM BROMÜR (NaBr) VE SODYUM İYODÜR (NaI)
KRİSTALLERİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE FONON
ÖZELLİKLERİNİN AB-INITIO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

MESUT KESEK

ORCID ID: 0000-0001-6276-9673

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK
ANABİLİM DALI**

Danışman

Prof. Dr. KASIM KURT

ORCID ID: 0000-0002-3765-2390

**MERSİN
EKİM - 2021**

ÖZET

Sodyum Bromür (NaBr) ve Sodyum İyodür (NaI) Kristallerinin Yapısal, Elektronik ve Fonon Özelliklerinin Ab-initio Yöntemiyle İncelenmesi.

Bu tez çalışmasında, kübik yapıdaki Sodyum Bromür (NaBr) ve Sodyum İyodür (NaI) alkali halojenlerin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin hesaplanmaları Ab-initio yöntemiyle incelenmiştir. Kristallerin yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan düzlem dalga pseudo-potansiyel metodu içinde WIEN2k kodunda kullanılan tam potansiyel doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalgası (FP-LAPW) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilirken, fonon özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisi içinde düzlem dalga temel setleri ve pseudo-potansiyelleri kullanarak hesaplama yapan Quantum Espresso programı kullanılarak incelenmiştir. Yapısal ve elektronik bant özelliklerinin hesaplanması, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY), yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve Tran-Blaha modifiye edilmiş Becke-Johnson potansiyeli (TB-mBJ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristallerin örgü sabitleri NaBr kristali için GGY yaklaşımında 6,03 Å , YYY yaklaşımında 5,80 Å, NaI kristali için GGY yaklaşımında 6,48 Å, YYY yaklaşımında 6,35 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan yapısal parametreler deneysel sonuçlarla uyumludur. Elektronik hesaplamalarımızda, YYY ve GGY fonksiyonları tarafından elde edilen bant boşlukları ampirik olarak türetilmiş sonuçlarla karşılaştırıldığında olduğundan az hesaplanmıştır. Bununla birlikte, Tran-Blaha modifiye edilmiş Becke-Johnson potansiyeli tarafından hesaplanan bant boşlukları deneyle iyi bir uyum içindedir. Son olarak, NaBr ve NaI kristallerin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu hesaplamaları elde edildi. Her iki kristal için çizilen eğrilerde tüm yönlerde kristallerin pozitif frekans değerlerine sahip olmaları NaBr ve NaI kristallerin kübik yapıda dinamik olarak kararlı bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: NaBr, NaI, Ab-initio, YFT, Yapısal özellikler, Elektronik özellikler, Fonon Özellikler, WIEN2k, Quantum Espresso.

Danışman: Prof. Dr. Kasım KURT, Mersin Üniversitesi, Fizik Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

Investigation of structural, electronic and phonon properties of sodium bromide (NaBr) and sodium iodide (NaI) crystals by Ab-initio method.

In this thesis, the calculations of the structural, electronic and phonon properties of the cubic alkaline halides of Sodium Bromide (NaBr) and Sodium Iodide (NaI) were investigated by the Ab-initio method. The calculations for structural and electronic properties have been carried out using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method that is employed in the WIEN2k code, whereas the properties of the phonon have been studied using the Quantum Espresso program, which calculates using plane wave fundamental sets and pseudo-potentials in density functional theory. The calculation of structural, electronic band properties were carried out using generalized gradient approximation (GGA), local-density approximation (LDA) and Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential (TB-mBJ). The lattice constants of the crystals were calculated as 6.03 in the GGA approximation and 5.80 in the LDA approximation for the NaBr crystal, as 6.48 in the GGA approximation and 6.35 in the LDA approximation for the NaI crystal. The calculated structural parameters are in good agreement with experimental results. In our electronic band calculations, the obtained band gaps are underestimated by LDA and GGA functionals compared to empirically derived results. However, the calculated band gaps by Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential are in good agreement with experiment. Finally, phonon dispersion and density of states calculations of NaBr and NaI crystals were obtained. The positive frequency values of the crystals in all directions in the curves drawn for both crystals indicate that NaBr and NaI crystals have a dynamically stable structure in the cubic structure.

Keywords: NaBr, NaI, Structural properties, Electronic properties, Phonon properties, Ab-initio, YFT, WIEN2k, Quantum Espresso.

Advisor: Prof. Dr. Kasım KURT, University of Mersin, Department of Physics, Mersin.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin hem ders aşamasında hem de tez çalışması boyunca her alanda desteğini ve yardımlarını esirgemeyerek engin tecrübesi ve bilgi birikimiyle beni yönlendirip karşılaştığım zorluklarda bana rehberlik eden çok kıymetli Danışman Hocam Prof. Dr. Kasım KURT'a içtenlikle teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Yoğun çalışma sürecinde her zaman beni cesaretlendirip, sabırlarını ve desteklerini asla esirgemeyen sevgili eşim çok kıymetli oğlum ve biricik kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatım boyunca karşılaştığım zorluklarda beni motive ederek gerek maddi ve gerekse manevi yönden her türlü desteği veren çok değerli annem ve babama teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. Katıların Band Teorisi	4
2.1.1. Kristaldeki Enerji Bantları	4
2.1.2. Katılarda Serbest Elektronlar	10
2.1.3. Periyodik Potansiyelde Serbest Elektronlar	11
2.1.4. Hemen Hemen Serbest Elektronlar	12
2.1.5. Elektronlar ve Deşikler	13
2.1.6. Direk ve Dolaylı Aralıklı Yarıiletkenler	16
2.1.7. Etkin Kütle	18
2.1.8. Durum Yoğunluğu	21
2.1.9. Bant Teorisine Göre Katıların Sınıflandırılması	23
2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi (YFT)	25
2.2.1. Çok Parçacık Problemi	25
2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	26
2.2.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri	27
2.2.4. Kohn-Sham Denklemleri	29
2.2.5. Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyonu	32
2.2.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)	32
2.2.5.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY)	33
2.2.5.3. Tran-Blaha Modifiye Edilmiş Becke-Johnson Potansiyeli (TB-mBJ)	34
2.3. Pseudo Potansiyel Yaklaşımı	35
2.4. Tam Potansiyel APW Metotları	37
2.4.1. LAPW Metot	37
2.4.2. APW+lo Metodu	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM	41
3.1. Hesaplama Metodu	41
3.2. WIEN2k Materyali	42
3.2.1. Başlatma Programları	43
3.2.1.1. NN (En Yakın Komşu Mesafeleri)	43
3.2.1.2. SGROUP	43
3.2.1.3. SYMMETRY	44
3.2.1.4. LSTART (Atomik LSDA Programı)	44
3.2.1.5. KGEN (k-mesh Üretir)	44
3.2.1.6. DSTART (Atomik Yoğunlukların Süperpozisyonu)	45
3.2.2. SCF Döngüsünü Çalıştırmak İçin Programlar	46
3.2.2.1. LAPW0 (Potansiyel Üretir)	46
3.2.2.2. YFT-D3 (YFT-D3 ile Dispersiyon Enerjisini Hesaplama)	48
3.2.2.3. NL-vdW (Yerel Olmayan Van Der Waals Fonksiyonları ile Dispersiyon Enerjisini Hesaplama)	48
3.2.2.4. ORB (Yörünge Bağımlı Potansiyelleri Hesaplama)	48
	vii

	Sayfa
3.2.2.5. LAPW1 (Özdeğerler ve Özvektörleri Üretir)	48
3.2.2.6. HF (Hibrit Orbitaleri ve Özdeğerlerin Hesaplanması)	49
3.2.2.7. LAPWSO (Spin Orbital Çiftlenimi Ekleme)	49
3.2.2.8. LAPW2 (Valans Yük Yoğunluk Açılımları Üretir)	50
3.2.2.9. SUMPARA (Paralel Yürütmeden Dosyalarının Toplamı)	50
3.2.2.10. LAPWDM (Yoğunluk Matrisi Hesaplama)	51
3.2.2.11. LCORE (Çekirdek Durumlarını Üretir)	51
3.2.2.12. MIXER (Yük Yoğunluklarının Eklenmesi ve Karıştırılması)	51
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	52
4.1. NaBr ve NaI Kristallerinin Yapısal Özellikleri	52
4.1.1. Kesme Enerjisi	56
4.1.2. k-noktaları Sayısı Optimizasyonu	57
4.1.3. Hacim Optimizasyonu	61
4.2. NaBr ve NaI Kristallerinin Elektronik Özellikleri	70
4.2.1 Elektron Yoğunluğu	70
4.2.2. Band Yapısı	74
4.2.3. Durum Yoğunluğu	81
4.3. NaBr ve NaI Kristallerinin Fonon Özellikleri	87
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	93
ÖZGEÇMİŞ	97

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1. NaBr kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları	53
Tablo 4.2. NaI kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları	55
Tablo 4.3. Kristal yapı hesaplamalarında kullanılan parametreler ve değerleri	57
Tablo 4.4. NaBr kristalinin deneysel ve hesaplanan örgü parametreleri değerleri	63
Tablo 4.5. NaI kristalinin deneysel ve hesaplanan örgü parametreleri değerleri	67
Tablo 4.6. NaBr kristalinin deneysel ve hesaplanan enerji band aralığı değerleri	76
Tablo 4.7. NaI kristalinin deneysel ve hesaplanan enerji band aralığı değerleri	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Serbest elektron modelinin genişletilmiş bölge sunumu	6
Şekil 2.2. İndirgenmiş bölge gösterimi	7
Şekil 2.3. Elektronik enerji bantları a) k-uzayında (indirgenmiş bölge gösterimi) b) uzay koordinatı fonksiyonu r olarak gerçek uzayda	8
Şekil 2.4. Periyodik bir potansiyelin yokluğunda serbest bir elektron için enerji-momentum diyagramı	11
Şekil 2.5. Periyodik bir katıdaki serbest elektron enerjisinin dalga sayısına karşı periyodik yapısı	12
Şekil 2.6. Direk band aralıklı ile dolaylı band aralıklı yarı iletkeni arasındaki farkın şematığı	17
Şekil 2.7. E(k) diyagramı üzerinde bir fonon (yatay) ve bir foton (dikey) tarafından üretilen geçişlerin şeması	18
Şekil 2.8. Çeşitli deşik kütlelerini yani; hafif deşikler, ağır deşikler ve ayrık deşikler gösteren E(k) diyagramı	20
Şekil 2.9. Tipik bant diyagramının şematik gösterimi (a) metal, (b) saf yarıiletken (T=0 K), ve (c) yalıtkan. Kesikli çizgiler Fermi seviyesini göstermektedir. Koyu bölgeler dolu bantları buna karşın açık bölgeler boş bantlara karşılık gelmektedir	24
Şekil 2.10. Bir yarıiletkenin açıklaması için bazı önemli tanımları gösteren tipik bant diyagramının şematik gösterimi	25
Şekil 2.11. Birim hücrenin atomik kürelere (I) ve bir arayer bölgeye (II) bölünmesi	38
Şekil 3.1. WIEN2k program akışı	46
Şekil 4.1. a. NaBr kristal yapı simülasyonu	53
Şekil 4.1. b. NaBr kristalinin ilkel yapı simülasyonu	53
Şekil 4.2. a. NaI kristal yapı simülasyonu	55
Şekil 4.2. b. NaI kristalinin ilkel yapı simülasyonu	55
Şekil 4.3. PBEGGY yaklaşımında NaBr kristalinin toplam enerji-k-noktaları sayısı değişim grafiği	58
Şekil 4.4. YYY yaklaşımında NaBr kristalinin toplam enerji k-noktaları sayısı değişim grafiği	59
Şekil 4.5. PBEGGY yaklaşımında NaI kristalinin toplam enerji-k-noktaları sayısı değişim grafiği	60
Şekil 4.6. YYY yaklaşımında NaI kristalinin toplam enerji-k-noktaları sayısı değişim grafiği	60
Şekil 4.7. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji- hacim hacim	62
Şekil 4.8. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji-hacim grafiği	62
Şekil 4.9. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği	63
Şekil 4.10. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği	64
Şekil 4.11. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği	65
Şekil 4.12. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği	65
Şekil 4.13. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında Toplam enerji-hacim grafiği	66
Şekil 4.14. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji-hacim grafiği	67
Şekil 4.15. NaI kristalinin PBEGGY altında çizilen basınç-hacim grafiği	68
Şekil 4.16. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği	68
Şekil 4.17. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği	69
Şekil 4.18. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği	70
Şekil 4.19. NaBr kristalinin yük yakınsama grafiği	71
Şekil 4.20. NaBr kristalinin (100) yüzeyinde yük yoğunluğu dağılımı	72
Şekil 4.21. NaI kristalinin yük yakınsama grafiği	73

	Sayfa
Şekil 4.22. NaI kristalinin (100) yüzeyinde yük yoğunluğu dağılımı	74
Şekil 4.23. Yüzey merkezli kübik NaBr ve Na I kristallerinin birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları	75
Şekil 4.24. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımında hesaplanan band yapısı	76
Şekil 4.25. NaBr kristalinin YYY yaklaşımında hesaplanan band yapısı	77
Şekil 4.26. NaBr kristalinin TB-mBJ yaklaşımında hesaplanan band yapısı	78
Şekil 4.27. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımında hesaplanan band yapısı	79
Şekil 4.28. NaI kristalinin YYY yaklaşımında hesaplanan band yapısı	80
Şekil 4.29. NaI kristalinin TB-mBJ yaklaşımında hesaplanan band yapısı	81
Şekil 4.30. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)	83
Şekil 4.31. NaBr kristalinin YYY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)	84
Şekil 4.32. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)	86
Şekil 4.33. NaI kristalinin YYY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)	87
Şekil 4.34. NaBr kristalinin fonon dispersiyon eğrisi	89
Şekil 4.35. NaBr kristalinin fonon durum yoğunluğu (DOS)	89
Şekil 4.36. NaI kristalinin fonon dispersiyon eğrisi	90
Şekil 4.37. NaI kristalinin fonon durum yoğunluğu (DOS)	91

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
Å	Angström
a	Örgü sabiti
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan
APW	Augmented Plane Waves (Genişletilmiş Düzlem Dalgalar)
a.u.	Atomic unit (Atomik birim)
bcc	Hacim merkezli kübik yapı
BZ	Brillouin Zone (Brillouin Bölgesi)
YFT	Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)
DOS	Density of States (Durum Yoğunluğu)
Ec _{cut}	Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
e-cut	Kesilim kinetik enerjisi
E _g	Yasak enerji bant aralığı
E _{xc}	Exchange Corelation Energy (Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi)
E _F	Fermi enerjisi
FP-LAPW	(Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) (Tam potansiyel lineer genişletilmiş düzlem dalga)
GEA	Gradyent Genişleme Yaklaşımı
GPa	GigaPascal
GGY	Generalized Gradient Approximation (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı)
ħ	İndirgenmiş Planck Sabiti ($1.054571726 \times 10^{-34}$ j.s)
HF	Hartree Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
k	Dalga vektörü
LA	Longitudial Acoustic (Boyuna Akustik Kip)
LAPW	Lineer Genişletilmiş Düzlem Dalgalar
YYY	Local Density Approximation (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)
LSDA	Local Spin Density Approximation (Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı)
LO	Longitudial Optic (Boyuna Optik Kip)
LCAO	Lineer Combination of Atomic Orbitals
OEP	Etkin Potansiyel Yöntemi
OPW	Ortogonalized Plane Waves (Dikleştirilmiş Düzlem Dalgalar)
PDOS	Projected Density of States (Parçalı Durum Yoğunluğu)
PW	Plane Waves (Düzlem Dalgalar)
PBEGGY	Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Yaklaşımı
RMT	Muffin-Tin Radius (Muffin Tin yarıçapı)
R _y	Rydberg
s,p,d	Band isimleri
SCF	Self Consistent Field (Öz Uyumlu Alan)
TA	Transverse Acoustic (Enine Akustik Kip)
TO	Transverse Optic (Enine Optik Kip)
TB-mBJ	Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential (Tran-Blaha modifiye edilmiş Becke-Johnson değiş tokuş potansiyeli)
WIEN2k	Periyodik katılar üzerinde kuantum mekaniksel hesaplamalar yapan Fortran'da yazılmış bir bilgisayar programıdır

1. GİRİŞ

Ülkelerin gelişimi ve ilerlemesinde bilim ve teknolojinin rolü yadsınamaz. Gelişmiş ülkeler bilim ve teknolojiye güçlü temellere sahiptirler, araştırma ve geliştirmeye yeterince yatırım yaparlar. İnsanlık tarihinin her aşamasında yeni materyallerin keşfi ve onların verimli üretimi insanların refahını, güvenliğini ve yaşam kalitesini arttırmıştır. Yeni malzemelerin üretimi olmadan makine, otomobil, modern cihaz, bilgisayar, haberleşme teçhizatı gibi ürünler dünyamızda var olmazdı. Malzemeler havacılık, tekstil, plastik, bilgi teknolojisi, sağlık, ulusal güvenlik, tarım gibi alanlarda teknolojik ilerlemeye katkıda bulunurlar.

Günümüzde teorik hesaplama yöntemleri ile malzemelere ait birçok özellik deney yapılmadan elde edilebilir. Gözlem yolu ile elde edilmesi oldukça zor veya mümkün olmayan atom, molekül ve katı yapılar ile ilgili yapısal, elektronik, optik, dinamik ve elastik bilgiler hesaplamalı fiziksel yöntemler ile elde edilebilir. Hesaplamalı yöntemler kullanılarak elde edilecek veriler deneysel çalışmaları destekler ve teorik çalışmalarla hesaplanan verilerle deneysel çalışmaların sonuçlarının birlikte değerlendirilmesine imkân verir.

Bilgisayar destekli kuantum hesaplamalı fiziksel yöntemler yüksek işlemcili bilgisayarlar yardımı ile verilerin analiz edilmesine ve daha önce yapılması imkânsız olan deney verilerinin elde edilmesine olanak sağlar. Malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve yeni malzemelerin üretilmesine çok büyük katkı verir. Çok uzun süren ve pahalı deneysel süreçlere gerek duyulmadan malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir. Bu hem deneysel sonuçların teorik verilerle beraber kıyaslanabildiği hem de deney yapılmadan malzemeler hakkında değerlendirme yapılabileceği katma değeri yüksek bir çalışma ortaya çıkarır. Teorik çalışmalar bu yöntemlerle daha hızlı ve kolay olmasından dolayı yeni malzemelerin bulunmasını kolaylaştırır bu da ekonomiye katkı sağlayacaktır.

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, kuantum mekaniği kuralları geçerlidir ve Schrödinger eşitliğinin çözümüne dayanır. Küçük sistemler dışında Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir. Analitik çözümün elde edilmesi için matematiksel yaklaşımlar kullanılır. Bu tür problemlerin çözümünde Ab-initio yöntemleri [1] yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kuantum mekaniğine dayanan Ab-initio Metodu ile kristalin geometrik optimizasyonu, elektron yoğunluğu, potansiyel enerji dağılımı, elektronik band yapısı, toplam ve parçalı durum yoğunlukları, fermi yüzeyi, IR ve Raman spektrumu, fonon band yapısı, fonon durum yoğunlukları, optik, mekanik ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Latince 'başlangıçtan itibaren' anlamına gelen Ab-initio metodu ile yapılan kuramsal hesaplamalarda diğer metotların aksine ışık hızı, elektronların ve çekirdeklerin kütleleri ve yükleri, Planck sabiti ve örgü sabiti gibi temel parametreler harici deneysel veriler kullanılmaz. Ab-initio metodu hesaplamalarda en yaygın olarak elektron olasılık yoğunluğu hesabına dayanan Yoğunluk

Fonksiyonel Teorisi (YFT) [2] ve merkezi alan yaklaşımı hesabına dayanan Hartree-Fock yöntemi [3] kullanılır.

Son yıllarda yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin elektronik, optik, yapısal ve titreşim özellikleri üzerine binlerce çalışma yapılmıştır. Katı bir maddenin elektronik özellikleri; en yüksek enerji bantların yani değerlik ve iletim bantlarının elektron işgali ile bu bantları birbirinden ayıran yasak enerji aralığı (E_g) ile belirlenir. Böylece, elektronik bant yapısının kuantum mekanik tanımı ile iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasındaki ayrımı net bir şekilde sağlanır [4].

Fiziksel özellikleri genel olarak bilinen alkali halojenleler tipik iyonik bileşiklerdir. Periyodik tablonun IA ve VIIB gruplarındaki elementlerden oluşurlar. Geniş bant boşlukları vardır. Suda ve farklı polar çözücülerde kolaylıkla çözülebilirler. İki yüklü iyondan oluşan sodyum bromür ve sodyum iyodür, elektrostatik çekim kuvveti ile birbirine çekilir. Aralarındaki güçlü elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle, iyonları ayırmak için yüksek enerji gerekir. Bundan dolayı bileşikler yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptir. Aynı sayıdaki anyon ve katyonlar bu iyonik bileşikler nör hale getirir. Valans kabuğunda bir elektronu olan sodyum atomu bu elektronu kaybetme eğilimi gösterir aynı zamanda valans kabuğunda yedi elektrona sahip brom ve iyot atomları bir elektron kazanma eğilimindedir. NaBr ve NaI iyonları birbirine güçlü bir şekilde bağlı olduğu için elektrik akımını iletmezler. Alkali halojenlerden NaBr ve NaI kristalleri, NaCl'ün mineral formunda kristalleşir. Pozitif yüklü alkali metal iyonunun oktahedral bir geometride en yakın altı halojen iyonu tarafından çevrildiği ve aynı şekilde negatif yüklü halojen iyonu altı en yakın pozitif yüklü alkali iyonu tarafından çevrildiği, yüzey merkezli bir kübik yapıda iç içe geçmiş olarak tüm yönlerde simetrik olarak tekrarlanan üç boyutlu örgü yapısında bulunurlar. Alkali halojenlerde elektrik yük taşıyıcıları elektronlar değil iyonlardır [5]. Alkali halojenlerin iletim bandı ve valans bandı yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılır.

Sodyum bromür, endüstrideki en yararlı inorganik bromürdür [6,7]. Sedoneural olarak bilinen sodyum bromür, tıpta hipnotik, antikonvülsan ve yatıştırıcı olarak kullanılmış, 19. yüzyılın sonlarında ve 20. yüzyılın başlarında yaygın olarak antikonvülsan ve yatıştırıcı olarak kullanılmıştır [7,8].

Sodyum bromür, fotoğraf endüstrisinde sıvı fotoğraf filminin hazırlanmasında hammadde olarak, parfüm endüstrisinde sentetik kokuların üretiminde, baskı ve boyama endüstrisinde bromlama ajanı olarak kullanılır ve ayrıca inorganik ve organik bileşiklerin ve ilaç endüstrisinin sentezi için de kullanılabilir [9].

Sodyum iyodür, Besin takviyesi olarak iyot eksikliğini tedavi etmek ve önlemek için yaygın olarak kullanılır [10,11]. Nükleer Tıpta, radyoiyotlar Na¹²⁵I ve Na¹³¹I dahil olmak üzere sodyumun bazı radyoaktif iyodür tuzları, tiroid kanseri ve hipertiroidizmin tedavisinde veya görüntülemede radyo etiketleme izleyicileri olarak radyofarmasötik kullanımlara sahiptir.

Talyum katkılı NaI (Tl) sintilatörleri talyum ile aktive edilen sodyum iyodür, NaI (Tl), iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldığında fotonlar sintilasyon yayar ve geleneksel olarak nükleer tıp, jeofizik, nükleer gibi sintilasyon detektörlerinde fizik ve çevresel ölçümlerde kullanılır. NaI (Tl) en yaygın kullanılan sintilasyon malzemesidir [11,12].

Bu tez çalışmasında, kübik yapıdaki Sodyum Bromür (NaBr) ve Sodyum İyodür (NaI) kristallerinin yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayanan Tam Potansiyel Doğrusallaştırılmış Artırılmış Düzlem Dalga Pseudo-potansiyel metodu (Full-Potential linearized augmented Plane Wave Pseudo-Potential Methods) içinde değiş tokuş ve korelasyon potansiyelleri için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı [YYY] [13] ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) [14] ve modifiye Becke-Johnson değişim potansiyeli (TB-mBJ), YYY ve GGY kombinasyonu [15] kullanılarak incelenmiştir.

Kristallerin yapısal ve elektronik özellikleri WIEN2k [16] kodu içinde uygulanan Tam Potansiyel Doğrusal Genişletilmiş Düzlemsel Dalga (Full-Potential Linear Augmented Plane-wave (FP-LAPW)) [16] yöntemi kullanılarak yapılacaktır. Kristallerin fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) içinde düzlem dalga temel setleri ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplama yapan S. Baroni ve arkadaşları [17] tarafından geliştirilen PWscf Quantum Espresso programı [18] kullanılarak Materials Square simülasyon programı [19] yardımı ile fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır.

Sodyum Bromür (NaBr) ve sodyum iyodür (NaI) kristallerinin yapısal optimizasyonunda; kesme enerjisi belirlenmiş, k noktaları sayısının optimizasyonu, hacim (örgü sabitlerinin) optimizasyonu ve atomik pozisyonlarının optimizasyonu her iki yaklaşımla hesaplanmış deneysel verilerle karşılaştırılarak hangi teorik hesaplama yönteminin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu saptanmıştır.

NaBr ve NaI kristallerinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplamalarında öncelikle, kristallerin birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarını içeren bir yol belirlenmiştir. Sonrasında elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunlukları (DOS), parçalı durum yoğunlukları (PDOS) elde edilerek kristallerin elektronik özelliklerin değerlendirilmiştir.

NaBr ve NaI kristallerinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapılarak elde edilen grafiklerden kristallerin dinamik olarak karalı olup olmadığı belirlenmiştir. Böylece kristallerinin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin sistematik bir çalışması yapıldıktan sonra kullanılacak yöntemlerden elde edilen verileri literatürde mevcut olan deneysel verilerle karşılaştırarak, incelenen olan kristallerinin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem ve metotların uyumluluğu, doğruluğu ve güvenilirliği tespit edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Katıların Band Teorisi

Yarı iletkenlerin katı yapı analizinde, malzemeye bağlı olarak yaklaşık 5×10^{22} ions/cm³ tane iyon ve birbirleriyle rasgele ve sürekli etkileşim içerisinde ve mutlak sıfır üzerindeki sıcaklıklarda aynı sayıda valans elektronlarını düşünmek zorundayız. Elektronların kütlesi her bir iyonla göre çok küçüktür. Bu nedenle, kristal yapı esas olarak iyonların pozisyonları tarafından belirlenir. Diğer yandan valans elektronlar yani negatif yüklü taşıyıcıların davranışları malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlemektedir. Başka bir deyişle, valans elektronlarının elektriği iletmek için serbest yük taşıyıcıları haline gelmesindeki kabiliyeti veya yetersizliği ile metalleri, yarıiletkenleri ve yalıtkanları ayırt etmemizi sağlar [4].

Yarı iletkenlerin elektronik özelliklerinin analizinde, elektronların taşınma işlemi yani elektronların malzeme içerisinde hareketini dikkate almak önemlidir. Böyle bir işlemin ayrıntılı bir açıklaması için, katı içerisindeki tüm elektronlar ve iyonlar arasındaki etkileşimlerin dikkate alınması gerekecektir. İyonların kütlesinin elektronların kütlesinden çok daha büyük olmasından dolayı ilk yaklaşım olarak sabit pozisyonlarda olarak düşünülebilir. Pek çok parçacığı içermesinden dolayı tüm elektronların etkileşimini dikkate almak pratik değildir. Çok parçacık probleminden kaçınabilmek için tekli ya da serbest elektron yaklaşımını kullanmak gereklidir ve tüm elektronların elektronik özelliklerini değerlendirmek için tekli elektronların eylemlerinin toplamını değerlendirmek gerekir. Periyodiklik kavramı, katı kristali tanımlanmasında büyük önem taşımaktadır. Çünkü böyle bir tanımlama yaklaşık 5×10^{22} ions/cm³ birleşimi yerine tek bir birim hücre olarak düşünülmesi daha yönetilebilir hale gelmektedir [4].

Katı bir kristalde, elektronlar örgü periyodikliği ile periyodik olan bir potansiyel $V(r)$ içinde hareket ediyor olarak düşünülebilir. Genel anlamda, katılardaki elektronik bant teorisi, enerji bantlarındaki elektronik enerji seviyelerinin gruplanmasının analizi ve bu analize dayanan çeşitli özelliklerin ve süreçlerin açıklanması ile ilgilidir [4].

2.1.1. Kristaldeki Enerji Bantları

Genel olarak katıların fiziksel özelliklerini tanımlamanın iki yolu vardır. İlki, Bir malzemede periyodik potansiyelden yararlanmak yerine kimyasal bağlara dayanan tanımlamadır. Diğer metot ise, uzun ölçüde periyodik potansiyel içerisinde elektronların özelliklerinin açıklanmasını içerir. Yasak enerji aralığının olması ve diğer ilgili özellikler, bir elektronun bir malzemedeki kimyasal bağdan ayrılması için gerekli enerjiye ve uygulanan alan

altında bir elektronun malzemede serbest bir şekilde hareket edebilmesine dayandığı düşünülebilir. Kristallerdeki enerji bantlarının daha titiz açıklanması için $E(k)$ ilişkisinin türetilmesini gerekir bu yarıiletkenlerin önemli elektronik özelliklerinin açıklanması kolaylaştırır [4]. Serbest bir elektron için

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (2.1)$$

$$\text{Burada} \quad k = (2m_e E / \hbar^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

$$\text{Bir boyutlu uzayda} \quad k_x = (2m_e / \hbar^2)^{1/2} E^{1/2} \text{ dır} \quad (2.3)$$

ve parabolik bir fonksiyondur.

$$\text{Kronig - Penny modelinde} \quad \frac{P \sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (2.4)$$

ve serbest elektronlar için (yani $P=0$)

$$\cos \alpha a = \cos ka \quad (2.5)$$

Kosinüs fonksiyonu 2π 'de periyodik

$$\cos \alpha a = \cos ka = \cos (ka + n2\pi) \quad (2.6)$$

burada $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ve

$$\alpha a = (ka + n2\pi) \quad (2.7)$$

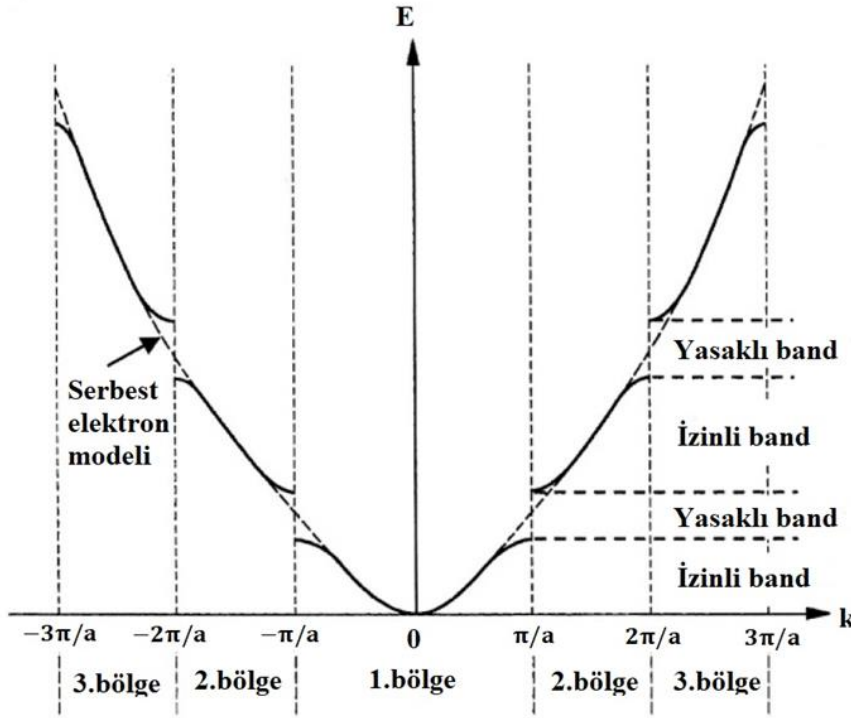
fakat $\alpha = (2m_e E / \hbar^2)^{1/2}$ ve böylece

$$(2m_e \hbar^2)^{1/2} E^{1/2} = k + n2\pi/a \quad (2.8)$$

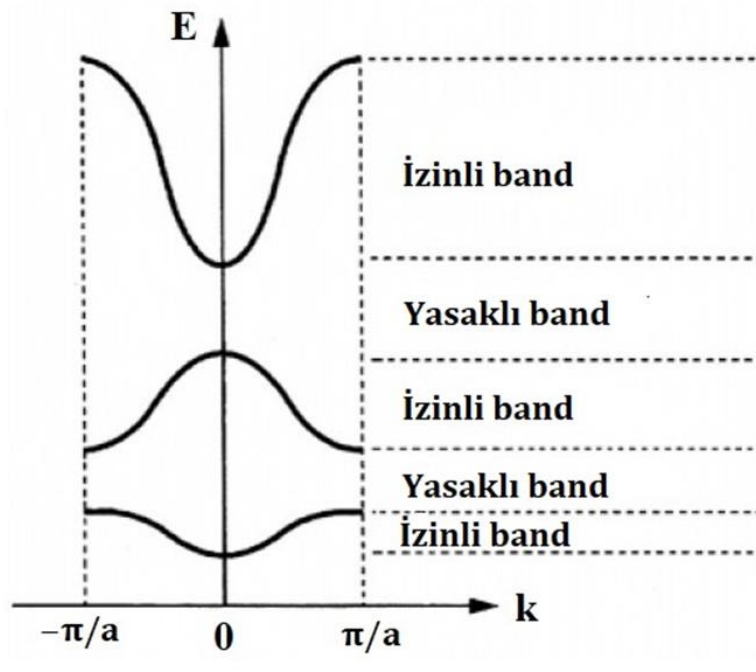
Bu, parabolün periyodik olarak $n2\pi/a$ olarak tekrarladığını gösteriyor. Başka bir ifadeyle $2\pi/a$ periyodikliği ile enerji k 'nın periyodik fonksiyonudur. Enerjideki kesiklikler izinli bandın sınırında gerçekleşir. $\cos ka = \pm 1$ yani $k = n\pi/a$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) k 'nın bu değerlerinde, parabolik $E(k)$ eğrisinde sarpmalar meydana gelir, bu durum $k = n\pi/a$ haricinde

periyodik bir örgüde elektronların serbest parçacıklara benzer olarak davrandığını gösterir. Bu Şekil 2.1. de $E(k)$ ya bağlı genişletilmiş bölge sunumunu gösterir. Aynı zamanda bu şekil k 'nın değerleri ile belirli enerji bantlarının ilişkili olan Brillouin bölgelerini gösterir. (Bunlar şekilde birinci bölge, ikinci bölge, üçüncü bölge vs. olarak tanımlanır.) Daha uygun gösterim indirgenmiş bölge gösterimi olarak Şekil 2.2. de verilmiştir ve 1.Brillouin bölgesinin arkasına bantların katlanması ile türetiler. $E(k)$ şekilleri ve diğer elektronik bant teori terminolojileri yarıiletkenlerin çeşitli özelliklerini tanımlamak için büyük önem taşımaktadır [4].

Kısaca özetlemek gerekirse, $E(k)$ ilişkisinin periyodik potansiyel modeline göre parabolik bir fonksiyonla artık açıklanamamaktadır, fakat çeşitli izinli enerji bantlarının yasaklı enerji bantları ile ayrıldığını gösteren bir fonksiyondur, örneğin izin verilen k durumlarının bulunmadığı bantlardır. Bu model genellikle serbest elektron modeli olarak adlandırılır.

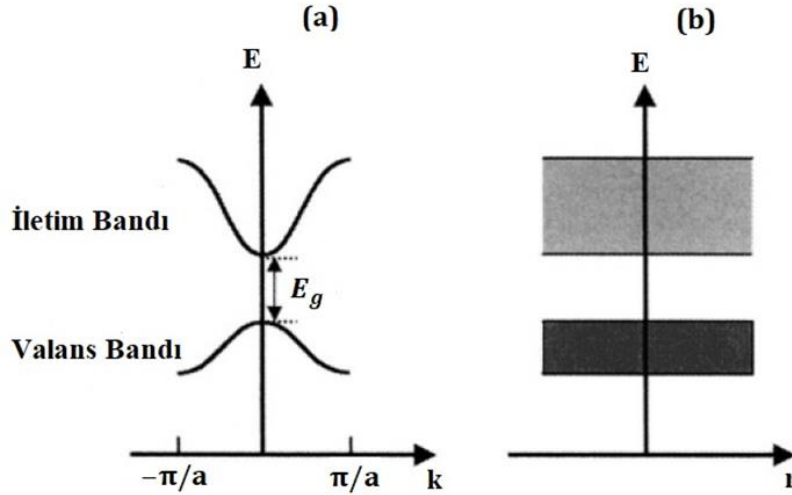


Şekil 2.1. Serbest elektron modelinin genişletilmiş bölge sunumu [4].



Şekil 2.2. İndirgenmiş bölge gösterimi [4].

Periyodik potansiyel gerektirmeyen bir model vardır bu model atomik orbitallerin analizine dayanmaktadır. Bu durumda, elektronların çekirdeğe sıkı sıkıya bağlı olduğu düşünülür ve katı oluşumuyla atomların elektronik dalga fonksiyonları üst üste gelir. Bu elektronik dalga fonksiyonları atomik dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu ile tahmin edilebilir. Bu yöntem atomik orbitallerin sıkı bağlanma yaklaşımı veya atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) olarak adlandırılır. Bu metotta moleküler orbitallerdeki elektronların pozisyonları atomik orbitallerin lineer kombinasyonu yaklaşımı ile $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + \dots$ oluşturulur burada ψ ve ϕ sırasıyla moleküler orbital dalga fonksiyonu ve atomik orbital dalga fonksiyonudur [4].



Şekil 2.3. Elektronik enerji bantları [4] a) k-uzayında (indirgenmiş bölge gösterimi)
b) uzay koordinatı fonksiyonu r olarak gerçek uzayda.

Böylece, moleküler orbitaller için uygun fonksiyonu belirleme problemi temel olarak bu lineer denklemdeki katsayıları optimize etmeye indirgenmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse, LCAO atomik orbitallerin süperpozisyonu kullanarak bir moleküler orbitalin belirlenmesi için bir yaklaşımdır. Böyle bir yaklaşım kullanılırken, belirli atomik orbitaller ve sayıları başlangıçta belirlenmemiş olsa da lineer kombinasyonda ek atomik orbitallerin eklenmesi yaklaşımın artırılmasına neden olur [4]

Bu yöntemlerin kısa özetine dayanarak, iletim bandı durumlarını hesaplaması için serbest elektron modeli daha uygundur buna karşın LCAO metodu değerlik bandı durumlarının hesaplanması için uygun bir yaklaşımdır.

Zayıf bağlı değerlik elektronların pozitif yüklü atomik çekirdeklerle ve bir katıdaki diğer değerlik elektronları ile nasıl etkileşime girdiğini ile ilgili iki yaklaşım vardır. İlk olarak, elektronların hareketini en basit haliyle tanımlayan diferansiyel denklemlere çözümlerin doğrudan yaklaşımını ve bu davranışın sonuçları ele alalım. Bu, birçok basitleştirici varsayım gerektirir, ancak en az karmaşık problemler için genel bir fikir verir. İkinci yaklaşım atomlar moleküler durumlara dahil olmak ve daha sonra bağlanma ve anti-bağlanma kombinasyonları ve son olarak durum bantları oluşturmak ve birleşmek için elektronik yörüngelerini takip ederler. Elektronik durumları doğrusal kombinasyonlarda karıştırmanın neden mümkün olduğunu görmek için, keyfi bir potansiyelde elektronların hareketini yöneten Schrödinger denkleminin bazı doğrudan çözümlerini düşünmek yararlıdır. Bu ikinci dereceden bir doğrusal diferansiyel denklemdir. Bu nedenle, genel denklemin herhangi bir çözüm kümesinin doğrusal kombinasyonlarından oluşturulabilen özel çözümlere sahiptir. Sonuç olarak, en azından bazı durumlarda, atomik orbitallerin doğrusal bir kombinasyonunun bir katının genel problemini

tanımlaması gerektiğinden şüphelenebiliriz. Malzemenin periyodik bir kristal olduğunu varsayarsak ve çoğu bakımdan periyodik olmayan (amorf) yapılarda da uygulanabilir [20].

Elektronlar hem dalga hem de parçacık olarak davranır. Dalga ve parçacık doğalarının sonuçları, kuantum mekaniğinin formüllerinden kaynaklanmaktadır. Enerjinin ve momentumun korunumu gerekliliği, elektronları, bir müzik aletindeki bir telin rezonans titreşimlerine benzer şekilde "kuantum sayıları" ile tanımlanan belirli durumları seçmeye zorlar. Her kuantum sayı kümesiyle ilişkili "rezonans" durumları, belirli bir zamanda belirli bir konum etrafında bir elektron bulma olasılığını tanımlayan bir dizi "dalga işlevi" ile sonuçlanır. Rezonans durumlarının dalga fonksiyonları aşağıdaki gibi bulunur.

Bir elektronun toplam enerjisi, E_{tot} , elektronun potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. Klasik terimlerle bu ilişki şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{tot} = \mathbf{p}^2/2m + U(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$U(\mathbf{r})$, $\mathbf{r}$ konumundaki parçacığın yerel potansiyel enerjisini tarif eder ve kinetik enerji, m parçacık kütlesi ve $\mathbf{p}$ 'nin momentum olduğu klasik ifade $E_k = \mathbf{p}^2/2m$ ile verilir. Bu denklem herhangi bir klasik cisim için geçerlidir. Söz konusu nesne, kuantum mekaniğin davranışların baskın hale gelmesine yetecek kadar küçük bir ölçekte olduğunda, Denklem 2.9'i kuantum mekaniği terimleriyle yeniden yazmamız gerekir. Bu koşullar altında, herhangi bir belirli zamandaki (t) enerji (E), $\Delta E \Delta t = \hbar$ 'den daha iyi bir doğruluk dahilinde tanımlanamaz; burada $\hbar$, Plank sabitinin 2π 'ye bölünmesidir. Bu belirsizliği hesaba katmak için, parçacığın belirli bir konumu belirtmek yerine olasılık dağılımı (dalga fonksiyonu) ile tanımlanması gerekir. Toplam enerji, dalga fonksiyonundaki değişim, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, birim zaman başına $i\hbar$ ile çarpımıdır burada $i^2 = -1$ ile verilir. Bir kuantum parçacığının momentumu, benzer şekilde, dalga fonksiyonunun uzaysal türevinin $i\hbar$ ile çarpımıdır. Klasik davranışa dayanarak ve operatörlerin matematiğini kullanarak, kinetik enerji, $\mathbf{p}^2/2m$, dalga fonksiyonunun ikinci türevi ile $-\hbar^2/2m$ çarpımı olur. Benzer şekilde, potansiyel enerji, ağırlıklı fonksiyonu olarak Ψ kullanan ağırlıklı bir ortalama potansiyeli temsil eder. Bu ifadelerin Denklem 2.9'de değiştirilmesi aşağıdaki denklemi verir [20]:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(\vec{r})\Psi \quad (2.10)$$

burada ∇^2 Laplacian olarak adlandırılır ve üzerinde çalıştığı fonksiyonun ikinci uzaysal türevidir. Denklem 2.10, tam zamana bağlı Schrödinger Denklemdir ve sadece bir elektronun kararlı durum davranışını değil, aynı zamanda elektronun zamanın bir fonksiyonu olarak

enerjiyi değiştirdiğini de açıklar. Elektronun deneyimlediği potansiyel zamanla değişmediğinde, zaman değişkeni uzay değişkeninden ayrılabilir. Bu durumda, parçacığın enerjisi zamanla değişmez ve Schrödinger Denkleminin uzaysal kısmı şöyle olur:

$$E\psi(\mathbf{r}) = (-\hbar^2/2m)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

$\psi(\mathbf{r})$ zamandan bağımsız dalga fonksiyonudur. Katıların elektronik yapısı, modellenen katıya uygun sınır koşulları altında bu denklemin çözümü ile elde edilir [20].

2.1.2. Katılarda Serbest Elektronlar

Denklem 2.11'in en basit şekli, elektronların hareketini etkileyen hiçbir potansiyelin olmadığı $U(\mathbf{r}) = 0$ özel durumudur. Basit olması için, yalnızca tek boyutlu bir problemi dikkate alarak daha fazla kısıtlama yapacağız. Bu durumda,

$$E\psi(x) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = 0 \quad (2.12)$$

Fourier dönüşümü yöntemleriyle elde edilen bu denklemin genel çözümü, pozitif ve negatif x yönlerinde hareket eden iki dalganın doğrusal bir kombinasyonudur:

$$\psi(x) = A_+ e^{ikx} \pm A_- e^{-ikx} \quad (2.13)$$

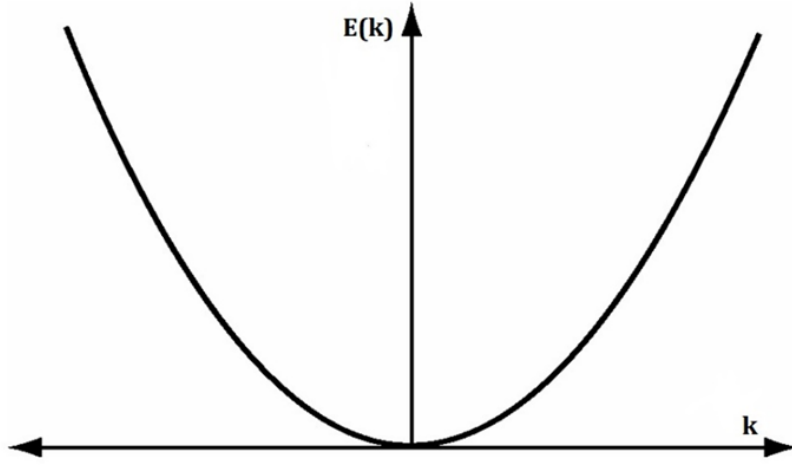
burada A_+ ve A_- iki dalganın genlikleridir ve $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, dalga boyu λ olan dalgaların (elektronlar) dalga sayısıdır. Bu dalgaların enerjileri, Denklem 2.13'ün Denklem 2.12 ile değiştirilmesi ile belirlenir. Denklem 2.13'ten $\psi(x)$ 'in ikinci türevi $d^2\psi(x)/dx^2 = k^2\psi(x)$ dir. Böylece,

$$-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi(x) + E\psi(x) = 0 \quad (2.14)$$

$$\text{Burada } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Bu, herhangi bir A_+ ve A_- için geçerlidir ancak birim genliğe sahip bir dalga için $A_+^2 + A_-^2 = 1$ olmasını gerektirir. $\psi(x)$, Denklem 2.12'nin özvektörleri olarak bilinir ve enerjiler özdeğerlerdir. Bu dalganın momentumu $p = \hbar k$ 'dır, dolayısıyla k , $\hbar$ çarpanı dahilinde elektron

momentumunu temsil eder. Bu enerji, dalga sayısı ["E(k)"] ilişkisi Şekil 2.4'te gösterilmektedir [20].



Şekil 2.4. Periyodik bir potansiyelin yokluğunda serbest bir elektron için enerji-momentum diyagramı [20].

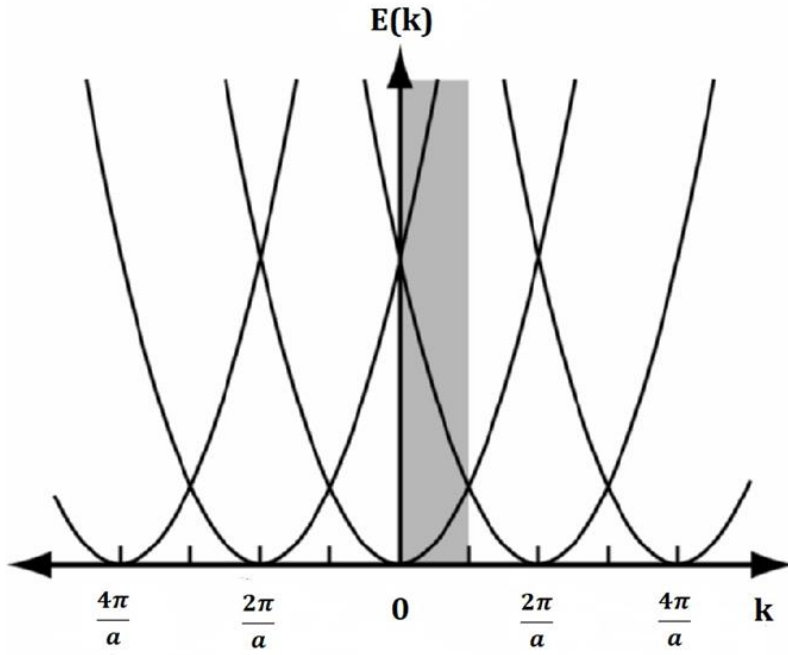
2.1.3. Periyodik Potansiyelde Serbest Elektronlar

Bir katı içinde düzenli bir atom aralığı vardır. Bir kristalde, bu boşluk Bravais kafesinin öteleme vektörleri tarafından tanımlanır. Amorf bir malzemede boşluk, bir atomdan en yakın komşularına olan ortalama uzaklıktır. Dalga fonksiyonlarına uygulanan bir periyodiklik vardır. Dalga fonksiyonu katıdaki eşdeğer pozisyonlarda aynı değere sahip olmalıdır. Bu pozisyonlar, kafes öteleme vektörleri $\mathbf{R}$ ile ayrılır, dolayısıyla bir kristalde $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Denklem 2.13'te verilen formdaki bir dalga için bu, $\psi(x) = \psi(x + L_x)$ şeklinde ek bir koşul getirir; burada L_x , x yönü boyunca kafes aralığıdır. Benzer şekilde, bir parçacığın potansiyel enerjisi, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ olacak şekilde periyodik (en azından yerel olarak) olacaktır. Ψ 'nin periyodikliği şunları gerektirir [20]:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} c_k(\vec{r}) \quad (2.15)$$

burada $c_{nk}(\mathbf{r}) = c_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, $\psi(\mathbf{r})$ dalga fonksiyonunun dalga vektörü k için Fourier bileşenleridir [ispat "Bloch Teoremi" olarak adlandırılır]. Ayrıca, elektron dalga vektörünün $\mathbf{k} = \mathbf{b}/N$ ile verilebilir, burada $\mathbf{b}$, kristal örgünün ters örgü vektörüdür. Bu nedenle, $\mathbf{k}$ 'deki herhangi bir değişiklik, herhangi bir kırınım probleminde olduğu gibi, ters örgünün bir birim vektörü tarafından yapılmalıdır [20].

Denklem 2.15'in birincil sonucu, elektron dalgası davranışlarının, dalga vektörü k , ters örgünün bir öteleme vektörü, $2\pi/a$ tarafından değiştirildiğinde yeniden üretilmesidir, burada a , belirli bir yön boyunca tek boyutlu kafes sabitidir. Bu, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi dalga vektörü eksenini boyunca her $2\pi/a$ biriminde Şekil 2.4'ü kopyalayabileceğimiz anlamına gelir. Bu grafiğin simetrisini düşünürsek, gerekli tüm bilgilerin $0 < k < \pi/a$ arasındaki boşlukta bulunduğunu göreceğiz. Bu indirgenmiş k değerleri bölgesinde elektron enerjisine karşı dalga vektör çizimlerini temsil edilir [20].



Şekil 2.5. Periyodik bir katıdaki serbest elektron enerjisinin dalga sayısına karşı periyodik yapısı [20].

2.1.4. Hemen Hemen Serbest Elektronlar

Biraz daha gerçekçi bir resim, $U(r)$ 'nin sıfır olmadığı veya sabit olmadığı, ancak konuma göre zayıf bir şekilde değiştiği durumdur. Bu, "hemen hemen serbest" elektron davranışı olarak adlandırılan durumdur. Schödinger denkleminin çözümleri, $U(r)$ 'nin çok büyük olmaması koşuluyla, Denklem 2.15'te sahip olduğumuz aynı düzlem dalgaları kümesinden oluşturulabilir. Bu durumda, Denklem 2.11'de genel bir çözüm, en azından yaklaşık olarak, Denklem 2.15 tarafından hala verilmektedir, ancak şimdi c_{nk} , periyodik potansiyelin etkisini hesaba katmalıdır. Bu, katsayıları aşağıdaki kısıtlamayı getirir [20]:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right] c_k + \sum_{k \neq k'} U_k c_{k'} = 0 \quad (2.16)$$

Burada U_k terimleri, dalga vektörü k için potansiyel U 'nun Fourier bileşenleridir. Serbest elektron davranışı, Denklem 2.16'nın köşeli parantezleri içinde verilendir. Periyodik potansiyelin küçük olduğu varsayıldığından, tek tek U_k terimleri küçüktür ve Denklem 2.16'daki ikinci terim, sonuçta yalnızca küçük bir pertürbasyonu temsil eder. Ayrıca, c_k terimleri Fourier katsayıları olduğu için c_k bileşenleri, serbest elektron düzlem dalgalarında U_k 'nin Fourier genişlemesinden elde edilebilir. Diğer bir deyişle hem dalga fonksiyonu hem de periyodik potansiyel aynı Fourier terimlerinde genişletilebildiğinden, c_k terimleri Denklem 2.16 aracılığıyla U_k terimleriyle ilişkilidir. Tamamen serbest elektron dalgalarından, U_k tarafından modifiye edildiği şekliyle hemen hemen serbest bir elektron dalga fonksiyonu oluşturmak için, olası her serbest elektron dalgasını c_k ile çarpıyoruz ve periyodik potansiyelin varlığında yeni dalga fonksiyonu çözümünü üretmek için sonuçları ekliyoruz Denklem 2.15'te olduğu gibi [20].

U_k terimleri, girişim etkileri üreten serbest elektron düzlem dalgalarını karıştırmaya hizmet eder. Düzlem dalgası, örgünün periyodikliğine ne kadar yakınsa, kristal ile o kadar güçlü etkileşime girecek ve aynı şekilde U_k 'nin Fourier dönüşümünün bileşeni de o kadar güçlü olacaktır. İki dalganın aynı veya hemen hemen aynı dalga vektörleri ve enerjileriyle etkileşimini düşünün. Grafiksel olarak, etkileşimler Şekil 2.5'teki eğrilerin kesişme noktalarının yakınında meydana gelir. $E(k)$ diyagramının farklı dalları arasındaki enerji farkı (Şekil 2.5'teki farklı eğriler) potansiyel enerji ölçeğinde büyük olduğunda, davranış esasen serbest elektron gibidir. Bununla birlikte, iki eğrinin kesişme noktasına yakın, enerjiler değiştirilir. Periyodik potansiyele yalnızca ilk Fourier bileşeni ile yaklaşıldığında, Denklem 2.16, iki eğri için matris formunda şu şekilde temsil edilebilen iki denklem verir:

$$\begin{vmatrix} E - E_1 & -U \\ -U^* & E - E_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.17)$$

burada $E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$ ve $E_2 = \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m}$ buluşma noktasının yakınındaki iki eğri (alt simge 1 ve 2) için serbest elektron benzeri davranışlardır, E buluşma noktasındaki enerjidir ve U , periyodik potansiyelin ilk Fourier bileşenidir [20].

2.1.5. Elektronlar ve Deşikler

Bir yarıiletken veya yalıtkanda, dolu ve boş elektronik durumlar arasında bir boşluk vardır. Yük, iletim bandının normalde boş durumlarında hareket eden elektronlar tarafından

veya değerlik bandının normal olarak dolu durumlarında hareket eden bir elektronun (bir "deşik") olmasıyla taşınabilir. Eğer bu bantlarda akan akımı borularda akan suya eşdeğer olarak resmedilirse, bir yalıtkan veya yarıiletken, biri tamamen su dolu ve biri tamamen boş olan iki sızdırmaz boru olarak görülebilir. Eğer borular devrilirse bile su akışı olmaz. Bununla birlikte, boş borudaki su damlacıkları veya dolu borudaki kabarcıklar varsa, borular eğildiğinde net su taşınmasına izin verebilir. Elektronlar için geçerli olan davranışlar aynı zamandadeşikler için de geçerlidir. Deşikler, tek başına var olmadıkları için "quasi-parçacıklar" olarak adlandırılır. Bunlar, yalnızca elektronun katıdaki yokluğuyla bilinen elektron hayaletleridir. Bununla birlikte, katı bir cisimde,deşikler yüke ve kütleyle sahip ve gerçek fermiyonlarmış gibi dağılmış gibi görünür. Budeşikleri gerçek parçacıklarmış gibi ele alacağız [20].

Akımın taşınmasını anlamak için elektronların vedeşiklerin temel doğasını akılda tutmak önemlidir. Kuantum teorisinin önemli sonuçlarından ikisi, elektronların ve diğer fermiyonların $\pm 1/2$ 'lik bir "spin" kuantum sayısına sahip olması ve Pauli dışarlama ilkesine göre hiçbir iki spin $\pm 1/2$ parçacığı bir seferde aynı durumu aynı anda işgal edemez. Bu nedenle, bir dizi durumu doldurmak en düşük enerjiyle başlar ve istenen seviyeler dolduğunda elektronlar yüksek ve daha yüksek enerji durumlarını doldururlar. Fotonlar, döteryum atomları ve helyum 4 atomları gibi tamsayı spin "Bozonları" için durum böyle değildir. Bozonların hepsi aynı düşük enerji durumunu doldurabilir. Süperiletkenlerde elektronlar, integral spine sahip çiftler oluşturur. Bu "Cooper" çiftleri, malzemenin elektronik özellikleri üzerinde dikkate değer etkileri olan Bozonlar olarak hareket ederler. Deşikler elektronlar gibi davranırlar ancak sudaki kabarcıklar gibi daha yüksek enerjili durumları tercih ederler.

Katı maddelerdeki elektronlar, bir elektronun enerji veya momentumun başka bir elektrona aktarılmasıyla enerji kaybetmesine veya yön değiştirmesine izin veren bazı dış aracılık kuvvetleri olmadan birbirleri tarafından dağılmazlar. Olası geçişler, boş ve dolu durumların mevcudiyeti ile sınırlıdır çünkü elektronlar fermiyonlardır ve dolayısıyla saçılma olayları da öyledir. Saçılma olayları için gerekli olan enerji ve momentum katıda ısı şeklinde depolanır ve fononların ve fotonların soğurulması veya yayılmasıyla değiştirilir. Katının geri kalanından belirli bir miktarda enerji elde etme olasılığı, ihtiyaç duyulan enerji arttıkça üssel olarak azalır. Aynı şekilde, fononların mevcudiyeti de sıcaklığa göre değişir [20].

Sıfır Kelvin'de, elektronik durumlar en düşük enerji durumundan başlayarak ve katıdaki tüm elektronlar hesaba katılıncaya kadar yukarı doğru devam eder. Daha yüksek sıcaklıklarda, kafes içindeki ısı rastgele miktarlarda enerjiyi tek tek elektronlara koyar. Bu elektronlardan bazıları zaman zaman çok yüksek enerjilere sahip olabilir. Enerjinin bir fonksiyonu olarak bir elektron bulma olasılığı, Fermi fonksiyonu tarafından verilir:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/k_B T}} \quad (2.18)$$

Elektronun bir referans durumuna göre bir E enerjisine sahip olduğu yerde, E_f , "Fermi enerjisi", k_B , Boltzman sabitidir ve T , Kelvin cinsinden sıcaklıktır. Fermi işlevi hakkında kısa bir inceleme ile gözlemlenebilen birkaç önemli gerçek vardır. İlk olarak, $E = E_f$ olduğunda üstel her zaman 1'dir ve fonksiyon değeri 1/2'dir. Aslında bu, E_f 'nin değerini tanımlama ve belirleme aracıdır. Fermi enerjisi, $f(E_f) = 0.5$ olan enerjidir. E , E_f 'den çok farklı olduğunda, Denklem 2.18 bir Boltzmann dağılımı ile yaklaşık olarak tahmin edilebilir:

$$f(E) \approx e^{-(E-E_f)/k_B T} \quad (2.19)$$

Bu dağılımı her durumda kullanmak yaygındır. Ancak, bunun bir tahmin olduğu ve bazı durumlarda kullanımının uygun olmayabileceği unutulmamalıdır. Fermi işlevi ile tutarlı bir dağılımın geliştirilmesi çok az zaman gerektirir çünkü elektronlar bu dağılım sağlanana kadar katının geri kalanıyla hızla foton ve fonon alışverişinde bulunur.

Fermi enerjisinin enerji boşluğu içinde olduğu çoğu yarıiletken ve yalıtkanda yaygın olan bir durumu açıklanabilir. Bu durumda, fermi enerjisinin kendisinde hiçbir durum yoktur. Fermi fonksiyonu geçerli ve iyi tanımlanmış olarak kalır ve bir elektron bulma olasılığı E_f 'den uzaklaşarak üssel olarak düşer. Sıfırın üzerindeki fonksiyon değerinden geriye kalan ne olursa olsun verilen enerjilerde, sıcaklıkta ve fermi seviyesinde bantlardaki durumlarda bulunan elektronların ve boşlukların sayısını açıklar. Durumların dağılımı iletim ve değerlik bantlarında aynıysa ve enerji boşluğu içinde durum yoksa, yük nötrlüğü, fermi enerjisinin boşluk merkezine yakın olmasını gerektirir [20].

Denklem 2.18 ile tanımlanan dinamik denge dağılımını oluşturmak için, elektronlar sürekli olarak enerji veya momentum absorpsiyonu ile değerlik bandından iletim bandına aktarılır. Bu, serbest taşıyıcıların oluşturulması olarak bilinir. Taşıyıcılar önceki banttan banda aktarımın yarattığı boşluklara sürekli olarak geri düşer. Bu rekombinasyondur. Üretim, ışık veya ısının emilmesiyle meydana gelirken, buna karşın rekombinasyon, "ışınımsal" veya ısı olarak adlandırılan ışığı serbest bırakır.

Katıdan enerji absorpsiyonu ile üretim "termal" üretimdir ve malzeme üzerindeki dış ışık parlaklığının absorpsiyonu "optik" üretimdir. Termal üretim hızı, g_{th} , olağan sıcaklık bağımlılığı ve malzemenin enerji aralığı, E_g eşit bir aktivasyon enerjisi ile bir Boltzmann dağılımı olarak yaklaşık olarak artar,

$$g_{th} = C e^{-E_g/k_B T} \quad (2.20)$$

C orantılı sabitidir. Sabit, Denklem 2.18 tutacaksa, rekombinasyonun ısısal üretime eşit olması gerekliliğine dayalı olarak belirlenebilir. Optik üretim için,

$$g_{op} = \int_0^{\infty} \frac{G(\nu)Q(\nu)}{h\nu} d\nu \quad (2.21)$$

$G(\nu)$, ν frekansındaki optik yoğunluktur, $Q(\nu)$, kuantum mekanik koruma kurallarını ve malzemenin bant yapısı ve optik soğurma katsayısı ile ilgili diğer yönleri içerir. Optik üretim sıcaklığa bağlı olmadığından, esas olarak termal üretimden ziyade optik tarafından belirlenen bir taşıyıcı dağılımı Denklem 2.18'de açıklanmamaktadır.

Rekombinasyon, elektron ve deşik yoğunluklarının ürününe ve belirli bir enerji salım mekanizmasının olasılığını veren bir faktöre bağlıdır. Bu olasılık, Eşitlik 2.20 veya 2.21 aynı kuantum mekaniği tarafından belirlenen faktörleri içerir ve bant yapısının doğasını içerir.

Rekombinasyon oranı şu şekilde ifade edilebilir:

$$r_{rec} = \dot{Q}np \quad (2.22)$$

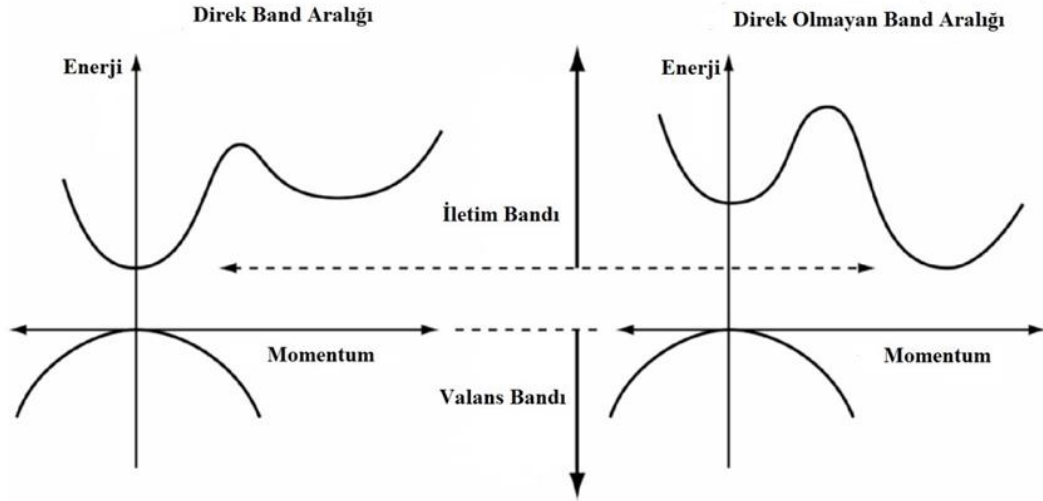
burada $\dot{Q}$, tüm olası rekombinasyon süreçlerini içeren elektron deliği çifti başına bir rekombinasyon hızıdır. Rekombinasyon, direk aralıklı yarı iletkenlerde ($\dot{Q}$ büyük) hızlı ve dolaylı aralıklı yarı iletkenlerde ($\dot{Q}$ küçük) yavaş gerçekleşir [20].

2.1.6. Direk ve Dolaylı Aralıklı Yarıiletkenler

"Direk" ve "dolaylı" davranışlar önemlidir. Bu iki tip yarı iletkenin enerji bandı yapılarının kritik yönleri Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmektedir. Dolaylı malzemelerdeki iletim bandının minimum enerjisi, değerlik bandının maksimum enerjisinden farklı bir momentumdadır. İletim bandındaki elektronlar minimum bant enerjisine hızla gevşer. Deşikler, değerlik bandının maksimum enerjisine eşit hızla hareket eder. Bu nedenle, elektronlar ve deşikler normalde dolaylı bir yarı iletkende aynı momentuma sahip değilken, direk boşluklu bir malzemede bu momentumlar eşittir. Bunun, azınlık taşıyıcı ömürleri ve yarı iletkenlerin optik özellikleri üzerinde sonuçları vardır.

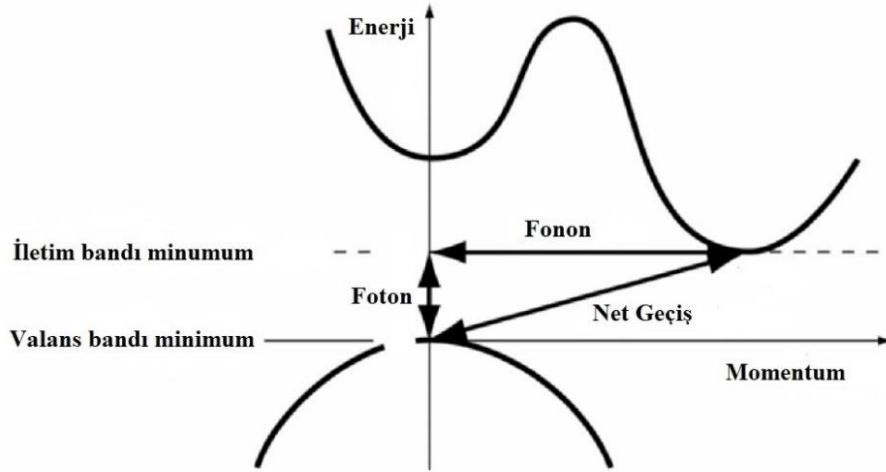
Optik soğurma ya da yayınlama, bir elektronun enerjisinde sonuç olarak bir değişiklikle birlikte bir fotonun soğurulmasını ya da yayınlanmasını içerir ve genellikle bu elektronun, değerlik bandından ya da bandına iletim bandından ya da bandına transferiyle sonuçlanır. Bununla birlikte, fotonların neredeyse hiç momentumu olmadığı için, yalnızca optik işlemlerde

bir $E(k)$ bant diyagramında yalnızca dikey geçişlere izin verilir. Bunun tek alternatifi, bir fononun bir fotonla birlikte mevcut olduğu ender durumdur. Fononlar büyük bir momentuma ve nispeten düşük enerjiye sahiptirler. Pratik amaçlar için, fotonların $E(k)$ diyagramındaki bantlar arasında dikey geçişlere yol açtığı, fononların ise yatay geçişler yaptığı varsayılabilir (Şekil 2.7.) [20].



Şekil 2.6. Direk band aralıklı ile dolaylı band aralıklı yarı iletkeni arasındaki farkın Şematiği [20].

Dolaylı çapraz bir geçiş yapmak için, elektronla birlikte hem uygun bir enerji fotonu hem de uygun bir momentum fononu bulunmalıdır. Bu, üç cisim etkileşimi olarak adlandırılır çünkü katılan üç parçacık (elektron, fonon ve foton) vardır. Bu tür çarpışmalar, ortak sıcaklıklarda basit bir elektron-foton etkileşiminden 1000 kat daha az olasıdır. Bu, farklı momentumdaki elektronların ve deşiklerin hızlı bir şekilde yeniden birleşmediği anlamına gelir. Tipik olarak, saf direk aralıklı yarı iletkenlerdeki elektronlar ve deşikler $\sim 10^{-8}$ saniyeden fazla sürmez,



Şekil 2.7. $E(k)$ diyagramı üzerinde bir fonon (yatay) ve bir foton (dikey) tarafından üretilen geçişlerin şeması [20].

Dolaylı geçişler her ikisini de gerektirir ve bu nedenle daha az olasıdır. Dolaylı band aralıklı malzemelerde serbest taşıyıcıların ömrü 1000 kat daha uzun olabilir. Ayrıca, Dolaylı band aralıklı malzemelerde rekombinasyon meydana geldiğinde, enerjinin çoğu genellikle ışıktan ziyade katı içindeki ısı biçiminde yayılır. Işık yayan cihazların çoğunun direk band aralıklı malzemeler kullanmasının nedeni budur. Dolaylı band aralıklı malzemelerde taşıyıcıların oluşturulması eşit derecede zordur, bu nedenle direk band aralıklı malzemeler, doğrudan geçişlerin mümkün olduğu noktanın altında düşük optik soğurma katsayılarına sahip olma eğilimindedir.

Direk band aralıklı yarı iletkenlerde taşıyıcıların üretimi ve rekombinasyonu eşit derecede zor olduğundan, dolaylı band aralıklı malzemelerde bile elektronların ve deşiklerin dağılımı Fermi fonksiyonu tarafından yönetilir. Fermi enerjisi hiçbir zaman bir bant kenarından veya diğerinden enerji aralığının yarısından daha uzak olamayacağı için, dolaylı band aralıklı bir malzemedeki taşıyıcıların yoğunluğu, dolaylı band aralıklı malzemelerde bantın minimum momentumundaki farka rağmen yine de minimum enerji band aralığı tarafından belirlenir [20].

2.1.7. Etkin Kütle

Etkin kütle kavramı, bir kristaldeki elektronların hareketinin dinamiğinin açıklanması için önemli bir husustur. Yarıiletkenlerde, periyodik potansiyelinin varlığı elektronların özelliklerini değiştirerek serbest elektronun kütlesinden farklı elektron kütlesine neden olur. Etkin kütle m^* ile belirtilen elektronun kütlesinin deneysel olarak elde edilen değeridir, serbest elektron kütlesi olarak verilir, yani $\frac{m^*}{m_0}$ farklı yarıiletkenler için bu oran bir ya da birden biraz

büyük veya küçük olabilir. Elektronik bant yapısı parametreleri bakımından etkin kütle ifadesi elde etmek için, bir dalga paketi için grup hızı ($v_g = d\omega/dk$) olarak ifade edilebilir [4].

$$\omega = E/\hbar$$

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (2.23)$$

ve ivme a şöyle ifade edilebilir

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (2.24)$$

dE/dk bilinir ve $dk/dt, p = \hbar k$ ifadesinden elde edilebilir;

$$\frac{dp}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (2.25)$$

Böylece,

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dp}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} F \quad (2.26)$$

burada F elektron üzerine etki eden kuvvettir. $a = F/m$,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (2.27)$$

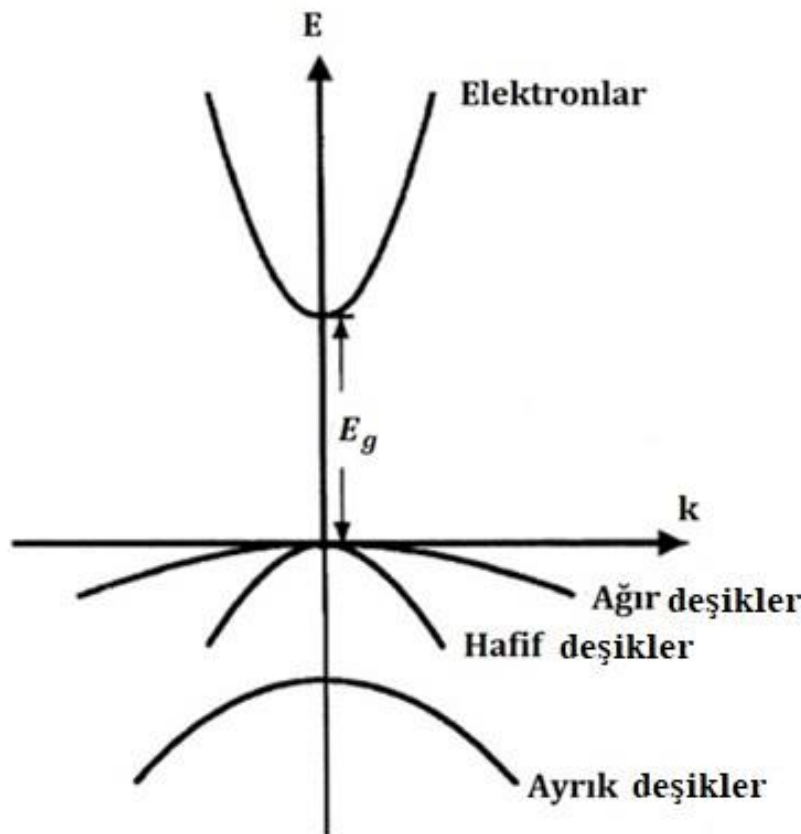
ya da

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.28)$$

Başka bir ifadeyle, elektron etkin kütlesi elektron bandı $E(k)$ 'nin eğriliği ile ters orantılıdır. Bu taşıyıcı etkin kütlenin elektronik bant yapısından ya da $E(k)$ ilişkisinden belirlenebileceğini gösterir. Örneğin, $E(k)$ diyagramının genişletilmiş bölge gösteriminin incelenmesi (Şekil 2.1.); etkin kütle bantların dibine yakın bölümünde pozitif ve bantların tepesine yakın bölümünde negatif olduğunu gösterir. Bir enerji bandının hem üst hem de alt tarafındaki etkin kütlesi enerjiden bağımsızdır yani sabittir. Bandın üst tarafına yakın negatif

kütleye sahip elektronlara “elektron deliği” denir. Bununla birlikte, bir elektrik alanının varlığında, negatif yüklü bir negatif kütle, pozitif bir yüke sahip pozitif bir kütleyle eşdeğerdir (yani, $-ma = -eE$ ifadesi $ma = eE$ ifadesine eşittir), bu nedenle deşikler pozitif bir kütleyle ve pozitif yüke sahip taşıyıcılar olarak tarif edilir. Bu, bir elektrik alanının varlığında, iletkenlik bandının altındaki elektronların ve valans bandının üstündeki deşiklerin gerçek uzayda zıt yönlerde hareket ettiğini gösterir. Deşiklerin hareketleri neredeyse dolmuş valans bandındaki elektriksel taşıma yarıiletken özelliklerinin açıklanmasında büyük öneme sahiptir [4].

$E(k)$ eğriliğindeki etkin kütlenin ters bağımlılığı, daha büyük eğrilik daha küçük etkin kütle anlamına geldiği göstermektedir. Bunun yanı sıra, malzemenin özellikleri kristalografik yönlerle bağlı olduğu için etkin kütle her yöne göre farklılık gösterebilir. Galyum arsenit (GaAs) göz önüne aldığımızda Şekil 2.8. de, iletim bandındaki merkezi Γ - vadisi (daha büyük eğrilik ile) ve L - vadisi (daha küçük eğrilik ile) arasındaki elektronların etkin kütleleri arasında farklılık gösterir. Bu kütleler Γ - vadisi ve L - vadisi için sırasıyla $0.067m_0$ ve $0.35m_0$ dır. L 'de en düşük minimum enerji Γ 'dan sadece 0,3 eV daha büyüktür. Etkin kütledeki bu fark yeterince yüksek alanlarda yarıiletkenlerin taşıma özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir



Şekil 2.8. Çeşitli deşik kütlelerini yani; hafif deşikler, ağır deşikler ve ayırık deşikler gösteren $E(k)$ diyagramı [4].

Bazı iletim elektronları, daha büyük etkin kütle ile L-vadisine transfer edilebilir daha sonra taşıyıcı mobilitelerini etkileyebilir ve azalan sürüklenme hızıyla sonuçlanabilir. Valans bandında Şekil 2.8. etkin kütle ve enerji bant eğriliği arasındaki ters bağımlılığı benzer düşüncesi hafif deşik bandı (daha büyük eğrilik) ve ağır deşik bandının (daha küçük eğrilik) olduğunu gösterir. Deşikler tipik olarak sadece hafif deşik ve ağır deşik bantlarını işgal eder, valans bandındaki durum yoğunluklarının hesaplanması için valans bandı etkin kütlesi [4];

$$m_{hd}^* = [(m_{lh}^*)^{\frac{3}{2}} + (m_{hh}^*)^{\frac{3}{2}}]^{\frac{2}{3}} \quad \text{olarak ifade edilir.} \quad (2.29)$$

İletim bandı için, durum yoğunluğu hesaplamaları için etkin kütle;

$$m_{ed}^* = N_{bm}^{\frac{2}{3}} ((m_x^* m_y^* m_z^*)^{1/3}) \quad \text{dir.} \quad (2.30)$$

Burada N_{bm} iletim bandındaki eşdeğer bant minimum sayısı, m_x^* , m_y^* ve m_z^* elipsoidal enerji yüzeyinin ana eksenleri boyunca etkin kütlelerdir.

İletkenlik veya hareketlilik hesaplamaları için etkin kütle ters ilişkilendirmeden türetilir, yani iletkenlik tek tek kütlelerin tersinin toplamı ile orantılıdır ve böylece iletkenlik etkin kütle;

$$m_{cc}^* = 3 \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right)^{-1} \quad (2.31)$$

Etkin kütlelerin ölçülmesi için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri siklotron rezonansı yani elektromanyetik dalgaların rezonans absorpsiyonu deneyidir. Bu durumda, yük taşıyıcıları ile elektromanyetik dalgaların etkileşimi, bir manyetik alan varlığında uygulanan elektrik alanın frekansı ile aynı frekansta taşıyıcının titreşimine neden olan elektromanyetik dalga rezonans absorpsiyonuna yol açar. Etkin kütle $m^* = eB/\omega_c$ denklemi kullanılarak türetilir, burada B; siklotron frekansına (ω_c) eşit frekansa sahip elektromanyetik dalganın maksimum absorpsiyonuna karşılık gelen manyetik alandır [4].

2.1.8. Durum Yoğunluğu

Bir malzemenin birçok özelliğini belirleyen en temel özelliklerinden biri durumların yoğunluğudur. Bu, bant yapısındaki birim enerji başına durum sayısını ifade eder. Karmaşık bir bant yapısı için durumların yoğunluğu hesaplanabilir ve normalde bir yarı iletkeni tanımlayan hesaplamaların bir parçası olarak geliştirilir. Bununla birlikte, böyle gerçek bir sistemin

durumlarının yoğunluğu için basit bir formül sunmak kolay değildir. Serbest bir elektron için durumların yoğunluğunu türetilebilir [20].

Üç boyutlu serbest bir elektron için enerji şu şekilde verilir:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \vec{k}^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.32)$$

k_x , k_y ve k_z , üç koordinat yönü boyunca dalga vektörü $\mathbf{k}$ 'nin bileşenleridir. Dalga vektörlerini kristalin rezonans durumları olarak düşünürsek, en uzun dalga boyu veya en düşük enerji durumu, kristalin tüm genişliği L , boyunca yarım dalga boyu olacaktır. Daha yüksek enerji modları, bu durumun tam sayı katlarıdır. Bu nedenle, herhangi bir yöndeki durumların ayrılması, i , π/L_i ' dir ve dalga vektörü $k_i = n_i \pi/L_i$ ' dir. Bu nedenle, enerji şu şekilde yeniden yazılabilir ($\hbar = 2\pi\hbar$)

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = k_F^2 E_0 \quad (2.33)$$

n_x, n_y, n_z yarıçaplı bir kürenin içindeki ters örgü noktalarının indisleridir, $k_F = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ dir. $E_0 = \frac{\hbar^2}{8m^*L^2}$ sistemin en düşük enerji durumudur. E , Enerjili veya daha az olan durumlarda barındırılabilen elektron sayısı:

$$N(E) = 2 \left(\frac{1}{8} \right) \left(\frac{4\pi}{3} k_F^3 \right) = \frac{\pi}{3} \left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \quad (2.34)$$

Burada ikinin çarpanı, her durumun iki olası elektron spinine sahip olması ve 1/8 sadece pozitif n_x, n_y ve n_z değerlerini almamız gerektiğidir. Bu durumların yoğunluğu, dE enerji aralığında ters uzayın birim hacmi başına $g(E)$, $(1/V)(dN/dE)$ ile verilir, burada $V = L^3$ küp şeklindeki bir katı için kristal hacmidir, ya da:

$$g(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{2L^3} E_0^{-3/2} E^{1/2} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.35)$$

Bu durum yoğunluğu, bandın momentumun ikinci dereceden bir enerji bağımlılığı ile en azından yerel olarak yaklaşık tahmin edilebildiği herhangi bir bant uç noktası için geçerli olacaktır. Tüm bant kenarları bu genel davranışa sahip olacağından, Denklem 2.35, bir bant kenarına yakın birim enerji başına durum sayısının yaklaşık bir resmini sağlar [20].

Durumların yoğunluğunun önemi, bir elektronun bir kusurdan veya başka bir elektrondan saçılmasından ışığın soğurulmasına ve yayılmasına kadar bir katı içindeki herhangi bir işlemin oranının hesaplanmasında bulunabilir. Böyle bir sürecin oranı, en genel haliyle "Fermi'nin Altın Kuralı" tarafından verilmektedir. Matematiksel olarak, bir elektronu ψ_i durumundan ψ_f durumuna hareket ettiren bir işlemin (H) hızı aşağıdaki gibi sembollerle yazılabilir:

$$r_{i \rightarrow f} = \int (g(E_i) f(E_i)) \left(g(E_f) (1 - f(E_f)) \right) \langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_f \rangle \delta(E_i - E_f + \Delta E) dE_i \quad (2.36)$$

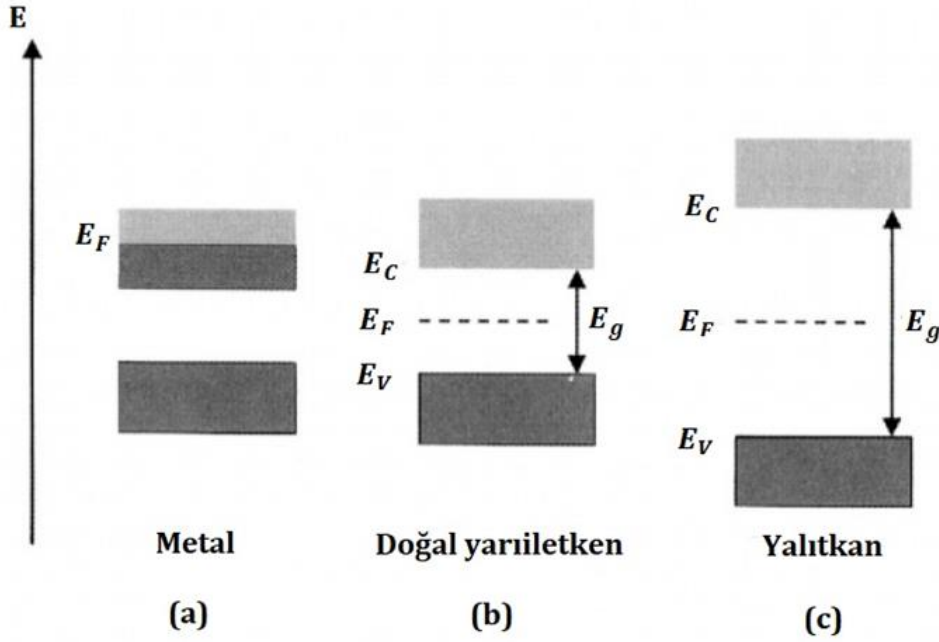
Burada E_i ve E_f başlangıç ve son durum enerjileri, ΔE sürecin enerjisindeki değişim, g_i ve g_f , E_i ve E_f enerjilerindeki durumların yoğunluğudur, $f(E_i)$ ve $f(E_f)$ Fermi fonksiyonlarına karşılık gelir, $\delta(E_i - E_f + \Delta E)$, enerjinin korunmasını zorunlu kılan bir Kroniker delta fonksiyonudur. $\langle \psi_i | \mathbf{H} | \psi_f \rangle$ ifadesi, H işleminde elektronların momentumunun korunmasını ve diğer kuantum mekaniksel seçim kurallarını zorlayan matematiksel bir fonksiyondur. Bu formül şu şekilde ifade edilir;

Denklem 2.36, Denklem 2.21'teki $Q(v)$ gibi niceliklerin ve diğer birçok değerlerin hesaplanmasında kullanılır. Katıhal fiziğinin ayrıntılı analizi için esastır. Bu nedenle, durum yoğunluğu, malzemelerin genel davranışlarını anlamak için temel bir unsurdur [20].

2.1.9. Bant Teorisine Göre Katıların Sınıflandırılması

Katıların elektronik bant yapısı metalleri, yarıiletkenleri ve yalıtkanlar arasındaki ayrımı açıklayabilir (şekil 2.9.). İlk olarak, elektron içermeyen boş enerji bantlarının bir malzemenin elektrik iletkenliğine katkıda bulunmaz buna karşın tümüyle doldurulmuş bantlar elektron içermesine rağmen elektrik iletkenliğine katkıda bulunmazlar. Çünkü bir elektrik alan uygulandığında yük taşıyıcıları enerji seviyelerinin tümüyle dolu olması nedeniyle enerji kazanamazlar. Buna karşılık, kısmen doldurulmuş bantlar daha yüksek enerjilerde hem elektronları hem de boş enerji seviyelerini içerir. İkincisi, uygulanan bir elektrik alanın varlığında yük taşıyıcılarının enerji kazanmasına izin verir ve böylece kısmen doldurulmuş bir banttaki yük taşıyıcıları malzemenin elektrik iletkenliğine katkıda bulunabilir. Metaller söz konusu olduğunda elektronik bant yapısı, en yüksek dolu enerji bandının eksik doldurulmasıyla sonuçlanır. En yüksek dolu bandı (valans bandı) ve en düşük boş bandı (iletim bandı) ayıran enerji aralığının büyüklüğü bir yarıiletkeni bir yalıtkandan ayırır. Saf bir yarıiletkeni göz önüne aldığımızda, en yüksek dolu (valans bandı) bandı ile en düşük boş (iletim bandı) bandı nispeten

dar bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılır ve $T = 0$ K de iletim bandında hiçbir elektron yoktur [4].

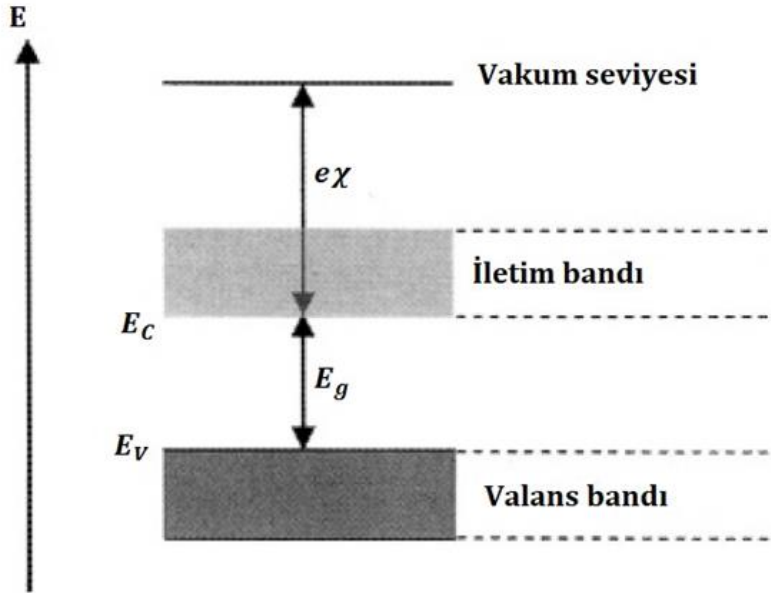


Şekil 2.9. Tipik bant diyagramının şematik gösterimi (a) metal, (b) saf yarıiletken ($T = 0$ K), ve (c) yalıtkan. Kesikli çizgiler Fermi seviyesini göstermektedir. Koyu bölgeler dolu bantları buna karşın açık bölgeler boş bantlara karşılık gelmektedir [4].

Bununla birlikte, yarı iletkenlerde enerji aralığı (E_g) yeterince küçüktür, bu nedenle oda sıcaklığında valans bandının üst kenarındaki elektronlar termal olarak iletim bandına uyarılırlar ve malzemede yük taşıyıcı nakline katkıda bulunurlar. Yalıtkanlarda, enerji aralığı yarı iletkenlere kıyasla çok daha büyüktür. Oda sıcaklığında, bir elektronun valans bandından iletim bandına termal uyarılması ihtimali çok düşüktür. Şekil 2.9. da Fermi enerjisi veya Fermi seviyesi (E_F) elektron durumlarının işgal edilme olasılığı için referans enerjiyi tanımlar. Böylece, metallerde Fermi enerji (E_F) seviyesi kısmen doldurulmuş izinli bant içinde yer alırken buna karşın yalıtkanlarda ve yarı iletkenlerde yasak bant içinde konumlanmalıdır [4].

Bu konuda, yarı iletkenlerin tanımında yararlı olan ek parametrelerinde tanımlanması önemlidir (Şekil 2.10.). Bu, vakum seviyesi (yani serbest elektron seviyesi) ve iletim bandının alt kenarı arasındaki enerji farkı olarak tanımlanan elektron afinitesidir ($e\chi$). Diğer önemli bir parametre ise vakum seviyesi ve Fermi enerjisi arasındaki enerji farkı olan iş fonksiyonudur ve çoğunlukla $e\Phi$ olarak ifade edilir. Elektron afinitesinin ($e\chi$) belirli bir yarı iletken için bir sabit

olduğu dikkate alınmalıdır, buna karşın iş fonksiyonu $e\Phi$ Fermi seviye konumunu etkileyen dopinge bağlıdır [4].



Şekil 2.10. Bir yarıiletkenin açıklaması için bazı önemli tanımları gösteren tipik bant diyagramının şematik gösterimi [4].

2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli teorisi (YFT)

2.2.1. Çok Parçacık Problemi

Bir kristal etkileşimde olan çekirdek ve elektronlardan oluşur. Dalga fonksiyonu içinde kuantum mekanik sistem hakkındaki bilgileri barındırır. Katıhal fiziğindeki yaklaşımların çoğunun nihai amacı zamandan bağımsız, göreceli olmayan Schrödinger denkleminin [21] çözümüdür. Zamandan bağımsız, göreceli olmayan Schrödinger denkleminin basit şekli şu şekilde verilir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.37)$$

$\hat{H}$ Hamiltonyen operatörü, ψ Hamiltonyen'in öz durumları ya da çözümlerinin bir setidir. Hamiltonyen'in ayrıntılı tanımı, Schrödinger denklemi tarafından tanımlanan fiziksel sistemine bağlıdır. Bir veya iki elektronlu sistemler için Hamiltonyen basit bir forma sahiptir ve Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir. Buna karşın, bir veya iki elektronlu sistemlerin yanısıra çoklu elektronun çoklu çekirdeklerle etkileşime girdiği daha karmaşıktır durumlarla

karşılaşılr. Buna kuantum çok parçacık problemi denir [22]. Bir katı, ağır pozitif yüklü parçacıklar (çekirdekler) ve daha hafif negatif yüklü parçacıklar (elektronlar) topluluğudur. Eğer N sayıda çekirdek varsa, $N + ZN$ elektromanyetik olarak etkileşimli parçacıkların problemiyle uğraşıyoruz demektir. Bu, çok parçacık problemidir ve parçacıklar çok hafif olduğu için, kuantum mekaniğine ihtiyaç vardır. Bir kuantum çok parçacık problemi için, tam çok parçacıklı hamiltonyeni:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.38)$$

$\vec{R}_i$ 'de çekirdeğin kütlesi M_i , $\vec{r}_i$ 'de elektronun kütlesi m_e 'dir. İlk iki terim, elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini tanımlar. Diğer üç terim çekirdek ve elektronlar arasındaki çekici elektrostatik etkileşimi ve elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri nedeniyle itici potansiyeli temsil eder. Çok parçacık için yukarıdaki hamiltonyen birçok etkileşim terimi içerir, bu nedenle bu sistemler için Schrödinger denklemini çözmek çok zordur. Bu problemi çözmek için; çok elektronlu problemi etkili bir tek elektronlu problemle değiştirmek gerekir, ancak bunun için belirli yaklaşımlar getirilmesi gerekir [23].

2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kütleleri nedeniyle, çekirdekler elektronlardan çok daha yavaş hareket eder, elektronların sabit çekirdek alanında hareket ettiğini düşünebiliriz. Elektronlar çekirdeklerden daha hafiftir ve bu nedenle çok daha hızlı tepki verir. Bu nedenle, elektronların herhangi bir anlık pozisyonu için çekirdeklerin hareketsiz durumda olduğu düşünülebilir. Elektronların ve çekirdeklerin hareketleri bağımsız olarak ele alınabilir. Bu Born-Oppenheimer yaklaşımıdır [24]. İkinci yaklaşım, elektronların diğer elektron ve iyonların ortalama alanında hareket ettiği varsayılan tek elektronlu yaklaşımdır [25]. Hamiltonyen üzerinde Born-Oppenheimer yaklaşımının sonuçları şunlardır. Çekirdekler artık hareket etmez, kinetik enerjileri sıfır ve böylelikle ilk terim yok olur. Son terim bir sabit olarak azalır. Böylece, elektron gazının kinetik enerjisi, çekirdek potansiyelindeki elektronların potansiyel enerjisi ve elektron-elektron etkileşim potansiyeli kalır.

Böylece, elektronik Hamiltonyen azalır ve şu şekilde yazabiliriz:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.39)$$

Burada $\hat{T}$ elektronun kinetik enerjisidir, $\hat{V}$ elektron-elektron etkileşimlerinden dolayı potansiyel enerjidir ve $\hat{V}_{ext}$ dış potansiyeldeki elektronların potansiyel enerjisidir, yani çekirdek potansiyelidir.

Born-Oppenheimer yaklaşımdan sonra kuantum çok parçacık probleminin elde edilmesi orijinal olanından çok daha basittir, ancak hala çözülmesi çok zordur. Denklem 2.39'u yaklaşık fakat izlenebilir bir forma indirgemek için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlardan ilki tarihsel olarak çok önemli olan Hartree-Fock yöntemidir (HF). Atom ve moleküller için çok iyi performans gösterir ve bu nedenle kuantum kimyasında çok kullanılır. Ancak katılar için çok doğru sonuçlar vermez [23]. HF yaklaşımı yerine daha modern ve muhtemelen daha güçlü bir yöntem Yoğunluk Fonksiyonel Teorisidir (YFT). Tarihçesi 20. yüzyılın ilk çeyreği yıllarına kadar uzanmasına rağmen, YFT resmen Hohenberg ve Kohn'un iki teoreminden dolayı 1964 yılından başlatılır.

2.2.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisi etkileşen çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemede dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu olarak tanımlar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi tarafından kanıtlanmış iki temel teoremine dayanmaktadır. Hohenberg ve Kohn'un yaklaşımı [26] çok parçacık sisteminin kesin teorisi olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisini formüle etmektir. Formülasyon, sabit çekirdek ve elektronların herhangi bir problemi de dahil olmak üzere dış bir potansiyelde $\hat{V}_{ext}$ ile etkileşen parçacıkların herhangi bir sistemine uygulanır [25]. Hohenberg ve Kohn'un iki teoreminin formülasyonu aşağıdaki gibidir:

İlk teorem: Çok elektronlu bir sistemin (atom, molekül, katı) taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile dış potansiyel $\hat{V}_{ext}$ arasında bire bir uyuma vardır. Herhangi bir $\hat{O}$ gözlenirin taban durumu beklenen değeri, taban durum elektron yoğunluğunun tam bir fonksiyonudur:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.40)$$

Hohenberg-Kohn'un ilk teoremi, taban durumu elektron yoğunluğu, taban durumunun enerjisi ve dalga fonksiyonu da dahil olmak üzere tüm özellikleri benzersiz bir şekilde ortaya çıkardığını ifade eder.

İkinci teorem: $\hat{O}$ için Hamiltonyen $\hat{H}$ olduğu için, taban durum toplam enerji fonksiyonu

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \text{ dur.} \quad (2.41)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = + \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.42)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.43)$$

Burada Hohenberg-Kohn yoğunluk fonksiyonel $F_{HK}[\rho]$, herhangi bir elektron sistemi için evrenseldir, başka bir deyişle, hayal edilebilecek her atom, molekül veya katı için kullanılabilir. $E_{V_{ext}}[\rho]$ $\hat{V}_{ext}$ 'a karşılık gelen taban durumu yoğunluğu için toplam taban durum toplam enerjisine eşit olan minimum değerine ulaşır.

İlk olarak, temel durum yoğunluğu ile dış potansiyel arasındaki birebir uyumu merak uyandırıcıdır. Belirli çok elektronlu sistem benzersiz bir dış potansiyele sahiptir, bu hamiltonyen Denklem 2.39 ve Schrödinger denklemi tarafından benzersiz çok parçacık taban durum dalga fonksiyonu elde edilir. Bu dalga fonksiyonundan, uyumlu elektron yoğunluğu kolaylıkla bulunur. Dış bir potansiyel iyi tanımlanmış bir şekilde ona karşılık gelen bir taban durum yoğunluğuna yol açar. Ancak sezgisel olarak yoğunluk dalga fonksiyonundan daha az bilgi içeriyor gibi gözüküyor. Eğer bu doğru olsaydı, yalnızca bir taban durum yoğunluğu verilirse, benzersiz bir dış potansiyel bulmak mümkün olmazdı. Hohenberg ve Kohn'un ilk teoremi bunun mümkün olduğunu söylüyor! Yoğunluk, dalga fonksiyonu kadar bilgi içerir. (yani, bir atom, molekül veya katı hakkında muhtemelen bildiğiniz her şey) Bu nedenle, gözlenebilir tüm nicelikler, yalnızca yoğunluktan benzersiz bir şekilde elde edilebilir, yani yoğunluğun fonksiyonu olarak yazılabilir.

N parçacık sistemi için yoğunluk operatörü $\hat{\rho}(\vec{r})$ şu şekilde tanımlanır,

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \quad (2.44)$$

Öyle ki, çok parçacık dalga fonksiyonu Ψ için değerlendirilmesi yoğunluğu verir:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.45)$$

$$\langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \rangle \quad (2.46)$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i \equiv \vec{r}, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.47)$$

İkinci olarak, $F_{HK}[\rho]$ 'nın evrenselliği. Denklem 2.43 yoğunluk operatörü kullanılarak kolayca yazılabilir ve temel durum yoğunluğunun bilindiği varsayılır, dış potansiyelden toplam enerjiye katkısı tam olarak hesaplanabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} için açık bir ifade

bilinmemektedir. Fakat yine de F_{HK} , çekirdekler ve konumları hakkında bilgi içermediği için, herhangi birçok elektron sistemi için evrensel bir işlemdir. Bu, prensipte, hayal edilebilecek her atom, molekül veya katı için kullanılabilen $F_{HK}[\rho]$ için bir ifadenin mevcut olduğu anlamına gelir.

Üçüncü olarak, ikinci teorem, taban durum yoğunluğunu bulmak için Rayleigh-Ritz'in değişken prensibini kullanmayı mümkün kılar. Sınırsız sayıda olası yoğunluktan, $E_{V_{ext}}[\rho]$ en aza indiren, harici potansiyel $V_{ext}(\vec{r}_1)$ 'e karşılık gelen temel durum yoğunluğudur. Tabii ki, bu yalnızca $F_{HK}[\rho]$ bir yaklaşımla biliniyorsa yapılabilir. Ancak ρ 'nın bulunmasıyla, sistem hakkındaki tüm bilgilere ulaşılabilir [23].

Enerji fonksiyonu $E_{V_{ext}}[\rho]$ anlamını bir kez daha vurgulamak faydalıdır. Bu katı için belirli V_{ext} 'e tekabül eden yoğunluk ρ olarak değerlendirildiğinde, taban durum enerji verir. Bununla birlikte, başka bir yoğunluk için değerlendirildiğinde, elde edilen sayının fiziksel bir anlamı yoktur. Bu çok ham, ama detayları incedir: herhangi bir yoğunluk $\rho_i(\vec{r})$, taban durum yoğunluğu dışında, $E_{V_{ext}}[\rho]$ aşırı derecede uyarır, uyarılmış bir enerji ve $E_i = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_i]$ ile ilgili enerjidir. Ters ifade doğru değildir: uyarılmış durum yoğunluklarının tümü $E_{V_{ext}}[\rho]$ aşırı derecede uyarmaz. Eğer $\rho_j(\vec{r})$ bir yoğunluk ise, $E_j = E_{V_{ext}}[\rho = \rho_j]$ uyarılmış durumun enerjisi için bir alt sınırdır.

2.2.4. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham [27] denklemleri YFT' i pratik bir araca dönüştürür. Taban durumu yoğunluğunu elde etmek için pratik bir yöntemdir. Korelasyon enerjisi, tam çözümde bulunan ancak Hartree-Fock çözümünde bulunmayan toplam enerjinin bir parçası olarak tanımlanır. $E_e[\rho]$ ve $E_{HF}[\rho]$ toplam enerji fonksiyoneli kesin ve Hartree-Fock'a karşılık gelir.

Hamiltonyenler sırasıyla;

$$E_e = T + V \quad (2.48)$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{V_H + V_X}_V \quad (2.49)$$

Burada T ve V, tam kinetik ve elektron-elektron potansiyel enerji fonksiyoneli, T_0 , etkileşmeyen bir elektron gazının kinetik enerjisi için fonksiyoneli, V_H , Hartree katkısı ve V_X , değiş tokuş katkısını ifade eder. Denklem (2.48)'i Denklem (2.49)'den çıkararak, korelasyon katkısı için fonksiyonel şu şekilde ortaya çıkar:

$$V_x = T - T_0 \quad (2.50)$$

Toplam enerjiye değiş-tokuş katkısı, Hartree-Fock çözümünde bulunan ancak Hartree çözümünde bulunmayan kısım olarak tanımlanmaktadır. Hartree fonksiyoneli tarafından verilen

$$E_H = T_0 - V_H \quad (2.51)$$

şu şekilde tanımlanabilir

$$V_x = V - V_H \quad (2.52)$$

Hohenberg-Kohn fonksiyoneli aşağıdaki şekilde yeniden yazabiliriz

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 + T_0 \\ &= T_0 + V + \underbrace{(T - T_0)}_{V_e} \\ &= T_0 + V + V_C + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_C + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{(V_x - V_C)}_{V_{xc}} \end{aligned}$$

Burada V_{xc} , değiş tokuş-korelasyon enerji fonksiyoneli. Tamamen bilmiyoruz, çünkü yalnızca zorlu değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını içeriyor. Bir süreliğine V_{xc} 'yi bildiğimizi varsayarsak, enerjiyi fonksiyoneli açıkça yazabiliriz:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.53)$$

Şimdi taban durum yoğunluğunu bulmak için ikinci Hohenberg-Kohn teoremini kullanabilirdi, fakat o zaman dönüşümünden hiçbir şey kazanılmayacaktı. Bunun yerine, yukarıdaki ifadeyi, etkileşime girmeyen klasik bir elektron gazının iki harici potansiyele maruz kalan enerji fonksiyonu olarak da yorumlanabilir: biri çekirdekten ve biri değiş-tokuş

korelasyon etkilerinden dolayıdır. Kohn-Sham Hamiltonyen olarak adlandırılan Hamiltonyen şöyledir;

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.54)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.55)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.56)$$

Burada değiş tokuş-korelasyon potansiyeli fonksiyonel türevi ile verilir

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.57)$$

Kohn ve Sham teoremi şimdi aşığıdaki gibi formüle edilebilir:

Bir N elektron sisteminin tam taban durum yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.58)$$

Tek parçacık dalga fonksiyonları $\phi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham denkleminin N en düşük enerji çözümleridir.

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.59)$$

Tek parçacıklı dalga fonksiyonları ϕ_i elektronların dalga fonksiyonu olmadığını unutulmamalıdır! Doğrudan fiziksel bir anlamı olmadan, bunlar matematiksel kuazi parçacıkları tanımlarlar. Sadece bu kuazi-parçacıklar toplam yoğunluğunun gerçek elektron yoğunluğuna eşit olması garanti edilir. Ayrıca, tek parçacık enerjileri ϵ_i , tek elektron enerjileri değildir.

Hem Hartree operatörü V_H hem de değiş tokuş-korelasyon operatörü V_{xc} , aranan ϕ_i 'ye bağlı olan yoğunluk $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna bağlıdır. Bu öz uyum problemiyle uğraştığımız anlamına gelir. Çözümler (ϕ_i) orijinal denklemi belirler (H_{KS} 'de V_H ve V_{xc}) ve denklem çözümlü bilinmeden önce yazılamaz ve çözülemez. Bu nedenle, bu sorunu çözmek için yinelemeli bir prosedür gereklidir. Başlangıç yoğunluğu ρ_0 tahmin edilir ve bir hamiltonyen H_{KS1} inşa edilir. Özdeğer problemi çözümlür ve ρ_1 yoğunluğunun türetilbildiği ϕ_1 'in bir seti ile sonuçlanır. Büyük olasılıkla ρ_0 , ρ_1 'den farklı olacaktır. Şimdi ρ_1 H_{KS1} 'yi inşa etmek için kullanılır, bu bir ρ_2 'yi

verecektir. Bu seriler tekrar ρ_f çözümü olarak üreten bir H_{Ksf} üreten ρ_f yoğunluğuna yakınsak şeklinde bu yöntem kurulabilir. Bu son yoğunluk hamiltonyen ile tutarlıdır [23].

2.2.5. Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyonu

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi E_{xc} , bilinmeyen her şeyi içeren fonksiyondur. Kohn-Sham denklemlerinin pratik kullanımı için, değişim-korelasyon enerji fonksiyonunun formunun ne olduğunu bilmeliyiz. Bununla birlikte, E_{xc} 'nin tam biçimi bilinmemektedir ve kapalı bir matematiksel biçimde asla bilinmeyebilir. Bu nedenle, E_{xc} için bazı yaklaşımlar kullanılmıştır. Şimdiye kadar, değişen karmaşıklık seviyelerine sahip neredeyse sonsuz bir yaklaşık fonksiyonelleri listesi vardır. Fonksiyoneller deneysel olmayan yalnızca bazı fiziksel kuralları yerine getirerek formüle edilmiş ve deneysel olarak kategorize edilebilir [28].

2.2.5.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), tüm yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyonellerinin temelidir. Bu modelin merkezinde tek tip bir elektron gazı fikri var. Bu, elektronların pozitif bir arka plan yük dağılımı üzerinde hareket ettiği, toplam topluluğun nötr olacağı bir sistemdir[29].

Bu yaklaşımda, gerçek bir homojen olmayan sistem sonsuz küçük hacimlere bölünür ve her hacimdeki elektron yoğunluğu sabit olarak alınır. Kohn ve Sham tarafından ortaya atılan yerel yoğunluk yaklaşımında (YYY), değiş-tokuş fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.60)$$

burada $\varepsilon_{xc}^{unif}(n)$, n yoğunluğuyla sonsuz tekdüze elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Tekdüze elektron gazı, bir parametreyi etkileyen keyfi uzaysal olarak sabit bir n yoğunluğa sahip bir etkileşen elektron sistemlerini temsil eder. Bu nedenle, YYY'da, homojen olmayan bir sistemin parçacığı başına uzaysal yoğunluk noktasında $n(\vec{r})$ değişim-korelasyon enerjisi, aynı yoğunluktaki tek tip elektron gazının parçacığı başına değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak tahmin edilir [30].

$\varepsilon_{xc}^{unif}(n)$, fonksiyonu, değiş-tokuş ve korelasyon katkılarının bir toplamıdır, $\varepsilon_{xc}^{unif}(n) = \varepsilon_x^{unif}(n) + \varepsilon_c^{unif}(n)$. Tekdüze elektron gazının parçacık başına değişim enerjisi analitik olarak hesaplanabilir.

$$\varepsilon_x^{unif}(n) = c_x n^{1/3} \quad (2.61)$$

Burada $c_x = -(3/4) (3/\pi)^{1/3}$

Tekdüze elektron gazının parçacık $\varepsilon_c^{unif}(n)$ başına korelasyon enerjisi analitik olarak hesaplanamaz. Bu miktar, doğru kuantum Monte Carlo hesaplamaları kullanılarak bir dizi yoğunluk için sayısal olarak elde edilir [31] ve bilinen yüksek ve düşük yoğunluklu genişletmeleri karşılayan n parametreleştirilmiş bir fonksiyonuna uyar. Wigner-Seitz yarıçapı $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ cinsinden ifade edilir, yüksek yoğunluklu genişlemenin ilk terimleri ($r_s \rightarrow 0$) forma sahiptir

$$\varepsilon_x^{unif} = A \ln r_s + B + C + r_s + \ln r_s + O(r_s) \quad (2.62)$$

ve düşük yoğunluklu genişlemenin ilk terimleri ($r_s \rightarrow +\infty$) şu şekle sahiptir

$$\varepsilon_c^{unif} = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + O\left(\frac{1}{r_s^2}\right) \quad (2.63)$$

burada A, B, C, a ve b sabittir.

2.2.5.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY), YYY'nin ötesine geçen ilk mantıksal adım, sadece $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu ile ilgili bilgilerin sadece belirli bir noktada kullanılması değil, yoğunluğu yük yoğunluğunun gradyeni hakkında bilgi ile destekleme ve $\nabla\rho(\vec{r})$ gerçek elektron yoğunluğunun homojen olmamasını açıklamak içindir [29]. YYY'dan bir sonraki mantıksal adım, Kohn ve Sham tarafından başlatılan gradyent genişleme yaklaşımıdır (GEA). GEA'yı türetmenin bir yolu, tek tip elektron gazından başlamak, zayıf ve yavaş değişen bir dış potansiyel $v(r)$ tanımlamak ve yoğunluğun gradyanları açısından değiş-tokuş korelasyon enerjisini genişletmektir [30]. İkinci sırada, fonksiyonelin bir formu elde edilir.

$$E_{xc}^{GEA}[n] = E_{xc}^{LDA}[n] + \int C_{xc}(n(r)) n r^{4/3} \left(\frac{\nabla n(r)}{n(r)^{4/3}} \right)^2 dr \quad (2.64)$$

burada $C_{xc}(n) = C_x + C_c(n)$, ikinci derece gradyent genişlemesinin değiş-tokuş ve korelasyon katsayılarının toplamıdır. Gradyent genişlemesinin en doğal olarak boyutsuz miktarı olan azaltılmış yoğunluk gradyenti $|\nabla n|/n^{4/3}$ cinsinden yazılabilir. GEA, azaltılmış yoğunluk gradyeninin küçük olması koşuluyla YYY'ya göre iyileşmelidir. Ne yazık ki, gerçek sistemler için,

azaltılmış yoğunluk gradyenti uzayın bazı bölgelerinde büyük olabilir ve GEA, YYY'dan daha kötü bir yaklaşıma dönüşür.

GEA'nın başarısızlığı, 1980'lerde jenerik formda gerçekten başlayan geliştirilmiş gradyent yaklaşımlarının (GGY) geliştirilmesine yol açtı.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (2.65)$$

Burada f bir fonksiyondur. GGY'lar, f 'in yalnızca $n(r)$ yoğunluğunun yerel değerini değil, aynı zamanda $\nabla n(r)$ gradyanını da kullanması anlamında yarı yerel yaklaşımlardır.

2.2.5.3. Tran-Blaha Modifiye Edilmiş Becke-Johnson Potansiyeli (TB-mBJ)

Modifiye edilmiş Becke-Johnson değişim potansiyeli (TB-mBJ) [32], çeşitli yarı iletken ve yalıtkanlar için çok hassas elektronik bant yapıları ve yasak band aralığı sonuçları sağlar. Son zamanlarda, Becke ve Johnson (BJ) [33], atomlardaki tam değişim potansiyelini yeniden üretmek için tasarlanmış bir değişim potansiyeli önerdi. Herhangi bir ampirik parametre içermeyen BJ potansiyeli, Becke-Roussel (BR) [34] değişim potansiyelini okur.

$$v_x^{BJ}(\mathbf{r}) = v_x^{BR}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (2.66)$$

Burada $\rho = \sum_{i=1}^N \psi_i^2$ elektron yoğunluğu,

$$t(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Denklem (2.68) Kohn-Sham kinetik enerji yoğunluğu, ve

$$v_x^{BR}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{b(\mathbf{r})} (1 - e^{-x(\mathbf{r})}) - \frac{1}{2} x(\mathbf{r}) e^{-x(\mathbf{r})} \quad (2.68)$$

Denklem (2.68)'de x doğrusal olmayan ρ , $\nabla \rho$, $\nabla^2 \rho$ ve t 'yi içeren bir denklemden belirlenir ve sonrasında b , $b = [x^3 e^{-x} / (8\pi\rho)]^{1/3}$ ile hesaplanır. BJ potansiyeline ilk katkı BR potansiyeli model olarak hidrojen atomundaki değiş-tokuş deliği kullanılarak tasarlanmıştır. Slater'ın ortalama değişim potansiyelini [35] yeniden ürettiği gösterilmiştir [33] ve genel olarak negatif (çekici) bir potansiyeldir. Pozitif ve $\sqrt{t/\rho}$ ile orantılı olan ikinci katkı, optimize edilmiş

etkin potansiyel yönteminden (OEP) [36,37] Hartree-Fock'a uygulanarak elde edilen ortalama değişim potansiyeli ile tam değişim potansiyeli arasındaki farkı düzeltmek için sunulmuştur. Bu iki parçanın kombinasyonu olarak BJ potansiyeli, atomlardaki [33] tam değişim OEP ile mükemmel uyum içindedir. Ref. [38]'de, çeşitli katı tiplerinde, BJ potansiyelinin standart YYY ve GGY ile karşılaştırıldığında sadece orta derecede geliştirilmiş bant aralıklarına yol açtığı gösterilmiştir. Ancak Ref. [32]'de, BJ potansiyelinin basit bir modifikasyonu önerildi ve bundan böyle TB-mBJ olarak adlandırıldı.

$$v_x^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = -cv_x^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}} \quad (2.69)$$

$$c = A + B\sqrt{\bar{g}} \quad (2.70)$$

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{hücre}} \int_{hücre} \frac{1}{2} \left(\frac{|\nabla \rho^\uparrow(\mathbf{r})|}{\rho^\uparrow(\mathbf{r})} + \frac{|\nabla \rho^\downarrow(\mathbf{r})|}{\rho^\downarrow(\mathbf{r})} \right) d^3r \quad (2.71)$$

$V_{hücre}$ hacminin birim hücresindeki $g = |\nabla \rho|/\rho$ 'nin ortalamasıdır. Denklem 2.70' de, A ve B, deneysel bant aralığı göre fit olan değerleri $A = -0,012$ ve $B = 1,023 \text{ bohr}^{1/2}$ olan iki serbest parametredir. 1'den daha büyük c değerleri, özellikle düşük yoğunluklu bölgelerde daha az negatif (daha az çekici) bir potansiyele yol açar.

TB-mBJ değişim potansiyelinin gücü, bir çarpım potansiyeli olarak, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların bant boşluklarını diğer çarpma potansiyellerinden daha iyi bir doğrulukla tahmin edebilmesidir [39].

2.3. Pseudo Potansiyel Yaklaşımı

Genellikle çekirdek elektronları bir kristaldeki atomlar arasındaki bağın doğasını açıklamada önemli değildir; sadece çekirdeği çevreleyen değerlik elektronları buna katkıda bulunur. Hesaplama şemasında çekirdek elektronlarını tamamen ihmal eden uygun bir teknik, Pseudo Potansiyel "sözde potansiyel" [40,41] yaklaşımıdır. Bu şemada, etkin bir elektron potansiyeli, bu sözde potansiyelin ve ortalama değerlik elektron yoğunluğuna bağlı Coulomb potansiyelinin toplamı ile verilmektedir. Dalga fonksiyonları normalde bir düzlem dalga (PW) genişlemesi, LCAO yaklaşımı veya karma temelli yaklaşım ile tanımlanır.

Sözde potansiyel-PW genişletme yöntemi, temel olarak OPW yönteminden [40,41] türetilmiştir. Kohn-Sham denkleminde

$$|\mathbf{k}\lambda\rangle = (1 - P)|\mathbf{k}\lambda\rangle \quad (2.72)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{pp}(\mathbf{r}) \right] |\mathbf{k}\lambda\rangle = \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} |\mathbf{k}\lambda\rangle \quad (2.73)$$

$$V_{pp}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_i^{\text{çekirdek}} (\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_i) |i\rangle \langle i| \quad (2.74)$$

$V(\mathbf{r})$ kendi kendine tutarlı potansiyeli ifade eder. (2.74) 'de dahil edilen yerel olmayan fonksiyon $V_{pp}(\mathbf{r})$, düzlem dalgaları tarafından görülen bir potansiyel olarak da kabul edilebilir ve bir sözde potansiyelin bir örneğidir. Bu potansiyellerin yerel olmayan biçimleri uygun olmadığından, bazen yerel biçimlerle değiştirilir ve deneylere uyması için deneysel olarak belirlenir. Bu tür birçok ampirik sözde potansiyeller 1970'lerde inşa edildi.

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan Normları koruyan ab initio sözde potansiyel [42,43], çekirdek bölgenin yarıçapını gösteren sözde dalga fonksiyonunun kesme yarıçapı r_c dışındaki gerçek dalga fonksiyonuyla aynı değere sahip olacağı şekilde inşa edilmiştir. Sözde dalga fonksiyonu, r_c yarıçap küresi içinde mümkün olduğunca düzlem yapılır ve sürekli olarak gerçek dalga fonksiyonuna bağlanır, yani kesme yarıçapında gerçek dalga fonksiyonunkilerle (eşleşme koşulu) aynı değere ve aynı türe ve sahiptir. Sözde potansiyeller genellikle yerel değildir, yani bağımsız olarak $\mathbf{G}$ ve $\mathbf{G}'$ ye bağımlıdır. Yalnızca $\mathbf{G}$ ve $\mathbf{G}'$ arasındaki farka ve yerel olmayan bir bölüme bağlı bir fonksiyon olan yerel bir bölüme ayrılabilirler:

$$V_{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{\text{yerel}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_l V_{\text{yerelolmayan},l}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \quad (2.75)$$

Yerel olmayan kısım açısal momentuma (l) bağlı olduğundan ve uzaysal olarak lokalize olduğundan, matris elemanları şu şekilde hesaplanmalıdır:

$$V_{\text{yerelolmayan},l}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \frac{2l+1}{4\pi\Omega} P_l(\cos \gamma) \quad (2.76)$$

$$X \int_0^\infty V_{\text{yerelolmayan},l}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr$$

burada Ω hücre hacmi, $V_{\text{yerelolmayan},l}$, yerel olmayan potansiyeldir, $j_l(x)$ küresel Bessel fonksiyonudur ve $P_l(\cos \gamma)$ Legendre polinomudur.

$$\cos \gamma = \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}')}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \quad (2.77)$$

Bu yerel olmayan kısım için, Kleinman ve Bylander [44] tarafından verilen ayrılabilir form kullanılabilir:

$$V_{yerelolmayan,l}^{KB}(q, \hat{q}) = \frac{\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{q}) Y_{lm}^*(\hat{q})}{\Omega \int \Phi_l^2(r) V_{yerelolmayan,l}(r) r^2 dr}$$

$$X < \left(\int \Phi_l(r) V_{yerelolmayan,l}(r) j_l(qr) r^2 dr \right)$$

$$X < \left(\int \Phi_l(r) V_{yerelolmayan,l}(r) j_l(qr) r^2 dr \right) \quad (2.78)$$

burada l ve m açısal momentumu ve manyetik kuantum sayılarını ve $Y_{lm}(\hat{q})$ küresel harmonikleri gösterir.

Normu koruyan sözde potansiyelin inşasında, kesme yarıçapı r_c , r_c 'deki bağlantı koşulları ve $r < r_c$ 'de sözde dalga fonksiyonu seçimi gibi bazı keyfi parametreler vardır. Bu nedenle, uygun parametreleri seçerek, PW'ler için gerekli kesme enerjisini azaltmak mümkündür. Bunu yapmak için Rappe ve ark. [45]. atomik sözde dalga fonksiyonunun Fourier serisinin yakınsamasını değerlendirdi ve Troullier ve Martins [46], $r = r_c$ 'deki gerçek dalga fonksiyonuyla sözde dalga fonksiyonunu birleştirmenin etkili bir yolunu buldu.

Yerel olmayan kısmın Kleinman-Bylander formu çok sık kullanılmasına rağmen, bazen fiziksel olmayan ve önemli kimyasal özellikleri yok edebilen bir "hayalet duruma" neden olur. Hayalet durumların ortaya çıkışı, ayrılabilir sözde potansiyellerin kullanımındaki Wronskian teoreminin geçersiz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sorunu önlemenin bir yolu Gonze ve ark. [47,48] tarafından tartışılmıştır.

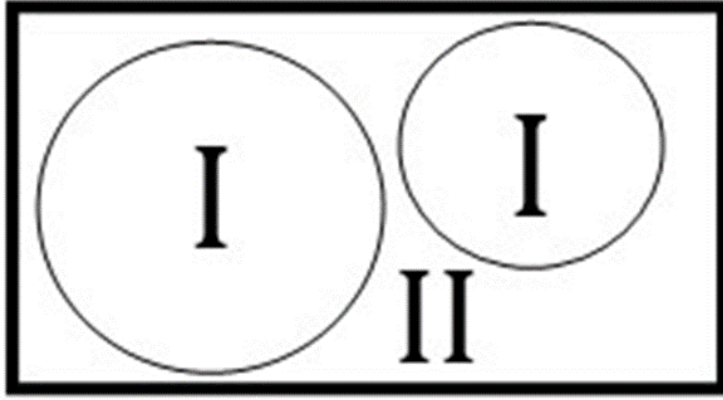
Bu norm korumalı sözde potansiyel fikrinin ötesinde. "ultrasoft sözde potansiyel" olarak adlandırılan norm korumalı olmayan sözde potansiyel, 1990 yılında Vanderbilt [49] tarafından önerildi. Bunu kullanarak, çekirdek bölgesinde sahte dalga fonksiyonu mümkün olduğunca düzlem hale getirilebilir ve gerekli sayıda düzlem dalgası azaltılabilir. Norm koruma daha sonra genelleştirilmiş bir özdeğer denklemi çözülerek dikkate alınır [50].

2.4. Tam Potansiyel APW Metotları

2.4.1. LAPW Metot

Doğrusallaştırılmış artırılmış düzlem dalgası (LAPW) yöntemi, kristaller için elektronik yapı hesaplamaları yapmak için en doğru yöntemler arasındadır. Çoğu "enerji bandı yöntemi" gibi, LAPW yöntemi de temel durum yoğunluğu, toplam enerji için Kohn-Sham denklemlerini

çözmeye yarayan bir prosedürdür ve çok elektronlu bir sistemin Kohn-Sham özdeğerleri enerji bantları bir probleme uyarlanmış bir temel sete getirilerek uyarlanmıştır.



Şekil 2.11. Birim hücrenin atomik kürelere (I) ve bir arayer bölgeye (II) bölünmesi [51].

Bu adaptasyon, birim hücrenin (I) örtüşmeyen atomik kürelere (atomik bölgelerde merkezlenmiş) ve (II) bir arayer bölgesine bölünmesiyle elde edilir. İki tür bölgede farklı temel setler kullanılır:

Bu adaptasyon, birim hücrenin (I) örtüşmeyen atomik kürelere (atomik bölgelerde merkezlenmiş) ve (II) bir arayer bölgesine bölünmesiyle elde edilir. İki tür bölgede farklı temel setler kullanılır:

1. (I) atomik küre içinde t , yarıçaplı R_t , radyal fonksiyonların doğrusal bir kombinasyonu çarpı küresel harmonikler $Y_{lm}(r)$ kullanılır.

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,k_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.79)$$

Burada $u_l(r, E_l)$, E_l enerji (I benzeri karaktere sahip ilgili bandın merkezinde genel olarak seçilir) için radyal Schrödinger denkleminin (başlangıçta) düzenli çözümüdür ve küre içindeki potansiyelin küresel kısmı t ; $\dot{u}_l(r, E_l)$ u_l 'nin aynı enerji E_l 'de değerlendirilen enerji türevidir. Bu iki fonksiyonun doğrusal bir kombinasyonu, radyal fonksiyonun doğrusallaştırılmasını oluşturur; katsayılar A_{lm} ve B_{lm} , k_n 'nin arayer bölgesinin temel fonksiyonun her bir düzlem dalgasıyla (PW) karşılık gelen temel fonksiyonuyla eşleşmesini (değer ve eğim açısından) elde ederek belirlenen fonksiyonlardır; u_l ve $\dot{u}_l$ radyal Schrödinger denkleminin küre içindeki radyal örgü üzerinden sayısal integrali ile elde edilir.

2. (II) arayer bölgesinde bir düzlem dalga genişlemesi kullanılır

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (2.80)$$

Burada $k_n = k + K_n$; K_n , ters uzay kafes vektörleri ve k , birinci Brillouin bölgesindeki dalga vektörüdür. Her bir düzlem dalgası, her atomik kürede atom benzeri bir fonksiyonla genişletilir.

Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri, doğrusal varyasyon yöntemine göre LAPW'ler bu birleşik temel set içinde genişletilir

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (2.81)$$

ve c_n katsayıları Rayleigh-Ritz değişken prensibi ile belirlenir. Bu temel setin yakınsaması bir kesme parametresi tarafından kontrol edilir $R_{mt} K_{max} = 6 - 9$, burada R_{mt} birim hücredeki en küçük atomik küre yarıçapıdır ve K_{max} denklemdaki (2.81) en büyük K vektörünün büyüklüğüdür.

Doğrusallaştırmayı iyileştirmek (yani temelin esnekliğini artırmak için) ve tek bir enerji penceresinde (dikliği sağlamak için) yarı çekirdek ve değerlik durumlarının tutarlı bir işlemi mümkün kılmak için ek (k_n 'den bağımsız) temel fonksiyonlar eklenebilir. Onlar “yerel orbitaller” [52] olarak adlandırılır ve 2 farklı enerjide 2 radyal fonksiyonun doğrusal bir kombinasyonundan oluşur.

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm,k_n}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.82)$$

A_{lm} , B_{lm} ve C_{lm} katsayıları, ϕ^{LO} 'nun normalize edilmesi ve küre sınırında sıfır değer ve eğime sahip olması gereken şartlara göre belirlenir [51].

2.4.2 APW+lo Metodu

Sjöstedt, Nordström ve Singh [53], değer ve eğim bakımından küre içindeki çözüme uyan PW'ler üzerinde ek kısıtlamalara sahip standart LAPW yönteminin Slater'ın APW yöntemini doğrusallaştırmanın en verimli yolu olmadığını göstermiştir. Standart APW temeli kullanıldığında doğrusal özdeğer problemini korumak için sabit bir enerji $u_l(r, E_l)$ ile bu metot çok daha verimli hale getirilebilir. Radyal temel işlevlerde yeterli varyasyonel esnekliğe sahip olmak için yeni bir yerel yörünge (lo) eklenir:

$$\phi_{k_n} = \sum_{lm} [A_{lm,k_n} u_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.83)$$

$$\phi_{lm}^{LO} = [A_{lm}u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.84)$$

Bu yeni lo (Denklemler 2.82'de verilen LO 'dan ayırmak için küçük harfle gösterilir) neredeyse eski "LAPW" temel setine benziyor, ancak burada A_{lm} , ve B_{lm} , k_n 'ye bağlı değildir ve lo 'nun küre sınırında sıfır olması ve normalize edilmesi gerekliliği ile belirlenir.

Böylece, küre sınırında "kıvrılmalar" sahip olan temel fonksiyonları inşa ederiz, bu da Hamiltonyen'in kinetik enerji kısmına yüzey terimlerini dahil etmeyi gerekli kılar. Bununla birlikte, toplam dalga fonksiyonunun elbette düz ve farklılaştırılabilir [51].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, NaBr ve NaI kristallerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin araştırılmasında; Ab -initio yöntemine dayanan, yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan tam potansiyel lineer genişletilmiş düzlem dalga (FP-LAPW) [54] metodunu uygulayan bilgisayar simülasyon paket programı WIEN2K [16] kullanılmıştır.

Kübik yapıya sahip NaBr ve NaI kristallerini yapısal ve elektronik özellikleri Ab-initio yöntemine dayalı Yoğunluk fonksiyonel Teorisi (YFT) ile incelenmiştir. Hesaplamalar WIEN2k paket programı kullanılarak yapılmıştır. Kristallerin yapısal optimizasyonu yaparken hem Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) hem de Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) kullanıldı. Bu iki yaklaşımdan elde edilen veriler çoğunlukla deneysel verilerle uyum içinde çıkmakta ve son yıllarda yapılan çalışmalardan bu iki yöntemin başarısı bilinmektedir. Bileşiklerin özelliklerini araştırmak, hesaplamaların deneysel verilerle uyumlu olması ve yapının doğru olması için öncelikle her iki kristalin yapısal optimizasyonu yapılmıştır.

NaBr ve NaI kristalleri (Fm-3m uzay grubu, No:225) yüzey merkezli kübik yapısında kristalize olmaktadır. Her kristal için bulunan enerji değerleri Murnaghan denkleminde fit edilerek örgü sabitleri belirlenmiştir [55].

Elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun gradyenti kullanılarak Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı ifade edilir. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı fonksiyonellerinden katılar için hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli kullanılmıştır [56,57].

NaBr ve NaI kristallerinin elektronik bant yapısı Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi fonksiyoneli ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) yaklaşımlarıyla kristallerin denge konumlarında hesaplanan örgü sabitleri kullanılmıştır. WIEN2k paket programında NaBr ve NaI kristallerinin durum yoğunluğu (DOS), parçalı durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri çizilmiştir. Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarını içeren bir yol belirlenerek Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi fonksiyoneli, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve yasak enerji aralığı hesaplamalarını iyileştirmek için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) için modifiye edilmiş Becke-Johnson değiş tokuş potansiyeli (TB-mBJ) [32] kullanılarak kristallerin elektronik bant yapısı çizilip elektronik özelliklerin değerlendirilmiştir.

Kristallerinin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu hesaplamaları fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) içinde düzlem dalga temel setleri ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplama yapan S. Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilen PWscf

Quantum Espresso programı [17,18] kullanılarak Material Square simülasyon programı [19] yardımı ile yapılmıştır.

3.2. WIEN2k Materyali

WIEN2k program paketi [58], yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak katıların elektronik yapı hesaplamalarının yapılmasını sağlar ve bant yapısı hesaplamaları için en doğru şemalardan biri olan tam potansiyel (doğrusallaştırılmış) artırılmış düzlem dalga ((L)APW) + yerel orbitaller (lo) yöntemine dayanmaktadır. WIEN2k [16] hesaplama yöntemleri arasında en hızlı ve güvenilir simülasyon kodlarından biridir. Hesaplama yöntemleri arasında en hızlı ve güvenilir simülasyon kodlarından biridir. WIEN2k yöntemi, rölativistik etkiler içeren tüm elektron şemasıdır.

Kod sadece periyodik sınır koşullarına sahip sistemlere uygulanabilir ve bu nedenle esas olarak kristal hesaplamaları için kullanılır. YFT'de yerel (spin) yoğunluk yaklaşımı (YYY) veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımının (GGY) geliştirilmiş versiyonu kullanılabilir. WIEN2k, C-shell programları ile birbirine bağlanan birçok bağımsız F90 programından oluşur [59].

WIEN2k kodunun iki ana parçası vardır. Birincisi başlatma ve ikincisi kendi kendine tutarlı alan (SCF) döngüsüdür. Kodun akış şeması Şekil 3.1. de verilmiştir [16]. Başlatma bölümü birim hücrenin kurulması ve başlangıç yoğunluğunun oluşturulmasıdır. Ana program kendi kendine tutarlılık için girdiler üreten bir dizi küçük yardımcı program çalıştırmayı içerir. MT kürelerinin üst üste binip geçmediğini kontrol etmek, uzay grubuna göre yeni bir yapı dosyası oluşturmak, simetri işlemlerini tespit etmek, BZ'nun indirgenemez kısmında bir k-mesh oluşturmak ve atomik yoğunlukları süperpozisyonunu sağlayarak giriş denemesi yoğunluğunu elde etmek için kullanılır [25]. Diğerisi ise öz-tutarlılık döngüsüdür. SCF hesaplaması için bir başlangıç kristal yoğunluğu elde etmek üzere üst üste bindirilir. Buna ek olarak atomik potansiyeller ve isteğe bağlı olarak atomik valans yoğunlukları oluşturur [60].

KS denkleminde kullanılan potansiyeli hesaplar, Hamiltonyen ve örtüşme matrislerini köşegenleştirir ve özdeğerler ve özvektörler üretir, tüm değerlik durumlarını entegre eder ve değerlik elektron yoğunluğunu elde eder (ρ_{val}), atomik hesaplamayı çözer ve çekirdek elektron yoğunluğunu (ρ_{core}) elde eder, iki elektron yoğunluğunu eski toplam elektron yoğunluğu (ρ_{eski}) ile karıştırır ve yeni toplam elektron yoğunluğunu (ρ_{yeni}) oluşturur; Daha sonra sistemin özelliklerinin (ρ_{yeni} , E_{tot} ya da kuvvet) yakınsamalı olup olmadığını kontrol eder ve kendi kendine tutarlılık döngüsünü durdurur ya da yeniden başlar.

WIEN2k çeşitli sistem özelliklerini değerlendirmek için birçok ek pakete sahiptir. Bunlar, geometri optimizasyonunu, k-noktaları optimizasyonu, denge hacmi ve kütle (bulk) modülü, toplam enerji ve faz geçişleri, durum yoğunluğunu, bant yapısı, elektron yoğunluğu, x-

ışını yapı faktörleri, termal özellikler x-ışını spektrumlarını, kübik sistemler için elastik özellikler, manyetik özellikler vb. ek paketlerdir.

3.2.1. Başlatma Programları

3.2.1.1. NN (En Yakın Komşu Mesafeleri)

Bu program, birim hücredeki atomik konumların belirtildiği case.struct dosyasını kullanır, tüm atomların en yakın komşu mesafelerini hesaplar ve karşılık gelen atomik kürelerin (yarıçaplarını) üst üste binmediğini kontrol eder. Bir çakışma oluşursa, ekranda bir hata mesajı gösterilir. Bunun yanında, en yakın komşu mesafenin f katına kadar olan bir sonraki en yakın komşu mesafeler case.outputnn adlı bir çıktı dosyasına yazılır. Negatif f değerleri için sadece eşdeğer olmayan atomların mesafeleri yazdırılır, ancak eşdeğer olanlar tekrar listelenmez. İsteğe bağlı olarak, bir "dlimit" parametresi de belirtilebilir, bu da nn'nin "yanlış" yapısal veri durumunda eşdeğer atomları bulmasına yardımcı olur.

Çoğu durumda küre boyutlarınızı değiştirmeniz ve varsayılan 2.0'ı kullanmamanızı önemle tavsiye edilir. 2.0'dan 2.1'e bir artış zaten büyük ölçüde hesaplama süresine neden olabilir.

nn ayrıca case.struct durumunda eşdeğer atomların doğru belirtilip belirtilmediğini de kontrol eder.

case.outputnn'in altında koordinasyon kabuk yapısı listelenir ve bundan eşdeğer atomların gerçekten eşdeğer ortamlara sahip olduğunu doğrulayan girdi ile bir karşılaştırma yapılır. Aksi durumda, bir hata yazdırılır ve yeni bir yapı dosyası case.struct_nn'i oluşturulur. Girişinizi yeniden kontrol etmeye ve ardından yeni yapı dosyasını kabul etmeye ya da etmemeye karar verilmelidir. Ayrıca basit bir giriş hatası yapılmış olabilir. Aynı türden iki atomu (örneğin, 2 Fe atomu) eşdeğer olmaya zorlamak isteniliyorsa atomları case.struct durumunda "Fe1" ve "Fe2" olarak etiketlenir.

Böylece, bu program özellikle uygun yapı dosyaları oluşturmaya yardımcı olur özellikle yapay birim hücreler olması durumunda, yani; safsızlığı veya yüzeyi simüle eden bir süper hücre olması durumu [51].

3.2.1.2. SGROUP

Bu program case.struct'tan (örgü tipi, örgü sabitleri, atom konumları) bilgilerini kullanır ve uzay grubunu ve eşdeğer olmayan tüm nokta alan gruplarını belirler. Farklı atomları net bir şekilde ayırt etmek için atom adının (Si1, Si2) üçüncü yerine nükleer yükleri Z ya da "etiket" i

kullanır. Muhtemel daha küçük birim hücreleri bulunabilir, hücrenin kökenini değiştirebilir ve hatta, uygun kafes türlerine ve eşdeğerliğine sahip giriş case.struct'a dayalı yeni bir yapı dosyası case.struct_sgroup üretebilir. Bu sebeple "el yapımı" yapılar için en kullanışlı olanıdır [51].

3.2.1.3. SYMMETRY

Bu program case.struct'dan (örgü tipi, atom konumları) bilgilerini kullanır. NSYM sıfıra ayarlanmışsa, uzay grubu simetri işlemlerini oluşturur ve bu dosyayı tamamlamak için bunları case.struct_st'ye yazar. Aksi takdirde (NSYM > 0) üretilen simetri işlemlerini mevcut olanlarla karşılaştırır. Kabul edilmezse çıktıda bir uyarı verilir. Bunun yanı sıra, her atomik bölgenin nokta grubu belirlenir ve örgü harmonik gösteriminin LM değerleri ve ilgili simetri işlemleri yazdırılır. Sonraki bilgi case.in2_sy içine yazılırken, buna karşın yerel döndürme matrisi, pozitif ya da negatif IATNR değerleri ve uygun ISPLIT parametresi case.struct_st'in içine yazılır [51].

3.2.1.4. LSTART (Atomik LSDA Programı)

Lstart, orijinal olarak göreceli bir atomik LSDA kodunda Desclaux [61,62] tarafından yazılmış ve mevcut amaç için değiştirilmiştir. Dahili olarak Hartree atomik birimlerini kullanır, fakat tüm çıktılar Rydberg birimlerine dönüştürülür. Lstart, scf hesaplaması için bir başlangıç yoğunluğu oluşturmak için dstart tarafından kullanılan atom yoğunluklarını ve scf çalıştırması için tüm girdi dosyalarını oluşturur: in0, in1, in2, inc ve inm (atomik özdeğerlerine göre). Buna ek olarak (karşılık gelen atomik yarıçaplarında kesilen ve lapw1'i çalıştırmak için kullanılabilen) atomik potansiyeller ve lapw5'te farklı bir yoğunluk grafiği için kullanılabilen isteğe bağlı atomik valans yoğunlukları yaratır. Atomik toplam enerjiler de yazılır, ancak sadece hafif elementlerin koensif (bağlı) enerji hesaplamaları için kullanılabilir. İkinci sıra elementler için Lstart ve lapwso'daki göreceli etkilerin farklı uygulaması tutarsız veriler verir ve atomik toplam enerjiyi bir süpercell yaklaşımıyla "bant yapısı hesaplaması" (tek bir atomu yeterince büyük bir fcc-tipi birim hücreye konulur) tutarlı bir şekilde hesaplanmalıdır [51].

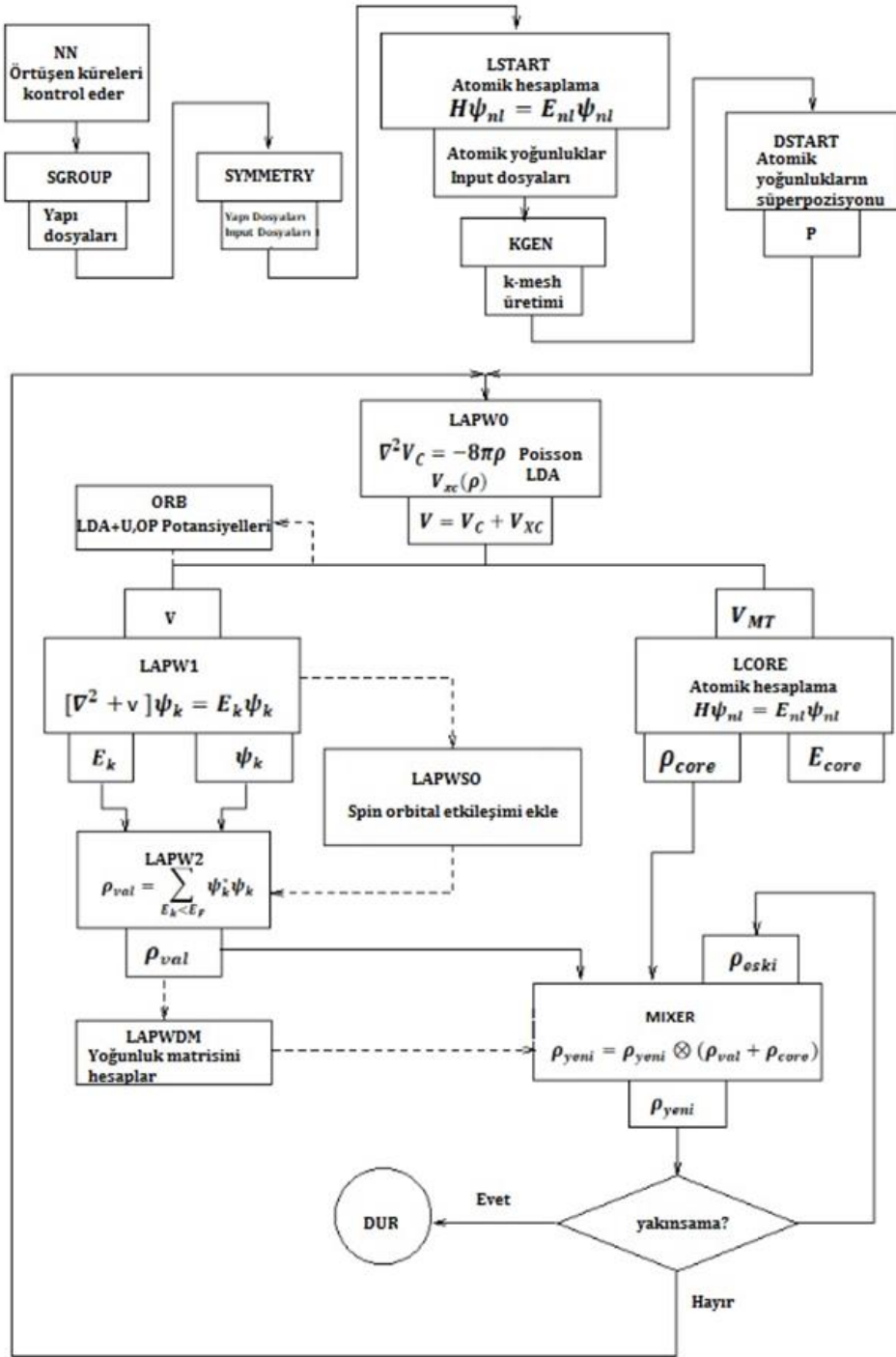
3.2.1.5. KGEN (k-mesh Üretir)

Bu program, Brillouin bölgesinin (IBZ) indirgenemez bölgesinde, modifiye edilmiş bir tetrahedral entegrasyon şemasında kullanılabilen özel bir nokta grid (ızgarası) üzerinde k-mesh oluşturur [63]. kgen etkileşimli girdi olarak BZ'deki toplam k-noktası sayısına ihtiyaç duyar. Bu sıfıra ayarlanırsa, bir mesh için ters uzay birim hücre vektörlerinin bölümlerini belirtmeniz istenir (3 sayı, simetriyi "kırmamaya" dikkat edilir ve bunları karşılıklı ters örgü vektörlerinin

ters uzunluğuna göre uygun şekilde seçilir.). Ters çevirme simetrisi yoksa, “-so” anahtarını ve case.ksym dosyasını belirtmedikçe otomatik olarak eklenir (manyetik durumlarda spin-orbital çiftlenimi). Daha sonra k-mesh bu ek simetri ile oluşturulur. Simetri izin verirse, ayrıca k-mesh’in yüksek simetri yönlerinden kaydırılıp kaydırılmayacağını sorar. case.klist dosyası lapw1’de kullanılır ve case.kgen tetra ve lapw2’de kullanılır, eğer EF anahtarı TETRA’ya ayarlanırsa, yani k-uzay entegrasyonu için tetrahedral metodu kullanılır [51].

3.2.1.6. DSTART (Atomik Yoğunlukların Süperpozisyonu)

Bu program, lstart ile üretilen atomik yoğunlukların (case.rsp) bir süperpozisyonu ile bir başlangıç kristalin yük yoğunluğu case.clmsum üretir. Örgü harmonikleri gösteriminin LM değerleri ve arayer yük yoğunluğunun Fourier katsayılarının sayısı hakkındaki bilgi case.in1 ve case.in2 dosyalarından alınmıştır. Açısal entegrasyon için case.in0 (varsayılan LUSE = 13) durumunda daha büyük bir LUSE değeri de belirlenebilir. Spin-polarize hesaplama durumunda, spin-up yük yoğunluk durumu için case.clmup ve spin-down yük yoğunluk durumu için case.clmdn de çalıştırılmalıdır. Bu program ayrıca YFT – 1/2 hesaplamaları için gerekli atomik potansiyellerin üst üste binmesi için de kullanılır [51].



Şekil 3.1. WIEN2k program akışı [51].

3.2.2. SCF Döngüsünü Çalıştırmak İçin Programlar

3.2.2.1. LAPW0 (Potansiyel Üretir)

lapw0, toplam potansiyel V_{tot} 'u, Coulomb V_c ve değiş tokuş-korelasyon potansiyeli V_{xc} 'nin toplamı olarak toplam elektron (spin) yoğunluğunu girdi olarak hesaplar. Case.vsp olarak

küresel kısmı ($l = 0$) ve case.vns olarak küresel olmayan kısmı üretir. Spin-polarize sistemler için, spin yoğunlukları case.clmup ve case.clmdn iki çift potansiyel dosyaya yol açar. Bu dosyalar: case.vspup, case.vnsup ve case.vspdn, case.vnsdn olarak adlandırılır.

Coulomb potansiyeli Weinert [64]. tarafından sunulan çok kutuplu Fourier genişlemesi ile hesaplanır. Birim hücrenin uzaysal bölümlenmesinden ve yük yoğunluğunun ikili gösteriminin kullanılması, ilk olarak, küreler içindeki çok kutuplu momentler hesaplanır (Q-sp). Arayerdeki yük yoğunluğunun Fourier serisi, kürelerin içindeki bazı yoğunluğu da temsil eder, ancak kesinlikle orası doğru yoğunluğu değildir. Bununla birlikte, her bir küre içindeki bu yapay düzlem-dalga yoğunluğunun çok kutuplu momentleri de hesaplanır (Q-pw). Q-pw'yi Q-sp'den çıkarılarak, pseudo-çok kutuplu momentler Q elde edilir. Daha sonra, arayer bölgesindeki sıfır yoğunluk ve pseudo-çok kutuplu momentleri Q üreten küreler içinde bir yük dağılımı olan iki özelliğe sahip yeni bir düzlem-dalga serisi üretilir. Bu seri, yoğunluğun istenen iki özelliğe sahip yeni bir seri oluşturması için orijinal arayer Fourier serisine eklenir: Bu aynı zamanda arayer yük yoğunluğunu temsil eder ve kürelerin içinde gerçek yoğunluk olarak aynı çok kutuplu momentleri sahiptir. Bu Fourier serisini kullanarak arayer Coulomb potansiyeli hemen Fourier katsayılarını K^2 'ye (bir sabite kadar) bölerek takip eder. pseudo yoğunluğun iyi yakınsaması durumunda uyarı verilir ve bu durumda muhtemelen GMAX arttırılmalı veya NCON azaltılmalıdır.

Kürelerin içinde Coulomb potansiyeli, sınır değer probleminin çözümü için klasik Green fonksiyon yöntemi ile elde edilir.

Değiş tokuş-korelasyon potansiyeli bir grid üzerinde sayısal olarak hesaplanır. Atomik kürelerin içinde, bir örgü harmonik gösterimi kullanarak potansiyeli yeniden üretmek için bir Gauss-Legendre entegrasyonu kullanılır. Arayer bölgesinde bir 3 boyutlu hızlı Fourier dönüşümü (FFT) kullanılır.

Toplam potansiyel V , Coulomb V_c ve değiş tokuş-korelasyon potansiyelleri V_{xc} 'nin toplanmasıyla elde edilir ve bu potansiyeller ayrı dosyalara da yazdırılabilir.

Düzlem dalga gösteriminden Hamilton matris elemanlarına katkıyı bulmak için Fourier serisini, yeni serilerin kürelerin içinde sıfır olan, ancak orijinal değeri arayer bölgesinde tutan ve bu serinin case.vns içine yerleştirildiği bir potansiyeli temsil edecek şekilde yeniden analiz edilir.

ρ^*V formunun integrallerini içeren toplam enerjiye katkı Weinert [65] formülüne göre hesaplanır.

Hellmann-Feynman kuvvetinin toplam kuvvete katkısı da hesaplanmaktadır [66].

Son olarak, yoğunluk genişlemesinde $L = 2$ terim olması durumunda elektrik alan gradyeni (EFG) hesaplanır. EFG tensörü, hem "lokal-rotasyon-matris" koordinat sisteminde

verilir ve daha sonra köşegenleştirilir. Bu rotasyonun ortaya çıkan özvektörleri sütunlarla verilir.

Yüzey hesaplamaları için toplam ve $z=0$ ve $z=0,5$ 'teki elektrostatik potansiyel hesaplanır ve iş fonksiyonunun belirlenmesi için enerji-sıfır olarak kullanılabilir. (Vakum bölgesinin ortasının ya $z=0$ ya da $z=0.5$ olduğu varsayılır) [51].

3.2.2.2. YFT-D3 (YFT-D3 ile Dispersiyon Enerjisini Hesaplama)

yftd3, dispersiyon enerjisini ve kuvvetlerini yarı deneysel YFT-D3 yöntemini kullanarak hesaplar [67]. Bu yöntem sadece atomların pozisyonlarına bağlı olduğu için (elektron yoğunluğuna bağımlı değildir) çok hızlıdır ve çok az bilgisayar zamanı ekler. Yftd3 paketi WIEN2k'ye varsayılan olarak dahil değildir, ancak S. Grimme grubunun web sitesinden indirilebilir. Halihazırda, yftd3 paketinin en son sürümü V3.2 Rev 0'dır. Derleme tamamlandığında, yürütülebilir yftd3 \$ WIENROOT dizinine kopyalanmalıdır [51].

3.2.2.3. NL-vdW (Yerel Olmayan Van Der Waals Fonksiyonları ile Dispersiyon Enerjisini Hesaplama)

nlvdw, yerel olmayan van der Waals (NLvdW) fonksiyonlarıyla [68] Rom'an-P'erez ve Soler'in FFT tabanlı yöntemini [69] kullanarak dispersiyon enerjisini ve potansiyelini hesaplar [51].

3.2.2.4. ORB (Yörünge Bağımlı Potansiyelleri Hesaplama)

orb, yörünge bağımlı potansiyelleri, yani sadece atomik kürelerde sıfır olmayan ve yörünge durum sayılarına (l ; m) bağımlı potansiyelleri hesaplar. Mevcut versiyonda potansiyelin yarıçap vektöründen bağımsız olduğu varsayılmaktadır ve lapwdm'de hesaplanan yoğunluk matrisine ihtiyaç duyulmaktadır [51].

3.2.2.5. LAPW1 (Özdeğerler ve Özvektörleri Üretir)

lapw1 Hamiltonyen ve örtüşme matrisini kurar [70] ve case.vector'e yazılan köşegenleştirme özdeğerleri ve özvektörleri bulur. Buna ek olarak, Standart LAPW temel setinin yanı sıra APW + lo yöntemi de [53,71] desteklenir ve temel setler maksimum verimlilik için karıştırılabilir. Ayrıca birden fazla LOs ayarlanabilir (örneğin, NMR hesaplamaları için veya daha fazla (yarı) çekirdek durum dahil etmek veya yüksek enerji durumlarının daha iyi tanımlanması

için (tipik olarak EF'nin 2-4 Ry üstünde) spektroskopiler için (XANES, TELNES, yüksek enerjide optik)). Bu tür LO'ları eklerken, E-parametrelerinin birbirinden uzak olduğundan (tipik olarak en az 1 Ry, genellikle 2,4 Ry) emin olunur, aksi takdirde hayalet bantlar oluşabilir. Alternatif olarak değerlik bantlarının (özellikle d ve f-durumları ve büyük RMT'ler için) iyileştirilmiş E-linearizasyonu için ikinci bir türev (HDLO) LO tanımlanabilir [72]. Case.vns dosyası varsa (yani, potansiyeldeki küresel olmayan terimler), tam potansiyelli bir hesaplama gerçekleştirilir.

Hamilton ve örtüşme matris elemanlarının karmaşık sayılar olduğu inversiyon simetrisi olmayan yapılarda, lapw2c ile bağlantılı olarak ilgili program sürümü lapw1c kullanılmalıdır (bu, x_lapw komut dizisi kullanıldığında otomatik olarak yapılacaktır) [51].

3.2.2.6. HF (Hibrit Orbitalleri ve Özdeğerlerin Hesaplanması)

hf, ikinci varyasyonel prosedürü kullanarak hibrit fonksiyoneller için orbitalleri ve özdeğerleri hesaplar, yani lapw1 tarafından üretilen yarı yerel orbitaller, ikinci değişkenlikteki Hamiltonyeni için temel fonksiyonlar olarak kullanılır [73]. Bu temel işlevlerin sayısı case.inhf (c) içinde nband tarafından belirlenir, ancak lapw1'in EMAX (veya nband tarafından ELPA ile MPI paralel hesaplamaları durumunda) tarafından belirlenen yeterli bantları hesaplandığından emin olunması gerekir. Hibrit orbitaller case.vectorhf (tam Brillouin bölgesi) içinde saklanır.

Hibrit fonksiyonelli hesaplamalar yarı yerel fonksiyonellerden çok hesaplama zamanı aldığından, case.inhf durumunda çeşitli parametrelerin (nband, gmax, lmaxe ve lmaxv) değerlerini dikkatlice seçmek önemlidir, çünkü hesaplama süresi büyük ölçüde onlara bağlı olacaktır. Bir parametrenin değerini dikkatlice seçmek, gerekli doğruluk için yeterli olan en düşük değeri belirlemek (test hesaplamaları ile) anlamına gelir. Bu katıya, özelliğe (örgü sabiti ya da bant boşluğu) ve RMT'ye bağlı olacaktır. RMT ne kadar küçük olursa, lmaxe ve lmaxv o kadar küçük olarak seçilebilirken, gmax'ın artırılması gerekecektir.

Kendiliğinden tutarlı hesaplamaların yanı sıra, toplam enerjiyi kendi kendine tutarsız olmayan hibrit işlevlerle hesaplamak (switch -nonself) ve hibrit özdeğerlerini (ancak orbitalleri değil) kolay bir şekilde hesaplamak da mümkündür (switch -diaghf) [51].

3.2.2.7. LAPWSO (Spin Orbital Çiftlenimi Ekleme)

lapwso ikinci varyasyonel bir prosedürde spin-yörünge (SO) çiftlenimini içerir ve lapwl'den skaler-relativistik dalga fonksiyonlarını kullanarak özdeğerleri ve özvektörleri (case.vectorso'da saklanır) hesaplar. SO çiftlenimini, skaler göreceli öz durumlar uzayında köşegenleştirildiği için küçük olmalıdır. Büyük spin yörünge etkileri için, case.in1 içinde EMAX'ı artırarak (10 Ry'a kadar) lapw1'den daha fazla öz durumlar eklemek gerekebilir. ELPA ile MPI-

paralel hesaplamalar yapıyorsa, bunun yerine case.in1 içinde nband artırılmalıdır. Ayrıca, bir $p_{1/2}$ radyal dalga fonksiyonlu "göreceli-LO" (RLO) temeli geliştirir ve EMAX ve RMT sonuçların bağımlılığını büyük ölçüde ortadan kaldırır [74]. HDLOs veya HELOs ile kullanılamazlar, ancak yarı core p-durumları ile daha ağır atomlar için özellikle yararlıdır. EFG hesaplamaları için kullanılmamalıdır çünkü EFGs bozan çekirdeğe ayrı bir terim ekleyebilirler. SO sadece atomik küreler içinde düşünülür ve dolayısıyla sonuçlar bir dereceye kadar atomik küre yarıçaplarının seçimine bağlı olabilir. Hamiltonyen'e ucuz ve basit bir şekilde yörünge bağımlı potansiyeller (YYY + U, EECE veya OP) eklenebilir.

Spin-polarize hesaplamalarda spin-yörünge çiftlenimi varlığı simetriyi azaltabilir ve hatta eşdeğer atomları eşdeğer olmayanlara bölebilir. Daha sonra Brillouin bölgesinin daha büyük bir bölümünü düşünmek gerekir ve lapw2 girişi de modifiye edilmelidir, çünkü potansiyel görecelik dışı durumdan daha düşük simetriye sahiptir [51].

3.2.2.8. LAPW2 (Valans Yük Yoğunluk Açılımları Üretir)

lapw2 case.energy ve case.vector dosyalarını kullanır ve Fermi-enerjisini (yarıiletken E_F için valans bandını maksimum olarak ayarlanır) ve elektronik yük yoğunluklarının her işgal edilmiş durum ve her bir k-vektör için genişletilmesi kullanılan denklem hesaplar ; daha sonra atomik küreler içindeki karşılık gelen (kısmi) yükler integral yoluyla elde edilir. Ek olarak çekirdeklerdeki kuvvetleri "Pulay düzeltmeleri" burada hesaplanır. İnversiyon simetrisi olmayan sistemler için lapw2c programını (lapw1c ile bağlantılı olarak) kullanılması gerekir.

Her bir durum (enerji öz değeri) için kısmi yükler ve her bir k-vektörü için case.help031, case.help032 vb. dosyalara yazılabilir, burada son basamak eşit olmayan atomların atomik indeksini verir (switch -help_files). İsteğe bağlı olarak bu kısmi yükler case.qtl (switch -qtl) ögesine de yazılır. Bant yapısı grafikleri için kısmi yük elde etmek için, case.in2 içinde "QTL seçeneği ve case.in2 kullanılır "ROOT" u ayarlayan -band kullanılır.

Meta-GGY hesaplamaları enerji yoğunlukları için case.vrepval (switch -vresp) ögesine yazılır ve YFT + U hesaplamaları yoğunluk matrisleri case.dmatup/dn için anahtar -orb etkinleştirildiğinde hesaplanır [51].

3.2.2.9. SUMPARA (Paralel Yürütmeden Dosyalarının Toplamı)

sumpara (WIEN2k'nin paralel yürütülmesinde) farklı paralel çalışmaların case.scf2_* dosyalarından miktarları ve yoğunlukları (case.clmval *) toplayan küçük bir programdır [51].

3.2.2.10. LAPWDM (Yoğunluk Matrisi Hesaplama)

lapwdm, orb.'de üretilen yörünge bağımlı potansiyelleri için gereken yoğunluk matrisini hesaplar. İsteğe bağlı olarak yörünge momentleri, hyperfine alanına yörünge ve dipolar katkılar sağlar (sadece belirtilen atomlar ve orbitaller için). Spin-yörünge çiftlenim operatörü olarak aynı şekilde davranan X operatörünün ortalama değerini hesaplar: yalnızca atom küreleri içinde sıfırdan farklı olmalı ve -radyal ve açılal iki operatörün bir ürünü olarak yazılabilir [51].

3.2.2.11. LCORE (Çekirdek Durumlarını Üretir)

lcore görelil LSDA atom kodunun değiştirilmiş bir versiyonudur [75,76]. Çekirdek durumları (görelil olarak SO dahil) hesaplar ya da göreceli olmayan bir şekilde eğer potansiyelin mevcut küresel kısmı (case.vsp) için "NREL" ifadesi case.struct içinde ayarlanır. Çekirdek yoğunluklarına karşılık gelen ve atom kuvvetlerine çekirdek katkısını ile çekirdek özdeğerleri, case.clmcor dosyasını verir [51].

3.2.2.12. MIXER (Yük Yoğunluklarının Eklenmesi ve Karıştırılması)

Mikser'de, toplam yeni (çıkış) yoğunluğu (bazı hesaplamalarda sadece bir veya iki tip olacaktır) elde etmek için çekirdek, yarı-çekirdek ve valans durumlarının elektron yoğunlukları eklenir. Yoğunlukların uygun şekilde normalleştirilmesi kontrol edilir ve uygulanır (arayerde sabit bir yük yoğunluğu eklenerek). Bilindiği gibi, sadece yeni yoğunlukların alınması, yinelemeli SCF sürecinde kararsızlıklara yol açar. Bu nedenle SCF döngüsünü stabilize edilmesi gerekir. WIEN2k'da bu, bir sonraki yinelemede kullanılacak yeni yoğunluğu elde etmek için çıkış yoğunluğunu (eski) giriş yoğunluğu ile karıştırarak yapılır [51].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. NaBr ve NaI Kristallerinin Yapısal Özellikleri

NaBr ve NaI kristallerinin yapısal özelliklerinin incelenmesinde öncelikle her iki kristal için kesme enerjisi belirlendi sonrasında sırasıyla toplam enerji-k noktaları sayısı değişimi, toplam enerji-hacim değişimi, toplam enerji-basınç değişimi ve hacim-basınç değişimleri saptanmıştır. Belirlenen kristallerin optimizasyonunu yapmak için WIEN2k paket programında, öncelikle kullanıcı arabirimi w2web ile farklı çalışma ortamlarını ayırt etmek ve farklı hesaplamalar arasında geçiş yapmak için oturumlar kullanıldı. Bunun için her bir kristal için yeni bir oturum oluşturuldu. Oturum yönetimi dizini değiştir sekmesi ile yeni dizinler seçilmiş ve oluştur sekmesi kullanılarak yeni dizin lapw ve NaBr, NaI oluşturuldu. Yeni oluşturulan dizini geçerli oturuma atamak için her iki kristal için geçerli dizin seçilmiş ve geçerli oturuma atanmıştır.

Ana giriş “case.struct” dosyaları NaBr.struct ve NaI.struct dosyaları oluşturmak için “Execution StructGen” kullanılarak yapı dosyaları oluşturuldu. Her bir kristal için yapısal veriler NaBr.struct ve NaI.struct dosyalarına girildi.

NaBr Kristali

NaBr.struct dosyası oluşturmak için WIEN2k paket programına girilen temel yapı bilgileri aşağıdaki gibidir:

Kristalin adı: NaBr

Uzay Grubu: F (Yüzey merkezli)

Örgü sabiti

$a=5,97 \text{ Å}$ [77]

$b=5,97 \text{ Å}$ [77]

$c= 5.97 \text{ Å}$ [77]

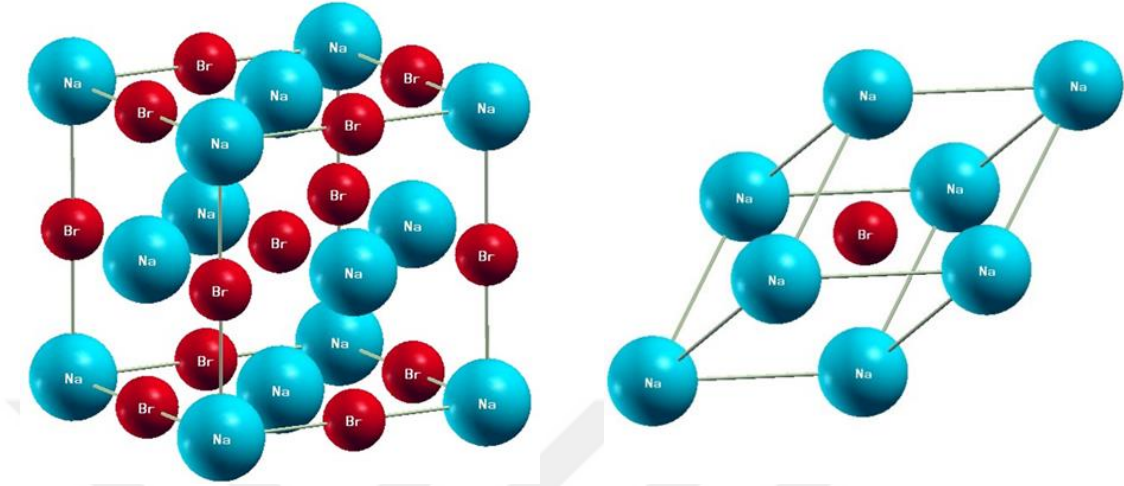
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atom 1: Na pozisyonu (0,0,0)

Atom 2: Br pozisyonu (0.5, 0.5, 0.5)

Temel yapı bilgileri input dosyasına girilerek “NaBr.struct” yapı dosyası oluşturuldu ve input dosyasının içeriği aşağıdaki gibidir: Na için RMT (muffin-tin radius; en küçük atomik küre yarıçapı) =2.5 Br için RMT=2.5 otomatik olarak ayarlandı.

NaBr kristali (Fm-3m uzay grubu, No:225) yüzey merkezli kübik yapısında kristalize olmaktadır. WIEN2k paket programı ve xcrsden programı [78] ile oluşturulan kristal görünümü Şekil 4.1. de verilmiştir. Bu yapıda birim hücrede 27 atom bulunmaktadır.



Şekil 4.1. a. NaBr kristal yapı simülasyonu. **Şekil 4.1. b.** NaBr kristalinin ilkel yapı simülasyonu.

NaBr kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları Tablo 4.1. de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. NaBr kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları.

Atom	X(Ang)	Y(Ang)	Z(Ang)
Na(1)	0,000000000	0,000000000	0,000000000
Na(2)	0,000000000	3,081356131	3,081356131
Na(3)	3,081356131	0,000000000	3,081356131
Na(4)	3,081356131	3,081356131	0,000000000
Na(5)	0,000000000	0,000000000	6,162712261
Na(6)	3,081356131	3,081356131	6,162712261
Br(7)	0,000000000	0,000000000	3,081356131
Na(8)	0,000000000	6,162712261	0,000000000
Na(9)	3,081356131	6,162712261	3,081356131
Br(10)	0,000000000	3,081356131	0,000000000
Na(11)	0,000000000	6,162712261	6,162712261
Br(12)	0,000000000	3,081356131	6,162712261
Br(13)	0,000000000	6,162712261	3,081356131
Na(14)	6,162712261	0,000000000	0,000000000
Na(15)	6,162712261	3,081356131	3,081356131
Br(16)	3,081356131	0,000000000	0,000000000

Na(17)	6,162712261	0,000000000	6,162712261
Br(18)	3,081356131	0,000000000	6,162712261
Br(19)	6,162712261	0,000000000	3,081356131
Na(20)	6,162712261	6,162712261	0,000000000
Br(21)	3,081356131	6,162712261	0,000000000
Br(22)	6,162712261	3,081356131	0,000000000
Na(23)	6,162712261	6,162712261	6,162712261
Br(24)	3,081356131	3,081356131	3,081356131
Br(25)	3,081356131	6,162712261	6,162712261
Br(26)	6,162712261	3,081356131	6,162712261
Br(27)	6,162712261	6,162712261	3,081356131

NaI Kristali

NaI.struct dosyası oluşturmak için WIEN2k paket programına girilen temel yapı bilgileri aşağıdaki gibidir:

Kristalin adı: NaI

Uzay Grubu: F (Yüzey merkezli)

Örgü sabiti

a=6,48 Å [77]

b=6,48 Å [77]

c= 6,48 Å [77]

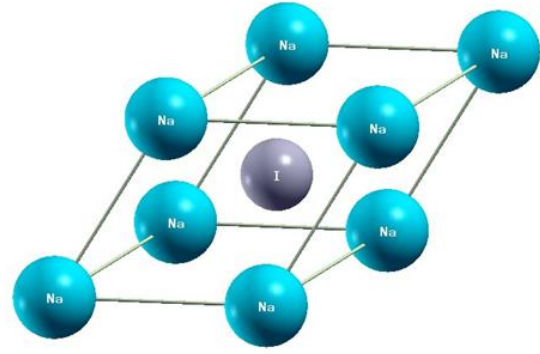
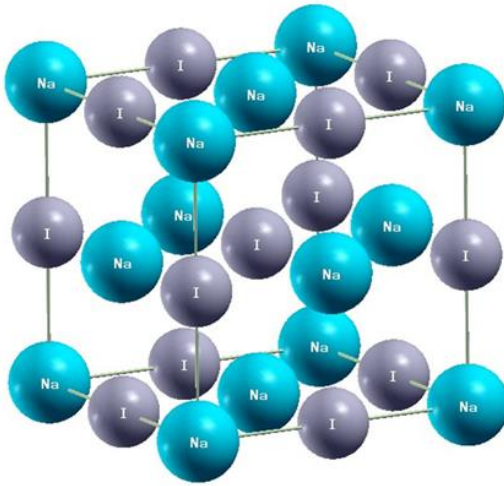
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atom 1: Na pozisyonu (0,0,0)

Atom 2: I pozisyonu (0.5, 0.5, 0.5)

Temel yapı bilgileri imput dosyasına girilerek "NaI.struct" yapı dosyası oluşturuldu ve imput dosyasının içeriği aşağıdaki gibidir: Na için RMT (muffin-tin radius; en küçük atomik küre yarıçapı) =2.5, I için RMT=2.5 otomatik olarak ayarlandı.

NaI kristali (Fm-3m uzay grubu, No:225) yüzey merkezli kübik yapısında kristalize olmaktadır. WIEN2k paket programı ve xcrysden programı ile oluşturulan kristal görünümü Şekil 4.2. de verilmiştir. Bu yapıda birim hücrede 27 atom bulunmaktadır.



Şekil 4.2. a. NaI kristal yapı simülasyonu.

Şekil 4.2. b. NaI kristalinin ilkel yapı simülasyonu.

NaI kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları Tablo 4.2. de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. NaI kristalinin hesaplanan atomik pozisyonları.

Atom	X(Ang)	Y(Ang)	Z(Ang)
Na(1)	0,000000000	0,000000000	0,000000000
Na(2)	0,000000000	3,344587556	3,344587556
Na(3)	3,344587556	0,000000000	3,344587556
Na(4)	3,344587556	3,344587556	0,000000000
Na(5)	0,000000000	0,000000000	6,689175112
Na(6)	3,344587556	3,344587556	6,689175112
I(7)	0,000000000	0,000000000	3,344587556
Na(8)	0,000000000	6,689175112	0,000000000
Na(9)	3,344587556	6,689175112	3,344587556
I(10)	0,000000000	3,344587556	0,000000000
Na(11)	0,000000000	6,689175112	6,689175112
I(12)	0,000000000	3,344587556	6,689175112
I(13)	0,000000000	6,689175112	3,344587556
Na(14)	6,689175112	0,000000000	0,000000000
Na(15)	6,689175112	3,344587556	3,344587556
I(16)	3,344587556	0,000000000	0,000000000
Na(17)	6,689175112	0,000000000	6,689175112
I(18)	3,344587556	0,000000000	6,689175112
I(19)	6,689175112	0,000000000	3,344587556
Na(20)	6,689175112	6,689175112	0,000000000

I(21)	3,344587556	6,689175112	0,000000000
I(22)	6,689175112	3,344587556	0,000000000
Na(23)	6,689175112	6,689175112	6,689175112
I(24)	3,344587556	3,344587556	3,344587556
I(25)	3,344587556	6,689175112	6,689175112
I(26)	6,689175112	3,344587556	6,689175112
I(27)	6,689175112	6,689175112	3,344587556

4.1.1. Kesme Enerjisi

WIEN2k paket programında elektronlar ya valans elektronları ya da çekirdek (core) elektronları olarak ele alınır. Çekirdek elektronlarının birbirleri ile etkileşmediği varsayılmaktadır. WIEN2k paket programında -6.0 Ry (WIEN2k 2K'nın varsayılanı) enerjisi altındaki durumların çekirdek durumu olarak ele alındığını belirtir. Göreceli bir enerjidir. WIEN2k 'da alınan 0 Ry enerji isteğe bağlı planlı olmayan enerjidir. Tipik valans durumları enerjisi aşağı yukarı -1 Ry ile +1 Ry aralığındadır. -6 Ry özel enerji durumu deneyimden ileri gelir ve bunu değiştirmek için hemen hemen hiçbir sebep yoktur. Çoğunlukla çekirdek ve valans durumları arasındaki ayırım periyodik tabloya bakılarak yapılabilir. Örneğin; Ti, elementi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 = [\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ elektronik bir konfigürasyonuna sahiptir; burada [Ar], Argon'un kapalı elektronik kabuklarını belirtir. Kapalı kabuktaki elektronlar genellikle çekirdek elektronları olarak işlem görür. Bununla birlikte belirli atomlar için, kapalı bir kabuktaki bazı elektronlar, değerlik elektronları ile etkileşime girerler ve bu elektronları çekirdek elektronları olarak kabul etmek kabul edilemez hataya sebep oldukları için delokalize edilir. Örneğin, Ti $3p^6$ durumları için durum bu şekildedir. WIEN2k'da; tipik -1Ry ...+1Ry aralığındaki kullanılan valans durum enerjileri ile ilişkili -6 Ry kesme enerjisi, elektron durumları arasındaki etkileşimin tüm elektronları valans elektronları olarak kabul edilmesini sağlamak için gerçekleştirildiğinin bir göstergesidir.

Düzle dalga kesme enerjisi ile WIEN2k paket programında kullanılan çekirdek ve değerlik durumlarını ayıran kesilim enerjisi ile aynı değildir. Değerlik elektronlarını tanımlamak için, düzlem dalga kesme enerjisi temel sette kaç düzlem dalgasının kullanıldığını açıklar. Bu enerjiden (e-cut) daha az enerjili tüm düzlem dalgalar temel sete dahil edilir. Tarihsel olarak pseudo-potansiyel metotlar içerisindeki düzlem dalga kesme enerjisi e-cut enerjisi olarak tayin edilir, buna karşın FLAPW metotlarında bir düzlem dalga için $|k|$ 'nin maksimum değeri olarak tayin edilir (k_{max}). $E - cut = (\hbar^2 k^2)/2m$ ile onlara bağlanır. Eğer e-cut ve k_{max} için birimler [Ry] ve [1/Bohr] alınır ise $\hbar = 1$ ve $m_e = 1/2$ dir. $E - cut = 10Ry$ aşağı yukarı $k_{max} = 6,0$ 'a eşdeğer olur. Bu geçiş metalleri için WIEN2k'da $k_{max} = 6,0$ almamız gerektiği anlamına

gelmez. Genel olarak WIEN2k içindeki FLAPW ultra-soft pseudo-potansiyellerden daha az düzlem dalgalar gerektirir.

Gmax hangi düzlem dalgalarının elektron yoğunluğunu tanımlamak için temel bir set olarak kullanıldığını belirtir ve k_{max} ile ilgilidir [79].

RKmax (baz setlerinin yakınsaması kesme parametresi), en küçük muffin-tin atomik küre yarıçapı RMT ile düzlem dalga açılımında en büyük ters örgü K-vektörü Kmax'ın (dalga fonksiyonunun düzlem dalga genişlemesi) çarpımını temsil eder. Yani, temel setin (düzlem dalga (PW) sayısı) büyüklüğüne kara verir, başka bir ifadeyle doğruluğu ve aynı zamanda gerekli bilgisayar zaman süresidir. Açıkçası, daha büyük değerler daha doğru hesaplamalara yol açar, ancak temel setin “yaklaşık sayısal doğrusal bağımlılık” nedeniyle genellikle yaklaşık RKmax = 9-11 civarında olan bir sınırlama vardır. Düşük-orta yakınsama için geçerli olan RKmax en küçük atom değerleri Na için 6.5, Br için 7.5 ve I için 8.5 dir [80].

Bu tez çalışmasında, hesaplamaların yapılabilmesi için kullanılan parametreler ve değerleri aşağıdaki Tablo 4.3. de verilmiştir. Genellikle oda sıcaklığında malzemelerin özellikleri ile ilgilenilir: $kT=300K=25meV=0,002 Ry'$ dır. Daha güvenli olması için öz-uyum alan döngülerinde enerji yakınsaması 0,0001 Ry alınmıştır.

Tablo 4.3. Kristal yapı hesaplamalarında kullanılan parametreler ve değerleri.

Kristal	RMT	e-cut	RKmax
NaBr	2,5	-6Ry	7,0
NaI	2,5	-6Ry	7,25

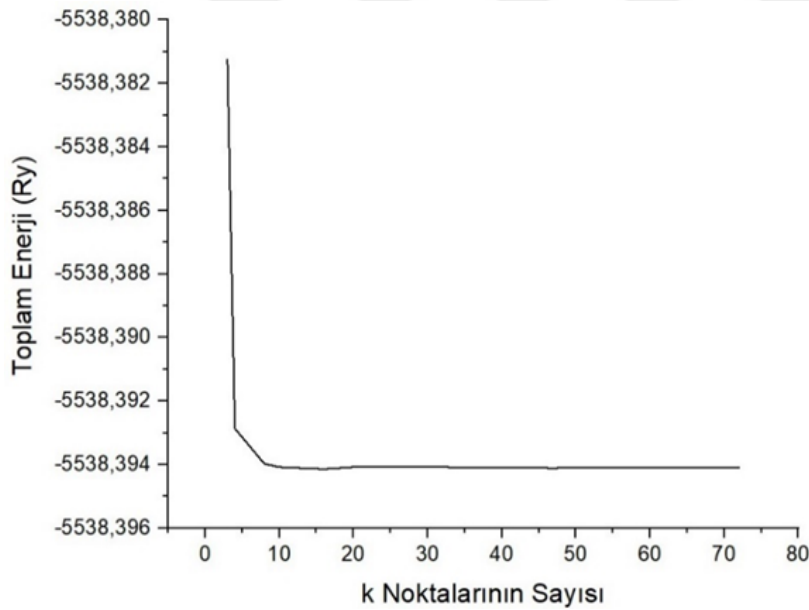
4.1.2. k-noktaları Sayısı Optimizasyonu

YFT hesaplamalarında dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonu Brillouin bölgesi üzerinden integralinin alınması gerekir. Ters uzayda tanımlanan bu integraller yalnızca Brillouin bölgesi içindeki mümkün olan $\vec{k}$ dalga vektörü değerleri üzerinden alınır. Çok sayıda k-noktası kullanmayı gerektiren bu integraller YFT için ağır işlem yüküne sebep olurlar. Bu zorluk Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilen bir yöntemle aşılmıştır [81]. Bu yöntem ile öncelikle ters uzaydaki her bir doğrultu için kaç tane k-noktası kullanılması gerektiğinin karar verilmesi gerekmektedir. Ters uzayda her bir doğrultu için M tane k-noktası kullanılması hesaplamalarda $M \times M \times M$ tane k-noktası kullanımı anlamına gelmektedir. Pratik olarak kaç tane k-noktası kullanılması gerektiği bulmak için küçük bir M değerinden başlanır ve bu değer kademe kademe arttırılarak her bir M sayısına karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. M değerinin artması ile hesaplanan her iki toplam enerji değerleri arasındaki fark azalacaktır ve toplam enerji değeri belli bir değere yakınsayacaktır. İki ardışık toplam enerji değerleri arasındaki fark

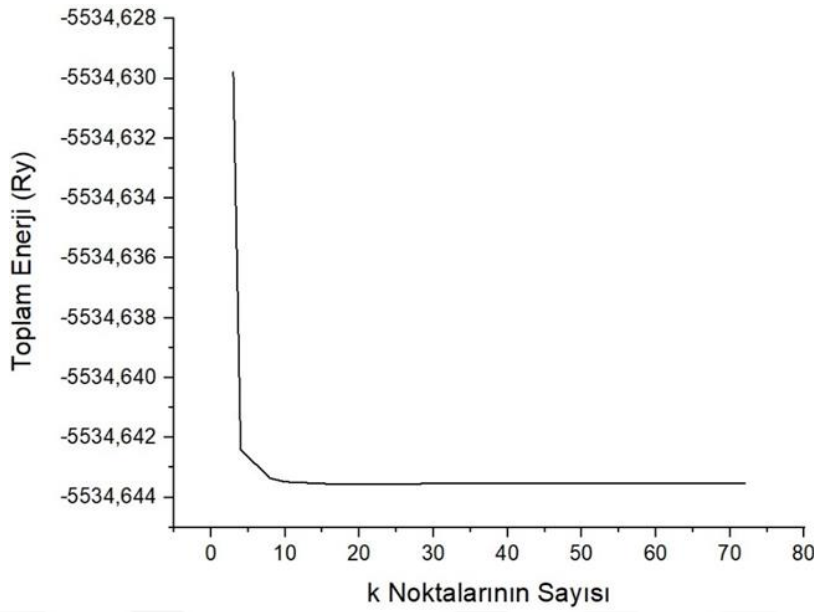
belli bir değerdan küçük olunca hesaplama işlemi kesilip son işlemdeki M değeri uygun değeri olarak kabul edilir [82].

NaBr Kristali

NaBr kristalinin k -noktalarının optimizasyonu için bir $-6 Ry$ kesilim enerjisi, $5,97 \text{ Å}$ deneysel örgü sabiti kullanılarak ve genişletilmiş Brillouin bölgesinde (BZ) öz-uyum alan döngüsünde yük yoğunluğu oluşturulması için 3 ($2 \times 2 \times 2$) tane özel k -noktasından (20 tane k -noktası) başlayarak kademeli olarak arttırılarak 72 ($12 \times 12 \times 12$) tane özel k -noktasına (1800 tane k -noktası) kadar her bir değeri karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanmış ve toplam enerji- k noktaları sayısı grafiği çizilmiştir. Bu optimizasyon işlemi öncelikle Perdew-Burke-Ernzerhof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBE GGY) ile sonrasında Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile yapılmıştır. Perdew-Burke-Ernzerhof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) ile alınan sonuçlar Şekil 4.3. de verilmiştir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile alınan sonuçlar Şekil 4.4. de verilmiştir.



Şekil 4.3. PBE GGY yaklaşımında NaBr kristalinin toplam enerji- k -noktaları sayısı değişim grafiği.

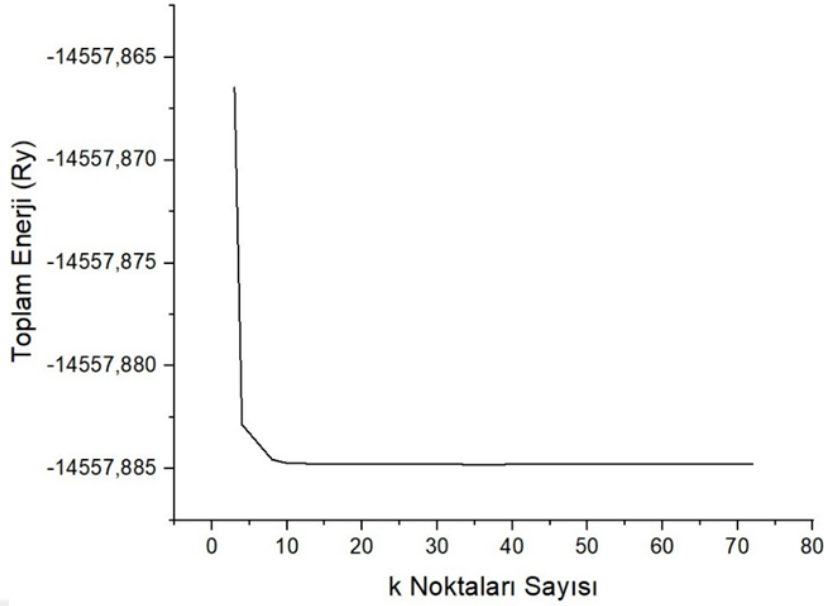


Şekil 4.4. YYY yaklaşımında NaBr kristalinin toplam enerji k-noktaları sayısı değişim grafiği.

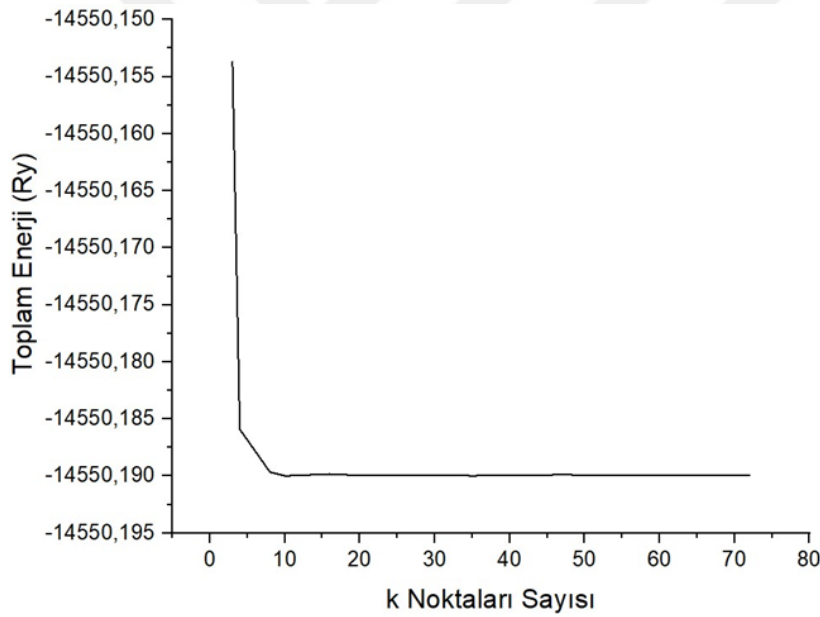
NaBr kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) kullanılarak hesaplanan verilerle çizilen her iki grafik incelendiğinde her iki yaklaşım için de 29 özel k-noktasından sonra toplam enerjide belirgin değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu sebeple k-noktaları sayısının optimum değeri 29 özel k-noktası (8x8x8) (500 tane k-noktası) olarak belirlendi ve bundan sonraki hesaplamalarda bu değer kullanılmıştır.

NaI Kristali

NaI kristalinin k-noktalarının optimizasyonu için bir -6 Ry kesilim enerjisi ve 6,48 Å deneysel örgü sabiti kullanılarak ve genişletilmiş Brillouin bölgesinde (BZ) öz-uyum alan döngüsünde yük yoğunluğu oluşturulması için 3 (2x2x2) tane özel k-noktasından (20 tane k-noktası) başlayarak kademeli olarak arttırılarak 72 (12x12x12) tane özel k-noktasına (1800 tane k-noktası) kadar her bir değere karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanmış ve toplam enerji-k noktaları sayısı grafiği çizilmiştir. Bu optimizasyon işlemi öncelikle Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ile sonrasında Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile yapılmıştır. Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ile alınan sonuçlar Şekil 4.5. de verilmiştir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ile alınan sonuçlar Şekil 4.6. da verilmiştir.



Şekil 4.5. PBEGGY yaklaşımında NaI kristalinin toplam enerji-k-noktaları sayısı değişim grafiği.



Şekil 4.6. YYY yaklaşımında NaI kristalinin toplam enerji-k-noktaları sayısı değişim grafiği.

NaI kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) kullanılarak hesaplanan verilerle çizilen her iki grafik incelendiğinde her iki yaklaşım için de 29 özel k-noktasından sonra toplam enerjide belirgin değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu sebeple k-noktaları sayısının optimum değeri 29 özel k-noktası (8x8x8) (500 tane k-noktası) olarak belirlendi ve bundan sonraki hesaplamalarda bu değer kullanılmıştır.

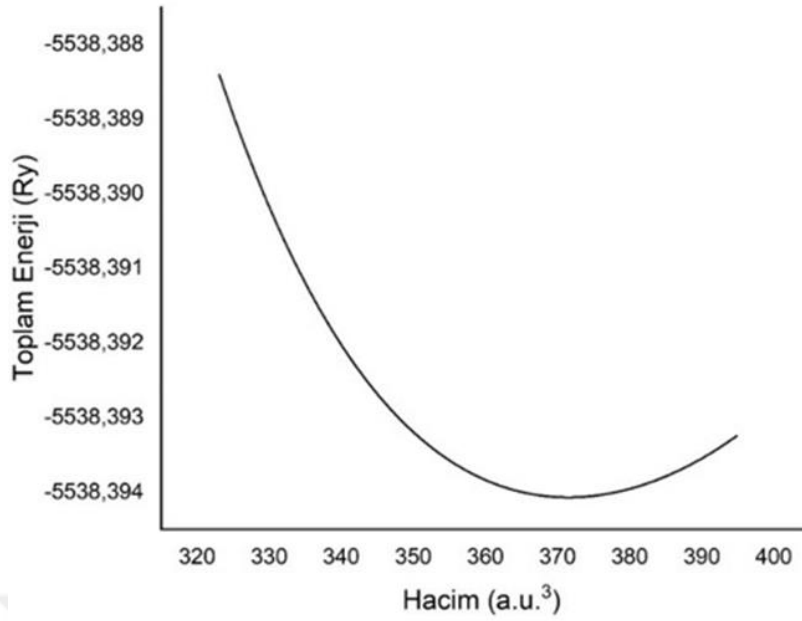
4.1.3. Hacim Optimizasyonu

Malzemelerin tüm fiziksel özellikleri toplam enerji ile açıklanabilir. Kristalin toplam enerjinin minimumuna karşılık gelen sabit kristalin kararlı örgü sabitidir. Bir kristalin deneysel hacmi baz alınarak bu hacim çerçevesinde farklı hacimler kullanılarak temel durumdaki toplam enerjisi hesaplanabilir ve bu enerjinin minimumu da teorik örgü sabitini verir. Ayrıca, bir kristalin deneysel örgü sabiti ile farklı örgü sabitlerine karşılık gelen en kararlı toplam enerjilerden teorik örgü sabiti elde edilir [83]. Hacim optimizasyonu için -10, -5, 0, 5, ve +10% farklı hacim değerleri kullanılarak toplam enerji-hacim grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Murnaghan eşitliğine göre fit edilerek NaBr ve NaI kristallerinin teorik örgü parametreleri belirlendi.

NaBr Kristali

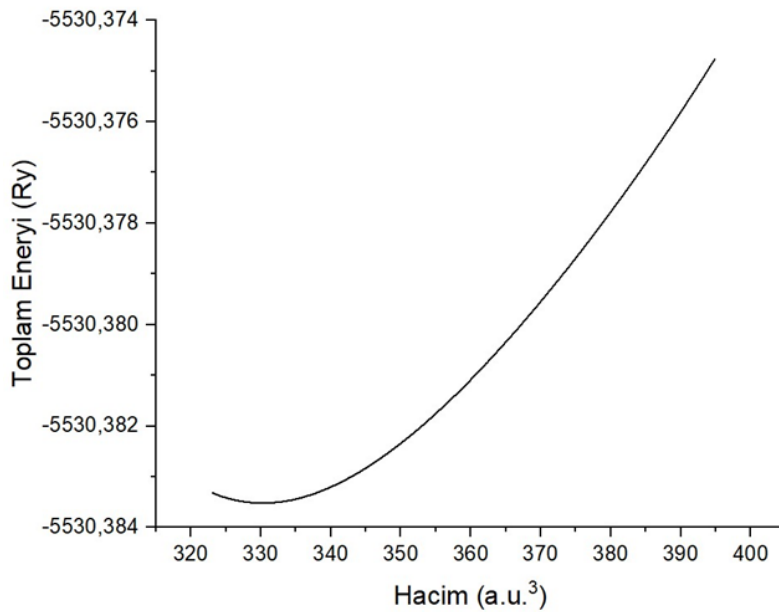
Hacim optimizasyonu hesaplamalarında kristallerin farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri için PBEGGY ve YYY değiş tokuş korelasyon potansiyelleri kullanılmıştır. NaBr kristalin en kararlı toplam enerji değeri kristalin farklı hacim değerleri arasındaki ilişki göz önüne alınarak kristalin uygun denge durumundaki örgü sabitleri hesaplanmıştır.

NaBr için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) kullanılarak, 323,0745 a.u.³ ile 394,8688 a.u.³ arası hacim değerlerine karşılık gelen -5538,394023 Ry ile -5538,388401 Ry toplam enerji değerleri Şekil 4.7. de gösterilmiştir. Grafikte 371,0217 a.u.³ hacim değeri için toplam enerjinin minimum olduğu görülmüştür ve bu değer -5538,394071 Ry dir. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen hacim değeri kullanılarak örgü sabiti WIEN2k paket programında hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji-hacim grafiği.

NaBr için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında 323,0745 a.u.³ ile 394,8688 a.u.³ arası hacim değerlerine karşılık gelen -5530,383316 Ry ile -5530,374766 Ry toplam enerji değerleri Şekil 4.8. de gösterilmiştir. Grafikte 330,0986 a.u.³ hacim değeri için toplam enerjinin minimum olduğu görülmüştür ve bu değer -5530,383502 Ry'dir. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen hacim değeri kullanılarak örgü sabiti WIEN2k paket programında hesaplanmıştır.



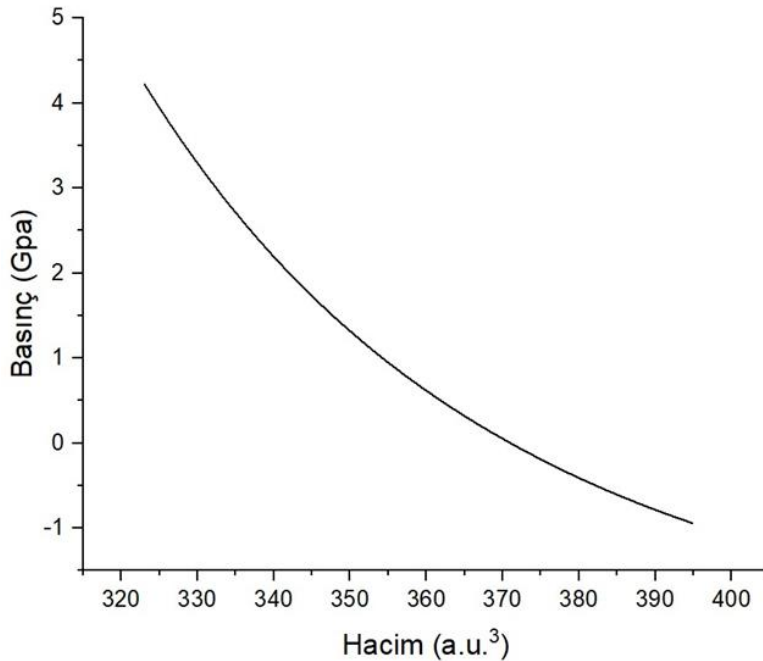
Şekil 4.8. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji-hacim grafiği.

Toplam enerji-hacim grafiğine göre toplam enerjiye karşılık gelen örgü parametreleri Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ve Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında Tablo 4.4. de gösterilmiştir. Tabloda her iki yaklaşıma göre hesaplanan değerlerin gerçek değere göre sapma oranları verilmiştir. Bu sonuçlara göre Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) değerleri Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değerlerine göre deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. NaBr kristalinin deneysel ve hesaplanan örgü parametreleri değerleri

NaBr	Deneysel	Bu çalışma (PBEGGY)	Sapma (%) (PBEGGY)	Bu çalışma (YYY)	Sapma (%) (YYY)
a=b=c (Å)	5.97 [77]	6,03	1,005	5,80	3,97
Hacim (a.u. ³)		371		330	

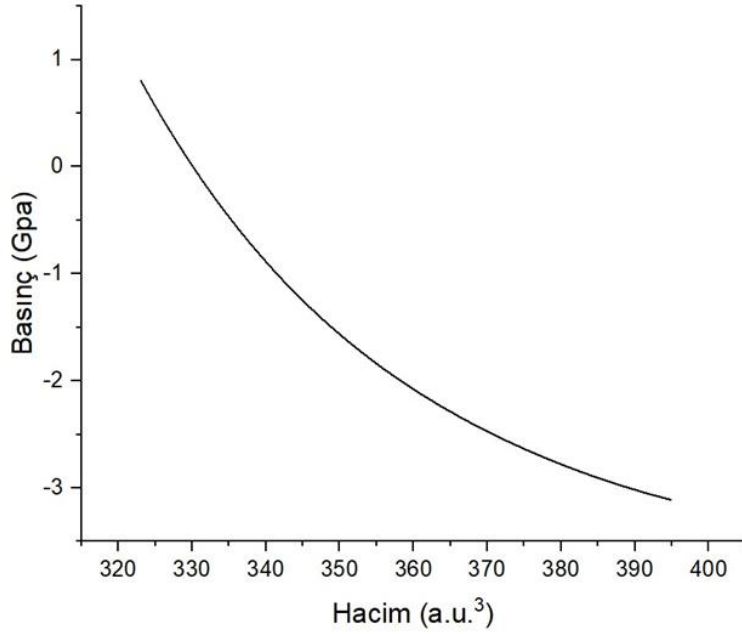
Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında NaBr için çizilen basınç-hacim grafiği Şekil 4.9. da gösterilmiştir. NaBr kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında çizilen basınç- hacim grafiği incelendiğinde basıncın artmasıyla hacim azalmaktadır. Grafikte basıncın sıfır değerine karşılık gelen hacim değeri 371,0217 a.u.³ olarak görülmektedir.



Şekil 4.9. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği.

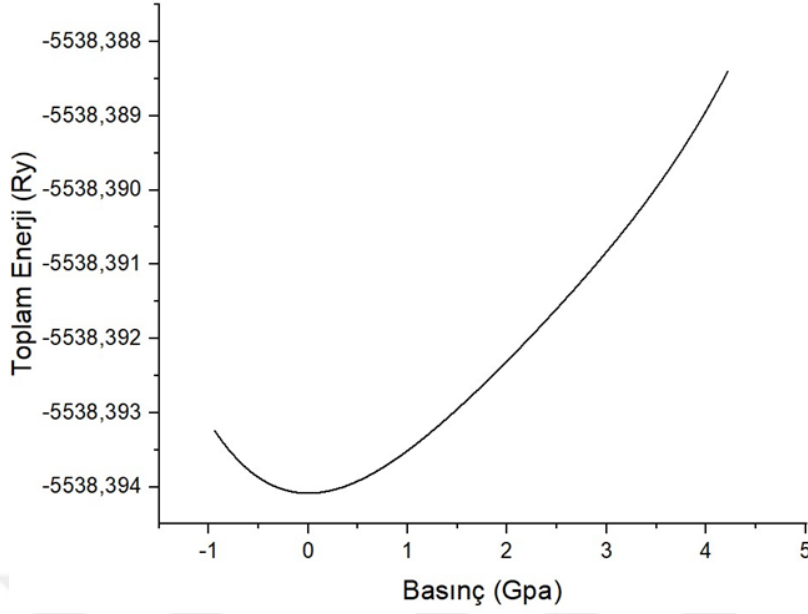
Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında NaBr için çizilen basınç hacim grafiği Şekil 4.10. da gösterilmiştir. NaBr kristali için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) çizilen basınç-hacim grafiği

incelendiğinde basıncın artmasıyla hacim azalmaktadır. Grafikte basıncın sıfır değerine karşılık gelen hacim değeri 330,0986 a.u.³ olarak görülmektedir.



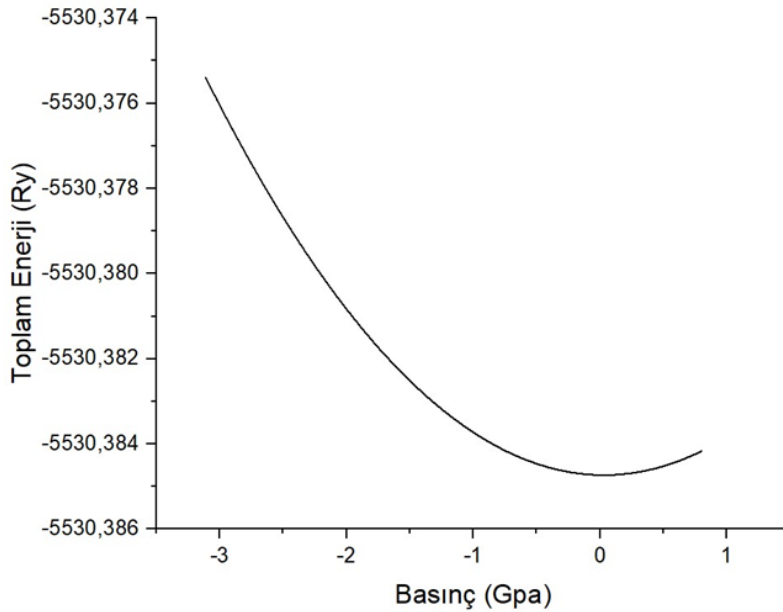
Şekil 4.10. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği.

Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) altında NaBr için çizilen toplam enerji-basınç grafiği Şekil 4.11. de gösterilmiştir. NaBr kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında çizilen toplam enerji-basınç grafiğinde okunan sıfır basınç değerine karşılık gelen toplam enerji değeri -5538,394071 Ry olarak hesaplanmıştır. -5538,394071 Ry enerji değeri aynı zamanda kristal yapı optimizasyonunda hesaplanan minimum enerji değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.11. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında NaBr için çizilen toplam enerji-basınç grafiği Şekil 4.12. de gösterilmiştir. NaBr kristali için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında çizilen toplam enerji-basınç grafiğinde okunan sıfır basınç değerine karşılık gelen toplam enerji değeri -5530,383502 Ry olarak hesaplanmıştır. -5530,383502 Ry enerji değeri kristal yapı optimizasyonunda hesaplanan minimum enerji değerine karşılık gelmektedir.

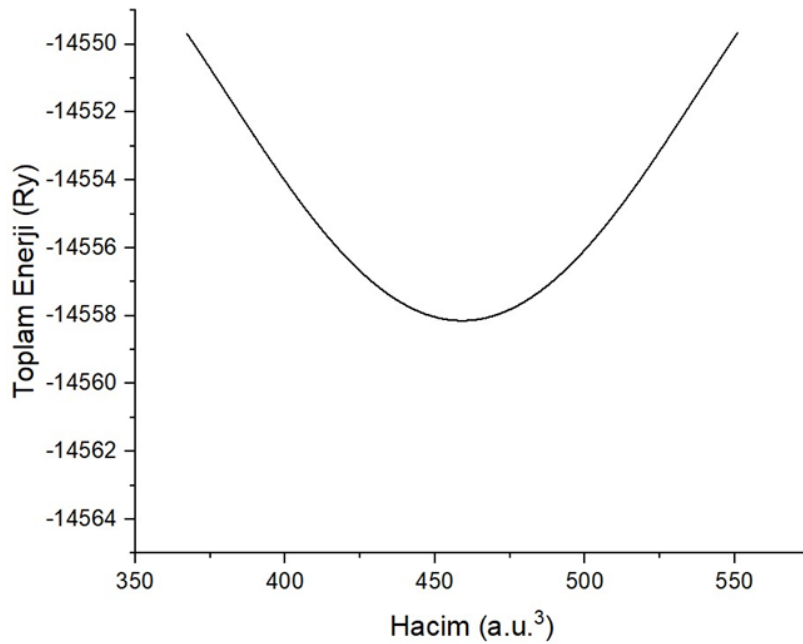


Şekil 4.12. NaBr kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği.

Nal Kristali

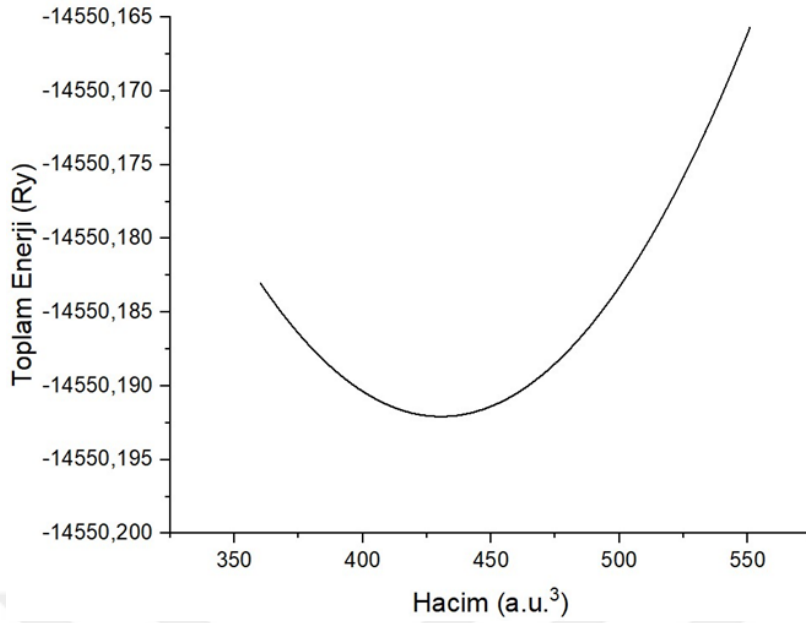
Hacim optimizasyonu hesaplamalarında kristallerin farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri için PBEGGY ve YYY değiş tokuş korelasyon potansiyelleri kullanılmıştır. Nal kristalin en kararlı toplam enerji değeri kristalin farklı hacim değerleri arasındaki ilişki göz önüne alınarak kristalin uygun denge durumundaki örgü sabitleri hesaplanmıştır.

Nal için Perdew-Burke-Ernzerhof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) kullanılarak, 367,2418 a.u.³ ile 550,8627 a.u.³ arası hacim değerlerine karşılık gelen -14563,184703 Ry ile -14550,167456 Ry toplam enerji değerleri Şekil 4.13. de gösterilmiştir. Grafikte 459,1335 a.u.³ hacim değeri için toplam enerjinin minimum olduğu görülmüştür ve bu değer -14557,884778 Ry'dir. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen hacim değeri kullanılarak örgü sabiti WIEN2K paket programında hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. Nal kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında Toplam enerji-hacim grafiği.

Nal için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında 367,2418 a.u.³ ile 550,8627 a.u.³ arası hacim değerlerine karşılık gelen -14550,196253 Ry ile -14550,167456 Ry toplam enerji değerleri Şekil 4.14. de gösterilmiştir. Grafikte 432,7805 a.u.³ hacim değeri için toplam enerjinin minimum olduğu görülmüştür ve bu değer -14550,192189 Ry'dir. Toplam enerjinin minimum değerine karşılık gelen hacim değeri kullanılarak örgü sabiti WIEN2k paket programında hesaplanmıştır.



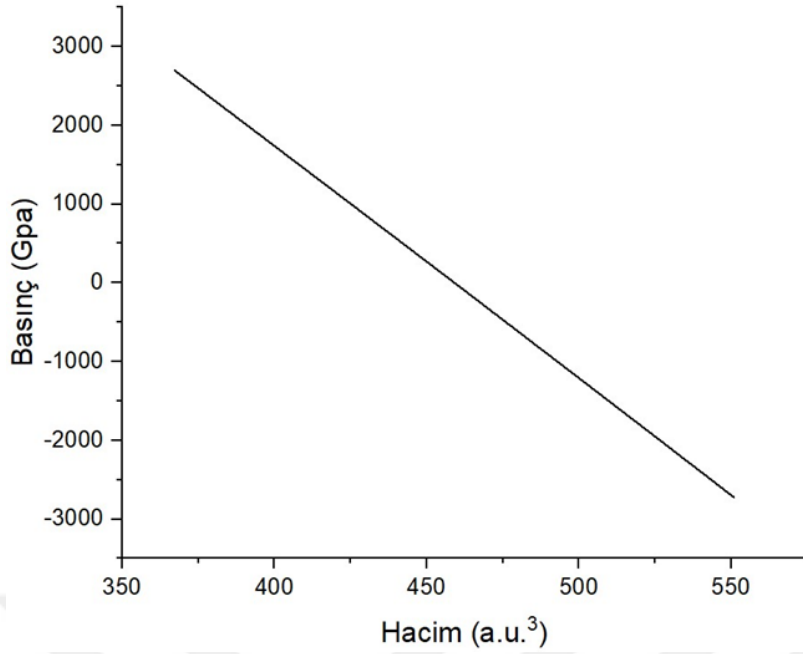
Şekil 4.14. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen Toplam enerji-hacim grafiği.

Toplam enerji-hacim grafiğine göre toplam enerjiye karşılık gelen örgü parametreleri Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) ve Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) altında Tablo 4.5. de gösterilmiştir. Tabloda her iki yaklaşıma göre hesaplanan değerlerin gerçek değere göre sapma oranları verilmiştir. Bu sonuçlara göre Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) değerleri Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değerlerine göre deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.5. NaI kristalinin deneysel ve hesaplanan örgü parametreleri değerleri

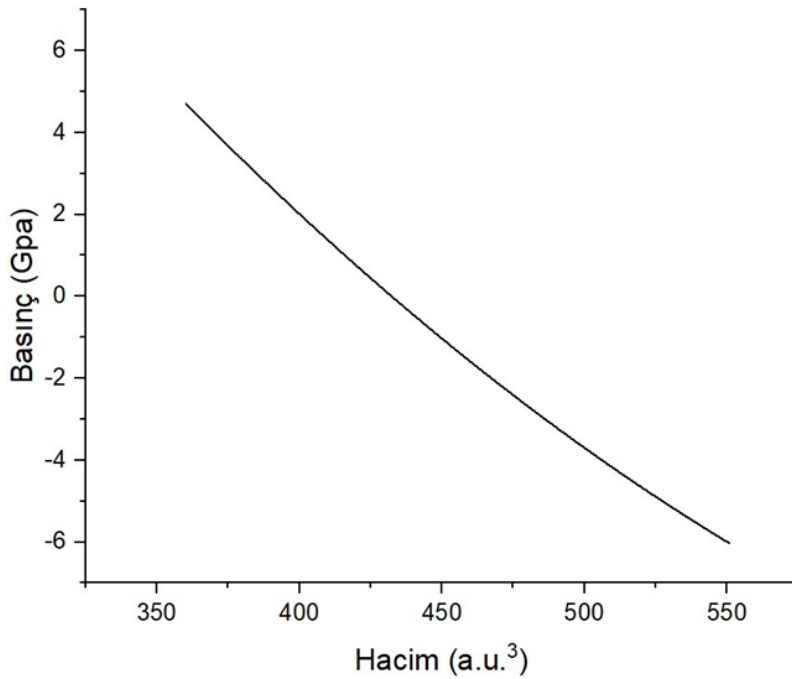
NaI	Deneysel	Bu çalışma (PBEGGY)	Sapma (%) (PBEGGY)	Bu çalışma (YYY)	Sapma (%) (YYY)
a=b=c (Å)	6,48 [77]	6,48	-	6,35	2,01
Hacim (a.u.³)		459		432	

Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) altında NaI için çizilen basınç-hacim grafiği Şekil 4.15. de gösterilmiştir. NaI kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında çizilen basınç- hacim grafiği incelendiğinde basıncın artmasıyla hacim azalmaktadır. Grafikte basıncın sıfır değerine karşılık gelen hacim değeri 459,1335 a.u.³ olarak görülmektedir.



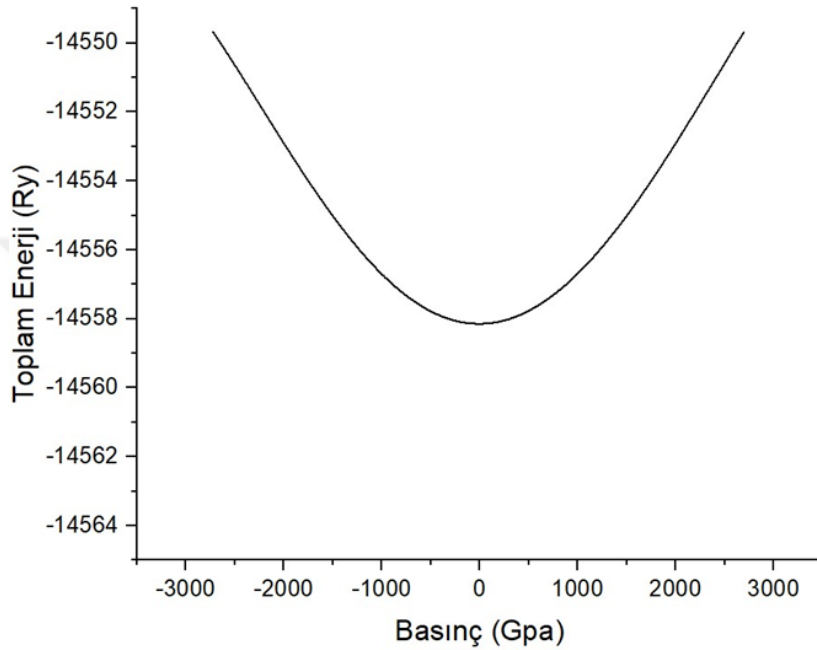
Şekil 4.15. NaI kristalinin PBEGGY altında çizilen basınç-hacim grafiği.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) altında NaI için çizilen basınç hacim grafiği Şekil 4.16. da gösterilmiştir. NaI kristali için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) çizilen basınç-hacim grafiği incelendiğinde basıncın artmasıyla hacim azalmaktadır. Grafikte basıncın sıfır değerine karşılık gelen hacim değeri 432,7805 a.u.3 olarak görülmektedir.



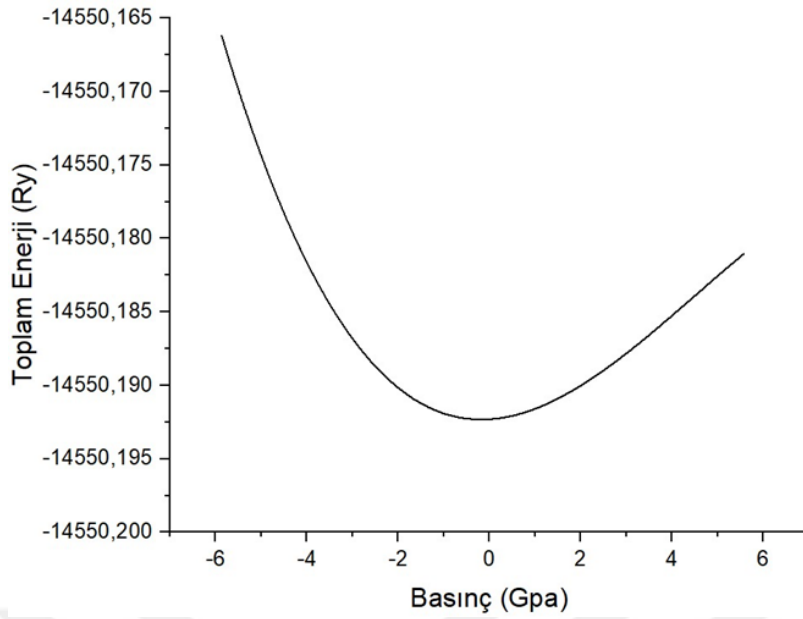
Şekil 4.16. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen basınç-hacim grafiği.

Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında NaI için çizilen toplam enerji-basınç grafiği Şekil 4.17. de gösterilmiştir. NaI kristali için Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (PBEGGY) altında çizilen toplam enerji-basınç grafiğinde okunan sıfır basınç değerine karşılık gelen toplam enerji değeri $-14557,884778 \text{ Ry}$ olarak hesaplanmıştır. $-14557,884778 \text{ Ry}$ enerji değeri aynı zamanda kristal yapı optimizasyonunda hesaplanan minimum enerji değerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.17. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımı altında çizilen toplam enerji-basınç grafiği.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) altında NaI için çizilen toplam enerji-basınç grafiği Şekil 4.18. de gösterilmiştir. NaI kristali için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) altında çizilen toplam enerji-basınç grafiğinde okunan sıfır basınç değerine karşılık gelen toplam enerji değeri $-14550,192189 \text{ Ry}$ olarak hesaplanmıştır. $-14550,192189 \text{ Ry}$ enerji değeri kristal yapı optimizasyonunda hesaplanan minimum enerji değerine karşılık gelmektedir.



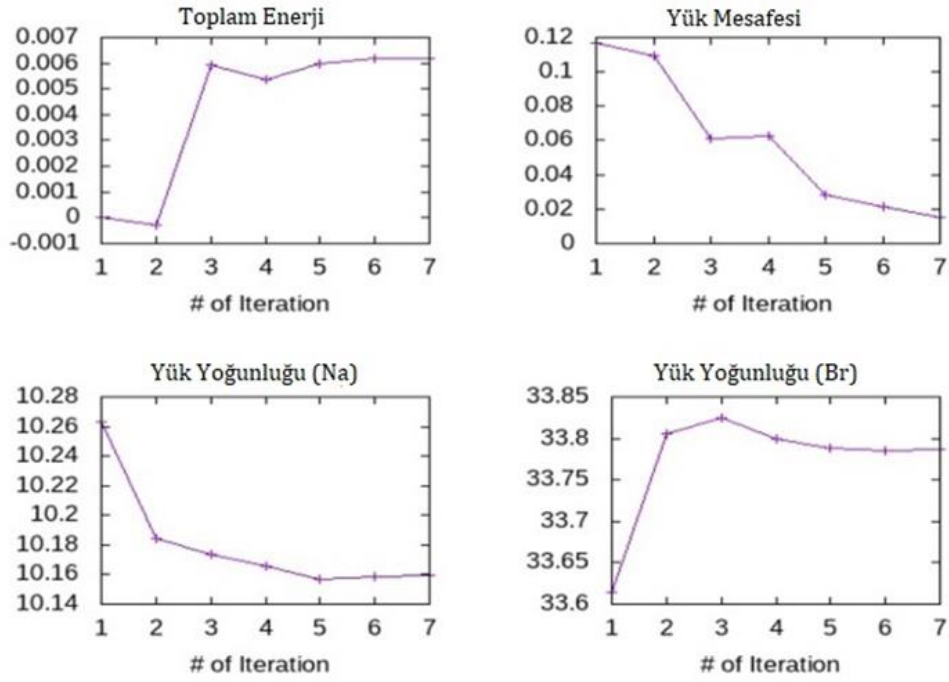
Şekil 4.18. NaI kristalinin YYY yaklaşımı altında çizilen toplan enerji-basınç grafiği.

4.2. NaBr ve NaI Kristallerinin Elektronik Özellikleri

4.2.1 Elektron Yoğunluğu

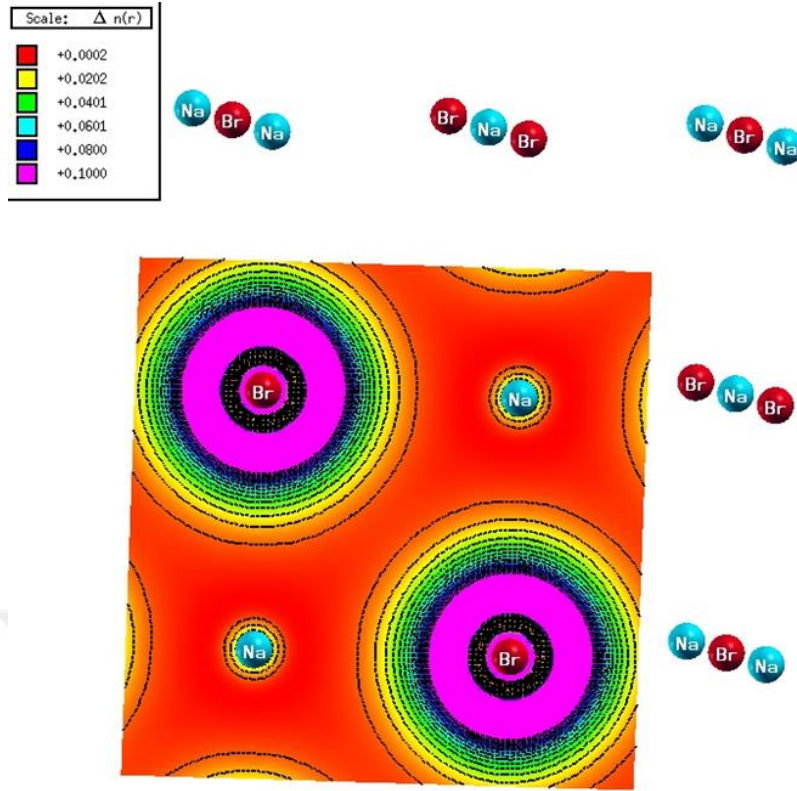
NaBr Kristali

NaBr kristali Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında öz uyum alan döngüsü (scf cycle) yapıldıktan sonra toplam enerji, yük mesafesi (toplam input ve output yük farkları) ve her iki atomun yük yoğunluğu yakınsama analizi yapılmıştır. İki döngü arasındaki toplam enerjiler arasındaki fark yakınsama kriteri değerine ulaştığı zaman toplam enerji minimizasyonuna ulaşılmış olur. Şekil 4.19. da görüldüğü gibi birkaç iterasyon sonunda toplam enerjinin değiştiği ve belli bir değerde yakınsadığı görülmektedir. Yük mesafesinde ilk döngüde yük yaklaşık 0.1 elektron iken bu değer birkaç iterasyon sonrasında sıfırda yakınsanmıştır. Na küresi içindeki yük miktarı azalmış Br atomunun yükü artmıştır. Bu bize, Na atomundan Br atomuna doğru yük transferinin gerçekleştiği ve bu bağlanmanın iyonik bağlanma olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.19. NaBr kristalinin yük yakınsama grafiği

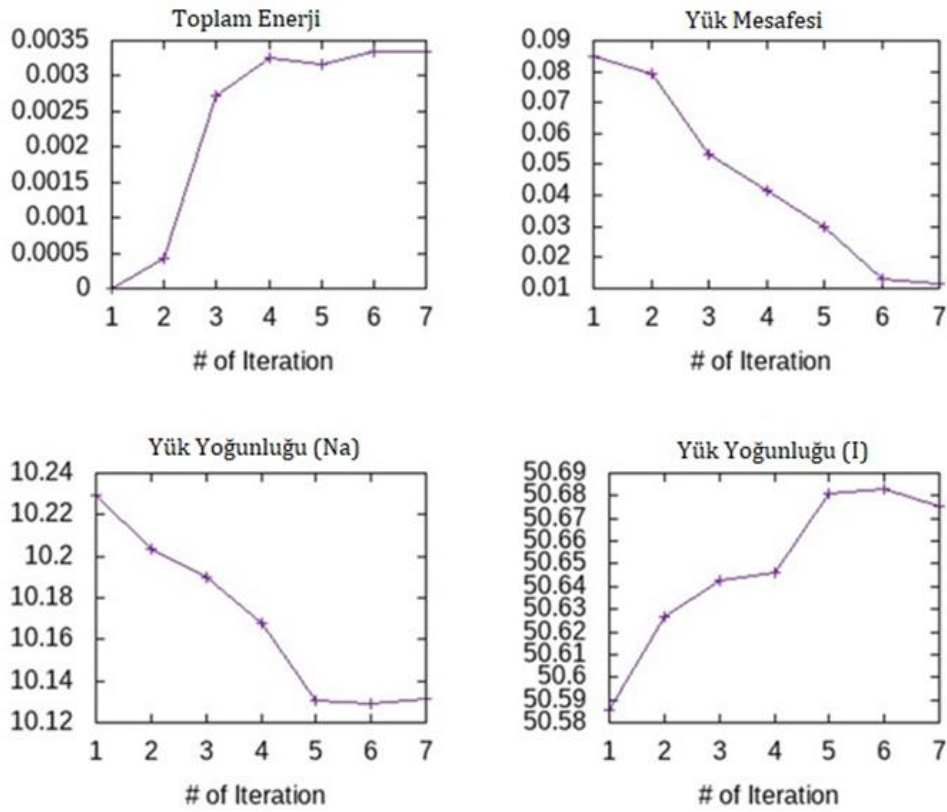
Çalışılan kristallerin kimyasal bağlanma özelliklerinin belirlenmesi için elektron yoğunluğu hesaplaması yapılmıştır. Elektron yük yoğunluğu eğrisinde, Na 2s ve 2p durumlarında (semi-core) ve Na çevresindeki elektron yoğunluğu çok büyüktür ve baskındır. Kimyasal bağlanma etkilerini gözlemlemek için bu durumlar elimine edilip valans bandında yük yoğunluğu grafiği çizilmiştir. Bu sebeple Emin değeri -1,0 alınıp düzlem olarak (100) düzlemi seçilip xcrysden programı yardımıyla atomlar arası kimyasal bağ hakkında net bir bilgi elde etmek için yük yoğunluğu dağılımı çizilmiştir. Şekil 4.20. de görüldüğü gibi Na için $3s^1$ ve Br için $4s^2 4p^5$ valans elektronlarının yük yoğunlukları ve aralarındaki güçlü iyonik bağ karakteri görülmektedir.



Şekil 4.20. NaBr kristalinin (100) yüzeyinde yük yoğunluğu dağılımı

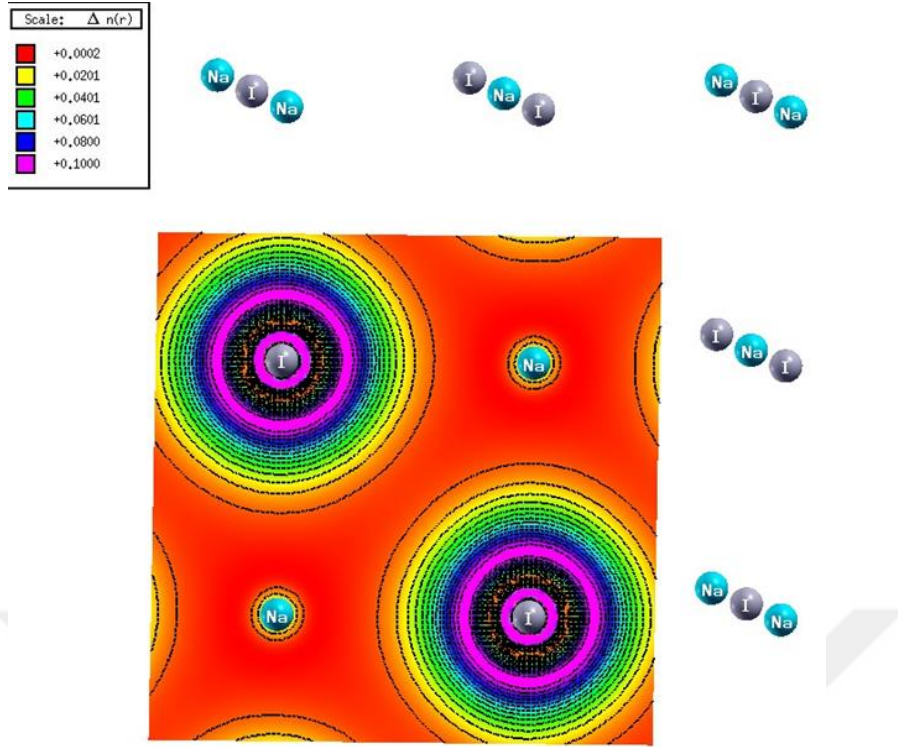
NaI Kristali

NaI kristali Perdew-Burke-Ernzernof Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (PBEGGY) altında öz uyum alan döngüsü (scf cycle) yapıldıktan sonra toplam enerji, yük mesafesi (toplam input ve output yük farkları) ve her iki atomun yük yoğunluğu yakınsama analizi yapılmıştır. İki döngü arasındaki toplam enerjiler arasındaki fark yakınsama kriteri değerine ulaştığı zaman toplam enerji minimizasyonuna ulaşılmış olur. Şekil 4.21. de görüldüğü gibi birkaç iterasyon sonunda toplam enerjinin değiştiği ve belli bir değerde yakınsadığı görülmektedir. Yük mesafesinde ilk döngüde yük yaklaşık 0.08 elektron iken bu değer birkaç iterasyon sonrasında sıfırda yakınsanmıştır. Na küresi içindeki yük miktarı azalmış I atomunun yükü artmıştır. Bu bize, Na atomundan I atomuna doğru yük transferinin gerçekleştiği ve bu bağlanmanın iyonik bağlanma olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.21. NaI kristalinin yük yakınsama grafiği

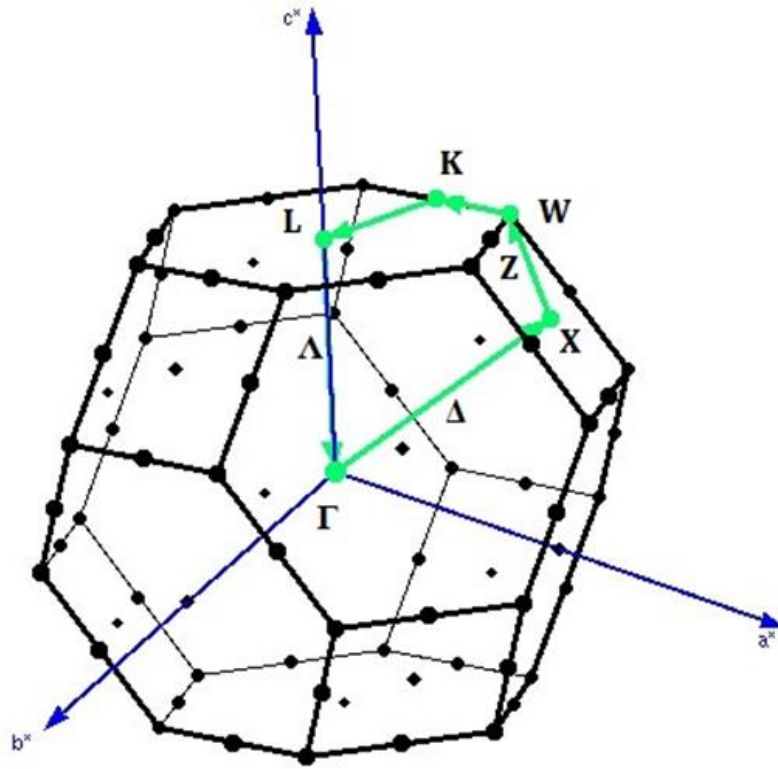
Elektron yük yoğunluğu eğrisinde, Na 2s ve 2p durumlarında (semi-core) ve Na çevresindeki elektron yoğunluğu çok büyüktür ve baskındır. Kimyasal bağlanma etkilerini gözlemlemek için bu durumlar elimine edilip valans bandında yük yoğunluğu grafiği çizilmiştir. Bu sebeple Emin değeri -1,0 alınıp düzlem olarak (100) düzlemi seçilip xcrysden programı yardımıyla yük yoğunluğu dağılımı çizilmiştir. Şekil 4.20. de görüldüğü gibi Na için $3s^1$ ve I için $5s^2 5p^5$ valans elektronlarının yük yoğunlukları ve aralarındaki güçlü iyonik bağlanma görülmektedir.



Şekil 4.22. NaI kristalinin (100) yüzeyinde yük yoğunluğu dağılımı

4.2.2. Band Yapısı

Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki değer bize yasak enerji band aralığını vermektedir. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu yüksek simetri noktası Γ noktasında olması durumunda malzeme direk band aralığına sahip olarak tanımlanır. NaBr ve NaI kristalleri (Fm-3m uzay grubu, No:225) yüzey merkezli kübik yapısında kristalize olmaktadır. Her iki kristalin denge konumunda elde edilen örgü sabitleri kullanıldı. Yüzey merkezli kübik yapıdaki NaBr ve NaI kristallerinin birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktaları arasında kapalı bir yol çizilerek bu kapalı yol üzerindeki noktalarda enerji değerleri hesaplanarak elektronik band yapıları çizildi. Ters örgü uzayında izlenen bu yollar Şekil 4.23. de verilmiştir. Yüksek simetri noktalarının ters örgüdeki koordinatları: Γ (0,0,0); X (0.5,0,0.5); W (0.25,-0.25,0.5); K (0,-0.375,0.375); L (0,0,0.5); Γ (0,0,0) şeklindedir. Hesaplamamızda beş yüksek simetri noktası için 29 özel k noktası kullanılmıştır. Fermi enerji seviyesi sıfır (0) olarak belirlenmiştir. Kristallerin band yapıları bu yüksek simetri noktalarında hesaplanmıştır.



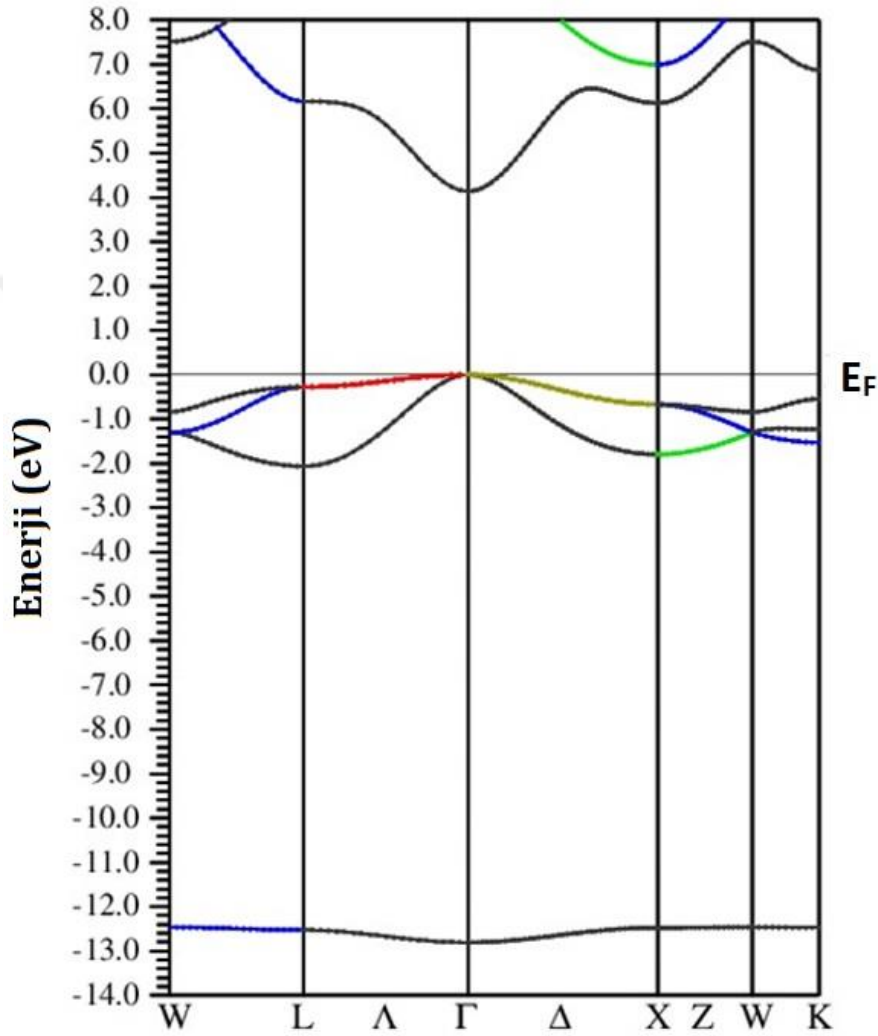
Şekil 4.23. Yüzey merkezli kübik NaBr ve Na I kristallerinin birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

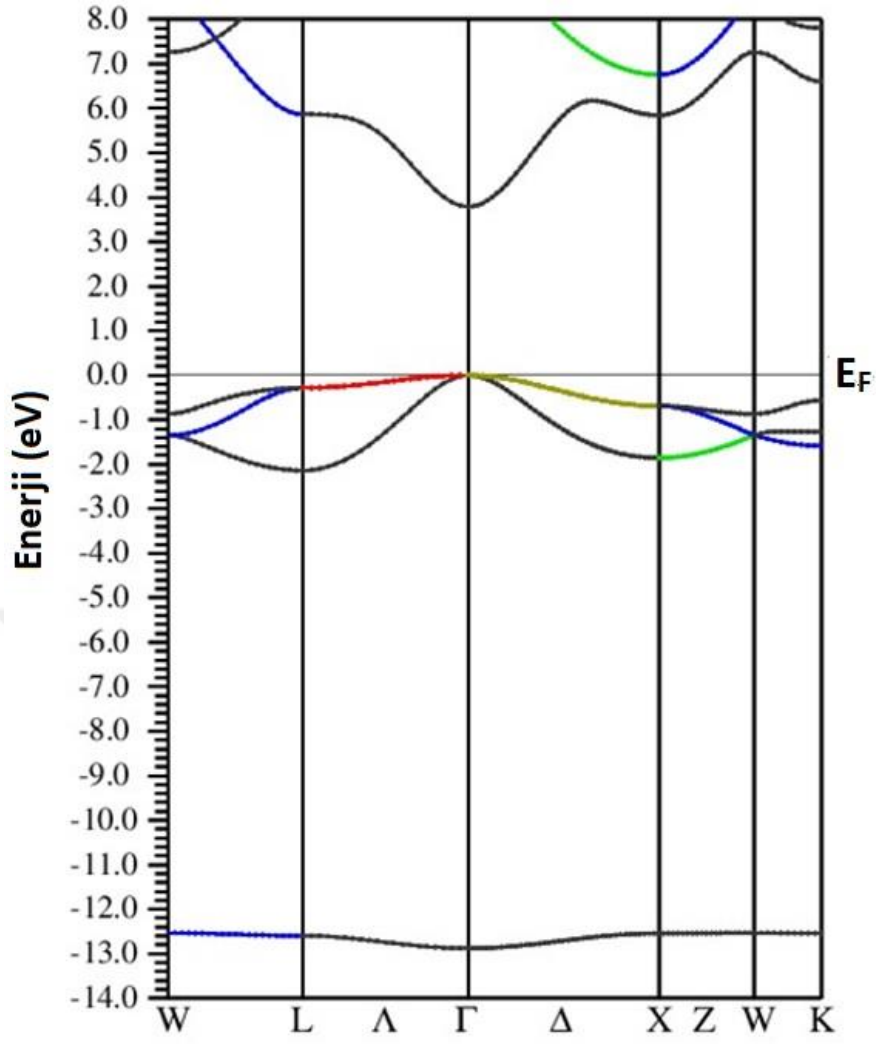
NaBr Kristali

NaBr kristalinin PBEGGY, YYY ve TB-mBJ yaklaşımlarına göre elektronik band yapısı hesaplanmıştır. Kristalin elektronik band yapısı hesaplanırken $_{11}\text{Na}$ atomu için $(1s^2 2s^2 2p^6)$ orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk $(3s^1)$ orbitali ise değerlik elektronu olarak alınmıştır. $_{35}\text{Br}$ atomu için $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10})$ orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk $(4s^2 4p^5)$ orbitalleri ise değerlik elektronları olarak alınmıştır. Valans ve iletkenlik bandları yasak enerji band aralığı ile ayrıldığı açıkça görülmektedir ve kristal yalıtkan bir karakter gösterdiği anlaşılmaktadır. Valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu yüksek simetri noktası Γ noktasında olmasından dolayı direkt bant aralığına sahip malzeme olduğu belirlenen NaBr kristalinin hesaplanan enerji band yapısı Şekil 4.24, Şekil 4.25. ve Şekil 4.26. da yaklaşıma göre sırasıyla verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarla ayrıntılı bir değerlendirme yapılabilmesi için hesaplanan sonuçlar tablo 4.6. te verildi. Hesaplanan yasak enerji bant aralığı PBEGGY ve YYY yaklaşımlarında deneysel değerlerden küçüktür bu da beklenen bir sonuçtur. TB-mBJ yaklaşımı ile hesaplanan yasak enerji aralığı deneysel değerlere yakın çıkmış ve başarılıdır. NaBr kristalinin elektronik özellikleri literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisinde [84].

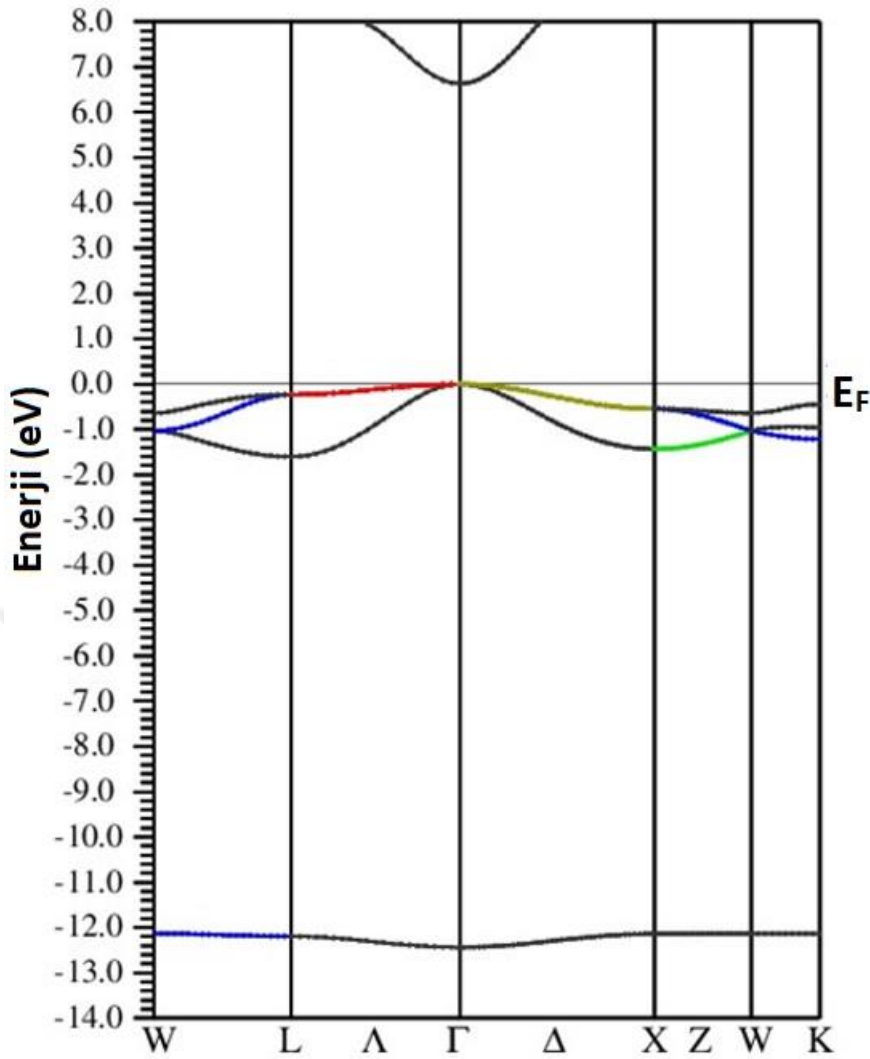
Tablo 4.6. NaBr kristalinin deneysel ve hesaplanan enerji band aralığı değerleri

Kristal	Referans	Enerji Band Aralığı (eV)
NaBr	Deney [85]	7,1 eV direk
	Bu çalışma PBEGGY	4,3 eV direk
	Bu çalışma YYY	4,0 eV direk
	Bu çalışma TB-mBJ	6,8 eV direk

**Şekil 4.24.** NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımında hesaplanan band yapısı



Şekil 4.25. NaBr kristalinin YYY yaklaşımında hesaplanan band yapısı



Şekil 4.26. NaBr kristalinin TB-mBJ yaklaşımında hesaplanan band yapısı

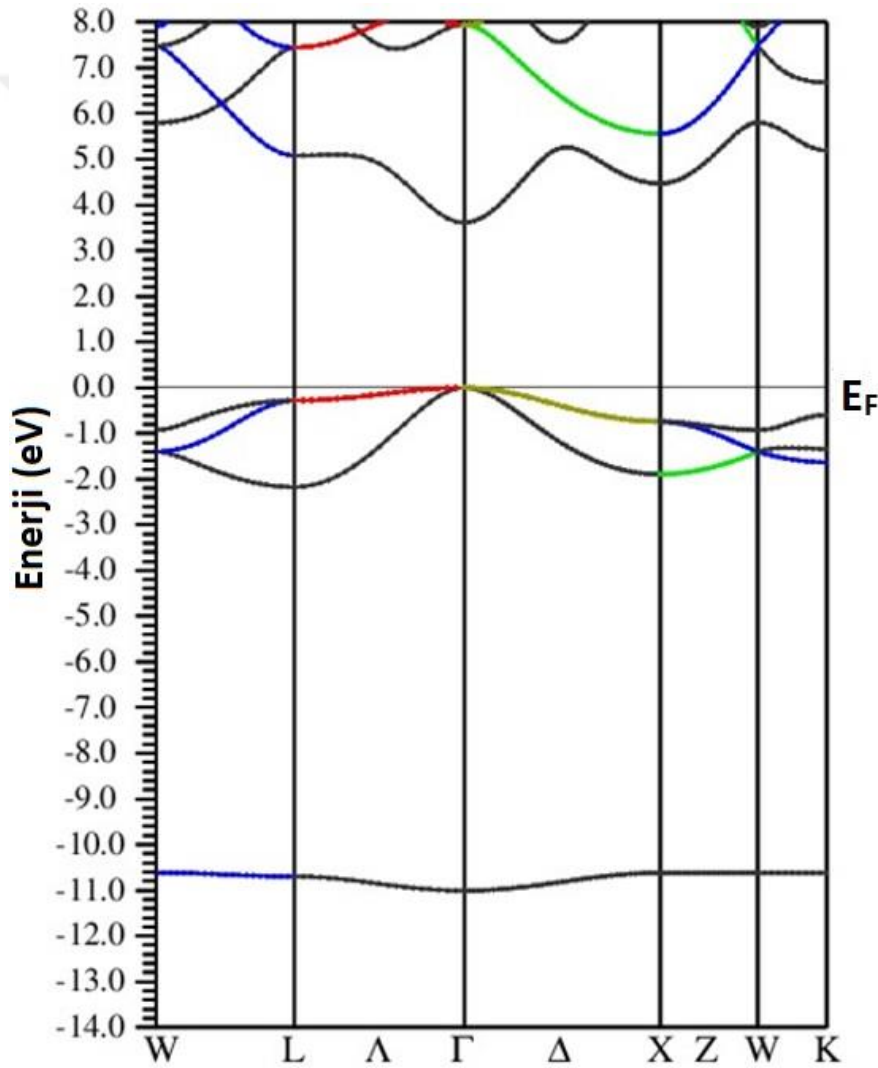
NaI Kristali

NaI kristalinin PBEGGY, YYY ve TB-mBJ yaklaşımlarına göre elektronik band yapısı hesaplanmıştır. Kristalin elektronik band yapısı hesaplanırken $_{11}\text{Na}$ atomu için ($1s^2 2s^2 2p^6$) orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk ($3s^1$) orbitali ise değerlik elektronu olarak alınmıştır. $_{53}\text{I}$ atomu için ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$) orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk ($5s^2 5p^5$) orbitalleri ise değerlik elektronları olarak alınmıştır. NaI kristalinin hesaplanan enerji band yapısı Şekil 4.24, Şekil 4.25. ve Şekil 4.26. da PBEGGY, YYY ve TB-mBJ yaklaşıma göre sırasıyla verilmiş ve valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu yüksek simetri noktası Γ noktasında olmasından dolayı direkt bant aralığına sahip malzeme olduğu belirlenmiştir. Valans ve iletkenlik bantları yasak enerji band aralığı ile ayrıldığı açıkça görülmektedir ve kristal yalıtkan bir karakter gösterdiği anlaşılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarla ayrıntılı bir değerlendirme yapılabilmesi için hesaplanan sonuçlar tablo 4.7. te

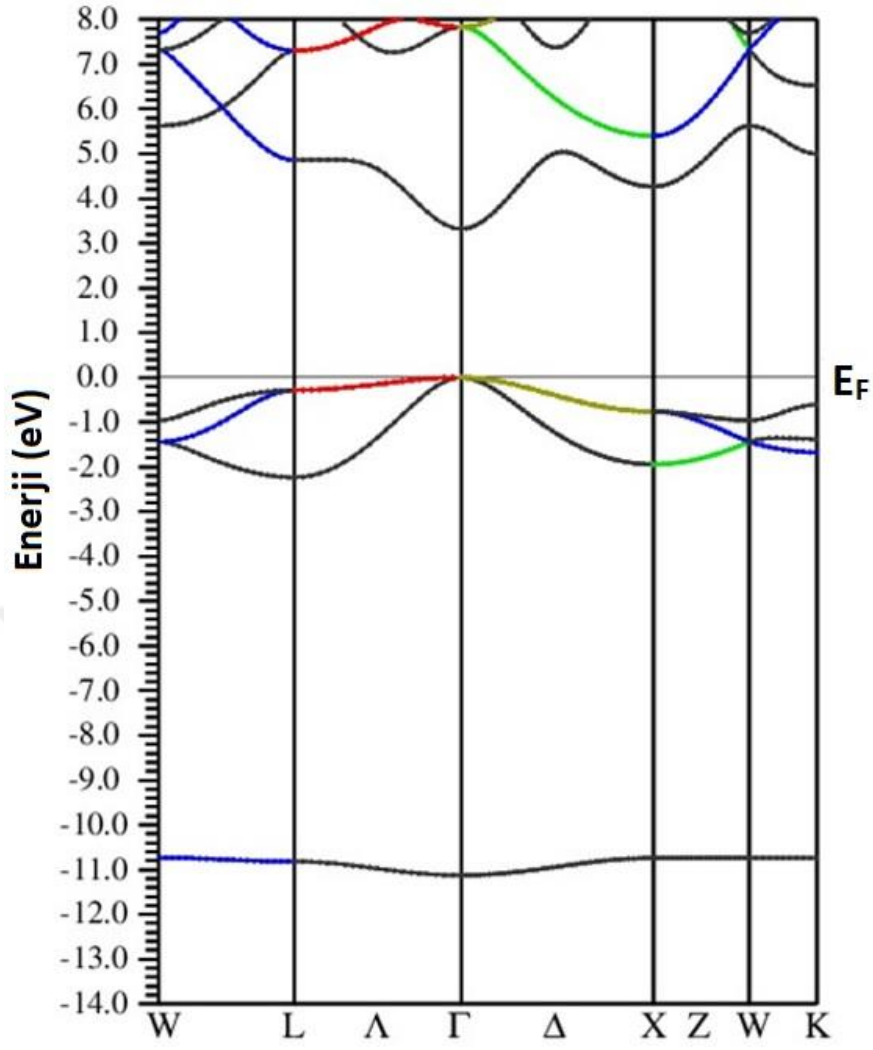
verildi. NaI kristalinin elektronik özellikleri literatürdeki diğer çalışmalarla uyum içerisindedir [84]. Hesaplanan yasak enerji bant aralığı PBEGGY ve YYY yaklaşımlarında deneysel değerlerden küçüktür bu da beklenen bir sonuçtur. TB-mBJ yaklaşımı ile hesaplanan yasak enerji aralığı deneysel değerlere yakın çıkmış ve başarılıdır.

Tablo 4.7. NaI kristalinin deneysel ve hesaplanan enerji band aralığı değerleri

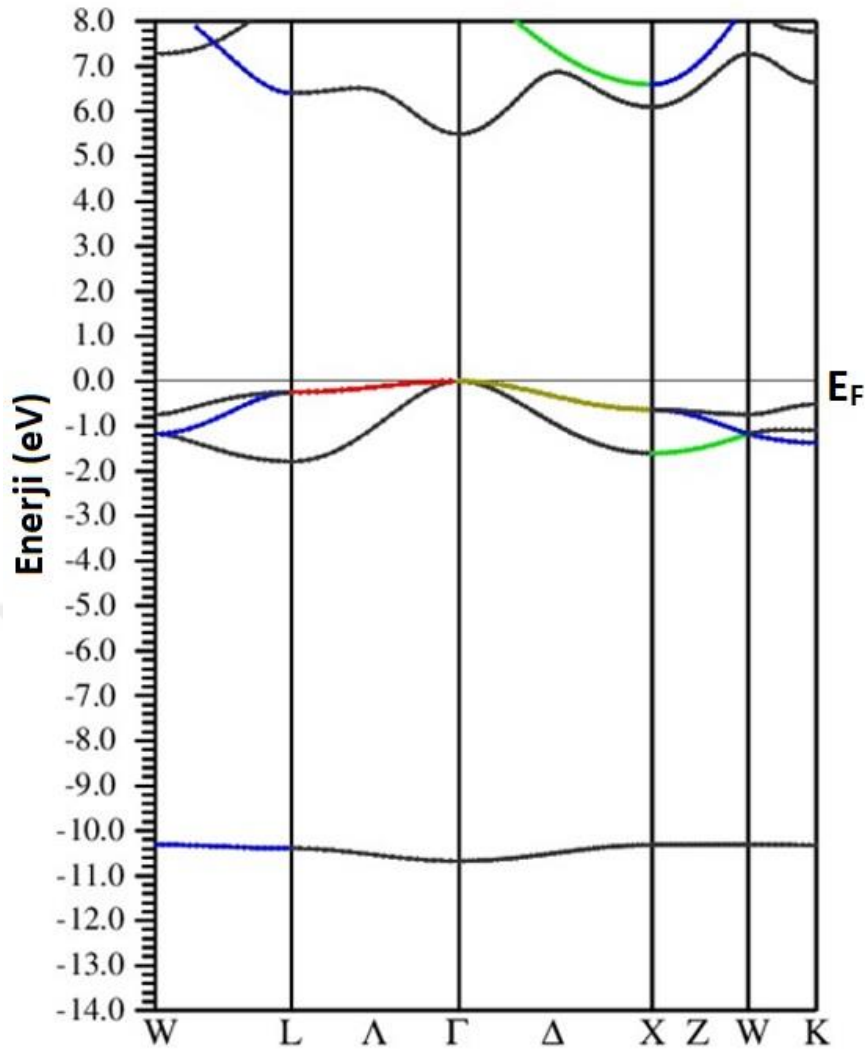
Kristal	Referans	Enerji Band Aralığı (eV)
NaI	Deney [85]	5,9 eV direk
	Bu çalışma PBEGGY	3,9 eV direk
	Bu çalışma YYY	3,6 eV direk
	Bu çalışma TB-mBJ	5,6 eV direk



Şekil 4.27. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımında hesaplanan band yapısı



Şekil 4.28. NaI kristalinin YYY yaklaşımında hesaplanan band yapısı



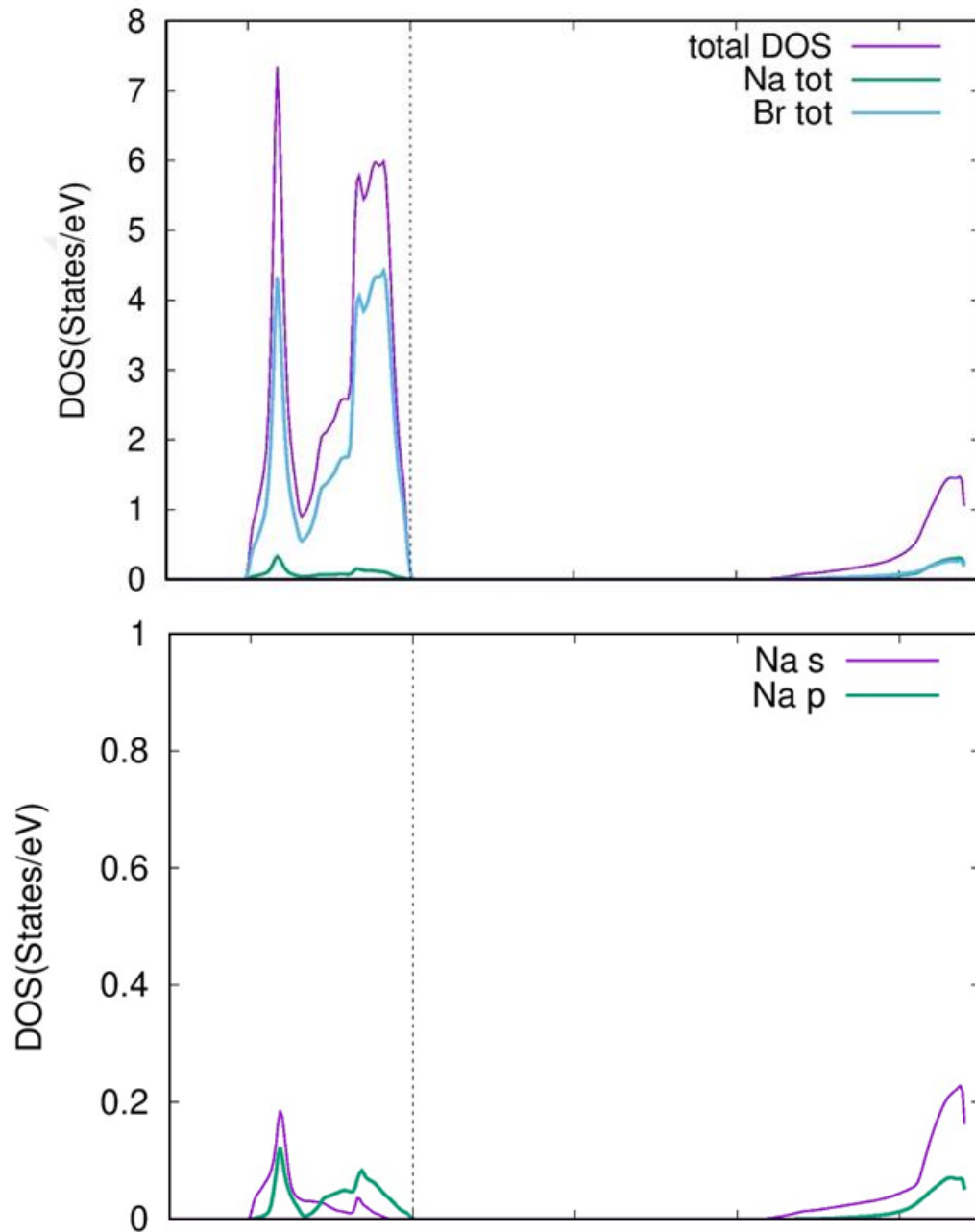
Şekil 4.29. NaI kristalinin TB-mBJ yaklaşımında hesaplanan band yapısı

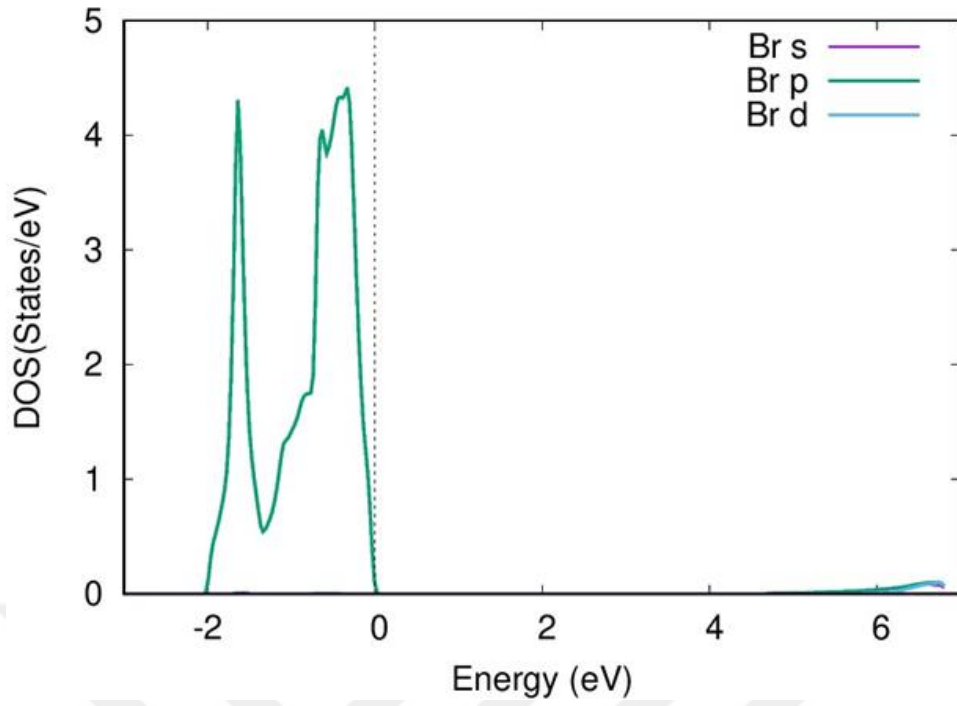
4.2.3. Durum Yoğunluğu

NaBr Kristali

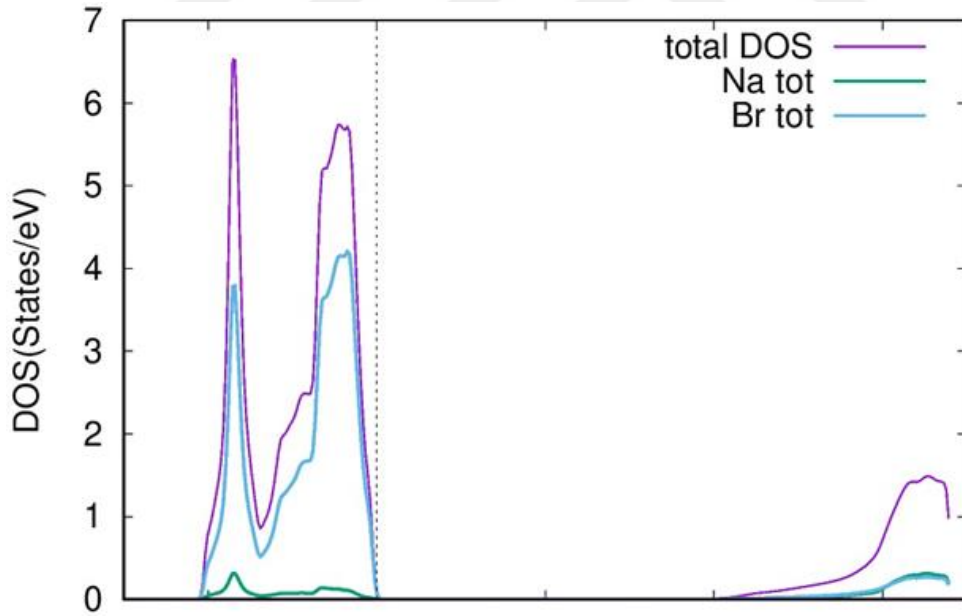
Durum yoğunluğu birim enerji aralığındaki orbital sayısını vermektedir. WIEN2k paket programı ile PBEGGY ve YYY yaklaşımları altında NaBr kristalinin toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) eğrileri hesaplanmış ve Şekil 4.30. ve 4.31. de verilmiştir. Kristalinde bulunan atomların ayrı ayrı durum yoğunluğuna katkılarının gözlemlenebilmesi için parçalı durum yoğunluğu hesaplaması yapılmıştır. Valans bandında Fermi enerjisinin hemen altındaki -2 eV ile 0 eV enerji aralığında asıl katkı Br atomunun p orbitalinden kaynaklanmaktadır. Bu enerji aralığında Na atomunun s ve p orbitallerinin durum yoğunluğuna katkısı oldukça düşük olduğu görülmüştür. Şekil 4.30. ve 4.31. de görüldüğü gibi elektronların iletim bandını işgal etme durumunun zayıf olduğu görülmektedir. İletkenlik

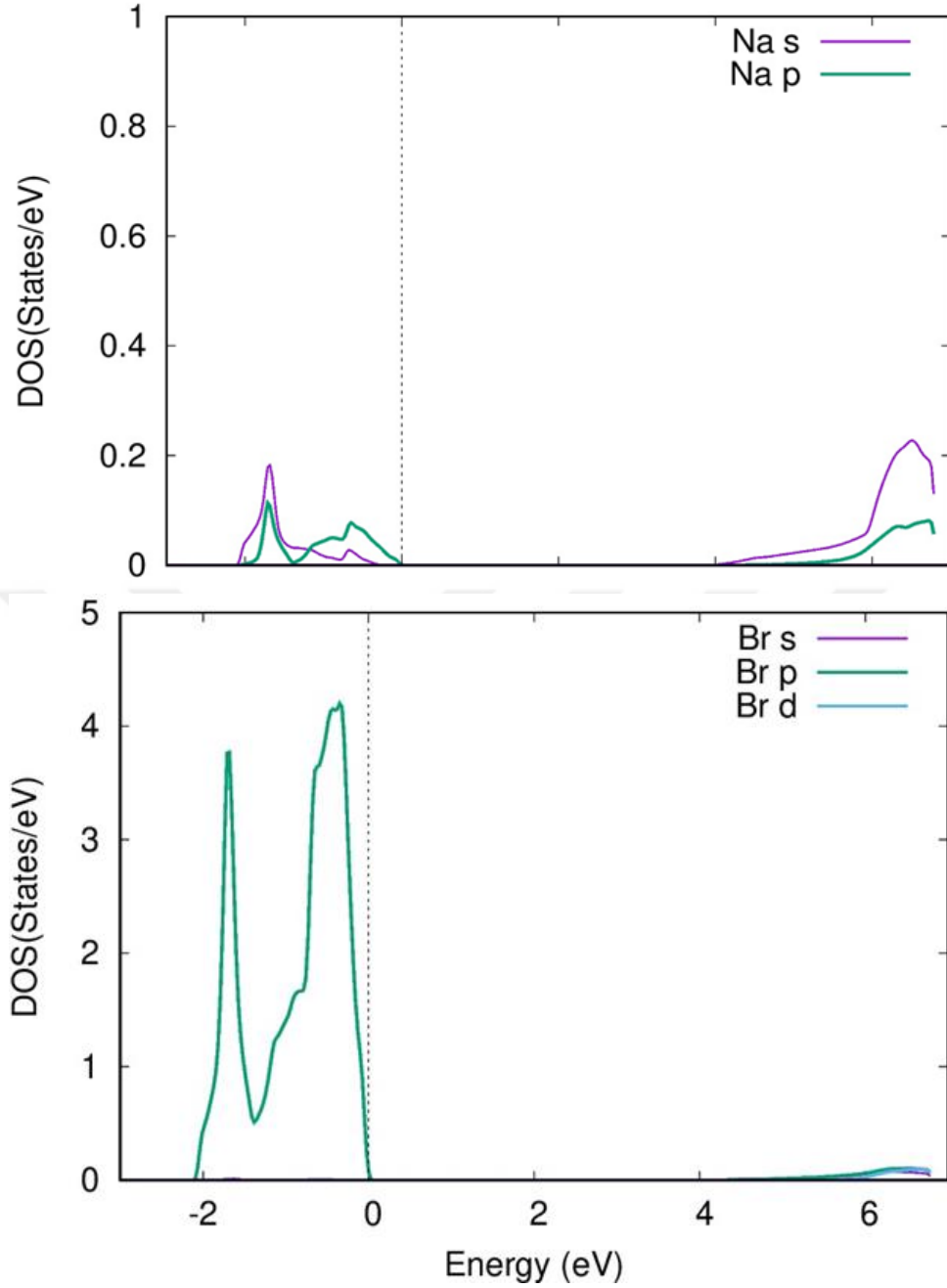
bandında toplam durum yoğunluğu enerji değeri incelendiğinde elektronlar tarafından işgal edilme ihtimalinin yüksek olduğu bölge 4,3 eV ile 6,9 eV aralığında olduğu görülmektedir. Bu bölgeye ana katkı Na atomunun s orbitali ve Br atomunun p ve d orbitallerinden geldiği görülmüştür. Na atomunun p ve Br atomunun s durumlarından minimal katkılar gelmektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde yasak enerji band aralığı bize malzemenin yalıtkan karakterde olduğunu göstermektedir.





Şekil 4.30. NaBr kristalinin PBEGGY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)



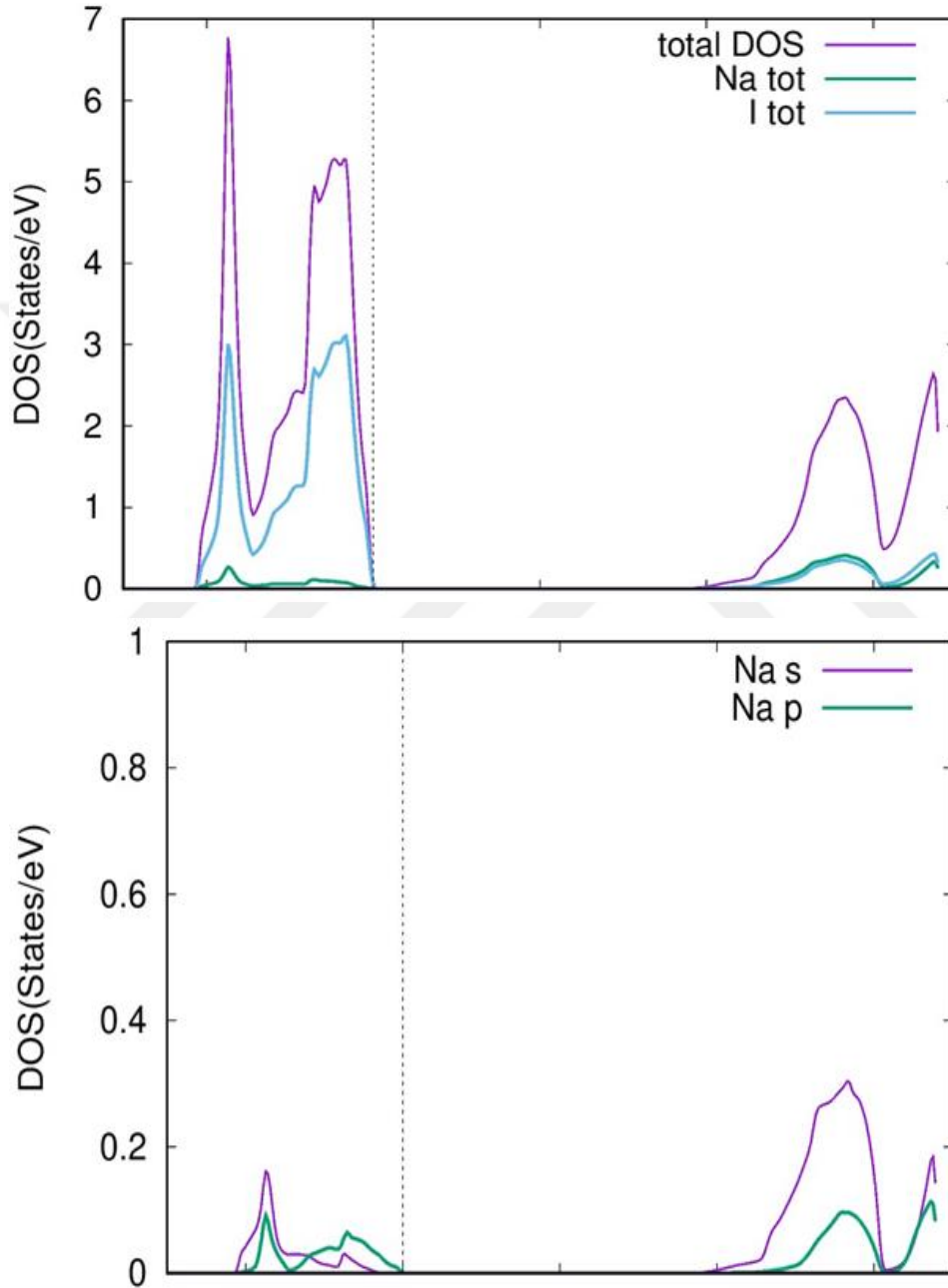


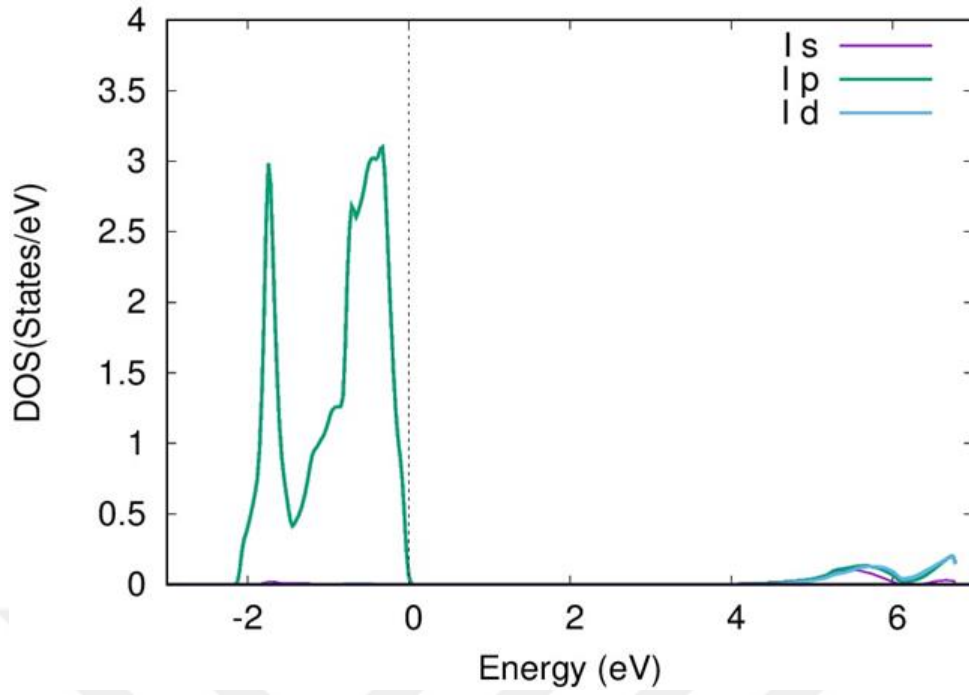
Şekil 4.31. NaBr kristalinin YYY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)

NaI Kristali

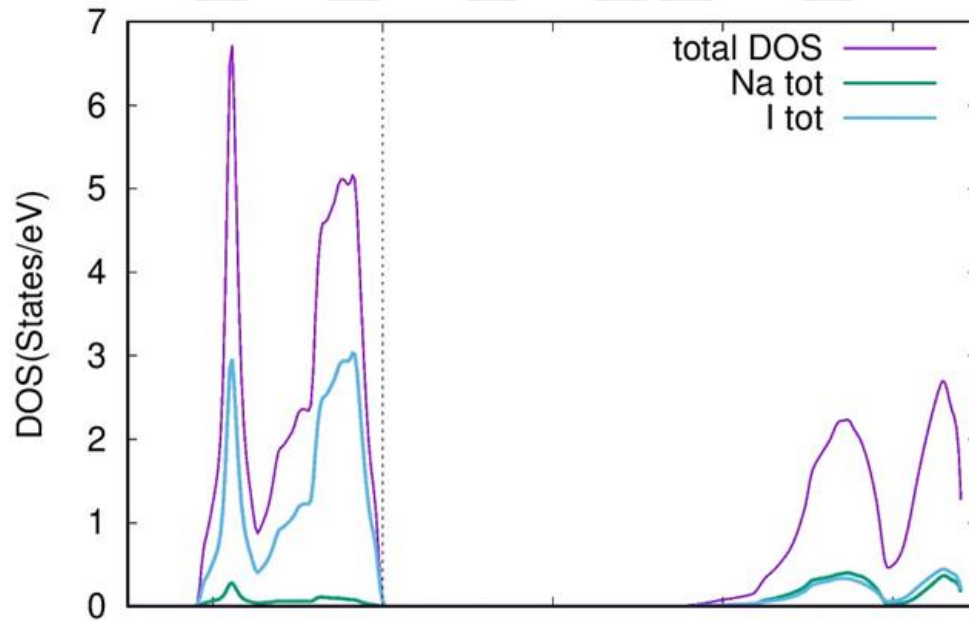
WIEN2k paket programı ile PBEGGY ve YYY yaklaşımları altında NaI kristalinin toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) eğrileri hesaplanmış ve Şekil 4.32. ve 4.33. de verilmiştir. Hesaplamalarımızda toplam durum yoğunluğu grafiğinde valans bandının hemen altında keskin piki I atomunun p bandından kaynaklandığı görülmektedir. -2 eV ile 0 eV enerji aralığında Na atomunun s ve p orbitallerinin durum yoğunluğuna katkısı

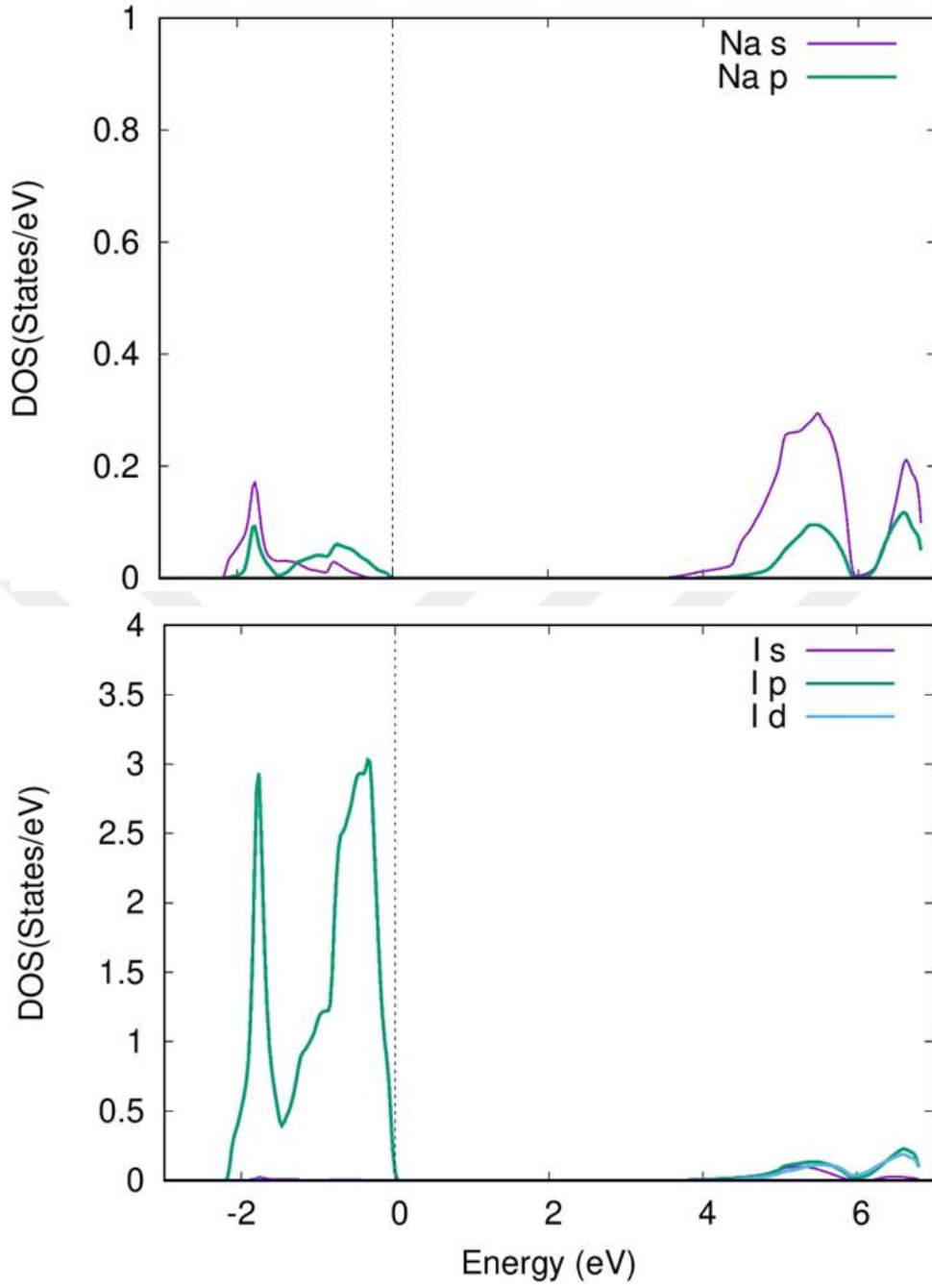
oldukça düşük olduğu görülmüştür. Şekil 4.32. ve 4.33. incelendiğinde elektronların iletim bandını işgal etme durumuna en fazla katkıyı Na atomunun s ve I atomunun p ve d durumları olduğu görülmektedir. İletim bandının 4,0 eV ile 6,7 eV aralığında Na atomunun p ve I atomunun s durumlarından minimal katkılar gelmektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde yasak enerji band aralığı bize malzemenin yalıtkan karakterde olduğunu göstermektedir.





Şekil 4.32. NaI kristalinin PBEGGY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)





Şekil 4.33. NaI kristalinin YYY yaklaşımına göre Durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS)

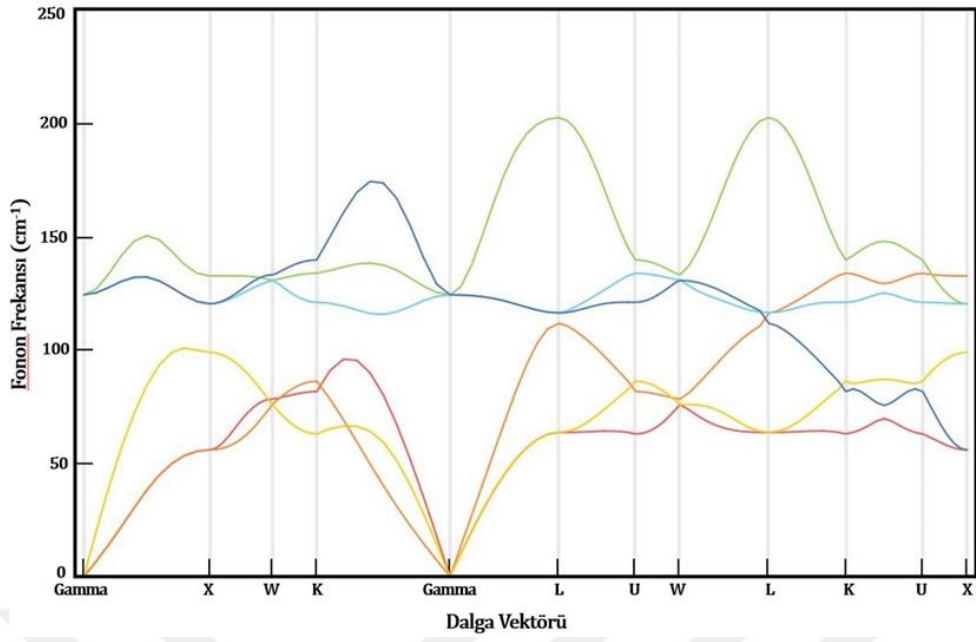
4.3. NaBr ve NaI Kristallerinin Fonon Özellikleri

Bu tez çalışmasında kristallerin fonon özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) içinde düzlem dalga temel setleri ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplama yapan S. Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilen PWscf Quantum Espresso programı [17,18] kullanılarak Material Square simülasyon programı [19] yardımı ile fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır. Materyal Square simülasyon Platformunda Quantum

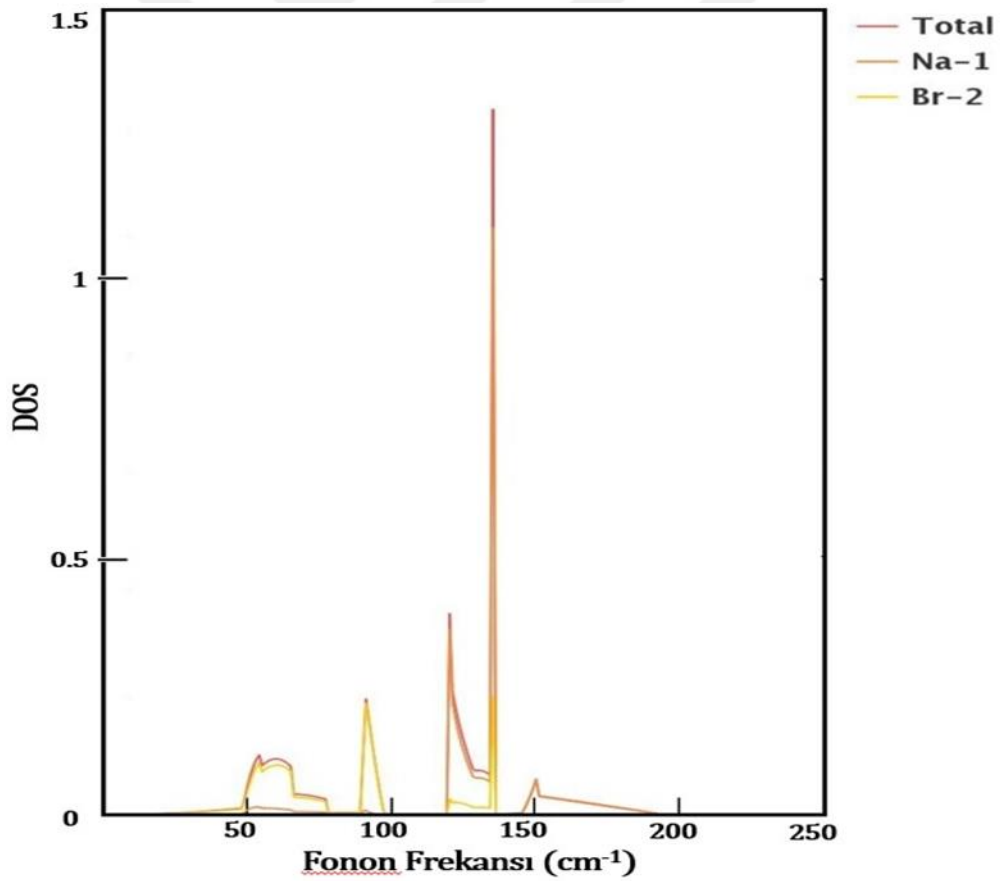
Espresso kodunda uygulanan norm-koruyucu Troullier ve Martins pseudo potansiyelleri [46] kullanıldı. Dalga fonksiyonu için uygulanan kinetik enerji $40 R_y$ 'dir ve yakınsama testi kullanılarak yük yoğunluğu için $320 R_y$ kesme enerjisi dahil edilmiştir. Brillouin bölgesi (BZ) entegrasyonları için örgü örnekleme $12 \times 12 \times 12$ k-noktaları ile gerçekleştirilmiştir. Fonon dispersiyon için dinamik matrisler, $3 \times 3 \times 3$ q noktası ızgarasında hesaplanmıştır. Kristal örgüdeki atomlar denge konumlarında belli karakteristik frekanslarda titreşim hareketi yaparlar. Birim hücrede N tane atom bulunan bir kristalde 1 tane boyuna akustik kip (LA), 2 tane de enine akustik kip (TA) olmak üzere toplam 3 tane akustik kip vardır ve $N-1$ tane boyuna optik kip, $2N-2$ tane de enine optik kip (TO) olmak üzere toplam $3N-3$ tane optik kip vardır [86].

NaBr Kristali

Bu tezde çalışılan NaBr kristalinin ilkel hücresinde 2 tane atom bulunmaktadır. Kristaldeki her atomun 3N serbestlik derecesine sahip olmasından dolayı herhangi bir dalga vektörü için altı tane frekans değeri mevcuttur. 1 tane boyuna akustik kip (LA), 2 tane enine akustik kip (TA) olmak üzere 3 akustik kip ve 1 tane boyuna optik kip (LO) ve 2 tane enine optik kip (TO) olmak üzere 3 tane de optik kip vardır. NaBr kristalinin Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve bu eğriler Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te gösterildi. Gamma-L ve Gamma-X yönlerinde TA ve TO fonon kipleri ikili dejenere olduğundan 4 adet fonon kipi görünmekte buna karşın L, U, W, L, K yönünde ve Gamma, K, W, X yönünde fonon kipleri dejenere olmadığından 6 tane kip açık bir şekilde görülmektedir. Optik ve akustik kipler arasında fazla boşluk olmadığı Şekil 4.34'te görülmektedir. Bunun sebebi Na ile Br atomları arasındaki kütle farkının küçük olmasıdır. Düşük frekanslarda Br atomu baskınken yüksek frekanslarda Na atomu baskındır. Brillouin bölge merkezinde TO ve LO fonon frekansları 124.12 cm^{-1} olduğu görülmüştür. Fonon durum yoğunluğu Şekil 4.35'te verilmiştir. Optik dallara Na atomundan gelen katkı baskınken, akustik dallara Br atomundan gelen katkı fazladır. En Yüksek frekanslı kip optik fononlardan kaynaklanmakta en düşük frekanslı iki pik akustik fononlardan ileri gelmektedir. Fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde tüm yönlerde pozitif frekans değerlere sahip olmasından NaBr kristali kübik yapıda dinamik olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu tezden elde edilen verilerle literatürdeki önceki çalışmaların uyum içinde olduğu görülmüştür.



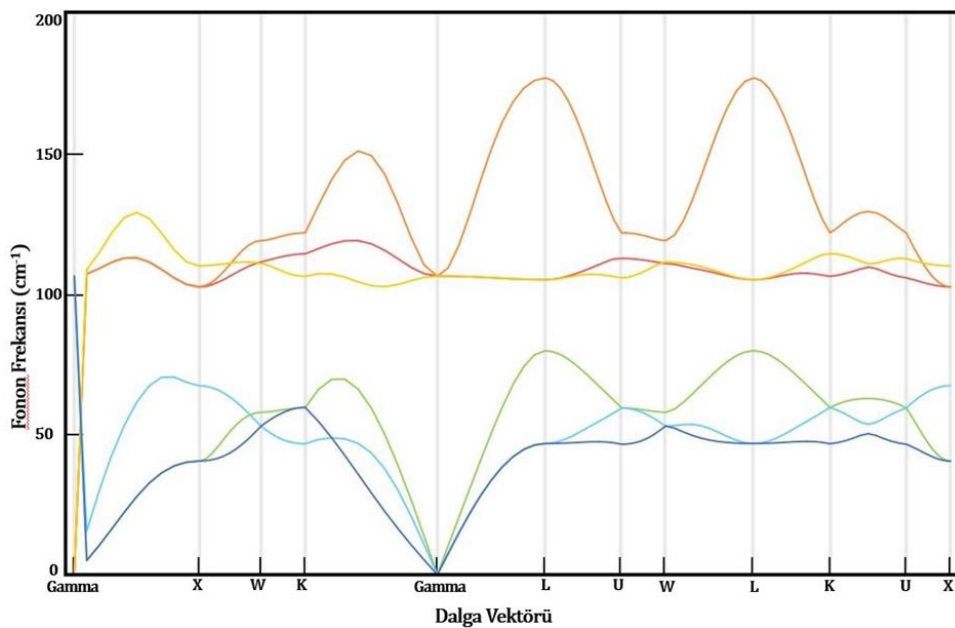
Şekil 4.34. NaBr kristalinin fonon dispersiyon eğrisi



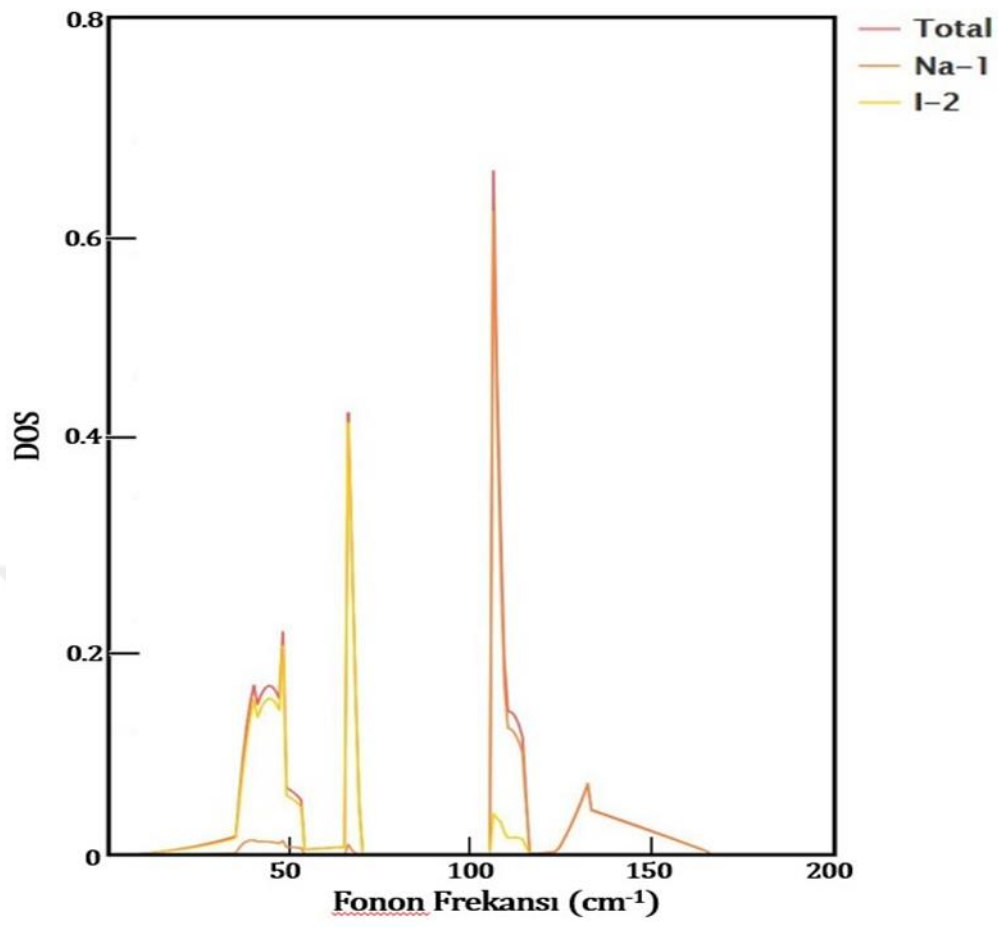
Şekil 4.35. NaBr kristalinin fonon durum yoğunluğu (DOS)

NaI Kristali

Akustik ve optik dalların sayısı birim hücredeki atom sayısı ile belirlenir. NaI kristalinin ilkel hücresinde 2 tane atom bulunmaktadır. Kristaldeki her atomun 3N serbestlik derecesine sahip olmasından dolayı herhangi bir dalga vektörü için altı tane frekans değeri mevcuttur. 1 tane boyuna akustik kip (LA), 2 tane enine akustik kip (TA) olmak üzere 3 akustik kip ve 1 tane boyuna optik kip (TO) ve 2 tane enine optik kip (LO) olmak üzere 3 tane de optik kip vardır. NaI kristalinin Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve bu eğriler Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de gösterildi. Gamma-L ve Gamma-X yönlerinde TA ve TO fonon kipleri ikili dejenere olduğundan 4 adet fonon kipi görünmekte buna karşın L, U, W, L, K yönünde ve Gamma K, W, X yönünde fonon kipleri dejenere olmadığından 6 tane kip açık bir şekilde görülmektedir. Optik ve akustik kipler arasındaki boşluk Şekil 4.36’te görülmektedir. Bunun sebebi Na ile I atomları arasındaki kütle farkından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek frekanslarda Na atomu baskınken düşük frekanslarda I atomu baskındır. Brillouin bölge merkezinde TO ve LO fonon frekansları $106,16 \text{ cm}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Fonon durum yoğunluğu Şekil 4.37’te verilmiştir. En düşük frekanslı iki kip akustik fononlardan kaynaklanmakta en yüksek frekanslı pik ise optik fononlardan ileri gelmektedir. Akustik dallara I atomundan gelen katkı baskınken, optik dallara Na atomundan gelen katkı fazladır. Fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde tüm yönlerde pozitif frekans değerlere sahip olmasından NaI kristali kübik yapıda dinamik olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu tezde elde edilen verilerle literatürdeki önceki çalışmaların uyum içinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.36. NaI kristalinin fonon dispersiyon eğrisi



Şekil 4.37. NaI kristalinin fonon durum yoğunluğu (DOS)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, NaBr ve NaI bileşiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerinin detaylı incelemesi Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) içinde WIEN2k paketinde kullanılan FP-LAPW yöntemini kullanarak gerçekleştirildi. Bunun yanı sıra, kristallerin fonon özellikleri düzlem dalga temel setleri ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplama yapan PWscf Quantum Espresso programı yardımı yapılmıştır.

Araştırmamızda, her iki bileşiğin yapısal, elektronik ve fonon özelliklerinin ayrıntılı bir çalışması yapılmıştır. NaBr ve NaI bileşiklerinin kafes parametrelerinden yığın modülü, yığın modülünün basınç türevi, hacim ve toplam enerjisi gibi yapısal özellikler hesaplamamızdan elde edilmiştir. Kristallerin örgü sabitleri NaBr kristali için PBEGGY'da 6,03 Å , YYY'da 5,80 Å, NaI kristali için PBEGGY'da 6,48 Å, YYY'da 6,35 Å olarak hesaplanmıştır. Elde edilen örgü sabiti değerleri deneysel verilerden çok az sapma göstermiştir.

Yapılan elektron yoğunluğu araştırması ile Na atomundan Br ve I atomlarına doğru yük transferinin gerçekleştiği ve DOS araştırması ile Na-Br bağının ve Na-I bağının iyonik karaktere sahip olduğunu gözlemlendi. Her iki kristalin elektronik özellikleri için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tipi fonksiyoneli, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve yasak enerji aralığı hesaplamalarını iyileştirmek için Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGY) için modifiye edilmiş Becke-Johnson değiş tokuş potansiyeli (TB-mBJ) yaklaşımları kullanılarak elektronik bant aralığı hesaplanmıştır. Araştırmamızda her iki bileşikte de Brillouin bölgesinin Γ noktasında görünen doğrudan bir bant aralığı elde edildi. Hesaplanan doğrudan bant boşlukları, deneysel verilerle karşılaştırıldığında PBE-GGY ve YYY yaklaşımlarında yasak enerji aralıklarının iyi bilinen eksik tahminini gösterirken, TB-mBJ yöntemi kullanılarak daha gelişmiş ve doğru bant aralığı enerjisi elde edilmiştir. Doğrudan bant aralığı değeri, her iki bileşiğin de yalıtkan davranışa sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Her iki kristalde bulunan atomların ayrı ayrı durum yoğunluğuna katkılarının gözlenmesi için parçalı durum yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır ve değerlendirilmiştir.

Son olarak da NaBr ve NaI bileşiklerinin titreşim özellikleri incelendi. Her iki bileşik için Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve gösterildi. Her iki bileşiğin fonon dağılım eğrilerinin temel özellikleri vurgulanmıştır. Her iki kristalin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinde tüm yönlerde pozitif frekans değerlere sahip olmasından NaBr ve NaI kristalleri kübik yapıda dinamik olarak kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Bu tezde bütün araştırmalar ve hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyumlu olması, teorik olarak quantum hesaplamalı fiziksel yöntemlerin malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde çok iyi sonuçlar verdiği görülmüş ve yeni malzemelerin

üretilmesine büyük katkı sağlayacağı beklenmektedir. Bu hem deneysel sonuçların teorik verilerle beraber kıyaslanabildiği hem de deney yapılmadan malzemeler hakkında değerlendirme yapılabileceği katma değeri yüksek bir çalışma ortaya çıkaracaktır. Ayrıca NaBr ve NaI bileşikleri hakkında elde edilen bilimsel sonuçların bu bileşikler üzerine deneysel ya da teorik olarak çalışma yapacak olan diğer bilim insanlarına yardımcı bir kaynak olacağını ümit ediyoruz.



KAYNAKLAR

- [1]. Pulay, P., Analytical derivative methods in quantum chemistry. *Adv. Chem. Phys* **1987**, 69, 241-286.
- [2]. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, 140(4A), A1133.
- [3]. Fischer, C. F., Hartree-Fock method for atoms. *A numerical approach* **1977**.
- [4]. Yacobi, B.G., *Band Theory of Solids. In Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principles*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003; p 33-57 .
- [5]. McKeever, S.W.S., *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985; p 154-177.
- [6]. Dagani, M. J.; Barda, H. J.; Benya, T. J.; Sanders, D. C., *Bromine compounds. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [7]. Wikipedia Free Encyclopedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bromide#cite_note-Ullmann-7
- [8]. Bromo-Seltzer cures headaches. *Bromo-Seltzer gazetesini*, 1908.
- [9]. Chemical Book, https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_cb3181001.htm
- [10]. Lyday, P. A., *Iodine and Iodine Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005; pp. 382–390.
- [11]. Wikipedia Free Encyclopedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_iodide
- [12]. Scintillation Materials and Assemblies. <https://en.wikipedia.org/wiki/Saint-Gobain>, 2016. (21.06.2017)
- [13]. Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B* **1992**, 45(23), 13244.
- [14]. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, 77(18), 3865.
- [15]. Koller, D.; Tran, F.; Blaha, P., Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B* **2011**, 83(19), 195134.
- [16]. Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J., *WIEN2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*. Revised ed.; Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [17]. Baroni, S.; Dal Corso, A.; De Gironcoli, S.; Giannozzi, P.; Cavazzoni, C.; Ballabio, G.; ... Kokalj, A. Quantum-espresso. *National Simulation Center of Italian Institute for Condensed Matter Physics* **2006**. 2001-06-15 [2005-11-25]. <http://www.pwscf.org>.
- [18]. Quantum Espresso, <http://www.quantum-espresso.org>. (01.05.2020).
- [19]. Materials square, <https://www.materialsquare.com> (01.05.2020).
- [20]. Rockett, A., *The materials science of semiconductors*; Springer Science & Business Media, New York, 2007; p 20-40
- [21]. Schrödinger, E.; SCHRÖDINGER 1926C. *Annalen der Physik*, **1926**, 79, 361.
- [22]. Yogeswari, M., Theoretical Investigation Of Half Metallic Ferromagnetism In Alkaline Earth Chalcogenides Doped With Nonmagnetic sp Elements, Doktora tezi, Anna üniversitesi Fen ve İnsanlık fakültesi, Chennai India, 2013.
- [23]. Cottenier, S., Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* 2002, 4(0), 41.
- [24]. Born, M.; Oppenheimer, J. R., Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen Physik* **1927**, 84: 457-484
- [25]. Yogeswari, M., Theoretical Investigation Of Half Metallic Ferromagnetism In Alkaline Earth Chalcogenides Doped With Nonmagnetic sp Elements, Doktora tezi, Anna üniversitesi Fen ve İnsanlık fakültesi, Chennai India, 2013.
- [26]. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, 136(3B), B864-B871

- [27]. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review* **1965**, *140*(4A), A1133-1138.
- [28]. Santra, B., Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water , Doctoral dissertation, Technische Universität Berlin Berlin, 2010.
- [29]. Cuevas, J. C., Introduction to density functional theory, *Universität Karlsruhe* **2010**.
- [30]. Toulouse, J., *Introduction to density-functional Theory*, Laboratoire de Chimie Théorique Sorbonne Université and CNRS, Paris, France, 2019; p 22.
- [31]. Ceperley, D. M.; Alder, B. J., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters* **1980**, *45*(7), 566.
- [32]. Tran, F.; Blaha, P., Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters* **2009**, *102*(22), 226401
- [33]. Becke A. D.; Johnson E. R., J., *Chem. Phys* **2006** . 124, 221101.
- [34]. Becke, A. D.; Roussel, M. R., Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A* **1989**, *39*(8), 3761.
- [35]. Slater J. C., *Phys. Rev* **1951**. 81, 385 ; 82, 538.
- [36]. Sharp, R. T.; Horton, G. K., A variational approach to the unipotential many-electron problem. *Physical Review* **1953**, *90*(2), 317.
- [37]. Talman, J. D.; Shadwick, W. F., Optimized effective atomic central potential. *Physical Review* **1976**, *A*, *14*(1), 36.
- [38]. Tran, F.; Blaha, P.; Schwarz, K., Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*(19), 196208.
- [39]. Koller, D.; Tran, F.; Blaha, P., Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical Review B* **2012**, *85*(15), 155109.
- [40]. Harrison, W. A., *Solid State Theory McGraw-Hill. New York* 1970; Dover, New York, 1979.
- [41]. Harrison, W. A., *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, 336 P. Benjamin / Cummings, Menlo Park, California, 1966.
- [42]. Bachelet G. B.; Hamann D. R.; Schluter M., *Phys. Rev. Lett*, **1983**, *26*, 4199
- [43]. Hamann, D. R., Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B* **1989**, *40* (5), 2980.
- [44]. Bylander, D. M.; Kleinman, L.; Lee, S., Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B 12 C 3. *Physical Review B* **1990**, *42*(2), 1394.
- [45]. Rappe, A. M.; Rabe, K. M.; Kaxiras, E.; Joannopoulos, J. D., Optimized pseudopotentials. *Physical Review* **1990 B**, *41*(2), 1227
- [46]. Troullier, N.; Martins, J., Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B* **1991**, *43*(3), 1993.
- [47]. Gonze, X.; Käckell, P.; Scheffler, M., Ghost states for separable, norm-conserving, *ab initio* pseudopotentials. *Physical Review B* **1990**, *41*(17), 12264.
- [48]. Gonze, X.; Stumpf, R.; Scheffler, M., Analysis of separable potentials. *Physical Review B* **1991**, *44*(16), 8503.
- [49]. Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B* **1990**, *41*(11), 7892
- [50]. Ohno, K.; Esfarjani, K.; Kawazoe, Y., Computational materials science: from *ab initio* to Monte Carlo methods. *Springer* **2018**.
- [51]. Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K.; Kvasnicka, D.; Luitz, J.; Laskowski R.; Tran F.; Marks L.D., WIEN2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*. Vienna University of Technology Institute of Materials Chemistry; Vienna, Austria, 2019.
- [52]. Singh, D., Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review* **1991 B**, *43*(8), 6388.
- [53]. Sjöstedt, E.; Nordström, L.; Singh, D. J., *Solid State Commun.*, 114:15. 10, 130. 2000
- [54]. Singh, D. *Planes Waves, Pseudo-potentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994
- [55]. Murnaghan, F. D., The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* **1944**, *30*(9), 244.

- [56]. Perdew, J. P., Burke, K., & Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B* **1996**, 54(23), 16533.
- [57]. Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzenhof M., Generalized Gradient Approximation Mada Simple, *Physical Rewiew Letters* **1996**, 77.3865-3868
- [58]. WIEN2k, <http://www.wien2k.at/> (20.03.2020)
- [59]. Rana P., A First principles Study of the Properties of Nickel Rich lanthanides: under High Pressure and High Temperature, Doctoral dissertation, Jiwaji university, Gwalior, 2014.
- [60]. Prakash P. R., Study of the electronic and magnetic properties of transition metal based Heusler compounds, Doctoral dissertation, Mizoram University, India, 2010.
- [61]. Desclaux, J. P., Hartree Fock Slater self consistent field calculations. *Computer Physics Communications* **1970**, 1(3), 216-222.
- [62]. Desclaux, J. P., *Comput. Phys. Commun.*, **1975**, 9:31. This paper contains much of the Dirac-Fock treatment used in Desclaux relativistic LSDA code. 111, 146
- [63]. Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K., *Phys. Rev. B* **1994**, 49:16223. 11, 113, 142, 202
- [64]. Weinert, M., *Journal of Mathematical Physics* **1981**, 22:2433. 8, 117
- [65]. Weinert, M., Wimmer, E., and Freeman, A. J. *Phys. Rev. B* **1982**, 26:4571. 8, 11, 118
- [66]. Yeh, J. J.; Lindau, I. At., Data Nucl. Data Tables. *Academic Press* **1985**, 32, 7-9.
- [67]. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (YFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics* **2010**, 132(15), 154104.
- [68]. Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92:246401. 60, 61, 125, 126
- [69]. Román-Pérez, G.; Soler, J. M., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103:096102. 60, 125
- [70]. Koelling, D. D.; Arbman, G. O., *J. Phys. F: Met. Phys* **1975**, 5:2041. 8, 130
- [71]. Madsen, G. K. H.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Sjöstedt, E.; Nordström, L., *Phys. Rev. B* **2001**, 64:195134. 10, 11, 130
- [72]. Karsai, F.; Tran, F.; Blaha, P., *Comput. Phys. Commun.* **2017**, 220:230. 10, 130
- [73]. Tran, F.; Blaha, P., *Phys. Rev. B* **2011**, 83:235118. 8, 51, 52, 75, 121, 123, 135, 136, 137
- [74]. Kuneš, J.; Novák, P.; Schmid, R.; Blaha, P.; Schwarz, K., *Phys. Rev. B* **2001**, 64:153102. 11, 47, 137
- [75]. Desclaux, J. P., *Comput. Phys. Commun.* **1969**, 1:216. 8, 111, 146
- [76]. Desclaux, J. P., *Comput. Phys. Commun.* **1975**, 9:31. 111, 146
- [77]. Tropic, W. J.; Thomas, M. E.; Harris, T. J., Properties of crystals and glasses. *Handbook of optics* **1995**, 2, 33-1.
- [78]. Kokalj, A., Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science* **2003**, 28(2), 155-168.
- [79]. WIEN2k FAQ, http://sites.science.oregonstate.edu/~minote/COURSES/ph575/doku.php?id=wiki:WIEN2k_faq (08.03.2020)
- [80]. P. Blaha, www.wien2k.at/reg_user/fag/rkmax.html (08.03.2020).
- [81]. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B* **1976**, 13(12), 5188.
- [82]. Kaval, M., Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile LuRhO₃ Bileşiğinin Elektronik, Optik ve Dinamik Özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2017.
- [83]. Duran, D., Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Kullanılarak Ferroelektrik Bi₂NbO₅F Bileşiğinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, 2014.
- [84]. Gopikrishnan, C. R.; Jose, D.; Datta, A., Electronic structure, lattice energies and Born exponents for alkali halides from first principles. *AIP Advances* **2012**, 2(1), 012131.
- [85]. Brown, F. C.; Gähwiller, C.; Fujita, H.; Kunz, A. B.; Scheifley, W.; Carrera, N., Extreme-ultraviolet spectra of ionic crystals. *Physical Review B* **1970**, 2(6), 2126.
- [86]. Özer, T., SbXI (X=S, Se, Te) Bileşiklerinin Yapısal, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin Ab İnitio Yöntemiyle İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2016.