

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

**PEROVSKİT $RbCdBr_3$ KRİSTALİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Melike DEDE
DANIŞMAN : Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

VAN-2015

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

**PEROVSKİT RbCdBr_3 KRİSTALİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Melike DEDE
DANIŞMAN : Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL160**
No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2015

TEZ BİLDİRİMİ
KABUL VE ONAY SAYFASI

Fizik Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ danışmanlığında, MELİKE DEDE tarafından sunulan "Perovskit $RbCdBr_3$ Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 07/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Harun AKKUŞ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07.08.2015 tarih ve 2015/30-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Yük. Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

Enstitü Müdürü

Handwritten signature of the Institute Director

TEZ BİLDİRİMİ

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

Melike DEDE

ÖZET

PEROVSKİT RbCdBr_3 KRİSTALİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

DEDE, Melike
Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ
Ağustos 2015, 71 Sayfa

Bu çalışmada RbCdBr_3 kristalinin bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ABINIT ve Wien2k paket programları ile incelendi. Genelleştirilmiş gradient yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında, bu bileşiğin yapısal ve hacim optimizasyonu, enerji bant yapısı, valans elektronlarının durum yoğunluğu (DOS) ve optik özellikleri incelendi. Bileşiğin yapı ve hacim optimizasyonu yapılarak teorik örgü sabitleri elde edildi. Hesaplanan enerji yasak bant aralığı gösteriyor ki RbCdBr_3 kristali bir yarıiletken malzemedir. Bu yaklaşımları kullanarak, bileşiğin foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonu, sönüm katsayısı, soğurma katsayısı, yansıtıcılık katsayısı ve kırılma indisi gibi bazı optik özellikleri de incelendi. Literatür taramasında, bu bileşikle ilgili yalnız birkaç deneysel çalışmaya ulaşıldı ve hiçbir teorik çalışma bulamadık. Bu yüzden, elde edilen sonuçlar ne deneysel çalışmalarla ne de teorik çalışmalarla karşılaştırılmadı.

Anahtar kelimeler: ABINIT, Wien2k, RbCdBr_3 , Enerji bant yapısı, Durum yoğunluğu, Optik sabitler, Yoğunluk fonksiyonel teorisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF PEROVSKITE RbCdBr₃ CRYSTAL WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY

DEDE, Melike

Master Thesis, Department of Physics

Thesis Adviser: Assoc. Prof. Dr. Bahattin ERDINC

August 2015, 71 Pages

In this study, some physical properties of RbCdBr₃ crystal are investigated using ABINIT and Wien2k software package program based on density functional theory. Within the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA), the structural and volume optimizations, energy band structure, density of states of valance electrons (DOS) and optical properties of this compound are investigated. The theoretical lattice parameters of this compound were obtained by structural and volume optimization. The calculated energy band gap shows that the RbCdBr₃ crystal is a semiconductor material. Using these approximations, the photon-energy dependent dielectric functions and some optical properties such as the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, reflectivity and conductivity are also studied. In literature search, we obtained only few experimental studies and found no theoretical alone related with this material. Therefore, the obtained results could not be comparing with either experimental or theoretical studies.

Key words: ABINIT, Wien2k, RbCdBr₃, Energy band structure, Density of states, Optical constants, Density Functional Theory.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca hem ders döneminde ve hem de tez döneminde her türlü destek ve bilgisini esirgemeyen ve tecrübeleri sayesinde hep yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Bahattin Erdinç'e teşekkür ederim.

Yüksek lisansın ders döneminde kendisinden ders alma şansını yakaladığım değerli hocam Prof. Dr. Bahşeli Guliyev'e teşekkür ederim.

Tez de var olan grafikleri elde etmek için kullandığım programları öğretmek için büyük özveride bulunan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Murat Aycibin'e ve Arş. Gör. M. Nurullah Seçuk'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca yardımlarını benden esirgemeyen değerli ablalarım Songül ve Nurgül Dede'ye, abim Savaş Dede'ye ve arkadaşım Naciye Ece'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını, eğitim hayatımın bu aşamasına gelmemde çok büyük emekleri olan anneme ve babama ithaf ediyorum.

2015

Melike DEDE

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZEGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ.....	3
3. MATERYAL VE METOD	4
3.1. Katıların Sınıflandırılması ve Kristal Yapısı	4
3.1.1. Kristal yapı.....	5
3.1.1.1. Bir boyutlu örgü	6
3.1.1.2. İki boyutlu örgü.....	7
3.1.1.3. Üç boyutlu örgü.....	8
3.1.2. Kristallerde kırınım ve ters örgü.....	9
3.1.2.1. Kristallerde kırınım	9
3.1.2.2. Ters örgü	11
3.1.3. Kristallerin bant yapısı.....	12
3.2. Çok Parçacık Problemi	14
3.2.1. Born–Oppenheimer yaklaşımı	16
3.2.2. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan	16
3.2.3. Hartree-Fock yöntemi, Slater determinantı ve değişim enerjisi	17
3.2.4. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi	18
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)	19
3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremleri	19
3.3.2. Kohn-Sham denklemleri	21
3.3.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	22
3.3.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)	22

3.4. Pseudo-Potansiyel Metodu	23
3.5. Durum Yoğunluğu	24
3.6. Optik Özellikler	24
3.6.1. Optik sabitler	25
4. BULGULAR	28
4.1. Perovskit RbCdBr ₃ Kristalinin Yapısal Optimizasyonu	28
4.1.1. Kesme enerjisinin optimizasyonu	28
4.1.2. k noktaları sayısının optimizasyonu	31
4.1.3. Hacim optimizasyonu	33
4.1.4. RbCdBr ₃ kristalinin elektronik bant yapısı	38
4.1.5. Durum yoğunluğu	43
4.1.6. Optik özellikler	47
4.1.6.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu	47
4.1.6.3. RbCdBr ₃ kristalinin kırılma indisi	56
4.1.6.4. RbCdBr ₃ kristalinin sönüm katsayısı	59
4.1.6.5. RbCdBr ₃ kristalinin soğurma katsayısı	60
4.1.6.6. RbCdBr ₃ kristalinin yansıtıcılık katsayısı	62
4.1.6.7. RbCdBr ₃ kristalinin valans elektronların etkin sayısı	64
4.1.6.8. RbCdBr ₃ kristalinin etkin optik dielektrik sabiti	65
5. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZEGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. GGA ve LDA yaklaşımlarına göre hesaplanmış kesme enerjisi (E_{kes}), k noktalarının sayısı ve bu k noktalarına karşılık gelen k noktalarının sayısının değeri.....	34
Çizelge 4.2. RbCdBr ₃ kristali için deneysel atomik pozisyonlar	36
Çizelge 4.3. RbCdBr ₃ kristalinin hesaplanan ve deneysel örgü parametreleri	37
Çizelge 4.4. RbCdBr ₃ kristalinin farklı yaklaşımlara göre yasak bant genişliği	44
Çizelge 4.5. Perovskit RbCdBr ₃ kristalinin yüksek simetri noktalarına göre enerji dağılımı.....	45
Çizelge 4.6. Reel dielektrik katsayısının kristal eksenlerin yönlerine göre sıfır olduğu değerler	52
Çizelge 4.7. Sanal dielektrik katsayısının kristal eksenlerin yönlerine göre pik değerleri.....	53
Çizelge 4.8. Hacimdeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_h) pik değerleri.....	58
Çizelge 4.9. Yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_y) pik değerleri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Atom dizilişine göre katılar: a) Tek kristal b) Polikristal c) Amorf	5
Şekil 3.2. Bir birim hücrenin şematik olarak gösterimi.....	6
Şekil 3.3. Bir boyutlu örgü	7
Şekil 3.4. İki boyutlu uzaydaki örgü türleri.....	8
Şekil 3.5. Basit örgü, cisim merkezli örgü, yüzey merkezli örgü	10
Şekil 3.6. Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C: Kenar merkezli hücre).....	10
Şekil 3.7. Elektromanyetik dalgaların kristalde kırınımı.....	11
Şekil 3.8. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant yapısı	15
Şekil 3.9. Elektronların hissettiği gerçek ve pseudo-potansiyellere karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi	25
Şekil 4.1. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-kesme enerjisi grafiği.....	31
Şekil 4.2. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-kesme enerjisi grafiği.....	31
Şekil 4.3. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-k noktaları sayısı grafiği	33
Şekil 4.4. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-k noktaları sayısı grafiği	33
Şekil 4.5. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-hacim grafiği	35
Şekil 4.6. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-hacim grafiği	35
Şekil 4.7. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için basınç-hacim grafiği	38
Şekil 4.8. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için basınç-hacim grafiği.....	38

Şekil 4.9. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji -basınç grafiği	39
Şekil 4.10. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristali için toplam enerji-basınç grafiği	39
Şekil 4.11. Perovskite RbCdBr ₃ kristalinin birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları	40
Şekil 4.12. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristalinin elektronik bant yapısı.....	41
Şekil 4.13. GGA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristalinin -2 eV ve 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı	42
Şekil 4.14. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristalinin elektronik bant yapısı	43
Şekil 4.15. LDA yaklaşımına göre RbCdBr ₃ kristalinin -2 eV ve 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı	44
Şekil 4.16. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	46
Şekil 4.17. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	47
Şekil 4.18. GGA yaklaşımına göre Br elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	47
Şekil 4.19. GGA yaklaşımına göre Cd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	48
Şekil 4.20. GGA yaklaşımına göre Rb elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	48
Şekil 4.21. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği	49
Şekil 4.22. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerinin grafiği	51
Şekil 4.23. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerinin grafiği.....	50
Şekil 4.24. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerinin grafiği.....	53
Şekil 4.25. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerinin grafiği.....	54

Şekil 4.26. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki hacim enerji kayıp fonksiyonunun grafiği	56
Şekil 4.27. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki yüzey enerji kayıp fonksiyonunun grafiği	56
Şekil 4.28. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki hacim enerji kayıp fonksiyonunun grafiği.....	57
Şekil 4.29. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki yüzey enerji kayıp fonksiyonunun grafiği	58
Şekil 4.30. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	59
Şekil 4.31. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.....	60
Şekil 4.32. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı kırılma indisi grafiği.....	60
Şekil 4.33. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı kırılma indisi grafiği	61
Şekil 4.34. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	62
Şekil 4.35. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	63
Şekil 4.36. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği	64
Şekil 4.37. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği	65
Şekil 4.38. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği	66
Şekil 4.39. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği	66
Şekil 4.40. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği	67

Şekil 4.41. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.....	68
Şekil 4.42. RbCdBr ₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti sayısı grafiği.....	69
Şekil 4.43. RbCdBr ₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti sayısı grafiği	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

Br	Brom
Cd	Kadmiyum
E₀	Temel durum enerjisi
E_c	Korelasyon enerjisi
E_{kes}	Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
E_f	Fermi enerjisi
E_g	Yasak bant aralığı
E_k	Kinetik enerji
E_{HF}	Hartree-Fock enerjisi
Rb	Rubidyum
RbCdBr₃	Kadbiyum Rubidyum Bromür

Kısaltmalar

Açıklama

Ab-initio	Temel ilkelere dayanan
ABINIT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo-potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılım
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durum Yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
V	Potansiyel enerji
Wien2k	Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo-potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılım

1. GİRİŞ

İnsanoğlu var oluşundan bu yana sürekli bir arayış içinde olmuştur. Bu arayışın temel sebebi ise doğada gerçekleşen ve insanlığı kısmen ya da tamamen etkileyen olayları anlamak ve açıklamaktır. Dolayısıyla bu arayış insanlık tarihi boyunca devam etmiş ve devam edecektir. Bu arayışla birlikte kimi insanların bulduğu teknik ve yöntemlerle bugün bilim dediğimiz alanın oluşmasına zemin hazırlanmıştır. İnsanoğlunun hayatının her alanında etkili olmaya başlayan bilim başta deney ve gözlem olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılarak zamanla geliştirilmiş ve bu gelişim kendi içinde farklı dallara ayrılmasına sebep olmuştur. Bir doğa bilimi olan fizikte bu dallardan bir tanesidir.

Fizik bilimi özellikle insanların çevrelerinde gerçekleşen olayları anlama ve açıklama isteğinden doğmuştur. Tarihsel gelişimine baktığımızda M.Ö'lere dayanan fizik bilimi diğer birçok bilim dalında olduğu gibi bir takım zorlu süreçlerden geçerek günümüze kadar gelmeye çalışmış ve bu süreç içinde her gün yeniden merak uyandıracak konular ortaya atarak gelişmeye devam etmiştir.

Zamanla tıpkı bilimde olduğu gibi fizik bilimi de kendi içinde bir takım dallara ayrılmıştır. Katıhal fiziğı, nükleer fizik, atomfiziğı bunlardan bazılarıdır. Kullanım alanları itibariyle ve teknolojideki öneminden dolayı katıhal fiziğı son zamanlarda yoğun ilgi görmektedir. Katıhal fiziğinin temel uğraş alanları katılar olup malzemenin fiziksel özellikleri ve malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki etkileşimi inceler. Katıhal fiziğı teknolojideki uygulamalarından dolayı insanların günlük yaşamlarına doğrudan etki etmektedir. Katıhal fiziğinde yoğun olarak çalışılan alanlardan biri kristal katılardır. Bunun temel sebebi kristal katılarda var olan periyodik düzendir.

Kristal ismi Yunanca'da *krystallos* kelimesinden gelip temiz buz anlamına gelir ve ilk olarak İsviçre'de Alplerde bulunan güzel şeffaf kuartz kayaları tanımlamada kullanılmıştır. Kristal katılar düzenli yapılardır. Kristallerde var olan bu düzenden dolayı karmaşık yapılara sahip olan moleküllerde daha kolay bir şekilde incelenmektedir.

Bu tez çalışmasında $RbCdBr_3$ kristalinin bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenecektir. $RbCdBr_3$ kristali perovskit yapıya sahip bir malzemedir. Perovskit, mineral $CaTiO_3$ 'in adıdır (Erdinç, 2006). Perovskitler, ABO_3

genel formunda olup ferroelektrik malzemelerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Burada O oksijen, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları temsil eder. Perovskit malzemeler aynı zamanda AMX_3 formunda da gösterilirler. Perovskitler uygulama alanları geniş olan malzemeler olup jeofizik, astrofizik, parçacık hızlandırıcı, fizyon ve fisyon reaktörlerinde ve elektriksel seramiklerde kullanılmaktadır (Hayatullah ve ark. 2012).

Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi vasıtasıyla $RbCdBr_3$ kristalinin yapısal ve hacim optimizasyonları yapılarak, bileşiğin taban durumuna karşılık gelen örgü parametrelerinin hesaplanması, elektronik bant yapısının, durum yoğunluğunun ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞİ

Yaptığımız detaylı literatür taramaları neticesinde RbCdBr_3 bileşiği üzerine yapılan çalışmaların sınırlı olduğu, bu bağlamda hiç teorik çalışma yapılmadığı ve mevcut deneysel çalışmaların sayısının ise çok az olduğu tespit edilmiştir.

Natarajan ve arkadaşları (Natarajan, 1976), x-ışınlarının kırınım yöntemini kullanarak RbCdBr_3 kristalinin bazı yapısal özelliklerini deneysel yöntemle incelediler. Natarajan ve arkadaşları (Natarajan, 1977), RbCdBr_3 ve benzer yapıdaki bazı kristallerin oda sıcaklığında grup analizi ile Raman aktif modları belirlediler. Demirbilek ve arkadaşları (Demirbilek, 2011), CsCdCl_3 kristalinin elektronik enerji seviyelerini incelediler.

Görüldüğü gibi literatür taramasında RbCdBr_3 kristalinin enerji bant yapısı, durum yoğunluğu ve optik özellikleri ile ilgili ne deneysel nede teorik çalışmalar yapılmamıştır. Bu yüzden, bu çalışmamızdaki amacımız yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanarak bu bileşiğin fiziksel özelliklerini incelemek ve bu çalışmanın sonucunda elde ettiğimiz bilgilere dayanarak bu malzemenin teknolojik açıdan önemini ifade etmektir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Katıların Sınıflandırılması ve Kristal Yapısı

N parçacıktan oluşmuş bir sistemi ele alalım. Bu sistemi oluşturmuş her bir atom veya molekül ortalama bir kinetik enerjiye sahiptir. Bu kinetik enerjinin yanı sıra birde atomlar arasında etkileşim potansiyel enerjisi vardır. Bu kinetik enerji ve potansiyel enerji oranına η dersek;

$$\eta = \frac{V}{E_k} \Rightarrow \begin{cases} \gg 1 & V \gg E_k \Rightarrow \text{Katı sistemler oluşur} \\ \sim 1 & V \approx E_k \Rightarrow \text{Sıvı sistemler oluşur} \\ \ll 1 & V \ll E_k \Rightarrow \text{Gaz sistemler oluşur} \end{cases}$$

atomlar arasındaki kinetik enerji ve potansiyel enerji oranına göre maddelerin sınıflandırılması yukarıdaki gibidir. Ancak bunun yanısıra ele alınan maddenin bağ uzunluğuna, bağlanma enerjisine ve elektron dağılımına bakılarak da maddelerin sınıflandırılması yapılabilir.

Katı: Maddenin en düzenli halidir. Belirli sıcaklık, basınç ve hacimde atomlar arasında kuvvetli bağlar vardır. Bu bağları koparmak için çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulur. Katılarda, katıyı oluşturan atomların kinetik enerjisi, atomlar arasındaki potansiyel enerjiye oranla çok küçüktür. Bu sebeple katıdaki atom veya moleküllerin hareketi, sadece belirli sabit konumlar etrafında titreşim hareketlerinden oluşur. Katıların belli bir basınç ve sıcaklıkta hacim ve şekilleri sabit olur.

Sıvı: Maddenin bu halinde atomlar arasındaki düzen katılara oranla daha azdır. Atomlar veya moleküller arasındaki bağlar zayıftır bu nedenle düşük bir enerji ile zayıf bağlar koparılabilir. Gazlar yeterince soğutulursa veya katı yeteri oranda ısıtılırsa madde sıvı hale gelir. Sıvılar belli bir basınç ve sıcaklıkta sabit hacme sahiptirler ancak belirli bir şekilleri yoktur. Sıvı maddeler buldukları kabın şeklini alırlar.

Gaz: Maddenin en düzensiz halidir. Maddeyi oluşturan atom veya moleküllerin kinetik enerjisi oldukça yüksektir. Moleküller arasındaki bağlar oldukça zayıftır ve aralarındaki etkileşimden kaynaklanan potansiyel enerji, kinetik enerjiyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

Plazma: Gaz halindeki maddeye enerji vermeye (ısıtmaya) devam edilirse atomların dış yörüngelerinde bulunan elektronlar atomdan ayrılmaya başlar. Bu durumda madde, artı elektrik yüklü iyonlardan ve eksi elektrik yüklü elektronlardan oluşan yüksek enerjili plazma haline dönüşür.

3.1.1. Kristal yapı

Atom veya moleküllerin dizilişine göre katılar ikiye ayrılır. Bunlar;

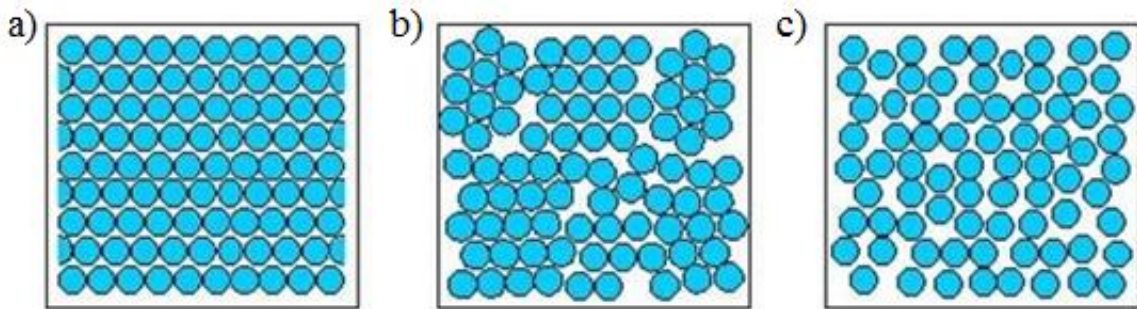
- ❖ Kristal katılar
- ❖ Amorf katılar olarak isimlendirilir.

Atom veya atom gruplarının uzayda 3-boyutlu olarak periyodik bir şekilde dizilmesi sonucu oluşan yapıya kristal katı denir. Düzensiz yapıya sahip olan katılara da ‘şekilsiz’ anlamına gelen amorf katılar denir. Örneğin elmas, pırlanta ve tuz (NaCl) birer kristal katı iken cam ve seramik düzensiz yapılarından dolayı amorf katılardır. Kristal katılarda kendi aralarında 2 ayrı kategoride ele alınırlar. Bunlar;

- ❖ Tek kristaller
- ❖ Polikristaller olarak bilinirler.

Tek kristal: Kristali meydana getiren alt birimlerin, kristalin her tarafında aynı düzgün sırada bulunması ile elde edilen kristal çeşididir.

Polikristal: Bu kristal çeşidinde de düzen vardır. Fakat bu düzen ancak angström kadar olan tane boyutuna sahip kristal bölgeleri kadardır. Burada kristal, polikristal ve amorf katıların temsili şekilleri Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



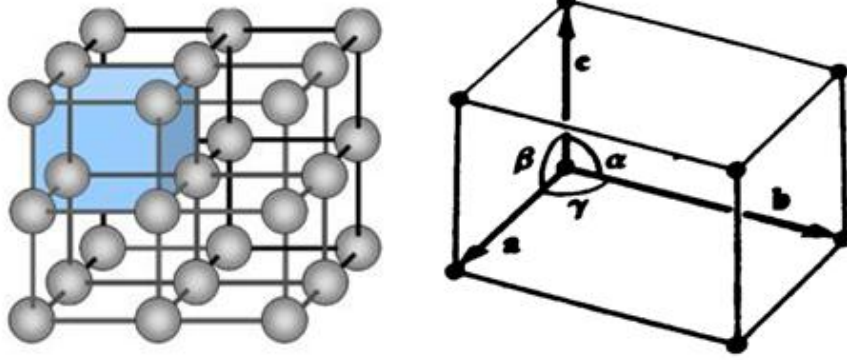
Şekil 3.1. Atom dizilişine göre katılar: a) Tek kristal b) Polikristal c) Amorf.

Bir kristaldeki genel ağ yapıya örgü denir. Bir örgüde bulunan en yakın iki eş atom arasındaki mesafeye örgü sabiti veya örgü sabitleri denir. Örgü sabitleri genelde

“a, b ve c” ile gösterilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atom veya atom gruplarına baz denir. Bazın tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Yani;

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı}$$

şeklinde ifade edilir. Kristal kafesin tüm özelliklerini taşıyan kristalin en küçük parçasına birim hücre denir (Şekil 3.2). Tüm kristali incelemek yerine sadece birim hücreyi incelemek yeterli olur. Eğer birim hücrede tek atom varsa basit örgü, 2 veya daha fazla atom varsa buna da bileşik örgü denir. Herhangi bir birim hücre üç boyuttaki üç kenarı taban vektörleri olan **a**, **b** ve **c** ile bu kenarlar arasındaki üç açı, sırasıyla α (b ile c arasında), β (c ile a arasında) ve γ (a ile b arasında) ile tanımlanır (Akat, 2012) (Şekil 3.2).



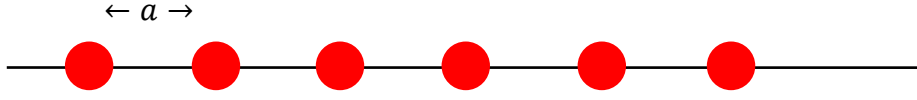
Şekil 3.2. Bir birim hücrenin şematik olarak gösterimi.

Bir birim hücrede bulunan atomların sayısı, birim hücrenin içinde bulunan atomun 1/1, yüzeyinde bulunan atomların 1/2, kenarlarda bulunan atomların 1/4 ve köşegenlerde bulunan atomların 1/8 toplanarak elde edilir.

3.1.1.1. Bir boyutlu örgü

3 boyutlu gerçek örgüyü daha kolay anlamak için öncelikle daha kolay anlaşılacak bir boyutlu örgüyü inceleyelim.

N tane aynı atomdan oluşmuş bir sistem ele alalım (Şekil 3.3). Bir doğrultu boyunca atomları birbirinden aynı uzaklıkta dizelim.



Şekil 3.3. Bir boyutlu örgü.

Burada a bir boyutlu örgü için örgü sabitidir. Çizilen bu sisteme bir boyutlu basit örgü denir. Örgü birimini, parçayı kendisine paralel olarak a 'nın tam katları olacak şekilde ötelerssek bu parça kendisine özdeş bir parça ile üst üste gelir. Bu işleme öteleme işlemi denir. Öteleme vektörü

$$\vec{T} = n\vec{a} \quad (3.1a)$$

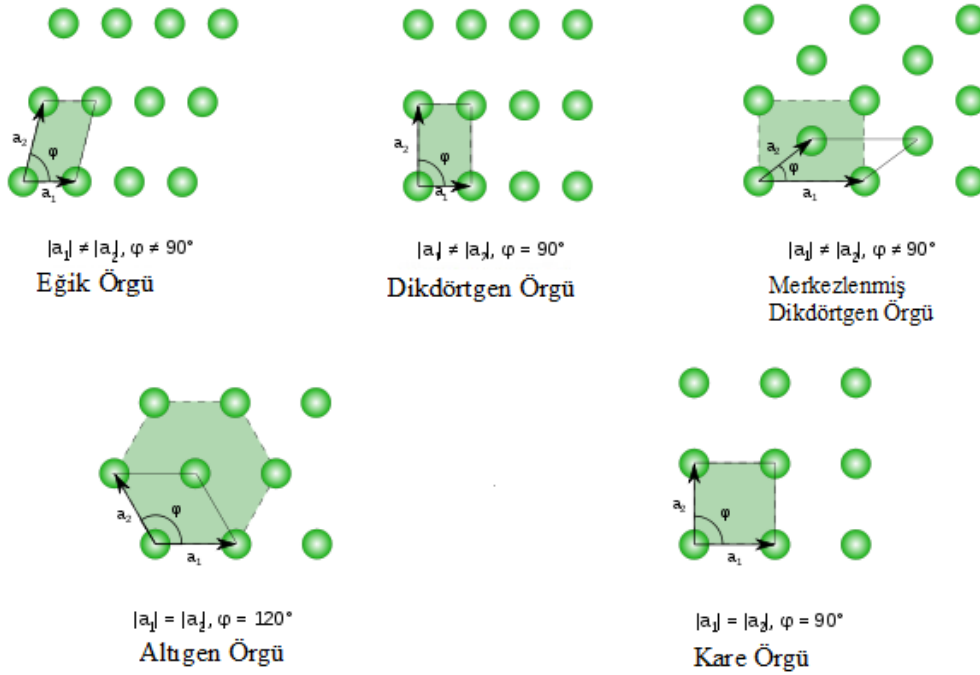
şeklinde ifade edilir. Burada, \vec{a} örgü eksen vektörü ve n tam sayıdır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörle birbirine ötelenebilir.

3.1.1.2. İki boyutlu örgü

Genel olarak iki boyutlu beş tane Bravais örgüsü vardır. Bunlar aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 3.4). Eğer a_1 ve a_2 birbirinden farklı ancak aralarındaki açı 90° ise dikdörtgen örgü, a_1 ve a_2 birbirinden farklı ancak aralarındaki açı da 90° 'den farklı ise eğik örgü, a_1 ve a_2 birbirlerine eşit ve aralarındaki açı 90° ise kare örgü, a_1 ve a_2 birbirinden farklı ve aralarındaki açı da 90° 'den farklı ise merkezlenmiş dikdörtgen örgü, a_1 ve a_2 birbirine eşit ve açı 120° ise altıgen örgü elde edilir. Örgü birimini, parçayı kendisine paralel olarak a_1 ve a_2 'nin tam katları olacak şekilde ötelerssek bu parça kendisine özdeş bir parça ile üst üste gelir. Bu işleme öteleme işlemi denir. Burada, öteleme vektörü

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (3.1b)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 örgü eksen vektörleri ve n_1 ve n_2 tam sayılardır.



Şekil 3.4. İki boyutlu uzaydaki örgü türleri.

3.1.1.3. Üç boyutlu örgü

Üç boyutlu uzayda 7 tane kristal sistem ve atomların bu kristal sistem içinde farklı konumlarda bulunma pozisyonlarına göre 14 tane farklı örgü (Bravais örgüleri) mevcuttur. Bravais örgüleri 7 grupta ve 14 türde, Bravais olmayanlarsa 230 türdedir (Akat, 2012).

Bravais örgüleri kristal içindeki atomları farklı konumda yerleşmesiyle oluşur. Kristal içinde atomlar sadece köşelerde bulunursa basit örgü, hem köşelerde ve hem de yüzeylerde bulunursa yüzey merkezli örgü, köşelerde ve merkezde bulunursa da hacim merkezli örgü olur. Aşağıdaki Şekil 3.6'da 7 kristal sistem ve bu kristal sistemdeki atomların farklı konumlarından dolayı oluşan 14 adet Bravais örgüsü verilmiştir. Örgü birimini, parçayı kendisine paralel olarak a_1 , a_2 ve a_3 'nin tam katları olacak şekilde öteleyerek bu parça kendisine özdeş bir parça ile üst üste gelir. Bu işleme öteleme işlemi denir. Burada, öteleme vektörü

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.1)$$

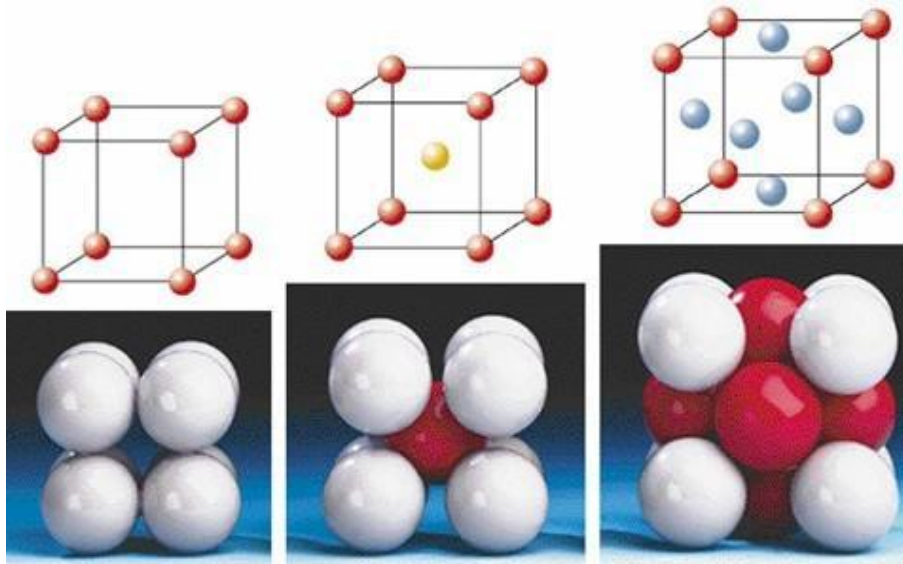
şeklinde ifade edilir. Burada, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 örgü eksen vektörleri ve n_1 , n_2 ve n_3 tam sayılardır.

3.1.2. Kristallerde kırınım ve ters örgü

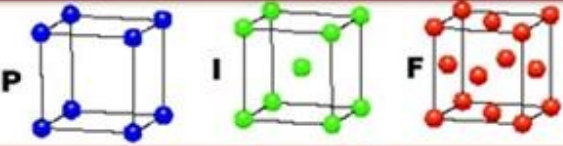
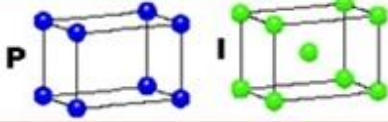
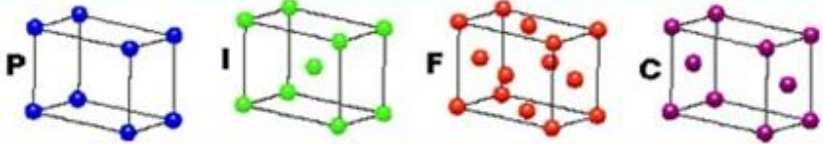
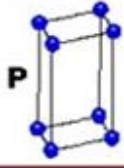
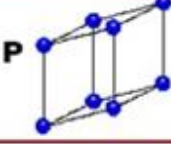
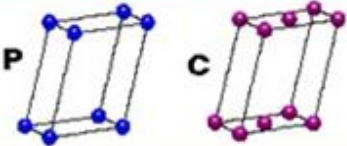
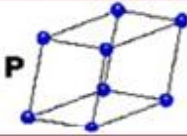
3.1.2.1. Kristallerde kırınım

Kristallerin yapısı foton, nötron ve elektronların kırınımı ile incelenir (Kittel, 1996). Atomik yapı düzeninin analizi için x-ışınları fazlaca kullanılır. Bunun sebebi ise x-ışınının dalga boyunun kristallerde bulunan atomlar arasındaki mesafe mertebesinde olmasıdır. X-ışınlarını merceklerle odaklamak ve büyötmek mümkün olmadığı için, atomlara direk olarak bakılamaz. Bunun yerine kristal örgüyü oluşturan atomlardan yansıyan x-ışınlarının girişim etkileri dikkate alınır (Aydoğan, 2011).

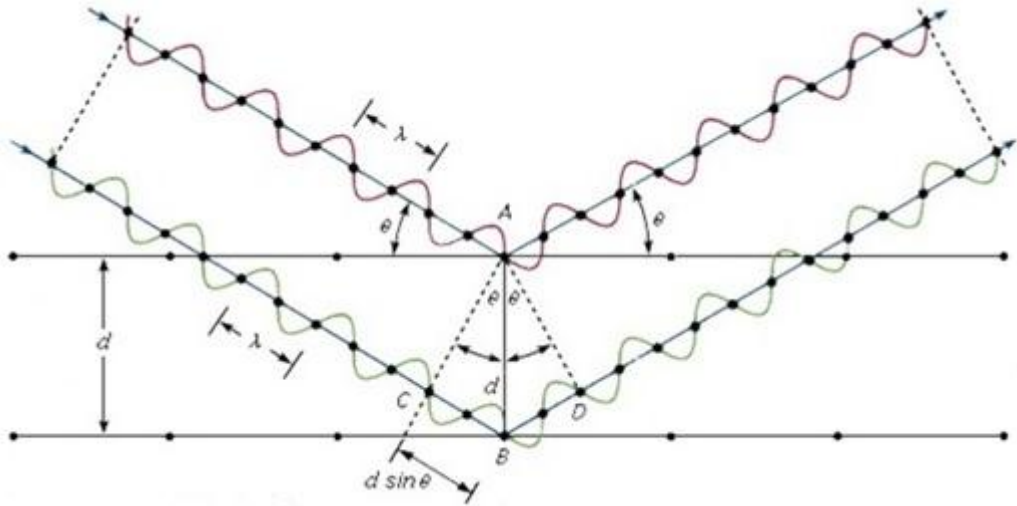
Bir kristalde kırınımın oluşması için gerekli olan geometrik şartlar ilk kez Bragg tarafından kanıtlanmıştır. Bragg, deneyde kristal üzerine gelen tek dalga boylu x-ışını demetini kullanmıştır. Kristale gelen x-ışını kristalin her tabakasındaki belli bir oranda yansımaya uğrar. Burada gerçekleşen yansıma sonucunda x-ışınları elastik saçılma yaparlar. Yani, kristaldeki atomlar ile x-ışınlarının çarpışması sonucunda herhangi bir enerji değişiminin olmadığı varsayılır. Kırınım, kullanılan dalganın dalga boyuna ve kristalin yapısına bağlıdır (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7).



Şekil 3.5. Basit örgü, cisim merkezli örgü, yüzey merkezli örgü.

KÜBİK $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
TETRAGONAL $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
ORTOROMBİK $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
HEKZAGONAL $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
TRİGONAL $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
MONOKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$	
TRİKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Şekil 3.6. Yedi kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P: İlkel birim hücre, I: Cisim merkezli birim hücre, F: Yüzey merkezli birim hücre, C: Kenar merkezli hücre) (Bingöl, 2013).



Şekil 3.7. Elektromanyetik dalgaların kristalde kırınımı.

Bragg yasası aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Burada, d paralel örgü düzlemleri arasındaki mesafe, $2d \sin \theta$ komşu iki düzlemden yansıyan ışınların arasındaki yol farkıdır. Yapıcı girişim olması için bu iki düzlem arasındaki yol farkı dalga boyunun tam katları olması gerekir. Ancak bu yasanın gerçekleşmesi için ($\sin \theta \leq 1$ olduğundan) $\lambda \leq 2d$ şartı sağlanmalıdır.

3.1.2.2. Ters örgü

Ters uzay ve ters örgü fizikte önemli kavramlardır. Çünkü fizikte kullanılan tüm nicelikler düz yani gerçek uzayda ifade edilemezler. Örneğin, potansiyel enerji $V(r)$ gerçek uzayda kullanabileceğimiz bir nicelik iken, momentum $p(k)$ ters uzayda kullanılabilen bir fiziksel niceliktir.

Bir kristalde elektronların hareketi hem gerçek uzayda hem de ters uzayda tanımlanır. Gerçek örgü ile ters örgü arasındaki ilişki, periyot ile frekans arasındaki ilişkiye benzerdir. Gerçek uzaydaki örgü vektörleri “uzunluk” boyutunda iken, ters örgüde vektörler “1/uzunluk” boyutundadır. Ters örgü aynı zamanda momentum uzayı veya k -uzayı olarak da bilinir (Aydoğan, 2011).

Kristal örgünün eksen vektörlerini \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olarak alırsak, \vec{b}_1 , \vec{b}_2 ve \vec{b}_3 'de ters örgünün eksen vektörleri olurlar. Burada ters örgü eksen vektörleri aşağıdaki gibi gösterilir:

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

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

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

Ters örgü noktaları için genel öteleme vektörü,

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

şeklinde ifade edilir. Burada v_1 , v_2 ve v_3 tamsayılardır. \vec{G} vektörüne ise ters örgü vektörü denir. Her gerçek kristalin bir ters örgüsü vardır. Örneğin, kübik bir kristalin ters örgüsü yine küptür. Hacim merkezli bir kübin ters örgüsü yüzey merkezli bir kübiktir. Yüzey merkezli bir kübin ters örgüsü hacim merkezli bir kübiktir.

3.1.3. Kristallerin bant yapısı

Enerji bant yapısı hesaplamaları yardımıyla katıların taban durum özelliklerinin belirlenmesi, 1930'lu yıllardan beri (Wigner, 1934) yoğun madde fiziğinin temel problemlerinden biri olmuştur.

Bant yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (iyonik, kovalent, metalik vs.) ile fiziksel özellikleri arasında bir ilişki kurar. Bir kristalin yalıtkan, yarıiletken veya metal olduğu, bant yapısına bakılarak belirlenebilir.

İki özdeş atom ele alındığında, bu iki özdeş atom birbirlerinden çok uzakta iseler neredeyse hiç etkileşmezler ve elektronik enerji seviyeleri yalıtılmış atomlarındaki gibi düşünülebilir. Ancak bu iki özdeş atom birbirlerine yaklaştırıldığında atomların dış orbitalleri üst üste gelmeye başlar. Bunlar arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli

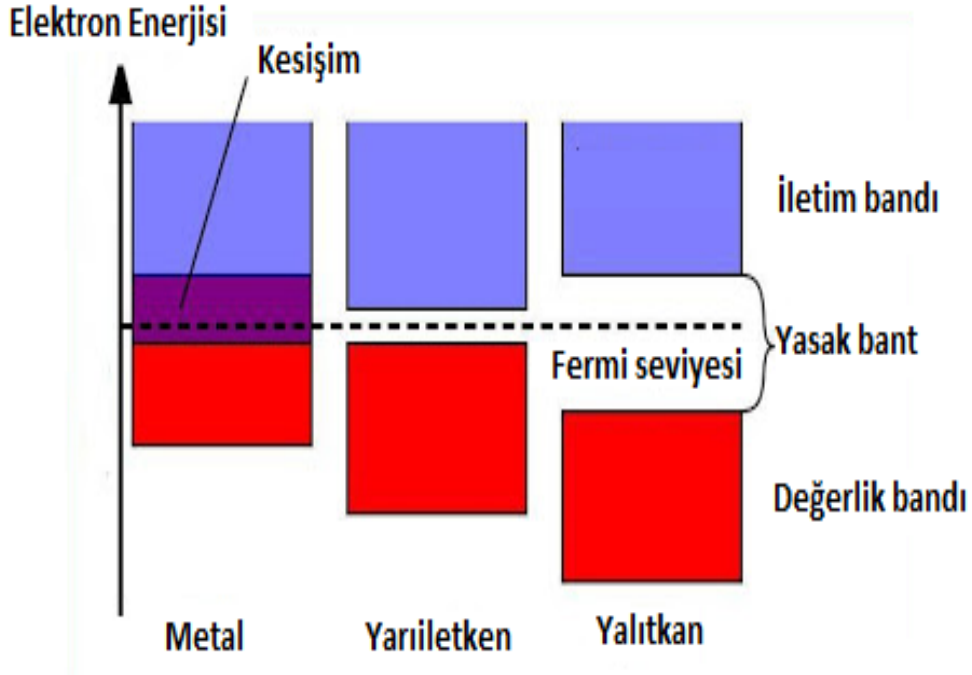
olduğunda enerji seviyelerinde yarılmalar görülür. İki atom için görülen bu durum çok sayıda atomlar katıyı oluşturmak üzere bir araya getirildiğinde de benzer durum meydana gelir. Atom sayılarına orantılı bir şekilde izinli enerji seviyeleri oluşur. Oluşan bu izinli seviyeler arasındaki fark o kadar küçük olur ki artık sürekli bir bant yapısı gibi düşünülebilir.

Elektronlar düşük enerji bantlarından başlayarak enerji seviyelerini doldurmaya başlarlar. Katının tam dolu olmayan enerji bantları katının birçok özelliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

Yalıtkanlarda elektronlarla dolu olan en son banda değerlik veya valans bandı, boş olan ilk banda da iletkenlik bandı denir. İletkenlik bandının tabanı ile valans bandının tepesi arasındaki enerji farkı “yasak aralık” veya “band aralığı” olarak adlandırılır ve E_g ile gösterilir. Yalıtkanlarda Fermi enerjisi, E_f , yasak enerji aralığında bulunur. Bu aralıkta izinli enerji düzeyi bulunmaz. Elektronun valans bandından iletkenlik bandına geçmesi için yüksek miktarda enerji alması gerekir. Ancak yalıtkan malzemedeki elektronun sahip olduğu enerji elektronun iletkenlik bandına geçmesi için yeterli olmaz. Bundan dolayı yalıtkanlarda elektrik iletkenliği olmaz.

Metallerde, Fermi enerjisi civarında enerjiye sahip elektronlar yakın boş enerji durumlarına ulaşabilmek için elektrik alandan sadece az bir ilave enerji alma gereği duyarlar. Bundan dolayı metale uygulanan küçük bir alan yardımıyla metaldeki elektron serbest bir şekilde metalde hareket edebilir. Çünkü metalde çok sayıda doldurulmamış seviyeler bulunur. Ayrıca valans ve iletkenlik bantları da ayrık değildirler. Bunun sonucunda, yüksek derecede elektron hareketliliğine sahip metaller çok iyi elektriksel iletkenlik özelliği gösterirler (Serway ve Beichner, 2005).

Yarıiletkenler ile yalıtkanların bant yapıları benzerdir. Ancak yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür. Mutlak sıfırda yarıiletken mükemmel bir yalıtkan gibi davranır. Yani bantlar tamamen dolu veya tamamen boştur. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda elektronların bazıları dış etkilerle valans bandından yasak enerji aralığını aşabilecek kadar enerji kazanarak boş olan iletkenlik bandına çıkabilir. Bu elektronlar elektriksel iletkenliğe katkıda bulunurlar. Şekil 3.8’de iletken, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant yapıları gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Metal, yarıiletken ve yalıtkanların enerji bant yapısı (Atmaca, 2014).

3.2. Çok Parçacık Problemi

Bir kristal yapıda N tane birim hücre ve bu birim hücrelerde s tane atom varsa, bu kristal $N.s$ tane atom içerir. Her bir atom Z tane proton içeriyorsa, buna karşılık olarak Z tane de elektron bulundurur. Atomda yer alan bu proton ve elektronların birbirleriyle ve kendi aralarındaki etkileşimleri hesaplanmak istendiğinde çok karmaşık bir sistemle karşılaşılır. Genelde böyle karmaşık bir sistemin fiziksel özelliklerini hesaplamak için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemini çözmek gerekir. Bu denklem,

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi \quad (3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $\hat{\mathcal{H}}$ sistemin Hamiltonyeni, E sistemin toplam enerjisi ve ψ çok parçacık dalga fonksiyonudur. Böyle bir sistem için Hamiltonyen aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_i + \hat{T}_e + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (3.8)$$

Burada atomik birimlerde ($m_e = m_i = \hbar = e = 1$) iyonların kinetik enerjisi

$$\hat{T}_i = \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 \quad (3.9)$$

elektronların kinetik enerjileri

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.10)$$

iyon-iyon etkileşim enerjisi

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.11)$$

elektron-elektron etkileşim enerjisi

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.12)$$

elektron-iyon etkileşim enerjisi

$$\hat{V}_{ie} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (3.13)$$

tüm parçacıkların dış alandaki enerjileri

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadeler Schrödinger denkleminde yerine yazıldığında, tek elektronlu bir sistem için Schrödinger denkleminin çözümü mümkün olur. Ancak birden çok elektron içeren bir sistem için bu denklemin çözümü neredeyse imkânsızdır. Yukarıdaki bağıntılar denklem 3.8'de yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \\ & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \hat{V}_{ext}(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \end{aligned} \quad (3.15)$$

ifadesi elde edilir. Bu karmaşık problemi çözmek için çeşitli yaklaşımlar yapılmıştır. Bu yaklaşımların ilki adiyabatik yaklaşım olarak bilinen Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer, 1927) yaklaşımıdır.

3.2.1. Born–Oppenheimer yaklaşımı

Bu karmaşık probleme ilk kolaylaştırıcı katkı Born ve Oppenheimer (1927) tarafından yapılmıştır. Adiyabatik yaklaşım olarak bilinen bu yaklaşıma göre, elektronlar iyonlara göre çok hafiftirler ($\frac{m_p}{m_e} = 1836.152$) ve elektronların hareketini iyonların hareketi ile karşılaştırıldığında elektronlar çok daha hızlı parçacıklardır. Bundan dolayı iyonlar elektronların anlık hareketlerinden etkilenmez, ancak ortalama hareketlerinden etkilenirler. Yani; iyonik ve elektronik hamiltonyenler birbirinden ayrılmış olur ve sadece elektronların hareketi incelenir. Adiyabatik yaklaşımda iyonlar hareketsiz kabul edilir. Dolayısıyla iyonların kinetik enerjileri sıfır olur ($\hat{T}_i = 0$). İyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olacağından uygun bir referans enerjisi seçimi ile sıfır alınabilir ($\hat{V}_{ii} = 0$) (Akkuş, 2007). Kristalin bulunduğu dış alan sıfır alındığı takdirde ($\hat{V}_{ext} = 0$) 3.15 nolu denklem sadece elektronik hamiltoneye dönüşür ve üç terime indirgenmiş olur. Ancak bu denklem hala çözülemeyecek kadar karmaşık olup bu sebeple yeni bir yaklaşım öne sürülmüştür.

3.2.2. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan

Born ve Oppenheimer tarafından elektronik dalga denkleminin dönüştürülen Schrödinger dalga denkleminin çözümüne bir katkı da Hartree (Hartree, 1928) tarafından yapıldı. Hartree yönteminde öz-uyumlu alan olarak adlandırılan bir ortalama alan kullanılarak çok-elektron Schrödinger dalga denklemi, tek-elektron Schrödinger dalga denkleminin dönüştürüldü.

Hartree yönteminde, sistem içindeki elektronlar etkileşmeyen elektronlar olarak kabul etmiştir. Bu durumda elektron-elektron etkileşim enerjisi sıfır kabul edilir ($\hat{V}_{ee} = 0$) ve çok-elektron dalga fonksiyonu tek-elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı

olarak, sistemin toplam enerjisi de tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Dalga fonksiyonu ve toplam enerji,

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.16)$$

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.17)$$

şeklinde olur. Hartree yaklaşım altında Hartree denklemi

$$\begin{aligned} \hat{T}_e + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ee} &= \hat{H}_e \\ -\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{d\vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) &= E_i \psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.18)$$

şeklinde yazılır. Öz-uyumlu alan kullanarak çok-elektron problemini tek-elektron problemine indirgemeyi başaran Hartree yönteminde bazı eksiklikler mevcuttur. Bunlardan ilki, Hartree denkleminde iki elektronun yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan değiş-tokuş enerjisinin ihmal edilmesi, diğeri de elektronların birer fermiyon olduğunun göz ardı edilmesidir. Hartree'nin yazdığı dalga fonksiyonu denkleminde herhangi iki değişken yer değiştğinde dalga fonksiyonun işaret değiştirmez, yani simetrik kalır ve bu durum Pauli ilkesine uymaz. Çünkü Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır çünkü fermiyonlar aynı kuantum sayıları setine sahip olamazlar.

3.2.3. Hartree-Fock yöntemi, Slater determinanı ve değişim enerjisi

Hartree yönteminin Pauli ilkesini sağlamaması üzerine Hartree-Fock (Hartree-Fock, 1930) yöntemi ile yeni bir yaklaşım yapıldı. Hartree-Fock yaklaşımıyla elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin antisimetrik çarpımı olarak yazıldı (Akkuş, 2007).

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

Bu antisimetrik çarpım Slater (1951) tarafından bir $N \times N$ determinanı haline getirildi ve aşağıdaki, gibi ifade edildi (Akkuş, 2007):

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2 \dots \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (3.19)$$

Hartree denklemindeki eksik terim olan değiş-tokuş enerjisini de içine alan Hartree-Fock denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\vec{r}_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_j \int \frac{e^2 d\vec{r}_j d\vec{r}'_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}'_j|} \psi_j^*(\vec{r}'_j) \psi_i(\vec{r}'_j) \psi_j(\vec{r}_j) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.20)$$

olarak yazılır. Bu denklem Hartree denkleminden farklı olarak eşitliğin sol tarafında negatif işaretli bir terim, yani bir değişim terimi içerir.

Bu yaklaşım etkileşmeyen elektronlar sistemi için tam bir çözüm verir. Gerçekte elektronlar sistemi etkileşirler ve Hartree-Fock yaklaşımı bu etkileşme enerjisini göz ardı etmiştir. Bu etkileşim enerjisine korelasyon enerjisi denir ve

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır. Burada E_0 temel durum enerjisi ve E_{HF} Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi daima $E_{HF} \geq E_0$ olup, bu sebeple korelasyon enerjisi $0 \geq E_C$ (negatif) olur.

3.2.4. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi

Hartree-Fock yaklaşımından sonra ortaya konulan bir diğer yaklaşım ise Thomas-Fermi yaklaşımıdır. Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi, 1928) tarafından yapılan bu yaklaşımda temel değişken dalga fonksiyonu değil elektron

yoğunludur. Thomas-Fermi teorisinde diğer tüm terimler elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli şeklinde ifade edilmiş ve toplam enerji bu yolla hesaplanmıştır. Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak düşünülmüştür. Thomas-Fermi denkleminde hem değiş-tokuş enerjisi ve hem de korelasyon enerjisi ihmal edilmiştir. Ancak daha sonra bu teoriye değiş-tokuş değişim terimi Dirac (1930) tarafından eklenmiştir (Akkuş, 2007).

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin temeli 1927'de Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965) denklemlerine dayanmaktadır.

Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock ve diğer teoremlerde temel değişken dalga fonksiyonu iken Thomas-Fermi teoreminin ortaya atılmasından itibaren temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılmıştır. Elektron yoğunluğunun temel değişken olarak kullanılması işlemleri daha da kolaylaştırır. Çünkü elektron yoğunluğunun serbestlik derecesi bir iken dalga fonksiyonun serbestlik derecesi birden fazladır ve bu da işlemleri daha karmaşık hale getirir. YFT;

- ❖ Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır.
- ❖ Malzemenin özelliklerini kuantum mekanik yasalardan yararlanarak keşfetmeyi amaçlar.
- ❖ Temel değişken olarak kullanılan elektron yoğunluğu sadece konuma bağlı olduğundan YFT çok büyük sistemleri bile hesaplar.
- ❖ YFT çok-elektron sistemini hesaplarırken tek-elektron sistemini değil sistemin tüm elektronlarını ele alır.

3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn iki önemli teorem verip bu teoremlerin ispatını yaparak YFT'nin temelini oluşturmuşlardır. Bu teoremler,

1. Teorem: Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneldir.

2. Teorem: Toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur. Diğer bir deyişle, tüm elektron sistemleri için, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir ve bu $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir (Akkuş, 2007). Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelin etkisi altında hareket eden keyfi sayıdaki bir elektron topluluğu için elektronik hamiltoniyen denklem 3.22 şeklinde olur:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (3.22)$$

Burada T, V ve V_{ee} atomik birimlerde,

$$T = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.23)$$

$$V = \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.24)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}') \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.25)$$

olarak ifade edilir. Burada elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = (\Psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi) \quad (3.26)$$

ile verilir. $\Psi, n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşim enerjileri de elektron yoğunluğunun fonksiyoneldir

$$F[n(\vec{r})] = (\Psi, (T + V_{ee}) \Psi). \quad (3.27)$$

Burada $F[n(\vec{r})]$, keyfi sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel fonksiyondur. Eğer bu fonksiyonel biliniyorsa basit bir elektron yoğunluğu için temel durum enerjisi ve yoğunluğunu bulmak kolaydır.

3.3.2. Kohn-Sham denklemleri

Kohn ve Sham çok-elektron sistemleri için değişim ve korelasyon etkilerini de içeren bir formülasyon verdiler (1965) (Akkuş, 2007). Bu formülasyonda temel değişken elektron yoğunluğu olup etkileşmeyen bir sistem ele alınmıştır. Bu denklemler aşağıdaki şekilde verilmişlerdir:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.28)$$

$$V_{\text{etk}}[n(\vec{r})] = V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.29)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{etk}}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (3.30)$$

Yukarıda yazılan denklem 3.28, 3.29 ve 3.30 Kohn-Sham denklemleri olarak bilinirler. Burada kullanılan temel değişken elektron yoğunluğudur ve diğer tüm terimler elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilir.

Kohn-Sham denklemlerinde izlenen yöntem şöyledir. Başlangıç olarak bir tahmini elektron yoğunluğu seçilir. Bu tahmini elektron yoğunluğu 3.28 denklemine yerine yazılır burada bulunan dalga fonksiyonu ile yeni elektron yoğunluğu elde edilir. Bu elde edilen yeni elektron yoğunluğu ile başta öne sürülen elektron yoğunluğu karşılaştırılır. Her iki elektron yoğunluğu arasında uyuma olursa toplam enerji hesaplanır eğer uyuma olmazsa yeniden bir tahmini elektron yoğunluğu öne sürülür ve doğru elektron yoğunluğu bulununcaya kadar bu döngü devam eder. Yani; ilk olarak tahmini $n(r)$ elektron yoğunluğu 3.29 denklemine kullanılıp, V_{etk} etkin potansiyeli hesaplanır. Sonra 3.30 denklemi ile ϵ_i toplam enerjisi ve $\phi_i(\vec{r})$ fonksiyonu hesaplanır. $\phi_i(\vec{r})$ fonksiyonu 2.28 denklemine yerine yazılıp yeni bir $n(r)$ elektron yoğunluğu hesaplanır. 3.29 ve 3.30 denklemleri yukarıdaki şekilde yine işletilir. Sonuçta ϵ_{i+1} ve

$\phi_{i+1}(\vec{r})$ değerleri elde edilir. Bu basamak tekrarlanarak devam eder. Daha sonra ε_{i+1} ve ε_i yani ardışık iki toplam enerji değerleri arasındaki fark hesaplamayı durdurma kriterinden düşük ise işlem kesilir ve en son $\phi_i(\vec{r})$ fonksiyonu vasıtasıyla belirli bir hasasiyet içerisinde doğru elektron yoğunluğu da bulunmuş olur. Kohn-Sham denklemlerindeki değişim ve korelasyon terimi bilinmemektedir. Değişim ve korelasyon terimlerini bulmak için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Genel olarak en çok kullanılan yoğunluk oluşturma yaklaşımları, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve geliştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA).

3.3.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

LDA, Kohn-Sham denklemlerindeki değiş-tokuş ve korelasyon terimleri için mevcut olan belirsizliği ortadan kaldırmak amacıyla kullanılan bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, elektron yoğunluğunun uzay boyunca değişmez kaldığı durumlarda kullanılır. Tüm LDA fonksiyonelleri genelde aşağıdaki şekilde ifade edilirler.

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) \quad (3.31)$$

Burada ε_{xc} elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir.

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n) \quad (3.32)$$

olarak yazılır ve $\varepsilon_x(n)$ değişim enerjisi, $\varepsilon_c(n)$ korelasyon enerjisidir.

3.3.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Kohn-Sham denklemlerindeki değiş-tokuş ve korelasyon terimlerindeki eksikliği çözümlenmeye çalışan bir diğer yaklaşım GGA'dır. Bu yaklaşımda yoğunluğun uzaysal değişimi hesaba katılır. Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı göz önüne alınarak hesaplamalar yapılır ve buna bağlı olarak elektron yoğunluğu her yerde aynı değildir. GGA'da değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (3.33)$$

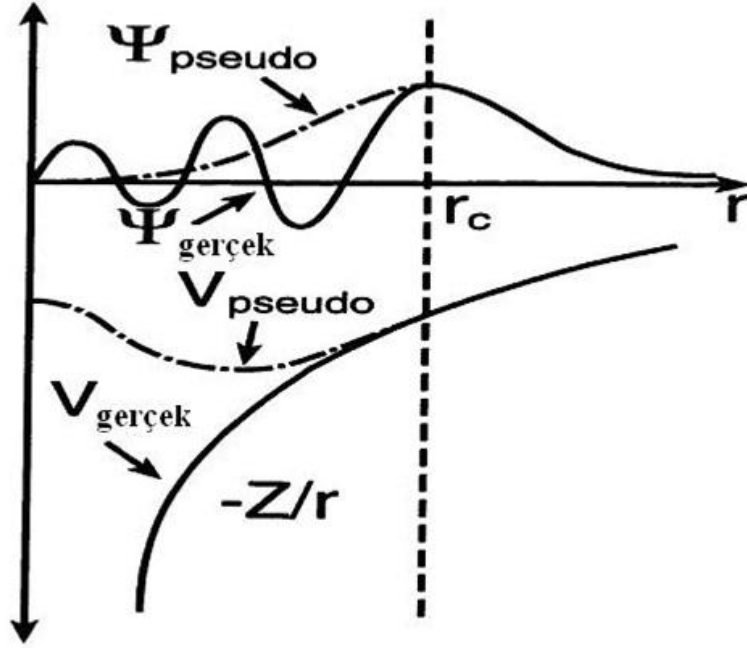
$$\varepsilon_{xc}(n) \neq \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c(n) \quad (3.34)$$

şeklinde verilir. GGA ile LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuç vereceği kesin değildir. Bazı sistemlerde GGA iyi sonuç verirken bazı sistemlerde LDA daha net sonuçlar verir. Aynı malzemenin hesaplanacak özelliğine göre de hangi yaklaşımın daha doğru sonuç vereceği değişebilir.

3.4. Pseudo-Potansiyel Metodu

Ortogonalize düzlem dalga metoduna, (Herring, 1940) dayanan pseudo-potansiyel yöntemi (Philips, 1958; Cohen ve Heine, 1970; Yin ve Cohen, 1982) çok az sayıda düzlem dalga setlerinin kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının yazılmasına olanak verir. Çekirdeğin içteki yörüngelerine yerleşen orbitaller, kor elektronlar olarak bilinen çekirdek elektronlarıdır. Valans elektronları ise son yörüngede bulunan orbitallere yerleşmiş olan değerlik elektronlarıdır. Pseudo-potansiyel yaklaşımına göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde sadece değerlik elektronları etkili olur. Pseudo-potansiyeller ab-initio yöntemi kullanılarak elde edilir. Aşağıda Şekil 3.9'da elektronların hissettiği gerçek ve pseudo-potansiyellerin ve onlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi verilmiştir.

Pseudo-potansiyellere ihtiyaç duyulmasının sebebi, atomun son yörüngesinde bulunan valans elektronlar yüksek kinetik enerjiye sahiptirler. Bu nedenle valans elektronları yüksek bir hıza sahip olurlar. Titreşim esnasında bu elektronlar bazı durumlarda kor bölgeye girerler. Bu bölgede bulunan valans elektronları temsil eden dalga fonksiyonları çok fazla düğüm noktasına sahip olurlar. Her düğüm noktası etrafında potansiyeli temsil eden dalga fonksiyonunu Fourier serisine açmak gerekir ve bu da işlemleri daha karmaşık hale getirir. Fakat yukarıdaki şekilde de görüldüğü üzere üretilen pseudo-potansiyelle karşılık gelen pseudo dalga fonksiyonu kor yarıçap bölgesi içinde neredeyse hiç düğüm noktası içermez ve bu da işlemlerde kolaylık sağlar. Şekil 3.3'da görüldüğü gibi kabuk bölgesi dışında her iki potansiyel ve dalga fonksiyonları birbirinin aynısıdır. İyi bir pseudo-potansiyel kor elektronları bölgesinde, yani kor yarıçapından içeride hemen hemen hiç düğüm yapmamalı, kor bölgesi dışında da gerçek potansiyelle örtüşmelidir.



Şekil 3.9. Elektronların hissettiği gerçek ve pseudo-potansiyellere karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi (Antoncik,1959; Phillips ve Kleinman, 1959).

3.5. Durum Yoğunluğu

Birim enerji aralığındaki elektronların sayısına durum yoğunluğu denir. Bir kristal incelenirken malzemenin yalıtkan, yarıiletken veya iletken olduğu bilgisini durum yoğunluğu eğrisi (DOS) verir. Durum yoğunluğu

$$D(\omega) = \frac{dN}{dE} \quad (3.35)$$

şeklinde yazılır. Burada N elektronların sayısı ve E enerjidir.

3.6. Optik Özellikler

Malzeme üzerine gönderilen ışık demeti malzeme üzerinde çeşitli işlemlere tabi tutulur. Işığın bir kısmı malzemedan saçılır veya emilir. Malzemenin ışığa verdiği bu tepkiler malzemenin kompleks dielektrik fonksiyonu yardımıyla belirlenir. Kompleks dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımlardan oluşur. Kompleks dielektrik fonksiyonu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.36)$$

şeklinde yazılır. Burada ε_1 ve ε_2 sırasıyla kompleks dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımlarıdır ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.37)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.38)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları kullanılarak bir katının kırılma indisi, yansıtıcılık katsayısı, sönüm katsayısı gibi optik sabitler belirlenebilir.

3.6.1. Optik sabitler

Enerji kayıp fonksiyonu: Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri yardımıyla hesaplanır. Bu fonksiyon yüzey ve hacimde kaybolan enerji değerini gösterir. Enerji kayıp fonksiyonu yüzey için $L_Y(\omega)$, hacim için ise $L_H(\omega)$ ile gösterilir ve bunlar

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

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

şeklinde ifade edilir.

Kırılma indisi: Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri ile hesaplanır ve

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

şeklinde yazılır.

Sönüm katsayısı: Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri ile hesaplanır ve

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

olarak ifade edilir.

Yansıtıcılık katsayısı: Elde edilen kırılma indisi ve sönüm katsayısı bağıntıları ile yansıtıcılık katsayısı elde edilebilir ve

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

bağıntısıyla ifade edilir.

Soğurma katsayısı: Foton enerjisi ve sönüm katsayısı bağıntıları ile soğurma katsayısı elde edilebilir ve

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

şeklinde yazılır.

Valans elektronların etkin sayısı: N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronların etkin sayısı hakkında bilgi verir ve

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

şeklinde ifade edilir. Denklem (3.45)'deki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m ise sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir. Bu denklem birinci toplam kuralı olarak adlandırılır.

Etkin optik dielektrik sabiti: İkinci toplam kuralı etkin optik dielektrik sabitini verir ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arasındaki geçişlerin dielektrik sabitine katkısını belirler ve

$$\varepsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \varepsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (3.46)$$

denklemini ile ifade edilir.

4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında ortorombik yapıya sahip olan perovskit RbCdBr_3 kristalinin bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (YFT) ab-initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab-initio yöntemine dayalı paket programlarından ABINIT (Gonze ve ark., 2002) ve Wien2k (Blaha ve ark., 2001) yazılım programları kullanıldı ve yoğunluk fonksiyonel teorisinde LDA ve GGA yaklaşımları kullanıldı. Pseudo-potansiyeller içinde Troullier-Martins norm conserving pseudo-potansiyelleri tercih edildi. Bu metodlar ışığında perovskit RbCdBr_3 kristalinin yapısal özellikleri, durum yoğunluğu (DOS), elektronik bant yapısı ve optik özellikleri incelendi.

4.1. Perovskit RbCdBr_3 Kristalinin Yapısal Optimizasyonu

RbCdBr_3 kristali için yapılan yapısal optimizasyonu bölümünde toplam enerji-kesme enerjisi, toplam enerji- k noktalarının sayısı, toplam enerji-hacim değişimi, toplam enerji-basınç değişimi, hacim-basınç değişimleri, bant yapısı, durum yoğunluğu ve optik özellikler hesaplandı. Bu hesaplamalar sırasında GGA ve LDA yaklaşımları kullanıldı. GGA ve LDA yaklaşımına göre elde edilen sonuçların grafikleri verildi.

4.1.1. Kesme enerjisinin optimizasyonu

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir \vec{k} noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Payne ve ark., 1992) ve

$$\phi_k(r) = \sum_G c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeye göre, elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz sayıda bir düzlem dalga seti gereklidir. Fakat hesaplamalarda bu sonsuz düzlem dalga setine bir sınırlama getirilir. Sonuç olarak, yukarıdaki sonsuz toplam, sadece belirli bir değerden daha küçük kinetik enerjiye sahip çözümleri içerecek şekilde sonlandırılabilir (Akkuş, 2007). Kesme enerjisi,

$$E_{kes} = \frac{\hbar^2}{2m} G^2_{kes} \quad (4.2)$$

şeklinde yazılabilir. O zaman sonsuz toplam,

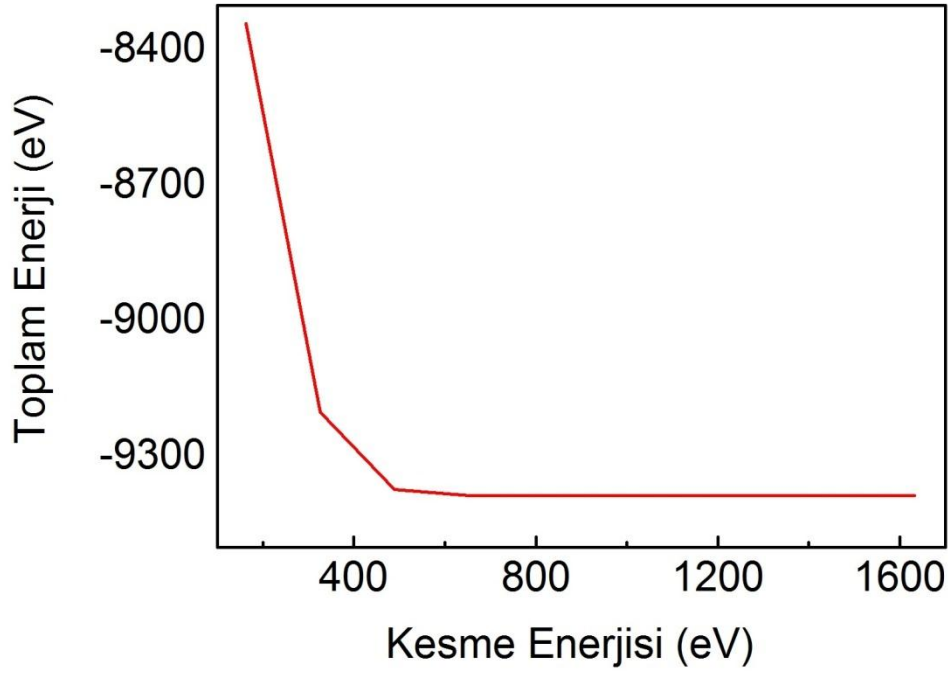
$$\phi_k(r) = \sum_{|G+k| < \tilde{G}_{kes}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (4.3)$$

ifadesine indirgenir. Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek, toplam enerji hesaplamalarında hataya neden olur. Ancak kesme enerjisinin değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir.

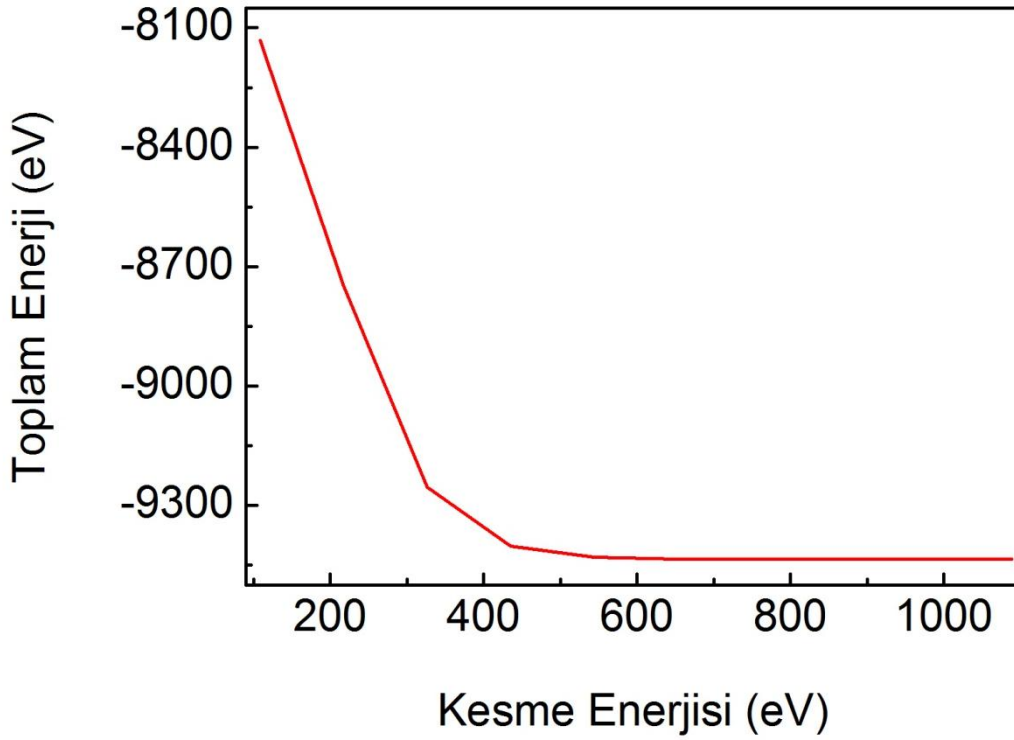
Bu çalışmanın ilk kısmında LDA ve GGA yaklaşımı kullanılarak kesme enerjisi için $E_{kes}-E_{top}$ optimizasyonu yapıldı. Bunun için ilk önce GGA yaklaşımı altında E_{kes} değerleri 108.845538 eV'den (4 Hartree) itibaren dörder dörder artırılarak buna karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplandı. Kesme enerjisinin toplam enerjiye göre grafiği aşağıdaki Şekil 4.1'deki gibidir. Şekilde de görüldüğü gibi toplam enerjinin 816.341535 eV (30 Hartree) kesme enerjisinden sonra sabit kaldığı görülmektedir. Kesme enerjisinin bu değerinden itibaren toplam enerjiye bir katkısı olmamakta ve toplam enerji sabit bir değerde devam etmektedir. Bundan sonraki aşamalarda sadece işlemleri uzattığı için kesme enerjisi çok küçük bir hataya karşılık 816.341535 eV (30 Hartree) değerinden itibaren kesildi ve kesme enerjisi 816.341535 eV (30 Hartree) olarak belirlendi.

Daha sonra LDA yaklaşımı altında aynı işlem tekrarlandı ve kesme enerjisinin toplam enerjiye göre grafiği aşağıdaki Şekil 4.2'de verildi. Bu yaklaşımda da kesme enerjisi 816.341535 eV (30 Hartree) olarak belirlendi.

LDA ve GGA yaklaşımları için bulunan aynı E_{kes} değeri olan 816.341535 eV (30 Hartree) sonraki tüm hesaplamalarda kullanıldı.



Şekil 4.1. GGA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-kesme enerjisi grafiği.



Şekil 4.2. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-kesme enerjisi grafiği.

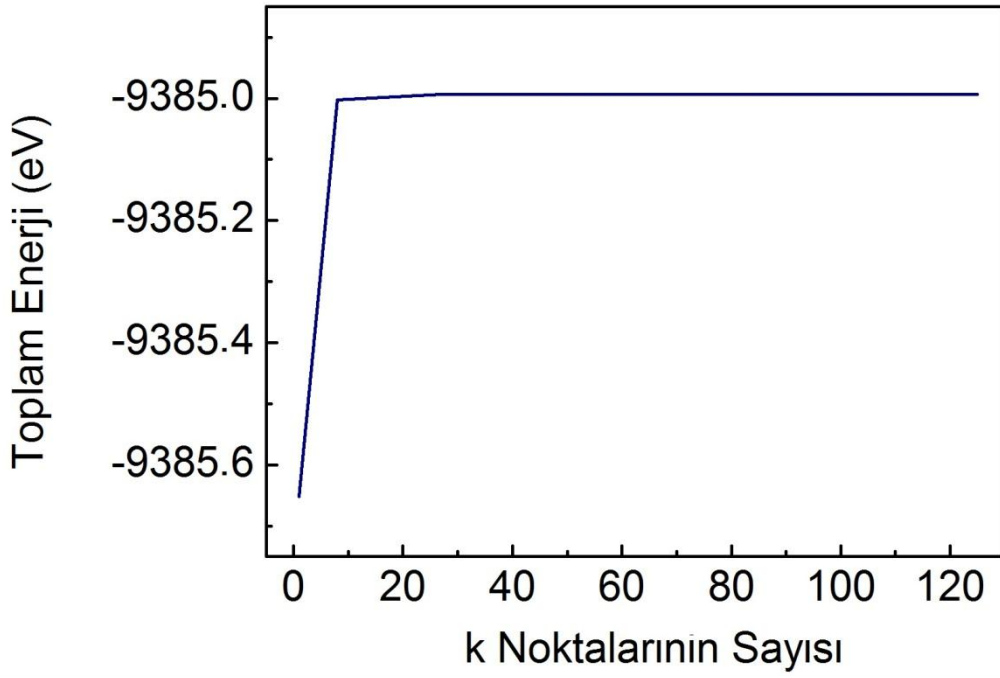
4.1.2. k noktaları sayısının optimizasyonu

Kristallerde birçok hesaplama dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun her bir \vec{k} noktasında değerini bilmek gereklidir ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan sonsuz sayıda da \vec{k} noktası vardır. Bu zorluğu aşmak için kullanılan çok yaygın bir çözüm Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilmiştir (Monkhorst-Pack, 1976). YFT paketlerinin çoğunda, k -noktalarının hesaplanması için bu metodun baz alınması için bir opsiyon verilmiştir. Bu metottaki temel mantık şudur.

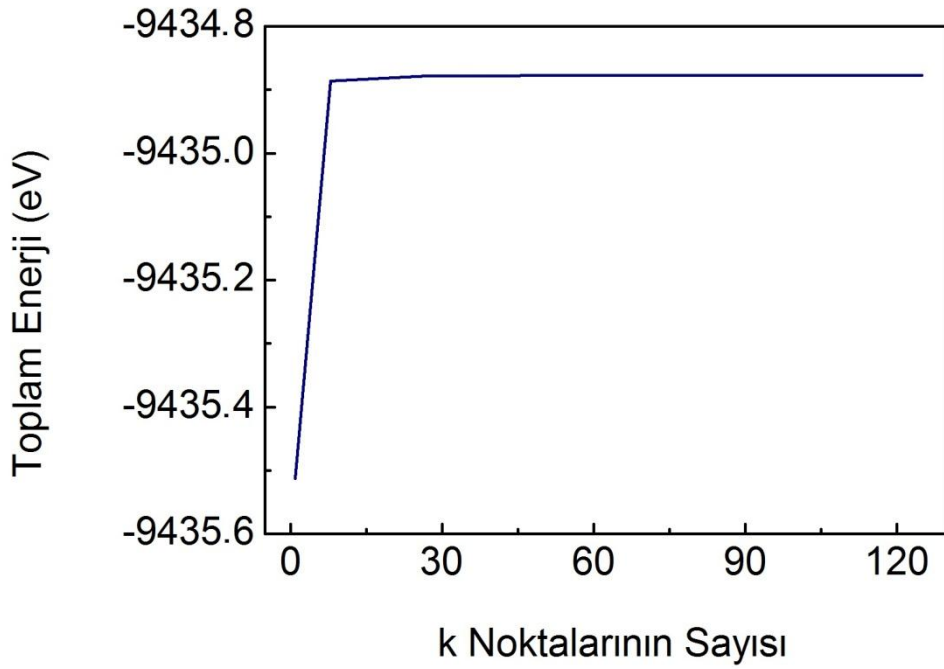
Elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın \vec{k} noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda \vec{k} noktasının yerine sadece bir tek \vec{k} noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla simetri kullanarak tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda bir \vec{k} noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Hesaplamalarda M -tane k -noktası kullanılırsa hesaplamalar genelde " $M \times M \times M$ "- k nokta kullanılıyor şeklinde etiketlenir (Sholl ve ark., 2012).

Bu çalışmada RbCdBr₃ kristali için yapılan k noktalarının optimizasyonu ve bu noktalara karşılık gelen toplam enerji grafikleri verilmiştir. Toplam enerji için kesme enerjisinin sabit kaldığı değer 816.341535 eV (30 Hartree) olarak kesme enerjisi optimizasyon kısmında belirlenmişti. LDA ve GGA yaklaşımları altında kesme enerjinin bu değeri kullanılarak k noktaları sayısının optimizasyonu yapıldı. Bu aşamada k noktalarının sayısı $2 \times 2 \times 2$ 'den itibaren başlatılarak $12 \times 12 \times 12$ 'ye kadar artırıldı. Burada k noktalarının sayısına karşılık gelen toplam enerji için grafik çizildi. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de LDA ve GGA yaklaşımlarına göre toplam enerjinin k noktalarının sayısına göre grafikleri verilmiştir.

Çizilen bu grafiklerde toplam enerjinin sabit olduğu k noktaları sayısı $6 \times 6 \times 6$ olarak belirlendi. Buna karşılık gelen k noktalarının sayısının değeri hem LDA ve hem GGA yaklaşımı için 27 olarak belirlendi. LDA ve GGA yaklaşımlarına göre hesaplanan kesme enerjisinin değeri, k noktalarının sayısı ve bu k noktalarının sayısının değerleri verilmiştir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.3. GGA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-k noktaları sayısı grafiği.



Şekil 4.4. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-k noktaları sayısı grafiği.

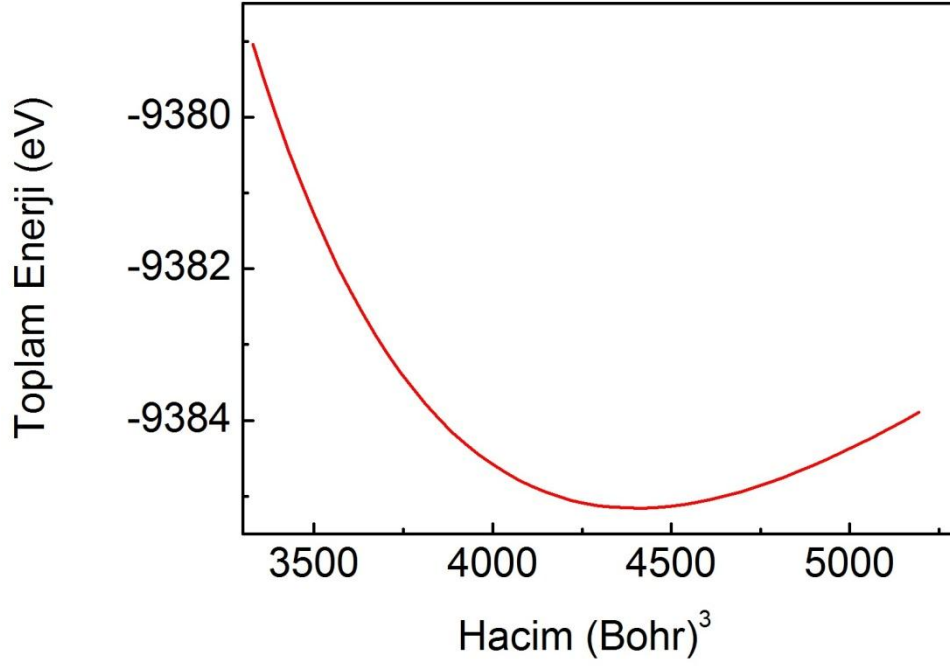
Çizelge 4.1. GGA ve LDA yaklaşımlarına göre hesaplanmış kesme enerjisi (E_{kes}), k noktalarının sayısı ve bu k noktalarına karşılık gelen k noktalarının sayısının değeri

	E_{kes} değeri	k Monkhorst- Pack	k noktalarının sayısının değeri
GGA	816.341535 eV (30 Hartree)	12× 12 × 12	27
LDA	816.341535 eV (30 Hartree)	12× 12 × 12	27

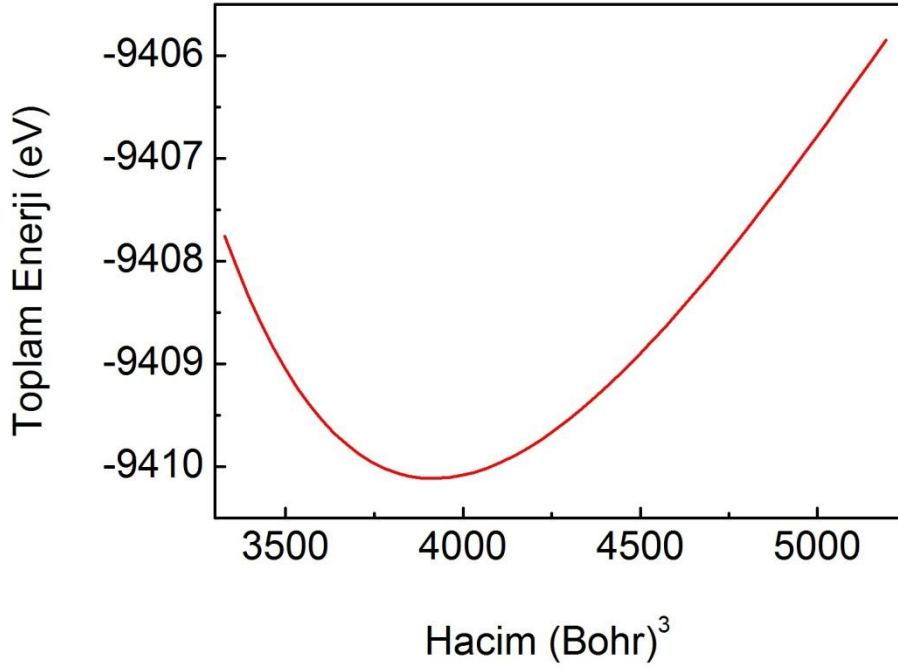
4.1.3. Hacim optimizasyonu

Bu bölümde amaç, eldeki kristalin mevcut deneysel örgü parametrelerini kullanarak teorik örgü parametrelerini bulup toplam enerji-hacim, toplam enerji-basınç ve hacim-basınç ifadeleri arasındaki ilişkiyi incelemektir. Bu çalışmada da RbCdBr₃ kristaline ait deneysel örgü parametrelerini kullanarak denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için kristalin toplam enerjileri, farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Hacim optimizasyonu için daha önce hesaplanan k noktalarının sayısı ve kesme enerji değerleri kullanıldı. Daha sonra toplam enerjiye karşılık gelen hacim ve basınç grafikleri ile kristalde basınç-hacim ilişkisi grafiği çizildi.

Tezin bu aşamasında ABINIT ve Wien2k programlarında hesaplamalar ayrı ayrı yapıldı. ABINIT programında GGA ve LDA yaklaşımları, Wien2k programında ise GGA yaklaşımı kullanıldı. RbCdBr₃ kristali birim hücresinde 20 atom bulunmakta olup ve bunların atomik pozisyonları verilmiştir (Çizelge 4.2). GGA ve LDA yaklaşımları yardımıyla hesaplanan RbCdBr₃ kristalinin toplam enerji-hacim grafikleri sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Hesaplanan hacim değerleri verilmiştir (Çizelge 4.4).



Şekil 4.5. GGA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-hacim grafiği.



Şekil 4.6. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-hacim grafiği.

Çizelge 4.2. RbCdBr₃ kristali için atomik pozisyonlar

Atom	x	y	z
Rb (1)	0.4305	0.2500	0.8260
Rb (2)	0.5695	0.7500	0.1740
Rb (3)	0.9305	0.2500	0.6740
Rb (4)	0.0695	0.7500	0.3260
Cd (1)	0.1651	0.2500	0.0564
Cd (2)	0.8349	0.7500	0.9436
Cd (3)	0.6651	0.2500	0.4436
Cd (4)	0.3349	0.7500	0.5564
Br1 (1)	0.2826	0.2500	0.2089
Br1(2)	0.7174	0.7500	0.7911
Br1(3)	0.7826	0.2500	0.2911
Br1(4)	0.2174	0.7500	0.7089
Br2(1)	0.1693	0.2500	0.4950
Br2(2)	0.8307	0.7500	0.5050
Br2(3)	0.6693	0.2500	0.0050
Br2(4)	0.3307	0.7500	0.9950
Br3(1)	0.0276	0.2500	0.8987
Br3(2)	0.9724	0.7500	0.1013
Br3(3)	0.5276	0.2500	0.6013
Br3(4)	0.4724	0.7500	0.3987

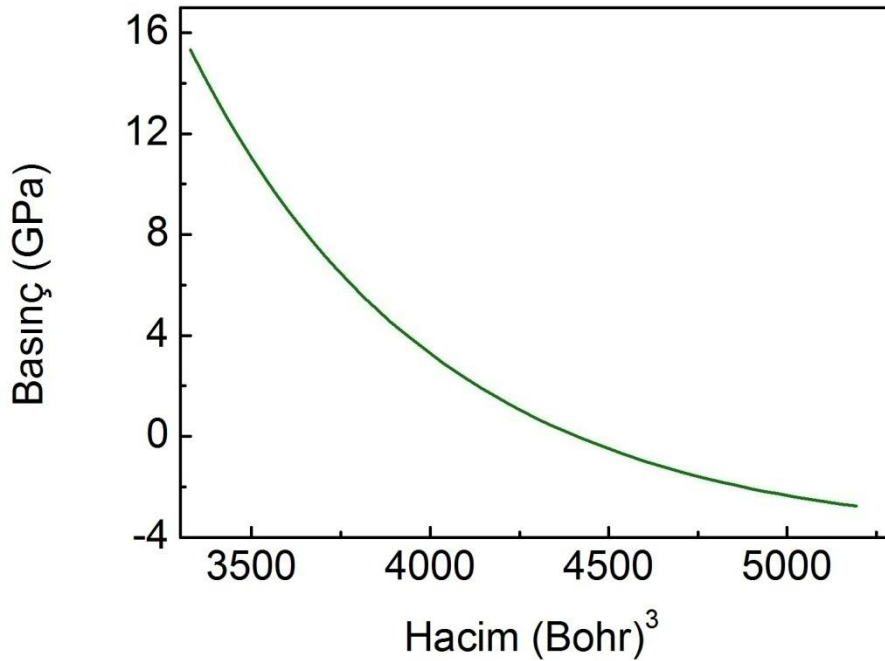
RbCdBr₃ kristali için yapılan hacim optimizasyonunda verilen deneysel örgü parametreleri GGA ve LDA yaklaşımları altında yeniden hesaplandı. Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri deneysel değerden büyük iken LDA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri deneysel değerden daha küçüktür. Yapılan hesaplamalar sonucunda görüldü ki GGA yaklaşımı altında elde edilen veriler deneysel değere daha yakındır.

GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak RbCdBr₃ kristali için elde edilen basınç-hacim grafikleri sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir. GGA ve LDA yaklaşımları altında çizilen hacim-basınç grafiklerinde görüldüğü gibi hacim değerleri artarken basınç değerleri azalmaktadır. Bu yaklaşımları kullanarak elde ettiğimiz

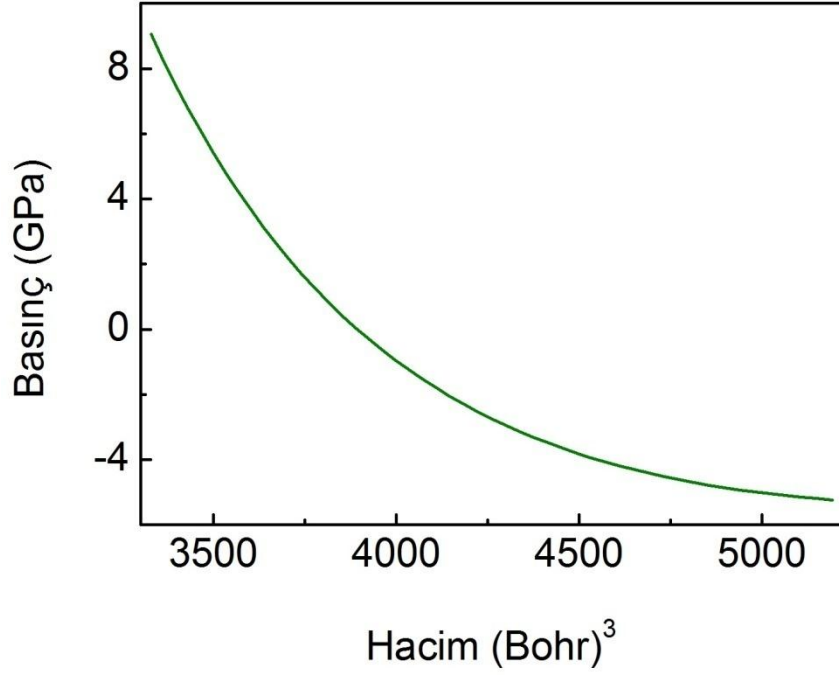
hesaplamalar sonucu LDA'da basıncın sıfır olduğu noktaya karşılık gelen hacim değeri yaklaşık olarak 3905 (Bohr)^3 ve GGA'da basıncın sıfır olduğu noktaya karşılık gelen hacim değeri yaklaşık olarak 4378 (Bohr)^3 olarak hesaplandı.

Çizelge 4.3. RbCdBr₃ kristalinin hesaplanan ve deneysel örgü parametreleri

Perovskit RbCdBr₃ kristalinin uzay grubu Pnma-62					
RbCdBr₃	Hesaplanan (LDA)	% Sapma LDA	Hesaplanan (GGA)	% Sapma GGA	Deneysel
a (Bohr)	17.545	1.6	18.091	1.4	17.831
b (Bohr)	7.655	3.7	8.201	3.1	7.941
c (Bohr)	29.207	1.4	29.753	0.8	29.493
Hacim(Bohr) ³	3905.45341	6.9	4378.98036	4.6	4176.08997

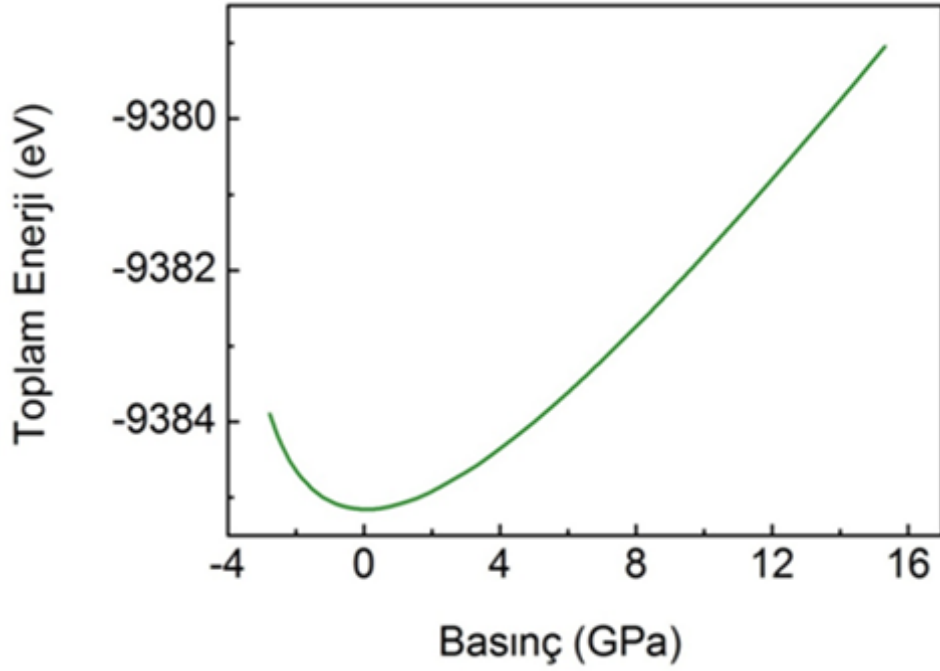


Şekil 4.7. GGA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için basınç-hacim grafiği.

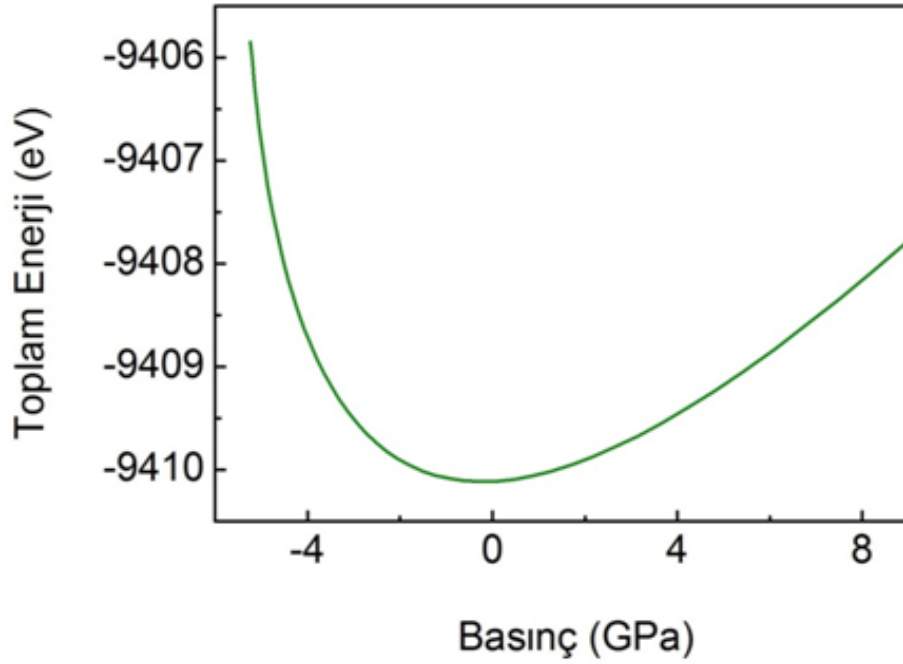


Şekil 4.8. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için basınç-hacim grafiği.

GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak RbCdBr₃ kristali için elde edilen toplam enerji-basınç grafikleri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. GGA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-basınç grafiği.



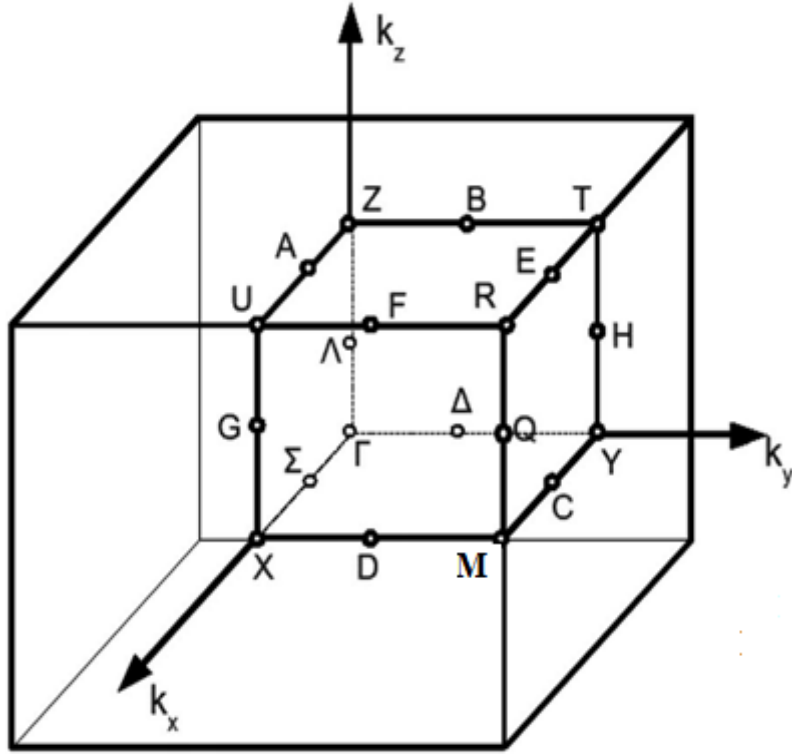
Şekil 4.10. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristali için toplam enerji-basınç grafiği.

GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak elde edilen toplam enerji-basınç grafiklerinde basıncın sıfır olduğu noktaya karşılık gelen toplam enerji değerleri GGA'de -9385.1736 eV , LDA'de ise -9410.12921 eV olarak hesaplandı.

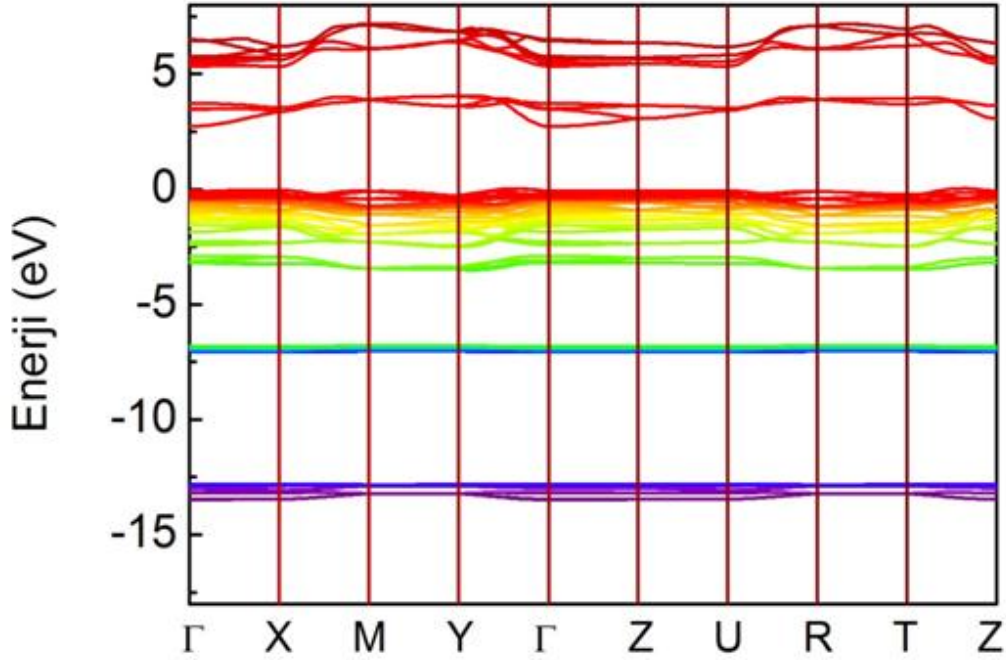
4.1.4. RbCdBr₃ kristalinin elektronik bant yapısı

Bu bölümde RbCdBr₃ kristalinin elektronik bant yapısı GGA ve LDA yaklaşımları yardımıyla incelendi. Bu yaklaşımlar altında perovskit RbCdBr₃ kristali için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak yüksek simetri yönlerine karşılık gelen RbCdBr₃ kristalinin elektronik bant yapısı elde edildi.

Şekil 4.11'de gösterilen yüksek simetri noktalarına göre elde edilen ortorombik yapıdaki RbCdBr₃ kristalinin yüksek simetri noktalarının koordinatları: $\Gamma(0.0,0.0,0.0)$, $X(0.5,0.0,0.0)$, $M(0.5,0.5,0.0)$, $Y(0.0,0.5,0.0)$, $\Gamma(0.0,0.0,0.0)$, $Z(0.0,0.0,0.5)$, $U(0.5,0.0,0.5)$, $R(0.5,0.5,0.5)$, $T(0.0,0.5,0.5)$ ve $Z(0.0,0.0,0.5)$ şeklindedir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.15'de RbCdBr₃ kristalinin sırasıyla GGA ve LDA yaklaşımları altında elektronik bant yapısı gösterilmektedir.



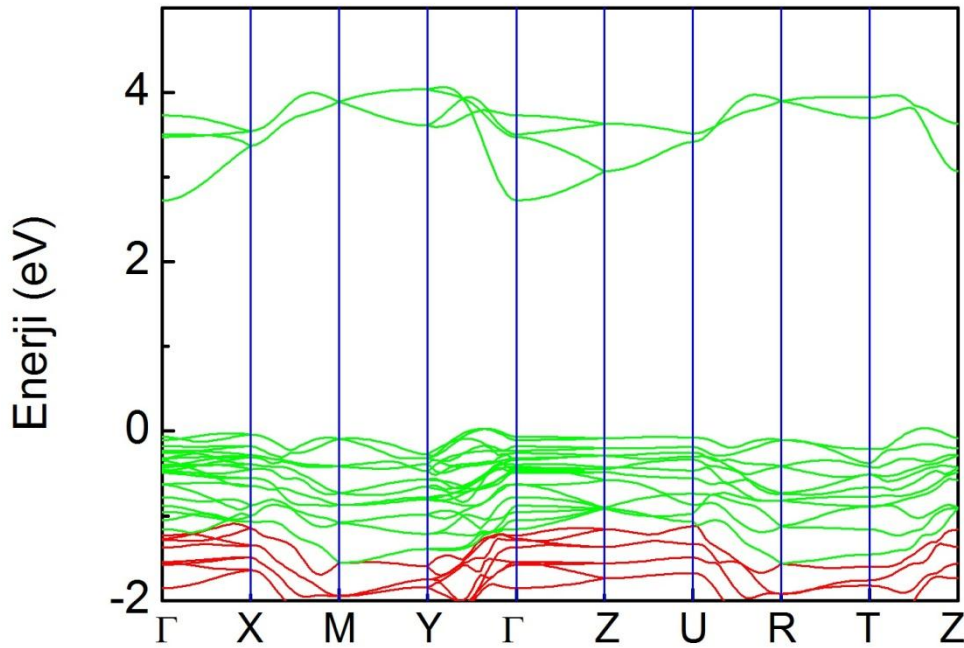
Şekil 4.11. Perovskit RbCdBr_3 kristalinin birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.



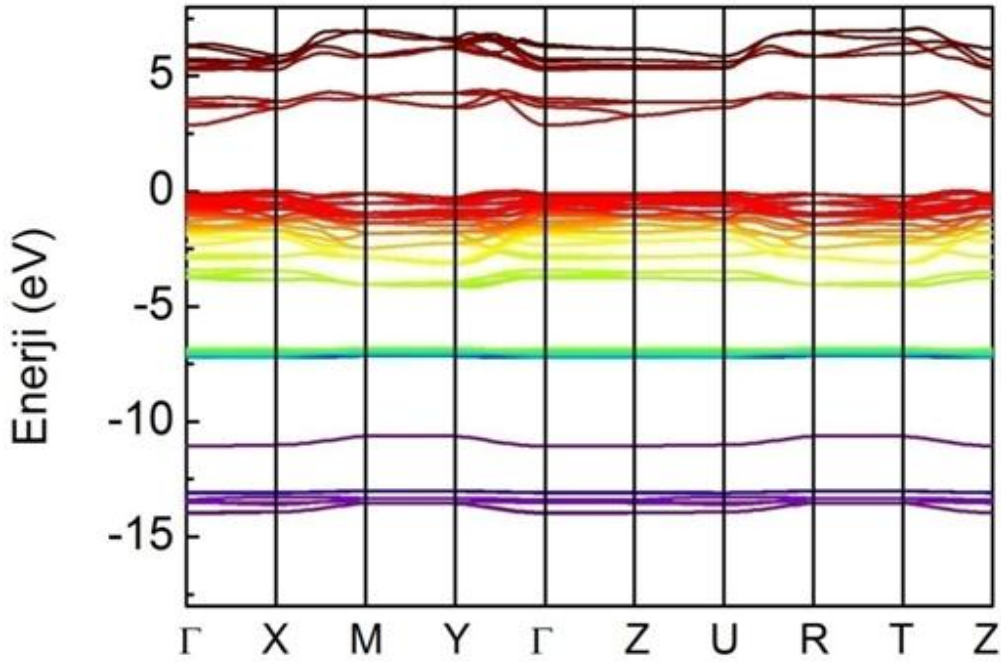
Şekil 4.12. GGA yaklaşımına göre RbCdBr_3 kristalinin elektronik bant yapısı.

GGA yaklaşımı altında RbCdBr_3 kristalinin elektronik bant yapısı Şekil 4.12'deki gibi elde edilmiştir. Şekil 4.12'nin enerji eksenini -2 eV ve 5 eV bölgesinde

incelendiğinde yasak bant aralığı net bir şekilde görülmektedir ve bu yasak bant aralığı Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi valans bandının tepesi $T - Z$ simetri noktaları arasında iken iletkenlik bandını dibi Γ simetri noktasındadır. Yani bu kristal indirek bir bant aralığına sahiptir. Çünkü valans bandının tepesi ile iletkenlik bandının dibi aynı simetri noktasına denk gelmemektedirler. İletkenlik bandının minimum olduğu değer 2.72576 eV ve valans bandının maksimum olduğu $T - Z$ simetri noktası 0.03295 eV olarak elde edildi. İletkenlik bandının dibi ile valans bandının tepesi arasındaki fark, yani yasak bant aralığı 2.69281 eV olarak hesaplandı. Elde edilen bu yasak bant aralığı dikkate alındığında RbCdBr_3 kristalinin bir yarıiletken malzeme olduğu söylenebilir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi bütün simetri noktaları civarında dejenerelik söz konusudur. Fakat simetri noktaları civarında uzaklaştığımızda dejenerelik ortadan kalkar. Bu şekli incelediğimizde valans bandın üst kısmında enerjinin dalga vektörüne göre değişim $\Gamma - X$, $\Gamma - Z$ ve $Z-U$ yüksek simetri noktaları arasında çok az iken, diğer yüksek simetri noktaları arasında ise belirgin bir değişim mevcuttur.

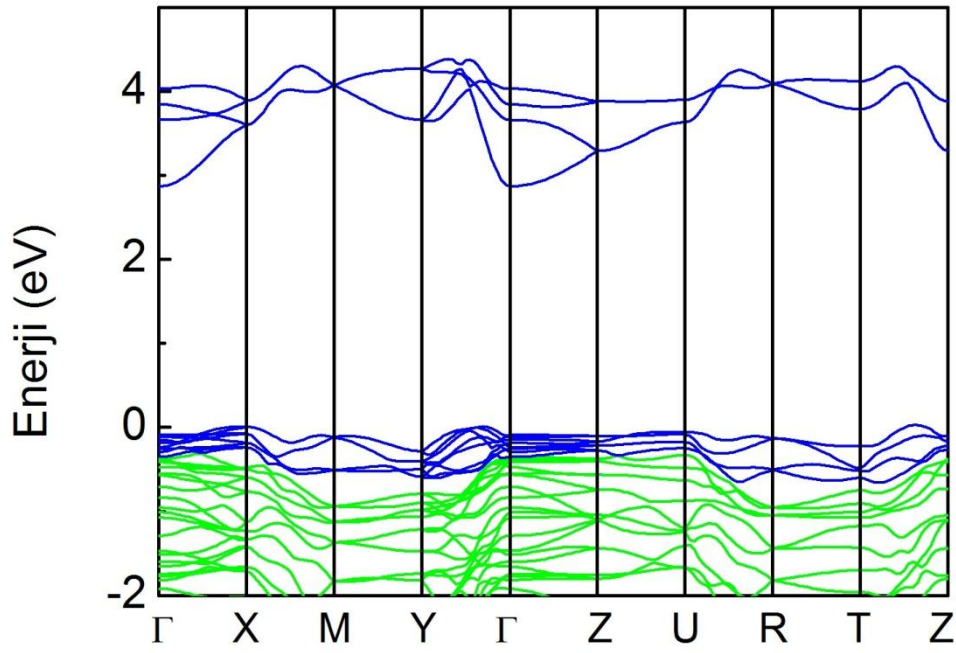


Şekil 4.13. GGA yaklaşımına göre RbCdBr_3 kristalinin -2 eV ve 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı.



Şekil 4.14. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristalinin elektronik bant yapısı.

LDA yaklaşımı altında RbCdBr₃ kristalinin elektronik bant yapısı Şekil 4.14'deki gibi elde edilmiştir. Şekil 4.14'nin enerji eksenini -2 eV ve 5 eV bölgesinde incelendiğinde, burada da yasak bant aralığı net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi valans bandının tepesi yine $T - Z$ simetri noktaları arasında iken iletkenlik bandının dibinde yine Γ simetri noktasındadır. Yani bu kristal LDA sonucuna göre de indirek bir bant aralığına sahiptir. İletkenlik bandının minimum olduğu değer 2.87213 eV , valans bandının maksimum olduğu değer 0.00269 eV , iletkenlik bandının dibini ile valans bandının tepesi arasındaki fark yani yasak bant aralığı ise 2.77987 eV olarak hesaplandı. Yani; LDA yaklaşımında bu kristalin bir yarıiletken malzeme olduğu söylenebilir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi yine bütün simetri noktaları civarında dejenerelik varken simetri noktalarından uzaklaşıldığında dejenerelik ortadan kalkmaktadır. Valans bandının üst kısmındaki enerjinin dalga vektörüne göre değişim $\Gamma - Z$ ve $Z - U$ yüksek simetri noktalarında neredeyse yok iken, diğer yüksek simetri noktalarında ise belirgin olarak mevcuttur.



Şekil 4.15. LDA yaklaşımına göre RbCdBr₃ kristalinin -2 eV ve 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı.

Aşağıdaki Çizelge 4.4’de ABINIT ve Wien2k paket programlarında GGA ve LDA yaklaşımlarına göre ayrı ayrı elde edilen yasak bant aralıkları verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında bu iki yaklaşımda yasak bant aralığı birbirine yakın değerde olduğu görülmektedir. Bu yasak band aralığı dikkate alınarak RbCdBr₃ kristalinin yarıiletken bir malzeme olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.4. RbCdBr₃ kristalinin farklı yaklaşımlara göre yasak bant genişliği

	Yasak bant aralığı (eV)	Paket programı
GGA	2.34395	Wien2k
GGA	2.69281	ABINIT
LDA	2.77987	ABINIT

Çizelge 4.5. Perovskit RbCdBr_3 kristalinin yüksek simetri noktalarına göre enerji dağılımı

	GGA	LDA		GGA	LDA
$E_{\Gamma-\Gamma}$	2.752	2.861	E_{M-U}	3.499	3.736
$E_{\Gamma-X}$	3.402	3.368	E_{M-R}	3.783	3.891
$E_{\Gamma-M}$	3.640	3.656	E_{M-T}	3.167	3.412
$E_{\Gamma-Y}$	2.768	2.883	E_{Y-Y}	2.714	2.881
$E_{\Gamma-Z}$	3.096	3.284	E_{Y-Z}	3.042	3.282
$E_{\Gamma-U}$	3.441	3.625	E_{Y-U}	3.387	3.623
$E_{\Gamma-R}$	3.725	3.780	E_{Y-R}	3.671	3.778
$E_{\Gamma-T}$	3.109	3.301	E_{Y-T}	3.054	3.299
E_{X-X}	3.408	3.598	E_{Z-Z}	3.139	3.347
E_{X-M}	3.653	3.661	E_{Z-U}	3.484	3.688
E_{X-Y}	2.782	2.888	E_{Z-R}	3.768	3.843
E_{X-Z}	3.110	3.288	E_{Z-T}	3.151	3.364
E_{X-U}	3.455	3.629	E_{U-U}	3.487	3.688
E_{X-R}	3.739	3.784	E_{U-R}	3.771	3.842
E_{X-T}	3.122	3.305	E_{U-T}	3.155	3.363
E_{M-M}	3.698	3.768	E_{R-R}	3.802	3.919
E_{M-Y}	2.826	2.995	E_{R-T}	3.185	3.440
E_{M-Z}	3.154	3.395	E_{T-T}	3.049	3.035

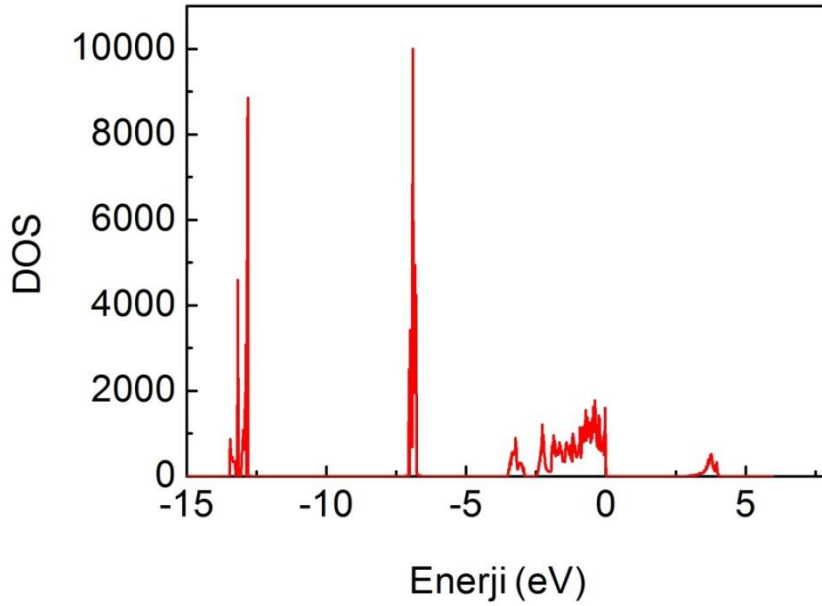
Ayrıca Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi, yüksek simetri noktalarına göre valans bandın tepesi ile iletim bandının dibine göre enerji dağılımı incelendiğinde, yasak band aralığının valans bandının tepesi E_{T-Z} ile iletim bandının E_{Γ} dibine karşılık geldiği görülmektedir.

4.1.5. Durum yoğunluğu

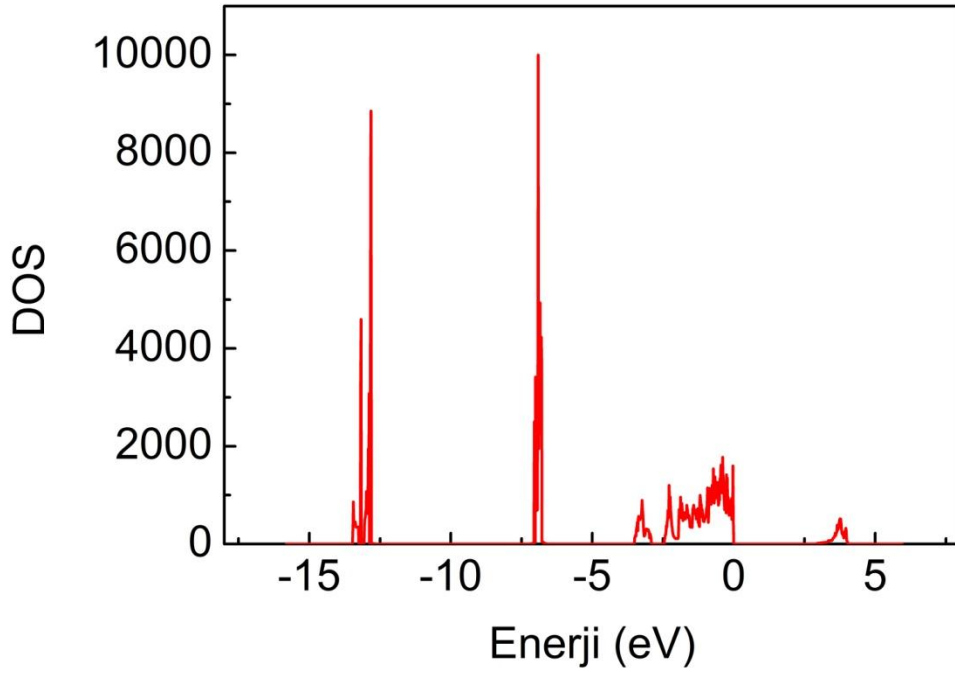
ABINIT paket programında RbCdBr_3 kristalinin durum yoğunluğu LDA ve GGA yaklaşımları altında ayrı ayrı incelendi. GGA ve LDA yaklaşımları altında kristalin toplam durum yoğunluğu hesaplanarak grafikleri çizildi. Ayrıca, kristali oluşturan her bir elementin toplam durum yoğunluğuna yaptığı katkı ise Wien2k paket

programı yardımıyla GGA yaklaşımına göre hesaplanarak grafikte gösterildi. Şekil 4.16'da LDA yaklaşımına göre hesaplanan durum yoğunluk grafiği verilmiştir. Şekilde kristalin durum yoğunluğu -15 eV ile 5 eV enerji aralığında gösterilmektedir. Grafiğe göre -15 eV 'den 0 eV enerji değerine kadar valans elektronların durum yoğunluğuna katkısı oldukça fazladır, 0 eV ile 5 eV arasında iletkenlik elektronların durum yoğunluğuna katkısı çok azdır. Bu grafiğe bakıldığında da, yasak bant aralığı görüldüğünden malzemenin yarıiletken karakterde olduğu söylenebilir.

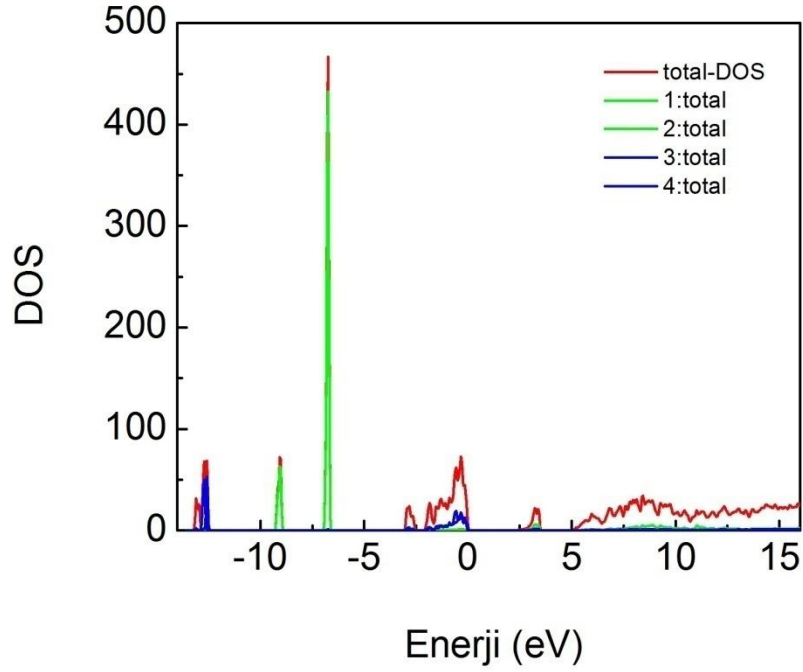
Wien2k paket programı yardımıyla GGA yaklaşımına göre RbCdBr_3 kristalini oluşturan her bir elementin toplam durum yoğunluğuna katkısı hesaplandı. Bu elementlerin toplam durum yoğunluğuna olan katkılarının yanı sıra aynı zamanda farklı enerji seviyelerinden gelen katkılarda hesaplanmış ve aşağıdaki Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



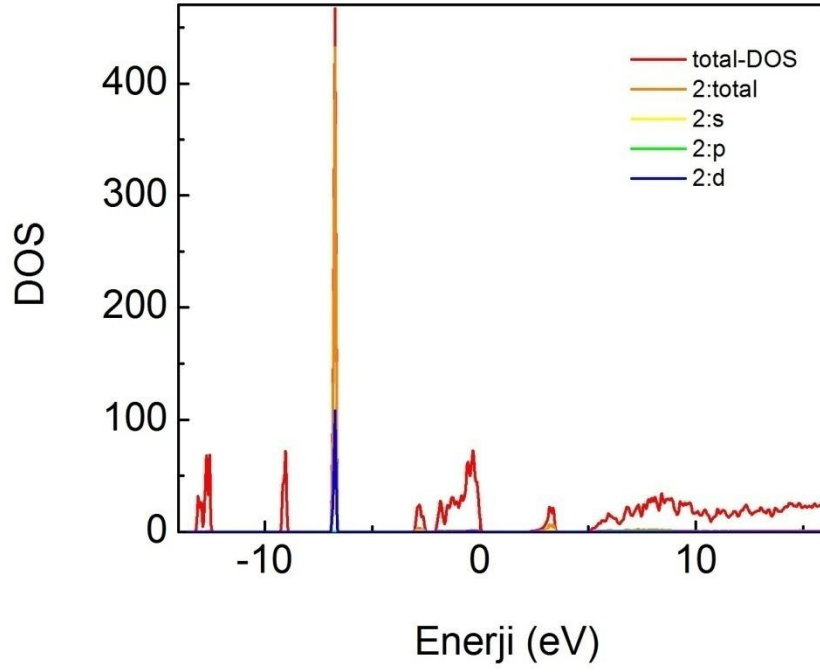
Şekil 4.16. RbCdBr_3 kristalinin LDA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



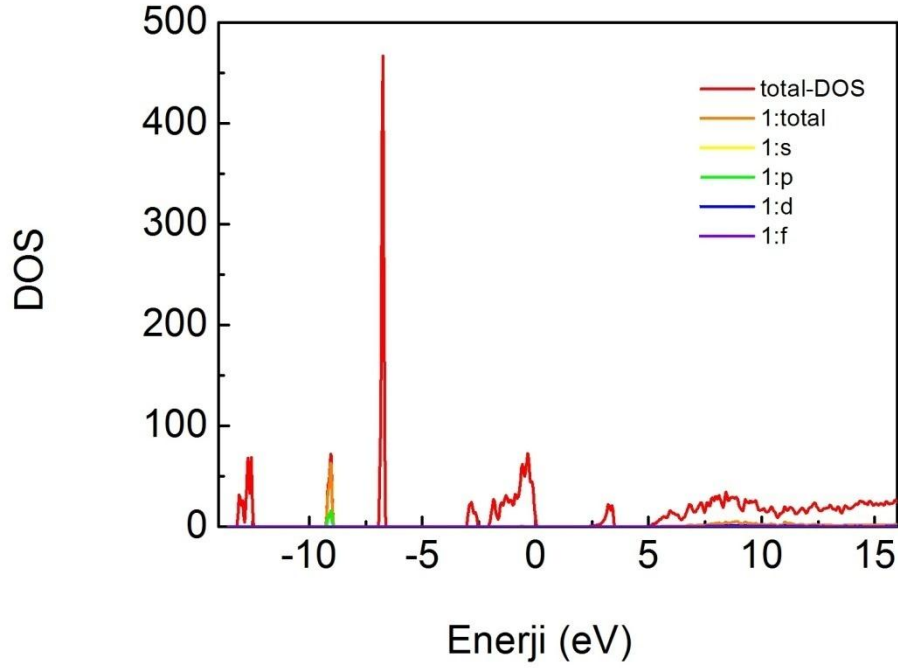
Şekil 4.17. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



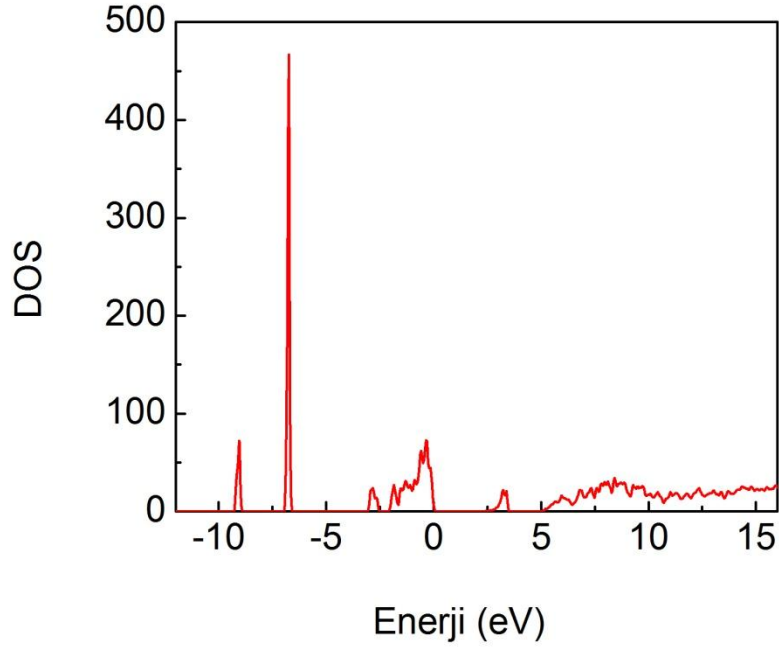
Şekil 4.18. GGA yaklaşımına göre Br elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil 4.19. GGA yaklaşımına göre Cd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil.4.20. GGA yaklaşımına göre Rb elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil 4.21. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği (Wien2k).

4.1.6. Optik özellikler

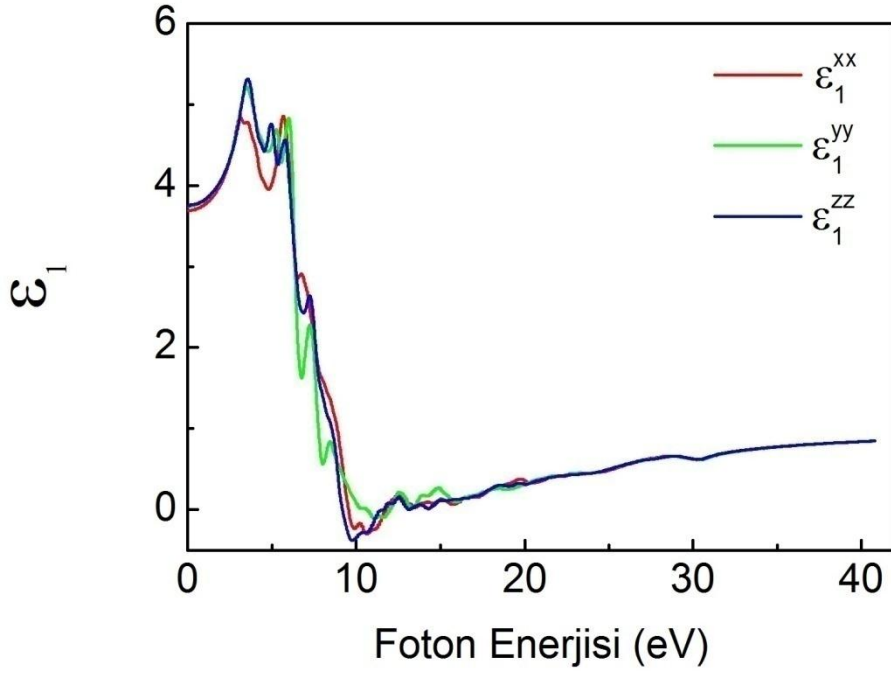
Bu aşamada LDA ve GGA yaklaşımlarına göre RbCdBr₃ kristalinin optik özellikleri hesaplandı. Malzemenin kompleks dielektrik fonksiyonu, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yansıtıcılık katsayısı, soğurma katsayısı, etkin optik dielektrik sabiti ve valans elektronlarının etkin sayısı gibi optik sabitlerinin foton enerjisine karşı değişimleri incelendi. Çıkan sonuçlara göre grafikler çizildi. Bu malzeme hakkında ne deneysel ne de teorik bir çalışma bulunmadığından dolayı sonuçlar karşılaştırılmadı.

4.1.6.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu

Kompleks dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımlardan oluşmaktadır. Malzemenin diğer tüm optik özellikleri dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımlarının yardımıyla hesaplanır. Bu fonksiyonun reel kısmı malzemenin fiziksel özelliklerini gösterirken sanal kısmı ise malzemedeki foton enerji kayıplarını ifade eder.

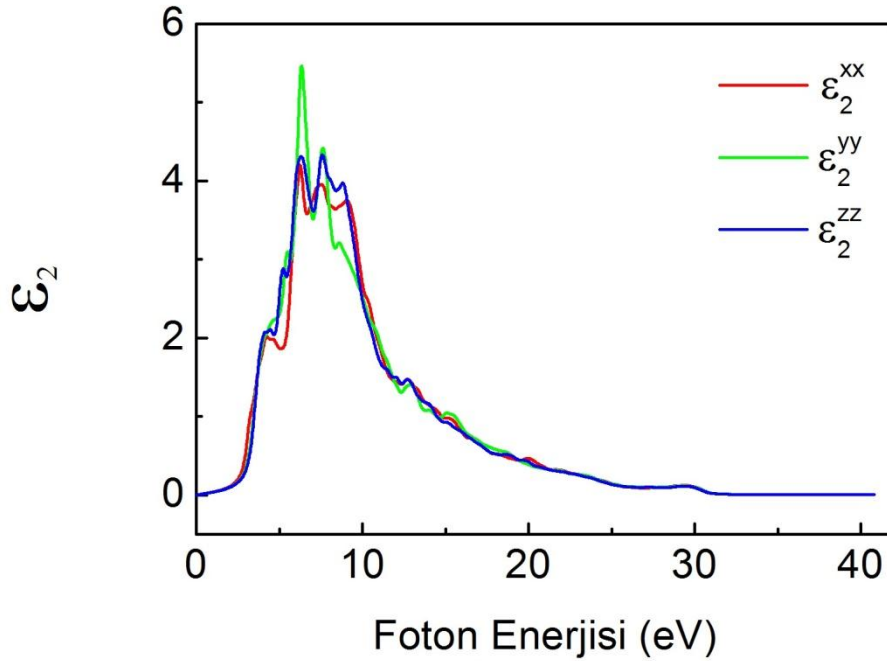
Aşağıdaki şekillerde dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımlarının x, y ve z kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı gösterdikleri değişimler hem GGA ve

hemde LDA yaklaşımları ile gösterilmiştir. RbCdBr_3 kristali ortorombik bir yapıya sahip olduğu için kristalin fiziksel özellikleri yöne bağlıdır. Yani; her üç eksen için fiziksel özellikler farklıdır. Şekil 4.22’de RbCdBr_3 kristalinin GGA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerin grafiği verilmiştir. Şekil 4.22’deki grafik incelendiğinde, x-kristal eksenini yönünde 3.35 ve 5.66 eV foton enerji değerlerinde iki pik, y-kristal eksenini yönünde 5.91 eV foton enerji değerinde bir pik ve z-kristal eksenini yönünde 3.56 ile 4.93 eV foton enerji değerinde iki pik görülmektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi genel olarak foton enerjisi artarken 0 ile 3 eV kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı artmakta, 3 ile 4.5 eV kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı azalmakta, 4.5 ile 5.5 eV foton enerji aralığında kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı artmakta, 5.5 ile 10. eV foton enerji dielektrik fonksiyonunun reel kısmı çok hızlı bir şekilde azalmakta ve 10 ile 40 eV foton enerji aralığında dielektrik fonksiyonunun reel kısmı çok düşük bir artış göstermektedir. Foton enerjisinin artmasıyla kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmının azaldığı bölgeler anormal dispersiyon karakteristiği olarak tanımlanır. Bu bölgenin dışında kalan diğer bölgeler ise normal dispersiyon karakteristiği olarak tanımlanır. Burada kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı, x-kristal eksenini yönünde 9.4 ve 11.6 eV foton enerji değerlerinde, y-kristal eksenini yönünde 10.6 ve 11.9 eV değerlerinde ve z-kristal eksenini yönünde de 9.0, 11.6 ve 13.0 eV foton enerji değerlerinde sıfır olmaktadır (Çizelge 4.7). Bu noktalarda bandlar arası elektron geçişi olmamaktadır. Çünkü bu noktalarda elektron gazı pozitif iyonlara göre bir bütün olarak yer değiştirir. Buna plazma salınımı denilmektedir. Plazma salınımının kuantumuna plazmon adı verilir. Şekil 4.22’de görüldüğü gibi GGA yaklaşımı altında RbCdBr_3 kristalinin statik dielektrik sabitinin değeri 3.7067’dir.



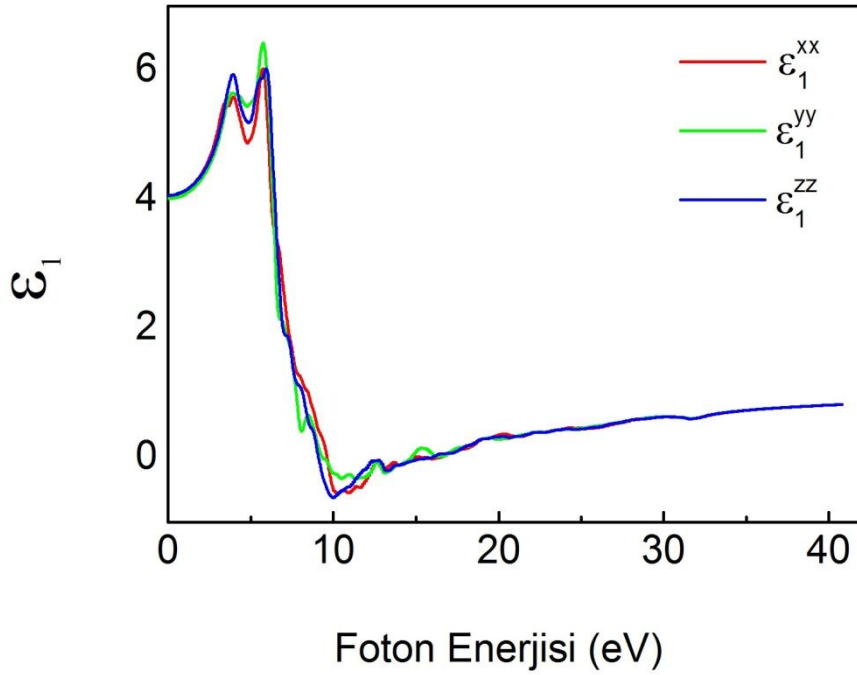
Şekil 4.22. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerinin grafiği.

Şekil 4.23'de RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerin grafiği verilmiştir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı birçok noktada pik yapmaktadır. Bu pikler elektronların valans bandından iletim bandına geçişine karşılık gelir. Foton enerjisinin sıfır olduğu noktada sanal kısmı sıfır olup fotonun enerjisi artırıldıkça madde ile etkileşim bir süre artmakta dolayısıyla yansıma artmaktadır. 2.3 eV değerinde elektronların valans bandından iletim bandına ilk geçişinin başladığını görülmektedir. Şekil 4.23'de gösterilen kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. 6.0 eV değerinden itibaren sanal kısımların azalıp sıfır gittiği görülmektedir. Kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal bileşenlerinin pik yaptığı noktalar, RbCdBr₃ kristalinin toplam durum yoğunluğundaki yoğunluk olasılığının en yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.



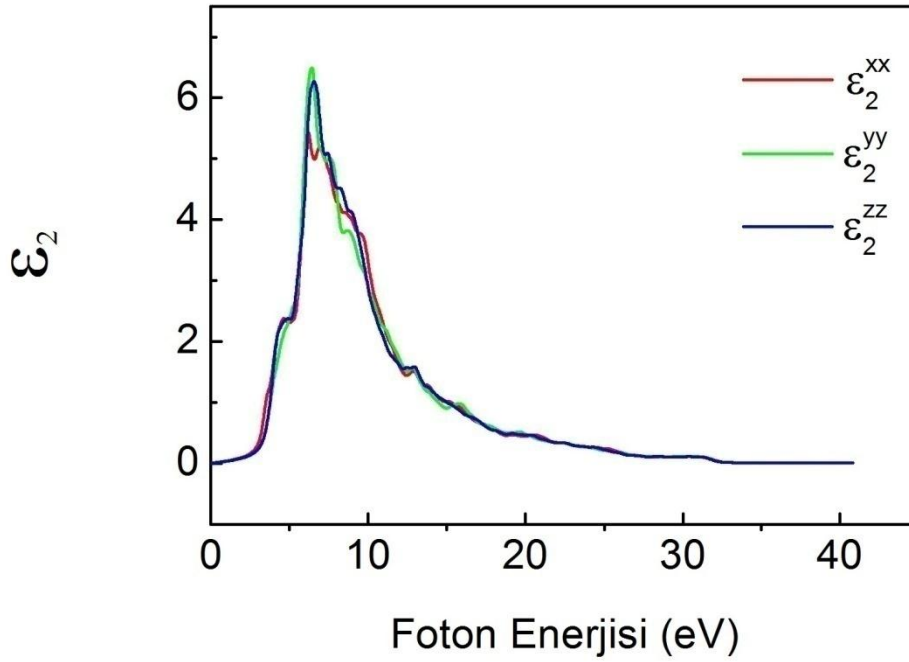
Şekil 4.23. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre kompleks dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerinin grafiği.

Şekil 4.24'de RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerin grafiği verilmiştir. Şekil 4.24'deki grafik incelendiğinde x-kristal eksenini yönünde 5.75 eV foton enerji değerinde bir pik, y- kristal eksenini yönünde 5.65 eV değerinde bir pik ve z- kristal eksenini yönünde ise 3.87 ve 5.87 eV foton enerji değerlerinde iki pik görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere foton enerji artarken genel olarak, 0 ile 4 eV foton enerji aralığında kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı artmakta, 4 ile 5 eV aralığında kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı azalmakta, 5 ile 6 eV enerji aralığında ise kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmı artmakta, 6 ile 10 eV aralığında dielektrik fonksiyonunun reel kısmı çok hızlı bir şekilde azalmakta ve 10 ile 40 eV foton enerji aralığında dielektrik fonksiyonunun reel kısmı çok düşük bir artış göstermektedir. Burada kompleks dielektrik fonksiyonunun reel kısmın sıfır olduğu değerler x-kristal eksenini yönünde 9.6, 15.2 ve 16.7 eV, y-kristal eksenini yönünde 9.3 ve 14.6 eV ve z-kristal eksenini yönünde 9.05 ve 15.6 eV foton enerji değerleridir (Çizelge 4.7). Bu noktalar plazma salınımlarının olduğu enerji değerleridir. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi LDA yaklaşımı altında RbCdBr₃ kristalinin statik dielektrik sabitinin değeri 4.0561'dir



Şekil 4.24. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre kompleks dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki reel bileşenlerinin grafiği.

Şekil 4.25’de RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerin grafiği verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, bir önceki grafikteki gibi birçok pik sergilemekte, bu pikler valans bandından iletim bandına elektronların geçişine karşılık gelmektedir. 2.8 eV değerinde elektronların valans bandından iletim bandına ilk geçişinin başladığı görülmektedir. Şekil4.25’de gösterilen kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonunun sanal kısımlarının pik değerleri verilmiştir (Çizelge 4.8). Bu noktalar, toplam durum yoğunluğundaki yoğunluk olasılığının en yüksek olduğu değerlere denk gelmektedir. 6.0 eV değerinden itibaren sanal kısımların azalıp sıfır gittiği görülmektedir.



Şekil 4.25. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre dielektrik fonksiyonunun x, y ve z kristal eksenleri yönündeki sanal bileşenlerinin grafiği.

Çizelge 4.6. Reel dielektrik katsayısının kristal eksenlerin yönlerine göre sıfır olduğu değerler

	Paket programı	x-yönü (eV)	y-yönü (eV)	z-yönü (eV)
GGA	ABINIT	9.4, 11.6	10.6, 11.9	9.0, 11.6, 13.0
LDA	ABINIT	9.6, 15.2, 16.7	9.3, 14.6	9.05, 15.6
GGA	Wien2k	18.35	18.75, 20.38	9.43, 18.71

Çizelge 4.7. Sanal dielektrik katsayısının kristal eksenlerin yönlerine göre pik değerleri

	Paket programı	x-yönü (eV)	y-yönü (eV)	z-yönü (eV)
GGA	ABINIT	6.1, 7.3	6.2, 7.4	6.2, 7.6
LDA	ABINIT	6.2, 6.9	6.3	6.6
GGA	Wien2k	3.6, 6.1, 17.75	4.5, 6.1, 7.6	4.3, 6.3, 7.0, 17.37

4.1.6.2. RbCdBr₃ kristalinin enerji kayıp fonksiyonları

Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri kullanılarak elde edilen enerji kayıp fonksiyonu materyali geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlar. RbCdBr₃ kristali için enerji kayıp fonksiyonu ABINIT paket programı yardımıyla LDA ve GGA

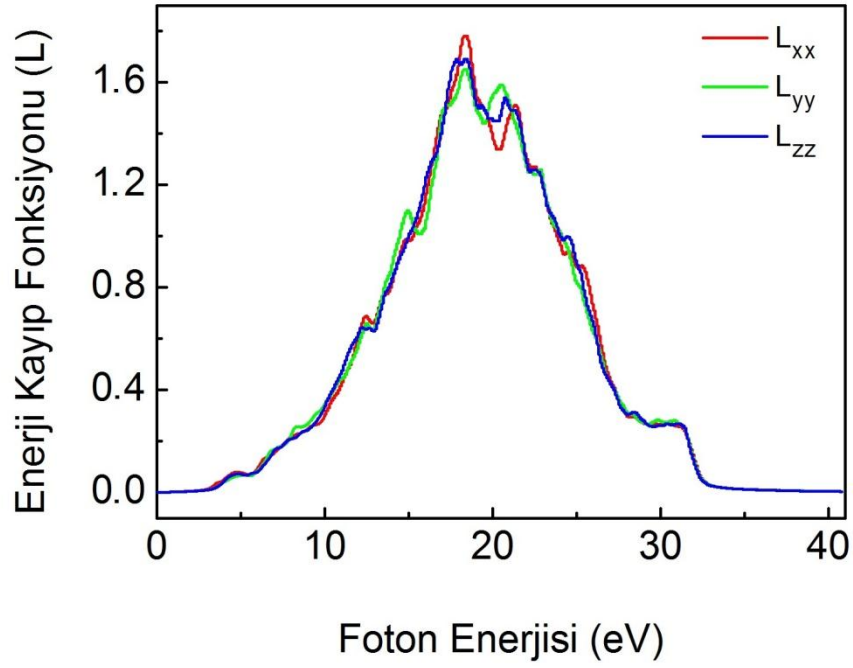
yaklaşımları altında, hem yüzey (L_y) için hem de hacim (L_h) için ayrı ayrı hesaplanıp grafikleri çizildi.

Şekil 4.26 GGA yaklaşımına göre hacimdeki kayıp enerji fonksiyonun grafiğidir. Grafiğe bakıldığında x, y ve z kristal eksenleri yönündeki kayıp enerji değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). Hacimdeki enerji kayıp fonksiyonu yaklaşık olarak 17, 19 ve 20 eV foton enerji değerlerinde birkaç maksimum pik değerlerine sahiptir. Enerji kayıp fonksiyonundaki keskin maksimum pikler valans elektronlarının kollektif titreşimleri ile, yani plazma salınımları ile ilgilidir. Yaklaşık olarak, 2.7 ile 17 eV foton enerji aralığında artan enerjiye karşı hacimdeki enerji kayıp fonksiyonun değeri artmakta iken 19 ve 31 eV değerlerinde enerji artmasına rağmen L_h değeri azalmaktadır.

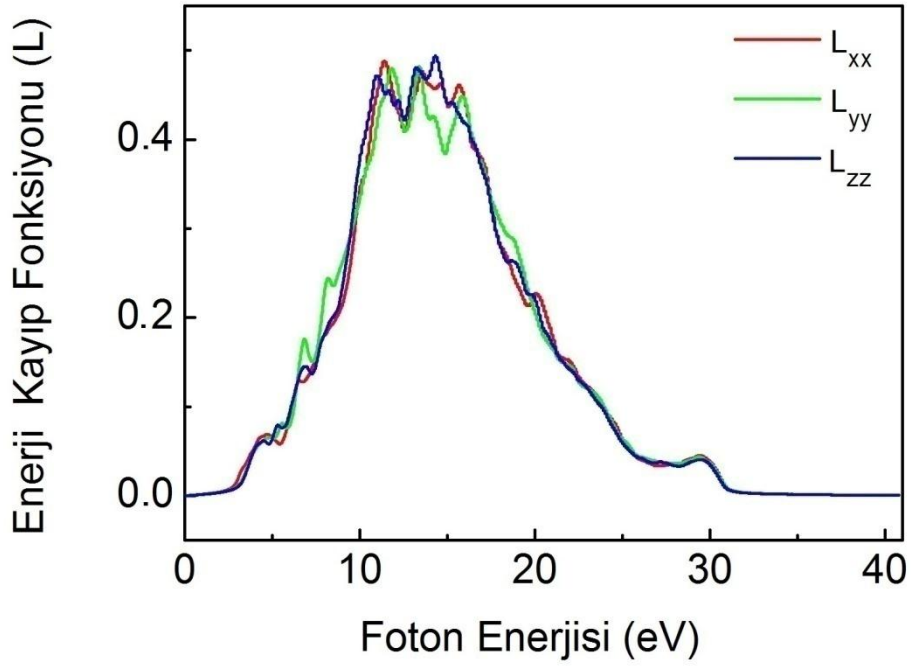
Şekil 4.27 GGA yaklaşımına göre yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonun grafiğidir. Grafiğe bakıldığında x, y ve z kristal eksenleri yönündeki kayıp enerji değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9). Yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonu yaklaşık olarak 11, 13 ve 14 eV foton enerji değerlerinde birkaç maksimum pik değerlerine sahiptir. Yaklaşık olarak, 2.7 ile 14 eV foton enerji aralığında yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonun değeri artmakta iken 14 ve 31 eV aralığında ise azalmaktadır.

Şekil 4.28 LDA yaklaşımına göre hacimdeki kayıp enerji fonksiyonun grafiğidir. Grafiğe bakıldığında x, y ve z kristal eksenleri yönündeki kayıp enerji değerleri GGA'deki gibi birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). Hacimdeki enerji kayıp fonksiyonu yaklaşık olarak 18 ve 20 eV foton enerji değerlerinde iki maksimum pik değerlerine sahiptir. Yaklaşık olarak, 3.5 ile 18 eV hacimdeki enerji kayıp fonksiyonun değeri artmakta iken 18 ve 33 eV değerlerinde ise azalmaktadır.

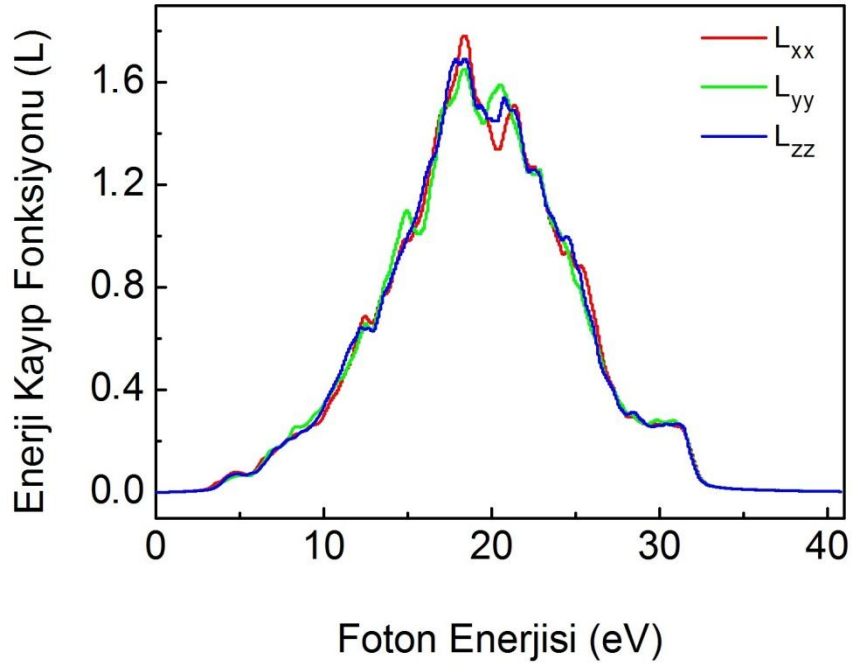
Şekil 4.29 LDA yaklaşımına göre yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonun grafiği olup x, y ve z kristal eksenleri yönündeki kayıp enerji değerleri birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). Yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonu yaklaşık olarak 12 ve 13 eV foton enerji değerlerinde iki maksimum pik değerlerine sahiptir. Yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonun değeri yaklaşık olarak 3.3 ile 13. eV foton enerji aralığında artarken, 13 ve 33 eV bölgesinde azalmaktadır.



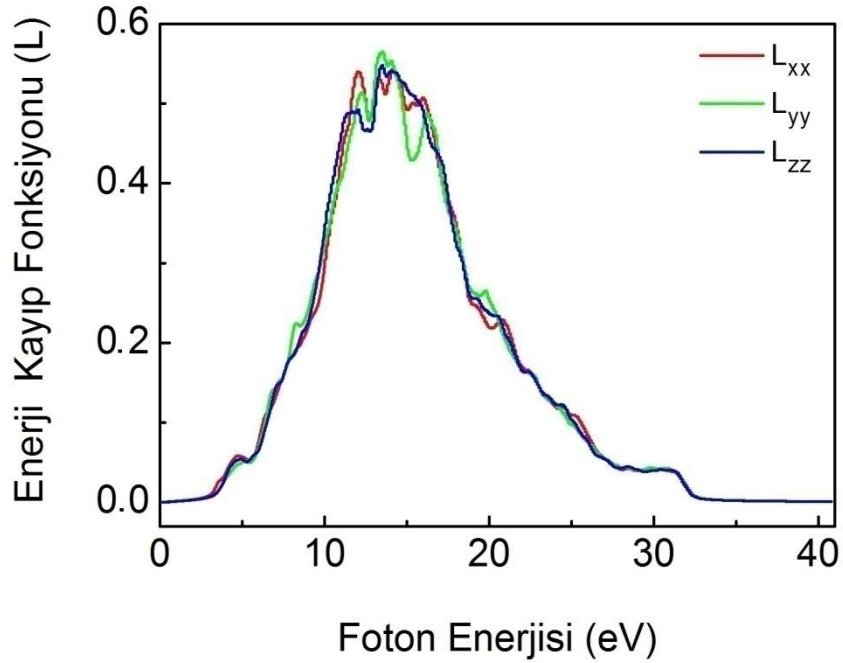
Şekil 4.26. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki hacim enerji kayıp fonksiyonunun (L_h) grafiği.



Şekil 4.27. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki yüzey enerji kayıp fonksiyonunun (L_y) grafiği.



Şekil 4.28. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki hacim enerji kayıp fonksiyonunun (L_h) grafiği.



Şekil 4.29. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki yüzey enerji kayıp fonksiyonunun (L_y) grafiği.

Çizelge 4.8. Hacimdeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_h) pik değerleri

	x-yönü (eV)	y-yönü (eV)	z-yönü (eV)
GGA	17.6, 20.5	19.2	17.6, 19.3, 20.0
LDA	8.3, 21.4	14.9, 18.3, 20.5	18.1, 20.7

Çizelge 4. 9. Yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_y) pik değerleri

	x-yönü (eV)	y-yönü (eV)	z-yönü (eV)
GGA	11.42, 13.53	11.81, 13.32, 15.95	10.9, 14.24
LDA	12.0, 14.3	13.4, 16.2	13.7

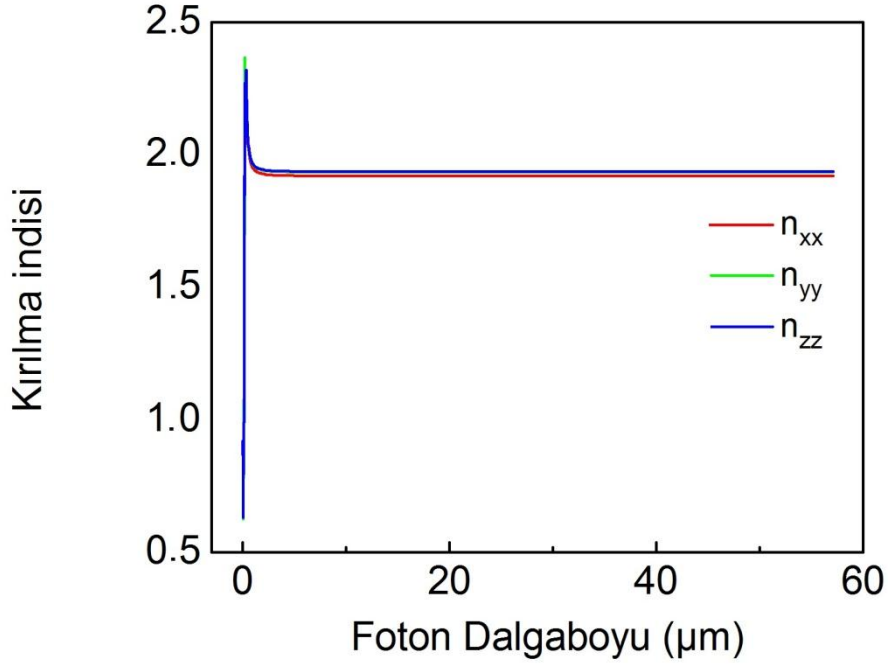
4.1.6.3. RbCdBr₃ kristalinin kırılma indisi

RbCdBr₃ kristali için foton dalga boyuna bağlı olarak hesaplanmış olan kırılma indisi aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Bu malzeme için kırılma indisi ve foton dalga boyu hesaplanırken LDA ve GGA yaklaşımları kullanıldı. Hesaplamalar x, y ve z kristal eksenleri yönünde ayrı ayrı hesaplandıktan sonra aynı grafikte birleştirildi.

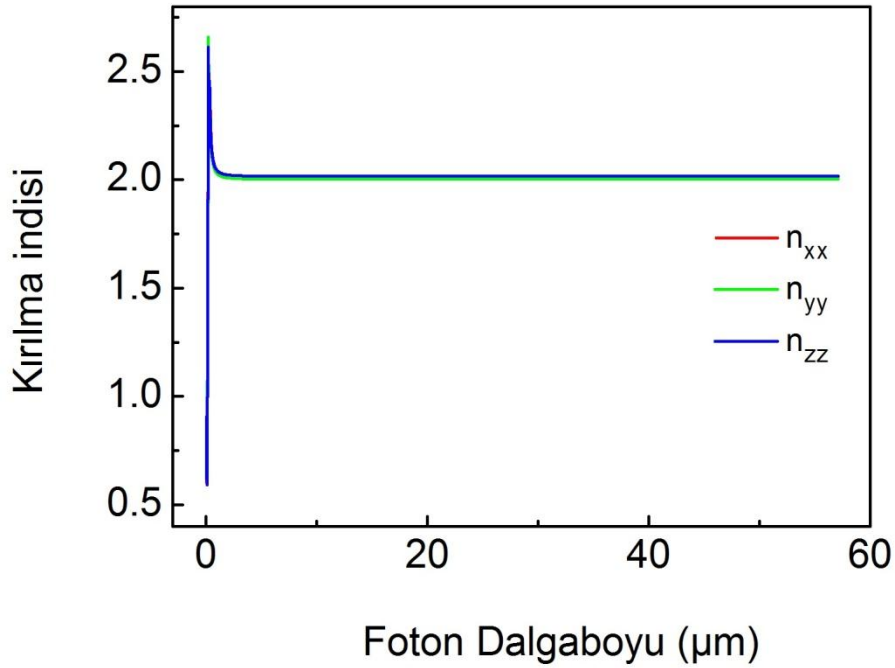
GGA ve LDA yaklaşımlarına göre RbCdBr₃ kristali için çizilen kırılma indisi-foton dalga boyu grafikleri sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiş olup, görüldüğü gibi her bir yaklaşımda üç eksen için de hesaplamalar birbirine çok yakındır. Grafiklere baktığımızda kırılma indisi GGA için 0.1625 mikron dalga boyuna, LDA içinse 0.0208 mikron dalga boyuna kadar hızlı bir şekilde artmış ve bu noktalarda maksimum değere ulaşarak pik yapmıştır. Bu noktalardan itibaren kırılma indisi azalmaya başlamış en son GGA için 2.9893 mikron dalga boyunda, LDA için ise 1.0016 mikron dalga boyunda durmuştur. Kırılma indisi bu noktadan sonra sabitlenmiştir. RbCdBr₃ kristali için hesaplanan kırılma indisi değerleri hem GGA ve hemde LDA yaklaşımları için 1.9 olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.31'de RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre, Şekil 4.32'de ise LDA'e göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı kırılma indislerinin grafikleri verilmiştir. Grafiklere göre, GGA yaklaşımında RbCdBr₃ kristalinin x-kristal eksen yönünde maksimum kırılma indisine karşılık gelen foton enerji değeri 3.56 eV, y-kristal eksen yönündeki değeri 6.06 eV ve z-kristal eksen

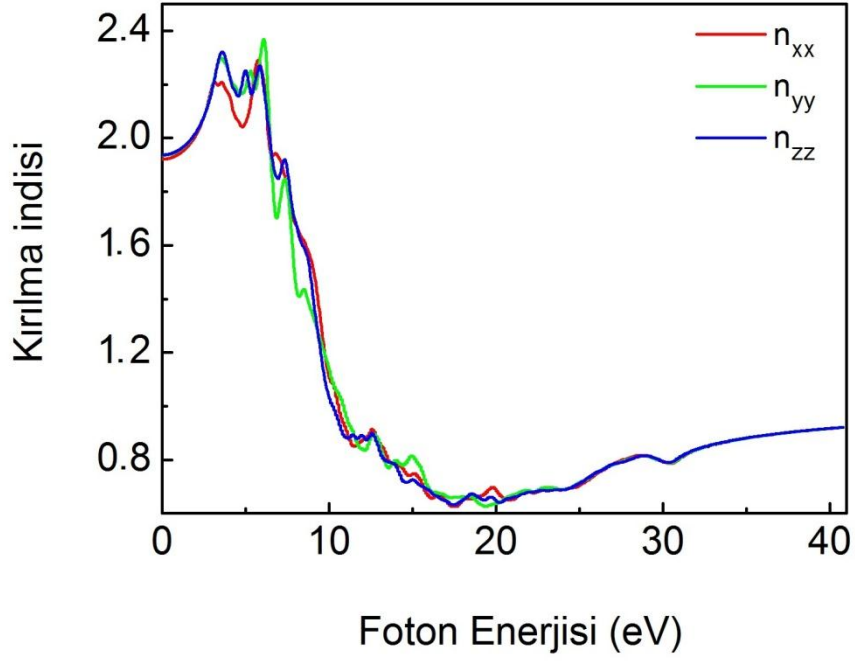
yönündeki değeri 3.71 eV olarak hesaplanmış iken, bu değerler LDA yaklaşımında sırasıyla 6.03 eV , 5.82 eV ve 6.13 eV olarak bulunmuştur.



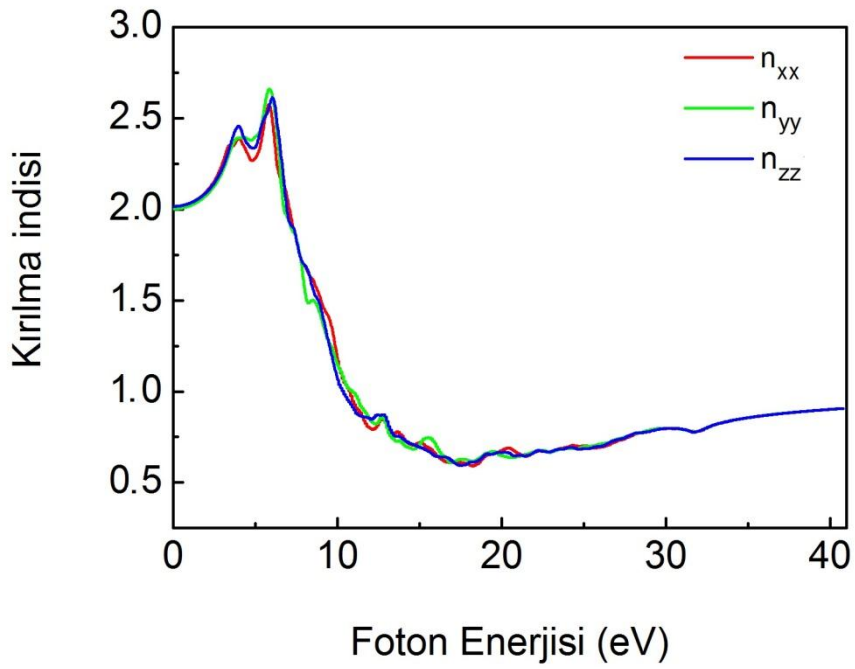
Şekil 4.30. RbCdBr_3 kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.



Şekil 4.31. RbCdBr_3 kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafiği.



Şekil 4.32. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı kırılma indisi grafiği.

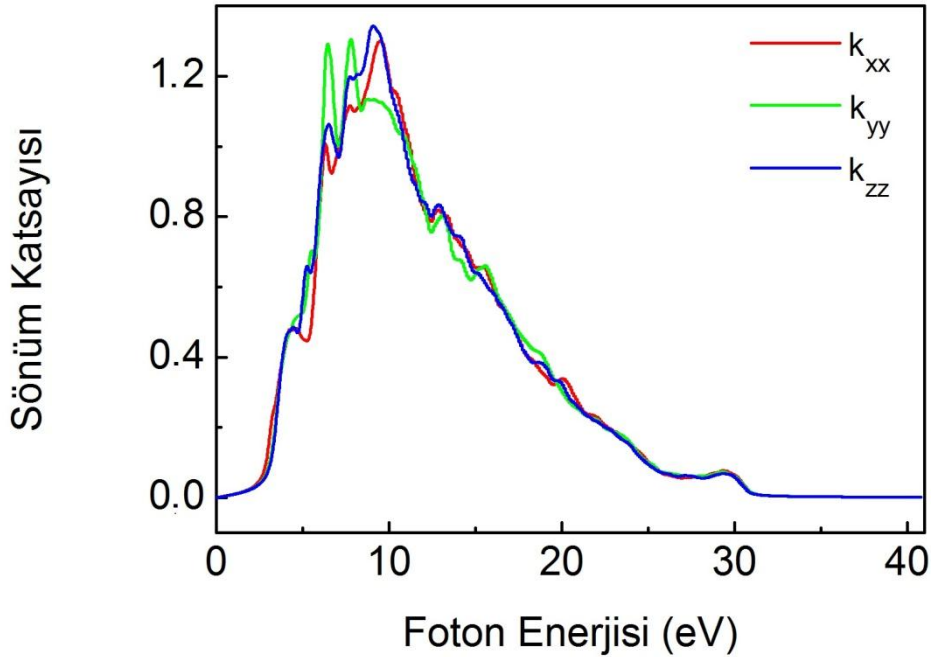


Şekil 4.33. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı kırılma indisi grafiği.

4.1.6.4. RbCdBr₃ kristalinin sönüm katsayısı

RbCdBr₃ kristalinin sönüm katsayısını hesaplamak için GGA ve LDA yaklaşımları kullanılmıştır ve yapılan hesaplamalar neticesinde çıkan sonuçlar her üç kristal eksen için aynı grafik üzerinde gösterilmiştir.

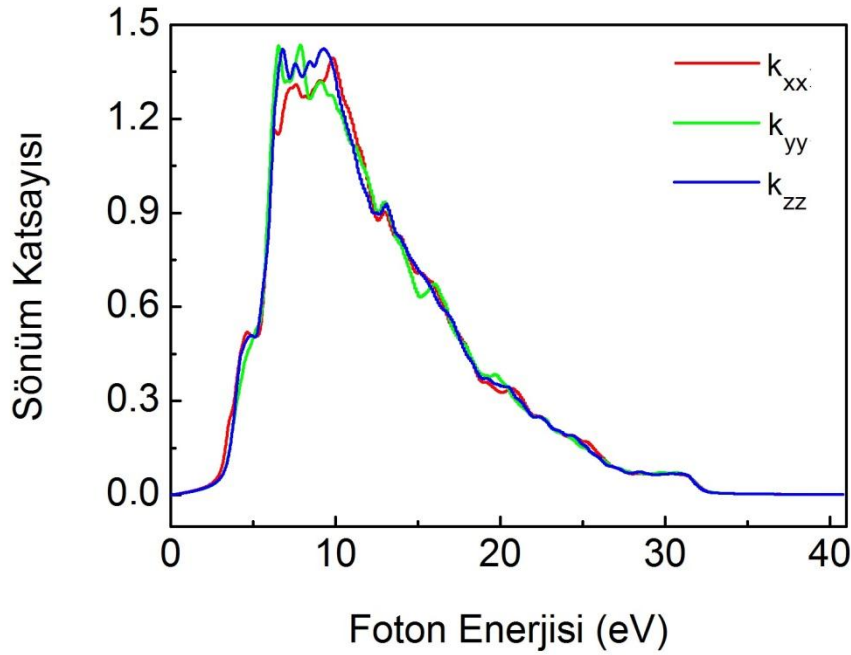
Şekil 4.33’de RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre, Şekil 4.34’de ise LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafikleri verilmiştir. Grafiklere göre kristalin x-ekseni yönünde maksimum sönüm katsayısına karşılık gelen foton enerji değeri GGA için 9.45 eV LDA için ise 9.90 eV, y-eksenindeki foton enerji değeri GGA yaklaşımına göre 7.81 eV iken LDA’de 7.74 eV ve z-eksenindeki foton enerji değeri GGA için 9.21 eV ve LDA için 9.16 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.34. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.

GGA için, yaklaşık olarak her üç kristal eksenlerinde sönüm katsayısının değeri 1.19-6.56 eV ve 7.76-9.37 eV değerleri arasında artarken, 9.57 ile 30.94 eV aralığında azalmaktadır ve daha sonra 32.69 ile 40 eV foton enerji değerleri arasında sönüm katsayısı sıfırda sabitlenmektedir.

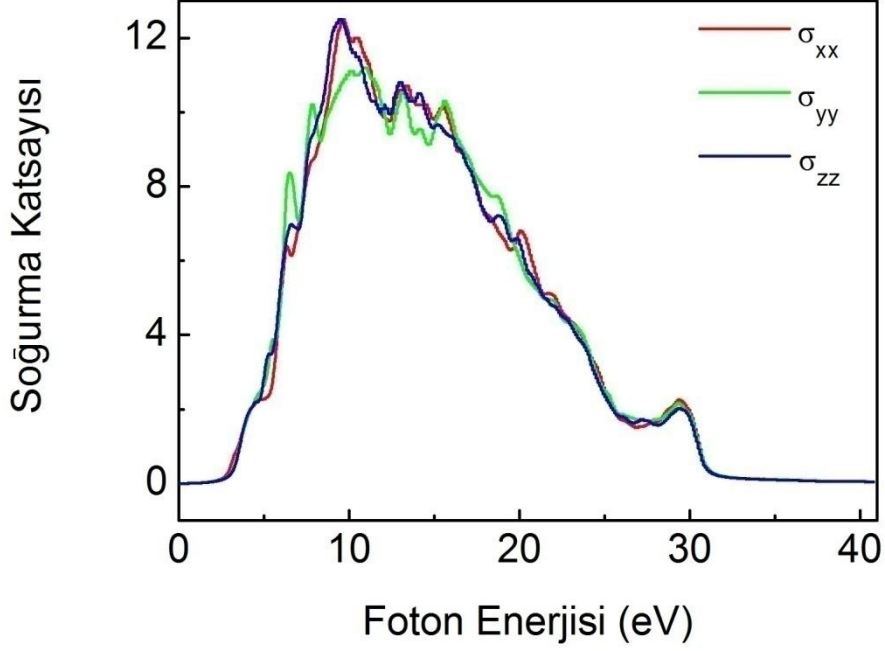
LDA için ise, yaklaşık olarak her üç kristal eksenlerinde sönüm katsayısının değeri 1.57-6.65 eV değerleri arasında artarken, 10.05 ile 26.53 eV aralığında azalmakta, sonra da 32.41 ile 40 eV foton enerji değerleri arasında sönüm katsayısı sıfıra kadar azalıp sabitlenmektedir. Şekil 4.33 için 2.92 ve 29.36 eV, Şekil 4.34 için ise 3.13 ve 30.05 eV foton enerji aralığı sönüm bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.35. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.

4.1.6.5. RbCdBr₃ kristalinin soğurma katsayısı

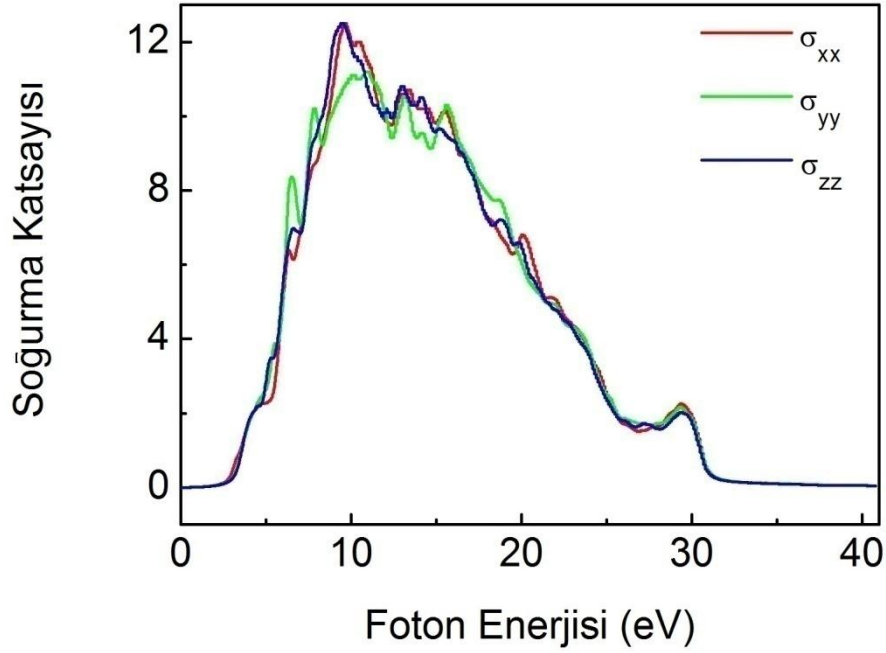
Optik ölçümler enerji aralığının doğrudan veya dolaylı olup olmadığını belirler. Bant aralığında en iyi ölçüm sonucu veren yöntem optik soğurmadır. Optik soğurma bölgesinin eşik frekansı yasak bant aralığı ile belirlenir. Burada, doğrudan soğurma olayında bir foton kristal tarafından soğurulurken bir elektron ve bir boşluk meydana gelir. Dolaylı soğurma olayında ise bir foton kristal tarafından soğurulurken bir elektron, bir boşluk ve fonon meydana gelir (momentum korunumu) (Kittel, 1996). RbCdBr₃ kristalinin soğurma katsayısını hesaplamak için LDA ve GGA yaklaşımları altında ayrı ayrı hesaplamalar yapıldı. Hesaplanan soğurma katsayıları aşağıdaki Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de gösterilmiştir.



Şekil 4.36. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği.

Şekil 4.36 RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına, Şekil 4.36 ise LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafikleridir. Her bir grafikte de eksenler için bulunan soğurmalar katsayıları birbirlerine yakın değerdendirler. Şekil 4.36'de görüldüğü gibi GGA için x-kristal eksenini yönündeki maksimum soğurmaya katsayısına karşılık gelen foton enerji değeri 9.52 eV, y-kristal eksenini yönünde 10.99 eV ve z-kristal eksenini yönünde 9.32 eV değerindedir. Bu değerler LDA için 10.02 eV, 10.22 eV ve 9.92 eV olmaktadır.

GGA'de her üç eksen içinde 2.29 eV ile 10.99 eV foton enerji aralığında soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artmakta iken, 10.99 eV değerinden itibaren azalmaktadır. LDA'de ise her üç eksen içinde 3.61 eV ile 10.02 eV foton enerji aralığında soğurma katsayısı hızlı bir şekilde artmakta, fakat 10.99 eV değerinden itibaren soğurma katsayısı 32.87 eV foton enerji değerine kadar azalmaktadır.



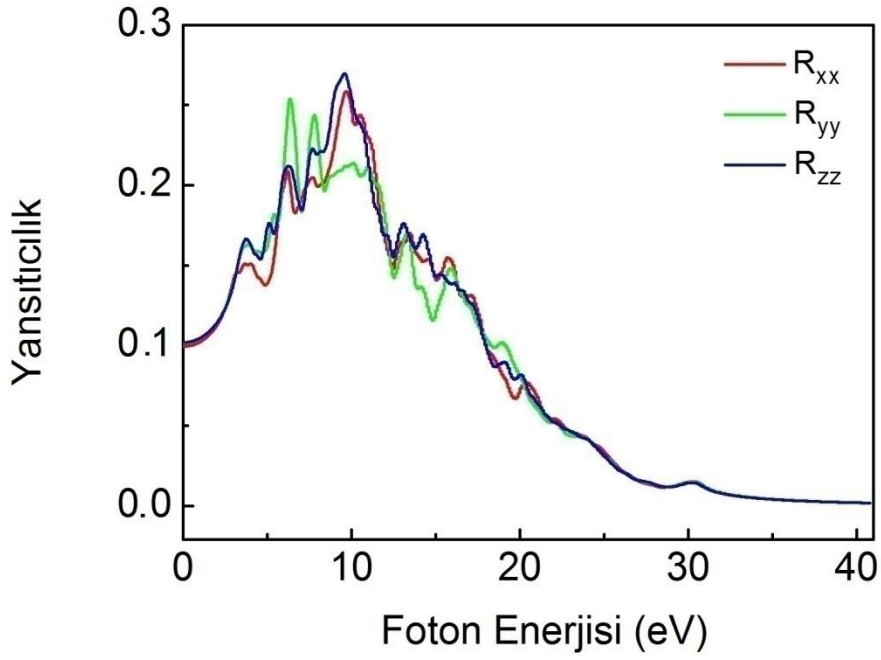
Şekil 4.37. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği.

4.1.6.6. RbCdBr₃ kristalinin yansıtıcılık katsayısı

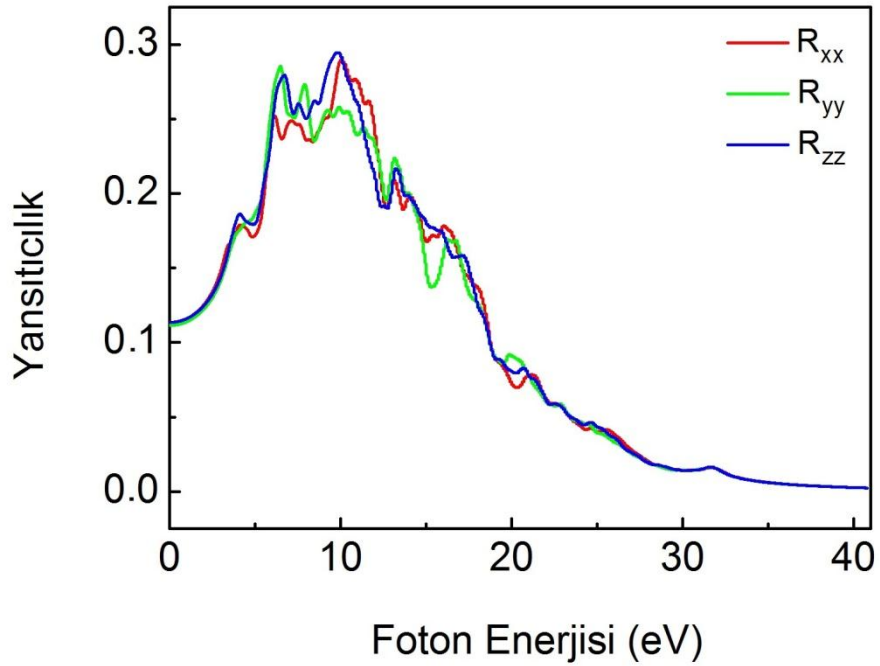
RbCdBr₃ kristalinin yansıtıcılık katsayısını hesaplamak için LDA ve GGA yaklaşımları altında ayrı ayrı hesaplamalar yapıldı ve Şekil 4.37 ile Şekil 4.38’de gösterildi.

GGA yaklaşımına göre elde edilen foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları Şekil 4.37’de, LDA’e göre ise Şekil 4.38’de verilmiştir. GGA için, x-kristal eksen yönündeki maksimum yansıtıcılık katsayısına karşılık gelen foton enerji değeri 9.69 eV, y-yönünde 6.30 eV ve z-yönünde 9.59 eV değerindeyken, LDA için bu değerler sırasıyla 10.10 eV, 6.33 eV ve 9.80 eV olmaktadır.

Eksenlerde 0.90 eV ile 9.59 eV foton enerji aralığında yansıtıcılık katsayısı hızlı bir şekilde azalmakta, 10.07 eV ile 12.54 eV değerleri arasında ise artmaktadır. 30 ile 40 eV aralığında yansıtıcılık katsayısının değeri sıfırda kalmaktadır.



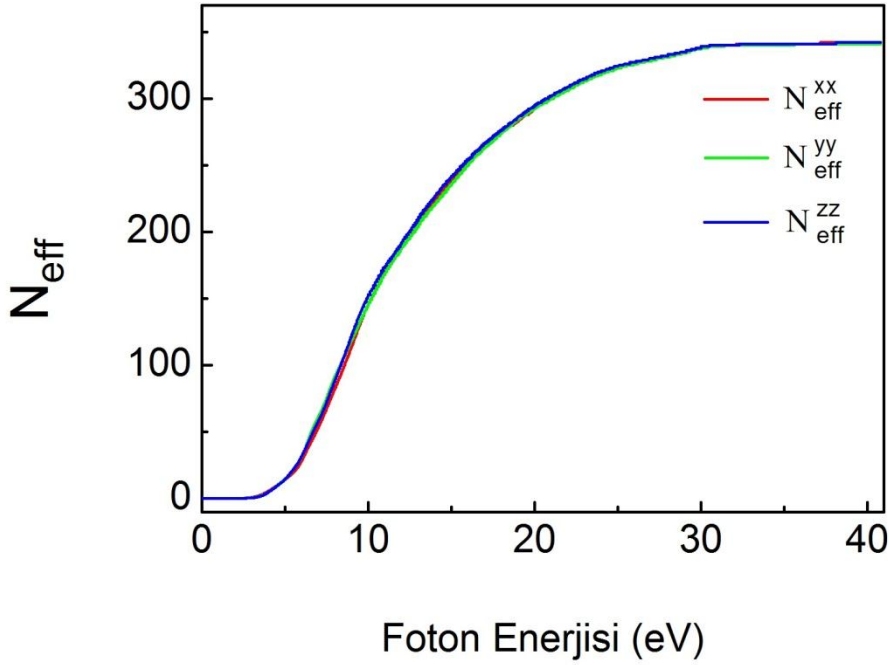
Şekil 4.38. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.



Şekil 4.39. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.

4.1.6.7. RbCdBr₃ kristalinin valans elektronların etkin sayısı

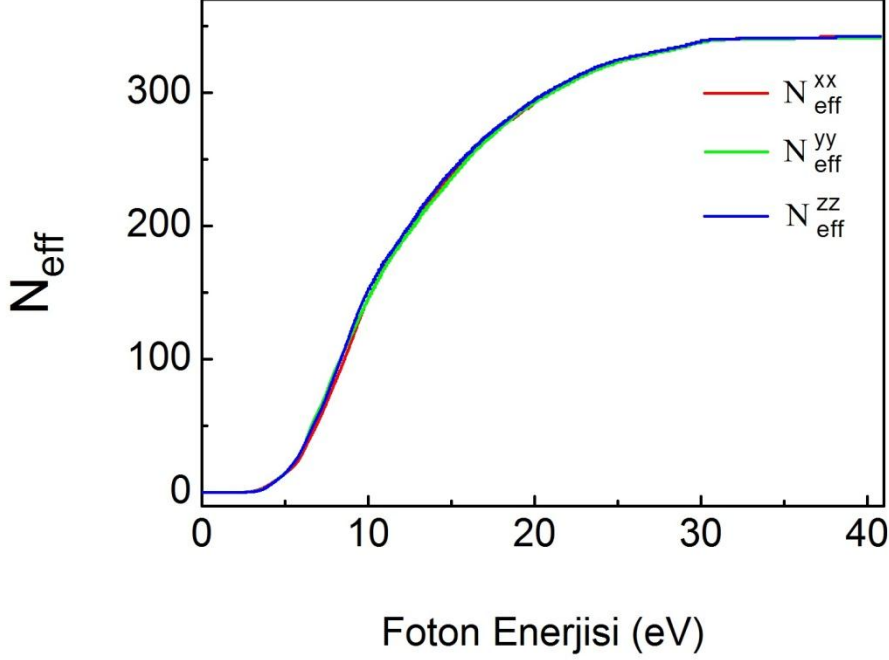
Bu bölümünde RbCdBr₃ kristalinin valans elektronların etkin sayısı için GGA ve LDA yaklaşımlarına göre ayrı ayrı hesaplamalar yapıldı ve çıkan sonuçlara göre grafikleri çizildi. N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır. Aşağıdaki şekillerde GGA ve LDA yaklaşımlarına göre x, y ve z kristal eksenleri yönündeki valans elektronların etkin sayısının foton enerjisine göre grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 4.40. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.

GGA yaklaşımına göre elde edilen foton enerjisine bağlı valans elektronlarının etkin sayısı Şekil 4.40'da, LDA yaklaşımına göre ise Şekil 4.41'de verilmiştir. GGA için birim hücre başına valans elektronların etkin sayısı (N_{eff}) x, y ve z kristal eksenleri yönünde 2.6 eV-31.0 eV foton enerji değerleri arasında artmakta, yaklaşık olarak 32.34 eV değerinde doyuma ulaşmaktadır. LDA için ise 2.7 eV-32.03 eV foton enerji aralığında artmakta, yaklaşık olarak 33.47 eV foton enerji değerinde doyuma

ulaşmaktadır. N_{eff} eğrilerinin doyuma ulaştıkları enerji değerleri ve sonrasında bantlar arası elektronların geçişleri bitmiş olduğu sonucuna varılır.

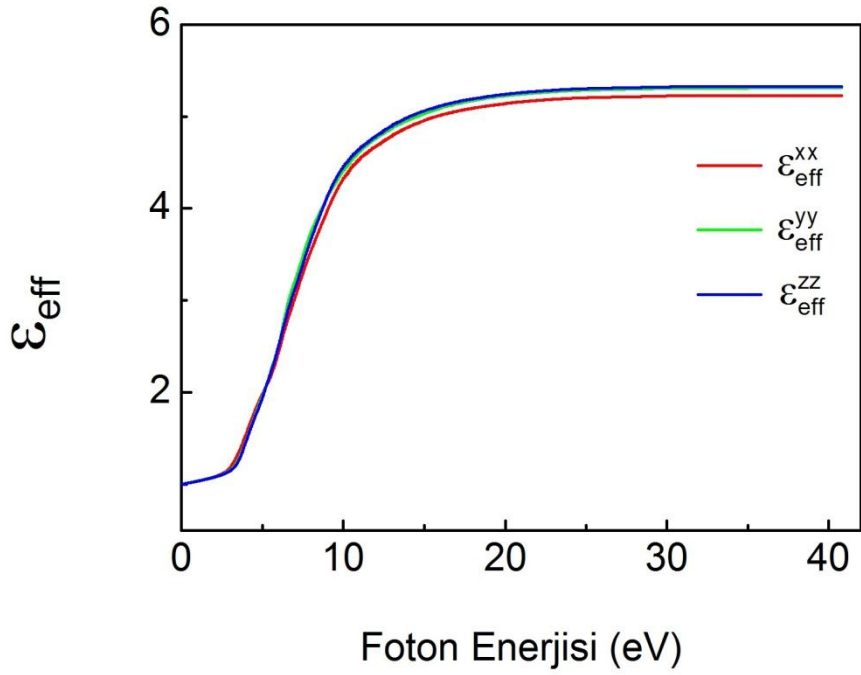


Şekil 4.41. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.

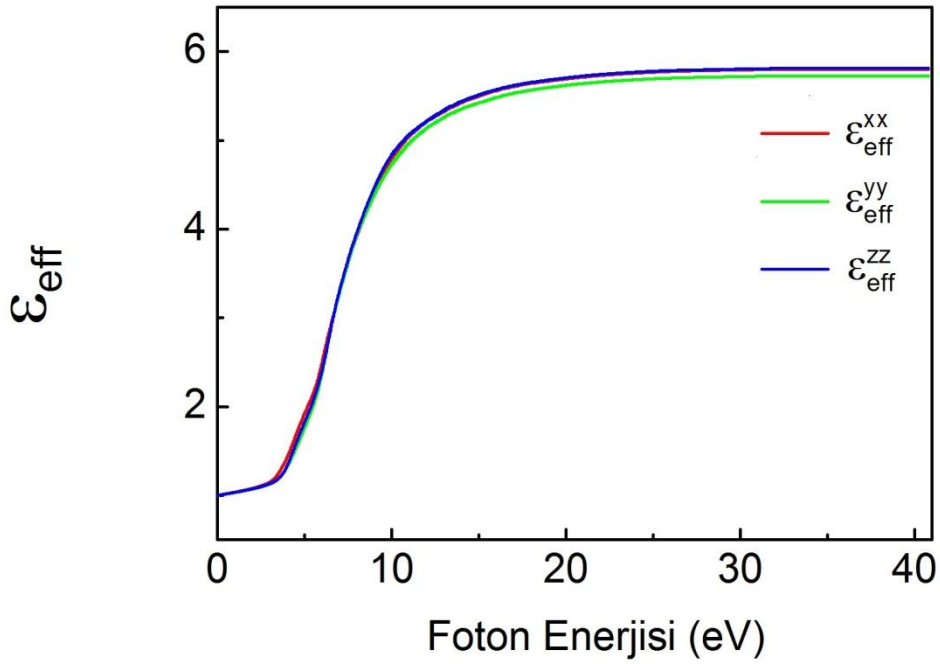
4.1.6.8. RbCdBr₃ kristalinin etkin optik dielektrik sabiti

Etkin optik dielektrik sabiti ϵ_{eff} , sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlarına yaptığı katkıyı belirler. RbCdBr₃ kristalinin etkin optik dielektrik sabiti hesaplanmasında hem GGA ve hemde LDA yaklaşımları kullanıldı.

Şekil 4.42'de GGA yaklaşımına göre, Şekil 4.43'de ise LDA için, hesaplanan etkin optik dielektrik sabitinin foton enerjisine bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklere göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde etkin optik dielektrik sabiti GGA için 2.6 ile 10.95 eV foton enerji değerleri arasında, LDA için ise 2.7 ile 16.44 eV aralığında hızlı bir şekilde artmaktadır. Daha sonra GGA için 10.95-27.06 eV foton enerji değeri arasında ϵ_{eff} çok az bir artış göstermekte ve 27.06 eV değerinden sonra doyuma ulaşmaktayken, LDA'de 16 ile 24.89 eV foton enerji değeri arasında ϵ_{eff} çok az bir artış göstermekte ve 24.89 eV değerinden sonra doyuma ulaşmaktadır.



Şekil 4.42. RbCdBr₃ kristalinin GGA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti sayısı grafiği.



Şekil 4.43. RbCdBr₃ kristalinin LDA yaklaşımına göre x, y ve z kristal eksenleri yönünde çizilmiş foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti sayısı grafiği.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında RbCdBr₃ kristalinin yapısal ve hacim optimizasyonu, enerji bant dağılımı, valans elektronların durum yoğunluğu ve kompleks dielektrik fonksiyonu gibi bazı fiziksel özellikleri DFT altında LDA ve GGA yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

1. RbCdBr₃ kristalinin yapı optimizasyonu yapılarak toplam enerji-kesme enerji (E_{kes}) ve toplam enerji- k noktaların sayısı grafikleri çizildi ve yorumlandı.

2. RbCdBr₃ kristalinin hacim optimizasyonu yapılarak enerjinin en kararlı olduğu noktada uygun örgü parametreleri bulundu. Elde edilen teorik örgü parametreleri deneysel örgü parametreleri ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlarla hacim-basınç, hacim -toplam enerji ve basınç-toplam enerji grafikleri çizilerek yorumlandı.

3. RbCdBr₃ kristalinin bant yapısı her iki yaklaşıma göre hesaplandı yasak bant aralığı incelendi. ABINIT paket programında yapılan hesaplamalar sonucunda RbCdBr₃ kristalinin yasak bant aralığı GGA yaklaşımına göre 2.69281 eV, LDA yaklaşımına göre 2.77987 eV bulundu. Wien2k paket programında yapılan hesaplamalar sonucunda ise GGA yaklaşımına göre 2.34395 eV olarak elde edildi.

4. RbCdBr₃ kristalinin toplam durum yoğunluğu ve bu bileşiği oluşturan her bir elementin toplam durum yoğunluğuna olan katkı hesaplandı ve grafikleri çizildi.

5. RbCdBr₃ kristalinin optik özelliklerinden kompleks dielektrik fonksiyonun frekansa bağlı reel $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal $\epsilon_2(\omega)$ bileşenleri, yansıtıcılık katsayısı $R(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$, kırılma indisi $n(\omega)$, hacim enerji kayıp fonksiyonu $L_h(\omega)$, yüzey enerji kayıp fonksiyonu $L_y(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı $N_{eff}(\omega)$ ve etkin optik dielektrik sabiti $\epsilon_{eff}(\omega)$ LDA ve GGA yaklaşımlarına göre hesaplandı ve yorumlandı.

Yukarıda yapılan tüm çalışmalar GGA ve LDA yaklaşımlarına göre hesaplandı ve sonuçları karşılaştırıldı. Yapılan bu çalışmanın sonucunda RbCdBr₃ bileşiğinin bir yarıiletken olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, RbCdBr₃ kristali ile ilgili herhangi bir deneysel ve teorik çalışma olmadığından dolayı elde edilen sonuçlar karşılaştırılmadı.

KAYNAKLAR

- Akat, E., 2012. *Katıhal Fiziği Temelleri*. 2. Baskı, İstanbul. 572.
- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Anonim, 2012. Katı cisimler ve kristal yapılar. <http://fizikliblog.blogspot.com.tr/2012/03/kati-hal-fizigi-i-i.html>. Erişim tarihi: 25.07.2015.
- Anonim, 2008. İnorganik kimya programı. <http://slideplayer.biz.tr/slide/2971560/>. Erişim tarihi: 25.07.2015.
- Antonçık, E., 1959. Approximate Formulation of the Orthogonalized Plane-Wave Method. *J. Phys, Chem. Solids*.**10**: 314-320.
- Atmaca, G., 2014. Yarıiletkenlerde bant teorisi ve Fermi- Dirac istatistiği. <http://www.kuark.org/2014/08/yariiletkenlerde-band-teorisi-ve-fermi-dirac-istatistigi/>. Hamdi Ekici İstanbul Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. Erişim tarihi: 25.07.2015.
- Aydoğan, Ş., 2011. *Katıhal Fiziği*. Ankara, Yay. No: 69, Ankara. 616.
- Blaho, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J., 2001. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik*, **84**: 457-484.
- Bingöl, S., 2013. *CsCl Kristalinin Elektronik ve Optik Özelliklerinin DFT Yöntemi ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van .
- Connetable, D., Thomas, O., 2009. First-principle Study of the Structural, Electronic, Vibrational and Elastic Properties of Orthorhombic NiSi. *Physical Review*, **79**: 094101.
- Çelik, G., 2010. *SrTiO₃ ve SrZrTO₃ Kristallerin Elektronik Bant Yapısı ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Deligöz, E., 2007. *Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AIBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab-initio Yöntemiile İncelenmesi* (doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirbilek, R., Bozdoğan, A., Çalışkan, M., Asan, G., Özen, G., 2010. Electronic Energy Levels of CsCdCl₃. *Journal of Luminescence*, **131**: 1853-1856.
- Demirbilek, R., Bozdoğan, A., Çalışkan, M., Asan, G., Özen, G., 2010. Electronic Energy Levels of RbCdBr₃. *Basic Solid State Physics B*, **248**: 1723-1726.
- Dirac, P. A. M., 1930. Note on Exchange Phenomena in The Thomas-Fermi Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**: 376-385.
- Erdoğan, B., 2006. *Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Üzerine Etkilerinin İncelenmesi* (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Fermi, E., 1928. A Statistical Method for the Determination of Some Properties of Atoms II. Application to the Periodic System of the Elements, *Z. Phys.*, **48**: 73-79.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.*, **61**: 126 -148.
- Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field . Theory and Methods. *Proc. Camb. Phil. Soc*, **24**: 89, 111, 429.
- Hayatullah., Murtaza, G., Khenata, R., Mohammad, S., Naeem, S., Khalid, M. N., Manzar, A., 2012. Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of CsMCl₃ (M=Zn, Cd). *Physica B*, **420**: 15-23.
- Herring. C., 1940. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystal. *Phys. Rev.*, **57**: 1169 – 1177.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1924. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**: B864 – B871.
- Kittel, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. New York. 434.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self- Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, **140**: A1133 – 1138.
- Monkhorst, H.J., Pack, J. D., 1976. Special Points for Brillouin-zone Integrations. *Phys. Rev. B*, **13**: 5188-5192.

- Mutlugeldi, C., 2009. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Murtaza, G., Khenata, R., Mohammad, S., Naeem, S., 2012. Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of CsMCl_3 (M=Zn,Cd). *Physica B* **420**: 15-23.
- Natarajan, M., Faggiani R., Brown I. D., 1976. Cadmium Rubidium Bromide. *Acta Cryst B* **33**: 127-128.
- Natarajan, M., Brown I. D., Howard-Lock, H. E., 2011. The Crystal structure of RbCdCl_3 and Polarized Raman Spectra of RbCdX_3 (X=Cl,Br). *Canadian Journal of Chemistry*, **56**: 1192-1195.
- Payne, M. C., Teter, M.P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. P., 1979. Spin-Density Gradient Expansion for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.*, **64**: 1045-1097.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865.
- Serway, R., Beichner, R., 2000. *Fizik 3*. Palme Yayınları, Ankara. 300.
- Schrödinger, E., 1926. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann Physik*, **79**: 361-376.
- Slater, C. J., 1951. A Simplification of the Hartree- Fock Method. *Phys. Rev.*, **81**: 385-390.
- S. Sholl, D., Steckel, J., 2012. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi*. Nobel Yayınları, Ankara. 238.
- Thomas, L. H., 1927. The Calculation of Atomic Fields. *Cambridge Philos Soc.*, **23**: 542-548.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Van'ın Muradiye ilçesinde doğdu. İlk ve orta eğitimini burada tamamladı. 2008 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'ne kaydoldu. 2013 yılında bu bölümden mezun oldu ve aynı yıl güz döneminde Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisansına başladı. 2014 yılında aynı üniversitenin Fen Fakültesinin Matematik bölümüne kaydoldu.