

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE LuRhO_3 BİLEŞİĞİNİN
ELEKTRONİK, OPTİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mesut KAVAL
DANIŞMAN : Prof. Dr. Harun AKKUŞ

VAN-2017

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE LuRhO_3 BİLEŞİĞİNİN
ELEKTRONİK, OPTİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mesut KAVAL

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL368**
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Harun AKKUŞ danışmanlığında, Mesut KAVALL tarafından sunulan “YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE LuRhO₃ BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK, OPTİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Harun AKKUŞ

İmza: 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hanife Can ŞEN

İmza: 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Murat AYCIBİN

İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09.06.2017 tarih ve 2017/27-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza: 
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mesut KAVAL



ÖZET

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE LuRhO_3 BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK, OPTİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KAVALL, Mesut
Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Haziran 2017, 64 sayfa

Bu çalışmada yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) altında Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak perovskit LuRhO_3 bileşiğinin yapısal optimizasyonu, elektronik bant yapısı, optik özellikleri ve dinamik özellikleri incelenmiştir. Çalışma yapılırken ABINIT paket programı kullanılmıştır. Yapısal optimizasyon aşamasında YYY için elde edilen sonuçların deneysel değerlere daha yakın sonuçlar verdiği görülmüş ve bileşiğin diğer fiziksel özellikleri YYY altında hesaplanmıştır. Hesaplanan 1.476 eV değerindeki elektronik bant aralığı bileşiğin yarıiletken bir malzeme olduğunu göstermektedir. Bileşiğin dielektrik fonksiyonu yardımıyla sönüm, soğurma, yansıtıcılık sabitleri, yüzey ve hacim enerji kayıp fonksiyonları, valans elektronlarının etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Dinamik kısmında ise bileşiğin fonon dispersiyonu ve fonon durum yoğunluğu hesaplanarak yorumlanmıştır. Literatürde bileşiğin optik ve dinamik özellikleri ilgili deneysel ya da teorik herhangi bir çalışmaya rastlanmadığından elde edilen sonuçlar başka çalışmalarla kıyaslanamamıştır.

Anahtar kelimeler: ABINIT, Elektronik bant yapısı, LuRhO_3 , Optik ve dinamik özellikler, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF ELECTRONIC, OPTIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF LuRhO₃ COMPOUND USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

KAVAL, Mesut
M.Sc. Thesis, Department of Physics
Supervisor: Prof. Dr. Harun AKKUŞ
June 2017, 64 pages

In this study, the structural optimization, electronic band structure, optical properties and dynamic properties of perovskite LuRhO₃ compound were investigated using Density Functional Theory within the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). This study was being performed using ABINIT software package program. It was seen that the calculated structural parameters under LDA are closer to the experimental ones so that the others properties of the crystal were calculated under LDA. Calculated band gap value of compound 1.476 eV shows that the crystal exhibits a semiconductor properties. The extinction coefficient, absorption and reflectivity constants, energy loss functions for surface and volume, the effective number of valance electrons and the effective dielectric constant of the crystal were calculated. In the section of dynamic properties, the phonon dispersion and the density of states for phonons were calculated and analyzed. The obtained data for optical and dynamical properties of the crystal could not compared to any data because of lack of experimental and theoretical data in the literature.

Keywords: ABINIT, Density functional theory, Electronic band structure, LuRhO₃, Optical and dynamical properties.



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında desteğini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Harun AKKUŞ ve Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ'e, başta ABINIT programının kullanımı olmak üzere birçok konuda yardımını esirgemeyen Araştırma Görevlisi Nurullah Seçuk hocama ve yüksek lisans öğrenimim boyunca derslerini dinlemekten büyük keyif aldığım Prof. Dr. Bahşeli GULİYEV'e çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak desteklerini hep hissettiğim aileme minnettarım.

Yüksek lisans öğrenimi süresince fikir alışverişinde bulunarak çok şeyler öğrendiğim arkadaşlarım Naciye ECE ve Melike DEDE'ye teşekkür ederim.

Mesut KAVAL

Haziran, 2017



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	3
3. TEORİK ALT YAPI	4
3.1. Kristal Yapılar ve Kristal Örgü.....	4
3.2. Ters Örgü Kavramı ve Brillouin Bölgesi.....	6
3.3. Kristallerde Kırınım ve Bragg Yasası.....	7
3.4. Çok Cisim Problemi.....	9
3.4.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	10
3.4.2. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan	10
3.4.3. Hartree-Fock yöntemi ve Slater determinantı	12
3.4.4. Korelasyon enerjisi.....	12
3.4.5. Thomas-Fermi teorisi	13
3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)	14
3.5.1. Hohenberg-Kohn teoremleri	14
3.5.2. Kohn-Sham denklemleri	15
3.5.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	16
3.5.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)	17

	Sayfa
3.6. Psödo-potansiyel Yöntemi	18
3.7. Kristallerin Elektronik Bant Yapıları.....	19
3.8. Optik Özellikler	20
3.8.1. Optik sabitler	22
3.9. Fonon Kavramı	24
3.9.1. Üç boyutta örgü titreşimleri	24
3.9.2. Fonon frekanslarının durum yoğunluklarının hesaplanması	27
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
4.1. Perovskit LuRhO_3 Kristali	29
4.2. ABINIT Paket Programı	30
5. BULGULAR	32
5.1. Giriş	32
5.2. LuRhO_3 Kristalinin Yapısal Optimizasyonu	32
5.2.1. Kesme enerjisi optimizasyonu	32
5.2.2. k-noktaları sayısının optimizasyonu.....	34
5.2.3. Hacim optimizasyonu.....	36
5.3. LuRhO_3 Kristalinin Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu	42
5.4. LuRhO_3 Kristalinin Optik Özellikleri.....	46
5.4.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu	46
5.4.2. Enerji kayıp fonksiyonları	49
5.4.3. Sönüm katsayısı.....	51
5.4.4. Soğurma katsayısı	52
5.4.5. Yansıtıcılık katsayısı	53
5.4.6. Kırılma indisi.....	54
5.4.7. Valans elektronlarının etkin sayısı	56

	Sayfa
5.4.8. Etkin optik dielektrik sabiti	57
5.5. Fonon Dispersiyonu ve Durum Yoğunluğu	58
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	60
KAYNAKLAR	61
ÖZ GEÇMİŞ	64



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgüsü.....	5
Çizelge 4.1. Ortorombik LuRhO_3 kristalinin deneysel atomik pozisyonları (Yi ve ark., 2013)	29
Çizelge 5.1. LuRhO_3 kristalinin deneysel (Yi ve ark., 2013) ve hesaplanan örgü parametreleri	37
Çizelge 5.2. LuRhO_3 kristalinin deneysel atomik pozisyonları (Yi ve ark., 2013)	40
Çizelge 5.3. LuRhO_3 kristalinin GGY yaklaşımı ile hesaplanan atomik pozisyonları	41
Çizelge 5.4. LuRhO_3 kristalinin YYY yaklaşımı ile hesaplanan atomik pozisyonları	42
Çizelge 5.5. Perovskit LuRhO_3 kristalinin yüksek simetri noktalarına göre hesaplanan enerji dağılımları	45
Çizelge 5.6. LuRhO_3 kristalinin fazlarda x, y ve z kristal eksen yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri (eV)..	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Wigner–Seitz ilkel hücresi.	6
Şekil 3.2. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansımasının geometrik gösterimi.	8
Şekil 3.3. Psödo-potansiyel ve psödo-dalga fonksiyonu.	18
Şekil 3.4. Enerji bant yapısının sembolik gösterimi.	20
Şekil 4.1. LuRhO ₃ kristalinin yapısı.	30
Şekil 5.1. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO ₃ kristalinin kesme enerjisi-toplam enerji grafiği.	34
Şekil 5.2. GGY yaklaşımına göre LuRhO ₃ kristalinin toplam enerjisinin k noktalarının sayısına göre değişimi.	35
Şekil 5.3. YYY yaklaşımına göre LuRhO ₃ kristalinin toplam enerjisinin k noktalarının sayısına göre değişimi.	36
Şekil 5.4. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO ₃ kristalinin hacim-toplam enerji ilişkisi.	37
Şekil 5.5. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO ₃ kristalinin hacim-basınç ilişkisi.	38
Şekil 5.6. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO ₃ kristalinin basınç-toplam enerji ilişkisi.	38
Şekil 5.7. Ortorombik yapıya sahip LuRhO ₃ kristalinin birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.	43
Şekil 5.8. LuRhO ₃ kristalinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (keyfi birimlerde).	44
Şekil 5.9. LuRhO ₃ kristalinin -3 ile 4 eV enerji aralığında elektronik bant yapısı.	44
Şekil 5.10. LuRhO ₃ toplam durum yoğunluğu (keyfi birimlerde).	46
Şekil 5.11. LuRhO ₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun x-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.	48

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. LuRhO ₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun y-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.	48
Şekil 5.13. LuRhO ₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun z-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.	49
Şekil 5.14. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki yüzey enerji kayıp fonksiyonu.	50
Şekil 5.15. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki hacim enerji kayıp fonksiyonu.	51
Şekil 5.16. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki sönüm katsayıları.	52
Şekil 5.17. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki soğurma katsayıları.	53
Şekil 5.18. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki yansıtıcılıkları.	54
Şekil 5.19. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı kırılma indisleri.	55
Şekil 5.20. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki foton dalga boyuna bağlı kırılma indisleri.	56
Şekil 5.21. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki valans elektronların etkin sayısının foton enerjisine bağlı grafiği.	57
Şekil 5.22. LuRhO ₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki etkin optik dielektrik sabitinin foton enerjisine bağlı grafiği.	58
Şekil 5.23. LuRhO ₃ kristalinin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış olan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E_c	Korelasyon enerjisi
E_f	Fermi enerjisi
E_g	Yasak bant aralığı
E_k	Kinetik enerji
E_{kes}	Kesilim enerjisi
E_0	Temel durum enerjisi
Lu	Lutesyum
LuRhO₃	Lutesyum Rodyum Oksit
O	Oksijen
Rh	Rodyum
V	Potansiyel enerji
Ψ	Dalga Fonksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan yöntem
ABINIT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayalı olarak psödo-potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılım
DOS	Durum Yoğunluğu
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı



1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde doğada var olan veya yapay olarak üretilen malzemelerden sıkça faydalanılır. Malzemelerden verimli bir şekilde faydalanabilmek için temel fiziksel özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Bu özellikler hem deneysel hem de teorik olarak belirlenebilir. Atom ve molekül yapılarının fiziksel özelliklerinin teorik olarak belirlenebilmesi için Schrödinger dalga denkleminin bu sistemler için çözülmesi gerekir. Ancak çok az sayıdaki sistem için bu denklemin analitik çözümü mümkün olmaktadır. Birkaç sistem için bu denklemin nümerik çözümü olmakla birlikte çok-elektronlu sistemlerin elektron-elektron, elektron-çekirdek gibi etkileşmelerin formu tam olarak bilinemediğinde Schrödinger denkleminin analitik veya nümerik çözümü mümkün olmamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek adına bazı yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri uygulamada en yaygın olarak kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisidir (YFT). Adından da anlaşılacağı üzere bu teorenin en iyi yanı, her elektron için Schrödinger dalga denklemini tek tek çözmek tüm elektronların yoğunluğunu temel parametre olarak nümerik hesaplama yapma imkânı sağlamasıdır. Bu sayede hesaplama yükü ve zamanı oldukça azalmaktadır. Ab-initio yöntemlerden biri olarak bilinen YFT yönteminde nümerik hesaplamaların yapılabilmesi için ABINIT, WIEN2k, SIESTA ve VASP gibi bilgisayar destekli paket yazılım programları geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında ABINIT paket programından faydalanılmıştır.

Bir takım fiziksel özellikleri bu çalışmada belirlenen LuRhO_3 bileşiği perovskit yapıya sahip bir kristaldir. Perovskit malzemeler genellikle ABO_3 şeklinde formüle edilirler. Burada O oksijeni, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları temsil eder. BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, KNbO_3 , $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ gibi yararlı piezoelektrik seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler (Erdoğan, 2006). Perovskitler uygulama alanları geniş olan malzemeler olup jeofizik, astrofizik, parçacık hızlandırıcı, füzyon ve fisyon reaktörlerinde ve elektriksel seramiklerde kullanılmaktadır (Hayatullah ve ark., 2012). ABO_3 tipi perovskit kristaller aynı zamanda çok geniş bir yelpazede fiziksel özellikler (süperiletken, magnetoresistans, ferroelektrik) sergileyen malzeme sınıfındadırlar.

Perovskitlerin yeni bir uygulaması, ince film alan etkili transistörlerde kullanılan hibrid organik inorganik malzemelerde bulunmuştur (Çömez ve Karadağ, 2009).

Perovskit LuRhO_3 kristali ile ilgili yaptığımız literatür araştırması sonucunda teorik olarak incelendiğini gösterir bir çalışmaya rastlanmadığı gibi deneysel olarak ise çok az sayıda çalışma olduğu görülmüştür. Bu tez çalışmasında bu kristalin yapısal, elektronik, optik ve fonon yapısı gibi birtakım fiziksel özellikleri teorik olarak incelenmiştir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Perovskit LuRhO_3 kristalinin elektronik bant yapısı, elektronların toplam durum yoğunluğu, optik ve dinamik gibi fiziksel özellikleri, bildiğimiz kadarıyla daha önce teorik olarak hiç çalışılmamıştır. Deneysel olarak yapılan çalışmalar ise oldukça sınırlıdır. Yapılan bu deneysel çalışmalara aşağıda kısaca değinilmiştir.

H. S. Jarrett ve arkadaşları termoelektrik güç ölçümlerini ve X-ışınlarını kullanarak LuRhO_3 kristalinin termoelektrik özelliklerini incelediler (Jarrett ve ark., 1980).

Wei Yi ve arkadaşları yüksek basınç altında sentezledikleri LuRhO_3 kristalinin yapısal ve elektronik özelliklerini X-ışınları kullanarak incelediler (Yi ve ark., 2013).

Aparna Banerjee ve arkadaşları elektrokimyasal teknik ile LuRhO_3 kristalinin termodinamik özelliklerini incelediler (Banerjee ve ark., 2014).

K.T. Jacob ve Sankaran Ramesh elektrokimyasal hücre içerisinde LuRhO_3 kristalinin termodinamik kararlılığını incelediler (Jacob ve Ramesh, 2016).

3. TEORİK ALT YAPI

3.1. Kristal Yapılar ve Kristal Örgü

Katılar; amorf katılar ve kristal katılar olmak üzere iki grupta incelenir. Bazı katıları oluşturan atomlar, uzun ya da kısa mesafede herhangi bir atomik düzen içinde değildirler. Bunun gibi katılara amorf katılar denir. Cam, polietilen, teflon gibi malzemeler amorf katılara örnek gösterilebilir. Atomların üç boyutlu uzayda periyodik bir düzene göre dizilmeleri ile oluşturdukları yapılara ise kristal yapılar denir. Sofra tuzu (NaCl), elmas gibi katılar kristal yapılara örnektir.

Kristal yapılar da kendi aralarında tek kristal ve polikristal olmak üzere iki ayrı kategoride incelenebilir. Tek kristal yapılarda atomların düzenli sıralanışlarının tüm kristale hâkim olduğu görülür. Polikristal yapılar ise çok sayıda tek kristal bölgeleri içerir ve bu bölgeler arasında düzenin bozulduğu küçük ölçekte yapılar veya boşluklar görülür. Periyodik dizilimin varlığı, hesaplamalarda kolaylık sağladığından kristal yapıları malzemelerin davranışını anlamak konusunda amorf malzemelere göre daha büyük gelişmeler sağlanmıştır.

Kristalleri oluşturan geometrik desen ya da geometrik ağ yapısı örgü kavramı ile tanımlanır. Bu örgülerin düğüm noktalarında bulunan atom ya da atom gruplarına baz denir. Bazın örgü düğümleri üstünde kendini tekrarlamasıyla kristal yapılar oluşur.

Bir örgü, uzayda periyodik olarak dizilmiş noktalar dizisidir ve matematiksel olarak tanımlamak için örgü vektörleri kullanılır. Üç boyutlu uzayda $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleri olmak üzere temel öteleme vektörü

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır. Burada u_1 , u_2 ve u_3 tam sayılardır. Bu denklem tarafından verilen tüm konumlardan bakıldığında kristal özdeş görünür. Bu da kristalin öteleme değişmezliği özelliğini gösterir.

Örgü vektörleri ile aynı zamanda kristalin birim hücresi tanımlanabilir. İdeal bir kristal, özdeş atom veya atom gruplarının uzayda sonsuza kadar dizilişi ile oluşmuş bir

yapı olarak tanımlanır. Bu yapının bütün geometrik özelliklerine sahip en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Hücresinin hacmi

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.2)$$

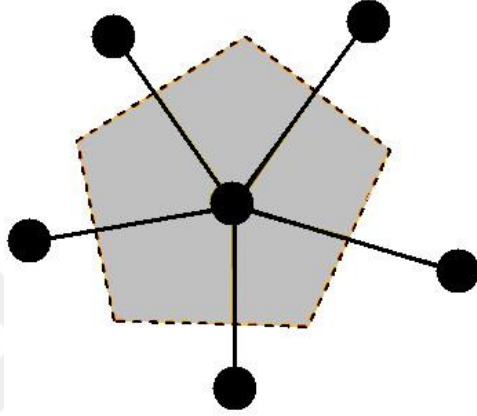
ile ifade edilir.

Birim hücrede a_1 , a_2 ve a_3 uzunluklarına örgü sabitleri, kristalin eksenleri arasındaki açılara (α , β , θ) ise örgü eksen açıları denir. Bu örgü sabitleri ve açılar arasındaki ilişkilere bağlı olarak kristaller yedi grupta toplanırlar. 1848 yılında Fransız bilim insanı Bravias, atomların birim hücrelerin köşesinde bulunması yanında ayrıca yüzeyi ya da hacim merkezi gibi değişik konumlarında da bulunması ile üç boyutta en fazla on dört çeşit nokta örgü olabileceğini göstermiştir (Aydoğan, 2014). Bu on dört çeşit uzay örgüsüne Bravais örgüsü denir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Üç boyutta yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgüsü

Sistem	Eksenler	Açılar	Bravais Örgüsü
1.Kübik	$a_1=a_2=a_3$	$\alpha=\beta=\theta=90^0$	1.Basit (P) 2.Hacim merkezli (I) 3.Yüzey merkezli (F)
2.Tetragonal	$a_1=a_2 \neq a_3$	$\alpha=\beta=\theta=90^0$	4.Basit (P) 5.Hacim merkezli (I)
3.Ortorombik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha=\beta=\theta=90^0$	6.Basit (P) 7.Taban merkezli (C) 8. Hacim merkezli (I) 9.Yüzey merkezli (F)
4.Trigonal	$a_1=a_2=a_3$	$\alpha=\beta=\theta \neq 90^0$	10.Basit (P)
5.Hegzagonal	$a_1=a_2 \neq a_3$	$\alpha=\beta=90^0$ $\theta=120^0$	11.Basit (P)
6.Monoklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha=\beta=90^0$ $\theta \neq 90^0$	12.Basit (P) 13.Taban merkezli (C)
7.Triklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \theta \neq 90^0$	14.Basit (P)

İlkel hücre seçimi için farklı bir alternatif de Wigner-Seitz hücresidir (Şekil 3.1). Bu hücre orijine göre simetrik olup ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan diğer en yakın örgü noktalarına bir çizgi çizilir. Daha sonra her çizginin orta dikmeleri çizilir. Bu doğruların kapattığı bölge Wigner-Seitz hücresi olarak adlandırılır (Nay, 2011).



Şekil 3.1. Wigner–Seitz ilkel hücresi.

3.2. Ters Örgü Kavramı ve Brillouin Bölgesi

Bir önceki başlık altında değinilen Bravais örgüsü gerçek uzayda öteleme simetrisine sahip örgüdür. Fiziksel büyüklüklerden bazılarını ters uzayda tanımlamak kolaylık sağlar. Ters örgü kırınım desenlerinin anlaşılması bakımından önemlidir çünkü Bragg yasası veya Laue kırınımı ile elde edilen kırınım deseni gerçek uzay örgüsünü değil, ters örgüyü verir (Aydoğan, 2014).

Ters uzayda (k-uzayı) ilkel öteleme vektörlerini $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ ile gösterirsek bunlar, gerçek uzayda tanımlanan ilkel öteleme vektörleri cinsinden

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.3)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.4)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Ters uzayda üç boyutta temel öteleme vektörü ise

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (3.6)$$

biçiminde tanımlanır. Burada v_1 , v_2 ve v_3 tamsayılarıdır. Ters uzayda bir birim hücrenin hacmi ise aşağıda gibidir:

$$V' = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)|. \quad (3.7)$$

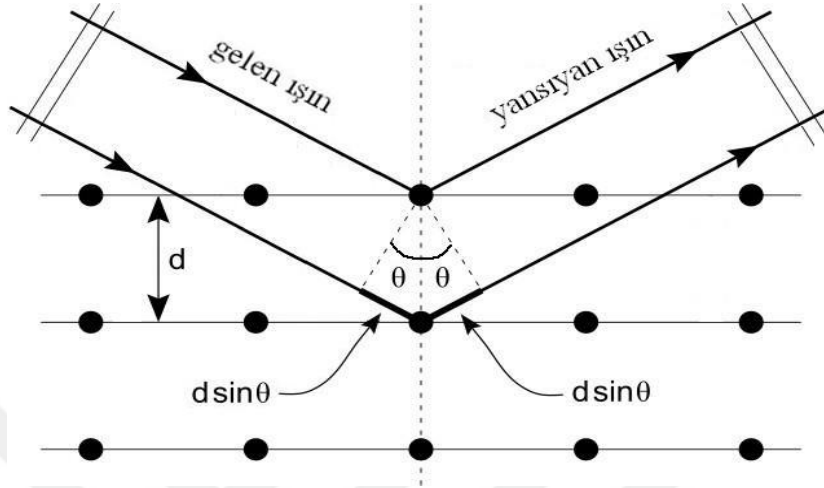
Gerçek uzaydaki örgü vektörleri “uzunluk” boyutunda iken, ters örgüde vektörler “1/uzunluk” boyutundadır. Ters örgü aynı zamanda momentum uzayı ya da k-uzayı olarak da bilinir (Aydoğan, 2011).

Gerçek uzaydaki örgülerde olduğu gibi ters uzayda da birim hücreler vardır. Daha önce Wigner-Seitz ilkel hücresinden bahsetmiştik. Benzer şekilde ters örgünün Wigner-Seitz hücresine Brillouin bölgesi denir. Dolayısıyla birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacim olarak tanımlanır.

3.3. Kristallerde Kırınım ve Bragg Yasası

Kristaller, atomların uzayda periyodik olarak dizilmesi sonucu oluşan yapılardır. Kristalleri anlamak için bu düzenin ne olduğu, düzen içinde bozukluklar olup olmadığı, atomların hangi mesafelerle konumlandığı vs. gibi bilgilere sahip olmak gerekir. Bu mesafeler çok küçük olduğundan doğrudan gözlem yapmak mümkün değildir. Bu nedenle kristallerin içyapısı hakkında bilgi edinmek için dalgaların kırınım özelliklerinden sıkça faydalanılır. En yaygın kullanılan yöntem X-ışını kırınımıdır. Kırınımın gerçekleşebilmesi için ışının dalga boyu ile atomlar arası mesafe birbirlerine yaklaşık büyüklükte olmalıdır ve X-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklükte olup yaklaşık 1 Å kadardır. X-ışını kullanılarak kristalden elde edilen kırınımın maksimumlarının arasındaki uzaklıkların ve kırınım uğramış demetlerin şiddetlerinin ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü ve atomlar arası mesafeyi belirlememizi sağlar.

Kırınımın genel yasaları Von Laue tarafından formüle edilmiştir. Kristallerde kırınımın oluşması için gerekli şartlar ise ilk kez Bragg tarafından geometrik olarak gösterilmiştir (Aydoğan, 2014).



Şekil 3.2. X-ışınlarının kristal düzlemlerinden yansımasının geometrik gösterimi.

Şekil 3.2’den görüldüğü üzere farklı iki katmandan yansıyan iki ışın arasındaki yol farkı $2d\sin\theta$ kadardır. Her iki düzlemden yansıyan ışınların maksimum oluşturma koşulu

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.8)$$

ile verilir. Bu ifade “Bragg yasası” olarak bilinir. Burada n kırınım mertebesi ($n=0,1,2,3,\dots$), d kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve λ ışının dalga boyudur.

Uygulamada genellikle ilk kırınım mertebesi $n=1$ alınır. Böylece

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.9)$$

olur. Buradan görüldüğü üzere Bragg yasası yalnızca $\lambda \leq 2d$ olması halinde geçerlidir. Bragg yansımalarında ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki faz farkı 2π ’nin tam katları olduğunda bu ışınlar birbirlerini kuvvetlendirir ve maksimum şiddetle kırınım oluşur. Böylece bir kırınım deseni elde edilir. Bu kırınım deseninde şiddet ve maksimumlar arası mesafe ölçümleri yapılarak kristal yapılar hakkında bilgi edinilir.

3.4. Çok Cisim Problemi

Kuantum mekaniğinde bir sistemin fiziksel özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemini çözmek gerekir. Bu denklem

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hat{H}$ sistemin toplam enerji operatörü olan Hamiltoniyen operatörü, E sistemin toplam enerjisi ve Ψ sistemi temsil eden toplam dalga fonksiyonudur. Oldukça az sayıda sistem için Eş. 3.10'la verilen denklemi analitik olarak çözmek mümkündür. Biraz daha karmaşık sistemler için yalnızca nümerik çözümler yapılabilir. Fakat çok fazla sayıda elektrona sahip atom ve moleküller için belirli yaklaşımlar yapılmadan analitik veya nümerik çözümler yapabilmek mümkün değildir. Dış alanın etkisi de dâhil olmak üzere bir kristal için Hamiltoniyen

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext} \quad (3.11)$$

formunda olur. Burada $\hat{T}_e$ elektronların kinetik enerjisini, $\hat{T}_i$ iyonların kinetik enerjisini, $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arası Coulomb etkileşimi enerjisini, $\hat{V}_{ii}$ iyonlar arası Coulomb etkileşimi enerjisini, $\hat{V}_{ei}$ elektronlar ile iyonlar arasındaki Coulomb etkileşimi enerjisini ve $\hat{V}_{ext}$ tüm parçacıkların dış alandaki enerjilerini temsil eder. Birim hücrede N tane elektron ve M tane iyon bulunan bir kristalin Hamiltoniyenini atomik birimlerde açık bir şekilde yazılırsa:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \end{aligned} \quad (3.12)$$

ifadesi elde edilir. Bu Hamiltoniyen ifadesini Eş. 3.10'da denkleminde yerine yazdığımızda ortaya çıkacak diferansiyel denklem oldukça karmaşıktır. Denklemin çözümünü yapabilmek için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan ilki Born-Oppenheimer (1927) yaklaşımıdır.

3.4.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronlar iyonlara nazaran kütlece oldukça küçük olduklarından ($m_p/m_e \cong 1836$) ve yine iyonlara göre çok daha hızlı hareket ettiklerinden dolayı iyonlar, her bir elektronun anlık hareketinden değil, olsa olsa elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Başka bir deyişle iyonlar yalnızca kendilerini çevreleyen tüm elektronların oluşturduğu ortalama alan etkisinde olurlar.

Bu yaklaşım, iyonları, kararlı parçacıklar olarak ele aldığından iyonları durağan olarak kabul eder ve kinetik enerjileri sıfır alınabilir ($\hat{T}_i = 0$). İyonların kararlı olması iyon-iyon etkileşiminin sabit olacağı anlamına geldiğinden bu etkileşimin referans enerjisi sıfır olarak seçilebilir ($\hat{V}_{ii} = 0$). Ayrıca kristalin dış alan içindeki enerjisini sıfır kabul edersek ($\hat{V}_{ext} = 0$), Eş. 3.11 yalnızca üç terimden oluşan bir hamiltoniyen olacak şekilde sadeleşir:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}. \quad (3.13)$$

Bu ifade Eş. 3.11'deki denkleme göre daha sadedir. Fakat halen çözülemeyecek kadar karmaşık bir elektronik Schrödinger dalga denklemiyle karşı karşıyayız. Çünkü çok elektronlu sistemler için bu denklem oldukça fazla değişken içerir. Bu problemin de üstesinden gelebilmek adına geliştirilmiş bir yaklaşım olan Hartree yönteminden faydalanacağız.

3.4.2. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan

Hartree tarafından 1928 yılında formüle edilen bu yaklaşıma göre her bir elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer tüm elektronların itici alanının ortalaması olan bir potansiyel alanda hareket ederler. Bu alana öz-uyumlu alan denir. Böylece elektronların birbirleriyle etkileşimlerini tek tek ele almak zorunda kalmayız ve her bir elektronu kendi dalga fonksiyonu ile tanımlayabiliriz. Bu durumda elektronların toplam dalga fonksiyonu her bir elektronu kendi dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edilebilir:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) . \quad (3.14)$$

Sitemin toplam enerjisi ise tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılır:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i . \quad (3.15)$$

Elektronların etkileşmediği varsaymak, yani $\hat{V}_{ee}$ terimini sıfır alıp bunun yerine elektronları kendi dalga fonksiyonları ile tanımlayarak hesaba katmak, Eş. 3.13'deki ifadeyi bir denklemler sistemine dönüştürür. Bunu yapmak için çok elektronlu bir sistemdeki i 'inci elektronun bir $U_i(\vec{r}_i)$ öz-uyumlu alan içinde hareket ettiğini varsayalım ve i 'inci elektron için Schrödinger dalga denklemini

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{d\vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + U_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}_i) = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.16)$$

şeklinde yazarız. Bu denklem tek-elektron dalga denklemdir. Denklemin çözümü iteratif yöntemle yapılır. Başlangıçta uygun bir dalga fonksiyonu alınarak öz-uyumlu alan hesaplanır. Bulunan bu alan Eş. 3.16'da yazılarak yeni dalga fonksiyonu elde edilir. Bu yeni dalga fonksiyonu ile öz-uyumlu alan tekrar hesaplanır ve süreç bu şekilde devam eder. İşlem, n . iterasyondaki potansiyel ile $(n+1)$. iterasyondaki potansiyel arasındaki fark belli bir hata payından daha az oluncaya kadar sürdürülür.

Bu yöntemin bariz bir kusuru Pauli dışarlama ilkesini sağlamamasıdır. Çünkü elektronik dalga fonksiyonu, Eş. 3.14'te yazıldığı gibi tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır ve herhangi iki elektronun yer değiştirmesiyle toplam dalga fonksiyonu işaret değiştirmez, yani simetrik kalır. Oysa Pauli dışarlama ilkesine göre fermiyonlar aynı kuantum sayıları setine sahip olamayacağından elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu kusurun nasıl giderildiğini bir sonraki başlık altında inceleyeceğiz.

3.4.3. Hartree-Fock yöntemi ve Slater determinanı

Hartree-Fock yönteminde (Hartree-Fock, 1930) sistemin dalga fonksiyonu antisimetri özelliğine uyacak şekilde seçilir. Antisimetri özelliğini sağlamanın yolu elektronik dalga fonksiyonunu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazmaktır. N tane elektronlu bir sistem için bu çarpım

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (3.17)$$

biçiminde yazılır. Bu ifadenin daha genel formu Slater (1951) tarafından bir $N \times N$ matrisinin determinanı olarak ifade edilmiştir:

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2 \dots \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix}. \quad (3.18)$$

Bu ifade Slater determinanı olarak bilinir. Bu durumda Hartree denklemini, eksik terim olan değiş-tokuş enerjisini de içine alacak şekilde yeniden yazarak Hartree-Fock denklemlerini elde ederiz:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\vec{r}_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_j \int \frac{e^2 d\vec{r}_j d\vec{r}'_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_j|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (3.19)$$

Görüldüğü gibi Hartree-Fock denklemleri Hartree denklemlerinden farklı olarak eşitliğin sol tarafında negatif işaretli bir değişim terimi içerir.

3.4.4. Korelasyon enerjisi

Yukarıda anlatılan Hartree-Fock yöntemi, etkileşmeyen elektronlar sistemi için tam bir çözüm verir. Fakat gerçekte elektronlar sistemi etkileşirler ve Hartree-Fock

yaklaşımı bu etkileşme enerjisini hesaba katmaz. Bu etkileşim enerjisine korelasyon enerjisi denir. Korelasyon enerjisi (E_C),

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (3.20)$$

şeklinde yazılır. Burada E_0 temel durum enerjisi, E_{HF} ise Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi için $E_{HF} \geq E_0$ eşitsizliği daima geçerlidir, bu nedenle korelasyon enerjisi negatif ($E_C \leq 0$) olur.

3.4.5. Thomas-Fermi teorisi

Çok elektronlu sistemlerin çözümüne yeni bir katkı sunan bu yaklaşım 1927 yılında L. Thomas ve E. Fermi tarafından öne sürülmüştür. Thomas-Fermi teorisinde çok-elektron dalga fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılır (Thomas, 1927; Fermi, 1928). Bu teori ile birlikte Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin temelleri atılmıştır.

Sistemin toplam enerji ifadesindeki tüm terimler, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu cinsinden yazılır ve varyasyon ile toplam enerji fonksiyoneli minimize edilebilir. Buna göre sistemin enerjisi (Thomas-Fermi enerjisi) aşağıdaki gibi olur:

$$E^{TF}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} + \int n(\vec{r})v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.21)$$

Burada birinci terim elektron-elektron etkileşimidir. İkinci terim sistemin kinetik enerji fonksiyoneli ve bu terimde yer alan C_k katsayısı

$$C_k = \frac{3}{10m} \hbar^2 (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.22)$$

ile verilir. Son terimdeki $v(\vec{r})$ ise iyonlardan kaynaklanan Coulomb potansiyelidir ve

$$v(\vec{r}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}-\vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir.

Thomas-Fermi teorisinde değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisi ihmal edilmiştir. Daha sonraki yıllarda bu teoriye değiş-tokuş değişim terimi 1930 yılında Dirac tarafından eklenmiştir. Ayrıca 1958’de Lewis, Thomas-Fermi-Dirac denklemini elektronlar arasındaki korelasyonları da içerecek şekilde yeniden düzenlemiştir (Akkuş, 2007).

3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Schrödinger dalga denklemi, birkaç basit sistem dışında çözümü mümkün olmayan bir denklemdir. Bu nedenle daha karmaşık sistemler için çözümü mümkün kılmak adına birçok yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımlardan biri olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT), Hohenberg ve Kohn teoremleri ve Kohn-Sham denklemlerine dayanmaktadır.

Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock ve diğer yaklaşım metotlarında temel değişken olarak dalga fonksiyonunu kullanılırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi elektron yoğunluğunu esas alır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, yarıiletkenler başta olmak üzere metallerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini belirlemek için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır. YFT sayesinde çok karmaşık sistemlerin bile fiziksel özellikleri güçlü bilgisayarların yardımıyla hesaplanabilmektedir.

3.5.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları esas alan Hohenberg ve Kohn, iki önemli matematiksel teoremi ispatlayarak YFT’nin temelini atmışlardır. Bu teoremlerden ilki şu şekildedir:

“Bir $v(\vec{r})$ dış potansiyelindeki elektronlar sistemi için bu dış potansiyel bir sabit ile, $n(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenir.”

Bilindiği gibi bir fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üreten bir kuraldır. Fakat fonksiyoneller bir sayıdan değil bir fonksiyondan başka bir sayı üretirler. Yukarıdaki teorem bize taban-durum dalga fonksiyonu ile taban-durum elektron yoğunluğu

arasındaki bir eşleşmenin olduğunu söyler. Yani $n(\vec{r})$ fonksiyonu elektron yoğunluğu olarak alınırsa taban-durum enerjisi $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli şeklinde ifade edilebilir. Teorinin adının “Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi” olması buradan kaynaklanır.

Birinci teoremin önemli bir diğer sonucu ise şudur: $3N$ tane değişkene bağlı bir dalga fonksiyonu yerine yalnızca üç uzaysal değişkene bağlı tek bir fonksiyon olan elektron yoğunluğu fonksiyonu ile Schrödinger denklemini çözmek mümkündür (Scholl ve Steckel, 2012).

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

“Tüm elektron sistemleri için, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur.”

İkinci teoreme göre $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları başka yollarla belirlenmelidir (Akkuş, 2007).

3.5.2. Kohn-Sham denklemleri

1965 yılında Kohn ve Sham çok-elektron sistemleri için değişim ve korelasyon etkilerini de içeren yeni bir formülasyon vermişlerdir. Bu formülasyonda en önemli fark tam Schrödinger denkleminde görülen toplam simgelerinin Kohn-Sham denklemlerinde olmamasıdır. Çünkü Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri, sadece üç uzaysal değişkene bağlı olan $\phi_i(\vec{r})$ tek-elektron dalga fonksiyonlarıdır.

Elektron yoğunluğu tek-elektron dalga fonksiyonları kullanılarak aşağıdaki gibi belirlenir:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 . \quad (3.24)$$

Tek-elektron denklemi ise

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.25)$$

biçimindedir. Burada $V_{xc}(\vec{r})$, tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelidir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (3.26)$$

Eş. 3.24, 3.25 ve 3.26 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinirler. Burada kullanılan temel değişken elektron yoğunluğudur ve diğer tüm terimler elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilir.

Kohn-Sham denklemleri iteratif yöntemle çözülür. Bunun için aşağıdaki gibi bir algoritma kullanılır:

1. İlk olarak bir $n(\vec{r})$ deneme elektron yoğunluğu tanımlanır.
2. Bu $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu Eş. 3.24'de kullanılarak $\phi_i(\vec{r})$ tek-elektron dalga fonksiyonu bulunur.
3. Adım 2'den elde edilen tek-elektron dalga fonksiyonları ile Eş. 3.25'den yararlanarak yeni dalga fonksiyonu ve yeni elektron yoğunluğu hesaplanır.
4. Elde edilen bu yeni elektron yoğunluğu ile 1. adımda belirlenen deneme elektron yoğunluğu, belirli bir tolerans değeri kadar birbirlerine yakın ise çözüm sağlanmış olur. Değilse, 1. adımda alınan deneme elektron yoğunluğu güncellenir ve işlem yeniden yapılır. Her iki yoğunluk arasında uyum sağlanana dek işlem devam eder.

Kohn-Sham denklemlerinde $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş ve korelasyon terimi bilinmemektedir. Değişim ve korelasyon terimlerini bulmak için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Sıklıkla kullanılan yoğunluk oluşturma yaklaşımları, yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGY). Bu yaklaşımlara sonraki kısımlarda kısaca değinilmiştir.

3.5.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşım, bir katıdaki her bir noktanın sabit bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve her bir elektronun,

çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmesine maruz kaldığı varsayımına dayanır. YYY fonksiyonelleri genellikle aşağıdaki şekilde ifade edilirler:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (3.27)$$

$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ burada elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisini gösterir ve

$$\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] = \varepsilon_x[n(\vec{r})] + \varepsilon_c[n(\vec{r})] \quad (3.28)$$

ile ifade edilir. $\varepsilon_x[n(\vec{r})]$ ve $\varepsilon_c[n(\vec{r})]$ sırasıyla değişim ve korelasyon enerjisidir ve sadece $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğuna bağlı fonksiyonellerdir.

YYY homojen elektron gazları için tam olarak geçerli bir yaklaşımdır. Elektron yoğunluğunun çok hızlı değişmediği sistemlerde ise oldukça iyi sonuçlar verir. Fakat başarısının yanında bazı eksiklikleri de vardır. Örneğin uyarılmış enerji seviyeleri, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu beklenen bir sonuçtur. Zira YFT temel durum seviyesini baz alır. Ayrıca Van der Walls etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz.

3.5.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)

Yoğunluk gradyentinin büyük olduğu durumlarda değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamada yaygın kullanılan yöntemlerden biri genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY)'dir. Bu yaklaşımda elektron yoğunluğunun uzaysal değişimi hesaba katılır. GGY yaklaşımında spin polarizasyonu olmayan sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi

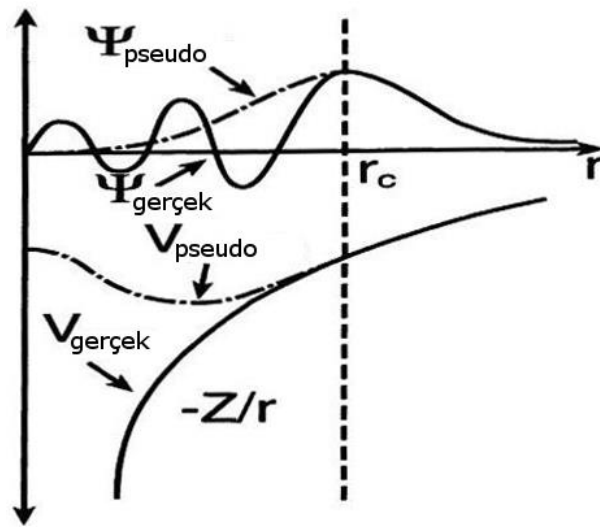
$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir. YYY'de $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ girdisi tek iken aksine GGY'de f fonksiyonu tek değildir ve pek çok farklı biçimi önerilir.

GGY ile YYY yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar vereceğini kesin olarak öngörmek zordur. GGY yaklaşımı genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlara nazaran daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri, temel durum özellikleri GGY ile daha doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonunu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir (Candan, 2011).

3.6. Psödo-potansiyel Yöntemi

Bloch teoremi, elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların ayrık bir setini kullanarak açılabilirliğini ifade eder. Fakat çekirdeğe sıkıca bağlı orbitalleri açmak ve kor bölgesindeki elektronların dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalga setine ihtiyaç duyulur. Üstelik tüm-elektron hesaplarını gerçekleştirmek ve elektronik dalga fonksiyonlarını bilgisayarda hesaplamak işlem yükünü çok fazla artıracaktır. Gerçekte ise kor elektronları çekirdeğin potansiyeline dâhil edildiğinden dolayı kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde etkileri yoktur; sadece çekirdeğe daha gevşek bağlı olan değerlik elektronları etkilidir. Psödo-potansiyel yaklaşımı çok az sayıda düzlem dalga baz seti kullanımı ile elektronik dalga fonksiyonlarının açılmasına izin verir (Philips, 1958; Cohen ve Heine, 1970; Yin ve Cohen, 1982).



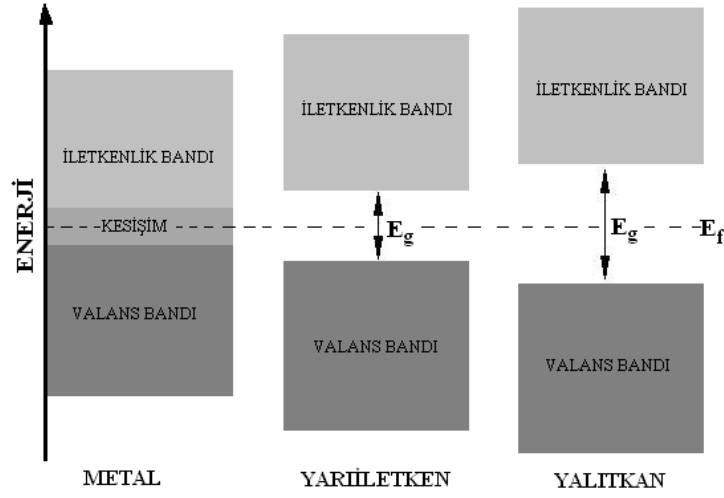
Şekil 3.3. Psödo-potansiyel ve psödo-dalga fonksiyonu.

3.7. Kristallerin Elektronik Bant Yapıları

Bir atomda elektronlar Pauli dışarlama ilkesine uygun olarak farklı enerji seviyelerini işgal ederler. Birden fazla atom bir molekül oluşturmak üzere bir araya geldiklerinde ise durum farklılaşır. Örneğin sekiz elektronlu ve elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^4$ şeklinde olan iki oksijen atomu bir O_2 molekül oluşturursa bu durumda $1s$ seviyesini işgal etmek isteyen toplamda dört elektron olacaktır. Ancak yine Pauli dışarlama ilkesine göre bu elektronların sadece ikisi, zıt spinli olacak şekilde $1s$ seviyesinde bulunabilir. Ortaya çıkan problemi çözmenin yolu $1s$ seviyesinin enerjileri birbirlerine çok yakın olan iki farklı seviyeye bölündüğünü düşünmektir. Molekülü oluşturan atomların sayısı arttıkça $1s$ seviyesindeki yarıma sayısı da o denli artacaktır. Kristaller için de durum aynıdır. Bir kristal, birden çok atomun küçük bir bölgede bir araya gelmesiyle oluşmuş düzenli bir yapıdır (cm^3 başına yaklaşık 10^{23} atom). Yani yarılmış enerji seviyeleri arasında fark yaklaşık 10^{-23} eV mertebesi kadar küçük olacaktır. Yani bu seviyeleri sürekli bir bant gibi düşünebiliriz.

Elektronlar, orbitalleri düşük enerji seviyelerinden başlayarak yüksek enerji seviyelere doğru doldururlar. Çok elektronlu yapılarda düşük enerji seviyesindeki orbitaller tam doludurlar ve katının fiziksel özelliklerini belirleyici bir katkı yapmazlar. Zira atom çekirdeğinin oluşturduğu potansiyel içinde hapsolmuşlardır. Ancak yüksek enerjili orbitallerdeki elektronlar bu potansiyeli yenebilir ve kristal içinde serbestçe hareket edebilirler. Bu nedenle katıların birçok özelliğinin belirlenmesinde, atomun son yörüngesindeki tam dolu olmayan orbitallerdeki serbest elektronlar önemlidir.

Metallerde dolu veya yarı dolu enerji bantları (valans bandı) ile yarı dolu veya boş enerji bantları (iletkenlik bandı) arasındaki enerji farkı yok ise elektronlar katı içinde serbestçe hareket edebilir. Bu nedenle elektriksel iletkenlikleri fazladır. Yalıtkanlarda ve yarıiletkenlerde ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasında bir yasak enerji aralığı (E_g) bulunur. Bir yalıtkan ile yarıiletken arasındaki farkı bu yasak enerji aralığının büyüklüğü belirler. Genellikle 0-3 eV aralığında bir E_g değerine sahip katılar yarıiletken, daha büyük değere sahip olanlar ise yalıtkan olarak sınıflandırılır. Örneğin uygulamada en sık rastlanan yarıiletkenlerden olan Silisyum için E_g değeri 1.12 eV kadar olup elektronlar küçük bir enerji ile iletkenlik bandına çıkabilmektedir (Aydoğan, 2014).



Şekil 3.4. Enerji bant yapısının sembolik gösterimi.

Şekil 3.4’de iletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda enerji bantları sembolik olarak gösterilmiştir. E_g yasak bant aralığını E_f ise fermi enerji seviyesini göstermektedir. Metallerde valans ve iletkenlik bandı arasında enerji farkı bulunmaz hatta bazen iç içe geçmişlerdir. Yasak enerji bandının büyüklüğü göre ise malzemelerin yarıiletken ya da yalıtkan olduğu sonucu çıkarılır.

Elektronik bant yapısı; elektronik iletkenlik, optik özellikler, elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal bozulmalar, mekanik ve manyetik özellikler gibi malzemenin doğal karakterini belirleyen birçok özelliğinin belirlenmesine katkıda bulunur (Körözlü, 2009).

3.8. Optik Özellikler

Maddelerin bir ışık demetine verdiği tepkiler frekansa bağlı olan kompleks dielektrik fonksiyonu aracılığıyla hesaplanır. Bu fonksiyon, reel ve sanal olmak üzere iki kısımdan oluşur ve

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.30)$$

biçiminde ifade edilir. Burada ε_1 ve ε_2 sırasıyla kompleks dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarıdır ve malzemenin verdiği tepkiye ait tüm bilgileri barındırır.

Dielektrik fonksiyonunun sanal ve reel kısımları birbirlerine aşağıdaki Kramers-Kronig bağıntıları ile bağlıdır:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.31)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'.$$

Eş. 3.30 ile verilen frekansa bağlı dielektrik fonksiyonu genellikle 2 ranklı ve 9 bileşenli bir tensör olarak ifade edilir:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

Katıların optik özelliklerini bilmek için, optik tepki fonksiyonunu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak gerekir. Bu dielektrik tensörünün sanal kısımları hesaplanabilirse buradan reel kısım da Kramers-Kronig bağıntıları ile hesaplanabilir. Böylece dielektrik fonksiyonu da hesaplanabilir. Dielektrik tensörünün sanal kısmı tensör formunda

$$Im\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} Im \varepsilon_{xx} & Im \varepsilon_{xy} & Im \varepsilon_{xz} \\ Im \varepsilon_{yx} & Im \varepsilon_{yy} & Im \varepsilon_{yz} \\ Im \varepsilon_{zx} & Im \varepsilon_{zy} & Im \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

olarak verilir.

Eş. 3.32'de ifade edilen dielektrik tensörünün 9 bileşeni vardır. Ancak kristallerin simetri özelliklerinden dolayı dielektrik tensörünün en çok 6 bağımsız bileşenini hesaplamak yeterli olur. Örneğin kübik kristallerin sadece köşegen bileşenleri vardır ve bunlar birbirine eşittir.

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \varepsilon. \quad (3.34)$$

Bu da kübik kristaller için tek bir bileşeni hesaplamanın yeterli olduğu anlamına gelir.

Ortorombik kristallerin de üç köşegen bileşenleri vardır fakat kübik kristallerden farklı olarak bu üç bileşen birbirlerinden farklıdır:

$$\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz} . \quad (3.35)$$

Trigonal, tetragonal ve altıgen yapıdaki kristallerin köşegen elemanlarında ikisi eşit olmak üzere iki bağımsız bileşenleri vardır:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz} . \quad (3.36)$$

Monoklinik yapılı kristallerde 4 bağımsız bileşen vardır:

$$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} . \quad (3.37)$$

Triklinik kristal yapılarda ise tüm bileşenler olmakla birlikte 6 tane birbirinden bağımsız bileşen bulunur:

$$\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}, \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}, \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy}, \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} . \quad (3.38)$$

3.8.1. Optik sabitler

Optik sabitler dielektrik tensörünün reel ve sanal bileşenleri aracılığıyla hesaplanır. Bazı optik sabitler aşağıda kısaca verilmiştir.

Enerji kayıp fonksiyonu: Dielektrik tensörünün reel ve sanal bileşenleri yardımıyla hesaplanır. Bu fonksiyon yüzey ve hacimde kaybolan enerji değerini gösterir. Yüzey enerji kayıp fonksiyonu $L_y(\omega)$, hacim enerji kayıp fonksiyonu ise $L_h(\omega)$ ile gösterilmiştir.

$$L_y(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_1 + 1} . \quad (3.39)$$

$$L_h(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} . \quad (3.40)$$

Kırılma indisi: Dielektrik tensörünün reel ve sanal bileşenleri yardımıyla kırılma indisi

$$n(\omega) = \left[1/2 \{ [(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2]^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \} \right]^{1/2} \quad (3.41)$$

şeklinde ifade edilir.

Sönüm katsayısı: Sönüm katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$k(\omega) = \left[1/2 \{ [(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2]^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \} \right]^{1/2} \quad (3.42)$$

Yansıtıcılık katsayısı: Kırılma indisi ve sönüm katsayısı yardımıyla yansıtıcılık katsayısı

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.43)$$

bağıntısıyla elde edilir.

Soğurma katsayısı: Sönüm katsayısı kullanılarak α soğurma aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (3.44)$$

Valans elektronların etkin sayısı: N_{eff} ile gösterilir ve birim hücredeki valans elektronların etkin sayısını ifade eder:

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi e^2 N_a \hbar^2} \int_0^{E_0} \varepsilon_2(E) E dE . \quad (3.45)$$

Burada N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e elektronun yükü, m ise elektronun kütlesidir. Bu denklem soğurma süreci hakkında bilgi veren iki toplam kuralından ilkidir.

Etkin optik dielektrik sabiti: İkinci toplam kuralı ise etkin optik dielektrik sabitini (ϵ_{eff}) veren ifade olup sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arasındaki geçişlerin dielektrik sabitine olan katkısını belirlememizi sağlar.

$$\epsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E^{-1} dE. \quad (3.46)$$

3.9. Fonon Kavramı

Kristalleri oluşturan atomlar bulundukları örgüde bir denge noktası etrafında sürekli titreşim halindedir. Bu titreşimler enine, boyuna ya da her ikisinin birleşimi şeklinde olabilir. Titreşimler dalgalarla temsil edilebilir ve bu titreşim dalgaları kristal boyunca periyodik olarak devam eder. Bu örgü titreşim dalgalarının sahip olduğu enerjiler kuantumludur ve enerjiyi taşıyan bu kuantuma fonon denir (Aydoğan, 2014). Fononlar bozon olduklarından Bose-Einstein istatistiğine uyarlar. Yani aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Katılarda bir yerdeğiştirme dalgasının iletimi her biri $\hbar\omega$ enerji ve $\hbar k$ momentum taşıyan bir veya daha fazla fononun hareketi olarak kabul edilir.

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için önem teşkil eder. Isı ısıtması, ısı iletimi, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fonon titreşimleri ile ilgilidir.

3.9.1. Üç boyutta örgü titreşimleri

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle elde edilir. Birim hücresinde n tane atom bulunan N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad (3.47)$$

olur. Birim hücreler lineer bağımsız olan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ baz vektörleri ile tanımlanırlar. Orijin $l=(0,0,0)$ olmak üzere, $\vec{R}_L$ örgü vektörü Birim hücrenin baz vektörleri cinsinden

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (3.48)$$

olarak ifade edilebilir. Burada n_1, n_2 ve n_3 tamsayıdır. Birim hücre içindeki i . atomun konumu

$$\vec{r}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i^i < 1 \quad (3.49)$$

şeklinde verilir. Harmonik yaklaşımda denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi bu küçük yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yer değiştirme ifadesi

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (3.50)$$

olarak verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınırsa

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_L) + \sigma(u^3) \quad (3.51)$$

ifadesi elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L)$ katsayıları atomlar arası kuvvet sabitleridir ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{dE}{du_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (3.52)$$

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) = \left. \frac{\partial E}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}'_L)} \right|_0 \quad (3.53)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 3.53'deki ikinci türev denge konumunu hesaplamaktadır. Eş. 3.51 ile verilen E ifadesinin $u_{\alpha i}(\vec{R}_L)$ 'ye göre türevi $\vec{R}_i$ konumunda olan atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir:

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial E}{\partial u_i(\vec{R}_L)} = \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}'_L) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}'_L) + \sigma(u^2) . \quad (3.54)$$

Eş. 3.54’de verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişkilidir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri yalnızca $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (3.55)$$

biçiminde verilir. Yazılan son eşitlik kristalin potansiyel enerjisinin öteleme simetrisi altında değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 3.52’e göre klasik hareket denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') . \quad (3.56)$$

Bu denklemin çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (3.57)$$

şeklindedir ve $\vec{q}$ ’nin izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 3.56 ifadesinde Eş. 3.57 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) \cdot u_j \quad (3.58)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier dönüşümü şu şekilde tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} . \quad (3.59)$$

$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ ifadesi $3n \times 3n$ boyutunda bir matristir ve kristalin dinamik matrisi olarak adlandırılır. Bu matris

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) *)^T \quad (3.60)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) * \quad (3.61)$$

hermitik özelliği gösterir. Eş. 3.56'nın özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için $3n$ çözüme sahiptir $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m = 1, 2, 3, \dots, n$ değerlerini alır ve $\omega_m^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dispersiyon bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisi hermitik olduğu için $u_{i,q}^m$ özvektörleri ortonormallik ve kapalılık bağıntılarını

$$\sum_i u_{i,\vec{q}}^m * u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (3.62)$$

$$\sum_i u_{\alpha i,\vec{q}}^m * u_{\alpha j,\vec{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (3.63)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler (Soyalp, 2002).

3.9.2. Fonon frekanslarının durum yoğunluklarının hesaplanması

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörleri içinde fonon frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu, her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gereklidir. Sonrasında

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.64)$$

bağıntısı kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Buradaki $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω_c ise birim hücre hacmidir. Eş. 3.64 ile verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonunu kullanmak uygun olur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (3.65)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta = 1$, diğer durumlarda ise $\theta = 0$ olur. Burada $\Delta\omega \cong 0.005$ THz olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun zaman alır. Hesaplamalar sonucunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.



4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Perovskit LuRhO₃ Kristali

Lutesyum (Lu) atom numarası 71 olan, uygulama alanı henüz bulunmayan, lantanit serisinin son elemanı olan, ender bulunan bir elementtir. Rodyum (Rh) atom numarası 45 olan, oldukça az bulunan değerli bir geçiş metalidir. Oksijen (O) ise atom numarası 8 olan ve büyük ölçüde reaktif olan bir ametaldir.

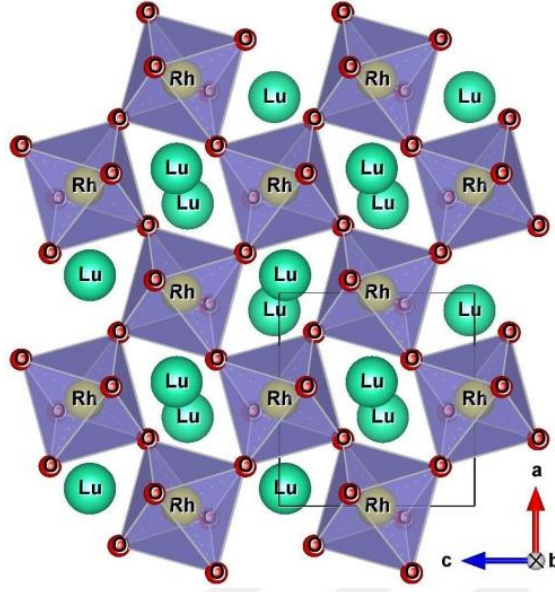
LuRhO₃ (Lutesyum Rodyum Oksit) kristali 6 GPa basınç, 1300 K sıcaklık altında Lu₂O₃ ve Rh₂O₃ bileşiklerinin reaksiyonu ile sentezlenerek incelenmiştir (Yi ve ark., 2013). Manyetik özellik göstermeyen LuRhO₃, simetrik uzay grubu Pnma (No. 62) olan, basit ortorombik yapıda bir perovskit kristalidir ve birim hücresinde her biri 5 atomdan oluşan 4 molekül olmak üzere toplam 20 atom bulunur (Yi ve ark., 2013).

Deneyisel olarak örgü parametreleri $a=5.66981 \text{ Å}$, $b=7.51205 \text{ Å}$, $c=5.18520 \text{ Å}$ hacim 220.84750 Å^3 yoğunluk ise $\rho=9.801 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir (Yi ve ark., 2013). Kristalin deneyisel atomik pozisyonları ve Wyckoff pozisyonları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Elektronik bant yapısıyla ilgili teorik herhangi bir çalışma yoktur. Deneyisel olarak yasak bant aralığı 2.2 eV olarak belirlenmiştir (Yi ve ark., 2013).

Çizelge 4.1. Ortorombik LuRhO₃ kristalinin deneyisel atomik pozisyonları (Yi ve ark., 2013)

Atom	Wyckoff Pozisyonu	x	y	z
Lu	4c	0.0822	0.2500	0.9721
Rh	4b	0.0000	0.0000	0.0500
O (1)	4c	0.4420	0.2500	0.1386
O (2)	8d	0.3132	0.0660	0.6764
O (3)	8d	0.3132	0.0660	0.6764



Şekil 4.1. LuRhO₃ kristalinin yapısı ve birim hücresi.

4.2. ABINIT Paket Programı

ABINIT paket programı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine (YFT) dayanan ve bu teorinin gerektirdiği hesaplamaları bilgisayarlar aracılığıyla yapan açık kaynak kodlu bir paket programdır. Abinit projesinin yapımına 1997 yılında Xavier GONZE ve arkadaşları tarafından başlanmış, 2000 yılının Aralık ayında ise ilk sürümü halka açılmıştır. O zamandan bu yana geliştirici ve kullanıcı sayısı hızla artan ve sürekli olarak güncellenen bir programdır.

Abinit programı malzemelerin fiziksel özellikleri ile ilgili oldukça geniş bir hesaplama imkânı sunmaktadır. Metal, yalıtkan ve yarıiletken materyallerin örgü parametreleri, bağ açıları, atom konumları, elastik özellikleri, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri, lineer ve lineer olmayan optik özellikleri, elektronik özellikleri (elektronik bant yapısı, iletken/yalıtkan karakterizasyonu), manyetik özellikleri, dinamik ve termodinamik özellikleri (fonon dispersiyonu, entropi, serbest enerji, ısı sığası vs.), gibi birçok hesap yapabilir. Abinit sadece Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi değil, ayrıca Çok Cisim Pertürbasyon Teorisi ve Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi tabanlı olarak da çalışabilir.

Abinit, değiş-tokuş etkisini YYY, GGY gibi değişik psödo-potansiyel yaklaşımları kullanarak hesaplar. Periyodik tablodaki hemen hemen bütün elementler

için norm-korunumlu psödo-potansiyeller Abinit'in web sayfasında (www.abinit.org) mevcuttur. Bunun dışında yeni psödo-potansiyeller oluşturmayı sağlayan yazılımlar da mevcuttur ve bunlar da belli testlerden geçtikten sonra kullanılabilir.

Bu alışmada ABINIT paket programı yardımıyla LuRhO_3 kristalinin bir takım fiziksel özellikleri YYY ve GGY psödo-potansiyel yaklaşımları altında incelenmiş ve elde edilen hesaplama sonuçları yorumlanmıştır.



5. BULGULAR

5.1. Giriş

Bu tez çalışmasında ortorombik yapıya sahip LuRhO_3 kristalinin yapısal, elektronik, optik ve dinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) ile incelenmiştir. Hesaplamalar ABINIT paket programı yardımıyla yapılmıştır. Bulguların optimizasyon kısmındaki hesaplamalar hem yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) hem de genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) psödo-potansiyelleri kullanılarak yapılmıştır. Elektronik, optik ve dinamik hesaplamalarda ise bu iki yaklaşımdan deneysel değerlerle daha uyumlu sonuçlar veren YYY optimizasyon değerleri esas alınmış ve hesaplamaların tamamı YYY altında yapılmıştır.

5.2. LuRhO_3 Kristalinin Yapısal Optimizasyonu

Yapısal optimizasyon; kesme enerjisinin, k noktaları sayısının, hacmin (örgü sabitlerinin) ve atomik pozisyonların optimizasyonu olmak üzere dört basamakta ele alınmıştır. YYY ve GGY psödo-potansiyel yaklaşımlarının her ikisi de kullanılarak elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

5.2.1. Kesme enerjisi optimizasyonu

Bloch teoremine göre elektrona ait dalga fonksiyonu herhangi bir $\vec{k}$ noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Payne ve ark., 1992). Buna göre düzlem dalga seti

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (5.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadede düzlem dalga seti sonsuz terime sahiptir. Fakat uygulamada belirli bir sayıda düzlem dalga seti alınmalıdır. Her bir farklı sayıdaki düzlem dalga seti,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (5.2)$$

kinetik enerji değerine karşılık gelen Schrödinger denkleminin çözümleridir. Sonuçta Eş. 5.1'deki sonsuz toplamı belirli bir sayıda düzlem dalga seti olarak sonlandırmalıyız. Bu da sistemin belirli bir değerden daha küçük kinetik enerjiye sahip çözümlerini almak demektir. Kinetik enerjinin bu sınır değerine kesme veya kesilim enerjisi denir ve

$$E_{kes} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{kes}^2 \quad (5.3)$$

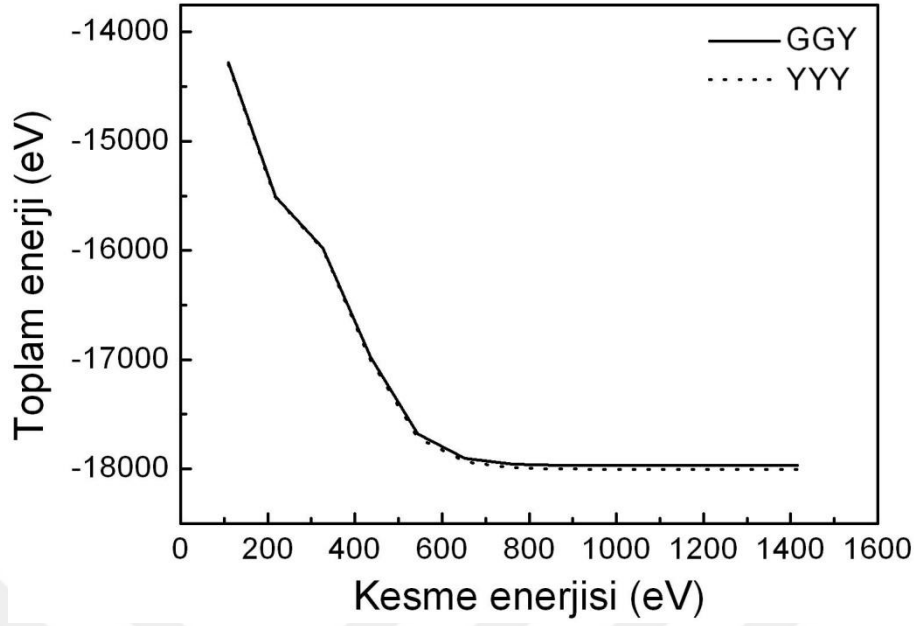
ile ifade edilir. Dolayısıyla belirli sayıda alınan düzlem dalga seti,

$$\phi_k(r) = \sum_{|\vec{G}+\vec{k}| < G_{kes}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (5.4)$$

biçiminde bir sonlu toplama indirgenir.

Kesme enerjisinin değerini fazla küçük almak toplam enerji hesaplamalarındaki hata oranını arttıracaktır. Fazla büyük almak ise hesaplama yükünün oldukça fazla olmasına neden olacaktır. Bu nedenle uygun bir ara değer belirlemek gerekir.

YYY ve GGY yaklaşımları altında 100-1400 eV arası kesme enerjilerine karşılık gelen toplam enerjiler Şekil 5.1'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5.1. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO₃ kristalinin kesme enerjisi-toplam enerji grafiği.

Grafikten görüldüğü üzere her iki yaklaşım altında da yaklaşık 900 eV'nin üstü değerlerdeki kesme enerjileri için toplam enerjideki değişim çok küçük olmaktadır. Bu nedenle 1100 eV değerinde bir kesme enerjisi uygun bulunmuştur. Daha sonraki basamakların tamamında burada bulunan kesme enerjisi değeri kullanılmıştır.

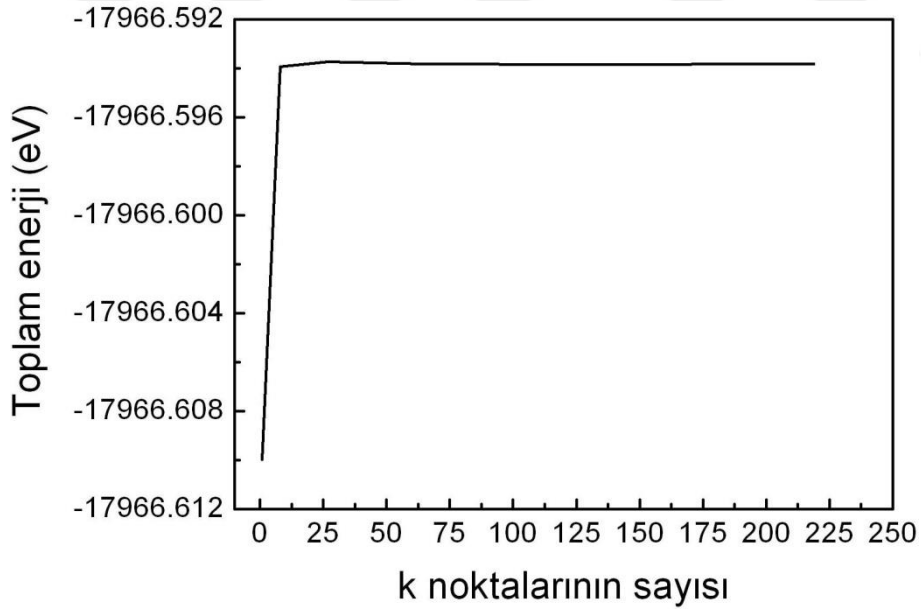
5.2.2. k -noktaları sayısının optimizasyonu

YFT hesaplamaları yaparken karşılaşılan sorunlardan biri hesaplamaların dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirmesidir. Bu integraller ters uzayda tanımlanır ve sadece Brillouin bölgesi içindeki mümkün $\vec{k}$ dalga vektörü değerleri üzerinden alınır. Bu tip integraller çok sayıda k -noktası kullanmayı gerektirdiğinden YFT için ağır işlem yüküne neden olurlar. Bu zorluğu aşmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntem Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilmiştir (Monkhorst-Pack, 1976). Bu yöntemi kullanmak için karar vermemiz gereken şey, ters uzaydaki her bir doğrultu için kaç tane k -noktası kullanılmasının uygun olacağıdır. Ters uzayda her bir doğrultu için eşit miktarda M tane k -noktası kullanmak demek hesaplamalarda $M \times M \times M$ tane k -noktası kullanmak demektir. Fakat M 'den daha büyük sayıda k -noktası kullanmanın hesaplamalarda daha

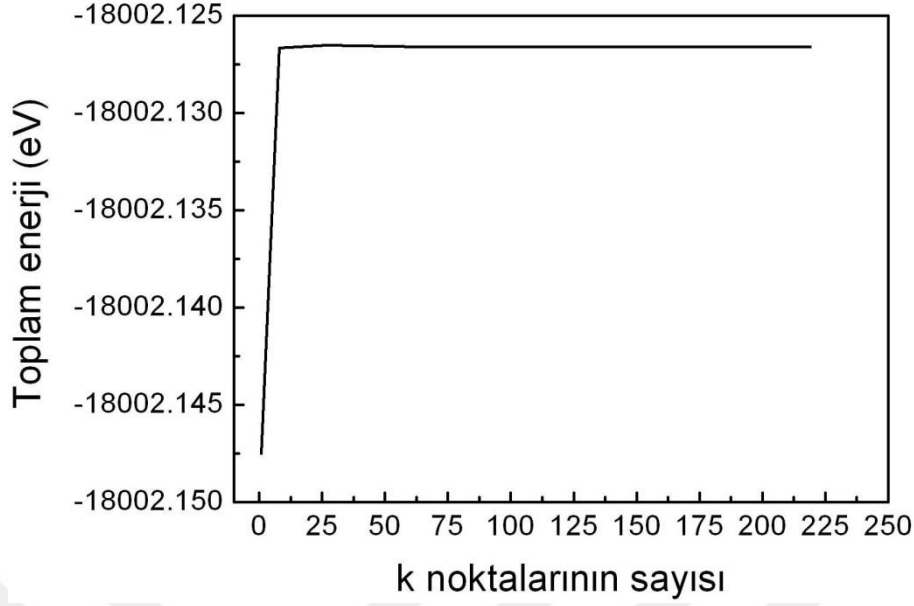
yüksek hassasiyette sonuçlar vereceği de açıktır. Peki, pratikte kaç tane k -noktası kullanacağımızı nasıl belirleyeceğiz?

Yapılması gereken şey, küçük bir M değerinden başlamak ve M 'yi azar azar arttırarak her bir M sayısına karşılık gelen toplam enerjiyi hesaplamaktır. M değeri büyüdükçe ardışık her iki hesaplamada toplam enerjiler arasındaki fark git gide küçülecektir. Başka bir deyişle M değeri arttıkça toplam enerji belli bir değere yakınsayacaktır. Öyleyse ardışık iki toplam enerji arasında fark belli bir tolerans değerinden küçük olduğunda işlemi kesmek ve son işlemdeki M değerini uygun değer olarak kabul etmek mümkündür. Bu çalışmada k -noktası optimizasyonu bu mantıkla yapılmıştır.

Bir önceki basamakta bulunan 1100 eV'lik kesme enerjisi ve deneysel örgü sabitleri kullanmış ve k noktalarının sayısı $2 \times 2 \times 2$ (1 simetri noktası) değerinden $12 \times 12 \times 12$ (216 simetri noktası) değerine kadar arttırılarak bu değerlere karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanmış ve grafiği çizilmiştir. GGY ve YY yaklaşımları altındaki sonuçlar sırasıyla Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.2. GGY yaklaşımına göre LuRhO_3 kristalinin toplam enerjisinin k noktalarının sayısına göre değişimi.

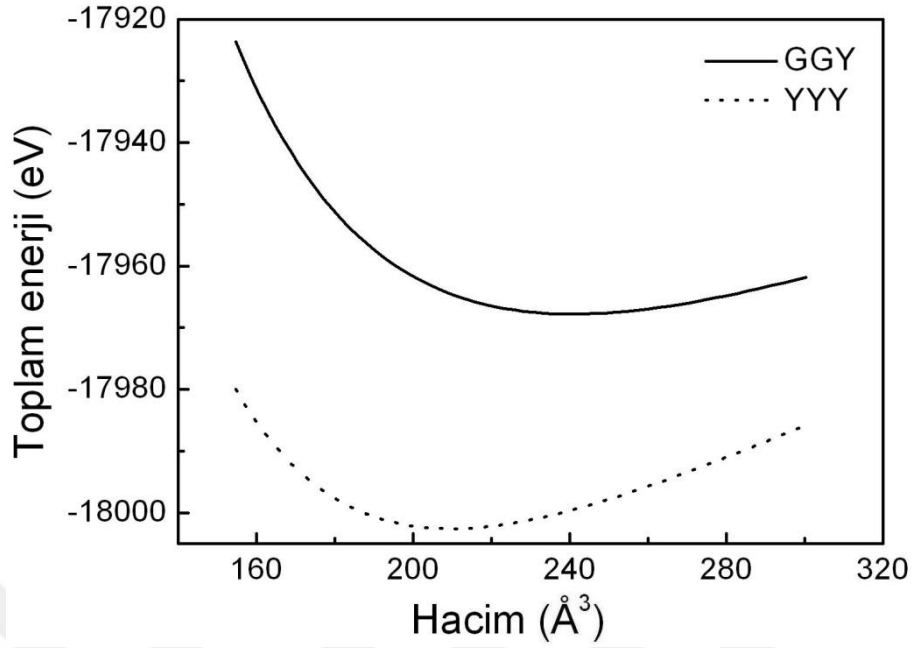


Şekil 5.3. YYY yaklaşımına göre LuRhO₃ kristalinin toplam enerjisinin k noktalarının sayısına göre değişimi.

Yukarıdaki grafiklere bakıldığında GGY ve YYY psödo-potansiyel yaklaşımlarının her ikisi için de yaklaşık 60 k-nokta sayısından sonra toplam enerjisin neredeyse değişmediği görülmektedir. Bu nedenle k-noktalarının sayısının optimum değeri 8x8x8 (64 k-noktası) olarak belirlenmiş olup daha sonraki basamakların tamamında bu değer kullanılmıştır.

5.2.3. Hacim optimizasyonu

Hacim optimizasyonu aşamasında amaç, kristalin farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji ve basıncın hesabını yapmak ve bu nicelikler arasındaki ilişkiye bakarak kristale uygun olan örgü sabitlerini bulmaktır. Böylece uygun olan teorik örgü parametreleri belirlenebilir. Bu amaçla deneysel hacim değeri olan 220.848 Å³ civarındaki hacim değerlerine karşılık gelen toplam enerji ve basınç değerleri hesaplanmıştır. Hem YYY hem de GGY yaklaşımları altında 155 Å³ ile 300 Å³ arası hacim değerlerinin toplam enerji ile ilişkisi Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



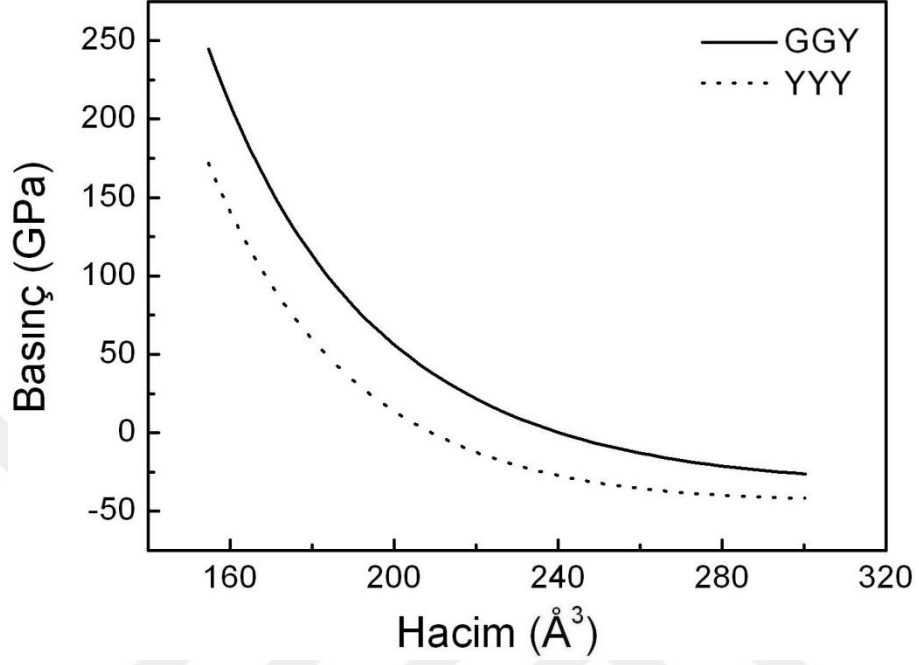
Şekil 5.4. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO₃ kristalinin hacim-toplam enerji ilişkisi.

Hacim-toplam enerji grafiğine göre minimum toplam enerjiye karşılık gelen örgü parametrelerinin YYY ve GGY için değerleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. YYY için sapma oranları, hesaplanan değerlerin gerçek değerden yüzde ne kadar az olduğunu, GGY için ise yüzde ne kadar çok olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre YYY değerleri GGY değerlerine nazaran deneysel değerlere daha yakın olduğundan optimize değerler olarak, YYY sonuçları alınmıştır. Sonraki basamaklarda hesaplar yapılırken bu örgü parametreleri esas alınmıştır.

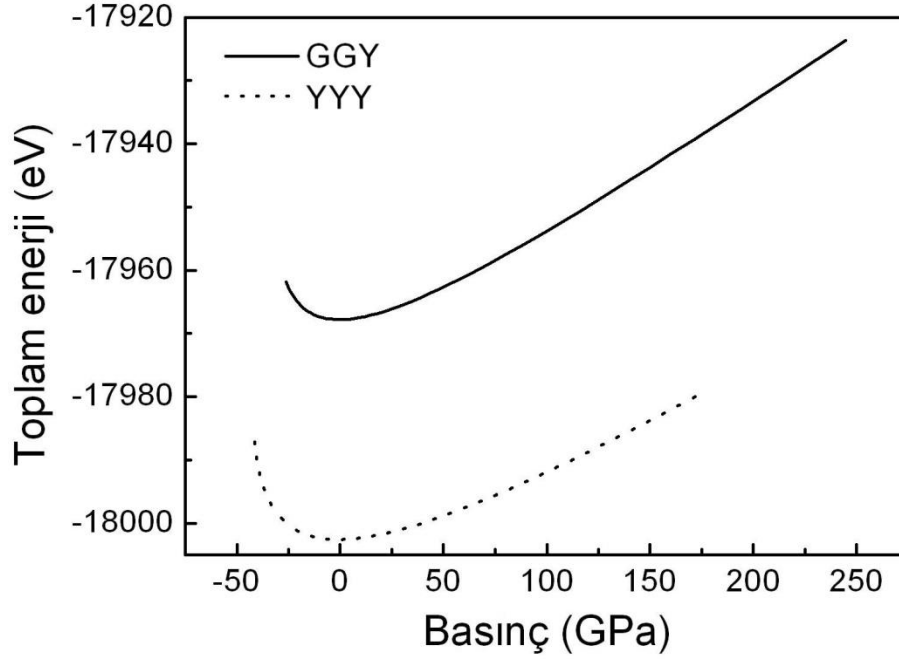
Çizelge 5.1. LuRhO₃ kristalinin deneysel (Yi ve ark., 2013) ve hesaplanan örgü parametreleri

LuRhO ₃	Deneysel	Bu çalışma (YYY)	Sapma (%) (YYY)	Bu çalışma (GGY)	Sapma (%) (GGY)
a(Å)	5.66981	5.55867	1.96	5.84760	3.14
b(Å)	7.51205	7.40092	1.48	7.68985	2.37
c(Å)	5.18520	5.07407	2.14	5.36301	3.43
Hacim(Å ³)	220.848	208.744	5.48	241.160	9.20

Hacim-basınç arasındaki ilişki Şekil 5.5'te ve son olarak basınç-toplam enerji ilişkisi Şekil 5.6'daki grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 5.5. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO₃ kristalinin hacim-basınç ilişkisi.



Şekil 5.6. GGY ve YYY yaklaşımlarına göre LuRhO₃ kristalinin basınç-toplam enerji ilişkisi.

Basınç-hacim grafiğinde görüldüğü üzere basınç artışıyla hacim azalmaktadır. Sıfır basınca karşılık gelen hacim değerleri YYY için $208 \text{ \AA}^3$, GGY için ise $241 \text{ \AA}^3$ olarak okunmaktadır. Basınç-toplam enerji grafiğinde YYY için sıfır basınca karşılık gelen toplam enerji -18000 eV , GGY için ise -17967 eV olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca LuRhO_3 kristalinin deneysel, GGY yaklaşımı ile hesaplanan ve YYY yaklaşımı ile hesaplanan atomik pozisyonları sırasıyla Çizelge 5.2, 5.3 ve 5.4'te verilmiştir. Görüldüğü üzere YYY değerleri GGY değerlerine nazaran deneysel değerlerle daha yakındır. Bu nedenle sonraki basamaklarda atomik pozisyonların YYY için bulunan değerlerler kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.



Çizelge 5.2. LuRhO₃ kristalinin deneysel atomik pozisyonları (Yi ve ark., 2013)

Atom	x	y	z
Lu(1)	0.0822	0.2500	0.9721
Lu(2)	0.4178	0.7500	1.4721
Lu(3)	-0.0822	0.7500	-0.9721
Lu(4)	0.5822	0.2500	-0.4721
Rh(1)	0.0000	0.0000	0.0500
Rh(2)	0.5000	0.0000	0.0000
Rh(3)	0.0000	0.5000	0.5000
Rh(4)	0.5000	0.5000	0.0000
O(1)	0.4420	0.2500	0.1386
O(2)	0.0580	0.7500	0.6386
O(3)	-0.4420	0.7500	-0.1386
O(4)	0.9420	0.2500	0.3614
O(5)	0.3132	0.0660	0.6764
O(6)	0.1868	-0.0660	1.1764
O(7)	-0.3132	0.5560	-0.6764
O(8)	0.8132	0.4340	-0.1764
O(9)	-0.3132	-0.0660	-0.6764
O(10)	0.8132	0.0660	-0.1764
O(11)	0.3132	0.4340	0.6764
O(12)	0.1868	0.5560	1.1764

Çizelge 5.3. LuRhO₃ kristalinin GGY yaklaşımı ile hesaplanan atomik pozisyonları

Atom	x	y	z
Lu(1)	0.0822	0.2500	0.9721
Lu(2)	0.4178	0.7500	1.4721
Lu(3)	-0.0822	0.7500	-0.9721
Lu(4)	0.5822	0.2500	-0.4721
Rh(1)	0.0000	0.0000	0.5000
Rh(2)	0.5000	0.0000	0.0000
Rh(3)	0.0000	0.5000	0.5000
Rh(4)	0.5000	0.5000	0.0000
O(1)	0.4476	0.2500	0.1339
O(2)	0.0524	0.7500	0.6339
O(3)	-0.4476	0.7500	-0.1339
O(4)	0.9476	0.2500	0.3661
O(5)	0.3098	0.0642	0.6795
O(6)	0.1903	-0.0642	1.1795
O(7)	-0.3098	0.5642	-0.6795
O(8)	0.8098	0.4358	-0.1795
O(9)	-0.3098	-0.0642	-0.6795
O(10)	0.8098	0.0642	-0.1795
O(11)	0.3098	0.4358	0.6795
O(12)	0.1903	0.5642	1.1795

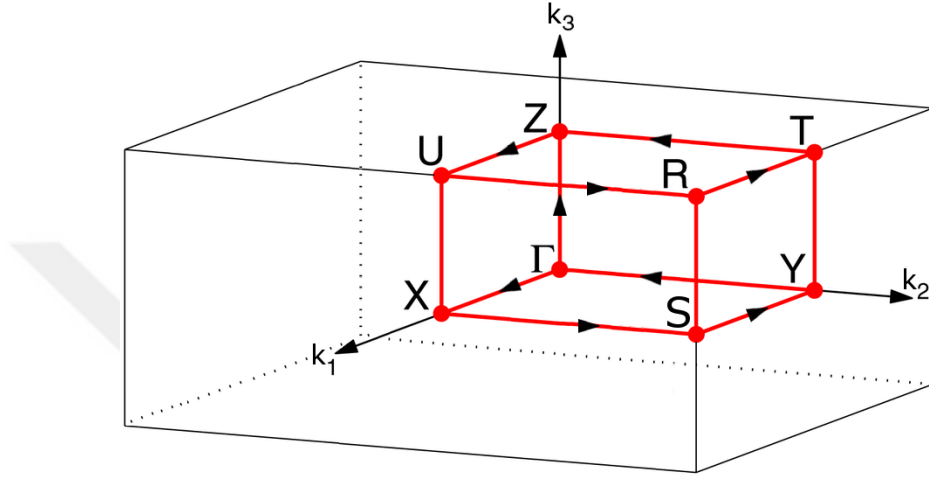
Çizelge 5.4. LuRhO₃ kristalinin YYY yaklaşımı ile hesaplanan atomik pozisyonları

Atom	x	y	z
Lu(1)	0.0822	0.2500	0.9721
Lu(2)	0.4178	0.7500	1.4721
Lu(3)	-0.0822	0.7500	-0.9721
Lu(4)	0.5822	0.2500	-0.4721
Rh(1)	0.0000	0.0000	0.5000
Rh(2)	0.5000	0.0000	0.0000
Rh(3)	0.0000	0.5000	0.5000
Rh(4)	0.5000	0.5000	0.0000
O(1)	0.4347	0.2500	0.1456
O(2)	0.0653	0.7500	0.6456
O(3)	-0.4347	0.7500	-0.1456
O(4)	0.9347	0.2500	0.3544
O(5)	0.3126	0.0670	0.6727
O(6)	0.1874	-0.0670	1.1727
O(7)	-0.3126	0.5670	-0.6727
O(8)	0.8126	0.4330	-0.1727
O(9)	-0.3126	-0.0670	-0.6727
O(10)	0.8126	0.0670	-0.1727
O(11)	0.3126	0.4330	0.6727
O(12)	0.1874	0.5670	1.1727

5.3. LuRhO₃ Kristalinin Elektronik Bant Yapısı ve Durum Yoğunluğu

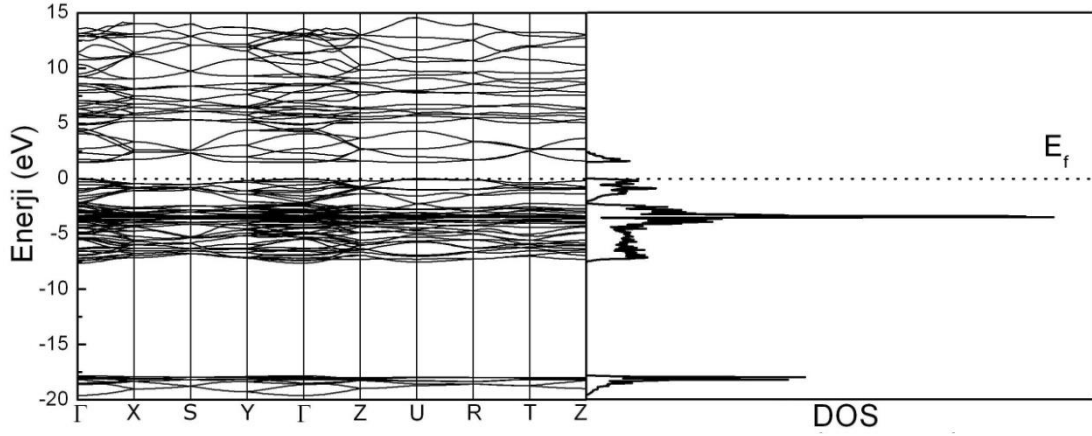
Bir önceki hacim optimizasyonu basamağında YYY için elde edilen optimum değerler GGY yaklaşımına göre deneysel değerlerle daha uyumlu olduğundan, bu ve bundan sonraki aşamalarda hesaplamalar sadece YYY kullanılarak yapılmış ve hesaplamalarda YYY için bulunan optimize değerler esas alınmıştır. Bu aşamaların ilki LuRhO₃ kristalinin elektronik bant yapısının incelenmesidir.

Bunun için ilk olarak kristalin birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarını ihtiva eden bir yol belirlemek gerekir. Bu yol; $\Gamma(0.0,0.0,0.0)$, $X(0.5,0.0,0.0)$, $S(0.5,0.5,0.0)$, $Y(0.0,0.5,0.0)$, $\Gamma(0.0,0.0,0.0)$, $Z(0.0,0.0,0.5)$, $U(0.5,0.0,0.5)$, $R(0.5,0.5,0.5)$, $T(0.0,0.5,0.5)$ ve $Z(0.0,0.0,0.5)$ şeklinde alınmıştır. Ortorombik LuRhO_3 kristali için bu yüksek simetri noktaları ve gidilen yol Şekil 5.7’de gösterilmiştir.

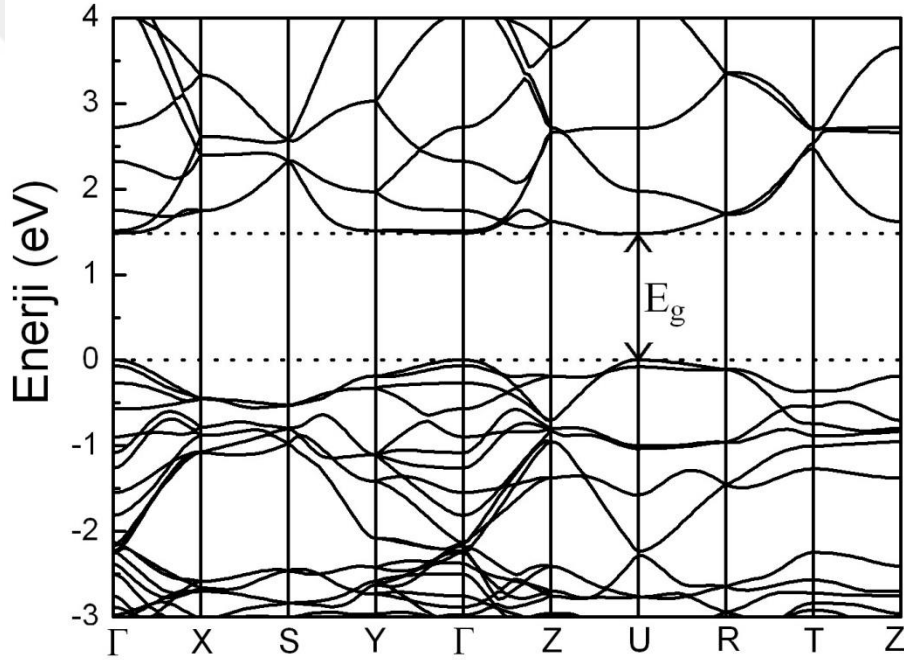


Şekil 5.7. Ortorombik yapıya sahip LuRhO_3 kristalinin birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları.

Söz konusu kristal yapının birim hücresinde her biri 5 atomdan oluşan 4 tane LuRhO_3 molekülü olmak üzere toplam 20 atom bulunmaktadır. Lu, Rh ve O atomlarının valans elektronları sırasıyla $4f^{14} 5d^1 6s^2$, $4d^8 5s^1$ ve $2s^2 2p^4$ şeklindedir. Lu, Rh ve O için toplam valans elektron sayıları sırasıyla 68, 36 ve 72’dir. Dolayısıyla bileşik toplamda 88 valans bandına sahiptir. Buna ek olarak 42 adet bant, iletim bandı olarak seçilmiştir. Fermi seviyesinin sıfır olarak seçildiği LuRhO_3 kristalinin elektronik bant yapısı toplam durum yoğunluğu ile birlikte Şekil 5.8’deki grafikte gösterilmiştir. Yasak bant aralığının daha iyi görülmesi açısından -2 ile 3 eV enerji aralığında elektronik bant yapısı Şekil 5.9’da gösterilmiştir.



Şekil 5.8. LuRhO₃ kristalinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (keyfi birimlerde).



Şekil 5.9. LuRhO₃ kristalinin -3 ile 4 eV enerji aralığında elektronik bant yapısı.

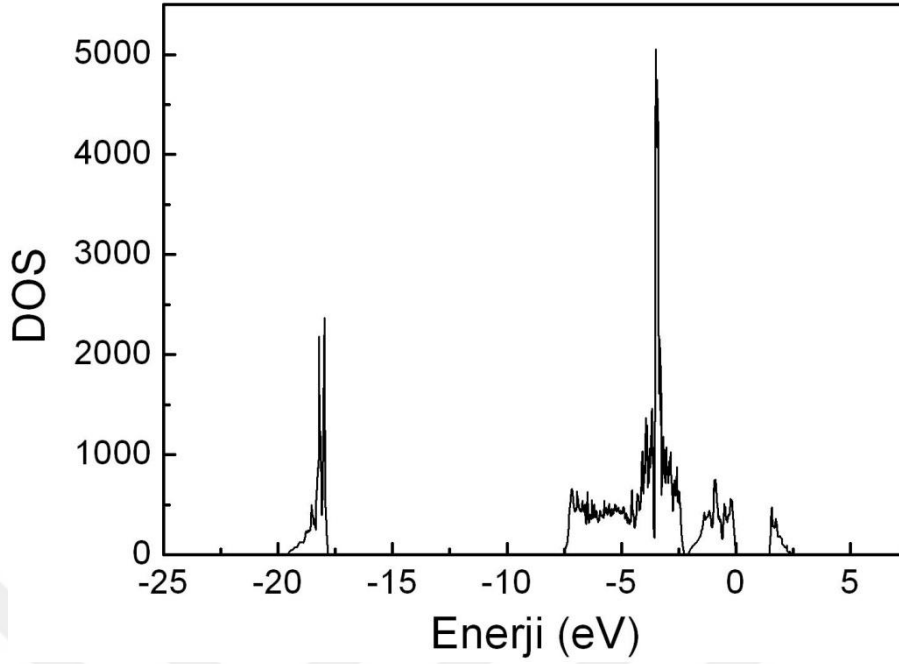
Bilindiği üzere valans bandının tepesi ile iletim bandının dibi arasındaki enerji farkı yasak bant aralığını verir. LuRhO₃ kristali U'dan U'ya direkt bant aralığına sahiptir ve değeri 1.476 eV olarak hesaplanmıştır. Bu da LuRhO₃ kristalinin bir yarıiletken malzeme olduğunu gösterir. Deneysel yasak bant aralığı 2.20 eV'dir. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile hesaplanan enerji bant aralıkları kullanılan psödo-potansiyeller nedeniyle deneysel değerlerden daha küçük çıkar. Dolayısıyla bu,

beklenen bir sonuçtur. Ayrıca kristalin tüm yüksek simetri noktaları için valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkları Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Perovskit LuRhO_3 kristalinin yüksek simetri noktalarına göre hesaplanan enerji dağılımları

Enerji dağılımları (eV)							
$\Delta E_{\Gamma-\Gamma}$	1.480	ΔE_{X-S}	2.274	ΔE_{S-U}	2.318	ΔE_{Z-U}	1.614
$\Delta E_{\Gamma-X}$	1.927	ΔE_{X-Y}	1.930	ΔE_{S-R}	2.428	ΔE_{Z-R}	1.723
$\Delta E_{\Gamma-S}$	2.015	ΔE_{X-Z}	1.933	ΔE_{S-T}	2.682	ΔE_{Z-T}	1.977
$\Delta E_{\Gamma-Y}$	1.671	ΔE_{X-U}	1.743	ΔE_{Y-Y}	1.698	ΔE_{U-U}	1.476
$\Delta E_{\Gamma-Z}$	1.674	ΔE_{X-R}	1.852	ΔE_{Y-Z}	1.702	ΔE_{U-R}	1.585
$\Delta E_{\Gamma-U}$	1.484	ΔE_{X-T}	2.106	ΔE_{Y-U}	1.512	ΔE_{U-T}	1.839
$\Delta E_{\Gamma-R}$	1.593	ΔE_{S-S}	2.849	ΔE_{Y-R}	1.621	ΔE_{R-R}	1.815
$\Delta E_{\Gamma-T}$	1.847	ΔE_{S-Y}	2.505	ΔE_{Y-T}	1.875	ΔE_{R-T}	2.069
ΔE_{X-X}	2.186	ΔE_{S-Z}	2.509	ΔE_{Z-Z}	1.804	ΔE_{T-T}	2.833

Şekil 5.10’da kristalinin toplam durum yoğunluğu verilmiştir. Durum yoğunluğu birim enerji aralığında bulunan durumların sayısıdır. Durum yoğunluklarına bakılarak katıların iletken, yalıtkan ya da yarıiletken olduklarına dair bilgi edinilebilir. Grafikten görüldüğü üzere -7.5 ile 0 eV aralığında valans elektronlarının durum yoğunluğuna katkısı çok fazladır. -19.5 ile -17.8 aralığında ise valans elektronlarının durum yoğunluğuna bir miktar katkısı görülmektedir. 1.5 ile 2.4 eV aralığında ise iletkenlik elektronlarının durum yoğunluğuna katkısı azdır. Bu grafikten de malzemenin yaklaşık 1.5 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken olduğu görülebilir.



Şekil 5.10. LuRhO₃ toplam durum yoğunluğu (keyfi birimlerde).

5.4. LuRhO₃ Kristalinin Optik Özellikleri

Bu bölümde LuRhO₃ kristalinin lineer optik özellikleri incelenmiştir. Kristalin kompleks dielektrik fonksiyonu YYY yöntemi kullanılarak ABINIT paket programı ile hesaplanmıştır. LuRhO₃ kristali ortorombik yapıda olduğundan yalnızca 3 ana eksen için hesap yapmak yeterlidir (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz}). Bu dielektrik fonksiyonu sayesinde yüzey ve hacim enerji kayıp fonksiyonları, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yansıtıcılık katsayısı, soğurma katsayısı, etkin optik dielektrik sabiti ve valans elektronlarının etkin sayısı hesaplanmış ve foton enerjisine bağlı grafikleri çizilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla kristalin optik özellikleri hakkında önceden yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle elde edilen verileri başka çalışmalarla kıyaslama şansı olmamıştır.

5.4.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu

Lineer kompleks dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımlardan oluşur. Kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı kristalin fiziksel özellikleri hakkında bilgi verirken, sanal kısmı ise foton enerji kayıpları hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

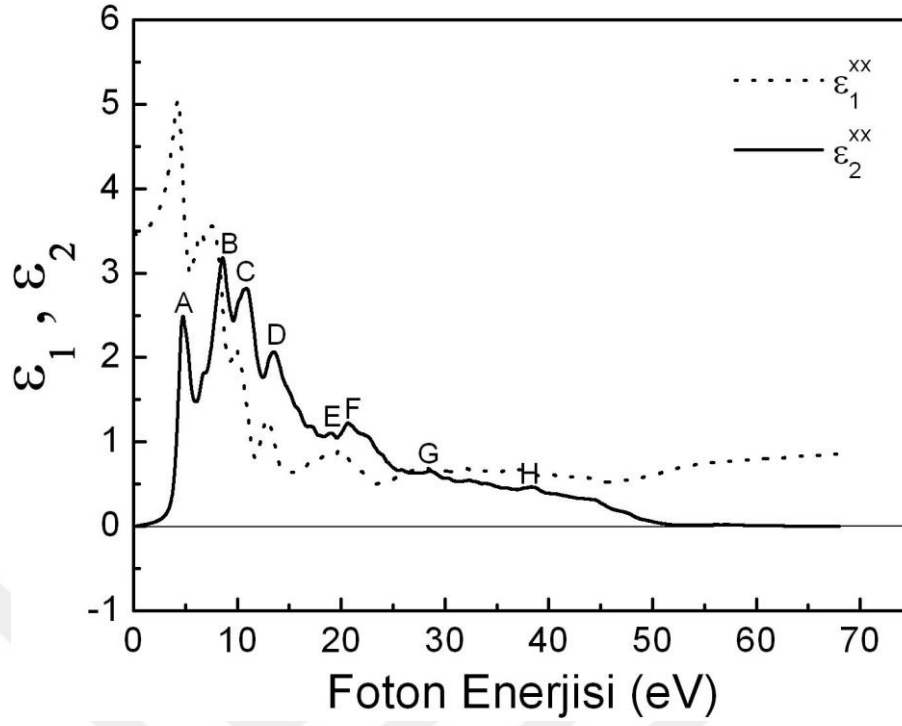
Kristalin bütün optik özellikleri bu fonksiyon sayesinde belirlenebilmektedir. LuRhO_3 kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarının foton enerjisine bağlı grafikleri x, y ve z-eksenleri için sırasıyla Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'te gösterilmiştir.

Her üç eksen için reel dielektrik sabiti 0-4.35 eV aralığında foton enerjisinin artışıyla birlikte hızla, 45 eV büyük bölgede ise yavaşça artmaktadır. Bu kısım normal dispersiyon karakteristiğidir. 4.35-45 eV aralığında ise azalmaktadır. Bu ise anormal dispersiyon karakteristiğidir.

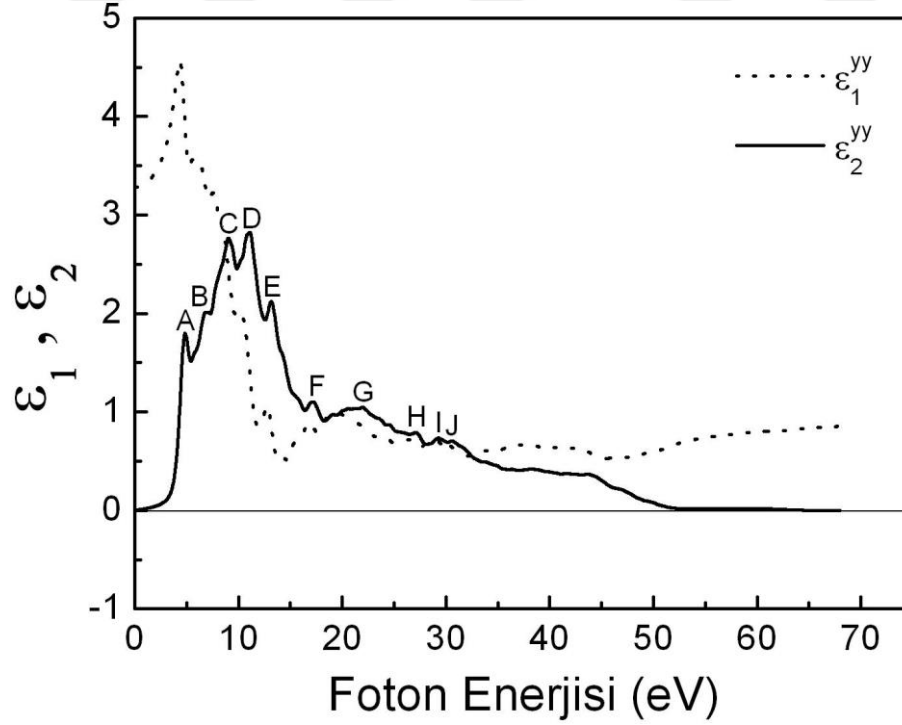
Her üç eksen için fonksiyonların sanal kısımlarının pik yaptığı değerler Çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu pikler valans bandından iletim bandına elektronik geçişler olduğu enerji değerlerini gösterir.

Çizelge 5.6. LuRhO_3 kristalinin fazlarda x, y ve z kristal eksen yönündeki lineer optik dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri (eV)

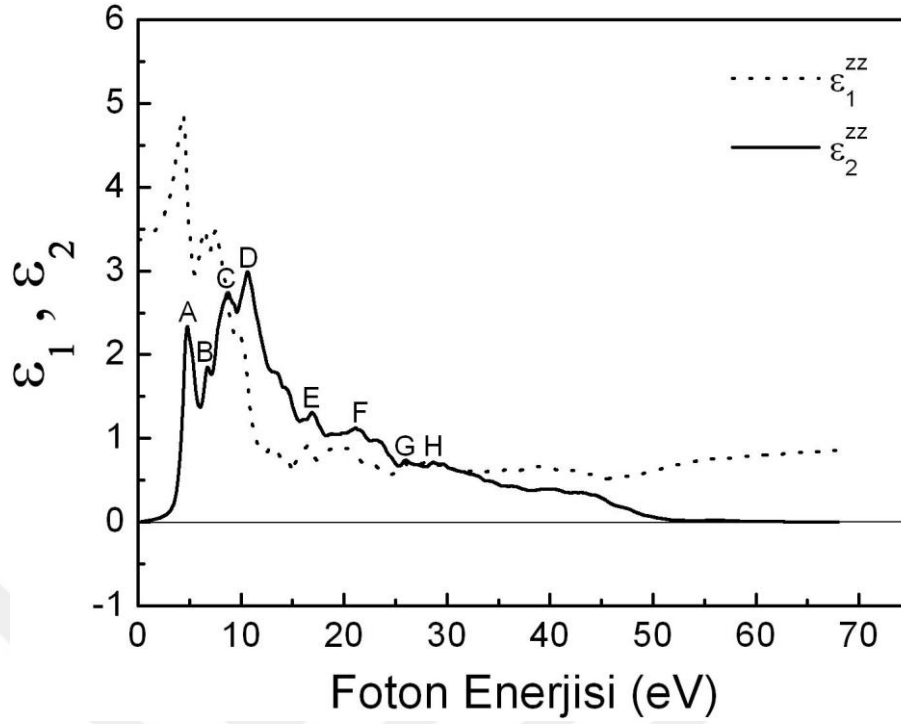
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
ϵ_2^{xx}	4.75	8.58	10.88	13.50	19.03	20.66	28.56	38.36	-	-
ϵ_2^{yy}	4.83	7.07	9.03	11.08	13.15	17.16	21.94	27.06	29.28	30.56
ϵ_2^{zz}	4.77	6.75	8.71	10.62	16.89	21.09	25.97	28.65	-	-



Şekil 5.11. LuRhO₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun x-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.



Şekil 5.12. LuRhO₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun y-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.

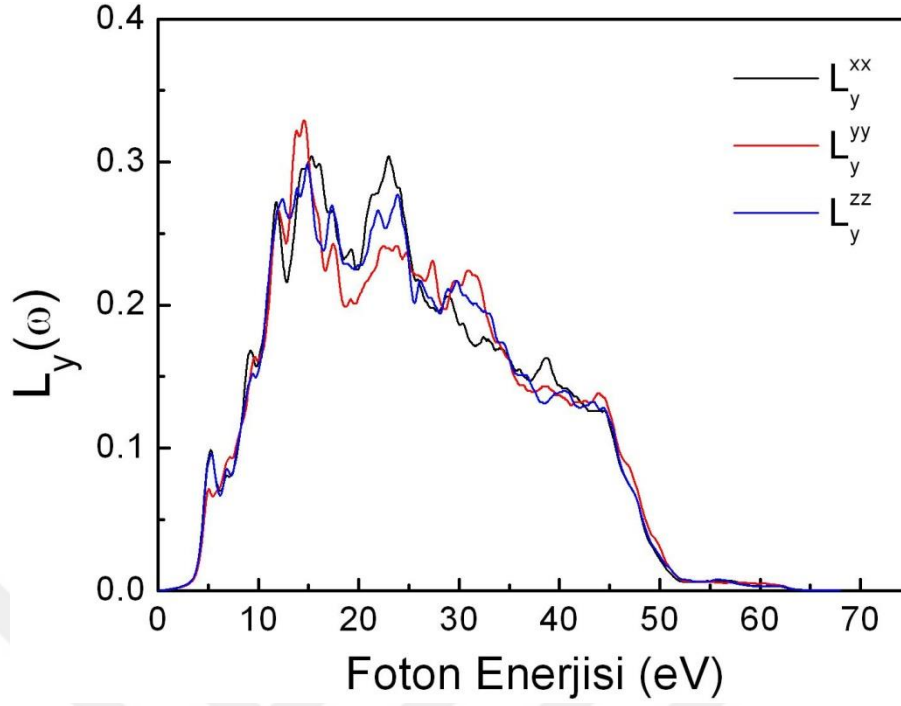


Şekil 5.13. LuRhO₃ kristalinin lineer dielektrik fonksiyonunun z-ekseni yönündeki reel ve sanal bileşenleri.

5.4.2. Enerji kayıp fonksiyonları

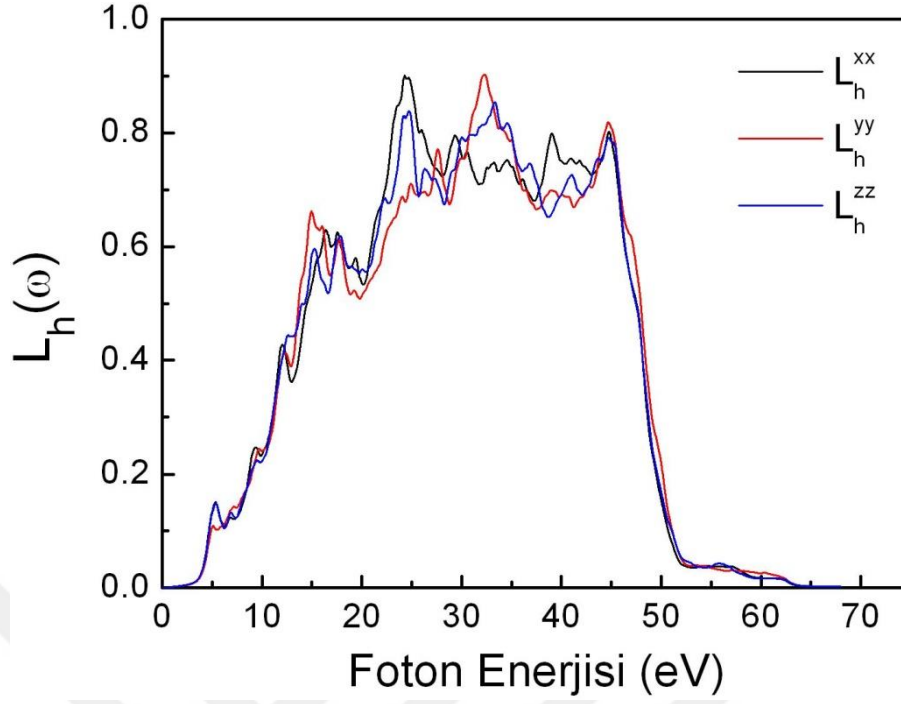
Enerji-kayıp fonksiyonu materyali geçen hızlı elektronların enerji kayıpları ile ilgili bilgi verir. Hacim enerji-kayıp fonksiyonundaki keskin maksimum değerler valans elektronlarının kolektif titreşimleri ile ilişkilidirler (Bingöl, 2013).

Şekil 5.14 yüzey enerji kayıp fonksiyonunun grafiğini göstermektedir. Her üç eksen için birbirine oldukça yakın karakteristikte sonuçlar çıktığı görülmektedir. Grafikte x-ekseni için 15.30 ve 22.97 olmak üzere iki maksimum pik, y-ekseni için 14.56, z-ekseni için 14.87 eV değerinde maksimum pikler görülmektedir.



Şekil 5.14. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki yüzey enerji kayıp fonksiyonu.

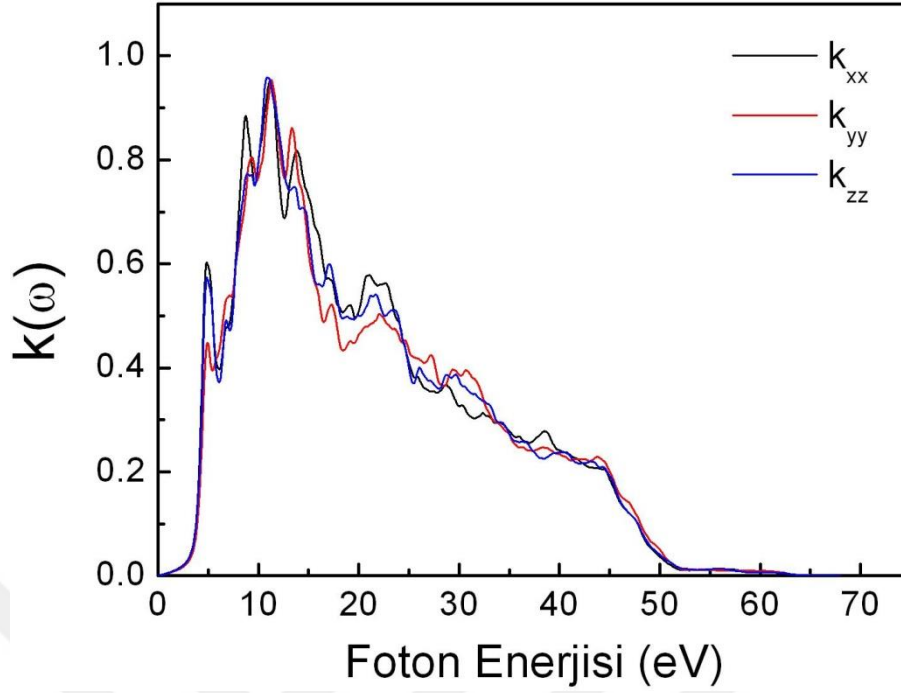
Hacim enerji kayıp fonksiyonunun grafiğini Şekil 5.15’de verilmiştir. Yine üç eksen için birbirine oldukça yakın karakteristikte fonksiyonlar görülmektedir. Maksimum değerler x-ekseni için 24.27, y-ekseni için 32.30, z-ekseni için 33.31 eV olarak okunmaktadır.



Şekil 5.15. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki hacim enerji kayıp fonksiyonu.

5.4.3. Sönüm katsayısı

Şekil 5.16 sönüm katsayısının foton enerjisine bağlı grafiğini göstermektedir. Maksimum sönümler x-ekseni için 11.15, y-ekseni için 11.28, z-ekseni için ise 10.88 eV değerlerinde olmaktadır. Yaklaşık olarak 60 eV'den büyük foton enerjileri için üç eksen yönünde de sönüm katsayısı sıfırda sabitlenmektedir.

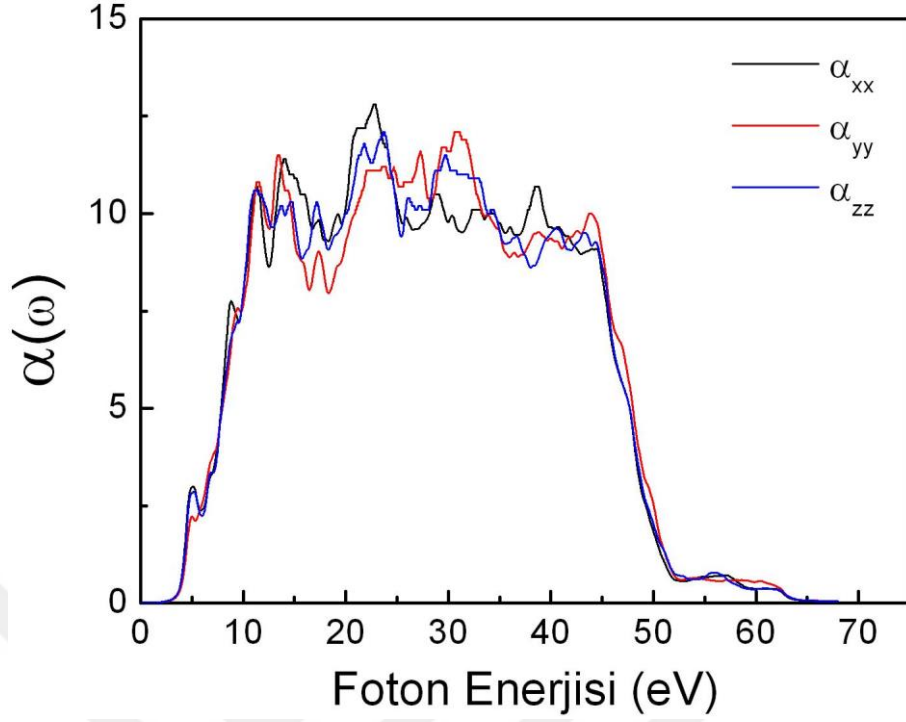


Şekil 5.16. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki sönüm katsayıları.

5.4.4. Soğurma katsayısı

Eş. 3.44 kullanılarak soğurma katsayıları her üç eksen için de hesaplanmış ve foton enerjisine bağlı grafiği çizilmiştir (Şekil 5.17).

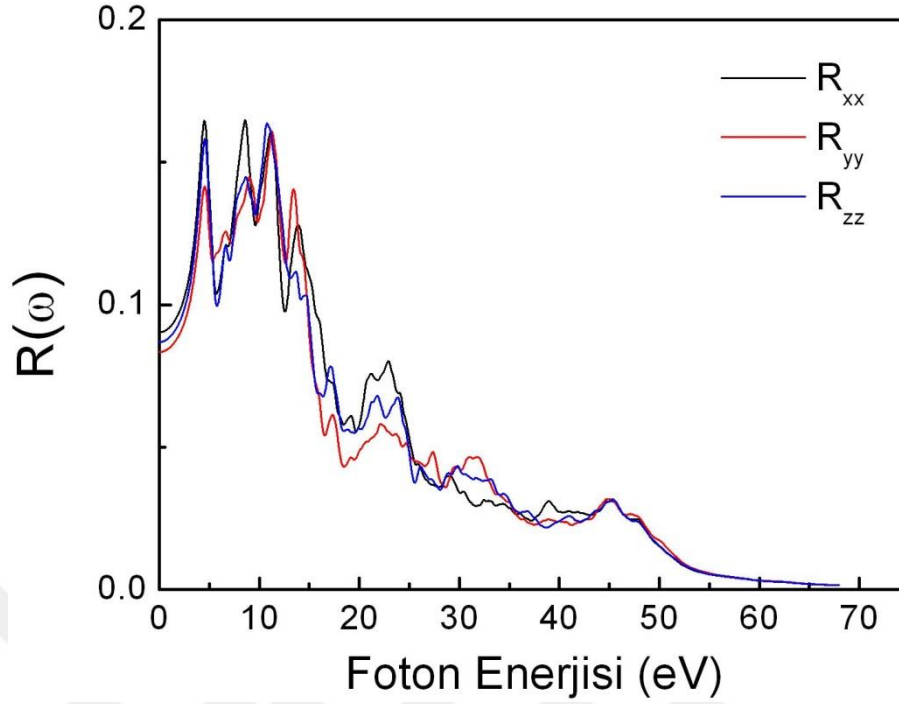
Üç eksen için de yaklaşık 1.5 eV değerinde soğurma başlamakta ve yaklaşık 63 eV’de sonlanmaktadır. 1.5-11.5 eV arasındaki bölgede soğurma katsayısı hızla artmakta, 11.5-44.5 eV arasındaki bölgede güçlü soğurma görülmekte, 44.5 eV’den 63 eV’ye kadar olan bölgede ise hızla azalmaktadır. Maksimum soğurmalar x-ekseni için 22.77, y-ekseni için 30.85, z-ekseni için ise 23.71 eV olarak okunmaktadır.



Şekil 5.17. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki soğurma katsayıları.

5.4.5. Yansıtıcılık katsayısı

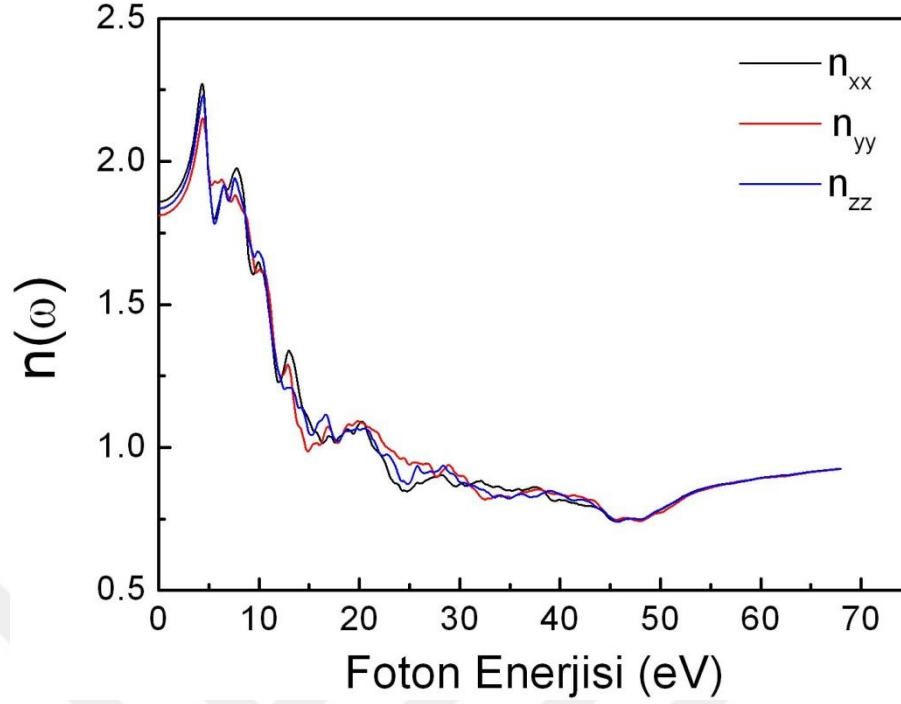
Şekil 5.18’de yansıtıcılık katsayısının foton enerjisine bağlı grafiği gösterilmektedir. Her üç eksen için de yaklaşık 4.5 eV ile 14 eV arası bölge yansıtıcılık bölgesidir. Maksimum yansıtıcılıklar x-ekseni için 8.58, y-ekseni için 11.25, z-ekseni için ise 10.78 eV enerji değerlerinde görülmektedir.



Şekil 5.18. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki yansıtıcılıkları.

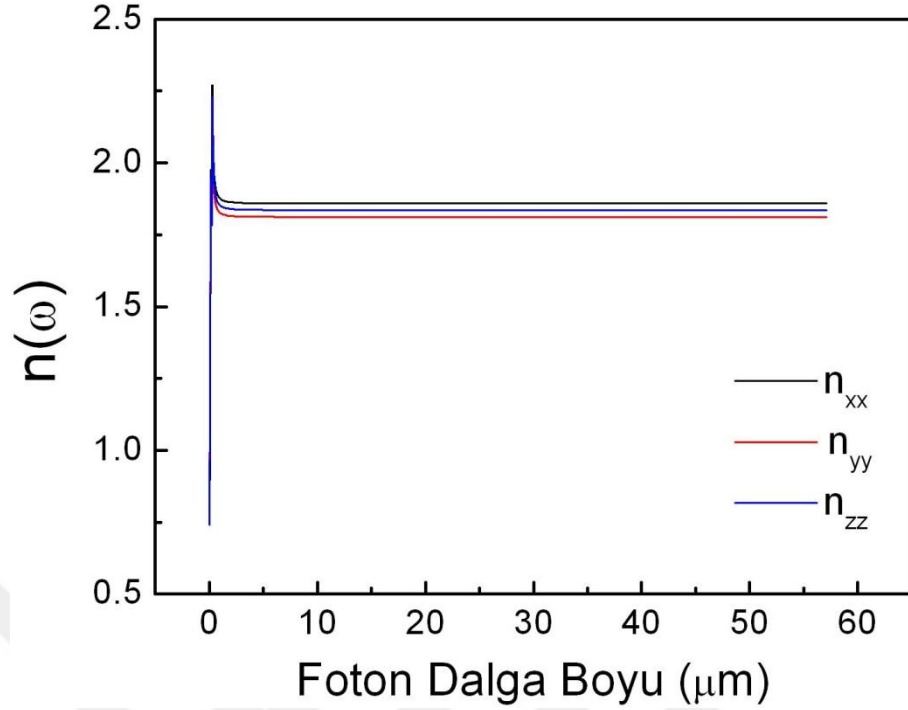
5.4.6. Kırılma indisi

Kırılma indisinin foton enerjisine bağlı grafiği Şekil 5.19’da, foton dalga boyuna bağlı grafiği ise Şekil 5.20’de gösterilmiştir. Şekil 5.19’daki grafikten görüldüğü üzere kristalin her üç eksen için 0-4.33 eV foton enerjisi aralığı kırılma indisleri enerji artışıyla birlikte artmaktadır. Bu aralık normal dispersiyon bölgesidir ve hesaplanan dielektrik fonksiyonlarının sonuçları ile uyum içindedir (Bkz. Şekil 5.11, 5.12, 5.13).



Şekil 5.19. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı kırılma indisleri.

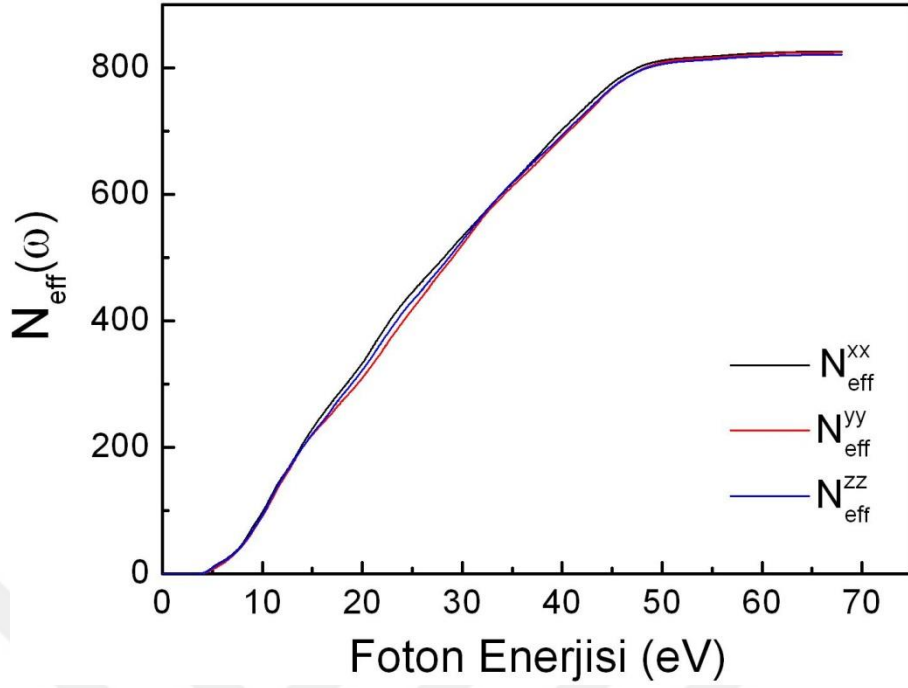
Şekil 5.20'deki grafiğe göre kristalin x, y ve z-eksenleri için 0.28 μm foton dalga boyunda maksimum kırılma indisleri görülmektedir ve sırasıyla 2.27, 2.15 ve 2.23 olarak hesaplanmıştır. Tüm eksenler için 0.28-2.30 μm foton dalga boyu aralığında kırılma indislerinde düşüş görülmektedir ki bu bölge normal dispersiyon bölgesidir. Kırılma indisleri x, y ve z eksenleri için sırasıyla 1.86, 1.81 ve 1.84 gibi birbirlerine çok yakın değerler olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.20. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki foton dalga boyuna bağlı kırılma indisleri.

5.4.7. Valans elektronlarının etkin sayısı

Eş. 3.45 ile verilen toplam kuralı kullanılarak N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısı hesaplanmış ve foton enerjisine bağlı olarak çizilmiş grafiği Şekil 5.21’de verilmiştir. Kristalin üç eksenini için elde edilen N_{eff} değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu değerler 4-50 eV foton enerjisi aralığında hızla artmakta ve 62 eV’de doyuma ulaşmaktadır. N_{eff} değerinin doyuma ulaştığı nokta bantlar arası elektron geçişlerinin sonlandığı noktadır.

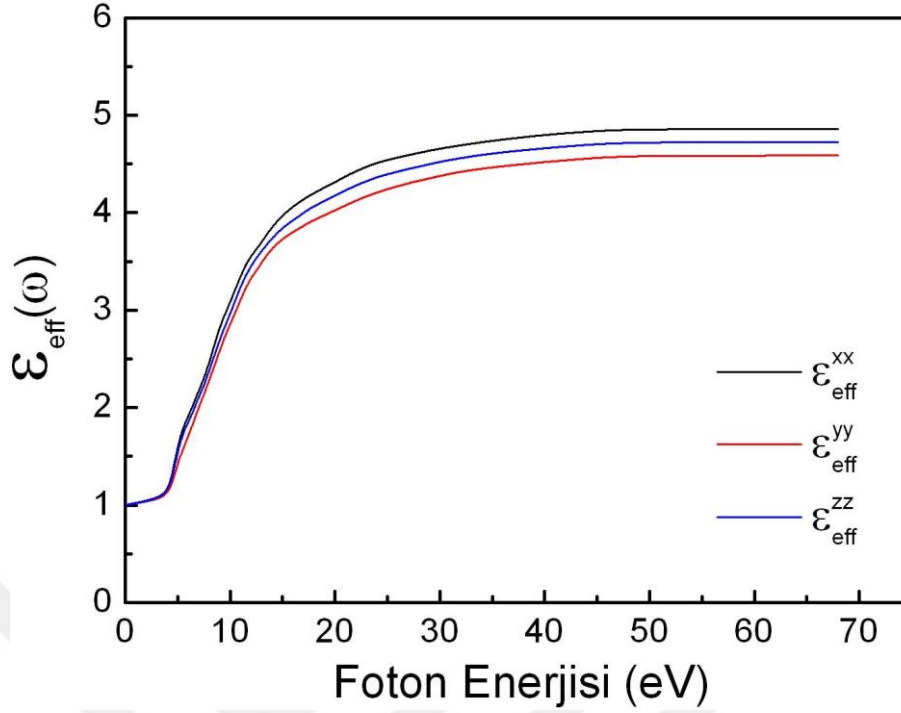


Şekil 5.21. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki valans elektronların etkin sayısının foton enerjisine bağlı grafiği.

5.4.8. Etkin optik dielektrik sabiti

Etkin optik dielektrik sabiti olan ϵ_{eff} , 0- E_0 eV enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler.

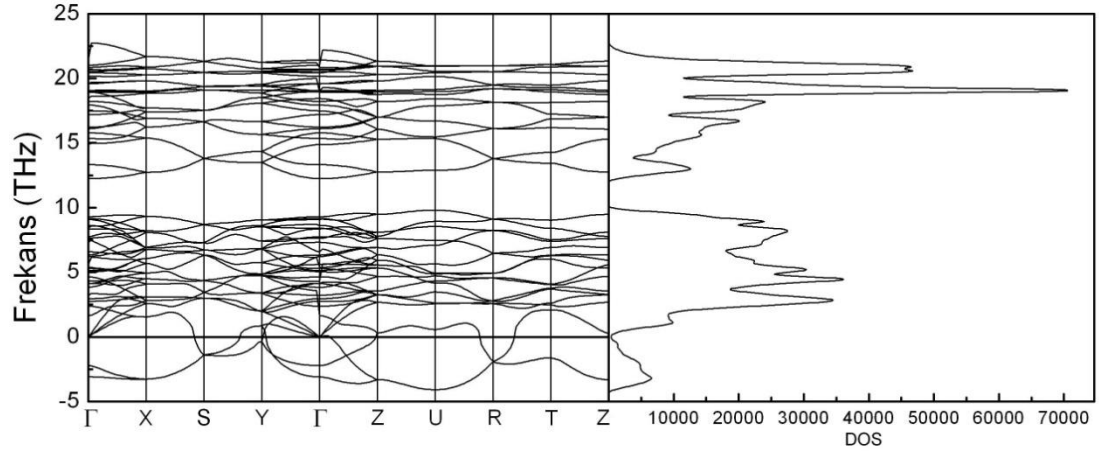
Şekil 5.22'deki grafiğe göre kristalin x, y ve z eksenleri için ϵ_{eff} , 3.5-14 eV arasında hızla artmakta, 14-46 eV arasında küçük bir miktar artış göstermekte 46 eV'de doyuma ulaşmaktadır.



Şekil 5.22. LuRhO₃ kristalinin x, y ve z kristal eksenleri yönlerindeki etkin optik dielektrik sabitinin foton enerjisine bağlı grafiği.

5.5. Fonon Dispersiyonu ve Durum Yoğunluğu

LuRhO₃ kristali için 4x4x4 (8 k-noktası) Monkhorst-Pack modellemesi kullanılarak, 1800 eV kesme enerjisi altında fonon hesabı yapılmıştır. Kristalin fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu Şekil 5.23'de verilmiştir. Birim hücrede 20 atom ve her atom için üç serbestlik derecesi olduğundan toplam 60 fonon dalı görülmektedir. Bunlardan 3 tanesi akustik, diğer 57 tanesi ise optik dallara ait eğrilerdir. Dalların negatif değerlere inmesi kristalin dinamik olarak kararsız olduğunu gösterir. Akustik dallar ile optik dallar arasında bir bant aralığı görülmemektedir. Optik-optik dallar arasında belirgin bir bant aralığı görülmektedir. Bu da bileşiği oluşturan atomların kütlelerinin farkından kaynaklanır.



Şekil 5.23. LuRhO₃ kristalinin fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ortorombik yapıya sahip LuRhO_3 kristalinin bir takım fiziksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan yalnızca küçük bir kısmı deneysel değerlerle kıyaslanabilmiştir.

İlk olarak LuRhO_3 kristalinin, daha sonraki hesaplamalarda kullanılacak olan, uygun kesme enerjisi ve k-noktaları sayısı belirlenmiştir.

Yapısal optimizasyon kısmında kristalin örgü sabitleri, hacmi, atomik pozisyonları teorik olarak belirlenmiştir. Buradan elde edilen teorik değerlerin deneysel değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Elde edilen teorik örgü sabitleri ve atomik pozisyonlar kullanılarak kristalin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu hesaplanarak grafikleri çizilmiştir. LuRhO_3 kristali U'dan U'ya direkt yasak bant aralığına sahiptir ve bu aralık 1.476 eV olarak hesaplanmıştır. Bu da kristalin bir yarıiletken malzeme olduğunu gösterir.

Çalışmanın optik kısmında sanal ve reel kısımlardan oluşan kompleks dielektrik fonksiyonu hesaplanmış ve bu fonksiyon sayesinde yüzey ve hacim enerji kayıp fonksiyonları $L_y(\omega)$ ve $L_h(\omega)$, kırılma indisi $n(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, yansıtıcılık katsayısı $R(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı $N_{eff}(\omega)$ ve etkin optik dielektrik sabiti $\epsilon_{eff}(\omega)$ hesaplanmış ve foton enerjisine bağlı grafikleri x, y ve z kristal eksenleri için çizilmiştir. Kristalin optik özellikleri ile ilgili bildiğimiz kadarıyla daha önceden yapılmış teorik ya da deneysel herhangi bir çalışma olmadığından elde edilen verileri başka çalışmalarla kıyaslama şansı olmamıştır.

Son olarak çalışmanın dinamik kısmında ise fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları hesaplanmış ve yorumlanmıştır. Yine bildiğimiz kadarıyla LuRhO_3 kristalinin fonon dispersiyonu ve durum yoğunlukları hakkında teorik ya da deneysel başka bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan bu çalışmanın ileride söz konusu kristal üstüne teorik ya da deneysel olarak çalışacak olan kişilere kaynak teşkil ederek faydalı olması umulmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi, basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Aydoğan, Ş., 2014. *Katıhal Fiziği*. 2. Basım. Ankara, Yay. No: 1072, Ankara. 615.
- Banerjee, A., Sawant, P., Mishra, R., Bharadwaj, S. R., Joshi, A. R., 2014. Thermodynamic stability and impedance measurements of perovskite $\text{LuRhO}_3(\text{s})$ in the Lu-Rh-O system. *Royal Society of Chemistry*, 4: 19953-19959.
- Bingöl, S., 2013. *CsCl Kristalinin Elektronik ve Optik Özelliklerinin DFT Yöntemi ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen Der Physik*, 389(20): 457-484.
- Candan, A., 2011. *Kübik Yapıdaki CO_2MnX ($\text{X}=\text{Al, Ga, Ge, Si}$) Heusler Alaşımlarının Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Cohen, M. L., Heine, V., 1970. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. *Solid State Physics*, 24: 37-248.
- Çömez, İ., Karadağ, F., 2009. ABO_3 tipi yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20-2: 110-121.
- Dirac, P. A., 1930. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26: 376-385.
- Erdoğan, B., 2006. *Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Üzerine Etkilerinin İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Fermi, E., 1928. A Statistical Method for the Determination of Some Properties of Atoms II. Application to the Periodic System of the Elements, *Zeitschrift für Physik*, **48**: 73-79.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik*, **61**: 126 -148.
- Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **24**: 89, 111, 429.
- Hayatullah., Murtaza, G., Khenata, R., Mohammad, S., Naeem, S., Khalid, M. N., Manzar, A., 2012. Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of CsMCl₃ (M=Zn, Cd). *Physica B*, **420**: 15-23.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, **136**: B864.
- Jacob, K. T., Ramesh, S., 2016. Thermodynamic stability of LuRhO₃ in a photoelectrochemical cell. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**: 1891-1899.
- Jarrett, H. S., Sleight, A. W., Kung, H. H., Gillson, J. L., 1980. Photoelectrochemical and solid-state properties of LuRhO₃. *Journal of Applied Physics*, **51** (7):3916-3925.
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, **140**: A1133.
- Körözlü, N., 2009. *CdxZn1-xX(X=Te,Se,S) Alaşımlarının ve WP, GdX(X=Bi,Sb) Bileşiklerinin Temel Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)'ne Dayalı Yöntemlerle Hesaplanması* (doktora tezi, basılmamış), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Monkhorst, H.J., Pack, J. D., 1976. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, **13**: 5188-5192.
- Nay, B., 2011. *SrX (X=Se, Te) Yarıiletken Bileşiklerinin Sezyum Klorür Yapıda Yapısal, Elektronik, Elastik ve Titreşimsel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Payne, M. C., Teter, M.P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. P., 1992. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-energy Calculations: Molecular

- Dynamics and Conjugete Gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64**: 1045-1097.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, **77** (18): 3865.
- Philips, J. C., 1958. Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential. *Physical Review*, **112**: 685-695.
- Schrödinger, E., 1926. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen Der Physik*, **385** (13): 437-490.
- Slater, J. C., 1951. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, **81** (3): 385.
- S. Sholl, D., Steckel, J., 2012. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi*. Nobel Yayınları, Ankara. 238.
- Soyalp, F., 2006. *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İle Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi, basılmamış). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Thomas, L. H., 1927. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**: 542-548.
- Yi, W., Liang, Q., Matsushita, Y., Tanaka, M., Hu, X., Belik, A. A. , 2013. Crystal structure and properties of high-pressure-synthesized BiRhO₃, LuRhO₃, and NdRhO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, **200**:271-278.
- Yin, M. T., Cohen, M. L., 1982. Theory of ab initio pseudopotential calculations. *Physical Review B*, **25**: 7403-7412.

ÖZ GEÇMİŞ

1987 yılında Van'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Van'da tamamladı. 2008 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2013 yılında tamamladı. 2014 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yoğun Madde Fiziği Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.



YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20/06/2017

Tez Başlığı / Konusu:

YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE LuRhO_3 BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK, OPTİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam **84** sayfalık kısmına ilişkin, 22/05/2017 tarihinde şahsım/Fen Enstitüsü tarafından **Turnitin** intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı **% 10 (on)** dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

20.06.2017


Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Mesut KAVAL

Öğrenci No: 139102110

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Tezli Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans ☒

Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



Prof. Dr. Harun AKKUŞ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. Sıralı ŞENSOY
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)