

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RAMAN MİKROSpeKTROSKOPİ ARAŞTIRMALARI

MELEK KIR

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Aydın ULUBEY

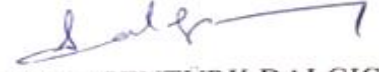
EDİRNE-2015

T U. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı



Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.



Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Aydın ULUBEY
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Doktora tezi olarak oy birliğiyle kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. Aydın ULUBEY

Prof. Dr. Ş. Erol OKAN

Prof. Dr. Yeşim YEŞİLOĞLU

Doç. Dr. Süleyman ÇÖREKÇİ

Doç. Dr. Sedef DİKMEN



T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.



02/06/2015

Melek KIR

DOKTORA TEZİ

MELEK KIR

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde TlInS_2 , GeSe, klorobenzen(ClBz), serpantin minerali ve tunç olmak üzere beş farklı malzeme çalışılmıştır. Bunlardan TlInS_2 'nin birim hücre parametreleri, atomik koordinatları, fonon spektrumu, fonon durum yoğunluğu, Raman ve IR aktif modları hesaplanmıştır. Yapılan tüm hesaplamalar daha önce yapılmış deneysel verilerle kıyaslanmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Isı kapasitesinin sıcaklığa bağılılığı da deneylerle yakın değerlere sahiptir. GeSe iki tabakalı ince filmlerin yüzey fonon spektrumları ve fonon durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Hesaplamalarda DFPT çerçevesinde ABINIT yazılım paketi ve Norm korunumlu pseudopotansiyel kullanılmıştır. Arkeolojik kazılarda çıkan bazı kalıntıların klorobenzen, serpantin minerali ve tunç içerdiği Raman Spektrumları incelenerek bulunmuştur ve daha önceki yapılan deneylerle karşılaştırıldığında benzer spektrumlar elde edilmiştir. ClBz için Gaussian paket programı ile hesaplama da yapılmış ve teorik sonuçlarda da yakınlık görülmüştür.

Yıl : 2015

Sayfa Sayısı : 121

Anahtar Kelimeler : Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, Gaussian, ABINIT, Raman, IR, yarıiletken yüzeyler, yüzey yapısı, yüzey dinamikleri

DOCTORAL THESIS

MELEK KIR

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis five different materials, including TlInS_2 , GeSe, chlorobenzene (clbz), serpentine mineral and bronze studied. The unit cell parameters, atomic coordinates, phonon spectrum, phonon density of states, the Raman and IR active modes of TlInS_2 were calculated. All calculations were compared with results of the experimental data previously made and consistent results were obtained. The temperature dependence of the heat capacity is closer values with experiments. Phonon spectra and phonon density of states of the surface phonons in two-layer thin films of GeSe was calculated. Within the framework of DFPT (Density Functional Perturbation Theory) of the calculations, ABINIT software package and Norm conserving pseudopotentials were used. Archaeological excavations in the some of ruins, that are contained chlorobenzene, serpentine mineral and bronze was found by examining the Raman spectra and similar spectra were obtained as compared to the previous experiments. The calculations made with the Gaussian package programme for ClBz and was found to be in proximity to the theoretical result.

Year : 2015

Number of Pages : 121

Keywords : Density-functional theory, Gaussian, ABINIT, Raman, IR, semiconductor surfaces, surface structure, surface dynamics

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince çalışmamın her alanında beni dışa açık görüşlülüğüyle destekleyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Aydın ULUBEY' e,

Programları öğrenmemde ve geliştirmemde bana yardımcı olan ve bilgisayar desteği sağlayan ve aynı zamanda her adımda destekçim olan hocam Yrd. Doç. Dr. M. Menderes ALYÖRÜK'e,

Tüm yardımlarından ve desteklerinden dolayı Doç. Dr. İlhan Erdoğan'a, öğretmeye açık olan yardımsever hocam Doç. Dr. Şaban Aktaş'a, değerli hocalarım Prof. Dr. Erol Okan ve Prof. Dr. Yeşim Yeşiloğlu'na,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve moral veren kardeşim Ali EKİNCEK'e,

Beni yetiştiren ve çalışmalarımın her adımında arkamda olan, hiçbir zaman maddi ve manevi yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen fedakar babam, annem'e ve kız kardeşime,

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan Eşim, neşe kaynağım tatlı oğlum Zafer'e ve doğacak olan kızıma,

Bana destek olan herkese, tüm sevdiklerime sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Raman mikrospektroskopi araştırmaları adlı doktora tezim Trakya Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi(TÜBAP)tarafından - 2012/106 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Melek KIR

EDİRNE, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	x
KISALTMALAR.....	x
1.GİRİŞ	1
2.KRİSTAL YAPILAR	4
2.1. Miller İndisleri	7
2.2. Kübik ve Hekzagonal Sıkı Paketli Yapılar	8
2.3. Cisim Merkezli Kübik Yapı	10
2.4. Atomlararası Kuvvetler	11
2.4.1. Van der Waals Bağı	11
2.4.2. İyon Bağı.....	12
2.4.3. Kovalent Bağ.....	12
2.4.4. Metalik Bağ	13
2.4.5. Hidrojen Bağı	13
2.4.6. Karışık Bağlanma	14
2.5. Kristal Dinamiği	14
2.6. Ters Örgü ve Brillouin Bölgeleri	15
2.7. Brillouin Bölgesinde Özel k -Noktaları	20
2.8. Fonon Dinamiği Ve Dispersiyon Eğrileri	20
2.9. Tek Atomlu Örgü Titreşimleri	21
2.10. İki Atomlu Örgü Titreşimleri	24
2.11. Katıların Bant Kuramı.....	28

2.11.1.	İletkenler	30
2.11.2.	Yalıtkanlar	30
2.11.3.	Yarıiletkenler	30
2.12.	Ferroelektrik Kristaller	31
2.12.1.	Ferroelektrik Kristallerin Tanımları	32
2.12.2.	Ferroelektrik Curie Noktası ve Faz Geçişleri	34
2.13.	Spektral bölgeler	36
2.14.	Optik Spektroskopi Yöntemlerine Bir Bakış	37
2.15.	Raman Spektrumları	38
3.	HESAPSAL YÖNTEMLER	45
3.1.	Moleküler Mekanik Yöntemleri	45
3.2.	Kuantum Mekaniği	46
3.3.	Born-Oppenheimer Yaklaşımı	46
3.4.	Hartree -Fock Metodu	47
3.5.	Ab-initio Metodu	50
3.6.	Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)	52
3.7.	Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı	52
3.8.	Pseudopotansiyel Metodu	53
3.9.	Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu Hesaplama Yöntemleri	55
3.10.	ABINIT	56
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	58
4.1	TlInS ₂ Fonon Spektrum Yapısı ve Grup Teorisi Analizi	58
4.2	Hesaplama Yöntemi	61
4.3	GeSe Abinit Hesaplamaları	71
4.3.1	GeSe İki Tabakalı İnce Filmlerin Yüzey Fononları	71
4.3.2	Kristal Yapısı ve Hesaplama Metodu	71

4.4	Arkeolojik Çalışmalar	75
4.4.1	Klorobenzen	75
4.4.2	CIBz Deney ve Hesaplama Sonuçları.....	76
4.4.3	Serpantin minerali.....	80
4.4.4	Tunç	82
EK-1	84
EK-2	102
KAYNAKLAR	111
ÖZGEÇMİŞ	119
TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER	121

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1: Kristalin birim vektörleri	5
Şekil 2.2: Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri	7
Şekil 2.3: A konumlarını işgal eden sıkı-paket küreler katmanı. Bitişik katmanlar B veya C konumlarını işgal ederler.....	8
Şekil 2.4: Rombohedral ilkel birim hücre.....	9
Şekil 2.5: İki boyutta Wigner-Seitz ilkel hücresi.....	9
Şekil 2.6: Koyu çizgilerle işaret edilen ilkel birim hücreli sıkı-paket hekzagonal yapı..	10
Şekil 2.7: Atomlar arası mesafeye bağlı olarak değişen potansiyel enerji grafiği.....	11
Şekil 2.8: Basit kübik ve hekzagonal yapılar.....	17
Şekil 2.9: Bazı örgülerin Brillouin bölgeleri: (a) basit kübik (sc), (b) yüzey merkezli kübik (fcc), (c) cisim merkezli kübik (bcc) ve (d) hekzagonal.....	19
Şekil 2.10: Boyuna bir dalga sırasında atom düzlemlerinin yer değiştirmesi.....	21
Şekil 2.11: Enine bir dalga sırasında atom düzlemlerinin yer değiştirmesi.....	22
Şekil 2.12: Atomların titreşim frekanslarının (ω) dalga vektörü (K)'ya göre değişim grafiği.....	24
Şekil 2.13: İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon bağıntısında optik ve akustik dallar.....	25
Şekil 2.14: Kütleleri M_1 ve M_2 olan ve düzlemler arası kuvvet sabiti C olan iki atomlu kristal yapısı.....	26
Şekil 2.15: İki atomlu doğrusal örgüde enine optik ve akustik dalgalar. İki kipte atomların aynı dalga boyu için gösterilmiştir.....	28
Şekil 2.16: İletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji-düzey bant diyagramları.....	29
Şekil 2.17: Stokes, anti-Stokes saçılımlarını gösteren saf CHCl_3 'e ait Raman spektrumu.....	39
Şekil 2.18:(a)Rayleigh, (b)Stokes, (c)anti-Stokes türü Raman saçılmalarının enerji diyagramı.....	41
Şekil 2.19: Konfokal Raman spektroskopisi sisteminin temsili gösterimi.....	42

Şekil 3.1: RHF ve UHF yöntemlerine göre α ve β spinlerine göre elektronların durumları.....	49
Şekil 3.2: Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.....	55
Şekil 4.1: TlInS ₂ 'nin yapısı.....	59
Şekil 4.2: TlInS ₂ 'nin hesaplanmış fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu(DOS; sağ el içine doğru).....	62
Şekil 4.3: TlInS ₂ 'nin E \perp c geometride 15-500 cm ⁻¹ aralığında oda sıcaklığında IR-yansıtabilirliği [E elektromanyetik dalgasının elektrik alan vektörü, c bölünme düzlemine dik yönde olan] dielektrik yatkınlıklar değerleri kullanarak $\epsilon_{0\perp} = 12$, $\epsilon_{\infty\perp} = 5.4$ (düz çizgi teorik (bu çalışma) kesikli çizgi deneysel [93]).....	68
Şekil 4.4: TlInS ₂ 'nin E // c geometride 15-500 cm ⁻¹ aralığında oda sıcaklığında IR-yansıtabilirliği [E elektromanyetik dalgasının elektrik alan vektörü, c bölünme düzlemine paralel yönde olan (şekil 4.2'de benzer gösterimler)] dielektrik yatkınlıklar değerleri kullanarak $\epsilon_{0//} = 13.4$, $\epsilon_{\infty//} = 6.06$ (düz çizgi teorik(bu çalışma) kesikli çizgi deneysel [93]).....	69
Şekil 4.5: TlInS ₂ için ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı(10-300K) çizgi bu çalışmaya, noktalar deneysel verilere karşılık[100] gelir.....	70
Şekil 4.6: GeSe'un moleküler yapısı.....	72
Şekil 4.7: GeSe'un hesaplanan fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu(sağ el içine doğru).....	74
Şekil 4.8: ClBz molekülünün yapısı.....	77
Şekil 4.9: ClBz molekülü için elde edilen deneysel Raman spektrumu.....	78
Şekil 4.10: Serpantin taşının elde edilen deneysel Raman spektrumu.....	81
Şekil 4.11: Tunç için Raman Kayması.....	82
Şekil 4.12: Tunç(Boncuk) için Raman Kayması.....	83

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 2.1: Basit kübik, basit hekzagonal, fcc ve bcc yapılarının kafes vektörleri.....	18
Tablo 2.2: Basit kübik, basit hekzagonal, fcc ve bcc yapılarının ters örgülerinin ilkel vektörleri.....	18
Tablo 2.3: 32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri.....	33
Tablo 2.4: Çeşitli ferroelektrik kristaller.....	35
Tablo 2.5: Modern Raman spektrometresinde kullanılan lazer kaynakları.....	43
Tablo 4.1: TlInS ₂ 'nin deneysel [106] ve optimize (opt-bu çalışma) birim hücre parametreleri.....	59
Tablo 4.2: Deneysel (<i>exp</i>) [106] ve optimize (opt-bu çalışma) TlInS ₂ 'in atomik koordinatları	59
Tablo 4.3: TlInS ₂ 'nin hesapsal ve deneysel [96] elastik tensör bileşen değerleri.....	63
Tablo 4.4: TlInS ₂ 'nin hesaplanmış Raman-aktif moddaki (300 K, sol 2 sütun, A _g ve B _g) frekansları (cm ⁻¹). Deneysel (<i>exp.</i>) değerler [2] (300 K, 110 K); [97] (300 K ve 12 K); [98] (300 K ve 13 K)'den alınmıştır.....	63
Tablo 4.5: TlInS ₂ 'nin oda sıcaklığında IR - aktif modlarda hesaplanmış (TO [100]; LO [100]; LO [010]; LO [001]) and deneysel frekansları (cm ⁻¹).....	65
Tablo 4.6: Klorobenzen Molekülü Deneysel(bu çalışma) ve Teorik(bu çalışma) Raman pik değerleri, ve M.Govindarajan[103](Deneysel Değerler*).....	79

SİMGELER DİZİNİ

\mathbf{T}	Öteleme vektörü
\mathbf{G}	Ters örgü uzay vektörü
p	Momentum
λ	Dalga boyu
E	Enerji, elektrik alan
h	Planck sabiti
w	Frekans
Ψ	Dalga fonksiyonu
ϕ	Pseudo dalga fonksiyonu, dalga fonksiyonu
ρ	Elektron yoğunluğu
n	Mol sayısı
V	Hacim
V_{ps}	Pseudo-potansiyel
T_c	Curie sıcaklığı
$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$v_{xc}(r)$	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
Ω_{BZ}	Birinci Brillouin bölgesinin hacmi

KISALTMALAR

Bcc	Cisim merkezli kübik
B3LYP	Becke tipi 3 parametrelili Lee Yang Parr modeli
ClBz	Klorobenzen
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
DFPT	Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi

DOS	Durum yoğunluğu
Fcc	Yüzey merkezli kübik
GGA	Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı
HF	Hartree-Fock
IR	İnfrared
LA	Boyuna akustik
LCM	Lineer-Chain Model
LDA	Bölgesel yoğunluk yaklaşımı
LDOS	Yerel durum yoğunluğu(Local density of states)
LO	Boyuna optik
NIR	Yakın kızıl ötesi
Opt	Optimize
RHF	Sınırlanmış Hartree-Fock
SCF	Öz Uyumlu Alan
TA	Enine akustik
TO	Enine optik
UHF	Sınırlanmamış Hartree-Fock

BÖLÜM 1

GİRİŞ

TlInS₂ tabakalı yapıya sahip $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ sınıfından (Tl-A; B-Ga, C-S, Se) bir yarıiletkenidir [1,2].

Bu sınıf maddelerin esas yapısal özelliği aralarında Tl^{+1} katyonu ile tetrahedral $MeCh_4$ (Me-metal için ve Ch- kalkojen atomları için) içeren tabakaların varlığıdır. TlInS₂'de düşük sıcaklıkta faz geçişlerinin (PT) varlığı, doğal kutuplanma ve yumuşak modun gözlenmesi [3,4], temel absorpsiyon şiddeti civarındaki elektron spektrumunun sıcaklığa bağlı olarak bozukluğu [5], dielektrik bozukluklar [6], basınca bağlı faz değişimi [2, 7, 8, 9], işaretli tabaka yapısı ve mümkün olan geçişlere bağlılığı bu kristali gelecek araştırmaları için ilgi çekici kılar.

TlInS₂'ye ait termal ve kalorimetrik genleşme, IR ve Raman spektrumuna ait birçok yayın olmasına rağmen [10] numaralı kaynak hariç örgü dinamikleri hakkında teorik araştırma yoktur. Kuramsal tetragonal kristal varsayılarak ve yalnızca tek bir tabakanın atomları için, IR ve Raman deneysel frekans değerleri kullanılarak doğrusal zincir modeli çerçevesinde örgü dinamiği hesaplamaları yapıldı ve böylece tabakalar arası etkileşim gözardı edildi [10]. Kristalin gerçek simetrisi ve tüm deneysel frekanslar kaynak 10 içinde ele alınmamıştır. Son zamanlarda, yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi kullanılarak TlGaSe₂ ve TlGaS₂ için örgü dinamiği hesaplama sonuçları basılmıştır (sırasıyla kaynak [11] ve [12]).

Bu yazıda yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi çerçevesinde ilk prensiplerden TlInS₂ için örgü dinamiği hesaplamalarının sonuçlarını sunuyoruz. Norm-korunumlu pseudopotansiyelleri ve değişim-korelasyon düzeltmelerini dikkate alarak

yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine dayalı örgü dinamiklerinin ilk-prensip hesaplamaları yeterince doğru sonuçlar vermektedir. Bu yöntem birçok kristalin fonon dispersiyonunu oldukça iyi üretmiştir. Özellikle bu yöntem, tabakalar arası zayıf bir van der Waals kimyasal bağlanma ile tabakalı grafit kristalinin örgü dinamiklerinin hesaplanmasında başarıyla uygulanmıştır [13].

Ayrıca ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı 10-300K arasında, farklı kristalografik yönde elastik sabitleri, IR yansıtma spektrumu restahlen bandında $15-500 \text{ cm}^{-1}$ ve mevcut deneysel veriler ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak hesaplanmıştır.

GeSe tabakalı bileşiği fiziksel özellikleri anizotropiyle güçlü bir şekilde telaffuz edilen(GeS, SnSe ve SnS gibi) ilginç elektronik, optik ve dinamik özelliklere sahiptir. Fotodedektörlerin ve yakın kızılötesi aralığındaki lazerlerin üretiminde bu bileşikler umut verici malzemelerdir. Bu bileşikler kesme cihazları ve toksik olmayan fotovoltaik cihazlarda emici malzeme olarak kullanılır. Elektronik ve optik özellikleri incelense de dinamik özellikleri özellikle de yüzey dinamiği özellikleri neredeyse keşfedilmemiştir.

Kristalin elektronik spektrumunu çeşitli örgü kusurları ve yüzey etkileri değiştirmektedir. Safsızlıklar ve yüzey etkileri de kristalin titreşim spektrumunu değiştirir. Mükemmel bir kristalde bulunmayan yerel ve rezonans durumların görünmesine bir yüzeyin varlığı neden olabilir. Yerel ve rezonans durumlar her zaman yapıyı ve yarıiletkenlerde optik fonon spektrumunu etkiler. Gerçek kristallerin içerdiği yüzey etkisi ihmal edilemez olduğundan, analizlerde esas olan kusurların etkileri ve deneysel verilerin uygun yorumlanması gerekliliğidir. Ayrıca yüzey ve arayüzey yapısı birçok yarıiletken cihazda çalışılan elemanlardandır.

Doğrusal tepki gösterimi kovalent kristallerin hem bulk hem de yüzeylerinin örgü dinamikleri için güvenilir sonuçlar vermektedir [14]. GaSe, GeSe gibi tabakalı sistemlere yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi başarıyla uygulanabilir, tabakalar arası bağlanma van der Waals kuvvetleri tarafından yönetilmektedir [15]. Bu tezde ayrıca GeSe yüzey fonon yapıları DFPT tabanlı ab initio hesaplamalarıyla yapılmıştır.

Tuz gölü ve çevresinde de arkeolojik kazılar sonucunda bazı malzemeler bulunmuştur. Malzemelerin çeşidine göre de bazı malzemelerin Raman spektrumu ile teorik olarak Gaussian (GaussView5 for WINDOWS, G09W Full Version, 32 bit Multiprocessor) lisanslı paket programı kullanılarak hesaplamalar karşılaştırılmıştır.

Tuz gölü çevresinde yapılan arkeolojik kazılarda çıkan malzemelerden, Konfokal Raman spektrum cihazı ile ölçümler sonucunda bazılarının ClBz molekülünü içerdiği, verdiği piklerden anlaşılmıştır. ClBz molekülü deneysel ölçümlerde maksimum piki 995cm^{-1} değerinde vermiştir. Bu molekül için deneysel ölçümler teorik ölçümlerle de desteklenmiştir.

M. Govindarajan ve arkadaşlarının [103] deneysel verilerinde en şiddetli pik 1000cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Bulduğumuz maksimum deneysel pik değeriyle çok yakın değeri vermektedir.

Serpantin grubun üç önemli minerali antigorit, lizardit ve krizotil, kimyasal bileşenleri açısından oldukça benzer olmasına karşın yapıları önemli ölçüde farklıdır. Kimyasal formülü $(\text{OH})_3\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ olan bu yapıya çeşitli kristal yapıları tekabül eder [107]. Bu sebeple arkeolojik kazılardaki bulunan serpantin taşının içeriğinin ne olduğunun bilinmesi gereklidir. İçerik belirlemede Raman spektrumlarına bakıldığında malzemenin krizotil mineralinin pikleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Bakır içeren alaşımlar demir dışı metaller grubuna girer. Tunç da bakır ve alaşımlarının alt grubundandır. Bakırın çinko içermeyen diğer alaşımlarına genel olarak bronz denilmekte ve çeşitleri ana alaşım elementleriyle belirtilmektedir. Geleneksel bronzlar bakır-kalay alaşımlarıdır. Asıl olarak Sn içeren bakır esaslı alaşımlardır [114].

BÖLÜM 2

KRİSTAL YAPILAR

Kristal yapı atom, iyon veya moleküllerin oluşturduğu, üç boyutta tekrarlanan ve düzgün uzun erimli yapıya denir. Katıların çoğu bu özelliğe sahiptir. Kristal yapıya sahip bir katı ısıtılmaya başlandığında kristaldeki bağlar aynı anda kırılır ve aniden erime başlar.

Atomlar katıyı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde enerji düzeyleri izinli elektron enerji bantlarını genişletme gibi bir etkisi vardır. Kristaldeki elektronun periyodik bir potansiyel bölgesinde hareket etmesi düşünüldüğünde elektronu bazı farklı momentum bölgelerine sınırlandıran kırınım etkisi oluşur. Atomlar arası etkileşmeler kristal örgüsüyle değerlik elektronlarının davranışını dolaylı yoldan etkiler.

Serbest durumdaki bir elektron için de Broglie dalga boyu

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1)$$

şeklindedir.

Dalga boyları a örgü aralığına göre büyük olan düşük enerjili elektronlar bağlı olmadıklarından dolayı kristal içinde serbest halde dolaşabilirler. X – ışınları ve kristale gönderilen bir hüzmeye elektronlar gibi bir metaldeki fermi enerjisindeki elektronların dalga boyları örgü aralığıyla karşılaştırılabilir boyuttadır ve aynı zamanda kırınıma uğrarlar. Bir elektron kristal atom düzlemlerine yaklaştığında düzlemlerle yaptığı açı θ ile düzlemlerin birinden aşağıdaki eşitlikte verilen formüle bağlı olarak Bragg yansımaya uğrar [16]. Bragg yansıması iki ardışık örgü noktasından saçılan dalgaların yapıcı

girişim oluşturacağını açıklar, yansıma olabilmesi için de ışın demetinin 2θ açısı kadar sapması gerekir [17]:

$$n\lambda = 2a \sin \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$

λ , k dalga sayısına bağlı ifade edilirse;

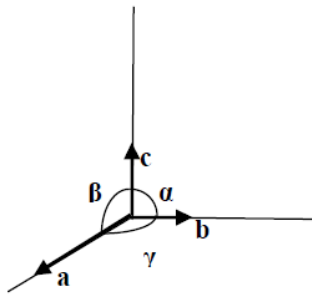
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar} \quad (2.3)$$

şeklinde olur ve parçacıkla birlikte dalga katarı ilerlediği için \mathbf{k} vektörüyle Bragg bağıntısını

$$k = \frac{n\pi}{a \sin \theta} \quad (2.4)$$

elde ederiz. k , π/a 'dan küçükse örgü içinde elektron dolaşabilir. Eğer $k > \pi/a$ ise hareket sınırlı kalır [16,17]. Bragg yasasından kırınıma uğrayan demetlerin şiddetine bakarak hücrenin atom dizilişleri hakkında bilgi elde edilir. Aynı zamanda bir kristalden oluşan x-ışını kırınım maksimumları arasındaki mesafelerin ölçülmesiyle birim hücre büyüklüğü anlaşılır [17].

Kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atom veya atomlar grubuna baz denir. Kristal bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla oluşur. Ardı ardına gelen eşdeğer örgü noktaları arasındaki uzaklıklara eşit olan \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} vektörlerine kristalin *birim vektörleri* denir. Kristalin herhangi bir örgü noktası; n_1 , n_2 , n_3 birer tam sayı olmak üzere $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$ vektörü ile gösterilir.



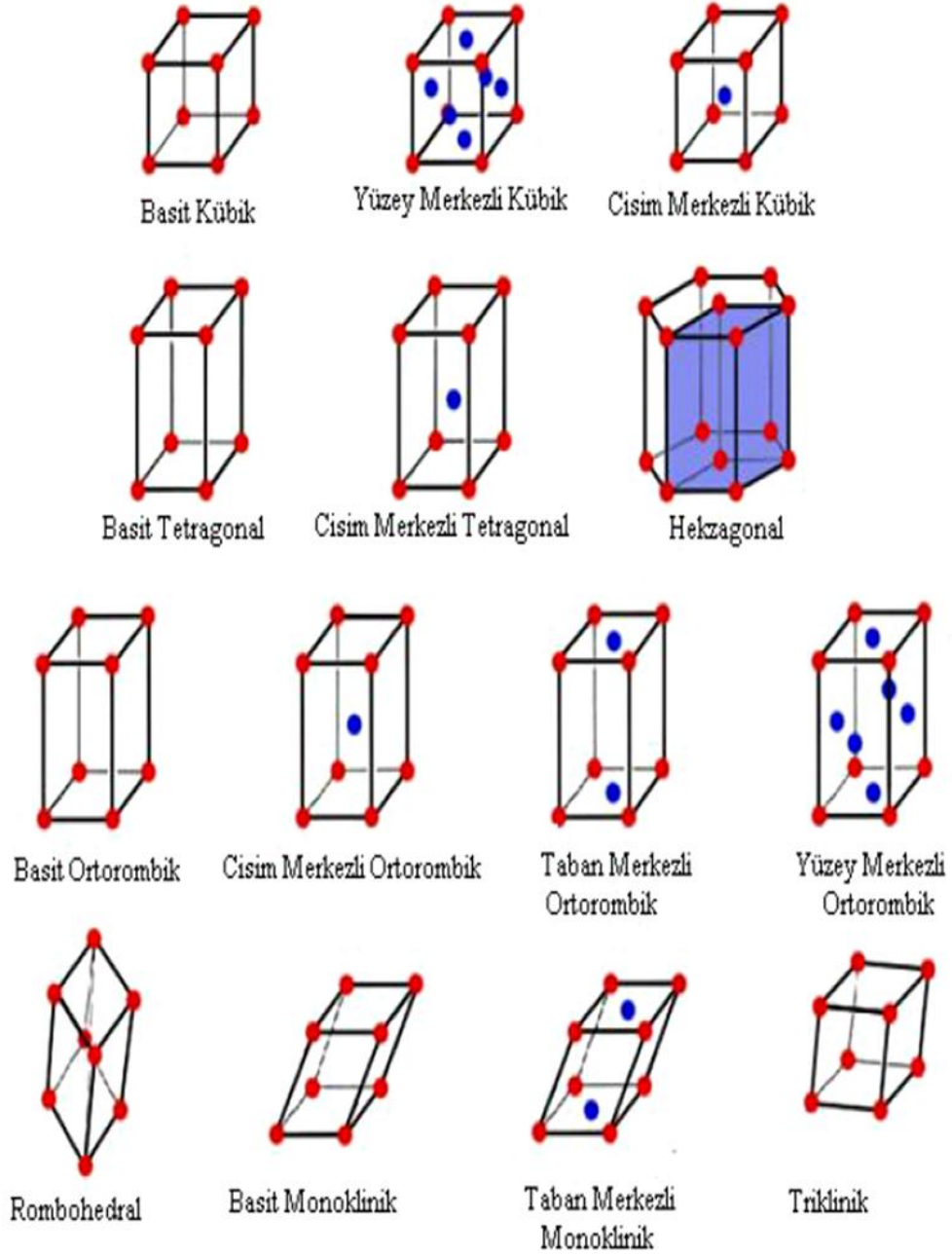
Şekil 2.1: Kristalin birim vektörleri [18].

Kristal içinde \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ilkel eksenleriyle tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre denir. İlkel hücre minimum hacimli hücredir ve her zaman bir örgü noktası içerir.

Paralelkenar prizma şeklinde ilkel hücre ele alırsak sekiz köşesinde de birer örgü noktası içerdiğinde her bir örgü noktası sekiz ilkel hücre tarafından paylaşılır. Böylece hücredeki toplam örgü nokta sayısı bir olur. Bu sebeple hücre başına bir örgü noktası sayısı düşer.

Kristalin tüm özelliklerini gösteren en küçük parçasına **birim hücre** adı verilir. İkel hücre ile birim hücre bazı kristallerde aynı olabilir veya birkaç ilkel hücreden oluşabilmektedir.

Auguste Bravais 1848 yılında üç boyutlu uzayda 14 türlü örgü olabileceğini göstermiştir [17,18]. Bu örgülerle oluşan kristallerin birim hücrelerine Bravais hücreleri denir. Birbirine benzerleri gruplandırıldığında triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal ve hekzagonal olmak üzere 7 çeşit kristal sistemi oluşmaktadır. Örgü noktalarının sayısı ve konumuna bağlı olarak maddeler basit, iç merkezli, taban merkezli, yüzey merkezli ve rombohedral örgü tiplerinden birinde kristalleşmektedir.



Şekil 2.2: Kristal sistemleri için örgü tiplerinin birim hücreleri, Bravais hücreleri [18].

2.1. Miller İndisleri

Kristal birim vektörleri uzatıldığında ortaya çıkan kristal eksenlerinden birini veya birkaçını kristal düzlemleri kesebilir. René Just Haüy, eksenleri kesme noktalarını m, n, p şeklinde vererek kristal düzlemlerini tanımlamıştır. Düzleme bağlı olarak m, n, p sayıları bütün tam sayı değerlerini alabileceği gibi sonsuzda olabilmektedir. İngiliz mineralog William Hallows Miller tarafından ilk önce m, n, p sayılarının tersleri

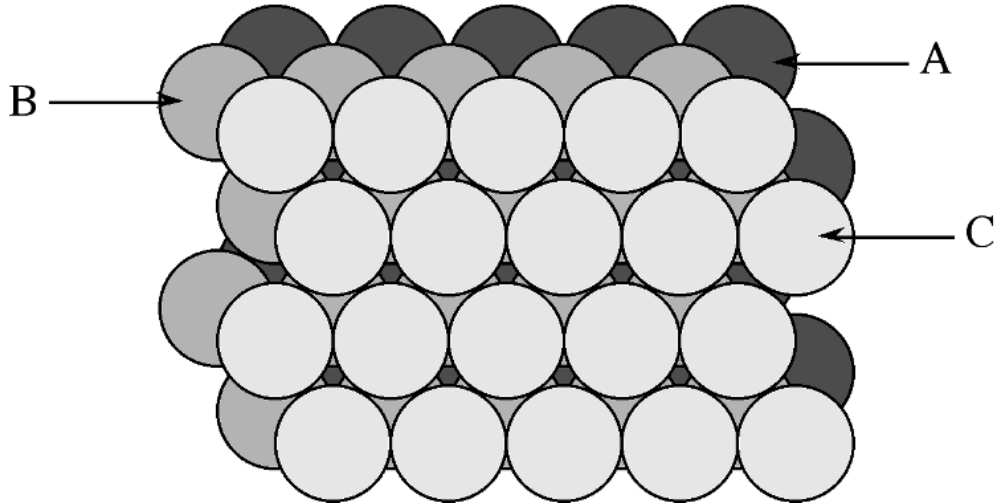
alınarak terslerinin paydaları eşitlenecek şekilde bu kesirler genişletildi. Kesirlerin paydaları eşitlendikten sonra paylarda ortaya çıkan sayılar h, k, l sayıları olarak adlandırıldı. Kristal düzlemlerinin belirtilmesinde kullanılan Miller indisleri hkl şeklinde tanımlanmıştır.

Bir örnekle ifade edecek olursak birim vektörleri **a**, **b** ve **c** olan kristal eksenlerini $(1/2)a$, $(1/3)b$ ve $(2/7)c$ uzaklıklarda kesen düzlemin Haüy indisleri $1/2$, $1/3$ ve $2/7$ 'dir. Terslerini alırsak; $2/1$, $3/1$, $7/2$ elde edilir. Paydalar eşitlendiğinde kesirler $4/2$, $6/2$, $7/2$ olur. Buradan hkl sayıları (Miller indisleri) 467 olarak tespit edilir[19].

Kristal eksenlerinden birini bir düzlem sonsuzda kesiyorsa $1/\infty = 0$ olur. Kesim noktalarından biri negatif tam sayı olduğunda Miller indisleri $(h\bar{k}l)$ şeklinde gösterilir [17].

2.2.Kübik ve Hekzagonal Sıkı Paketli Yapılar

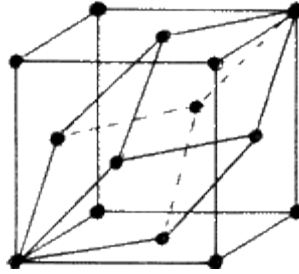
Atomları birbirini çeken sert kürelere benzer olarak düşündüğümüz bazı katılar örneğin asal gaz katıları ve bazı metaller minimum enerjiye sahip olabilmek için atomların birbirine yakın bir şekilde paketlenmeleri gerekir. Sıkı paket katmanları şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3: A konumlarını işgal eden sıkı-paket küreler katmanı. Bitişik katmanlar B veya C konumlarını işgal ederler.

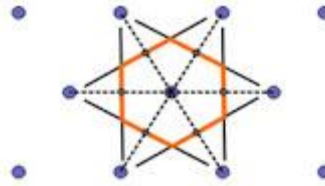
Birinci katman A kürelerini içersin. Birinci katmandaki A kürelerinin ara boşluklarına B işaretli küreleri ikinci bir katman olarak geldiğinde ikinci katmandaki her bir küre birinci katmandaki üç küreye dokunacak şekilde olur ve böylece sıkı bir durumda yerleşim olur. Son bir katman için kürelerin yerleşeceği yerler C ile işaretlidir.

Bu istifleme sırası ABCABC... şeklindedir. Bu yapıya kübik sıkı paket(ccp) veya yüzey merkezli kübik(fcc) yapı denir. Birim hücrenin köşelerine ve yüzeylerin merkezlerine atomlar yerleşmiştir. Simetri dolayısıyla $\{111\}$ şeklinde tanımlanan tüm düzlemler sıkı paket düzlemleridir. Yüzey merkezli kübik yapıda her atomun çevresi birbirine özdeştir. Kristal örgü bu durumdaki atomik yapıya karşılık gelir. Bu örgünün rombohedral ilkel birim hücresi şekil 2.4'te gösterilmiştir.



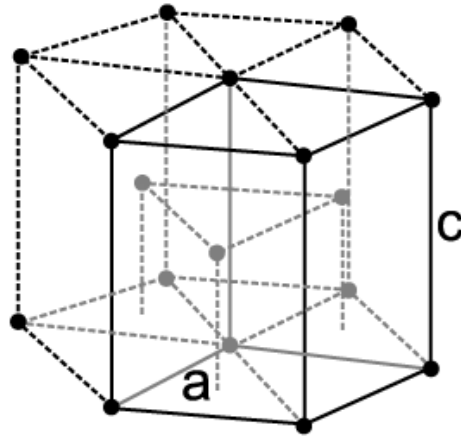
Şekil 2.4: Rombohedral ilkel birim hücre.

Genel bir örgü için bir Wigner-Seitz birim hücresi bir örgü noktasını diğerlerine birleştiren vektörlerin orta noktalarından geçen dik düzlemlerin sınırladığı en küçük çok yüzlü olarak tanımlanır. Hücrenin iç kısmının her hangi bir örgü noktasına diğer noktalardan daha yakın olan noktaların bulunduğu konumudur. Şekil 2.5 Wigner-Seitz ilkel hücresini iki boyutta göstermektedir.



Şekil 2.5: İki boyutta Wigner-Seitz ilkel hücresi

Sıkı paket katmanları ABABAB... şeklinde de sıralanabilir. Bu yapı sıkı paketli hekzagonal(hcp) yapıyı oluşturur. A düzlemindeki atomlar özdeş çevreye sahiptir. B düzlemindeki atomların çevresi ise A düzleminde farklıdır. B düzlemindeki atomlar örgü noktaları üzerinde bulunmazlar. Bu örgüye Bravais sınıflandırmasında hekzagonal örgü denir. Kristalografik eksenleri için seçim Şekil 2.6’da gösterilmiştir ve ilkel hücrede koyu renkle gösterilmiştir [17].



Şekil 2.6: Koyu çizgilerle işaret edilen ilkel birim hücreli sıkı-paket hekzagonal yapı

Birim hücrenin yapısına bakıldığında $(0,0,0)$ 'da bir A atomu ve $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ 'de bir B atomu konumlanmıştır. Sıkı-paket A düzlemleri (001) düzlemleri, B düzlemleri ise (001) düzlemleri arasındaki orta noktalardan geçer.

Sert kürelerin 'ideal' sıkı paket hekzagonal yapı için c/a oranı $(8/3)^{1/2} = 1,633$ 'tür. Bu değer örgüdeki hekzagonal simetriyle hesaplanmamıştır. c/a oranı atomlar gerçekte sert küreler olmadığından dolayı ideal hesaplamadan ufak bir farklılık gösterir.

2.3.Cisim Merkezli Kübik Yapı

Cisim merkezli kübik (bcc) yapı yüzey merkezli kübik yapıdan biraz daha az sıkı paketli yapıdır. Cisim merkezli kübik yapıda örgü yapı ile aynıdır yani tüm

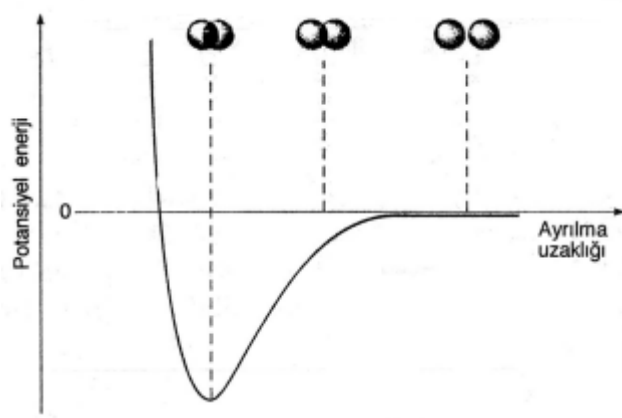
atomların çevreleri özdeştir. İlkel olmayan kübik birim hücre iki örgü noktasını içerir. bcc yapının koordinasyon sayısı 8'dir. Altı tanede ikinci en yakın komşuya sahiptir. Lityum, sodyum, tungsten, baryum, potasyum bcc yapıda kristalleşir[17].

2.4.Atomlararası Kuvvetler

Tüm bağlanmalar, çekirdekler ve Schrödinger denkleminin uyan elektronlar arasındaki elektrostatik etkileşiminin sonucudur.

2.4.1. Van der Waals Bağı

En basit olarak asal gaz katılarında görülen bağ türüdür. Asal gazlar kararlı yapıda olduklarından küresel simetrik olan dolu kabuk elektron şekillenimleri katıyı oluşturmak için biraraya geldiğinde çok az etkilenirler. Asal gaz atomları arasındaki etkileşme enerjisi sadece iki atom arasındaki mesafeye bağlıdır.



Şekil 2.7: Atomlar arası mesafeye bağlı olarak değişen potansiyel enerji grafiği

Birbirinden uzak olan atomlar arasındaki çekim kuvveti, küresel simetriye sahip atomların bile değişen bir elektrik dipol momente sahip olmalarından kaynaklanır. Bu diğer atomda bir dipol moment oluşturur ve bu iki dipol moment birbirini çeker. Bu kuvvet çekici van der Waals(London kuvveti)olarak bilinir. Atomlar arasındaki yakın

olduğu durumlarda kendini hissettiren itici kuvvet atomların dış elektron kabuklarının çakışmasından kaynaklanır. Buna önemli bir katkı iki elektronun aynı kuantum durumunda bulunmasını önleyen Pauli dışarlama ilkesindedir. Bu ilkeye uymak için dolu kabukların çakışması elektronların yüksek enerji seviyelerine çıkmaları anlamına gelir. Çakışma arttıkka itici kuvvet çok hızlı bir biçimde artar bu da asal gaz atomlarının birbirini çeken sert küreler olduğunu ve sıkı-paket yapılar olduğunu açıklar. kristal içinde herhangi iki atomun etkileşmesi, asal-gaz kristallerinin bağlanma enerjileri ve atomlar arası kuvvetlerle ilgili özellikler yukarıdaki şekle benzer bir potansiyel eğrisi kullanılarak makul biçimde hesaplanabilir [17].

2.4.2. İyon Bağı

Bir atomun değerlik elektronlarından bir veya birkaç elektronun diğer bir atomun değerlik tabakasına geçmesiyle olur. Elektron(lar) kaybeden atom pozitif iyon(kasyon) ve elektron(lar) alan atomda negatif(anyon) hale geçer. Zıt yüklü iyonlar arasında oluşan bu çekme bağına iyon bağı denir. Bu bağ oluşurken kazanılan veya kaybedilen elektronların sayısına değerlik(valans) denir[18]. Kolay bir şekilde elektron kaybeden atomlar elektropozitif, elektron alan atomlarsa elektronegatif atomlar olarak adlandırılır.

2.4.3. Kovalent Bağ

Silisyum, germanyum gibi kovalent bağlı kristallerde bağlanma enerjisi atomlar arasında değerlik elektronlarının paylaşılmasını içerir. Katı oluşumunda atomlar birbirine yaklaşırken değerlik elektronlarının durumunu çok büyük değişikliğe uğratır. Enerji de bir atomda birden çok bağ oluştuğu durumda bu bağların bağlı yönlenmesine kuvvetli bir biçimde bağlıdır. Böylece kovalent bağlar yönlendirilmiş olur. Elmas yapısı minimum enerjiye sahip olduğunda düzgün dört yüzlünün köşelerine dört kovalent bağ yöneldiği zaman gerçekleşir. Kovalent bağlardaki yönlendirilme yalıtılmış atom çiftleri için enerjinin atomlar arası potansiyelin toplamı şeklinde yazılamayacağı demektir.

Kovalent bağlarda elektron çifti gerektiği için atom genellikle değerlik elektronlarından daha fazla bağ oluşturamaz. Kovalent bağlı malzemelerin yapıları

bağların yönlendirilmiş doğası ve sıkı-paketlenmeyle belirlenir. Atom başına düşen bağ sınırlıdır bundan dolayı bağlanma doygunudur.

İki atomun ideal bir şekilde bağlanmasıyla iki elektron eşit şekilde paylaşılır. Bu durum iki atomun özdeş olması gerektiğini gösterir. Si ve Ge gibi yarıiletken elementler böyledir fakat çinkosülfür yapısına sahip yarıiletken bileşikler böyle değildir. Bu malzemelerdeki kovalent bağlar, eşit olarak paylaşılmış elektronlara sahip saf bir kovalent bağ ile bir elektronu tümüyle bir atomdan diğerine geçmiş saf bir iyonik bağ arasında ara bir karaktere sahiptir. Bir bağın iyonik olma ölçüsü bağa eşlik eden elektrik dipol momentini, saf bir iyonik bağın dipol momentinin bir kesri cinsinden elektronun yükü ile atomlar arası mesafenin çarpımı şeklinde bulunur. Örnek olarak NaCl'ün iyonik olma ölçüsü %94'tür.

2.4.4. Metalik Bağ

Metalik bağlanma negatif iyonların sadece elektronlar olarak düşünüldüğü iyonik bağlanmanın bir sınır hali olarak varsayılabilir. Elektronun çok küçük bir kütleyle sahip olması, elektronun yerelleşemeyecek kadar küçük bir titreşim yapması, sıfır nokta enerjisinin büyük olması demektir. Bu çok önemli bir farktır. Bağlanma enerjisine yerleşme durumundan kurtulan elektronların kinetik enerjisindeki azalma katkı sağlar. Metalik bir yapı büyük ölçüde pozitif iyonların kendi başlarına paketlenmesiyle belirlenir. Elektronlardan oluşan akışkan sadece negatif yüklü olan bir tür yapıştırıcıdır.

2.4.5. Hidrojen Bağı

Genellikle bir hidrojen atomunun bir ölçüde bir molekülün pozitif yüklü bir bölgesi olmasından doğar. Elektrostatik etkileşimle diğer molekülün pozitif yüklü (veya aynı) negatif olarak yüklü bölgesine zayıf bir bağ oluşturur. Hidrojen bağı buz ve çoğu organik katıda önemlidir. DNA molekülünün sarmal yapısı aynı uzun molekülün değişik bölümleri arasındaki hidrojen bağından kaynaklanır.

2.4.6. Karışık Bağlanma

Katı içinde birden çok bağ çeşidi aynı anda bulunabilir. Düzlemler arasındaki kuvvetlerin zayıf olması düzlemlerin birbirine göre kayma kolaylığını açıklar. Grafitte düzlemlere paralel olan akım geçişleri için bir elektriksel iletken ve bu düzlemlere dik akım geçişleri için ise iletken olmaması karışık bağlanmanın diğer bir sonucudur. Çoğu organik katıda bulunan kovalent bağlı kuvvetler de asıl bakımından asal-gaz arasındaki kuvvetlere benzerler. Bazı durumlarda moleküller sürekli bir dipol momente sahip olurlar bu da değişen momentler için elde edilen $1/R^6$ 'dan daha çok $1/R^3$ değeriyle değişen çekici bir potansiyelin doğmasına neden olur [17].

2.5. Kristal Dinamiği

Mutlak sıfır sıcaklığında kristalin atomları kendi denge konumları etrafında titreşmek zorundadır. Bu sıfır noktası hareketinin sonucunda atomların enerjisi de sıfır nokta enerjisidir. Yüksek sıcaklıklarda hareketin genliği atom ısısal enerji kazandıkça artar. Atomik hareketler çoğu durumda örgü titreşimleri olarak adlandırılır. Küçük genlikli durumlarda atom kararlı denge konumuna yakındır. Küçük genliğin sınırı harmonik sınır olarak bilinir. Atomik hareketler atomlar kendi denge konumlarına göre yer değiştirdiklerinde atomlar üzerine etkiyen kuvvetlerle belirlenir. Kristal içindeki elektronların dalga fonksiyonları ve enerjileri bilindiği zaman kuvvetler ayrıntılarıyla hesaplanır.

En basit kristal bir boyutta a örgü mesafesine sahip özdeş atomlardan oluşan bir zincirdir. Atomlar arasında sadece en yakın komşuyla etkileşme kuvvetlerinin olduğunu ve ayrıca atomların zincire paralel doğrultuda hareket ettiği sınır durumlarını inceleyeceğiz. K yay sabiti olan ve kütleleri de M olan özdeş kütlelerin zincirinin hareketi, küçük genliklerde atomların hareketi olarak incelenebilir. En yakın komşular arasındaki uzaklığın r olduğu $V(r)$ etkileşmesi, a denge değerinden küçük bir sapma gösterdiğinde seriyi $r = a$ etrafında Taylor serisine açabiliriz. Bu durumda

$$V(r) = V(a) + \frac{(r-a)^2}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r=a} + \dots \quad (2.5)$$

şeklini alır [17].

2.6. Ters Örgü ve Brillouin Bölgeleri

k-uzayı periyodik örgü potansiyelinin elektron durumlarına etkimesi üzerine birçok bölgeye ayrılır ve bu bölgeler Brillouin bölgeleri olarak adlandırılır [17]. Her bölgedeki elektronların enerjilerine bakıldığında Brillouin bölgelerinin önemi anlaşılır. Birinci Brillouin bölgesi düşük k'lı elektronların kırımına uğramadan bulunabileceği bölgelerdir, bu bölgedeki durumu aynı zamanda en düşük enerji bandında olan durumlar denilir. İkinci Brillouin bölgesinde iki boyutta hareket eden elektronlar için π/a ile $2\pi/a$ arasında k değerlerine sahiptir ve en düşük ikinci enerji bandında bulunurlar [16, 17].

Enerji ve momentum serbest elektron için $E = \frac{p^2}{2m}$ denklemiyle birbirine bağlıdır. Buradan dalga sayısı ve enerji arasındaki bağıntıya geçildiğinde $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ elde edilir. Denklemden enerji ifadesinin k değerine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. İki boyutlu k uzayında sabit k değerleri için enerji eğrileri sabit k dairelerini oluşturur. Kristaldeki elektron için $k \ll \pi/a$ ise elektronun örgüyle neredeyse etkileşmediği söylenebilir. k değerinin artışına bağlı olarak eğrilerin şekilleri bozularak birbirine yaklaşır. Bunun diğer bir sebebi ise elektronun k uzayında Brillouin bölgesine yaklaşmasıyla gerçek kristal örgü tarafından yansıtılmaya o kadar yakın olmasıdır. Elektron parçacık açısından düşünüldüğünde örgü noktalarındaki pozitif iyonlarla elektronun etkileşmesi nedeniyledir. Etkileşme büyüdüğünde elektronun enerjisi bu durumdan o kadar çok etkilenir [16].

$f(\mathbf{r})$ her bir birim hücredeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan bir fonksiyon olsun.

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)) \quad (2.6)$$

Burada \mathbf{T} bir öteleme vektörünü gösterir. Böyle bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlı \mathbf{q} dalga vektörlü Fourier bileşenlerinin yardımıyla Fourier dönüşümü ile tanımlanabilir. Fourier bileşenleri, periyodik Ω_{kristal} kristali $N_{\text{hücre}} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlandırıldığında formüller basitleşir. Bu sebeple her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir:

$$\exp(iq \cdot N_1 a_1) = \exp(iq \cdot N_2 a_2) \dots = 1 \quad (2.7)$$

Bu formülle \mathbf{q} , her bir ilkel \mathbf{a}_i vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{tam}{N_i}$ i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Hacim ($\Omega_{kristal}$) çok büyük olduğunda sınır şartlarının seçiminden son ifade etkilenmez yani bağımsız olur. Sonuçlar sınırlandırılmış durumların başlıca seçiminden bağımsız olmalıdır.

Fourier dönüşümü şu şekilde ifade edilirse;

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Fourier fonksiyonunu periyodik bir fonksiyon için aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.10)$$

Orta sıradaki bütün örgü noktaları üzerinden alınan toplam, tüm \mathbf{T} ötelemeleri için,

$\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times tam$ dışındaki tüm \mathbf{q} değerleri için sıfır olur. $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$, \mathbf{a}_i ilkel ötelemelerinin tam katları olduğu için, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times tam$ yazılabilir. \mathbf{q} 'nın bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri (\mathbf{a}_i)'nin ters vektörleri \mathbf{b}_i olarak alınırsa ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.11)$$

$f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ olduğunda ancak bu şart sağlanır. Burada \mathbf{G} , ters örgü uzay vektörüdür.

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \quad (2.12)$$

burada m_i ($i = 1, \dots, d$) tamsayılarıdır. Periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü her bir \mathbf{G} için ifade edilecek olursa,

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} dr f(r) \exp(iG \cdot r) \quad (2.13)$$

elde edilir. Bir kare matris $b_{ij} = (\mathbf{b}_i)_j$ olarak ifade edilirse;

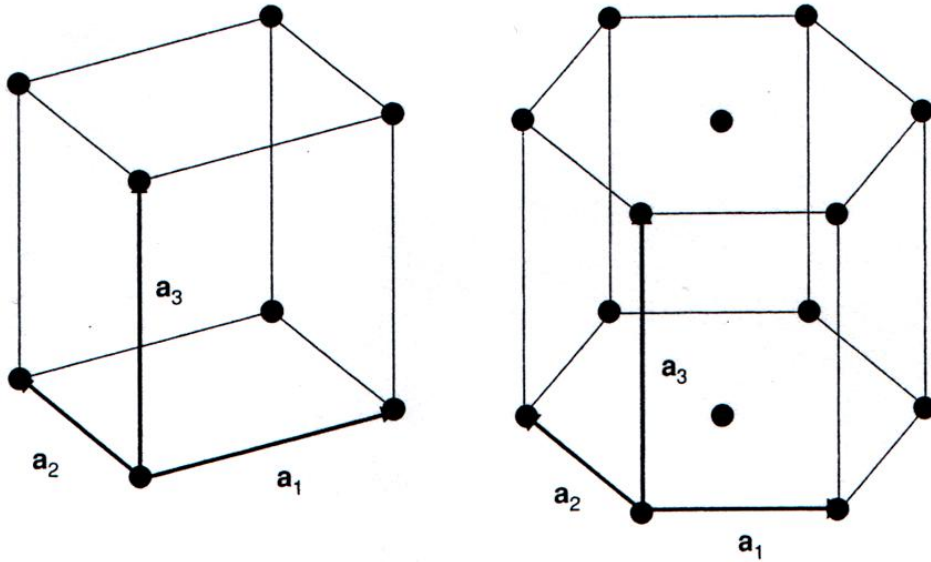
$$b^T a = 2\pi(a^T)^{-1} ; a = 2\pi(b^T)^{-1} \quad (2.14)$$

ilkel vektörler yukarıdaki gibi birbirine bağlı olur.

a_i ve b_i vektörlerinin arasındaki diğer bir bağıntı şu şekilde kullanılır;

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{|a_1 \cdot (a_2 \times a_3)|} \quad (2.15)$$

b_2 ve b_3 aynı şekilde ifade edilir. Bir kenarı $2\pi/a$ olan bir kare örgünün ters örgüsü de basit kübik bir kare örgü olur. bcc ve fcc örgüleri biri diğerine göre birbirinin ters örgüsünü oluşturmaktadır.



Şekil 2.8: Basit kübik ve hekzagonal yapılar

Tablo 2.1: Basit kübik, basit hekzagonal, fcc ve bcc yapılarının kafes vektörleri

	a_1	a_2	a_3
Basit Kübik	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)
Basit Hekzagonal	(1,0,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(0,0,\frac{c}{a})$
Fcc	$(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, 0,\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2}, 0)$
Bcc	$(-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{-1}{2})$

Yukarıdaki denklemlerle belirtilen üç boyutlu örgülerin her biri için $2\pi/a$ birimleri kullanılarak ters örgülerinin ilkel vektörleri şu şekilde yazılır[20];

Tablo 2.2: Basit kübik, basit hekzagonal, fcc ve bcc yapılarının ters örgülerinin ilkel vektörleri

	b_1	b_2	b_3
Basit Kübik	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)
Basit Hekzagonal	$(1,-\frac{1}{\sqrt{3}},0)$	$(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0)$	$(0,0,\frac{a}{c})$
Fcc	(1,1,-1)	(1,-1,1)	(-1,1,1)
Bcc	(0,1,1)	(1,0,1)	(1,1,0)

Ters örgüde bir ilkel hücrenin hacmi de gerçek uzaydaki Bravais örgüsü için kullanılan mantıkla hesaplanır. Birinci Brillouin bölgesinin Ω_{BZ} hacmi bu ilkel hücrenin hacmidir ve herhangi bir d boyutu için aşağıdaki şekilde verilir.

$$\Omega_{BZ} = \det(b) = |b| = \frac{(2\pi)^d}{\Omega_{hücre}} \quad (2.16)$$

Eşitlik Ω_{BZ} ve $\Omega_{hücre}$ arasındaki ilişkiyi gösterir.

Formülleri

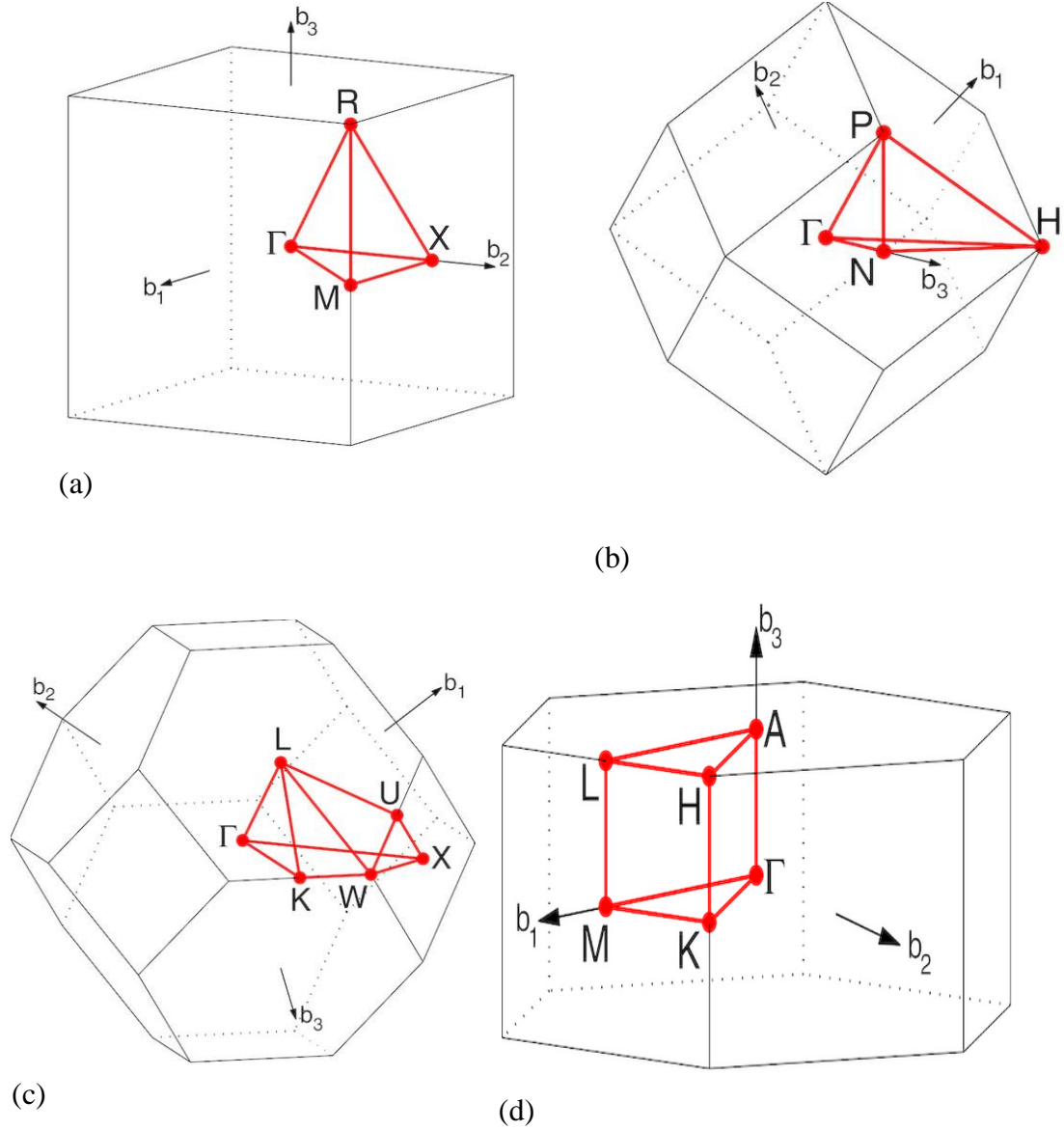
$$\Omega_{BZ} = |b_1| \quad (d = 1) \quad (2.17)$$

$$|b_1 \times b_2|, \quad (d = 2) \quad (2.18)$$

$$|b_1 \cdot (b_2 \times b_3)|, \quad (d = 3) \quad (2.19)$$

Bu şekilde geometrik biçimde de ifade edilebilir. Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır [21,22].

Şekil 2.9'da birçok kristalin Brillouin bölgesinde kullanılan ifadeler gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Bazı örgülerin Brillouin bölgeleri: (a) basit kübik (sc), (b) yüzey merkezli kübik (fcc), (c) cisim merkezli kübik (bcc) ve (d) hekzagonal [46].

2.7. Brillouin Bölgesinde Özel k -Noktaları

Kristallerde birçok hesaplama (örneğin, toplam enerji) dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. söz konusu fonksiyonun her bir noktasında değerini bilmek gerekli olduğundan bu oldukça zor bir iştir. Gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da k noktası vardır. Fakat elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın k noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda k noktasının yerine sadece bir tek k noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Böylece tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda k noktası üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [23,24]. Abinit paket programı Monkhorst-Pack yöntemini kullanmaktadır.

2.8. Fonon Dinamiği Ve Dispersiyon Eğrileri

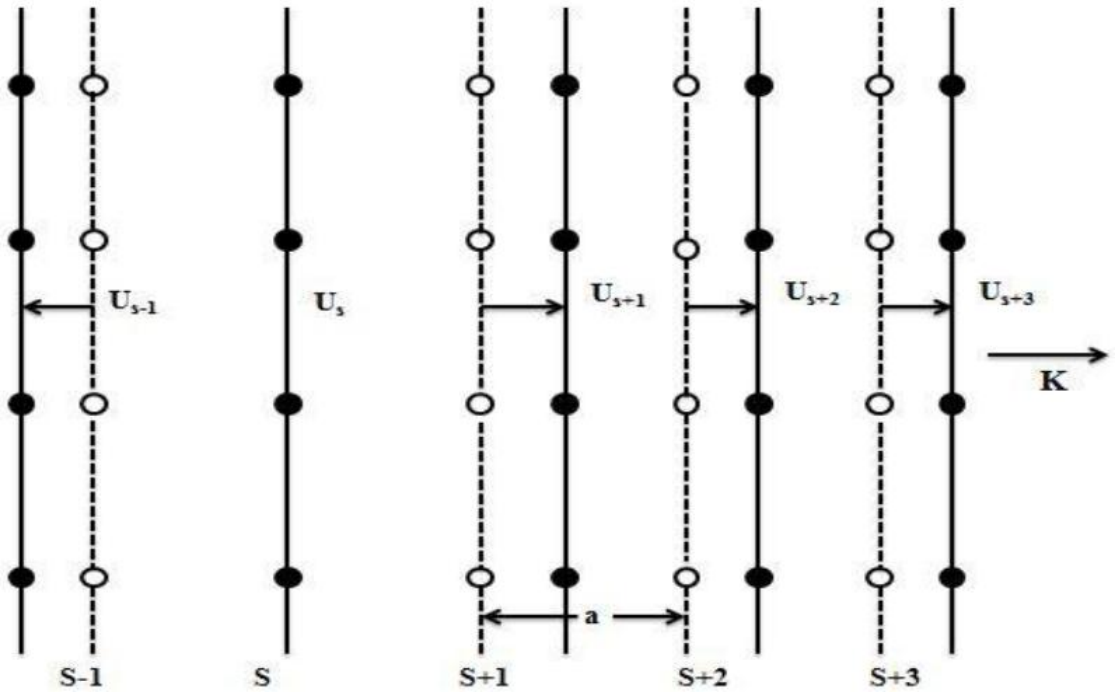
Örgü titreşimleri katıların dinamik ve termodinamik özelliklerini belirler. Kristal içinde yayılan esnek dalgalar örgü titreşimleridir. Kuantumlanmış esnek dalgalara fonon denir. Elektromanyetik titreşimlerin kuantum birimi fotonlarsa, bir örgüdeki atomik titreşimlerin kuantum birimi de fononlardır. Fononlar bir kristaldeki ısı titreşimleri ısı olarak uyarırlar. $\hbar\omega$ örgü dalgasının enerjisini ifade eder. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ ve katlarını alacak şekilde değişir. Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesini sonsuz sayıda fonon paylaşabilir. Kristalin belli bir sıcaklıkta termodinamik, mekanik, dinamik gibi özelliklerini tanımlamak için fononların yapılarını bilmek gerekir.

Örgü dinamiği kristaldeki titreşimin normal modlarını bulma ile uğraşır. Yani örgü dinamiği fonon enerjilerini veya ω frekanslarını \vec{k} dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. ω ve \vec{k} arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağınım) bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi kuantum-mekaniksel yaklaşım diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır [25]. Fonon frekanslarını elde etmek için kuantum mekaniksel yaklaşımda en yaygın olarak “lineer respons”, sonlu farklar (finite differences) ve Direct metodu kullanılmaktadır [26].

2.9. Tek Atomlu Örgü Titreşimleri

Bir atomlu ilkel hücrede bir kristalin elastik titreşimlerini inceleyelim. Bu şekilde elastik dalgaların frekansını, dalgayı belirleyen dalga vektörü ve ortamın elastik sabitleri cinsinden bulabiliriz. Kübik kristallerde [100], [110] ve [111] ilerleme yönleri matematiksel olarak çözümün kolay olduğu durumdur. Bu yönler sırasıyla küp kenarı, yüzey köşegeni ve cisim köşegeni yönüdür. Bu yönlerden birinde bir dalga ilerlediğinde ya dalga yönünde ya da dalga yönüne dik olarak bir düzlemdeki atomlar hep birlikte ve aynı fazda yer değiştirirler. s ile adlandırılan düzlemdeki tüm atomların denge konularından yer değiştirmelerini tek bir u_s koordinatıyla gösterdiğimizde problem tek boyutlu olur.

Biri boyuna titreşim ve diğer ikisi enine titreşim olmak üzere her dalga vektörü için üç ayrı titreşim kipi vardır. Şekil 2.10 ve şekil 2.11'de enine ve boyuna dalga sırasında atom düzlemlerinin yer değiştirmesi gösterilmektedir. İki şekilde de kesikli çizgiler atomların dengedeki konularını, tüm çizgiler ise enine ve boyuna bir dalga sırasında yer değiştiren atom düzlemlerini göstermektedir. Düzlemlerin yer değiştirme miktarını u koordinatı göstermektedir.



Şekil 2.10: Boyuna bir dalga sırasında atom düzlemlerinin yer değiştirmesi [21].

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.21)$$

Burada M bir atomun kütlesidir. Bu denklemin zamana $\exp(-i\omega t)$ şeklinde bağımlı çözümlerini arayalım. Buna göre $d^2 u_s / dt^2 = -\omega^2 u_s$ olur ve denklem (2.21)

$$-M\omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.22)$$

olup u yer değiştirmeleri için bir farklar denklemi yapısındadır. Bu denklemin çözümleri ilerleyen dalga karakterinde olur.

$$u_{s\pm 1} = u \exp(isKa) \exp(\pm iKa) \quad (2.23)$$

Burada a düzlemler arası uzaklık ve K dalga vektörüdür. a için alınacak değerler K'nın yönüne bağlı olacaktır. Bu ifade (2.22) denkleminde kullanılırsa

$$-\omega^2 M u \exp(isKa) = C u \{ \exp[i(s+1)Ka] + \exp[i(s-1)Ka] - 2\exp(isKa) \} \quad (2.24)$$

yazılıp iki taraf $u \exp(isKa)$ ile sadeleştirilirse

$$\omega^2 M = -C [\exp(iKa) + \exp(-iKa) - 2] \quad (2.25)$$

olur.

$$2\cos Ka = \exp(iKa) + \exp(-iKa) \quad (2.26)$$

özdeşliğini kullanarak ω ile K arasındaki dispersiyon bağıntısı şu şekilde bulunur:

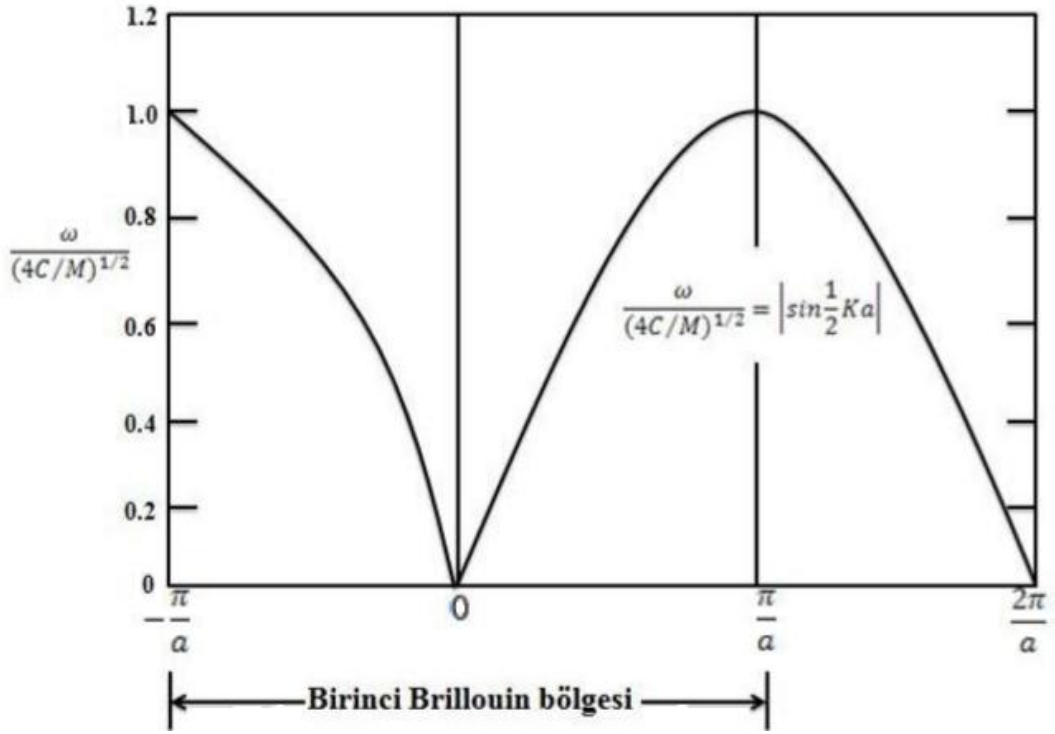
$$\omega^2 = (2C/M)(1 - \cos Ka) \quad (2.27)$$

Birinci Brillouin bölgesi sınırı $K = \pm\pi/a$ 'dadır. Bölge sınırında, (2.27) denklemindeki $\omega^2(K)$ eğrisinin eğiminin sıfır olduğu görülür.

$$d\omega^2 / dK = (2Ca/M) \sin Ka = 0 \quad (2.28)$$

Çünkü bu sınırda $\sin Ka = \sin(\pm\pi) = 0$ olur. Trigonometrik bir özdeşlik kullanarak (2.27) denklemini şu şekilde yazılabilir.

$$\omega^2 = (4C/M) \sin^2 \frac{1}{2} Ka \quad (2.29)$$

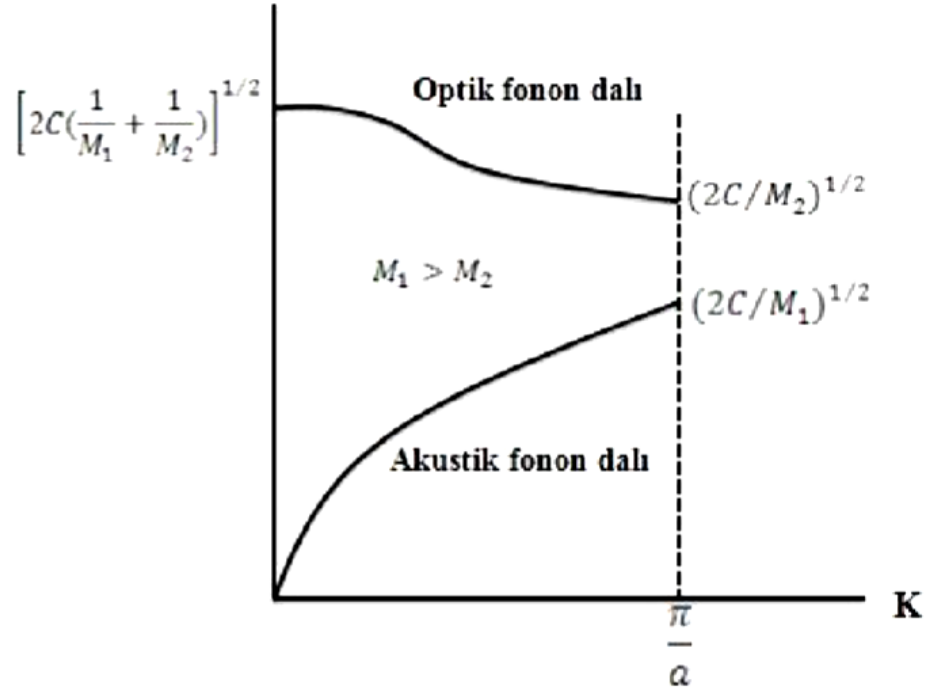


Şekil 2.12: Atomların titreşim frekanslarının (ω) dalga vektörüne (K) göre değişim grafiği [21].

Atomların titreşim frekanslarının (ω) dalga vektörüne (K) göre değişim grafiği yukarıda verilmiştir [21].

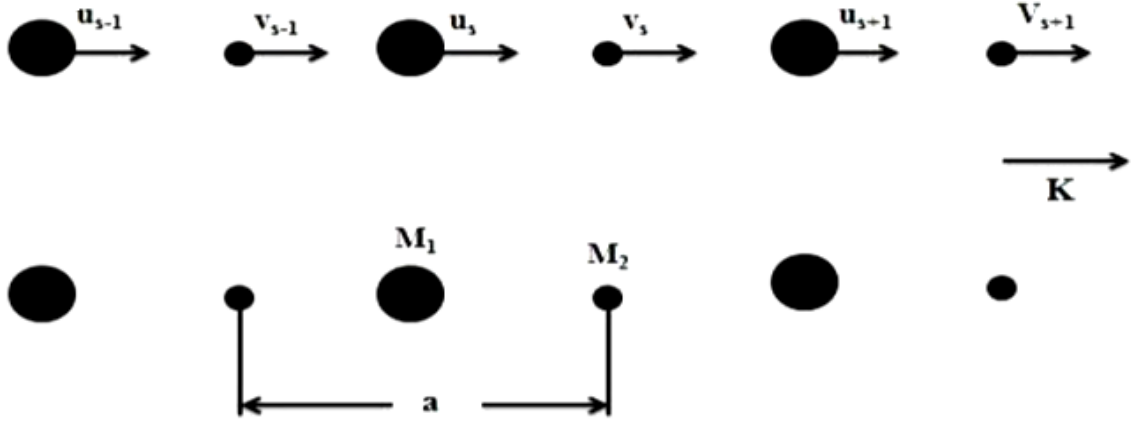
2.10. İki Atomlu Örgü Titreşimleri

Hücre bazında iki atom bulunan kristallerde fonon dispersiyon bağıntısı yeni özellikler gösterir. Verilen bir yöndeki her titreşim kipinde $\omega(K)$ bağıntısı iki atomlu yapılarda biri akustik diğeri optik denilen iki dala ayrılır. Boyuna akustik (LA) veya enine akustik (TA), boyuna optik (LO) veya enine optik (TO) denilen şekil 2.12'deki gibi titreşim kipleri oluşur. Şekil 2.13'de optik ve akustik fonon dalları için, frekansın $K=0$ ve $K=K_{\max}=\pi/a$ 'daki limit değerleri gösterilmiştir.



Şekil 2.13: İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon bağıntısında optik ve akustik dallar [21].

Kübik bir kristalde şekil 2.14'teki gibi M_1 kütleli atomların bir düzlemde, M_2 kütleli atomların komşu düzlemde yer aldığını düşünelim. Kütlelerin farklı olması önemli değildir; hücre bazında iki atom eş değer örgü noktalarındaysalar ya kuvvet sabiti yada kütlelerinin farklı olması gerekir. Ele alınan bu örgü düzlemlerine dik olan yönde örgünün tekrarlandığı uzaklığa a diyelim. Sadece tek tip atomların yer aldığı bir simetri düzlemi doğrultusunda ilerleyen bir dalga göz önüne alalım.



Şekil 2.14: Kütleleri M_1 ve M_2 olan ve düzlemler arası kuvvet sabiti C olan iki atomlu kristal yapısı [21].

Hareket denklemlerini yazarken her düzlemin sadece en yakın komşu düzlemlerle etkileştiğini ve bu düzlem çiftleri arasında kuvvet sabitlerinin aynı olduğunu varsayalım.

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (2.30)$$

İlerleyen dalga yapısında bir çözüm için ardışık düzlemlerde farklı u, v genlikleri olur.

$$u_s = u \exp(isKa) \exp(-i\omega t) ; v_s = v \exp(isKa) \exp(-i\omega t) \quad (2.31)$$

(2.31) denklemini (2.30) denkleminde kullandığımızda

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= Cv[1 + \exp(-iKa)] - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v &= Cu[1 + \exp(iKa)] - 2Cv \end{aligned} \quad (2.32)$$

olur. Bu homojen denklem sisteminin çözümünün olması için, u, v bilinmeyenlerinin katsayılar determinantı sıfır olmalıdır.

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C[1 + \exp(-iKa)] \\ -C[1 + \exp(iKa)] & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.33)$$

veya

$$M_1M_2\omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad (2.34)$$

Bu denklemin ω^2 için tam çözümü vardır; ancak, $Ka \ll 1$ limit durumu ve $Ka = \pm a$ bölge sınırı durumlarını incelemek daha faydalıdır. Küçük Ka değerleri için $\cos Ka \approx 1 - \frac{1}{2}K^2a^2 + \dots$ yaklaşık ifadesi alınırsa iki kök bulunur.

$$\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{optik dal}) \quad (2.35)$$

$$\omega^2 \approx \left(\frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} \right) K^2 a^2 \quad (\text{akustik dal}) \quad (2.36)$$

Birinci Brillouin bölgesi $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ aralığında olup a örgünün kendisini tekrarladığı uzaklıktır. $K_{\max} = \pm \pi/a$ olduğunda kökler

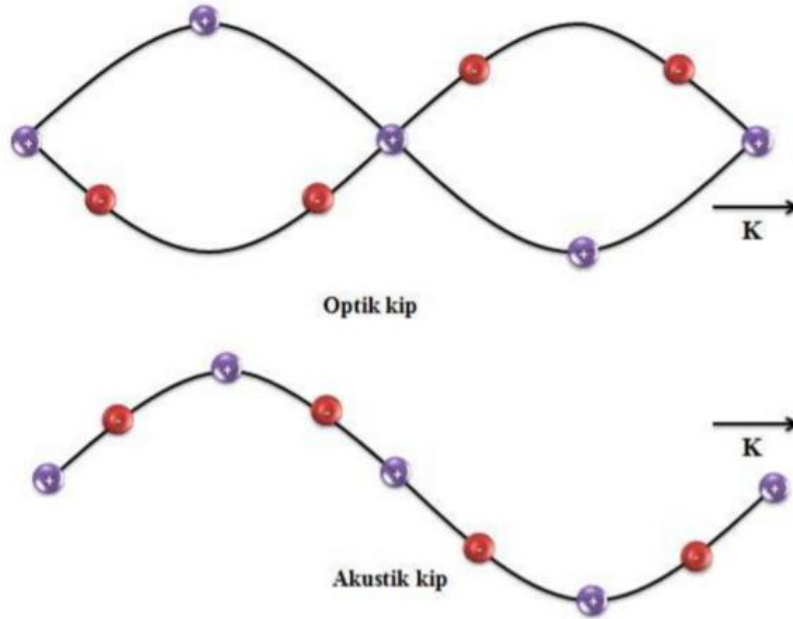
$$\omega^2 = 2C/M_1 ; \quad \omega^2 = 2C/M_2 \quad (2.37)$$

olur. $M_1 > M_2$ için ω 'nın K 'ya bağımlılığı şekil 2.13'te gösterilmiştir. Enine akustik (TA) ve enine optik (TO) dallarda parçacıkların yer değiştirmeleri şekil 2.14'te gösterilmektedir. Optik dallarda $K = 0$ değeri için denklem (2.35) denklem (2.32)'de kullanılırsa,

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.38)$$

olur. Farklı türdeki atomlar zıt fazda titreşirler, ancak kütle merkezi hareketsizdir. Parçacıklar zıt elektrik yüklüyse şekil 2.14'teki gibi hareketi bir ışık dalgasının elektrik alanı ile uyarabiliriz böylece buna optik dal denir. Genel bir K değerinde u/v oranı, denklem (2.32)'den dolayı karmaşık olacaktır. Küçük K değerlerinde, denklem (2.36)'nın $K = 0$ limiti olarak, genlikler için $u=v$ çözümü elde edilir. Atomlar (ve kütle merkezi) akustik titreşimlerdeki gibi birlikte hareket ederler ve bundan dolayı akustik

dal adını alır. Şekil 2.15'te iki atomlu doğrusal örgüde enine optik ve akustik dalgalar gösterilmektedir.



Şekil 2.15: İki atomlu doğrusal örgüde enine optik ve akustik dalgalar. İki kipte atomların aynı dalga boyu için gösterilmiştir [21].

Bazı frekanslarda, örneğin $(2C/M_1)^{1/2}$ ile $(2C/M_2)^{1/2}$ arasında dalga çözümleri oluşmaz. Bu durum, çok atomlu örgülerde elastik dalgaların karakteristik bir özelliğidir. Birinci Brillouin bölgesinin $K_{\max} = \pm\pi/a$ sınırında bir frekans aralığı oluşur. Bu aralıkta reel bir ω için çözümler yapıldığında K dalga vektörü kompleks olur ve sönümlü bir dalga çözümü çıkar [21].

2.11. Katıların Bant Kuramı

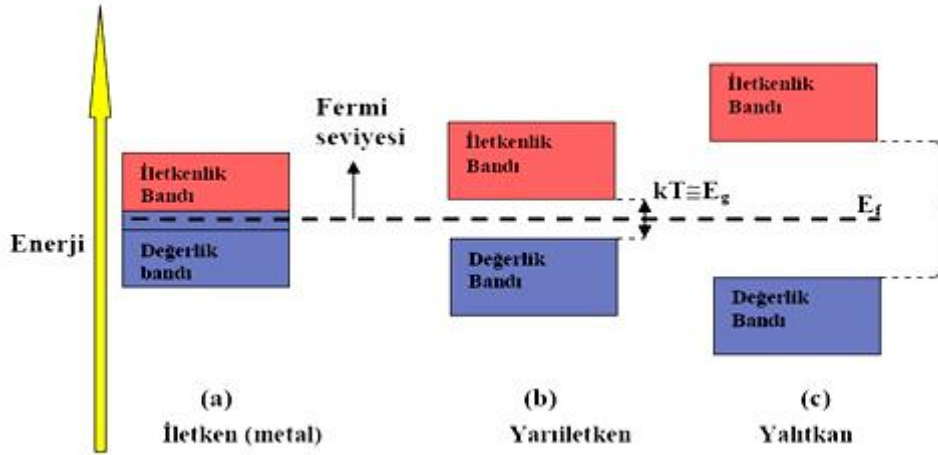
Herhangi bir katının enerji bant yapısına bakılarak katı hakkında iletken, yalıtkan veya yarıiletken olduğu hakkında bilgi sahibi olunabilir. Atomlar birbirine yaklaştıkça enerji düzeyleri değişir ve kristal örgüdeki periyodiklik elektronların hareketine kısıtlama getirir. Tüm katılarda atomlar birbirine yakındır ve değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları üst üste gelir. Değerlik dalga fonksiyonlarının üst üste gelmesiyle etkileşen atom sayısı arasında doğru orantı vardır. Yarıılma olayı

sonucunda atomların sayısı enerji düzeylerinin sayısına eşit olduğundan neredeyse sürekli bir enerji bant yapısı oluşur. Katıdaki enerji bantları katımın elektriksel davranışı, boşluklar ve elektronlarla doldurulma seviyeleri üzerine önemli etki sağlar [16].

Mutlak sıfır sıcaklığında en yüksek işgal edilmiş enerji bandı tam doludur ve değerlik bandı olarak adlandırılır. Ayrıca kovalent bağlanmadan sorumlu elektronları içerir. En düşük işgal edilmeyen enerji bandına ise iletim bandı denir ve yaklaşık 1 eV civarında değerlik bandından ayrı durumdadır [17].

Katılarda elektron sadece enerji bantlarını kapsayan enerji değerlerini alır. Enerji bantları bazen üst üste gelir ve sürekli bant oluşur. Değerlik elektronları bu sürekli enerji aralığında izinli enerjiye sahiptir. İletkenler değerlik bandı ve iletim bandının üst üste geldiği duruma örnektir.

İletim bandı ve değerlik bandı üst üste gelmeyebilir bu durumda elektronlar bu iki aralıktaki enerji değerine sahip olamaz bu aralığa yasak bant aralığı denir [16].



Şekil 2.16: İletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji-düzyer bant diyagramları [27].

2.11.1. İletkenler

İletkenlerde iletim bandı ya kısmen boş ya da valans bandı ile çakışmış durumdadır [16], böylece yasak bant aralığı (E_g) yoktur (Şekil 2.16(a)) [28]. Kısmen dolu olan değerlik (valans) bandının tepesinde bulunan elektronlar, küçük bir elektrik alan uygulandığında kinetik enerji kazanır ve yakındaki enerji seviyesine doğru hareket edebilirler.

2.11.2. Yalıtkanlar

Yalıtkanlarda oda sıcaklığı veya civarındaki sıcaklıklarda akım iletimine katılacak serbest elektron bulunmamaktadır. Şekil 2.16(c)'de yalıtkanların enerji düzeyine karşılık gelen band diyagramı görülmektedir. Değerlik elektronlarının komşu atomlarla yaptığı güçlü bağları kırmak çok zordur.

Değerlik bandındaki tüm enerji seviyeleri elektronlarla dolu, iletim bandındaki tüm enerji seviyeleri ise boştur [28]. Elektrik alan veya termal enerji uygulayarak (elektrik alan şiddetinin elektron yapısını bozacak kadar büyük olmadığı varsayılır) [21] kazanılan enerji, değerlik bandının en üstünde bulunan elektronları iletim bandına hareket ettirmek için yeterli değildir. İletim bandı çok az sayıdaki elektron tarafından doldurulur.

2.11.3. Yarıiletkenler

Kristal örgünün periyodik olması nedeniyle yarıiletkenlerde, izinli ve yasak enerji bölgeleri bulunur. Yasak bant aralığı 1 eV mertebesindedir. Yasak bant aralığı ile yarıiletkenlerin birçok özelliğini tanımlamak mümkündür. İzinli enerji bölgeleri yasak bandın altında ve üstünde yerleşir. Yasak bandın altında kalan ve bağlı elektronların oluşturduğu enerji bölgesine değerlik bandı ve üstünde kalan serbest elektronların oluşturduğu enerji bölgesine ise iletim bandı adı verilir [29]. Şekil 2.16(b)'de $T=0$ K'de, tüm elektronlar değerlik bandında bulunur. İletim bandında birçok boş seviye bulunduğundan, küçük bir potansiyel uygulayarak elektronlar hareket edebilir ve böylece bir akım oluşur. Yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklığa, manyetik alana, basınca ve safsızlık atomlarının konsantrasyonuna bağlıdır.

Yarıiletkenler iletkenlerle yalıtkanlar arasında bir özdirence sahip olan malzemelerdir [16,18]. Periyodik tablonun IV. grubundaki elementler yarıiletkenlerdir ve

ayrıca III ve V. ve II. ve VI. gruptaki elementlerin bileşimiyle yarıiletkenler oluşur. C, Si ve Ge yarıiletken elementlere örnektir. GaAs, InP, AlAs bileşik yarıiletkenlere örnek teşkil eder [30].

Yarıiletken kristallerde yük taşıyıcılarının hem hareketliliği hem de sayıları sıcaklığa ve kristal yapıda yer alan kristal yapı bozukluklarının yoğunluklarına bağlıdır [31,32].

2.12. Ferroelektrik Kristaller

Ferroelektrik malzemeler yönlendirilebilir elektrik momente sahip malzemelerdir. 1920'de Valasek [33] Rochelle tuzunda ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_{64}\text{H}_2\text{O}$) kutuplanmayı keşfetmiştir. Valasek'in yaptığı deneyler bu kristalin dielektrik özelliklerinin birçok açıdan demirin ferromagnetik özelliklerine benzediğini göstermiştir.

Ferroelektrikliğin yaygın çalışılacak önemli bir konu olarak kabullenilmesi zaman almıştır. Çünkü Rochelle tuzunun doğru kimyasal kompozisyonundan çok küçük sapmaları söz konusudur. Bu nedenle deneysel olarak yeniden üretilebilirlik problemleri söz konusudur.

Rochelle tuzu birim hücre başına 112 atom içermekte ve bilinen ferroelektrik malzemelerin en karmaşığdır. 1938'de ferroelektrik kristallerin ilk serisi Zürih'de üretilmiştir [34].

Yeni ferroelektriklerin keşfi, yeni dielektriklerin araştırılmasına yol açmıştır. 1925'de yüksek dielektrik sabitine sahip titanyum oksit bir seramik olarak üretilmiştir.

1945'te oda sıcaklığında dielektrik sabitinin 1000 ile 3000 civarında olan ve sıcaklık arttığında daha yüksek değerler alabilen BaTiO_3 seramiği bulunmuştur. Bundan kısa bir süre sonra BaTiO_3 'nın ferroelektrik olduğu keşfedilmiştir [35]. Hidrojen bağı yoktur, birden fazla ferroelektrik fazı vardır. Basit yapısından dolayı BaTiO_3 en çok ve en detaylı çalışılan ferroelektrik malzeme olmuştur.

Daha sonra KNbO_3 ve KTaO_3 [21], LiNbO_3 ve LiTaO_3 [37] ve PbTiO_3 kristallerinde [38] ferroelektrik aktivite keşfedilmiştir.

Müeller, bir ferroelektrik malzemeye (Rochelle tuzu) termodinamiği uygulayan ilk araştırmacı olmuştur [39,40]. Müeller, serbest enerjiyi kutuplanma ve deformasyonun kuvvetlerine göre seriye açmayı ve ölçülebilir parametreleri belirlemeyi

amaçlamıştır. Çoğunlukla bu parametrelerden sadece birinin (genellikle elektriksel geçirgenliğin tersi) sıcaklığa bağımlılığı çok güçlüdür ve diğer tüm termodinamik parametreler buna dayanılarak tahmin edilebilir.

Düşük sıcaklıktaki polarize durumdan yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu noktaya Curie sıcaklığı denir. Bu sıcaklığa (T_c) ferroelektrik kristallerin geçiş sıcaklıkları denilmektedir. Isısal hareket ferroelektrik durumu yok edici yönde etki yapmaktadır. Bir kısım ferroelektrik kristallerin ferroelektrik fazın kaybolmasından daha önce erimeye başladığından Curie noktası yoktur [41].

2.12.1. Ferroelektrik Kristallerin Tanımları

Sahip oldukları geometriye bağlı olarak kristaller: triklinik (en düşük simetriye sahip), monoklinik, ortorombik, tetragonal, trigonal, hegzagonal ve kübik olarak yedi sınıfta toplanabilirler. Bu sistemler, bir noktaya göre olan simetrilerine dayanarak nokta gruplarına ayrıldığında 32 nokta grubu (Tablo 2.3) vardır. Bunlardan 11'i merkezi simetriye sahiptirler. Merkezi simetrik olanlar, polar özellik göstermezler.

Tablo 2.3: 32 nokta grubunun kristalografideki sembolleri [44].

Kristal sistem	Uluslararası Schönflies'nin notasyonu, işaretler	Kristal sistem	Uluslararası Schönflies'nin notasyonu, işaretler
Triklinik	1 C_1 * + $\bar{1}$ $C_1(S_2)$ -	Monoklinik	2 C_2 * + $m(\bar{2})$ $C_s(C_{1h})$ * + $2/m$ C_{2h} -
Tetragonal	4 C_4 * + $\bar{4}$ S_4 * $\bar{4}2m$ $D_{2d}(V_d)$ * 422 D_4 * 4mm C_{4v} * + 4/m C_{4h} - 4/mmm D_{4h} -	Hekzagonal	6 C_6 * + $\bar{6}$ C_{3h} * 6mm C_{6v} * + 6/m C_{6h} - 622 D_6 * $\bar{6}m2$ D_{6h} * 6/mmm D_{6h} -
Ortorombik	2mm C_{2v} * + 222 $D_2(V)$ * mmm $D_{2h}(V_h)$ -	Kübik	23 T * $\bar{4}3m$ T_d * m3 T_h - 43 O - m3m O_h -
Trigonal	3 C_3 * + $\bar{3}$ $C_{3i}(S_6)$ - 3m C_{3v} * + 32 D_3 * $\bar{3}m$ D_{3d} -		

*; piezoelektrik etki sergilenebilirliğini ifade etmektedir, +; piroelektrik ve ferroelektrik etkilerin sergilenebilirliğini ifade etmektedir.

Elektrik alan yoksa kristal iki veya daha çok yönelimsel duruma sahipse ferroelektrik olarak adlandırılır. Bu durumlar elektrik alanıyla birinden diğerine doğru kayabilirler. Yönelimsel durumların herhangi ikisi kristal yapıda aynıdır, yalnızca elektrik alanının yokluğunda elektrik kutuplanma vektörüyle farklılık sergilerler.

Kutuplanmanın ters çevrilebilirliğini kristal kusursuzluğu, elektriksel iletkenlik, sıcaklık ve basınç etkiler.

Ferroelektrik yapı ile uyumlu en yüksek simetriye sahip faza prototip faz denir. Çoğu ferroelektrikler prototip faza ulaşmadan önce yapı eriyebilmesine rağmen, bu faz kristalin en yüksek sıcaklık fazı olarak mevcut kalmaktadır. Ferroelektrikler çoğunlukla kendiliğinden kutuplanmaya (P_s) sahiptir. Sıcaklığın artması ile bu kutuplanma azalmakta ve Curie sıcaklığında (T_c) sürekli veya çoğunlukla süreksiz olarak gözden kaybolmaktadır. Bununla birlikte polar kristal sınıfları, polar olmayan sınıflara göre her zaman daha yüksek kristal simetrisine sahip sistemler olduklarından dolayı, bazen polar olmayan fazlardan polar fazlara geçişler artan sıcaklığın fonksiyonu olarak gözlenebilir. Bu yüzden dP_s/dT 'nin her zaman negatif değerde olması gerekmemektedir. Ayrıca bilinen ferroelektriklerin çoğunda ferroelektrik özellik azalan sıcaklığın fonksiyonu olarak oluşmaktadır.

Ferroelektrik faz değişimi, kendiliğinden kutuplanmanın görünmesi ile tanımlanan yapısal faz değişiminin özel sınıfını tanımlamaktadır. Curie noktası üzerinde, yaklaşan bir geçiş çoğunlukla iraksayan diferansiyel dielektrik davranış veya dielektrik geçirgenlik ile belirtilmektedir.

Dielektrik geçirgenlik T_c civarında Curie Weiss yaklaşımıyla ($\epsilon = C / (T - T_0)$), sıcaklıkla değişmektedir. T_0 sürekli geçiş durumu için T_c Curie sıcaklığına eşit olan Curie Weiss sıcaklığıdır.

Kendiliğinden kutuplanma sergileyen bir kristalin negatif ve pozitif iyonlardan oluştuğu düşünüldüğünde belli bir sıcaklık aralığında iyonlar denge konumunda bulunurlar. Bu durumda kristalin serbest enerjisi minimumdur. Pozitif yükün merkezi negatif yükün merkezi ile çakışmamaktadır. Pozitif ve negatif iyonların her bir çifti bir elektrik dipol momentini olarak düşünülebilir ve kendiliğinden kutuplanma bu dipollerin toplamı olarak ifade edilebilir [45].

2.12.2. Ferroelektrik Curie Noktası ve Faz Geçişleri

Ferroelektriklerin diğer önemli özelliği T_c Curie noktası olarak adlandırılan faz geçiş sıcaklığıdır. Sıcaklık Curie noktasına doğru azalırken ferroelektrik kristal paraelektrik fazdan ferroelektrik faza doğru yapısal faz geçişine maruz kalmaktadır. Sıcaklık T_c 'nin üzerinde olduğunda, kristal ferroelektrik özelliği sergilemeyip sıcaklık

T_c 'nin altında olduğu zaman kristal ferroelektrik özelliği sergilemektedir. Buna göre kristalde iki veya daha fazla ferroelektrik faz varsa, Curie sıcaklığı sadece paraelektrik-ferroelektrik faz geçişinin gerçekleştiği sıcaklığı tarif etmektedir. Kristalin bir ferroelektrik fazdan başka bir ferroelektrik faza geçiş yaptığı sıcaklığa geçiş sıcaklığı denilmektedir. Tablo 2.4'te bazı ferroelektriklerin oda sıcaklığında kendiliğinden kutuplanma değerleri ve faz geçiş sıcaklıkları verilmiştir [42].

Tablo 2.4: Çeşitli ferroelektrik kristaller [42].

Kimyasal formül	Nokta grup	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	P_r (mC / cm^2)
BaTiO_3	$m3m \rightarrow 4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 3m$	120, 5, -90	26
PbTiO_3	$m3m \rightarrow 4mm$	490	57
KNbO_3	$m3m \rightarrow 4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 3m$	435, 225, -10	30
LiNbO_3	$\bar{3}m \rightarrow 3m$	1210	71
LiTaO_3	$\bar{3}m \rightarrow 3m$	665	50
BiFeO_3	$m3m \rightarrow 3m$	850	≈ 60
$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm \rightarrow m$	75, -213	32
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm \rightarrow mm2$	560, 300	40
$\text{K}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{NbO}_3$	$(4/m)mm \rightarrow 4mm$	430	≈ 40
SbSI	$mmm \rightarrow mm2$	22	25
BaCoF_4	$mmm \rightarrow 2mm$	>Erime noktası	8
BaZnF_4	$mmm \rightarrow 2mm$	>Erime noktası	9.7
HCl	$m3m \rightarrow m2m$	-175	3.6
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$mmm \rightarrow m2m$	-71	3.2

Sıcaklık Curie noktası civarında olduğunda ferroelektrik kristalin termodinamik özellikleri (dielektrik, elastik, optik ve termal özellikler) anormallik sergilemekte ve

kristalin yapısı değişmektedir. Örneğin, çoğu ferroelektrik kristallerde dielektrik sabiti Curie noktası civarında çok büyük değerlere (10^4 - 10^5) sahip olmaktadır. Bu olay genellikle “dielektrik anomali” olarak bilinmektedir. Çoğu ferroelektriklerde Curie sıcaklığının üzerinde dielektrik sabitinin sıcaklığa bağımlılığı Curie-Weiss yasası ile tanımlanabilir;

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T-T_0}, \quad (T > T_0) \quad (2.39)$$

Burada C-Curie-Weiss sabiti ve T_0 ise Curie-Weiss sıcaklığıdır. T_0 , T_c Curie sıcaklığından farklı bir sıcaklıktır. Birinci derece faz geçişinde $T_0 < T_c$ iken, ikinci derece faz geçişinde $T_0 = T_c$ 'dir. Genellikle sıcaklıktan bağımsız ϵ_0 terimi ihmal edilebilir, çünkü T , T_0 civarında bu terim $C/(T-T_0)$ 'dan çok küçük olmaktadır [45].

2.13. Spektral bölgeler

En küçük enerjiden başlanarak spektral bölgeler, arasında keskin sınırlar olmayarak sınıflandırılmıştır.

-*Radyo frekans* bölgesinde birkaç kHz'den birkaç yüz MHz'e kadar olan bölgede nükleer rezonans geçişleri gözlenir.

-*Mikrodalga* terimi 1-100 GHz'lik bir aralıkta bulunan elektromanyetik dalgaları gösterir. Bu elektron spin rezonans spektrumunun bölgesidir. Ayrıca özellikle gaz fazındaki küçük moleküllerin dönme spektroskopisi bölgesinde de kalmaktadır.

-*Kızıl ötesi* spektral bölgesi mikrodalga bölgesinin üst parçasından başlayıp 800nm'nin yakınılarında dalga boylarına sahip olabilen görünür bölgenin başlangıcına kadar uzanmaktadır. Uzun dalga boyu parçası(uzak kızıl ötesi bölge, $\lambda = 0.1$ -1mm) dönme spektrumlarını uyarda kullanılabilirken, kısa dalga boylu ucu (yakın kızıl ötesi, $\lambda = 10^{-3}$ - 10^{-1} mm) moleküllerin karakteristik titreşim spektrumlarının gözlendiği bölge olmaktadır: bu bölge dönme-titreşim spektrumu olarak adlandırılır.

-Değerlik elektronlarının elektronik geçişi nerdeyse kızıl ötesi bölgede kendini göstermeye başlamasına rağmen çoğunlukla ya görünür bölgede yada UV spektrum bölgesinde bulunmaktadır. Uygun düşmesi açısından, moleküllerin bu bant yapısı, yani üst üste düşmüş dönme ve titreşim geçişleriyle elektronik geçişlerini içeren spektrumlar gözlenmektedir.

-Mor altı bölgenin kısa dalga boyu ucunun daha ötesinde ve onunla üst üste düşebilecek bir x-ışını bölgesi ve daha altında γ radyasyonu bölgesi bulunmaktadır.

Enerjiyi birimlerini dönüştürme formülleri şu şekilde ifade edilebilir:

$$1 \text{ cm}^{-1} = 29.979 \text{ GHz} = 1.2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \quad (2.40)$$

$$1 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}} = 0.349 \text{ cm}^{-1} \quad (2.41)$$

Buradan $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\text{enerji}}{hc}$ [cm^{-1}] bağıntısıyla tanımlanır. Frekans birimi ise

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{\text{enerji}}{h} [\text{s}^{-1}] \quad (2.42)$$

şeklinde gösterilir. Enerji bunlardan başka $\hbar\omega$, yani $(h/2\pi) 2\pi\nu$ şeklinde de ifade edilebilir [47].

.

2.14. Optik Spektroskopi Yöntemlerine Bir Bakış

Bir molekülün toplam uyarılma enerjisi dönme, titreşim ve elektronik seviyelerin enerji toplamı olarak aşağıdaki şekilde tanımlanabilir:

$$E = E_{el.} + E_{tit.} + E_{dön.} \quad (2.43)$$

Buradaki el.,tit.,ve dön., sırasıyla elektronik, titreşim ve dönme uyarılarına işaret etmektedir.

- *Dönme spektrumları* özel bir elektronik halde verilen bir titreşim seviyesindeki dönme seviyeleri arasındaki geçişlerdir. Bu geçişlerde sadece dönme kuantum sayısı (J) değişir. Bu spektrumlar mikrodalga bölgesinde yada uzak kızıl ötesi bölgede bulunurlar. Bunlar birbirine oldukça yakın yerleşmiş hemen hemen eş uzaklıklı spektrum çizgileri takımı olmaktadır. Dönme spektrumları Raman spektroskopisi aracılığıyla da gözlenebilmektedirler.

- *Dönme- titreşim spektrumları* özel bir titreşim halindeki dönme seviyelerinden aynı elektronik terimli başka bir titreşim halindeki dönme seviyelerine olan geçişleri içerir. Elektronik uyarılma hali bu nedenle aynı kalır. J ve ν kuantum sayıları değişir. ν kuantumlanmış titreşim seviyelerini gösterir. Kızıl ötesi bölgede, bant çizgileri olarak

anılan birbirine yakın bir dizi ‘bant’tan oluşur. Bu spektrumlar kızıl ötesi spektroskopisiyle tespit edilebileceği gibi Raman spektroskopisiyle de belirlenebilir.

Elektronik spektrumlar bir elektronik halin değişik titreşim seviyelerinin dönme seviyeleri ile farklı bir elektronik halin dönme ve titreşim seviyeleri arasındaki geçişleri içerir. Bu bir bant sistemi olarak isimlendirilir. Gözlenen elektronik geçişin her biri kendi dönme yapısına sahip tüm titreşim bantlarını içerir. Genellikle elektronik hali anlatan tüm kuantum sayıları bu geçişlerde değişirler. Spektrumlar yakın kızıl ötesi, görünür veya mor altı bölgede kalırlar. Bir molekülün izinli elektronik geçişlerinin bütününe bant sistemi beraberce moleküle ait bant spektrumunu oluştururlar [47].

2.15. Raman Spektrumları

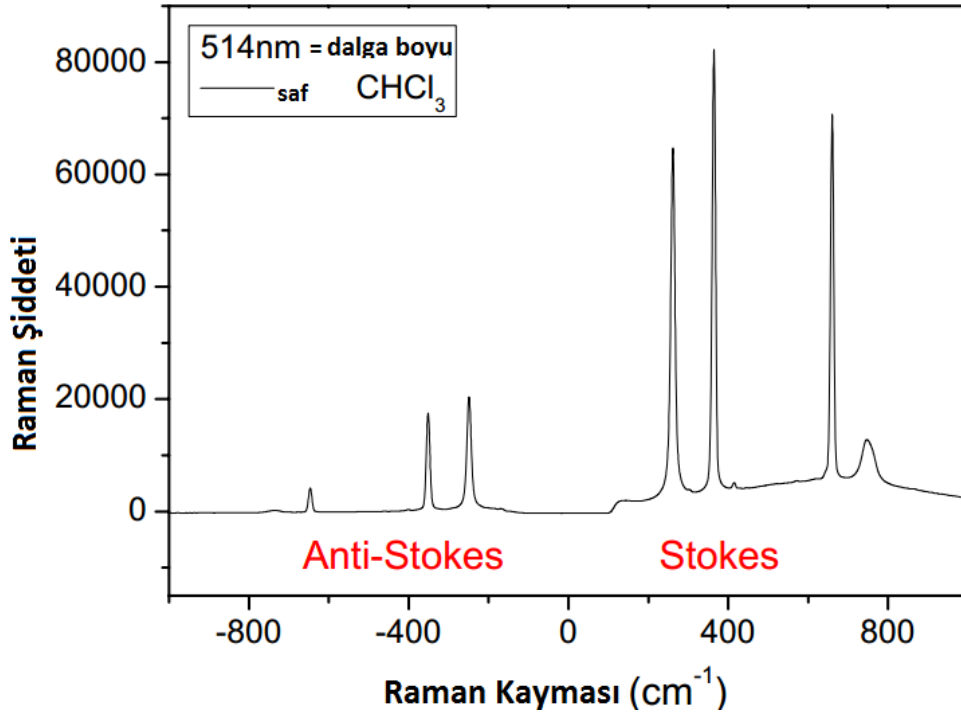
Kızılötesi ve mikrodalga spektroskopisi ile birlikte, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarını incelemeye kullanılan bir yöntem *Raman spektroskopisi*dir. Raman etkisi olarak da adlandırılan bu yöntem ışığın moleküllerden elastik olmayan saçılmasına dayanır. Işığı saçan moleküllerin dönme ve titreşim frekansları, elastik olarak saçılmış öncül ışığa göre fark frekansları olarak saçılma spektrumunda kendilerini gösterirler.

Rezonans şartı sağlandığında ($\Delta E = h\nu$) ışığın moleküller tarafından soğurulması yada salınması söz konusu olmaktadır. Ek olarak herhangi başka bir dalga boyu da sistemden saçılma olarak çıkabilmektedir. Klasik fiziğe göre bu elastik veya Rayleigh saçılması, ışığın \mathbf{E} elektrik alan vektörü sebebiyle molekülün elektronik kabuğu üzerine etkiyen kuvvet terimleri cinsinden açıklanabilmektedir. Bu kuvvet $\mathbf{p}_{etki} = \alpha\mathbf{E}$ büyüklüğünde bir elektrik dipol açığa çıkarmaktadır. Bu dipol üzerine düşen ışığın frekansıyla titreşmekte ve böylece bir Hertziyen dipol olarak işlem görüp aynı frekansa sahip kendi ışık dalgasını dışarı salabilmektedir. Saçılan bu radyasyon kendisini oluşturan radyasyon alanıyla uyumlu olma özelliğine sahip olmaktadır.

Raman 1928 yılında, saçılmış ışık spektrumunda frekansı kaymış çizgiler gözlemiştir. Gelen ışığa oranla frekansı bir miktar kaymış bu ışığın, saçılmış moleküllerin titreşim ve dönme frekanslarına karşılık geldiği düşünülmüştür. Smekal’in 1925’te teorik olarak kestirdiği bu olay Raman etkisi olarak adlandırılmış ve Raman spektroskopisinin temelini oluşturmuştur [47].

Raman spektroskopisi, kristal örgü ve molekül titreşimlerini incelemektedir. İncelenen numunenin bileşimine, bağ yapısına, faz ve kristal yapısına ve kimyasal ortamına karşı son derece hassastır. Raman spektroskopisi ile tüm fiziksel haldeki (gaz, sıvı, çözelti, kristal veya amorf) maddeleri incelemek mümkündür [48].

Yöntem, görünür veya yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesindeki monokromatik ışıktan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla numunenin ışınlanması sonucunda numuneden saçılan ışığın belirli bir açıdan ölçülmesine dayanır. Buradaki etkileşim, numunenin yüzeyine gelen fotonların elektrik alan titreşimleri aracılığıyla gerçekleşir. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Saçılan ışınlar, Stokes saçılımı, anti-Stokes saçılımı ve Rayleigh saçılımı olmak üzere üç çeşittir.

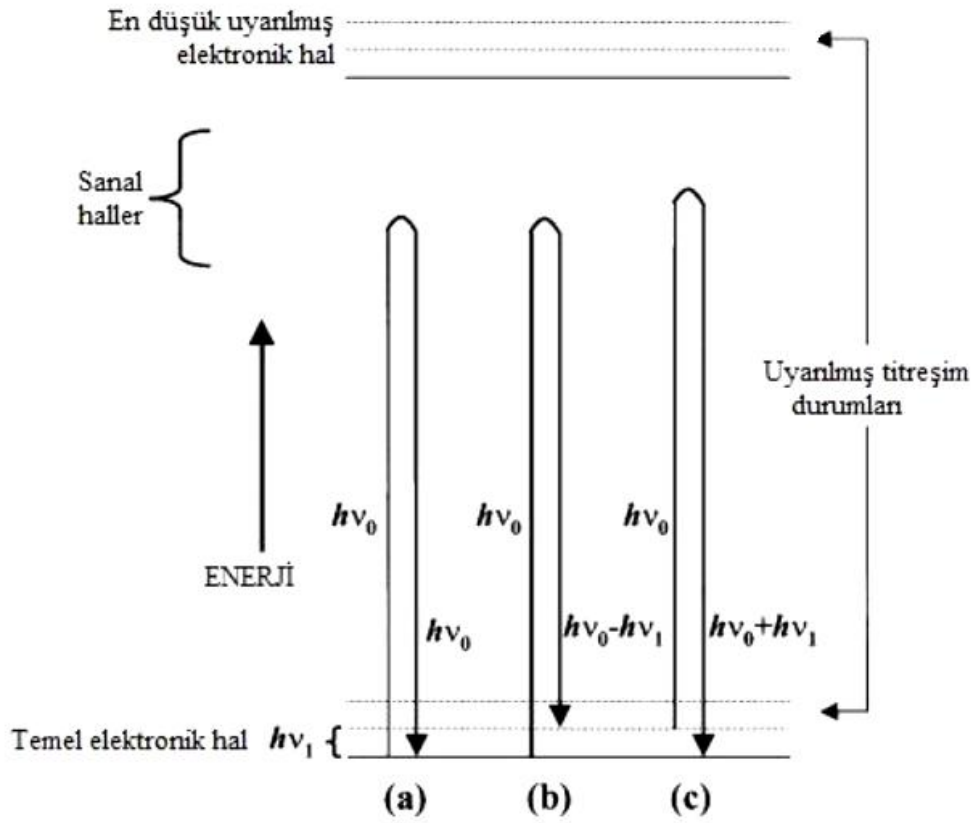


Şekil 2.17: Stokes, anti-Stokes saçılımlarını gösteren saf CHCl₃'e ait Raman spektrumu [50].

Şekil 2.17'de Stokes ve anti-Stokes saçılımlarını gösteren bir Raman spektrumu gösterilmiştir. Yüze gelen fotonların çoğu elastik olarak saçılmaktadır. Saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi numune ile etkileşen ışığın enerjisine eşit ise buna Rayleigh

(elastik) saçılımı denir. Uyarıcı kaynağın dalga boyuyla Rayleigh saçılımının dalga boyu aynı olup bu saçılım Stokes ve anti-Stokes saçılımlarından 10^4 - 10^5 kadar daha şiddetlidir. Anti-Stokes çizgileri Rayleigh pikinden daha büyük dalga boylarındayken Stokes çizgileri daha küçük dalga boylarında bulunur.

Anti-Stokes çizgileri çoğunlukla bunlara gelen Stokes çizgilerinden çok daha az şiddetlidir. Bu yüzden spektrumun sadece Stokes kısmı kullanılır. Stokes saçılımına Raman saçılımı da denilebilir. Rayleigh saçılması ise titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez ve tek bir pik meydana getirir. Raman saçılması esnasında saçılan ışığın enerjisi ile molekül ile etkileşen ışığın enerjisi arasındaki fark, ışıkla etkileşimde olan molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu sebeple Raman saçılımının spektroskopik incelenmesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Raman spektrometresi grafiğinde yatay eksen dalga boyu (cm^{-1}) cinsinden dikey eksen ise Raman şiddeti (I) cinsinden ölçülür [49]. Burada flüoresan probleminde sadece Stokes kaymaları sırasında önemli miktarda girişim görülmektedir. Bu yüzden, flüoresan özellik gösteren malzemelerde, daha düşük şiddetteki anti-Stokes sinyallerinden yararlanır.

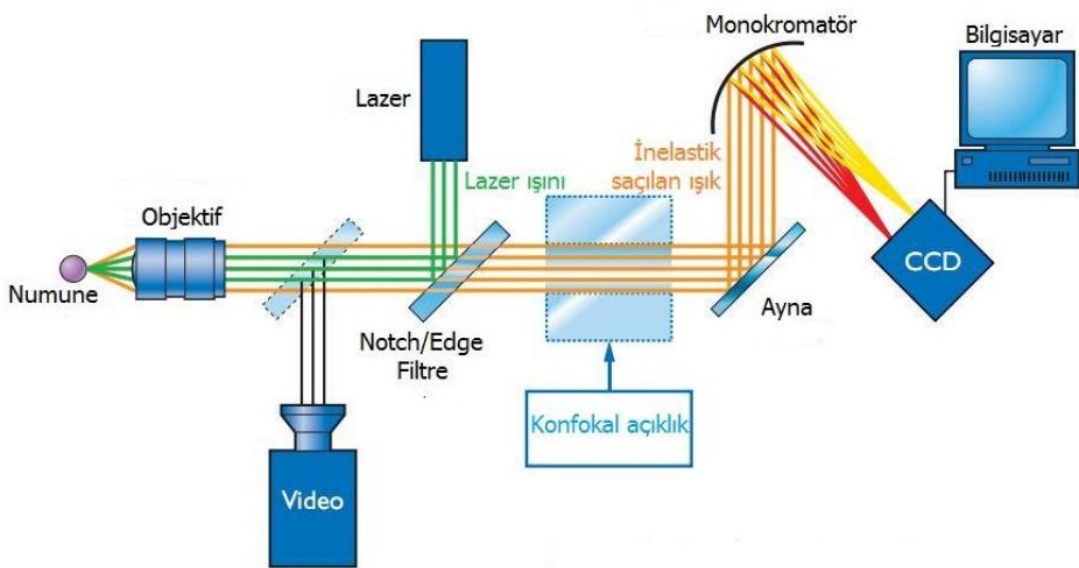


Şekil 2.18: (a) Rayleigh, (b) Stokes ve (c) anti-Stokes türü Raman saçılması olaylarının enerji seviyesi diyagramı ile açıklanması [51].

Şekil 2.18’de Raman saçılmasının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. Molekül kaynaktan gelen bir fotonla etkileştiğinde enerjide değişim meydana gelir. Enerjideki artış, foton enerjisine ($\Delta E = hv$) eşittir. Şekil 2.18 (a)’da Rayleigh saçılımında foton ve molekül arasındaki çarpışmalar elastik olduğundan enerji kaybı söz konusu değildir. Bu tip saçılmalarda incelenen numunenin titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi sahibi olunamaz. Şekil 2.18 (b) ve (c)’de inelastik özellikteki Stokes ve anti-Stokes saçılımlarına sahip fotonların emisyonunu oluşturan enerji değişimleri gösterilmektedir. Stokes ve anti-Stokes saçılımlarına ait enerji değişimleri, Rayleigh ışını ile temel haldeki birinci titreşim düzeyinin enerjisi olan ($\pm \Delta E = \pm hv$)’ye karşılık gelen frekans farkı kadardır [48,51]. Rayleigh ve Stokes saçılımlarından farklı olarak, anti-Stokes Raman saçılımında moleküller, temel elektronik seviyesinde değil, uyarılmış titreşim seviyesinde bulunurlar. Anti-Stokes Raman bantlarının şiddeti çok az

olup sıcaklığa bağlıdır (Boltzmann kanunu). Bu nedenle, literatürde Raman spektrumu olarak sadece Stokes saçılım pikleri alınır.

Şekil 2.19'da Konfokal Raman spektrometre sisteminin şematik bir gösterimi yer almaktadır. Uyarma işlemi, lazer ışınının Raman Spektroskopisi için özel olarak tasarlanmış notch veya edge adı verilen özel filtrelerden yansıtılmasıyla gerçekleşir. Bu filtreler sadece lazer ışınına yansıtmakta, bunun dışındaki dalga boyları ise iletilmektedir. Raman cihazına bağlı bir optik mikroskobun objektifi üzerinden numune yüzeyine lazer ışın demeti düşürülür. Yine aynı objektif ile yansıyan ve saçılan ışık toplanır ve bu sefer yansıyan ışın demeti notch/edge filtre içerisinden geçer. Filtreler, inelastik olarak saçılan ışığı geçirdiği gibi, lazer ışını için söndürme filtresi olarak da kullanılmaktadır. Raman saçılımı, monokromatöre ulaşır ve kaydedilen sinyal dalga boyuna ayrıştırılarak CCD (charge coupled device) kamera üzerinden ilgili Raman spektrumu görüntülenir. Raman cihazında motorize X-Y tablası kullanılarak uzamsal çözünürlüğü (spatial resolution) mikron altı değerlere yükseltmek mümkündür. Yüksek derinlik çözünürlüğüne ulaşmak için sisteme konfokal açıklık yerleştirilir ve objektiften toplanmış olan inelastik saçılım konfokal açıklıktan geçirilir. Daha yüksek derinlik çözünürlükleri için ise, (örneğin saydam malzemelerde 1-2 μm ölçeğinde) Z- ekseninde hareket edebilen piezo kontrol tablası kullanılır [52].



Kullandığımız düzenek Şekil 2.19’da olduğu gibidir. Konfokal Raman Spektrometre Cihazı ile katı ve sıvı malzemelerin analizi yapılmıştır. Bu cihaz iki adet olup biri taşınabilir. Sistemin taşınabilmesi için darbe ve sarsıntıya duyarlı bir çanta içerisinde.

Diğeriye taşınmaz büyük düzenek biçimindedir. Bu cihazlar Tübitak tarafından üretilmiş olup çalıştığımız malzemelerin frekans aralığı 0-3000 cm^{-1} ’dir.

Analizi yapılan numuneler sıvı olduğunda, numuneler ufak cam kaplara konularak ölçme kabı içerisinde analizi yapılabilir.

Katı numuneler, ölçme kabının içerisine doğrudan konularak analizi yapılmıştır. Bu çalışmada toz ve sıvı şeklinde numune kullanılmamıştır. Aynı zamanda kullandığımız lazer kaynakları da Tablo 2.5’te verilmiştir.

Raman Spektroskopisi için farklı dalga boylarında çeşitli lazerler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı lazer kaynakları Tablo 2.5’te gösterilmiştir. Tüm kullandığımız örnekler XRD yöntemiyle incelenmiştir.

Tablo 2.5: Modern Raman spektrometresinde kullanılan lazer kaynakları [48].

Kaynak Tipi	Dalga boyu, nm
Argon iyonu	488,0 veya 514,5
Kripton iyonu	530,9 veya 647,1
Helyum/Neon	632,8
Diyod Lazeri	782 veya 830
Nd/YAG	1064

Raman saçılımının şiddeti frekansın dördüncü kuvvetiyle orantılı olduğundan, spektrumun mavi ve yeşil bölgesinde yayılım yapan argon ve kripton iyon kaynakları diğer kaynaklara göre daha avantajlıdır. Örneğin; 488 nm’deki argon çizgisi, aynı giriş gücündeki helyum/neon kaynakları ile uyarılan Raman çizgilerinden neredeyse üç kat daha şiddetli çizgiler verir. Kullanılan lazerin dalga boyu arttırıldığında, saçılma verimliliği düşer, bu yüzden de daha uzun sürelerde ve daha yüksek lazer güçlerinde Raman spektrumlarının kaydedilmesi gerekir.

Diyod ve Nd/YAG lazerleri, yakın kızıl ötesi (NIR) ışın yayan kaynaklardır. Bu tip kaynakların, daha kısa dalga boylu lazerlere göre iki önemli üstünlüğü vardır.

Birincisi, numunenin foto parçalanmasına yol açmaksızın çok daha yüksek güçlerde (maksimum 50 W) çalıştırılabilmesidir. İkincisi, çoğu molekülde yeterli sayıda bulunan flüoresan oluşturunun, uyarılmış elektronik enerji hallerini doldurmaya yetecek kadar enerjiye sahip olmamalarıdır. Bu nedenle, bu tipteki lazerlerin kullanılması halinde oluşacak flüoresan çok daha düşük şiddetli olacaktır veya hiç flüoresan sorunu gerçekleşmeyecektir. 1064 nm'deki Nd/YAG çizgisi, flüoresansın giderilmesinde özellikle etkilidir. Diyod serili lazerin 782 ve 830 nm'lerdeki iki çizgisi de çoğu durumda flüoresansı önemli ölçüde düşürür [48,51].

Uluslararası araştırma kurumları ve üniversite laboratuvarları, bugüne kadar yapılan Raman analiz sonuçlarını kullanarak organik ve inorganik malzemeleri, mineralleri, pigmentleri içeren Raman spektrumlarına ait veritabanları oluşturmuşlar ve bunları gerek yazılı (kitap, makale v.b.) kaynaklarda gerekse internet üzerinden ortak kullanıma açmışlardır[53,54,55,56,57,58,59,60,61].

BÖLÜM 3

HESAPSAL YÖNTEMLER

Hesaplama içeren yöntemler kısaca iki başlık altında toplanabilir. İlki moleküler mekanik yöntemler diğeri ise kuantum mekaniğine dayalı yöntemlerdir. Kuantum mekaniğine dayalı yöntemleri ise üç başlık altında toplayabiliriz: Yarıdeneysel yöntemler, Ab-initio ve DFT(Density Function Theory- Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi)

3.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler mekanik yöntemi içeren simülasyonlar, molekülün yapı ve özelliklerini klasik fizik kanunlarını kullanarak hesaplar [62]. MM3, Hyperchem, Quanta, Sybil, Alchemy gibi programlar moleküler mekanik yöntemleri kullanır.

Moleküler mekanik yöntemlerde farklı farklı özel kuvvet alanları kullanarak hesaplamalar yapılır. Bir kuvvet alanı herhangi bir molekülün atomlarını yerleştirerek molekülün potansiyel enerjisinin değişimini tanımlayan eşitliklerin bir serisini, belli kimyasal şartlar altında bir elementin özelliklerini tanımlayan bir atom tipi serisini içerir. Atom tipleri çevreye bağlı olarak elementin farklı karakteristik özelliklerini ve tutumlarını gösterir. Atom tipi atoma bağlı olan diğer atom türlerine, hibritleşmeye ve yüke bağlıdır.

Atom tipleri ve eşitlikleri deneysel verilere uygulayan bir veya daha fazla parametre serisi vardır. Parametre serileri eşitliklerde kullanılan kuvvet sabitlerini tanımlar. Kuvvet sabitleri bağ kuvveti ve bağ açıları gibi yapısal veri ve enerji elemanları için, atomik karakteristik özellikleri hesaplamalarını içerir.

Moleküler mekanik hesaplamalar elektronlarla çekirdek arasındaki etkileşmelere dayanan hesaplamaları oluşturur. Elektronik etkiler parametre içindeki kuvvet sabitinde tamamen vardır. Bu yaklaşım, binlerce atomu içeren çok büyük sistemler için kullanılabilirliği için moleküler mekanik hesaplamaları oldukça ucuz bir hesaplama yöntemidir.

Bu yöntemin bazı sınırlamaları vardır. Bağ oluşumu ve bağ kırılmasını içeren prosesleri moleküler mekanik tanımlayamaz. Elektronların hareketi ihmal edildiğinden moleküler mekanik yöntemle elektronik etkiler hesaplanamaz. Sınırlı sayıda molekülü parametrize eden bir kuvvet alanı içerdiği için tüm moleküler sistemler için kullanılamaz [63].

3.2. Kuantum Mekanik

Kuantum mekaniği Newton mekaniğinin açıklayamadığı atomik düzeydeki olayları açıklamayı sağlar. Elektronu tanecik gözüyle değil dalga karakterine bağlı çözümler sunar. Bu çözümleri de Schrödinger denklemini kullanarak elde eder [64]. Schrödinger denklemi enerji ve dalga fonksiyonlarını içerir. Burada V parçacığın potansiyel enerjisi, E kuantumlanmış enerjisi, m kütle, Ψ dalga fonksiyonudur.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Denklem çözüldüğünde parçacığın enerjisi ve dalga fonksiyonu hakkında bilgi sahibi olunur. ψ dalga fonksiyonu tek başına herhangi bir sonuç ifade etmediği halde, ψ^2 dalganın istenilen yerde bulunma olasılığını verir [65].

3.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniğinde tek atomlu moleküller için Schrödinger denklemini çözmek kolayken çok elektronlu moleküllerde yaklaşım yapılarak denklem çözülür. Born-Oppenheimer yaklaşımı da çok elektronlu atom ve moleküllere uygulanacak bir yaklaşımdır [66].

Çekirdek elektronun kütesinden çok daha büyük kütleyle sahip olduğundan küçük bir periyoda sahip olarak hareket eder bundan dolayı çekirdek hareketsiz kabul edilir.

Hamiltonian ifadesi bir moleküler sistem için direkt olarak gösterilir.

$$H = (\text{Kinetik Enerji})_N + (\text{Kinetik Enerji})_E + (\text{İtme})_{EE} + (\text{İtme})_{NN} + (\text{Çekme})_{NE} \quad (3.2)$$

Burada çekirdek(N), elektronlar(E), çekirdek-çekirdek(NN) ve çekirdek elektron(NE) ile temsil edilmektedir. H; Hamilton operatörü enerji operatörleri cinsinden ifade edilmiştir.

Yaklaşımına göre elektronlar düzgün ve hızlı hareket ettiğinden elektron dağılımı elektronun pozisyonuna bağlı olduğu düşünülür. Bu yaklaşımda çekirdek hareketsiz düşünüldüğü için Hamilton ifadesinde çekirdeğin kinetik enerjisine bağlı ifade çıkarılır;

$$H = (\text{Kinetik Enerji})_E + (\text{İtme})_{EE} + (\text{İtme})_{NN} + (\text{Çekme})_{NE} \quad (3.3)$$

Çekirdek hareketsiz kabul edildiğine göre çekirdek-çekirdek itmesi de sabit değer alır ve böylece Hamilton ifadesi en sade halini alır [67];

$$H = (\text{Kinetik Enerji})_E + (\text{İtme})_{EE} + (\text{Çekme})_{NE} \quad (3.4)$$

3.4. Hartree -Fock Metodu

Schrödinger denklemini tek elektronlu Hidrojen atomu için çözmek mümkündür fakat çok elektronlu sistemlerde çözüm zordur bu sebeple Hartree-Fock Self Consistent Field (HF-SCF) matematiksel yaklaşımı kullanılarak denklem çözülebilir. Bu modelde etkileşim enerjisi dikkate alınmaz ve enerji ifadesi kuantum mekaniksel olarak molekül dalga fonksiyonu ψ' 'ye bağlı ifade edilir [68,69].

Kendisiyle uyumlu alan yönteminde (SCF) çekirdek ve elektronlar tarafından oluşturulan elektrostatik alan içerisinde hareket eden her elektronun serbest tanecik olduğu kabul edilir.

Hartree-Fock yöntemine göre araştırılan elektron dışındaki tüm elektronların dalga fonksiyonlarını bulabilmek için varyasyon yöntemi geliştirilmiştir. n sayıda

elektronu bulunan bir sistemden araştırılan elektronu çıkarıp, kalan n-1 tane elektron için bir dalga fonksiyonu yazılır. n. elektron için dalga fonksiyonu bu dalga fonksiyonlarından yararlanılarak hesaplanır. İkinci elektron için bir dalga fonksiyonu n. dalga fonksiyonuyla diğer dalga fonksiyonlarının birleştirilmesiyle hesaplanır. Tüm elektronlar için diğer dalga fonksiyonları eklenerek birinci geliştirilmiş fonksiyonlar sırasıyla hesaplanır.

Birinci elektron için ikinci geliştirilmiş dalga fonksiyonu yine diğer elektronların birinci geliştirilmiş fonksiyonları kullanılarak hesaplanır. Bu elektronun birinci fonksiyondan ikinci geliştirilmiş fonksiyonu farklıdır. Tüm elektronlar için işlemler tekrarlanır ve ikinci, üçüncü, dördüncü... geliştirilmiş fonksiyonları hesaplanır. Sonuçta sırasıyla geliştirilmiş fonksiyonlar arasındaki fark giderek azalır. Böylece çok elektronlu sistem için dalga fonksiyonlarının bulunmuş olduğu düşünülür. Bu yöntem dalga fonksiyonlarının uyumuyla elde edildiğinden kendisiyle uyumlu alan yöntemi (SCF) adını almıştır [70].

Dalga fonksiyonu ψ 'ye bağlı hamilton denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$H = -\frac{\eta^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_a \sum_{b>a} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

$$\eta = \frac{h}{2\pi} \quad (3.6)$$

Burada Z atom numarası, a ve b ise çekirdekleri gösteren indislerdir. Hamilton ifadesi sırasıyla çekirdeklerin kinetik enerjileri, elektronların kinetik enerjileri, çekirdekler arası itme enerjisi, elektronlar arası itmenin potansiyel enerjisine ait kısmı içermektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek hareketsiz kabul edildiğinden çekirdeğin kinetik enerjisine bağlı 1. ve 3. terimler denklemden çıkarılmıştı ve sonuçta elektronik Hamilton operatörü elde edilir.

$$H = -\frac{\eta^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.7)$$

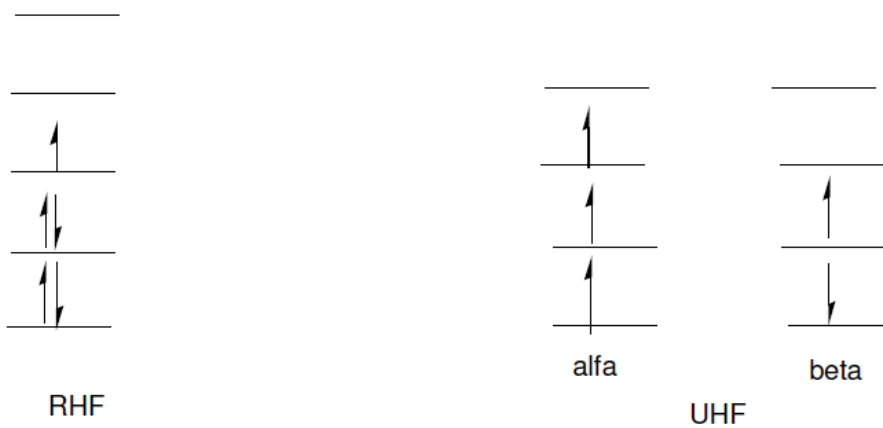
Schrödinger denkleminde elektron-elektron etkileşimini içeren son kısmın çözümü HF-SCF yöntemiyle kolaylaşır. $H\psi = E\psi$ denklemindeki dalga fonksiyonları ve enerjilerin değerleri bulunabilir.

Hartree-Fock yaklaşımına göre çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarının çarpımlarının toplamları olarak yazılır. Moleküldeki bütün elektronların oluşturacağı ortalama potansiyel tarafından elektron-elektron itmesi belli bir orbitaldeki bir elektronun itilmesi olarak düşünülerek hesaplanır.

Dalga fonksiyonları hesaplamalarını sınırlanmış Hartree-Fock (RHF) veya sınırlanmamış Hartree-Fock (UHF) iki şekilde kullanılır [65].

RHF yöntemi kapalı kabuğa sahip moleküllere uygulanır yani moleküler orbitallerin her biri zıt spinli iki elektronla dolu [64] yada boştur. Elektronların spinleri elektronlar çiftleşmiş olduğundan dolayı hesaba katılmaz. Çift sayıda elektronu olan moleküllerin taban durumları (temel durum) hakkında bilgi verebilmektedir. Bu sebeple de HF-SCF yöntemleri içinde en basit ve en çok kullanılan yöntemdir.

UHF yöntemi ise açık kabuğa sahip moleküllerde kullanılır. Burada elektronun spinini de hesaplamalara katılır. Moleküler orbitaller α ve β şeklinde iki çeşittir. Elektronun yukarı yönlü spinini α , diğer yöndeki spinini de β ile temsil edilmektedir. Aşağıdaki şekilde RHF ve UHF yöntemlerine göre α ve β spinlerine göre elektronların durumları gösterilmiştir [71,72,73].



Şekil 3.1: RHF ve UHF yöntemlerine göre α ve β spinlerine göre elektronların durumları

RHF ve UHF yöntemleri kıyaslandığında, UHF spin polarizasyonuna izin verir yani çiftleşmiş elektronlar çiftleşmemiş elektrondan etkilenebilir. α ve β orbitallerinin birbiriyle aynı olması gerekmez. UHF yöntemiyle gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmiş olur [71,72,73].

3.5. Ab-initio Metodu

Ab-initio metodu kuantum fiziğine dayalı matematiksel ifadeler içerir ve sadece deneysel ifade olarak ışık hızı, Planck sabiti, elektronların hızı ve kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükleri kullanır [74]. Bu yöntemler ile molekül yapısı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Tepkime mekanizmaları veya moleküllerin farklı yapılar arasındaki geçişleri de bu yöntemle çizilebilir. *Ab initio* Latince kökenli bir kelime olup “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir [68].

Ab-initio metodu hesaplamalarında işlemleri kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar kullanılır. Hesaplamalar daha uzun zaman gerektirir aynı zamanda daha doğru sonuçlar içerir. Yapılan bilgisayar hesaplamalarının uzun zaman alması nedeniyle küçük moleküller çalışabilmektedir. Ab-initio metodunda, Born-oppenheimer yaklaşımı kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda atom çekirdeğinin sabit ve elektronların çekirdek etrafında hareket ettiği varsayıldığı için nükleer hareketlerden elektronik dalga fonksiyonlarının etkilenmediği anlamına gelmektedir. Bu yaklaşımın tüm durumlara uygun olduğu gözükmemektedir.

Ab-initio hesaplamalarına tek determinant LCAO-SCF (Linear Combinations of Atomic Orbitals-Self Consistent Field) çözümüyle başlanmaktadır. NDO(Neglect of Diferential Overlap) yöntemlerinde farklı atomik orbital seçimi mümkün değilken, ab-initio metodunda farklı atomik orbital (basis set) seçimi mümkündür [75].

Ab-initio metodu orbitalleri hidrojen benzeri orbitaller olarak tanımlar ve Slater veya Gaussian tipi orbitalleri dalga fonksiyonlarında kullanırlar [68]. Moleküler orbitaller ise temel setlerle tanımlanır ve matematiksel olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} x_{\mu} \quad (3.8)$$

Denklemden $c_{\mu i}$ temel fonksiyonlarının temel setin oluşumuna katkısını belirten sabit ve x_{μ} temel fonksiyondur.

Gaussien tipi orbitallerin fonksiyonları genel biçimde şöyledir;

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.9)$$

Bu fonksiyonda c normalizasyon sabitidir. Gaussian fonksiyonunun yarıçap büyüklüğü α sabitidir, r^2 ; x, y, z 'ye bağlıdır. Bu sebeple c, α , l, m ve n 'ye bağlıdır.

s atomik orbital için gaussien tipi atomik fonksiyon

$$g(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (3.10)$$

matematiksel olarak yukarıdaki gibi ifade edilir.

Gaussian tipi atomik fonksiyonlar normalize edilmiş durumdadır.

$$\int g^2 d v = 1 \quad (3.11)$$

ilkel Gaussianler olarak Gaussian tipi atomik fonksiyonlar adlandırılabilir. Örneğin p-tipi Gaussianlerin lineer birleşimiyle p-tipi temel fonksiyon oluşur.

$$x_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (3.12)$$

Bu temel fonksiyonlara kısaltılmış (contracted) Gaussianler adı verilir. Denklemler birleştirildiğinde temel set matematiksel olarak şu şekilde elde edilir [76].

$$\Phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} x_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p\right) \quad (3.13)$$

$c_{\mu i}$ katsayıları hesaplanarak herhangi bir temel sete moleküler orbital dalga fonksiyonlarından karşılık gelen eşitlik elde edilir ve böylece ab initio moleküler orbital yöntemlerinde hesaplama yapılabilir.

$c_{\mu i}$ katsayıları her moleküler orbital için farklı değere sahiptir. Bu katsayılar değişim (variation) yönteminden yararlanılarak hesaplanır. MO dalga fonksiyonlarından hesaplanan molekül orbital enerjisi bu yöntemle göre yaklaşık olarak bulunur. Gerçek MO enerjisi bu yaklaşık değerden her zaman küçük değerdedir. Bulunan molekül orbitallerin enerjisinin gerçek değere yakınlığı kullanılan yaklaşıklığın doğruluğunun fazla olmasına bağlıdır. MO dalga fonksiyonunu hesaplariken $c_{\mu i}$ katsayıları molekül

orbitalinin enerjisi en düşük olacak şekilde bulunmalıdır. Bu da molekül orbital enerjisinin $c_{\mu i}$ katsayılarının her birine göre birinci türevinin sıfır olması demektir. Molekül orbital enerjisini E ile temsil ettiğimizde bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayılarının sayısı kadar denklem türetilir.

$$\frac{\partial E}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (3.14)$$

Denklemler ortak çözülerek bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayıları hesaplanır [76].

3.6. Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisi elektron yoğunluğuna bağlı olarak bir molekül sisteminin elektronik enerjisini tanımlar. HF yönteminden farklı fonksiyon kullanılır. DFT yönteminde etkileşim enerjisi göz önüne alınmamıştır. DFT yönteminde kullanılan fonksiyonlardan bazıları BP86 [77,83], BLYP [77,78] ve BLYP nin modifikasyonu ile oluşan B3LYP'dir [77,78].

Yoğunluk fonksiyonu teorisine (DFT) göre enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Elektron yoğunluğu ve tekdüze elektron gazı modeli yoğunluk fonksiyonu teorisinde sık kullanılır.

Tekdüze elektron gazı modeline göre n adet elektron sistemin bir bölgesinde düzgün dağılmıştır aynı zamanda pozitif yüklerde bu sistemi nötr hale getirecek sayıda. Bu model idealize edilmiş bir modeldir.

Klasik DFT modellerinde ρ sabit kabul edilmiştir, elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu varsayılarak enerji ifadeleri elde edilmiştir. Elektron yoğunluğu $\rho = n / V$ (n ; mol sayısı, V ; hacim) formülüyle hesaplanmış ve sistemde $V \rightarrow \infty$ olduğu zaman mol sayısı n varsayımı yapılmıştır. Fonksiyonel kavramı DFT'de sık kullanılan bir kavramdır. F fonksiyonunun $f(x)$ 'e bağımlılığını ifade eder ve $F[f]$ ile gösterilir [79,80].

3.7. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı

Toplam enerjide değiş-tokuş korelasyon enerjisi kısmı oldukça küçüktür, Kohn-Sham [81], LDA(bölgesel yoğunluk yaklaşımı), değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n(r)]$ için, homojen elektron gazının her bir küçük hacminin değiş-tokuş korelasyon

enerjisinin homojen olmadığı, gazın değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşit olduğunu ve homojen olmayan gazların küçük hacimler için benzer yük yoğunluğuna sahip olduklarını varsaydıkları bir yaklaşım ileri sürdüler. Buna göre değiş-tokuş korelasyon enerjisi fonksiyoneli,

$$E_{xc}[n(r)] = \int dr \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$\varepsilon_{xc}(r)$, homojen elektron gazında r noktasında $n(r)$ yük yoğunluğuna sahip elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisine eşittir. $v_{xc}(r)$, ise değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)} \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

LDA yavaş değişen yük yoğunluğu dağılımları için geçerli olacağı beklenen durumdur ve homojen elektron gazı için kesin sonuç verir.

Ceperley ve Alder [82] homojen elektron gazında $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ 'nin sonuçlarını iyi bir şekilde veren Kuantum Monte Carlo hesaplamaları yaptılar.

Bu sonuçlara benzeyen çalışmalar birkaç çalışmada incelenmiştir [83,84,85,86].

3.8. Pseudopotansiyel Metodu

Pseudopotansiyel metodun ana unsurları 1966'da Harrison ve 1970'de de Cohen ve Heine tarafından ilk olarak ele alınmıştır [87]. Bu kısımda, bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir [88,89].

Bir malzemenin özellikleri atomun başına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Atom numarası 11 olan sodyum atomunun elektron dağılımını ele aldığımızda $1s^22s^22p^63s^1$ 'dir. Bu dağılımda $1s^22s^22p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlara kor elektronları, $3s^1$ yörüngesinde bulunan elektronlara ise değerlik (valans) elektronları denir. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine lokalize olur çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Pseudopotansiyel yaklaşıma göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde

değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiç bir rol oynamaz. Değerlik elektronlarıysa başa katılır. Zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminde bulunan dalga fonksiyonu [88,89]

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ϕ_c iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu, ϕ ise değerlik elektronlarının oluşturduğu etkisi az olan dalga fonksiyonudur. b_c normalizasyon sabiti olup ψ ile ϕ_c 'nin ortogonal olmasını sağlar ve

$$\langle \psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Schrödinger denklemini Denk.3.18 ve Denk.3.19'u kullanarak yeniden yazacak olursak

$$H\psi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \psi = \varepsilon \psi \quad (3.20)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki E_c kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir. V_R itici potansiyel operatör ile V_A etkin potansiyel operatörünün etkileşimleri sonucu oluşan zayıf etkili potansiyel V_{ps} Phillips ve Kleinman tarafından 1959 yılında ve onlardan bağımsız Artencik tarafından elde edilen aşağıdaki gibi bir operatördür [90].

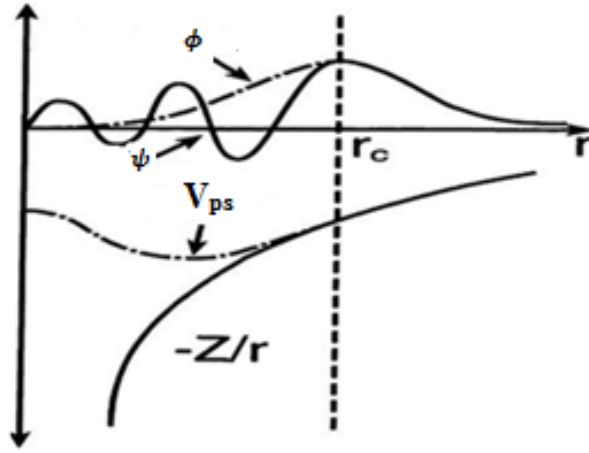
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.21)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Denk.3.20'den yararlanarak

$$(H + V_R) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.22)$$

$$(T + V_{ps}) \phi = \varepsilon \phi \quad (3.23)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada V_{ps} pseudo-potansiyel, ϕ ise pseudo dalga fonksiyonudur.



Şekil 3.2: Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu [90].

Şekil 3.2'den de anlaşılacağı gibi V_{ps} çabuk yakınsayan kısa menzilli potansiyel olduğundan dalga fonksiyonu hesaplamaları için tercih nedenidir. Burada r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır [90].

3.9. Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu Hesaplama Yöntemleri

Band yapı grafikleri birçok yöntemle hesaplanabilmektedir. Pseudopotansiyel yaklaşım bu yöntemlerden bir tanesidir. ABINIT paket programı da Pseudopotansiyel yaklaşımı kullanarak hesaplamalar yapar. Pseudopotansiyel yöntemin avantajı band yapısı hesaplamalarında daha az yapı faktörü kullanmasıdır. Atomik pseudopotansiyeller ve kristal yapı modeli kullanılarak Ab initio pseudopotansiyel yöntemleri bant yapısını hesaplamaya başlar. Dalga fonksiyonları elde edildikten sonra valans elektronlarının potansiyele katkısı hesaplanır. Bu verilere bağlı olarak toplam tek-elektron potansiyeli hesaplanır ardından elde edilen potansiyel başlangıç potansiyeli ile karşılaştırılır. İki potansiyel arasında uyum sağlandığında özuyumluluk sağlanmış olur. LDA yaklaşımıyla da çok-cisim etkilerini içeren değiş-tokuş korelasyon etkisi hesaplanır. Bu yaklaşım birçok maddenin valans ve iletim bantlarının dağılımını doğru bir şekilde hesaplar.

Her hangi bir sistemin hangi durumunun dolu olup olmadığını durumların enerjileri kontrol edilerek bulunur. Durum yoğunluğu grafiklerinden sistemin toplam

enerjisi hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bantlardaki durumlar ve enerjiye bağılılığı durum yoğunluğu grafikleri ile verilir. Absorpsiyon veya emisyon oranı, katı içindeki elektron ve boşlukların dağılımlarını hesaplayabilmek için birim hacimde birim enerji başına düşen durumların sayısını bilmek gerekmektedir. Durum yoğunluğu grafiklerini elde ederken ilk adım k uzayında olası durumlar hesaplanır. Parabolik bantlarda enerji momentum ilişkisi kullanılır. Bu tez çalışmasında yapılan hesaplar ABINIT programıyla yapılmıştır.

3.10. ABINIT

1997 yılında başlayan ABINIT yazılımı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine (DFT) dayanmaktadır. Aralık 2000'de halka açık kullanılabilir oldu. ABINIT programı malzemelerin özellikleriyle ilgili geniş bir hesaplama olanağı sunmaktadır. ABINIT, metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin örgü parametresi, atomların konumları, elastik özellikler, fonon, dielektrik ve piezoelektrik özellikler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler, manyetik özellikler, termodinamik özellikler (entropi, serbest enerji, özısı), elektronik özellikler (metal/yalıtkan karakterizasyonu), vb. özelliklerini hesaplar.

Titreşimler, dielektrik ve piezoelektrik özellikler gibi tepki fonksiyonlarını hesaplamak için DFT'nin gelişmiş versiyonu olan Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (DFPT) kullanır. Örnek olarak kristalin örgü dinamikleri ve bağ özellikleri üzerine DFPT'ye dayalı olarak Baroni ve arkadaşları [91] sonuçlar elde etmiştir. Abinit, değiş-tokuş etkisini, enerji fonksiyonu hesaplamalarında LDA, GGA (Generalized gradient approximations-genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı) gibi yaklaşıklıkları kullanarak hesaplayabilir. Bu yaklaşıklıklar ile bağ uzunlukları ve açıları daha az hata ile tahmin edilebilir. ABINIT, periyodik sınır şartları altında bir kutudaki sistemin periyodik gösterimi ile elektronik dalga fonksiyonlarının bir düzlem dalga genişletilmiş baz seti alınarak oluşturulmuştur. Bu gösterim özellikle kristaller üzerine çalışmalar için uygundur: Kutu ilkel birim hücre olarak alınır. Eğer ilkel olmayan hücre (ya da süper-hücre) alınırsa öteleme simetrisini azaltarak program sistemin çalışmasına izin verir. ABINIT periyodik tablodaki elementler için norm-korunumlu pseudopotansiyellerin geniş bir kütüphanesine sahiptir. Pseudopotansiyeller, ABINIT paket programı içerisinde ve www.abinit.org web sitesinde mevcuttur. Ayrıca farklı değiş-tokuş fonksiyonu, relativistik ya da relativistik olmayan durumlar içinde pseudopotansiyel

oluşturmaya yarayan birçok yazılım programı vardır. Bir pseudopotansiyel oluşturulduğunda test edildikten sonra kullanılmalıdır.

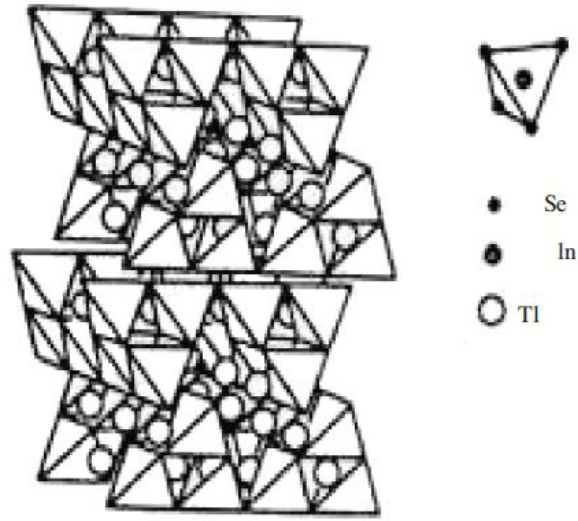
BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 TlInS₂ Fonon Spektrum Yapısı ve Grup Teorisi Analizi

TlInS₂ oda sıcaklığında C_{2h}⁶ uzay grubu simetrik ve cisim merkezli örgü ile monoklinik sistemde kristalleşir [2]. İlkel hücresi 8 formül birimi içerir. Yapısı kükürt ortak atomu ile birlikte In₄S₁₀ tetrahedral komplekslerine bağlanan tabakalardan oluşur. Tl⁺ iyonları bu kompleksler arasında trigonal-prizmatik boşluklardır. Şekil 4.1'de TlInS₂'nin yapısı gösterilmektedir. Birim hücre içerisinde iki tabaka birbirine göre 90° döndürülür [2].

İkinci-dönme eksenini etrafında dönmeye C- doğrultusu yönünde her tabakanın kendi içinde kayması eşlik eder. Birim hücre parametreleri ve birim hücre içindeki atomların indirgenmiş koordinatları (bir monoklinik birim hücreye karşılık gelen parametreleri birimi ile) kaynak [106]'dan alınmıştır ve optimize edilmiş veriler Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1: TlInS₂'nin yapısı.

Tablo 4.1: TlInS₂'nin deneysel (*exp*) [106] ve optimize(*opt*-bu çalışma) birim hücre parametreleri.

a^{exp} (Å)	b^{exp} (Å)	c^{exp} (Å)	β^{exp}	a^{opt} (Å)	b^{opt} (Å)	c^{opt} (Å)	β^{opt}
10.90	10.90	15.19	100.55 ⁰	10.52	10.52	16.31	99.4 ⁰

Tablo 4.2: Deneysel (*exp*) [106] ve optimize (*opt*-bu çalışma) TlInS₂'in atomik koordinatları.

Atom	X^{exp}	Y^{exp}	Z^{exp}	X^{opt}	Y^{opt}	Z^{opt}
Tl1	-0.2162	0.5604	0.8817	-0.2138	0.5621	0.8952
Tl2	-0.0351	0.1888	1.1168	-0.0376	0.1874	1.0130
In1	-0.1005	0.1886	0.8446	-0.1041	0.1884	0.8302
In2	0.1482	0.4357	0.8464	0.1441	0.4365	0.8306

S1	0	0.039	0.75	0	0.055	0.75
S2	-0.2576	0.318	0.7486	-0.2576	0.312	0.7496
S3	0	0.562	0.75	0	0.570	0.75
S4	0.299	0.568	0.947	0.292	0.563	0.917
S5	0.048	0.311	0.945	0.042	0.312	0.918

Bu arada Kaynak [2]'de belirtildiği gibi, taban merkezli monoklinik hücrenin cisim-merkezli tetragonale yüksek doğrulukta dönüşümüne izin veren, monoklinik açının tek bir değeriyle birlikte, tabaka düzleminde (Tablo 4.1), hücre parametrelerinin yakınlığını ifade etmekte önemlidir. Tablo 4.1'de görüldüğü gibi, c değeri optimizasyon sonrası önemli ölçüde artarken birim-hücre hacmi ~% 3 artarak optimize edilmiş parametreler a ve b biraz azaltılmıştır. Tahminler göstermektedir ki optimizasyon sonucu, yaklaşık olarak eşit ölçüde, tabakanın kalınlığı ve birim hücre boyutuna paralel doğrultuda tabakalarda azalma olur, yani, tabakalar bir bütün olarak küçülür fakat tabakalar arasındaki mesafe önemli ölçüde artar .

Ters örgü vektörleri üzerine inşa edilmiş bir taban-merkezli monoklinik örgü için Brillouin bölgesi $TiGaSe_2$ ve $TiGaS_2$ için aynı gibi görünmektedir [11, 12]. Brillouin bölgesinin merkezinde indirgenemez titreşim temsillerinin ayrışması (indirgenmiş olduğu için daha fazla indirgeyemiyoruz) (yapı $C2/c$ uzay grubunda tanımlıdır; birim hücre 16 adet $TiInS_2$ (iki tabaka) içerir, fakat C merkezinden dolayı ilkel hücre iki tabakada sekiz adet içerir [2]) aşağıdaki sonucu verir [2]:

$$\Gamma_{vib} = 23A_g + 25B_g + 23A_u + 25B_u \quad (4.1)$$

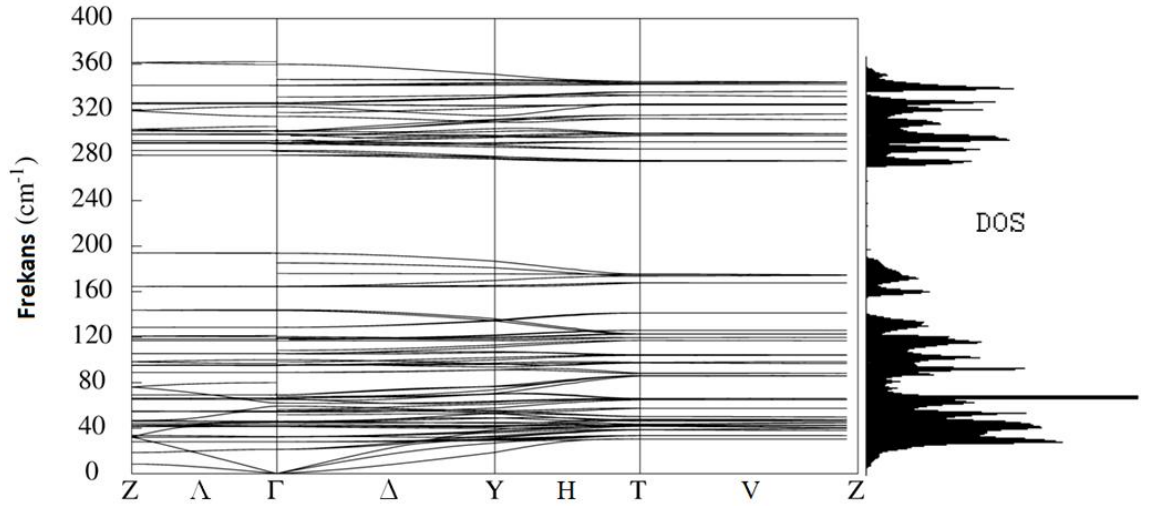
sırasıyla $A_u + 2B_u$ ve $A_g + 2B_g$ akustik modları ve optik tabakalar arası modlardır. Diğer tüm modlar tabakaların iç titreşimleridir. A_g ve B_g titreşimleri Raman-aktif ve A_u ve B_u titreşimler IR-aktiftir. Burada Allakhverdiev [93]'in sonuçları ile iyi bir uyum olduğu

görülmektedir, yazarın $17A_g$ modlarını çözebildiği ve A_g ve B_g spektrumlarının neredeyse pratikte aynı olduğu sonucuna varılır.

Grup teorisi analizi Raman'da 48 bant ve IR spektrumu içinde 45 bant öngörmüş olmasına rağmen deneysel olarak fonon modlarının sayısı önemli ölçüde daha az gözlenmiştir. Kaynak [2,93]'te belirtildiği gibi pek çok bandın yakından ilişkili olması bantların deneysel tespitini zorlaştırır. Tabakalar arasındaki etkileşimi ihmal edersek, fonon modlarının sayısı iki kat azalır. İnverson (Tersine simetri) simetrisi tabakaları birbirine dönüştürdüğünden bölünmüş bantlardan biri IR diğeri Raman aktif spektrumundadır.

4.2 Hesaplama Yöntemi

Bu tezde $TlInS_2$ için fonon spektrumunun hesaplanması yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılarak pertürbasyon yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde yapılmıştır [91]. ABINIT [94] yazılım paketi ve Norm-korunumlu pseudopotansiyel [95] kullanılmıştır. Düzlem dalgalar 40 Hartree bir elektron kinetik enerjisi değerinde kesildi. Monkhorst ve Pack tarafından önerilen şemaya göre bir $2 \times 2 \times 2$ örgü ağı kullanılarak Brillouin bölgesi içinde integral gerçekleştirilmiştir [24]. Denge yapı, örgü sabitleri ve iç yapısal parametrelere bağlı olarak toplam enerjinin en aza indirilmesi ile belirlendi. ABINIT yazılım paketinin ANADDB programı kullanılarak Fourier interpolasyon yoluyla Brillouin bölgesi boyunca fonon spektrumunu tanımlayan dinamik bir matris elde edildi. Hesaplanan fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: TIInS₂'nin hesaplanmış fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu(DOS; sağ el içine doğru)

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi optik fonon dalların tabakalara dik Λ hattı boyunca dağılımı zayıftır. Tabakalara paralel yönde, tüm optik modlar hemen hemen aynı dağılımla çiftlere ayrılır. Bu doğal olarak kristal birim hücrenin iki tabaka içermesinin ve kristal yapının tabakalaşmasının bir sonucudur. V doğrultusunda, Brillouin bölgesi sınırında, bu çiftler zaman tersinmesi açısından simetri nedeniyle dejenere edilmektedir. Şekil 4.1 aynı zamanda hesaplanan fonon durum yoğunluğunu göstermektedir. Yaklaşık 280-190 cm^{-1} arasındaki boşluklarla ve daha dar 145-130 cm^{-1} bölgesinde üç ayrı bant içerir.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi, elastik sabitlerin deneysel [96] ve hesaplanmış değerleri arasında iyi bir uyum vardır.

Tablo 4.3: TlInS₂'nin hesapsal (bu çalışma) ve deneysel [96] elastik tensör bileşen değerleri.

	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
Sıkı bağlanmış iyon	62.1	44.1	42.9	80.2	40.6	43.1
Zayıf bağlı iyon	45.0	28.8	27.4	59.6	7.2	25.6
[96]	44.9	-	-	39.9	3.0	7.2

TlInS₂ için Raman ve IR-aktif modların hesaplanmış ve deneysel değerleri sırasıyla Tablo 4.4 ve 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4: TlInS₂'nin hesaplanmış (bu çalışma) Raman-aktif moddaki (300 K, sol 2 sütun, A_g ve B_g) frekansları (cm⁻¹). Deneysel (exp.) değerler [2] (300 K, 110 K); [97] (300 K ve 12 K); [98] (300 K ve 13 K)'den alınmıştır.

A _g	B _g	[2]*	[2]**	[97]*	[97]**	[98]*	[98]**
21.33	21.33	19	22	19	22	19	23
27.97	27.98		28		27		28
32.26	32.26	35	38	34	40	36	40
41.81	41.32			37	42		42
45.19	44.87			43	45		44
46.20	45.71						47

54.90	55.01	48	51	49	49	52	51
-	59.29	58	-		51		
66.33	66.46	61	59		56		56
-	69.18				59		59
88.95	-	81	81	57	62	60	63
95.36	95.43	90	92	79	81		75
99.99	-	100	100		84	81	81
105.44	105.49			87	90		84
118.39	118.39		117		93	90	91
-	120.37			98	97		95
-	128.55	125	132		101	100	98
143.96	-	137	138		111		105
164.63	164.66	273	269	115	116		113
-	193.7				131		133
279.81	284.08	282	280	137	137	138	139
290.76	290.91	293	291		268		270
292.73	-			271	273	269	274
298.51	297.92			279	281	281	280
301.32	301.32	303	301	291	291	292	291
314.00	-	307		301	301		303
-	324.90	319		304	306		308

325.82	325.85				317		321
341.23	341.28	347	348		319		326
-	359.79			344	346	346	349
					350		354

Kayıtlı frekanslar: * 300 K'de, ** 110 K'de; • 300 K'de, •• 12 K'de; * 300 K'de, ** 13 K'dedir.

Genel olarak ifade etmek gerekirse, oda sıcaklığında deneysel veriler ile hesaplama sonuçlarını karşılaştırmak gerekir. Ancak düşük sıcaklıklarda çözünürlük daha iyidir ve titreşim frekansları sıcaklığa güçlü şekilde bağlı değildir, kaynak[2]'de 110 K'de, [97]'de 12 K ve [98]'de 13 K'de (Tablo 4.4) sunulan deneysel verilerle karşılaştırıldı. Hesaplamalarda maksimum tabakalar arası ayırım 10 cm^{-1} 'den daha azdır, tabakalar arasında zayıf bir bağlantı olduğunu göstermektedir. Öte yandan A-tipi ve B-tipi modlar arasında frekans farkı da küçüktür. Düşük sıcaklıklarda bile Raman spektrumunda 30 frekans gözlenmektedir. [Tablo 4.4'te [97]**'e bakınız] ve neredeyse hiç kutuplanmaya bağlılık yoktur.

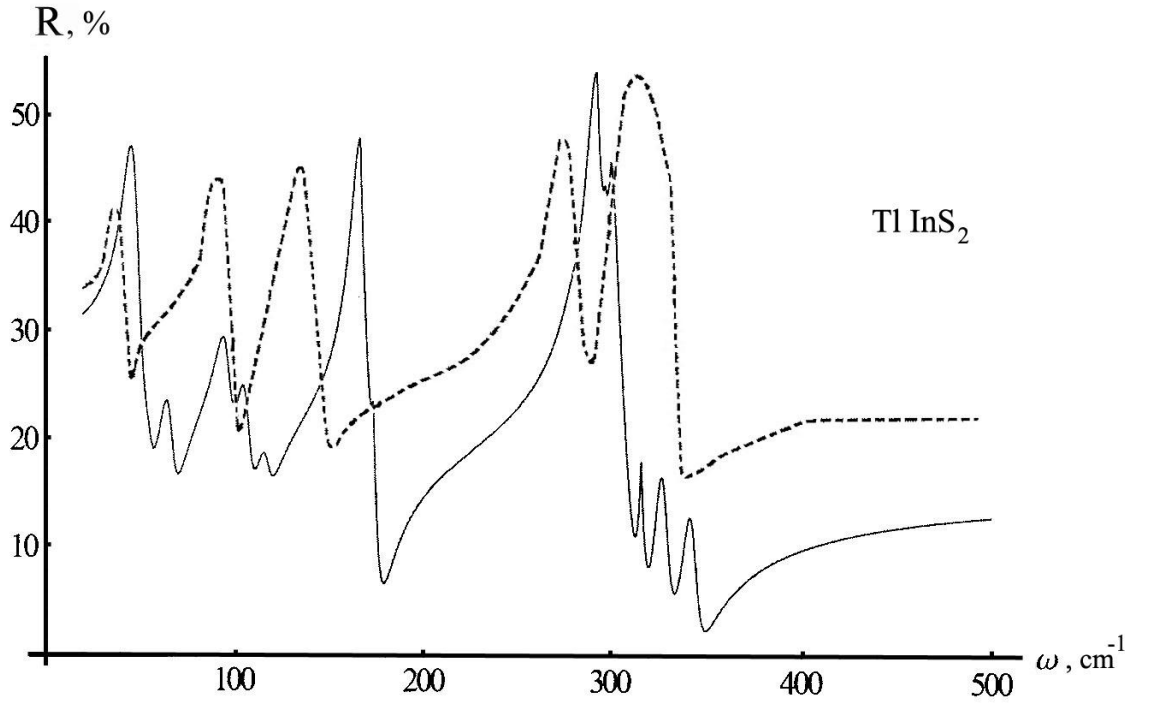
Tablo 4.5: TlInS₂'nin oda sıcaklığında IR- aktif modlarda hesaplanmış (bu çalışma) (TO [100]; LO [100]; LO [010]; LO [001]) and deneysel frekansları (cm^{-1}).

TO [100]	LO [100]	LO [010]	LO [001]	TO [91]	LO [91]	TO [100]	LO [100]	TO [98]	LO [98]
27.95	27.95								
27.97		27.97							
32.51	32.53			30	38	33	33	32 (E \perp c)	38 (E//c)

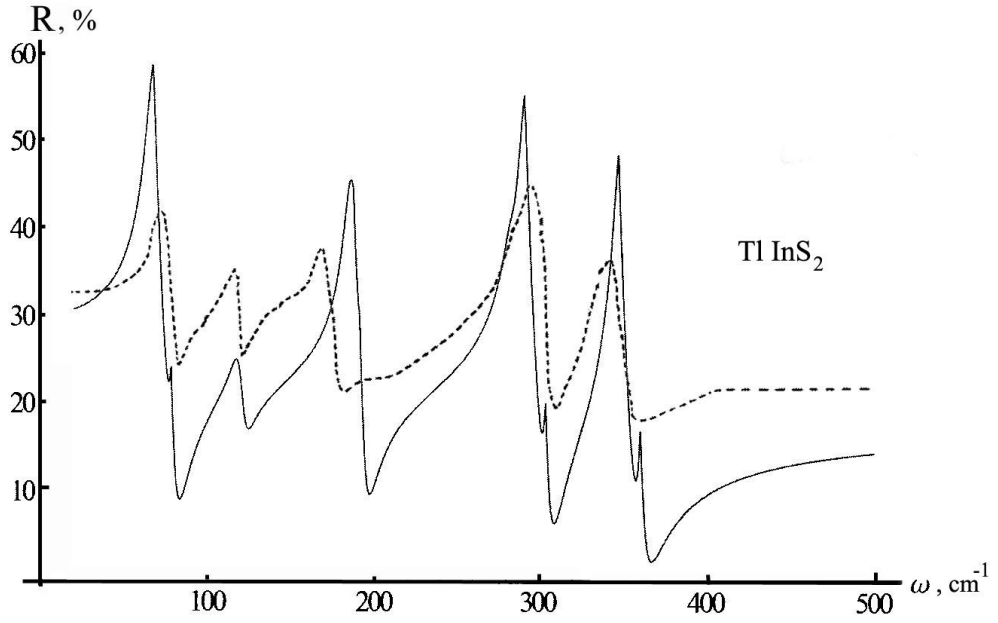
32.52		32.54							
41.39			41.41						
43.09		43.09							
44.99		51.07							
45.01	51.11					48	54	49 (E⊥c)	55 (E⊥c)
54.31		55.66							
54.35	55.68		54.35						
62.05		62.05							
65.23	66.12		65.23			65	77	66 (E//c)	78 (E//c)
65.34		67.49							
66.13	67.37		69.16	66	77				
69.16	69.17		79.52	80	96	89	97	89 (E⊥c)	99 (E⊥c)
88.94		88.95							
94.95		96.17							
95.23	97.51		95.24						
96.82		97.85							
105.49	107.85								
105.54		107.91							
116.72	117.71		116.72	112	116	114	117	114 (E//c)	118 (E//c)
116.73		117.75							

119.19	119.23		121.19						
128.53	128.53			124	144	129	142	132 (E⊥c)	145 (E⊥c)
143.33		143.34							
164.29	174.85		164.29						
164.31		174.88		160	176	166	175	162 (E//c)	176 (E//c)
185.09	185.10		193.75						
279.75		279.96		264	282	265	278	271 (E⊥c)	284 (E⊥c)
283.20	283.45		284.00						
289.64	290.21		290.38	289	300	280	300	282 (E//c)	304 (E//c)
290.20		292.71							
290.91	296.76		301.11						
292.73		296.65		295	332	297	329		
300.61		300.90							
301.12	316.24		304.94						
301.36		316.24						304 (E⊥c)	334(E ⊥c)
322.59		322.62							
324.88	324.88		324.88						
325.81	330.05		325.84	328	348	325	345	332 (E//c)	350 (E//c)
325.98		330.25							

341.10	345.01		341.28						
341.33		345.35							
346.56	346.74		361.66					348 (E \perp c)	350 (E \perp c)

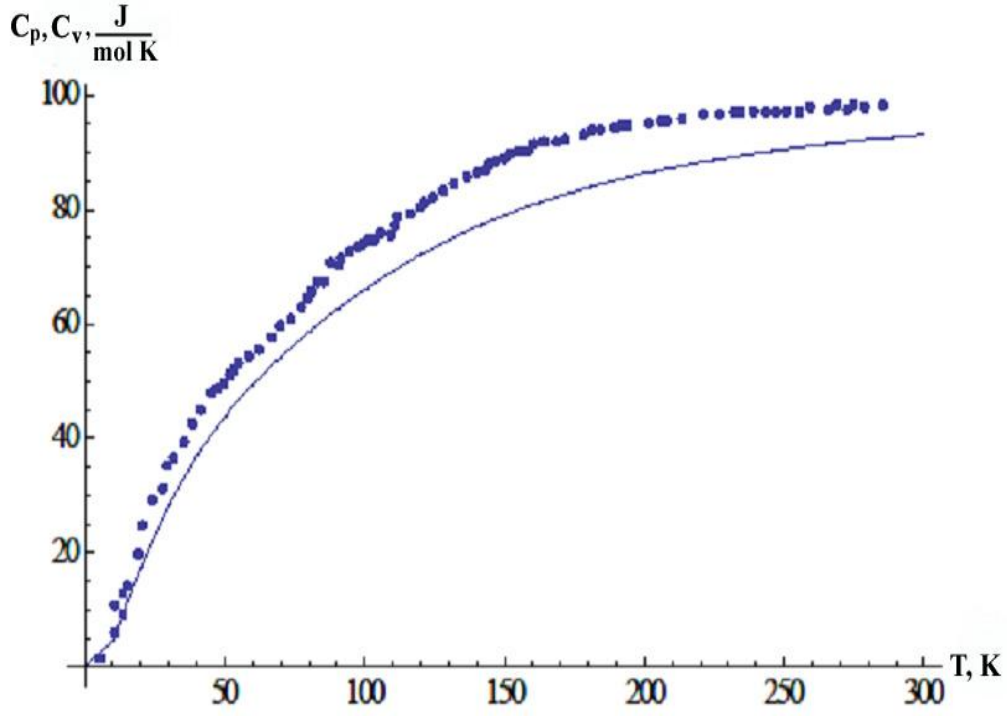


Şekil 4.3: TlInS₂'nin E \perp c geometride 15-500 cm⁻¹ aralığın da oda sıcaklığında IR-yansıtabilirliği [E elektromanyetik dalgasının elektrik alan vektörü, c bölünme düzlemine dik yönde olan (kristalografik xy düzlemi)] dielektrik yatkınlıklar değerleri kullanarak $\epsilon_{o\perp} = 12$, $\epsilon_{\infty\perp} = 5.4$ (düz çizgi teorik (bu çalışma) kesikli çizgi deneysel [93]).



Şekil 4.4: TlInS₂'nin E // c geometride 15-500 cm⁻¹ aralığında oda sıcaklığında IR-yansıtabilirliği [E elektromanyetik dalgasının elektrik alan vektörü, c bölünme düzlemine paralel yönde olan (şekil 4.2'de benzer gösterimler)] dielektrik yatkınlıklar değerleri kullanarak $\epsilon_{o//} = 13.4$, $\epsilon_{\infty//} = 6.06$ (düz çizgi teorik(bu çalışma) kesikli çizgi deneysel [93]).

TlInS₂ için Raman ve IR frekansları hesaplanmış ve deneysel değerler arasında uyum gösterir. Şekil 4.3 ve 4.4 oda sıcaklığında TlInS₂ için teorik (bu çalışmada hesaplanan) ve deneysel IR yansıma spektrumlarını gösterir [93]. Hesaplamalarda statik dielektrik sabitlerinin $\epsilon_{o\perp} = 13.4$ ve $\epsilon_{o//} = 12$ teorik değerlerini ve yüksek frekanslı dielektrik sabitleri $\epsilon_{\infty//} = 5.4$ ve $\epsilon_{\infty\perp} = 6.06$ (sırasıyla // ve \perp tabakalara paralel ve dik, tabaka boyunca kristal kolayca yarılr) ve dik statik dielektrik sabitlerinin değerleri kullanılır ve Lyddane-Sachs-Teller ilişkisine göre hesaplama yapılır [99], hem de sabit sönüm sabitleri $\gamma_{\perp} = 8 \text{ cm}^{-1}$ ve $\gamma_{//} = 8 \text{ cm}^{-1}$ tek bir parametreye karakterize edilen osilatör sönümleyicilerdir. Genel olarak hesaplama (bu çalışma) ve deneysel spektrumlar arasında uyum vardır.



Şekil 4.5: TIInS₂ için ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığı(10-300K) çizgi bu çalışmaya, noktalar deneysel verilere karşılık [100] gelir.

Şekil 4.5 hesaplanan(izokorik) ve deneysel(izobarik)[100] ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlılığını gösterir. Şekil 4.5'te deneysel ve hesaplanan eğriler arasında uyum görülebilir. Farklılıklar anharmoniklik etkileri nedeniyle olabilir, hesaplamalarımızda bu sebeple dikkate alınmamıştır.

ABINIT kodu kullanılarak yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi çerçevesinde üçlü monoklinik TIInS₂'nin fonon spektrumu hesaplanmıştır. TIInS₂ örgü dinamikleri tabakalara paralel yönde hemen hemen aynı dağılımı ile çiftleri içine tüm optik modları dik tabakaları ve bölme yönünde optik fonon dal zayıf dağılım gösterir.

4.3 GeSe Abinit Hesaplamaları

4.3.1 GeSe İki Tabakalı İnce Filmlerin Yüzey Fononları

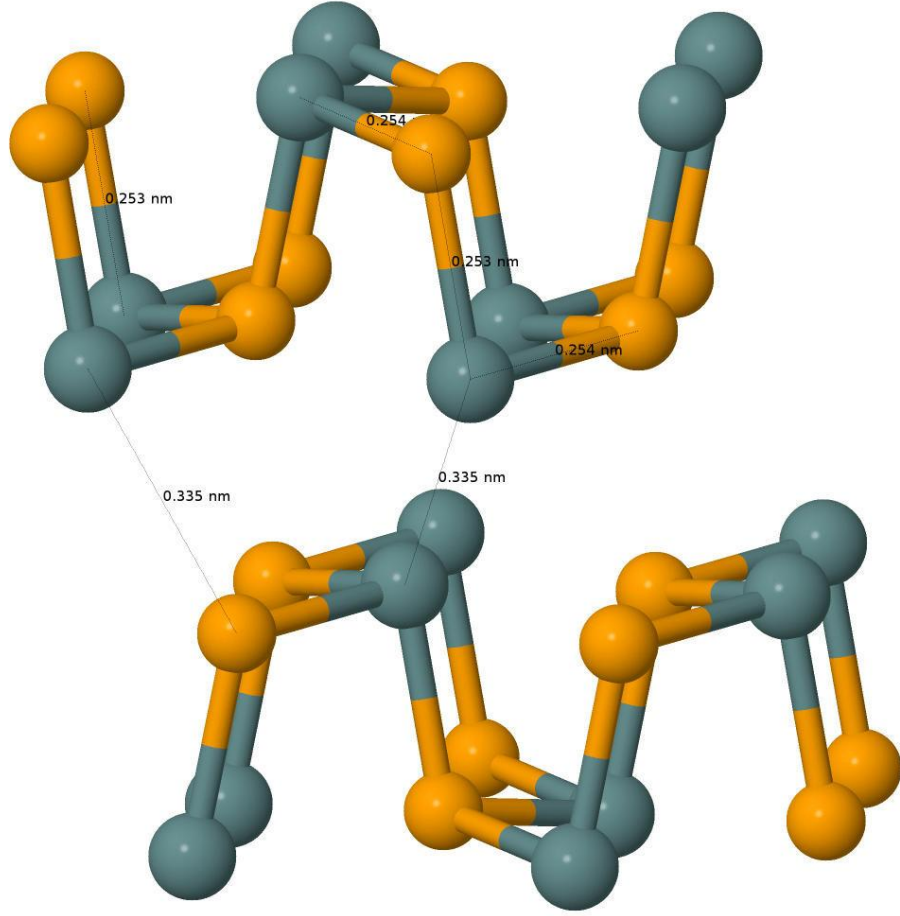
GeSe tabakalı bileşiğiyle fiziksel özellikleri anizotropiyle güçlü bir şekilde telaffuz edilen(GeS, SnSe ve SnS ile birlikte) ilginç elektronik, optik ve dinamik özelliklere sahiptir. Fotodedektörlerin ve yakın kızılötesi aralığındaki lazerlerin üretiminde bu bileşikler umut verici malzemelerdir ve kesme cihazları ile toksik olmayan fotovoltaik cihazlarda emici malzeme olarak kullanılır. Bu bileşiklerin elektronik ve optik özelliklerinin incelendiği gerçeğine rağmen dinamik özellikleri özellikle de yüzey dinamiği özellikleri neredeyse henüz keşfedilmemiştir.

Kristalin elektronik spektrumunu çeşitli örgü kusurları ve yüzey etkileri değiştirmektedir. Safsızlıkların ve yüzey etkilerinin varlığı aynı zamanda kristalin titreşim spektrumunu da değiştirir. Mükemmel bir kristalde bulunmayan yerel ve rezonans durumların görünmesine bir yüzeyin varlığı neden olabilir. Yerel ve rezonans durumlar her zaman yapıyı ve yarıiletkenlerde optik fonon spektrumunu etkiler. Gerçek kristallerin içerdiği yüzey etkisi ihmal edilemez olduğundan, analizlerde esas olan kusurların etkileri ve deneysel verilerin uygun yorumlanması gerekliliğidir. Ayrıca yüzey ve arayüzey yapısı birçok yarıiletken cihazda çalışılan elemanlardandır.

Doğrusal tepki gösterimi kovalent kristallerin hem bulk hem de yüzeylerinin örgü dinamikleri için güvenilir sonuçlar vermektedir [106]. GaSe, GeSe gibi tabakalı sistemlere yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi başarıyla uygulanabilir, tabakalar arası bağlanma van der Waals kuvvetleri tarafından yönetilmektedir [94]. Bu tezde ayrıca GeSe yüzey fonon yapıları DFPT tabanlı ab initio hesaplamalarıyla yapılmıştır.

4.3.2 Kristal Yapısı ve Hesaplama Metodu

GeSe yapısı ortorombik ve $Pnma$ 62 (D_{2h}^{16}) uzay grubuna aittir. Örgü parametreleri $a = 4.414 \text{ \AA}$, $b = 3.862 \text{ \AA}$ ve $c = 10.862 \text{ \AA}$ 'dur. Atomların konumları kesirli koordinatlarda şu şekildedir: tüm atomlar $4c$ 'de $\pm(x;1/4; z)$ ve $\pm(1/2-x;3/4;1/2+z)$ [101]. Şekil 4.6'da GeSe'un yapısı gösterilmektedir. Griler Germanyum sarılar Selenyum atomunu temsil eder.



c-eksen yönüne dikey doğrultuda iki komşu çift katmandan oluşmaktadır. Her bir çift tabakada atomlar en yakın üç komşusuna kovalent bağlıdır ve kristalin en kısa “b” eksen yönünde bir zikzak zincir yapısındadır. Bitişik tabakalar arasındaki bağların baskın van der Waals yapısının sonucu olarak bu malzeme [001] düzlemleri boyunca kolayca yarılr.

Yüzey fononlarının frekanslarını hesaplamak için kullanılan tüm yaklaşımlar levha(slab) metoduna dayanır. Burada her levhanın iki katmanı kapsadığı periyodik düzenli levhaların geometrisini kullanıyoruz. Bitişik levhalar vakumla 13.72 Å

kalınlıkta ayrılmaktadır. Ge-Se-Se-Ge sırayla dört atomik düzlem içeren her bir tabakanın kalınlığı 2.585\AA ve tabakalar arası uzaklık 2.585\AA 'dur. Böylece genel levhanın kalınlığı 7.86\AA olur. Oluşturduğumuz bu süper yapının birim hücresi 8 atom içerir, fakat simetrisi önemli derecede daha düşük $P2_1/m$ (#11) uzay grubundadır.

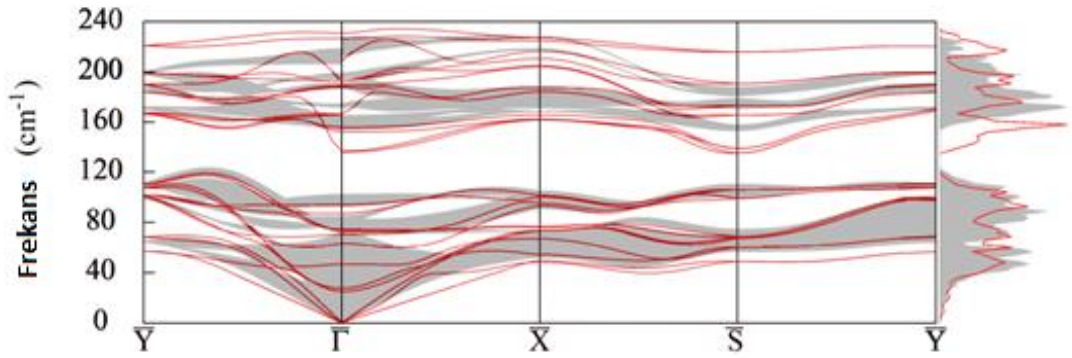
Abinit paket programına uygulanan ve DFPT çerçevesinde düzlem dalga pseudopotansiyel yöntemine dayalı hesaplamalarla yapılmıştır [94]. Değiş tokuş korelasyon etkisi LDA(yerel yoğunluk yaklaşımı) düzeninde tarif edilmiştir [85]. Norm-korunumlu pseudopotansiyeller için Hartvigsen-Goedekker-Hutter(**HGH**) pseudopotansiyelleri kullanılmıştır [102]. Dalga fonksiyonlarının genişlemesinde düzlem dalgaları içeren 40 Ha enerjide de dahil ederek, toplam enerjide yakınsama sağlanır.

Denge yapı, örgü sabitleri toplam enerjinin en aza indirilmesi ile ve iç yapısal parametrelerde Hellmann-Feynman kuvvetleri kullanılarak belirlenmiştir. Minimizasyon süreci kuvvet modülleri 10^{-7} Ha / Bohr'dan daha küçük oluncaya kadar gerçekleştirilmiştir. Monkhorst ve Pack tarafından önerilen şemaya göre orijinden (0.5,0.5,0.5) kaymayla $4 \times 4 \times 1$ örgü ağı kullanılarak Brillouin bölgesi içinde integral gerçekleştirilmiştir [24]. ABINIT yazılım paketinin ANADDB programı kullanılarak Fourier interpolasyonu için tüm Brillouin bölgesi boyunca fonon modlarının dispersiyon yasası düzenlenmiştir; bu, Brillouin bölgesinin rasgele noktalarında fonon frekanslarının hesaplanmasına izin verir. Fonon durum yoğunluklarının hesaplanmasında rezonanslar, anti-rezonanslar ve boşluk ve lokalize durumlar görülebilir.

Yerelleşmiş yüzey durumlarına ve rezonans yüzey bölgelerine ek olarak, yüzeyle kristalin fonon dispersiyon eğrileri bulk bölgelerini içerir. İkincisi yüzeye dik yönde yerelleşmemiş(delokalize) öz durumlarına ve enerjileri sonsuz bir bulk kristalde enerji durumlarına karşılık gelir. Yüzeyle birlikte kristalin fonon spektrumunu belirlemek için Brillouin bölgesinin birinci yüzeyi üzerine bulk kristal bölgelerinin projeksiyonunu (izdüşümünü) yapmak gerekir.

Hesaplanan tahmini bulk dağılımı eğrileri, yüzey modları ve GeSe için Brillouin bölgesinin simetrik yönelimleri boyunca karma modlar şekil 4.7'de gösterilmiştir. Öngörülen bölge yapısında lokalize durumlar yerleştiğinde enerji cepleri ve enerji boşlukları görülebilir. Yüzey fonon durum spektrumlarının önemli bir özelliği Γ noktasında optik süreklilik üzerinde yüksek frekanslı yüzey modlarının ortaya

çıkmasıdır. Yüzey atomlarının bağ yapabileceği yakın komşuları arasındaki geri çağırıcı kuvvetin daha az olmasından dolayı yüzey üzerinde kuvvet sabitleri toplu olarak daha küçüktür. Bu nedenle yüzey modlarının bulk modları ile karşılaştırıldığında daha düşük frekansa sahip olması beklenir. Çalışmamızda yüzey fononlarının frekansları bulk modlarından daha yüksek çıkmıştır. Bu ifade GeSe (001) yüzeyinde yüzey atomlarının gevşemesi sırasında yüzey atomlarının arasındaki bağların değiştiğini ve sonuç olarak etkin kuvvet sabitinin arttığı gerçeğiyle açıklanır. Atomik gevşemelerin(relaxation) hesaplama sonuçları bulkta 2.51Å bağ uzunluğuna sahipken vakum sınırı yakınlarındaki “dikey” GeSe bağ uzunluklarını 2.48Å gösterir, diğer yandan da “yatay” bağların hemen hemen 2.58Å’dan(2.58004-2.58017) değişmediği söylenebilir. Şekil 4.7’de yüzey fonon modları optik bulk sürekliliğinin üstünde görünmektedir.



Şekil 4.7: GeSe'un hesaplanan fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu(sağ el içine doğru)

Üstteki mod bulk durumlarıyla karışmaz ve iki boyutlu Brillouin bölgesi boyunca gerçek yüzey titreşimleri olarak görülebilir. Yatay kesme modu olarak Γ noktasında başlayan en düşük yüzey modu Rayleigh dalgası(RW)'dır.

Buna ek olarak yüzeyde tüm yerleşmiş iki bölge arasındaki yasak bölgede bir grup yüzey durumları tespit edilebilir. Diğer tüm yüzey durumları bulk titreşim alanına düşen ve karışık durumlar olarak kabul edilebilir, hem bulk ve yüzey atomları Şekil 4.6'da titreşime katılırlar ve aynı zamanda şekilde bulk yoğunluğuyla birlikte yerel

durum yoğunlukları gözlenir. LDOS (yerel durum yoğunluğu)'da yüzey tabakası için iki bölge tanımlayabilir. İlk alandaki ilk pik için asıl katkı bulk durumlarının altında yerleşen düşük frekans modlarından gelir. İkinci alandaki ilk ve ikinci pikler yasak aralıktaki titreşimler tarafından belirlenir ve bunlar titreşimlerin yerleşme karakterindedir. Diğer tüm pikler karışık titreşimlerdir. Bu, yüzey ve bulk'ın titreşim durumlarının güçlü hibridizasyonunu gösterir.

Bu tezde GeSe(001) yüzeyinin fonon dinamiği abinitio hesaplamaları kullanılarak sonuçlandırıldı. Simetrinin bazı yönleri için bulk alt bandlarının cepleri kadar bulk sürekliliğinde boşluklarda görülen yerleşmiş modlar gösterildi. Öngörülen fonon dispersiyon eğrileri Rayleigh modunun varlığında ortaya çıkmıştır. Yüzey kuvvet sabitlerindeki önemli bir değişim yüzey fonon spektrumunun nitel özelliklerini değiştirir.

4.4 Arkeolojik Çalışmalar

Tuz Gölü çevresinde yapılan kazılarda çıkan bazı kalıntılara dair yapılan incelemelerde kalıntıların üzerlerinde kullanılan boya, cila vb. bileşimleri de raman spektrumları incelenerek bulunmuştur. Raman spektrumlarının verdiği pikler kazılarda çıkarılan bazı malzemelerde klorobenzen, serpantin ve tunç içerikli olduğunu göstermiştir.

4.4.1 Klorobenzen

Klorobenzen (ClBz olarak kısaltılır)kimyasal formülü C_6H_5Cl olan aromatik organik bir bileşiktir. Bu, renksiz, yanıcı sıvı ortak bir çözücüdür ve bazı böcek ilaçlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan bir ara üründür, kloral (trichloroacetaldehyde) ile reaksiyona sokularak DDT üretiminde kullanılır ancak bu uygulama DDT kullanımının kısıtlanmasıyla azalmıştır.

Aynı zamanda, bir katalizörle (örneğin, ferrik klorür, alüminyum klorür, stannik klorür) benzenin klorlanmasıyla ticari olarak üretilmektedir. ClBz öncelikle pestisit formülasyonları, diizosiyanat üretimi, otomobil parçalarını yağdan arındırma ve nitroklorobenzen üretimi için bir çözücü olarak kullanılmaktadır.

Hidrojenin benzenle yer değiştirmesi sonucunda molekülün valans elektronunun dağılımındaki farklılaşmadan dolayı fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çeşitli değişiklikler olur.

Benzen halkasının geometrisindeki açısai değişimler, asıl bileşiminde bulunan atomların yerini alan başka atom (substituent) ve benzen halkası arasındaki etkileşimin hassas belirteçidir. Halka bağ uzunlukları ayrıca karakteristik değişimler göstermiştir fakat bunlar açısai değişimlerden daha az ve küçüktür. Yüksek simetri nedeniyle hegzagonal benzen ve nispi sertliği açısından substute benzen türevleri de hassas geometrik çalışmaları için uygundur [103].

Klorobenzenin molekül yapısı Şekil 4.7’de görüldüğü gibidir. Klorobenzenin mikrodalga spektrumunu Roussy ve Michael çalışmıştır [104].

Liescheski ve arkadaşları orto-diklorobenzenin yapısını belirlemişlerdir [105].

CIBz’in taban durumuna göre ilk singlet elektronik uyarılmış durum için mümkün moleküler geometri Verma ve Bist tarafından bildirilmiştir [106].

M. Govindarajan ve arkadaşları tarafından [103] FT-IR, FT-Raman and UV spektrum araştırmaları yapılmıştır. Yapılan araştırmalarında B3LYP ve HF hesaplamaları deneysel değerlerle en iyi sonuçları verdiklerini belirtmişlerdir. DFT B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemini kullanarak titreşim özellikleri ve termodinamik özelliklerden ısı kapasitesi, entropi ve entalpi hesaplaması yapmışlardır. Raman spektrumunu deneysel olarak da incelemişlerdir ve çıkan değerler sırasıyla 195, 295, 413, 615, 700, 1000, 1083, 1450, 1598, 3045, 3075(cm^{-1})’dir [103].

4.4.2 CIBz Deney ve Hesaplama Sonuçları

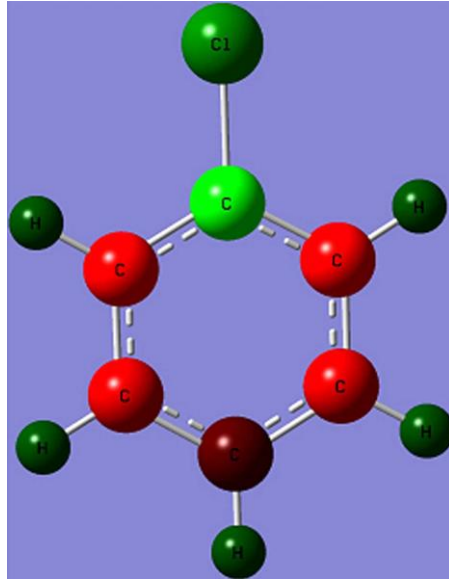
Sistem tasarımı öncesi spektrometrede kullanılacak olan lazerler tespit edilmiştir. Lazer ışınıni odaklandırmak ve gerekli doğrultuda malzemeye yönlendirmek için tasarım öncesinde belirlenmiş olan lazer ışık kaynağı, belirlenen ışık kaynağından analizi yapılacak olan malzemeye odaklamak amacıyla kullanılan optik probalar, optik donanım, kırınım ağı, işlemci bloğu ve elektrik güç bloğu barındıran spektrometre ile analizi yapılan malzemenin lazer ışınına maruz kaldığı kapalı ölçme kabı, cihazda kullanılmıştır. Sistem analiz çıktıısını bilgisayara aktarmakta olup, ölçüm kriterleri sistem gereksinimlerine bağlı olarak özel tasarlanan bir program ile yapılmıştır.

Sistemde kullanılan program özel veri kütüphanesi içermektedir. Sistem kendisine tanıtılan malzenin tespitini yapabilecek özelliktedir.

Tuz gölü çevresinde yapılan arkeolojik kazılarda çıkan malzemelerin, Konfokal Raman spektrum cihazı ile analizleri sonucunda bazılarının ClBz molekülünü içerdiği verdiği piklerden anlaşılmıştır. ClBz molekülü deneysel ölçümlerde maksimum piki 995cm^{-1} değerinde vermiştir. Bu molekül için deneysel ölçümler teorik ölçümlerle de desteklenmiştir.

M. Govindarajan ve arkadaşlarının [103] deneysel değerlerinde en güçlü pik 1000cm^{-1} değerinde gözlenmiştir. Bulduğumuz maksimum deneysel pik değeriyle çok yakın değeri vermektedir.

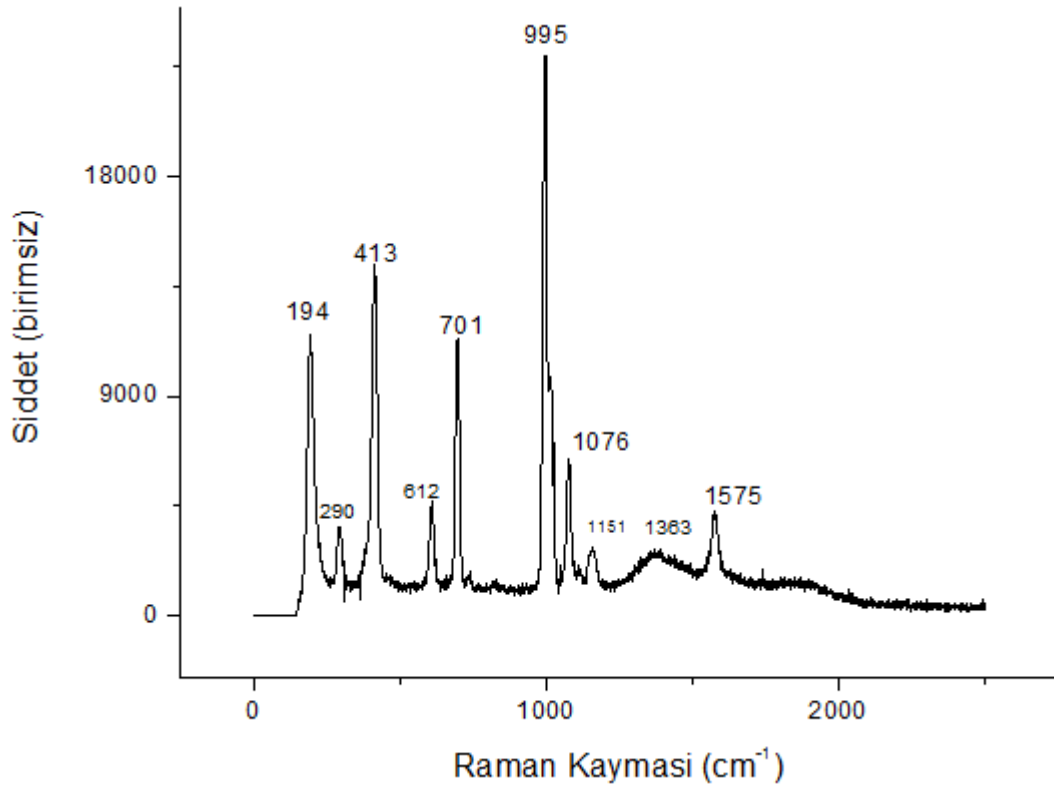
Gaussian paket programı kullanarak ClBz molekülünün optimizasyonu yapıldı. Şekil 4.8'de optimizasyon sonucu oluşan ClBz molekülünün yapısı gösterilmektedir. 6 karbon atomu altıgen yapının merkezinde bulunmaktadır. H atomlarıyla 5 adet C atomu bağlanmakta ve kalan bir tane C atomu da Cl atomuyla bağlanmaktadır. Optimizasyon sonucunda Raman spektrumları hesaplandı. HF ve DFT hesaplamaları deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.8: ClBz molekülünün yapısı

Elde edilen deneysel sonuçlar ve M. Govindarajan ve arkadaşlarının [103] elde ettiği deneysel değerler ve teorik hesaplamaların sonuçları Tablo 4.6'da listelenmiştir.

Deneysel verilerin teorik olarak DFT-6-31G(++2d,p) ve DFT-6-311G(++2d,p) kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarıyla daha fazla uyumlu bulunmuştur. Şekil 4.9'da CIBz molekülü için Raman spektrum sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9: CIBz molekülü için elde edilen Raman Spektrumu

Bu grafiğe bakılarak deneysel olarak en şiddetli pik 995 cm^{-1} değerindedir, buna karşılık DFT-6-31G(++2d,p) ile $1002,55$, DFT-6-311G(++2d,p)'de ise $995,07 \text{ cm}^{-1}$ maksimum pikleri verir. İkinci hesap maksimum pik için deneysel değere çok yakın değer vermektedir. Deneysel olan 194 cm^{-1} minimum değerine ise $187,81 \text{ cm}^{-1}$ değeriyle DFT-6-311G(++2d,p) hesabı en yakın değeri verir. DFT sonuçları HF sonuçlarıyla kıyaslandığında DFT sonuçları deneysel sonuçlarla daha yakın değerler vermektedir.

Tablo 4.6: Klorobenzen Molekülü Deneysel (bu çalışma) ve Teorik (bu çalışma) Raman pik değerleri, ve M.Govindarajan [103] (Deneysel Değerler*).

Deneysel Değerler*	Deneysel Değerler Bu çalışma	DFT-6-311G(+d,p) Bu çalışma	DFT-6-311G(++d,p) Bu çalışma	DFT-6-31G(++2d,p) Bu çalışma	DFT-6-31G(+d,p) Bu çalışma	DFT-6-311G(++2d,p) Bu çalışma	HF-6-311G(++2d,p) Bu çalışma	DFT-6-311G(+2d,p) Bu çalışma	HF-6-311G(++2d,p) Bu çalışma
195	194	181	181,95	181,6	176,53	187,81	227,33	187,76	224,41
295	290	296,73	296,65	293	294,39	296,77	325,9	296,74	325,95
413	413	415,48	415,41	414,21	416,48	413,97	438,23	413,93	439,92
615	612	628,15	628,15	625,83	626,1	630,16	673,13	630,11	672,56
700	701	702,62	701,25	702,75	710,41	707,91	753,98	706,37	753,7
1000	995	1003,32	995,16	1002,55	994,56	995,07	971,17	996,01	973,23
1083	1076	1099,88	1099,79	1049,33	1054,97	1096,46	1068,99	1096,44	1072,68
-	1151	1184,25	1184,15	1185,01	1111,52	1183,43	1169,67	1183,38	1138,47
1450	1363	1348,88	1348,7	1363	1379,7	1347,65	1319,39	1347,62	1319,34
1598	1575	1511,72	1511,64	1515,6	1522,23	1513,85	1589,05	1513,8	1589,58

4.4.3 Serpantin minerali

Serpantin grubun üç önemli minerali antigorit, lizardit ve krizotil, kimyasal bileşenleri açısından oldukça benzer olmasına karşın yapıları önemli ölçüde farklıdır. Kimyasal formülü $(\text{OH})_3\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ olan bu yapıya çeşitli kristal yapıları tekabül eder, minimizasyonu için çeşitli çözümlerden SiO_4 tetrahedral yapısı ve $\text{MgO}_2(\text{OH})_4$ oktahedral yapısı arasında uyumsuzluk vardır [107].

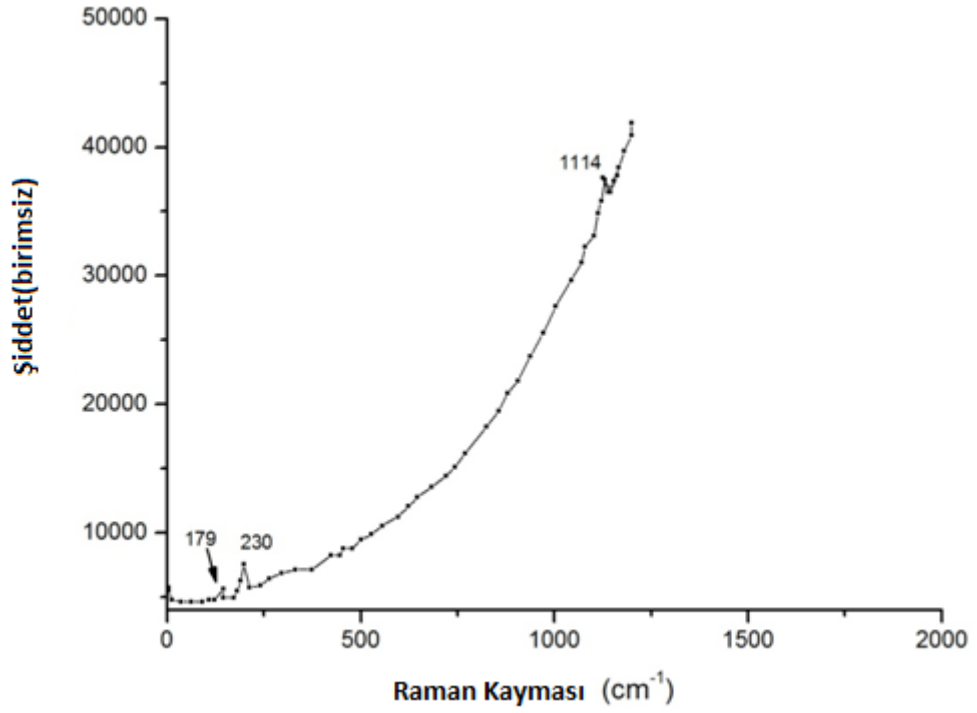
Lizardit, ideal konumlarından oktahedral ve tetrahedral katyonların kaymalarına bağlı olarak ve sınırlı Si^{+4} yerine Al^{+3} yer değiştirerek elde edilen yapı düzlemseldir [107,108].

Lizarditin molekül yapısı için $(\text{Mg}_{10.96}\text{Fe}_{0.64}\text{Al}_{0.36})_{\Sigma 11.96}(\text{Si}_{7.72}\text{Al}_{0.28})_{\Sigma 8}\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$. [109,110].

Lizardit ve krizotil düşük dereceli metamorfik ofyolitlerden ve okyanusal litosferden gelen düşük dereceli serpantinlerin ana çeşitlerindedir [111,112].

Lizardit ve krizotili düşük dalga sayısı bölgesinde (yaklaşık 230, 390, 690 ve 1100cm^{-1}) dört ana pik karakterize eder. Antigorit spektrumu daha düşük dalga sayılarında spesifik yoğun pikler verir (226, 373, 680 ve 1043cm^{-1}).

Krizotil ve lizardit spektrumları arasında fark küçük olsa da, keskin Raman çizgileriyle açık bir şekilde tespit edilebilir. Raman spektrumunda özellikle krizotilde 1100cm^{-1} tek bir bant gözlenir, lizarditte $1060\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 'de çeşitli karmaşık bantlar görülür [113]. Kaynak [113]'te krizotil'de 1100cm^{-1} 'de tek bir band gözlenirken 1060 'la 1100cm^{-1} arasında karmaşık bandlar gözlenmiştir. Düşük dalga sayısı bölgesinde 1043cm^{-1} bulunmuş (antigorit), fakat 373cm^{-1} olan pik yaklaşık 380cm^{-1} 'e kaymış olarak gözlenmiştir (klasik lizardit piki olan yaklaşık 390cm^{-1} 'e doğru). Stéphane Schwartz ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada, yüksek dalga sayısı bölgesinde ikinci "antigorit" piki olan 3700cm^{-1} 'de hala bulunduğu gözlenmiş, fakat bir ara durumda en yoğun "antigorit" ve "lizardit" pikleri 3670cm^{-1} ve 3680cm^{-1} arasına yerleşmiş olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.10: Serpantin mineralinin elde edilen deneysel Raman spektrumu.

Şekil 4.10’da serpantin mineralinin Raman spektrumu verilmiştir. Eğride üç tane pik değerine rastlanmıştır. 179cm^{-1} , 230cm^{-1} ve 1114cm^{-1} gözlenen piklerdir.

Literatür araştırmalarına göre yüksek dalga sayısı bölgesinde “antigorit”e ait ikinci pik 3700cm^{-1} ’de gözlenmesi gerekir fakat elde edilen eğride maksimum değer 1114cm^{-1} ’dir.

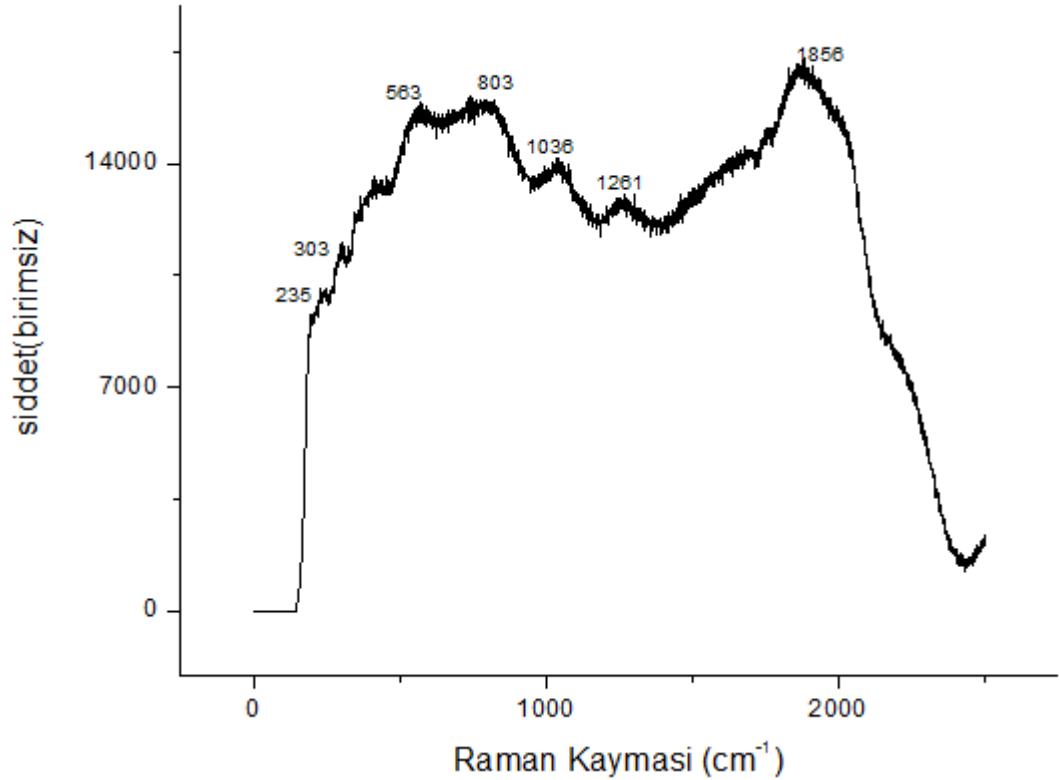
Diğer yandan antigorit spektrumu daha düşük dalga sayılarında spesifik 226 , 373 , 680 ve 1043cm^{-1} dört yoğun ana pik vermesi gerekir. 226cm^{-1} değeri eğride elde edilen 230cm^{-1} ’e yakındır.

Krizotil ve lizardit arasında spektrum çizgileri bakımından fark çok azdır bu bakımdan eğriyi inceleyecek olursak lizarditte $1060-1100\text{cm}^{-1}$ ’de çeşitli karmaşık bantlar görülmesi gerekir fakat bu aralıkta eğride sadece tek bir değer görülmektedir. Lizardit ve krizotili düşük dalga sayısı bölgesinde yaklaşık 230 , 390 , 690 ve 1100cm^{-1} dört ana pik karakterize ettiğinden elde edilen grafikte 230cm^{-1} ve 1114cm^{-1} bu değerlerden ikisine yakın değerdedir.

Eğrinin lizardite ait olmamasının nedeni 1100cm^{-1} civarında sadece tek bir pik vermesidir. Sadece bir tane keskin pik değeri belirleyici rol oynar. Bu pik 1114cm^{-1} 'de krizotil mineralinin 1100cm^{-1} değerine yakın olup sadece bir pik olması krizotil olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda eğri yine krizotil mineralinin 230cm^{-1} değerini de sağlamaktadır. Bu nedenle serpantin taşının içeriğindeki mineralin krizotil olduğu belirlenmiştir.

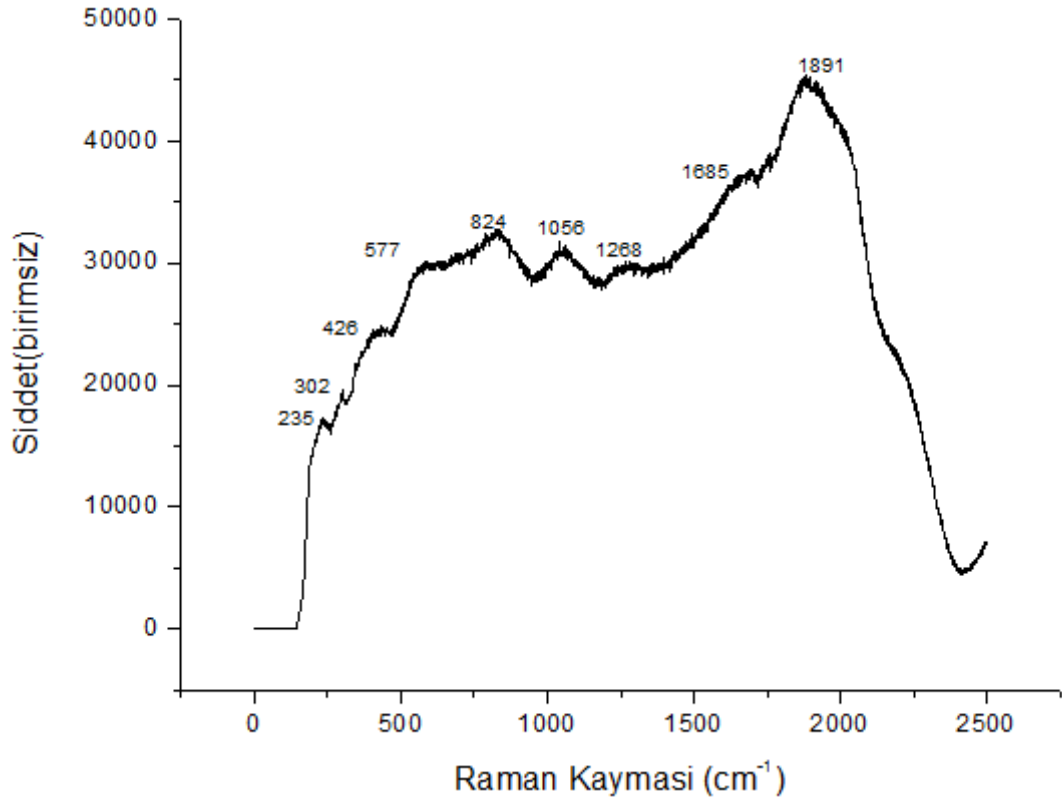
4.4.4 Tunç

Bakır içeren alaşımlar demir dışı metaller grubuna girer. Tunç da bakır ve alaşımlarının alt grubundandır. Bakırın çinko içermeyen diğer alaşımlarına genel olarak bronz denilmekte ve çeşitleri ana alaşım elementleriyle belirtilmektedir. Geleneksel bronzlar bakır-kalay alaşımlarıdır. Asıl olarak Sn içeren bakır esaslı alaşımlardır [114].



Şekil 4.11: Tunç için Raman Kayması

Tuz gölü çevresinde yapılan arkeolojik kazılarda çıkarılan malzemelerden bazılarının da Raman spektrumları incelendiğinde tunç alaşımını içerdiği gözlenmiştir. Konfokal Raman spektrumuna dair pikleri sırasıyla 235, 303, 563, 803, 1036, 1261 ve 1856 cm^{-1} 'dir.



Şekil 4.12: Tunç(Boncuk) için Raman Kayması

Kazılarda çıkan bir diğer tunç içeren malzemeye ait Raman Spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir. Çıkarılan bu malzemenin şekli boncuğa benzediği için tunç(boncuk) olarak adlandırılmıştır. Gözlenen pikler, yine tunç alaşımının ana piklerine yakın değerler verdiği için malzemenin tunç alaşımı olduğuna dair bilgi vermiştir. 235, 302, 426, 577, 824, 1056, 1268, 1685, 1891 cm^{-1} değerleri de bulunan diğer malzemelerin Raman spektrumuna dair piklerdir.

EK-1

Telast1.in(yapı optimizasyonu)

```
GeSe HGH ortorombic structure
#Structural optimization run

    ndtset    2          # There are 2 datasets in this calculation

# Set 1 : Internal coordinate optimization

    ionmov1   2          # Use BFGS algorithm for structural
optimization
    ntime1    100        # Maximum number of optimization steps
    tolmxfl   1.0e-6     #-6 # Optimization is converged when
maximum force
                                # (Hartree/Bohr) is less than this maximum
# natfix1    4          # Fix the position of two symmetry-equivalent
atoms
                                # in doing the structural optimization
# iatfix1    1 2 3 4    # Choose atoms 1 and 2 as the fixed atoms
(see discussion)
    prtgeol   4

# Set 2 : Lattice parameter relaxation (including re-optimization
of
#           internal coordinates)

    dilatmx2  1.1        #1.05   # Maximum scaling allowed for lattice
parameters
    getxred2  -1        # Start with relaxed coordinates from dataset
1
    getwfk2   -1        # Start with wave functions from dataset 1
    ionmov2   2          # Use BFGS algorithm
    ntime2    200       # Maximum number of optimization steps
    optcell2  2          # Fully optimize unit cell geometry, keeping
symmetry
    tolmxf2   1.0e-6    # Convergence limit for forces as above
    strfact2  200       # Test convergence of stresses
(Hartree/bohr^3) by
                                # multiplying by this factor and applying force
                                # convergence test
# natfix2    4
# iatfix2    1 2 3 4

#Common input data

#Starting approximation for the unit cell
    nsym 0
    acell 7.218757 40.390153 8.277004
```

```

rprim 1 0 0 0 1 0 0 0 1

xred

0.25000000 0.30866950 0.10600000
-0.25000000 -0.30866950 -0.10600000
0.75000000 0.43891559 0.60600000
-0.75000000 -0.43891559 -0.60600000
0.25000000 0.67770010 0.50300000
-0.25000000 -0.67770010 -0.50300000
0.75000000 0.57471481 0.00300000
-0.75000000 -0.57471481 -0.00300000

znucl 32.00000 34.00000
ntypat 2
natom 8
typat 1 1 1 1 2 2 2 2

#Starting approximation for atomic positions in REDUCED coordinates
#based on ideal tetrahedral bond angles

#Gives the number of band, explicitly (do not take the default)
nband 30 !72

#Gives the number of bands, explicitly (do not take the default)
# For an insulator (if described correctly as an
# insulator by DFT), conduction bands should not
# be included in response-function calculations

#Definition of the plane wave basis set
ecut 30.0 #10 #8 #6 #4 #18.0
# Maximum kinetic energy cutoff (Hartree)
ecutsm 0.5 # Smoothing energy needed for lattice paramete
# optimization. This will be retained for
# consistency throughout.

#Definition of the k-point grid
kptopt 1 # Use symmetry and treat only
inequivalent points
ngkpt 4 2 4 # 4x4x4 Monkhorst-Pack grid
nshiftk 1 # Use one copy of grid only (default)
shiftk 0.0 0.0 0.5

#Definition of the self-consistency procedure
diemac 9.0 # Model dielectric preconditioner
iscf 3 # Use conjugate-gradient SCF cycle
nstep 200 # Maximum number of SCF iterations
tolvr 3.0d-12 #1.0d-05 # Strict tolerance on (squared)
residual of the

```

```
and # SCF potential needed for accurate forces
and # stresses in the structural optimization,
calculations # accurate wave functions in the RF
```

Telast2.in

```
#GeSe in hypothetical wurzite (hexagonal) structure
#Response function calculation for:
#   * rigid-atom elastic tensor
#   * rigid-atom piezoelectric tensor
#   * interatomic force constants at gamma
#   * Born effective charges

    ndtset    3

# Set 1 : Initial self-consistent run

    iscf1    7
    kptopt1   1
    tolvrsl  1.0d-12 #need excellent convergence of GS quantities
for RF runs

# Set 2 : Calculate the ddk wf's - needed for piezoelectric tensor
and
#           Born effective charges in dataset 3

    getwfk2  -1
    iscf2    -3      #this option is needed for ddk
    kptopt2   2      #use time-reversal symmetry only for k points
    nqpt2     1      #one wave vector will be specified
    qppt2     0 0 0  #need to specify gamma point
    rfelfd2   2      #set for ddk wf's only
    rfdir2    1 1 1  #full set of directions needed
    tolwfr2   1.0d-12 #only wf convergence can be monitored here

# Set 3 : response-function calculations for all needed
perturbations

    getddk3  -1
    getwfk3  -2
    iscf3    7
    kptopt3   2      #use time-reversal symmetry only for k points
    nqpt3     1
    qppt3     0 0 0
    rfphon3   1      #do atomic displacement perturbation
    rfatpol3  1 8    #do for all atoms
    rfstrs3   3      #do strain perturbation
    rfdir3    1 1 1  #the full set of directions is needed
    tolvr3    1.0d-12 #need reasonable convergence of 1st-order
quantities

#Common input data
chkprim  0

# acell COPY RELAXED RESULT FROM PREVIOUS CALCULATION
# Here is a default value, for automatic testing : suppress it and
fill the previous line
    #acell    7.8752405106E+00  1.9239874210E+01  6.7589961762E+00
```

```

          acell      7.2188000000E+00  4.0780000000E+01
8.2770000000E+00 Bohr
# acell2      6.5881939720E+00  1.8284679593E+01  6.9729564081E+00
  rprim      1.0  0.0  0.0  #hexagonal primitive vectors must be
              0.0  1.0  0.0  #specified with high accuracy to be
              0.0  0.0  1.0  #sure that the symmetry is recognized
                              #and preserved in the optimization
                              #process

#Definition of the atom types and atoms
ntypat      2
znucl      32 34
natom      8
typat      1 1 1 1 2 2 2 2

#Starting approximation for atomic positions in REDUCED coordinates
#based on ideal tetrahedral bond angles

# xred COPY RELAXED RESULT FROM PREVIOUS CALCULATION
# Here is a set of default values, for automatic testing : suppress
it and fill the previous line
#xcart      1.6470484930E+00  1.6274194232E+01
2.3284517702E-08
              -1.6470484930E+00 -1.6274194232E+01 -
2.3284517711E-08
              1.6470484930E+00  2.5416534028E+01
3.4864781807E+00
              -1.6470484930E+00 -2.5416534028E+01 -
3.4864781807E+00
              1.6470484930E+00  2.5285308239E+00
3.4864781961E+00
              -1.6470484930E+00 -2.5285308239E+00 -
3.4864781961E+00
              1.6470484930E+00  1.1670870620E+01
7.9624751372E-09
              -1.6470484930E+00 -1.1670870620E+01 -
7.9624751499E-09

xred      2.5000000000E-01 -6.0500000000E-02  1.0600000000E-01
              -2.5000000000E-01  6.0500000000E-02 -
1.0600000000E-01
              2.5000000000E-01  1.8950000000E-01
3.9400000000E-01
              -2.5000000000E-01 -1.8950000000E-01 -
3.9400000000E-01
              2.5000000000E-01  7.4000000000E-02
5.0300000000E-01
              -2.5000000000E-01 -7.4000000000E-02 -
5.0300000000E-01
              2.5000000000E-01 -1.7600000000E-01 -
3.0000000000E-03
              -2.5000000000E-01  1.7600000000E-01
3.0000000000E-03

```

```

#Gives the number of bands, explicitly (do
not take the default)
  nband 30 # For an insulator (if described
correctly as an # insulator by DFT), conduction bands
should not # be included in response-function
calculations

#Definition of the plane wave basis set
  ecut 40.0 # Maximum kinetic energy cutoff (Hartree)
  ecutsm 0.5 # Smoothing energy needed for lattice
paramete # optimization. This will be retained for
# consistency throughout.

#Definition of the k-point grid
  kptopt 1 # Use symmetry and treat only inequivalent
points
  ngkpt 4 2 4 # 4x4x4 Monkhorst-Pack grid
nshiftk 1 # Use one copy of grid only (default)
shiftk 0.5 0.5 0.5 # This choice of origin for the k point
grid # preserves the hexagonal symmetry of the
grid, # which would be broken by the default
choice.

#Definition of the self-consistency procedure
  diemac 15.0 # Model dielectric preconditioner
  iscf 7 # Use conjugate-gradient SCF cycle
  nstep 200 # Maximum number of SCF iterations
# enforce calculation of forces at each SCF step
  optforces 1

```

Telast3.in

```
!the input file for the anaddb code

    elaflag  3  !the flag for the elastic constant
piezoflag  3  !the flag for the piezoelectric constant
instrflag  1  !the flag for the internal strain tensor

!the effective charge part
    chneut  1  !enforce Born effective charge neutrality
# This line added when defaults were changed (v5.3) to keep the
previous, old behaviour
    asr  0
    symdynmat  0
```

Trf2 1.in(Fonon spektrum hesabi)

```
# Crystalline GeSe:HGH ortorombic computation of the phonon
spectrum

    ndtset    3
    jdtset    1 2 3
#Set 1 : ground state self-consistency

prtgeol    6
getwfk1    0          # Cancel default
kptopt1    1          # Automatic generation of k points, taking
                    # into account the symmetry
    nqpt1    0          # Cancel default
    tolvrs1  1.0d-15    #1.0d-18      # SCF stopping criterion
(modify default)
    rfphon1  0          # Cancel default

#Q vectors for all datasets

#Complete set of symmetry-inequivalent qpt chosen to be
commensurate
# with kpt mesh so that only one set of GS wave functions is
needed.
#Generated automatically by running GS calculation with kptopt=1,
# nshift=0, shiftk=0 0 0 (to include gamma) and taking output kpt
set
# file as qpt set. Set nstep=1 so only one iteration runs.

    nqpt 1          # One qpt for each dataset (only 0 or 1
allowed)
                    # This is the default for all datasets and
must
                    # be explicitly turned off for dataset 1.
    qpt2          0.00000000E+00  0.00000000E+00
0.00000000E+00
    qpt3          0.00000000E+00  0.00000000E+00
0.00000000E
    qpt4          2.50000000E-01  0.00000000E+00  0.00000000E+00
    qpt5          5.00000000E-01  0.00000000E+00  0.00000000E+00
    qpt6          0.00000000E+00  2.50000000E-01  0.00000000E+00
    qpt7          2.50000000E-01  2.50000000E-01  0.00000000E+00
    qpt8          5.00000000E-01  2.50000000E-01  0.00000000E+00
    qpt9          0.00000000E+00  5.00000000E-01  0.00000000E+00
    qpt10         2.50000000E-01  5.00000000E-01  0.00000000E+00
    qpt11         5.00000000E-01  5.00000000E-01  0.00000000E+00
    qpt12         0.00000000E+00  0.00000000E+00  2.50000000E-01
    qpt13         2.50000000E-01  0.00000000E+00  2.50000000E-01
    qpt14         5.00000000E-01  0.00000000E+00  2.50000000E-01
    qpt15         0.00000000E+00  2.50000000E-01  2.50000000E-01
    qpt16         2.50000000E-01  2.50000000E-01  2.50000000E-01
    qpt17         5.00000000E-01  2.50000000E-01  2.50000000E-01
```

```

qpt18      0.00000000E+00  5.00000000E-01  2.50000000E-01
qpt19      2.50000000E-01  5.00000000E-01  2.50000000E-01
qpt20      5.00000000E-01  5.00000000E-01  2.50000000E-01
qpt21      0.00000000E+00  0.00000000E+00  5.00000000E-01
qpt22      2.50000000E-01  0.00000000E+00  5.00000000E-01
qpt23      5.00000000E-01  0.00000000E+00  5.00000000E-01
qpt24      0.00000000E+00  2.50000000E-01  5.00000000E-01
qpt25      2.50000000E-01  2.50000000E-01  5.00000000E-01
qpt26      5.00000000E-01  2.50000000E-01  5.00000000E-01
qpt27      0.00000000E+00  5.00000000E-01  5.00000000E-01
qpt28      2.50000000E-01  5.00000000E-01  5.00000000E-01
qpt29      5.00000000E-01  5.00000000E-01  5.00000000E-01

```

#Set 2 : Response function calculation of d/dk wave function

```

iscf2      -3          # Need this non-self-consistent option for
d/dk
kptopt2    2          # Modify default to use time-reversal
symmetry
rfphon2    0          # Cancel default
rfelld2    2          # Calculate d/dk wave function only
# tolvrs2   0.0        # Cancel default for d/dk
# tolwfr2   1.0d-22    # Use wave function residual criterion
instead
tolvrs2    1.0d-15    # SCF stopping criterion (modify default)

```

#Set 3 : Response function calculation of Q=0 phonons and electric field pert.

```

getddk3    2          # d/dk wave functions from last dataset
kptopt3    2          # Modify default to use time-reversal
symmetry
rfelld3    3          # Electric-field perturbation response only

```

#Sets 4-10 : Finite-wave-vector phonon calculations (defaults for all datasets)

```

getwfk     1          # Use GS wave functions from dataset1
kptopt     3          # Need full k-point set for finite-Q
response
rfphon     1          # Do phonon response
rfatpol    1 8        # Treat displacements of all atoms
rfdir      1 1 1      # Do all directions (symmetry will be used)
tolvrs     1.0d-18    # This default is active for sets 3-10

```

```

#####
###

```

#Common input variables

```

nsym 0
acell 7.1047582543E+00  3.9943392756E+01  8.1346596407E+00
Bohr
# acell 7.1949565220E+00  4.0780000000E+01  7.9888070376E+00
Bohr

```

```

    rprim    1 0 0    0 1 0    0 0 1
    #spgroup          62
    #symrel     1 0 0    0 1 0    0 0 1    -1 0 0    0 -1 0
0 0 -1
          -1 0 0    0 1 0    0 0 -1    1 0 0    0 -1 0
0 0 1
          -1 0 0    0 -1 0    0 0 1    1 0 0    0 1 0
0 0 -1
          1 0 0    0 -1 0    0 0 -1    -1 0 0    0 1 0
0 0 1
    # tnon      0.0000000  0.0000000  0.0000000    0.0000000
0.0000000  0.0000000
          0.5000000  0.5000000  0.5000000    0.5000000
0.5000000  0.5000000
          0.0000000  0.0000000  0.5000000    0.0000000
0.0000000  0.5000000
          0.5000000  0.5000000  0.0000000    0.5000000
0.5000000  0.0000000

    wtk      0.01563    0.03125    0.01563    0.03125    0.06250
0.03125
          0.01563    0.03125    0.01563    0.03125    0.06250
0.03125
          0.06250    0.12500    0.06250    0.03125    0.06250
0.03125
          0.01563    0.03125    0.01563    0.03125    0.06250
0.03125
          0.01563    0.03125    0.01563
    xred      2.5000000000E-01  4.4136650011E-02  1.1089032502E-01
not relax
          -2.5000000000E-01 -4.4136650011E-02 -1.1089032502E-01
          2.5000000000E-01  0.205863349989E+00  3.8910967498E-
01
          -2.5000000000E-01 -0.205863349989E+00 -3.8910967498E-
01
          2.5000000000E-01  0.72487437095E-01  4.9417718173E-01
          -2.5000000000E-01 -0.72487437095E-01 -4.9417718173E-01
          2.5000000000E-01  0.177512562905E+00  5.8228182684E-
03
          -2.5000000000E-01 -0.177512562905E+00 -5.8228182684E-
03

    #xred      2.5000000000E-01 -6.2357133844E-02
9.5178962534E-02
          -2.5000000000E-01  6.2357133844E-02 -
9.5178962534E-02
          2.5000000000E-01  1.8215235791E-01
4.0728135129E-01
          -2.5000000000E-01 -1.8215235791E-01 -
4.0728135129E-01
          2.5000000000E-01  6.8481514312E-02
4.9403865731E-01
          -2.5000000000E-01 -6.8481514312E-02 -
4.9403865731E-01
          2.5000000000E-01 -1.7746197559E-01
3.9465433909E-03

```

```

-2.5000000000E-01  1.7746197559E-01 -
3.9465433909E-03
  znucl      32.00000  34.00000
  ntypat    2
  natom     8
  typat     1  1  1  1  2  2  2  2
  ngkpt     4  4  4
  ngfft     15      32      12

  nshiftk   1                # Use one copy of grid only (default)
  shiftk    5.00000000E-01  5.00000000E-01  5.00000000E-01
# shiftk 0.5 0.5 0.5
# shiftk 0 0 0
# kptlatt  4  0  4
#           0  4  4
#           -4 -4  0
ecut 40
#Definition of the SCF procedure
  iscf      5                # Self-consistent calculation, using
algorithm 5
  nstep     100  #50  !40      # Maximal number of SCF
cycles
  diemac    15.0            # Although this is not mandatory, it is
worth to
                                # precondition the SCF cycle. The model
dielectric
                                # function used as the standard
preconditioner
                                # is described in the "dielng" input
variable section.
                                # The dielectric constant of AlAs is smaller
that the one of Si (=12).
# occ 72*2.0d0 occopt 0
  occopt    1

# tsmear 0.015

# wtk      1 1 1 1 1 1 1 1

```

Trf2 3.in

```
trf2_3.ddb.out
GeSe phonons on 4 1 4 mesh
9
trf2_1o_DS3_DDB
trf2_1o_DS4_DDB
trf2_1o_DS5_DDB
trf2_1o_DS6_DDB
trf2_1o_DS7_DDB
trf2_1o_DS8_DDB
trf2_1o_DS9_DDB
trf2_1o_DS10_DDB
trf2_1o_DS11_DDB
```

Trf2 4.in

```
!Input file for the ifc code. Analysis of the GeSe2 DDB

!Flags
  ifcflag  1      ! Interatomic force constant flag

!Wavevector grid number 1 (coarse grid, from DDB)
#  brav   3      ! Bravais Lattice : 1-S.C., 2-F.C., 3-B.C., 4-
Hex.)
  brav   1      ! Bravais Lattice : 1-S.C., 2-F.C., 3-B.C., 4-
Hex.)
  ngqpt   4 4 4  ! Monkhorst-Pack indices

  nqshft  1      ! number of q-points in repeated basic q-cell
  qlshft  3*0.0

!Effective charges
  asr     1      ! Acoustic Sum Rule. 1 => imposed asymmetrically
  chneut  1      ! Charge neutrality requirement for effective
charges.

!Interatomic force constant info
  dipdip  1      ! Dipole-dipole interaction treatment
  ifcana  1      ! Analysis of the IFCs
  ifcout  20     ! Number of IFC's written in the output, per atom
  natifc  8      ! Number of atoms in the cell for which ifc's are
analysed
  atifc   1 2 3 4 5 6 7 8      ! List of atoms
```

Trf2 5.in

```
!Input file for the ifc code. Analysis of theGeS DDB

!Flags
  ifcflag  1      ! Interatomic force constant flag
# polflag  1      ! Polarization flag

!Wavevector grid number 1 (coarse grid, from DDB)
  brav     1      ! Bravais Lattice : 1-S.C., 2-F.C., 3-B.C., 4-
Hex.)
  ngqpt    4 1 4  ! Monkhorst-Pack indices
  ngshft   1      ! number of q-points in repeated basic q-cell
  qlshft   3*0.0
# qlshft   3*0.5
natom     8
!Effective charges
  asr      1      ! Acoustic Sum Rule. 1 => imposed asymmetricly
  chneut   1      ! Charge neutrality requirement for effective
charges.

!Interatomic force constant info
  dipdip   1      ! Dipole-dipole interaction treatment

!Phonon band structure output for band2eps - See note near end for
! dealing with gamma LO-TO splitting issue.
  eivec    4

!Wavevector list number 1 (Reduced coordinates and normalization
factor)
nph11     80      ! number of phonons in list 1

  qph11    0.5000  0.0000  0.0000  1.0    !(Y point)
           0.4750  0.0000  0.0000  1.0
           0.4500  0.0000  0.0000  1.0
           0.4250  0.0000  0.0000  1.0
           0.4000  0.0000  0.0000  1.0
           0.3750  0.0000  0.0000  1.0
           0.3500  0.0000  0.0000  1.0
           0.3250  0.0000  0.0000  1.0
           0.3000  0.0000  0.0000  1.0
           0.2750  0.0000  0.0000  1.0
           0.2500  0.0000  0.0000  1.0
           0.2250  0.0000  0.0000  1.0
           0.2000  0.0000  0.0000  1.0
           0.1750  0.0000  0.0000  1.0
           0.1500  0.0000  0.0000  1.0
           0.1250  0.0000  0.0000  1.0
           0.1000  0.0000  0.0000  1.0
           0.0750  0.0000  0.0000  1.0
           0.0500  0.0000  0.0000  1.0
           0.0250  0.0000  0.0000  1.0
           0.0000  0.0000  0.0000  1.0    !(gamma point)
           0.0000  0.0000  0.0250  1.0
           0.0000  0.0000  0.0500  1.0
```

0.0000	0.0000	0.0750	1.0	
0.0000	0.0000	0.1000	1.0	
0.0000	0.0000	0.1250	1.0	
0.0000	0.0000	0.1500	1.0	
0.0000	0.0000	0.1750	1.0	
0.0000	0.0000	0.2000	1.0	
0.0000	0.0000	0.2250	1.0	
0.0000	0.0000	0.2500	1.0	
0.0000	0.0000	0.2750	1.0	
0.0000	0.0000	0.3000	1.0	
0.0000	0.0000	0.3250	1.0	
0.0000	0.0000	0.3500	1.0	
0.0000	0.0000	0.3750	1.0	
0.0000	0.0000	0.4000	1.0	
0.0000	0.0000	0.4250	1.0	
0.0000	0.0000	0.4500	1.0	
0.0000	0.0000	0.4750	1.0	
0.0000	0.0000	0.5000	1.0	! (X point)
0.0250	0.0000	0.5000	1.0	
0.0500	0.0000	0.5000	1.0	
0.0750	0.0000	0.5000	1.0	
0.1000	0.0000	0.5000	1.0	
0.1250	0.0000	0.5000	1.0	
0.1500	0.0000	0.5000	1.0	
0.1750	0.0000	0.5000	1.0	
0.2000	0.0000	0.5000	1.0	
0.2250	0.0000	0.5000	1.0	
0.2500	0.0000	0.5000	1.0	
0.2750	0.0000	0.5000	1.0	
0.3000	0.0000	0.5000	1.0	
0.3250	0.0000	0.5000	1.0	
0.3500	0.0000	0.5000	1.0	
0.3750	0.0000	0.5000	1.0	
0.4000	0.0000	0.5000	1.0	
0.4250	0.0000	0.5000	1.0	
0.4500	0.0000	0.5000	1.0	
0.4750	0.0000	0.5000	1.0	
0.5000	0.0000	0.5000	1.0	! (S point)
0.5000	0.0000	0.4750	1.0	
0.5000	0.0000	0.4500	1.0	
0.5000	0.0000	0.4250	1.0	
0.5000	0.0000	0.4000	1.0	
0.5000	0.0000	0.3750	1.0	
0.5000	0.0000	0.3500	1.0	
0.5000	0.0000	0.3250	1.0	
0.5000	0.0000	0.3000	1.0	
0.5000	0.0000	0.2750	1.0	
0.5000	0.0000	0.2500	1.0	
0.5000	0.0000	0.2250	1.0	
0.5000	0.0000	0.2000	1.0	
0.5000	0.0000	0.1750	1.0	
0.5000	0.0000	0.1500	1.0	
0.5000	0.0000	0.1250	1.0	
0.5000	0.0000	0.1000	1.0	
0.5000	0.0000	0.0750	1.0	
0.5000	0.0000	0.0500	1.0	

```
0.5000 0.0000 0.0250 1.0
0.5000 0.0000 0.0000 1.0      !(Y point)
```

!Wavevector list number 2 (Cartesian directions for non-analytic gamma phonons)

!The output for this calculation must be cut-and-pasted into the
! t59_out.freq file to be used as band2eps input to get proper LO-
TO

! splitting at gamma. Note that gamma occurs twice.

```
nph21    3      ! number of directions in list 2
```

```
qph21
1.0 0.0 0.0 0.0
0.0 1.0 0.0 0.0
0.0 0.0 1.0 0.0
```

Trf2 6.in

```
#Input file for 'band2eps.' This data layout must be used, line-by-
line.
#number of atoms in a cell :
8
#minimum value, maximum value and number of tics of the
vertical axe :
0.0 400.0 10
#Units : 1 for cm-1, 2 for THz :
1
#Number of lines :
4      #8
#Description of the points in q space :
Y gamma X S Y
#Number of q points for each line :
20 20 20 20
#Scale factor for each line :
1.0 1.0 1.0 1.0
#COLOR DEFINITION :
#put 1 in place of the atom you want to be colored in
#red
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
#green
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
#blue
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

#20 20 20 40 1 40 20 20
# 10 10 10 20 1 20 10 10
# #Scale factor for each line :
# 1.0 1.0 1.0 1.0 0.1 1.0 1.0 1.0
```

Trf2 7.in

```
!Input file for the ifc code. Analysis of the GeS DDB

!Flags
ifcflag 1      ! Interatomic force constant flag
thmflag 1      ! Thermodynamical properties flag

!Wavevector grid number 1 (coarse grid, from DDB)
brav 1        ! Bravais Lattice : 1-S.C., 2-F.C., 3-B.C., 4-
Hex.)
ngqpt 4 1 4    ! Monkhorst-Pack indices
nqshft 1       ! number of q-points in repeated basic q-cell
qlshft 3*0.0

!Effective charges
asr 1         ! Acoustic Sum Rule. 1 => imposed asymmetrically
chneut 1      ! Charge neutrality requirement for effective
charges.

!Interatomic force constant info
dipdip 1      ! Dipole-dipole interaction treatment

!Wavevector grid number 2 (series of fine grids, extrapolated from
interat forces)
ng2qpt 20 20 20 !8 8 8      !4 4 4      !40 40 40 ! sample the BZ
up to #ngqpt2
ngrids 10      !10          #5          ! number of grids of
increasing size
q2shft 3*0.0

!Thermal information
nchan 1250     !2500        #1250    ! # of channels for the DOS
with channel width 1 cm-1
nwchan 3       ! # of different channel widths from this integer
down to 1 cm-1
dostol 0.10    !0.02          ! Default 0.25 is very large
thmtol 3000.0 !0.500        #0.240    #0.120 ! Tolerance on
thermodynamical function fluctuations
ntemper 40     #10         ! Number of temperatures
temperinc 10.0 !0.2        #20.     ! Increment of temperature in K for
temperature dependency
tempermin 0.01 #20.     ! Minimal temperature in Kelvin
```

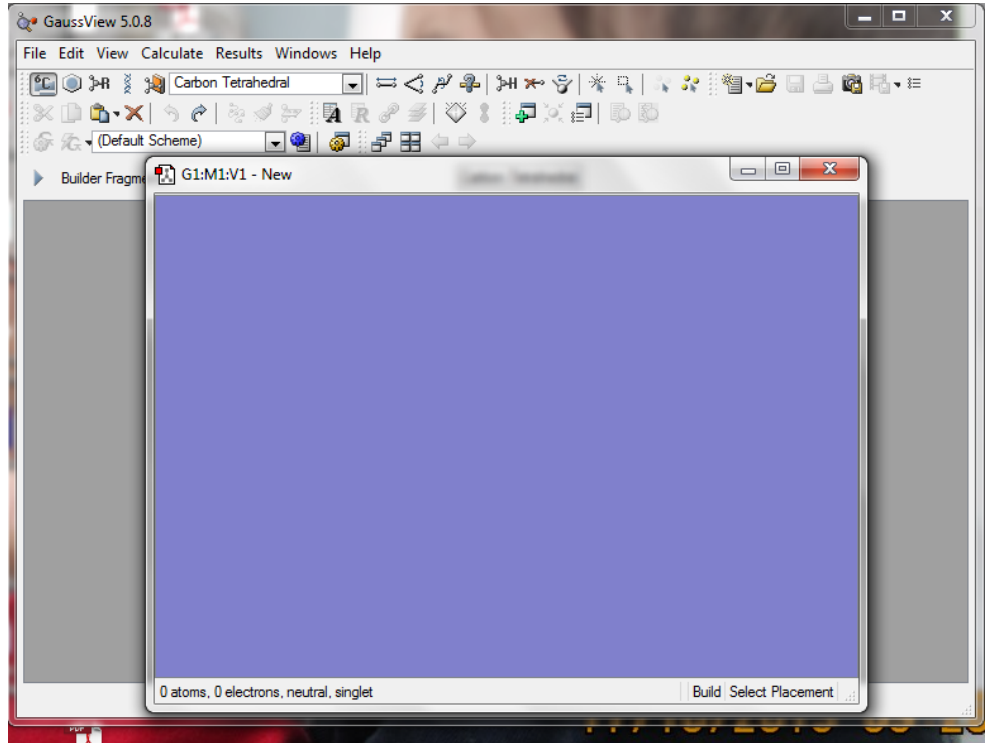
EK-2

Gaussian paket programı kullanımı

Molekül Yapısının Oluşturulması

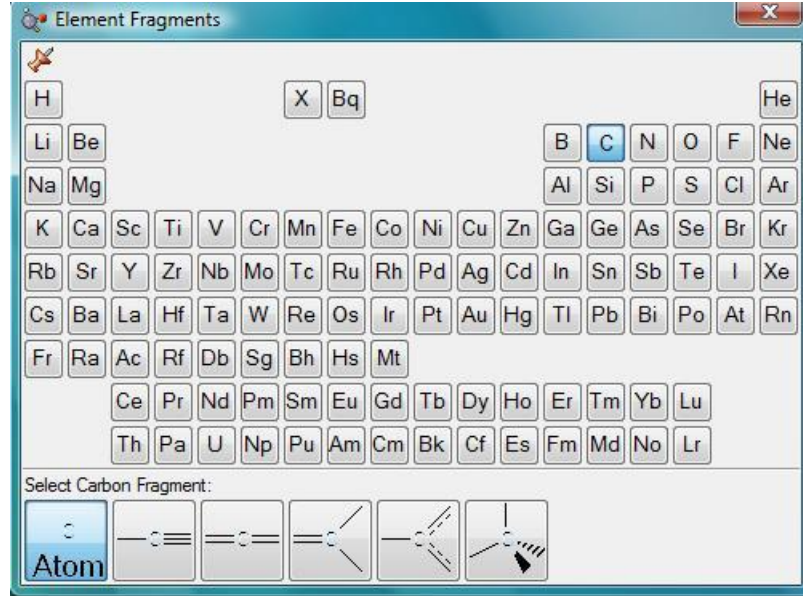
Gaussian ile yapılan hesaplamaları daha çabuk ve pratik hale getirmek için **Guass View 5** grafiksel arayüz programı kullanılır. Termokimyasal çalışmalar, izomer dönüşümleri, geçiş halleri vs.. gibi spesifik çalışmalar için ayrıca kodlama işlemleri yapılmalıdır. Herhangi bir isimde çalışma klasörü oluşturulur. Oluşturulan girdi dosyaları ve elde edilen çıktı dosyaları bu klasöre kaydedilir.

Masaüstünde gview.exe simgesine çift tıklanarak gaussview çalıştırılır. Öndeki mavi renkli pencere çizim alanı (Build Select Fragment), arkadaki pencere ise Gaussview ana penceresidir.



Şekil 1: Gaussview açılışında çıkan ekran

Ana pencerede sol üst köşede yer alan **Element Fragments** araç düğmesine çift tıklanır (araç düğmelerinin hangi işlevi yaptığını görmek için farenin imleci ilgili düğmenin üzerine getirildiğinde altta görev çubuğunda o düğmenin işlevini gösteren bir yazı çıkar). Açılan **Element Fragments** penceresinde element seçilir.



Şekil 2: Element Fragments penceresi

Molekülü ya da herhangi bir atomu silmek için araçlar menüsünden **Delete Molecule** ya da **Delete Atom** düğmeleri kullanılabilir. Ana penceredeki araç düğmeleri kullanarak istenilen yapıyı oluşturulabilir. Molekülü döndürme işlemi fare ya da yön tuşları ile yapılabilir. Taşıma eylemi; yuvarlama tuşuna basarak, sağ-sol klik aynı anda kullanarak ya da **Alt + Üst Karakter** tuş kombinasyonu ile beraber fare ile tutarak çeşitli şekillerde yapılabilir. Yeniden çizim alanı oluşturmak için **File > New > Create Molecule Group** tıklanır.

Girdi dosyaları *.gjf (gaussian job file) uzantılı dosyalardır bu sırada hesaplama işlemi için girdi (input) dosyası oluşturulmuş oldu. Hesaplama işlemi başlatıldığında ilgili molekülle ilgili tüm bilgilerin yer aldığı *.chk (checkpoint) uzantılı ikinci bir dosya program tarafından otomatik olarak kaydedilir. Hesaplama işlemi bittiğinde ise özet olarak sonuçları gösteren *.log ya da *.out uzantılı çıktı (output) dosyası diğer dosyaların yer aldığı klasöre kaydedilir.

Gaussian ile çalışırken uzantıların gösterilmiş olması zorunludur. Oluşturulan dosyalar aynı isimli fakat farklı uzantılı olacaktır. Örnek olarak geometri optimizasyonu için girdi dosyası çalışma klasörü içerisine **clbz_opt.gif** olarak kaydedildiğinde, checkpoint dosyası **clbz_opt.chk** ve çıktı dosyası **clbz_opt.log** olarak aynı klasör içerisine kaydedilir.

Dosyaların içeriğine bakılmak istendiğinde üzerine sağ tıklanarak özellikler menüsünden not defteri ile açılabilir. Girdi dosyasının içeriğinde, İlk satırda checkpoint dosyasının adı ve kaydedileceği klasör, ikinci satırda hesaplama işlemi için seçilen yöntemi belirten komut (**route section**), dördüncü satırda hesaplama işleminin adı, (üçüncü satır (blank line) boş bırakılmıştır) yer alır. Şayet ad belirtilmemişse başlık gerekli anlamına gelen **Title Card Required** ifadesi yer alır. Bu kısmın adlandırılması tercihe kalmıştır. Beşinci satır yine boşdur. Altıncı satırda ise ilgili molekülün yükü ve spin çokluğu yer alır. Yedinci satırdan itibaren molekülün koordinatları yer alır ve istenirse extra komutlar eklenebilir. Yani gif dosyası genel olarak 5 bölümden oluşur:

- Checkpoint dosyasının adı ve klasörün yolunu gösteren *sistem kaynağı bölümü* (Bu kısma ayrıca kullanılacak hafıza miktarı işlemci sayısı gibi sistemle ilgili parametreler tercihli olarak girilebilir)
- Hesaplama yönteminin türünün yer aldığı komut Bölümü (bir veya birkaç satırdan oluşabilir)
- Başlık satırı bölümü
- Yük ve spin çokluğu bölümü
- Bağ açıları ve uzunlukları gibi geometrik parametrelerin ve molekül koordinatlarının yer aldığı **molecule specification** bölümü (burada koordinatlar ya Kartezyen koordinatlar ya da *Z-matrisleri* şeklinde girilebilir)

Bu yöntem genellikle kompleks bileşiklerin optimizasyonu, geçiş halleri, izomer ve konformasyon dönüşümleri, termokimyasal hesaplamalar vs.. gibi özel amaçlı çalışmalar için Gaussview ile girilmesi mümkün olmayan ve gerekli olan ekstra parametrelerin ve komutların iliştilmesinde kullanılır. Ayrıca çalışılan sistemin büyüklüğüne ve karmaşıklığına göre hesaplamaların tamamlanması haftalar alabilmektedir.

Hesaplamalar

Bir çalışma klasörü oluşturulmalıdır. Yazılım İngilizce formatta hazırlanmış olduğu için klasörün adında Türkçe karakterler bulunmamalıdır.

Geometri Optimizasyonu

Molekül oluşturulduktan sonra sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

Calculate > Gaussian Calculation Setup tıklanır.

Açılan pencerede **Job Type** olarak **Optimization** seçilir.

Method sekmesine geçilir ve Yöntem;

Ground State ↔ **Hartree-Fock** ↔ **Restricted**

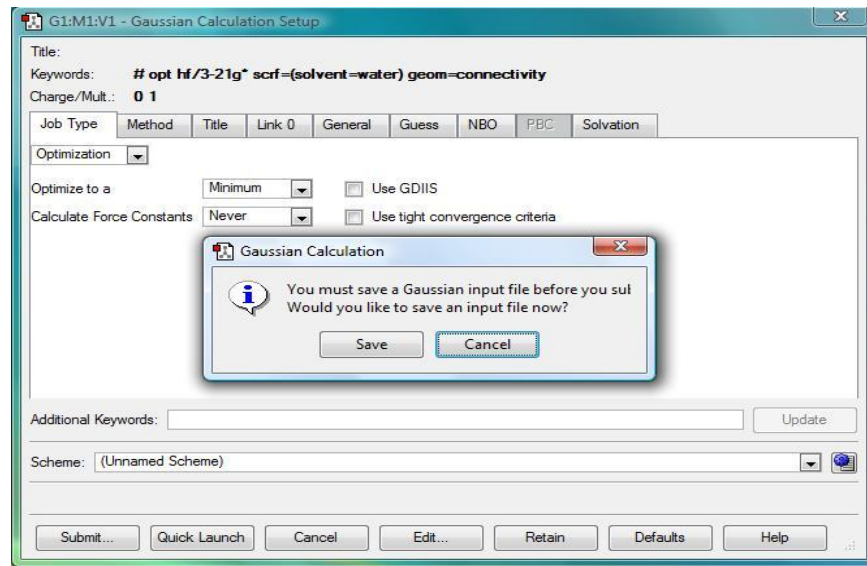
Basis Set = 6-311G

Charge (yük) = 0 Spin = 1 (singlet) olarak ayarlanır.

Kullanılan molekül kapalı kabuk elektron yapısına sahip olduğu zaman kapalı anlamına gelen **Restricted** seçeneği seçilir. Katyonlar, anyonlar ve radikaller gibi açık kabuk elektron yapılı sistemler için **Unrestricted** seçeneği işaretlenmeli, doğru yük ve spin çokluğu değerleri girilmelidir. Bizim molekülümüz nötral olduğu için **yük = 0** ve **spin çokluğu da 1 (singlet)** olarak girilmiştir.

Title sekmesine geçilir ve “CIBz Optimizasyon” yazılır.

Guess sekmesinde **Save orbitals to checkpoint** seçeneği işaretlenir (Molekül orbitallerinin hesaplanması için bu seçenek işaretlenir).



Şekil 3: Gaussian Hesaplama Penceresi

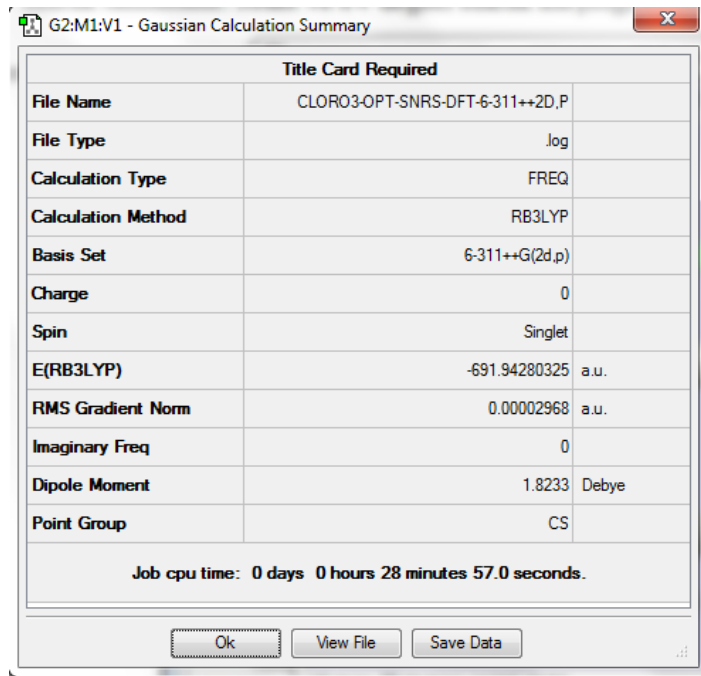
Submit (gönder) düğmesine tıklandığında Gaussian' a hesaplamayı yapmak üzere girdi dosyasının gönderilmesi için komut verilmiş olur. Çıkan uyarı penceresi girdi dosyasının öncelikle kayıt edilmesi gerektiğini belirtmektedir. **Save (kaydet)** tıklanır ve açılan pencerede dosya adına **CIBz_opt** yazılır. Dosya türü olarak ***.gjf** seçilir ve klasöre kaydedilir.

Çıkan pencerede **Submit the following file to Gaussian** ekranında **OK**' e **tıklandığında** hesaplama işlemine başlar.Hesaplama bittiğinde **Evet** tıklanarak Gaussian kapatılır. Çıkan pencerede **Cancel** tıklanır.

Çalışma klasörü içerisinde **CIBz_opt.chk** dosyası çift tıklanarak Gaussview ile açılır. **Results > Summary** tıklandığında hesaplama işleminin özetini veren küçük bir tablo açılır. Burada molekülün toplam enerjisi ve dipol momenti yer alır. Nokta grubu hesaplamada istenmediği için **Point Group** kısmı boştur.

Enerji ifadesi **Hartree (a.u)** olarak verilmiştir. **Hartree** enerjisi, **Douglas Hartree** tarafından *temel haldeki hidrojen atomunun elektriksel potansiyel enerjisinin mutlak değeri* olarak tanımlanır. Joule ve eV değeri olarak karşılığı aşağıda verilmiştir.

1 Hartree ya da 1 a.u (atomik birim) = 2625,5 Kj/mol =627,5095 kcal/mol= 27,212 eV



The screenshot shows a window titled "G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary". It contains a table with the following data:

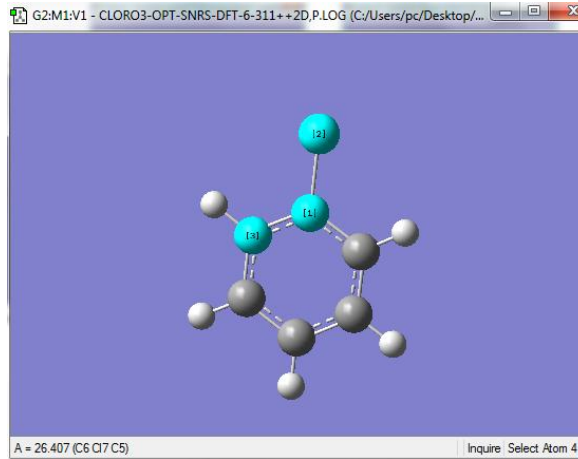
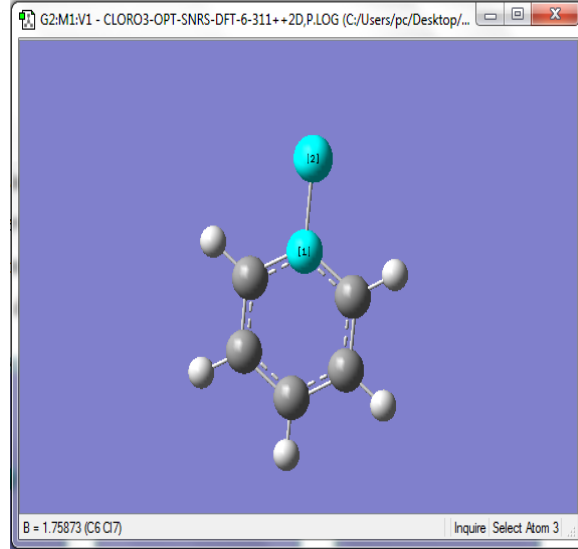
Title Card Required	
File Name	CLORO3-OPT-SNRS-DFT-6-311++2D,P
File Type	.log
Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RB3LYP
Basis Set	6-311++G(2d,p)
Charge	0
Spin	Singlet
E(RB3LYP)	-691.94280325 a.u.
RMS Gradient Norm	0.00002968 a.u.
Imaginary Freq	0
Dipole Moment	1.8233 Debye
Point Group	CS

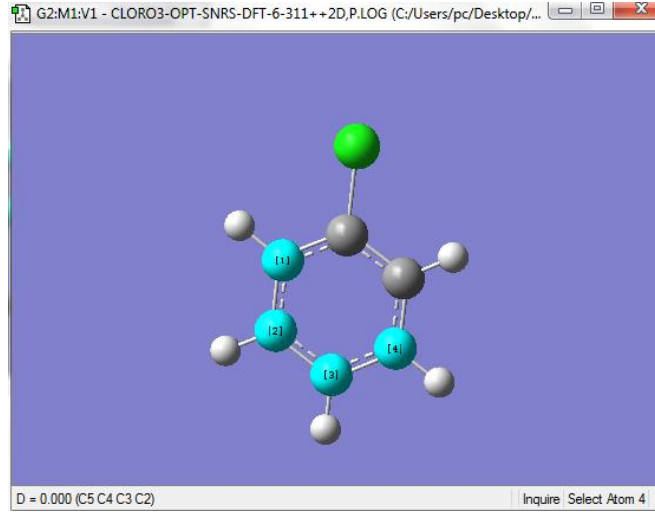
Job cpu time: 0 days 0 hours 28 minutes 57.0 seconds.

Buttons: Ok, View File, Save Data

Şekil 4: Optimizasyon özeti

Araç çubuklarında **Inquire** düğmesine tıklanır. Fare ile herhangi iki atom seçilir. Bu esnada görev çubuğunda yeşil renk ile seçili bu iki atom arasındaki mesafe verilir. Üçüncü bir atom seçilirse bu üç atom arasındaki açı, 4 atom seçilirse bu sefer atomların oluşturduğu düzlemler arasındaki açı (dihedral açı) verilir.

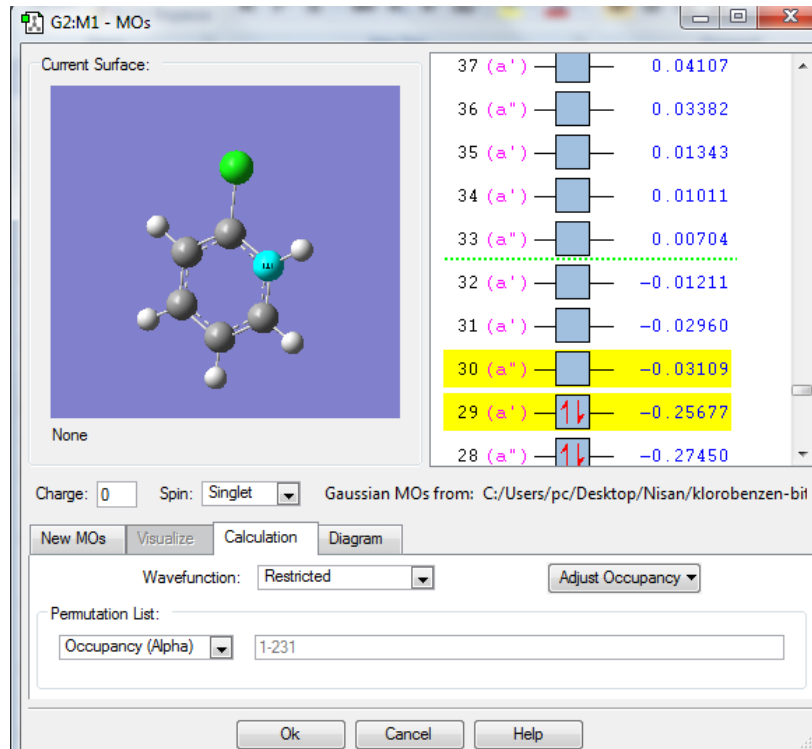




Şekil 5. Seçili atomlar arasındaki bağlar ve açılar

HOMO ile LUMO molekül orbitallerinin şekillerini ve molekül orbital diyagramını göstermek için sırasıyla aşağıdaki işlemler uygulanır.

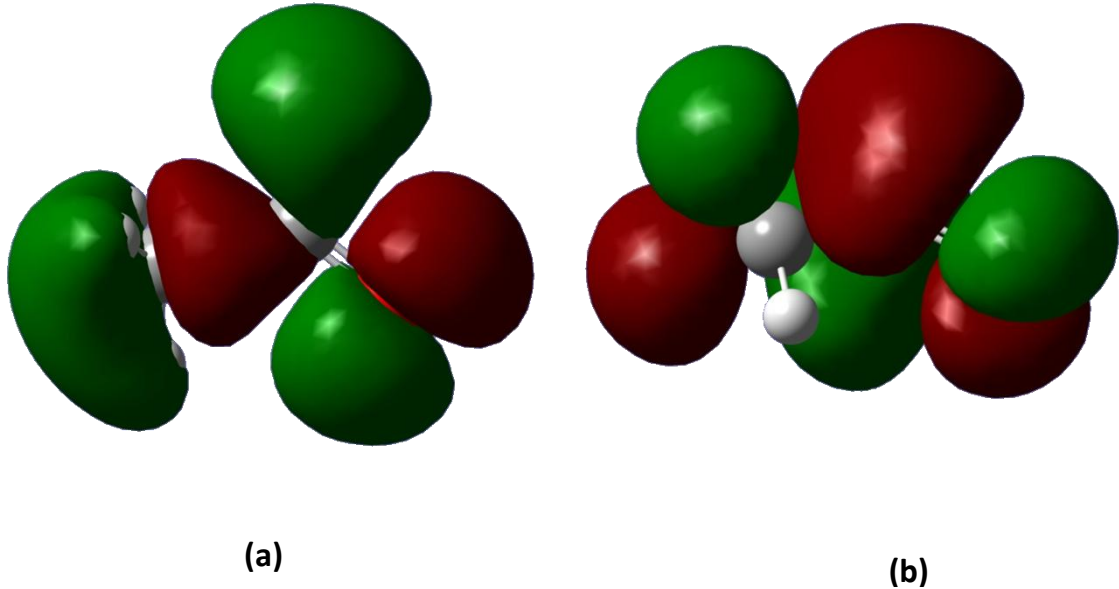
Herhangi bir yerde sağ tıkladığında çıkan **Edit > MOs...** ya da araç çubuklarından direkt olarak **MO Editor** düğmesi tıklanır.



Şekil 6: Molekül orbital diyagramı

Sarı renkle işaretli olan orbitallerden 29 nolu orbital Dolu En Yüksek Enerjili Molekül Orbitali (HOMO), 30 nolu orbital ise Boş En Düşük Enerjili Molekül Orbitalini (LUMO) göstermektedir. Orbitallerin sağındaki rakamlar Hartree cinsinden enerji değerleridir.

Visualize sekmesine geçilir. **Add Type** olarak HOMO, LUMO seçilir ve **Update** e basılır. Birkaç saniye beklendiğinde molekül orbitalin şekli gösterilir. Diyagramda orbital yanında bulunan kırmızı kutucuk şu anda o orbitalin (HOMO) gösterildiğini belirtmektedir. Diğer kutucuğa işaretlenirse diğer orbital (LUMO) görüntülenir. Bu şekilde **Add List** kısmına istenen numaralar yazılarak o orbitaller gösterilebilir.



Şekil 7: Bir molekülün orbitalleri (a: HOMO, b: LUMO)

Tekrar ana menüden **Results > Charge Distribution** tıkladığında yük dağılımını gösteren bir pencere açılır. Kırmızı renk negatif, yeşil renk pozitif yük yoğunluğunu işaret eder. **Diagram** sekmesine geçip **Export Picture** tıklayarak diyagram resim dosyası olarak kaydedilebilir.

IR veya Raman Titreşimlerinin Hesaplanması

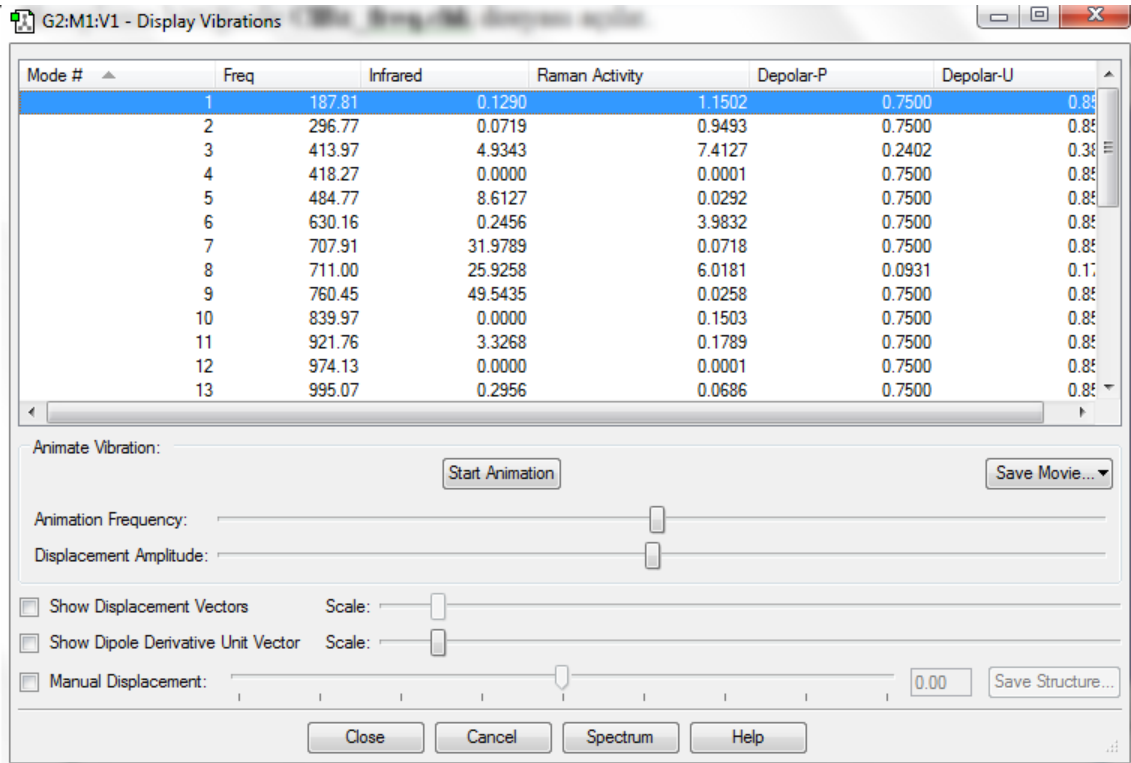
Temel Setlerin (Basis Sets) kullanılmasının bir sonucu olarak, frekans hesaplamaları molekülün potansiyel enerji yüzeyinde **Stationary Points** (Durağan

Noktalar) denilen enerjinin minimum olduğu bölgelerde geçerlidir. Bu yüzden frekans hesaplamaları optimize geometrilerle yapılır. Hesaplamaları yapmak için aynı yöntem kullanılarak geometri optimizasyonu yapılmalıdır. Bu optimize yapıdan çıkararak aynı yöntemle IR veya Raman frekans değerleri teorik olarak bulunur.

Çalışma klasörü içerisindeki **CIBz_opt.log** ya da **CIBz_opt.chk** dosyası açılır. Optimizasyon işleminde yapılanlar takip edilir. **Job Type** olarak **Freq.** seçilir. Diğer seçenekler aynıdır. **Submit** tıklandığında **CIBz_freq.gjf** olarak çalışma klasörü içerisine kaydedilir.

Hesaplama bittiğinde **CIBz_freq.chk** dosyası açılır.

Results > Vibrations tıklanır.



The screenshot shows a window titled "G2:M1:V1 - Display Vibrations" with a table of vibrational modes. The table has columns for Mode #, Freq, Infrared, Raman Activity, Depolar-P, and Depolar-U. Below the table are controls for animating the vibrations, including sliders for Animation Frequency and Displacement Amplitude, checkboxes for Show Displacement Vectors and Show Dipole Derivative Unit Vector, and a Manual Displacement slider.

Mode #	Freq	Infrared	Raman Activity	Depolar-P	Depolar-U
1	187.81	0.1290	1.1502	0.7500	0.85
2	296.77	0.0719	0.9493	0.7500	0.85
3	413.97	4.9343	7.4127	0.2402	0.38
4	418.27	0.0000	0.0001	0.7500	0.85
5	484.77	8.6127	0.0292	0.7500	0.85
6	630.16	0.2456	3.9832	0.7500	0.85
7	707.91	31.9789	0.0718	0.7500	0.85
8	711.00	25.9258	6.0181	0.0931	0.17
9	760.45	49.5435	0.0258	0.7500	0.85
10	839.97	0.0000	0.1503	0.7500	0.85
11	921.76	3.3268	0.1789	0.7500	0.85
12	974.13	0.0000	0.0001	0.7500	0.85
13	995.07	0.2956	0.0686	0.7500	0.85

Şekil 8: Frekans değerleri tablosu

İlgili frekans değeri seçilip **Start Animation** düğmesine basıldığında o titreşim animasyonla gösterilir. Bunun için bilgisayarda *Quick Time Player* yazılımının yüklü olması gerekir. **Save Movie** düğmesine basılarak animasyon film dosyası olarak kaydedilebilir. **Spectrum** düğmesine basıldığında teorik spektrumu görmek mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1]. D. Muller and H. Hahn, *Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. XXIV. Zur Struktur des $TlGaSe_2$* , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 438, 258-265, 1978.
- [2]. W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Cralone, A. Werner, S. Ves, and H. G. von Shnering, *High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$, and $TlInSe_2$* , Physical Review, 26, 3211-3221, 1982.
- [3]. A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, K. R. Allakhverdiev, R. M. Sardarly, *Structural phase transitions in $TlInS_2$ crystal*, Soviet Phys.-Solid State, 25, 2061-2062, 1983.
- [4]. A. I. Baranov, N. I. Ivanov, K. R. Allakhverdiev, P. A. Aliev, R. M. Sardarly, Fizika Tverdogo Tela, *Frequency dispersion of dielectric coefficients of layered $TlInS_2$ single crystals*, 26, 1271-1276, 1983.
- [5]. K. R. Allakhverdiev, S. S. Babaev, N. A. Bakhyshov, T. G. Mamedov, *Long-Wave Lattice Vibrations in $TlInS_{(x)}Se_{(1-x)}$* , Soviet Physics Semiconductors, 18, 817-818, 1984.
- [6]. K. R. Allakhverdiev, Sh. Gasymov, S. Guseinov, M. Shirinov, A. Ismailov, Doklady Akademii Nauk Azerbaidzhanskoi SSR, *Reports Progress in Physics*, 4, 17-20, 1989.
- [7]. K. R. Allakhverdiev, S. S. Babaev, N. A. Bakhyshov, T. G. Mamedov, G. I. Peresada, M. M. Sukyurov, E. Yu. Salaev, *Lattice Vibrational Spectra in $TlInS_2$ Crystals*, Soviet Physics Semiconductors, 18, 1068-1069, 1984.
- [8]. K. R. Allakhverdiev, T. G. Mamedov, G. I. Peresada, E. G. Ponyatovskii, Ya. N. Sharifov, *Phase Diagrams of Layer Semiconductors $TlInS_2$, $TlGaS_2$, Under Hydrostatic Pressures up to 1.2 Gpa*, Soviet Physics Solid State, 27, 568-569, 1985.
- [9]. K. R. Allakhverdiev, *in: Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, NATO Science Series II; Dordrecht: Kluwer, 48, 99-118, 2001.
- [10]. N. M. Gasanly, A. F. Goncharov, N. N. Melnik, A. S. Ragimov, and V. I. Tagirov, *Raman Scattering in $TlSe_{(x)}S_{(1-x)}$ Single Crystals*, Physica Status Solidi (b), 116, 427-443, 1983.
- [11]. F. M. Gashimzade, D. A. Huseinova, G. S. Orudzhev, M. A. Nizametdinova, A. M. Ulubey. K. R. Allakhverdiev, *Lattice dynamics of layered ferroelectric semiconductor compound $TlGaSe_2$* , Materials Research Bulletin, 45, 1438-1442, 2010.

- [12]. M. Ulubey (Kulibekov), F. M. Hashimzade, D. A. Huseinova, M. A. Nizametdinova, G. S. Orudzhev, K. R. Allakhverdiev, and N. T. Yildiz, ***Lattice Dynamics of Layered Semiconducting Compound TlGaS₂***, Physica Status Solidi (b), 248, 181-186, 2011.
- [13]. P. Pavone, R. Bauer, K. Karch, O. Schutt, S. Vent, W. Windl, D. Strauch, S. Baroni, and S. Gironcolid, ***Ab initio Phonon Calculations in Solids***, Physica B, 219-220, 439-441, 1996.
- [14]. J. Fritsch, U. Schroder, ***Density Functional Calculations of Semiconductor Surface Phonons***, Physics Reports 309, 209 -331, 1999.
- [15]. V. Panella, A. L. Glebov, J. P. Toennies, C. Sébenne, C. Eckl, C. Adler, P.
- [16]. Arthur Beiser, Çeviren: Gülsen Öngüt, ***Modern Fiziğin Kavramları***, McGraw-Hill-Akademi, İstanbul, 1997.
- [17]. J.R.Hook, H.E.Hall, Çevirenler: Prof. Dr. Fevzi KÖKSAL, Prof. Dr. Mustafa Altunbaş, Prof. Dr. Muharrem Dinçer, Yrd. Doç. Dr. Engin Başaran, ***Katıhal Fiziği***, Literatür Yayınları, İstanbul, 1999.
- [18]. Yüksel Sarıkaya, ***Fizikokimya***, Gazi Kitapevi, Ankara, 1997.
- [19]. Prof. Dr. Ender Erdik, Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya, ***Temel Üniversite Kimyası I. Cilt***, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [20]. R.M. Martin, ***Electronic Structure***, Cambridge University Pres, Cambridge, 2004.
- [21]. Charles Kittel, Çeviri:Bekir KARAOĞLU, ***Katıhal Fiziğine Giriş***, Güven Kitap Dağıtım LTD. ŞTİ, İstanbul, 1996.
- [22]. Neil W. Ashcroft Ve N. David Mermin, ***Solid State Physics***, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1976.
- [23]. D. J. Chadi And M. L. Cohen, ***Special points in the Brilluoin zone***, Physical Review B, 8, 12, 5747, 1973.
- [24]. Hendrik J. Monkhorst ve James D. Pack, ***Special points for Brilluoin-zone integrations***, Physical Review B ,13, 12,5188, 1976.
- [25]. D. R. Hamann, M. Schlüter And C. Chiang, ***Norm-conserving pseudopotentials***, Physical Review Letters, 43,1494-1428, 1979.
- [26]. Krzystof Parlinski, ***First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of solids***, Materials Science-Poland, 23, 357-363, 2005.
- [27]. www.aktuelkimya.com/2012/11/gunespaneli.html

- [28]. S.M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, JohnWiley&Sons, New York, 2002.
- [29]. Karlheinz Seeger, *Semiconductor Physics: An Introduction 8th edition*, Springer, Berlin, 2002.
- [30]. Donald A. Neamen, Çevirenler: Prof. Dr. Mustafa Sağlam, Doç. Dr. Aytunç Ateş, *Yarıiletken Fizikine Giriş*, Aktif yayınevi, İstanbul, 2007.
- [31]. Prof. Dr. Tahsin Nuri Durlu, *Katıhal Fizikine Giriş*, Set Ofset Ltd., Ankara, 1992.
- [32]. Richard Turton, Çeviren: Prof. Dr. Yahya Kemal Yoğurtçu, *Katıların Fizikî*, Aktif Yayınevi, İstanbul, 2007.
- [33]. J. Valasek, *Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, Physical Review, 15, 537-481, 1920.
- [34]. G. Bush, *New Dielectrics of The Rochelle Salt Type*, Helvetica Physica Acta, 11, 269-298, 1938.
- [35]. B. Wul, I. Goldman, *Dielectric Constant of Barium Titanate as a Function of Strength of an Alternating Field*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences URSS., 46, 177-179, 1945.
- [36]. B. T. Matthias, *New Ferroelectric Crystals*, Physical Review, 75, 1771, 1949.
- [37]. B. T. Matthias, J. P. Remeika, *Ferroelectricity in the Ilmenite Structure*, Physical Review, 76, 1886-1887, 1949.
- [38]. G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki, *X-Ray Study of The Phase Transition in Lead Titanate*, Physical Review, 80, 1105-1106, 1957.
- [39]. H. Mueller, *Properties of Rochelle Salt*, Physical Review, 57, 829-839, 1940.
- [40]. H. Mueller, *Properties of Rochelle Salt III*, Physical Review, 58, 565-573, 1940.
- [41]. A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz, J. P. Remeika, *New Class of Ferroelectrics*, Physical Review, 98, 546, 1955.
- [42]. S. C. Abrahams, E. T. Keve, *Structural Basis of Ferroelectricity and Ferroelasticity. Ferroelectrics*, 2, 129-154, 1971.
- [43]. M. E. Line, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Pres, Oxford, 1977.

- [44]. Yuhuan XU, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North Holland, Amsterdam, 1991.
- [45]. Bahattin Erdiñ, *Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleřtirmenin Faz Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*, Doktora tezi, Adana, 2006.
- [46]. http://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone
- [47]. Hermann Haken, Hans Christoph Wolf, Çeviri: Prof. Dr. İbrahim Okur, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, Değişim yayınları, İstanbul, 2008.
- [48]. D. A. Skoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, Çeviri: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, ve Hamza Yılmaz, *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık., Ankara, 2000.
- [49]. Philippe Colomban, Editors: Howell G. M. Edwards, and J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge, 2005.
- [50]. http://www.fhberlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2006_2007/hess_raman_spectroscopy_101106.pdf
- [51]. Gregory D. Smith, Robin J.H. Clark, *Raman microscopy in archaeological science*, *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137-1160, 2004.
- [52]. <http://www.research.philips.com/technologies/projects/matanalysis/downloads/10-ramantn.pdf>
- [53]. W. P. Griffith, Editor: Karr Clarence, *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, Academic Press, London, 1975.
- [54]. M. Bouchard, and D. C. Smith, Editors: Howell G. M. Edwards, and J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry Publications, Cambridge, 2005.
- [55]. R. T. Downs, **The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals**, in **Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe**, O03-13, Japan, 2006.
- [56]. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Minerals and chemicals: A combined database from the Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/sfmc/ramandb2/index.html>.
- [57]. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), RASMIN Project, Raman Spectra Database of Minerals and Inorganic Materials. http://riodb.ibase.aist.go.jp/rasmin/E_index_list.html.

- [58]. Physics Department of the University of Parma, Mineral Raman DataBase, Italy, <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.php>
- [59]. L. Burgio, and R. J. H. Clark, *Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 57, 7, 1491-1521, 2001.
- [60]. Laboratoire de Sciences de la Terre, Handbook of Raman Spectra. ENS de Lyon (France). http://www.enslyon.fr/LST/Raman/search_panel.php?refer=index.php
- [61]. Geofluids Laboratory, Dipartimento di Scienze della Terra, Siena, *Raman Spectra Database*, http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.html
- [62]. Clifford E. Dykstra, *Introduction to Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New York, 1994.
- [63]. P. A. M. Dirac, *Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*, Proceedings of the Royal Society, A123, 714, 1929.
- [64]. David Jeffrey Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, New York, 1984.
- [65]. Arthur Beiser, Çeviren: Gülsen Önengüt, *Modern Fiziğin Kavramları*, McGraw-Hill-Akademi, İstanbul, 1997.
- [66]. H. Haken- H. C. Wolf, Çeviri: Prof. Dr. İbrahim Okur, *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, Değişim Yayınları, 2004.
- [67]. J. A. Pople and R. K. Nesbet, *I. Self-consistent Orbitals for Radicals*, The Journal of Chemical Physics, 22, 571, 1954.
- [68]. W. J. Orville, B. H. Thomas, *Internal Rotation in Molecules*, Wiley, New York, 385-424, 1974.
- [69]. P. M. W. GILL, *DFT, HF and self consistent field*, Encyclopedia Of Computational Chemistry, John Wiley and Sons Inc, New York, 57-61, 1976.
- [70]. N. K. Tunali, S. Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara, 1993.
- [71]. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley&Sons, New York, 1986.
- [72]. Ernest R. Davidson, David Feller, *Basis set selection for molecular calculations*, Chemical Review, 86, 681, 1986.

- [73]. H. F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules- A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1972.
- [74]. Frank Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John-Wiley and Sons Inc, New York, 88-92, 1999.
- [75]. <http://www.shodor.org/chemviz/overview/ccbasics.html>
- [76]. J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: 2nd ed.*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
- [77]. A. D. Becke, *A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories*, Journal of Chemical Physics, 98, 1372, 1993.
- [78]. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*, Physical Review B, 37, 785, 1988.
- [79]. M. Bahat, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-55, Ankara, 2000.
- [80]. P. M. W. Gill, *DFT, HF and self consistent field*, Encyclopedia of Computational Chemistry, John-Wiley and Sons Inc., New York, 214-260, 2003.
- [81]. W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including Exchange and correlation effects*, Physical Review 140, A1133, 1965.
- [82]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Physical Review Letters, 45, 566, 1980.
- [83]. J. P. Perdew, A. Zunger, *Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems*, Physical Review B, 23, 5048, 1981.
- [84]. J. P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Physical Review B, 45, 13244, 1992.
- [85]. S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Seperable dual-space Gaussian pseudopotentials*, Physical Review B, 54, 1703, 1996.
- [86]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Physical Review Letters, 77, 3865, 1996.
- [87]. A. H. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, 407-425, 1966.
- [88]. G. P. Srivastava, *The physics of phonons*, Adam Hilger, Bristol, 382-387, 1990.

- [89]. G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 140-165, 1925.
- [90]. J. C. Phillips, L. Kleinman, *New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules*, Physical Review B, 116, 287-294, 1959.
- [91]. Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi, *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, Reviews of Modern Physics, 73, 515, 2001.
- [92]. N. T. Mamedov (Hizmete Özel)
- [93]. K.R. Allakhverdiev, *Optical Properties and Vibration Spectra of Layered and Chain Crystals of A^3B^6 , $A^3B^3C_2^6$ Groups and the Solid Solutions on their Basis*, Dr.Science Thesis (in Russian), Azerbaijan Institute of Physics, 1980.
- [94]. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghoses, J.-Y. Raty, and D. C. Allan, *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*, Computational Materials Science, 25, 478-492, 2002.
- [95]. N. Troullier and J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Physical Review, B 43, 1993-2006, 1991.
- [96]. R. A. Suleymanov, M. Yu. Seyidov, F. M. Salayev, *Elastic properties of $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ layered crystals*, Fizika Tverdogo Tela, 33, 1797-1800, 1991.
- [97]. K. R. Allakhverdiev, S. S. Babaev, M. M. Tagiev, and M. M. Shirinov, *Low-temperature IR and Raman scattering spectra of $TlInS_2$ layered crystal*, Physica Status Solidi (b), 152, 317-327, 1989.
- [98]. N. M. Gasanly, *Spectroscopy of Optical Vibration States of A^3B^6 type Anisotropic Semiconductive Crystals*, Dr.Science Thesis (in Russian), Azerbaijan Institute of Physics, 1986.
- [99]. R. H. Lyddane, R. G. Sachs, and E. Teller, *On the polar vibrations of alkali halides*, Phys. Rev. 59, 673-676, 1941.
- [100]. K. K. Mamedov, A.M. Abdullaev, E.M. Kerimova, *Infrared Investigations of the $GaS_{(x)}Se_{(1-x)}$ Systems*, Physica Status Solidi (a), 94, 115-118, 1976.
- [101]. H. C. Hsueh, H. Vass, S. J. Clark, G. J. Ackland, and J. Crain, *High-pressure effects in the layered semiconductor germanium selenide*, Physical Review B, 51, 16750, 1995.
- [102]. C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn*, Physical Review B, 58, 3641, 1998.

- [103]. M. Govindarajan, M. Karabacak, V. Udayakumar, S. Periandy, *FT-IR, FT-Raman and UV spectral investigation: Computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on chlorobenzene using HF and DFT*, Spectrochimica Acta Part A, 88, 37–48, 2012.
- [104]. G. Roussy, F. Michael, *Spectres de Rotation del al molecule de chlorobenzene I. Varietes Isotopiques Monosubstituees et structure rs*, Journal of Molecular Structure, 30, 399-407, 1976.
- [105]. P.B. Liescheski, D.W.H. Rankin, H.E. Robertson, *The Molecular structure of ortho-Dichlorobenzene, determined by the combined analysis of data obtained by electron diffraction, rotational spectroscopy and liquid crystal nmr spectroscopy*, Acta Chemica Scandinavica, A 42, 338–345, 1988.
- [106]. A.L. Verma, H.D. Bist, *Excited State Geometry of Chlorobenzene*, Chemical Physics Letters, 4(9), 577–579, 1970.
- [107]. Caterina Rinaudo, Daniela Gastaldi, Elena Belluso, *Characterization Of Chrysotile, Antigorite And Lizardite By Ft-Raman Spectroscopy*, The Canadian Mineralogist, 41, 883-890, 2003.
- [108]. F.J. Wicks, and D.S. O’hanley, *Serpentine minerals; structures and petrology*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 19, 91-167, 1988.
- [109]. M. Mellini, *The crystal structure of lizardite-1T: hydrogen bonds and polytypism*, American Mineralogist, 67, 587-598, 1982.
- [110]. C. Viti, *Crystal structure of lizardite-1T from Elba*, American Mineralogist, 79, 1194-1198, 1994.
- [111]. M. Andréani, C. Mével, A.M. Boullier, J. Escartin, *Dynamic control on serpentine crystallisation in veins: constraints on hydration processes in oceanic peridotites*, Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 8, 2, 2007.
- [112]. B.W. Evans, *The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable*, International Geology Review, 46, 479–506, 2004.
- [113]. Stéphane Schwartz, Stéphane Guillot, Bruno Reynard, Romain Lafay, Baptiste Debret, Christian Nicollet, Pierre Lanari, Anne Line Auzende, *Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites*, Lithos, 178, 197-210, 2013.
- [114]. Hakan Koçak, *Bakır Alaşımları El Kitabı*, Yonca ajans-ofset matbaacılık, İstanbul, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ana Dili: Türkçe

Uyruğu: TC

İlgi Alanları: Temiz ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Seralar, Astronomi, Yazılım

Meslek: Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi, Nükleer Fizik Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi, (2009-.....)

Öğrenim Durumu

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Kütahya,
(2001- 2002)

Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Eskişehir, (2002-2006)

Yüksek Lisans: Osmangazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Orta öğretim Alan Öğretmenliği Fizik Ana Bilim Dalı, Eskişehir(2006-2007)

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Genel Fizik Ana Bilim Dalı, Eskişehir
(2007-2009)

Doktora: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Ana Bilim Dalı, EDİRNE (2009-2015)

Bildiği Yabancı Diller

İngilizce: Okuma: iyi derecede Yazma: iyi derecede Konuşma: iyi derecede

Başarı ve Ödüller

2005-2006 Yüksek Onur Belgesi

Yüksek Lisans Tez Konusu

Güneş Enerjisi ile Seraların Isıtılması

Doktora Tez Konusu

Raman Mikrospektroskopi Araştırmaları

Ulusal ve uluslar arası Kongrelere ve Kurslara Katılım

- 1) International Energy Agency Energy Conservation Through Energy Storage Implementing Agreement Workshops, Tübitak Ankara, Katılımcı (26-27 Kasım 2007)
- 2) Uzman Gözüyle Termodinamik ve Uygulamaları Kursu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (18 Nisan 2008), Katılımcı
- 3) 1. Temiz Enerji Kurultayı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (15-17 Ekim 2008), Katılımcı
- 4) Çevresel Radyoaktivitenin Belirlenmesi ve İzlenmesine Yönelik İşbirliği Projesi 1. Çalıştayı, TAEK, Ankara, Katılımcı, (20-22 Mayıs 2009)
- 5) Serap ŞENTÜRK DALGIÇ and Melek EKİNCEK, “**Melting evolution of bimetallic TiAl nanoparticles**” 14. Ulusal Sıvıhal Fiziği Sempozyumu 23-26 Aralık 2010, Trakya Üniversitesi Edirne, Türkiye (Bildiri)
- 6) Serap ŞENTÜRK DALGIÇ and Melek EKİNCEK, “**Melting evolution of Al-Pd nanoparticles by molecular Dynamics simulations**”, II. Bozok Bilim Çalıştayı 21-23 Nisan 2011, Bozok Üniversitesi Yozgat, Türkiye (Bildiri)

TEZ ÖĞRENCİSİNE AİT TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

K.R. Allahverdiev^{a,d}, F.M. Hashimzade^a, D.A. Huseinova^a, M.A. Nizametdinova^b, G.S. Orudzhev^a, A.M. Ulubey^{c,*}, M.H.Kir^c, “Lattice Dynamics of Ferroelectric TlInS₂ Crystal”, Canadian Journal of Physics, 2012, 90(5): 407-412, 10.1139/p2012-031.