

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**S_n BAZLI YARI İLETKEN MALZEMELERİN İLK
PRENSİPLER YÖNTEMİ İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İSA ERDEM

DENİZLİ, MAYIS - 2015

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**Sn BAZLI YARI İLETKEN MALZEMELERİN İLK
PRENSİPLER YÖNTEMİ İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

İSA ERDEM

DENİZLİ, MAYIS - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

İsa ERDEM tarafından hazırlanan “**Sn Bazlı Yarı İletken Malzemelerin İlk Prensipler Yöntemi ile Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.05.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART

Üye
Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU

Üye
Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Üye
Prof. Dr. Ersen METE

Üye
Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
03/06/2015 tarih ve 20/15 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi ve T  B  TAK-B  DEB tarafından 2012FBE002 ve 2214-Yurt D  şı Doktora Sırası Araştırma Bursu nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.



İsa ERDEM

ÖZET

Sn BAZLI YARI İLETKEN MALZEMELERİN İLK PRENSİPLER YÖNTEMİ İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

**DOKTORA TEZİ
İSA ERDEM**

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. HASAN HÜSEYİN KART)

DENİZLİ, MAYIS - 2015

Bu çalışmada Sn (kalay) bazlı yarı iletken malzemelerin fiziksel özellikleri *ab initio* simülasyon yöntemi ile incelenmiştir. İlk prensipler yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesapları, PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi ve US (LDA) potansiyelleri kullanılarak yapılmıştır. SnO₂ malzemesinin gözlemlenen altı yapısal fazı vardır. Bütün fazların elastik sabitleri ve bunların basınç ile değişimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yapısal parametreler ve elastik sabitleri elde edilebilen diğer teorik ve deneysel sonuçlar ile uyumludur. Fazlar mekanik olarak kararlıdır. GGA ve LDA fonksiyonelleri ile hesaplanan SnO₂ rutil fazı enerji band aralığı beklenildiği gibi küçük hesaplanmıştır. SnO₂ rutil (tetragonal) fazının fonon dispersiyonları polarizasyondan kaynaklanan frekans kaymaları (LO/TO kayma) dahil edilecek şekilde örgü dinamiği hesapları ile elde edilmiştir. Deney sonuçlarından sapma % 10 mertebelerinde veya daha azdır. Bu sonuçlar örgü dinamiği hesaplamalarında DFT' nin başarısıdır ve güvenilir olduğunun göstergesidir. Mod frekanslarının basınç davranışları 10 GPa basınca kadar hesaplanmıştır. B_{1g} modunda sonraki yapıya ferroelastik faz geçişinin bir işareti olarak değerlendirilen yumuşama görülmüştür. Kuazi-harmonik yaklaşım yapılarak Gibbs serbest enerjisi, hacim modülü, termal genleşme gibi fiziksel özelliklerin sıcaklık ile değişimleri elde edilmiştir. Gözlemlenen fazların dispersiyonları hesaplanmıştır, bu fazlar termodinamik kararlılık göstermektedirler. Farklı basınçlardaki SnO₂ florit yapı dispersiyonları termodinamik olarak kararsızlık göstermektedirler. Sonuç olarak, bazı teorik çalışmaların tersine, florit yapının SnO₂' nin bir fazı olması mümkün görünmemektedir.

ANAHTAR KELİMELER: İlk Prensip Hesapları, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Yapısal Özellikler, Mekanik Özellikler, Enerji Band Aralığı, Fonon Dispersiyonları, Kuazi-harmonik Yaklaşım.

ABSTRACT

INVESTIGATION of PHYSICAL PROPERTIES of Sn BASED SEMICONDUCTOR MATERIALS by FIRST PRINCIPLES TECHNIQUES

PH.D THESIS
İSA ERDEM

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. HASAN HÜSEYİN KART)

DENİZLİ, MAY 2015

Physical properties of Sn (tin) based semiconductor materials have been investigated via *ab initio* simulation techniques in this study. First principles DFT calculations have been performed by employing PBE type of PAW (GGA) and US (LDA) potentials. SnO₂ has six polymorphs observed. Elastic constants of polymorphs of SnO₂ and pressure behavior of them have been calculated. Calculated structural parameters and elastic constants are in good agreement with other available theoretical and experimental studies. These polymorphs are stable mechanically. Calculated band gap energy values of rutile phase of SnO₂ using GGA and LDA functionals are underestimated as expected. Phonon dispersions of rutile (tetragonal) structured SnO₂ are obtained through lattice dynamics calculations including frequency shifts (LO/TO splitting) due to polarization. Deviations from experimental results are in the rate of 10 % or less. These results indicate that lattice dynamics calculations by DFT are successful and reliable. Pressure behavior of mode frequencies up to 10 GPa pressure are also calculated. Softening of B_{1g} mode has been detected which can be interpreted as a sign of ferroelastic phase transition to the following structural phase. Temperature dependences of some physical properties such as Gibbs free energy, bulk modulus, thermal expansivity are obtained by applying quasi-harmonic approximation. The dispersions of polymorphs of SnO₂ observed are calculated and they show thermodynamical stability. However, dispersions of fluorite structure of SnO₂ at different pressures show thermodynamical instability. Hence, contrary to some theoretical studies, it seems impossible for fluorite structure to be a phase of SnO₂.

KEYWORDS: First Principles Calculations, Density Functional Theory, Structural Properties, Band Gap energy, Phonon Dispersions, Quasi-harmonic Approximations.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOLLER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	6
2.1 Kristal Yapılar	6
2.2 Çok Cisim Teorisi	9
2.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	11
2.3.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	12
2.3.1.1 Teorem 1	13
2.3.1.2 Teorem 2	13
2.3.2 Kohn-Sham Benzetimi.....	15
2.3.3 Değiş-Tokuş ve Korelasyon (XC) Fonksiyonelleri	16
2.3.3.1 LDA ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA).....	18
2.3.3.2 Genelleşmiş Gradyanlar Yaklaşımları (GGA).....	20
2.3.3.3 Hibrit Yaklaşımlar.....	21
2.3.4 Kohn-Sham Denkleminin Çözümü.....	22
2.3.5 Elektron-Çekirdek Etkileşmeleri ve Dalga Fonksiyonları.....	24
2.3.5.1 Baz Fonksiyonu Kümeleri.....	25
2.3.5.2 Düzlem Dalgalar (PW).....	26
2.3.6 Psödo Potansiyeller (PP).....	28
2.3.6.1 NCPP (Büyüklik Koruyan Psödo Potansiyeller).....	30
2.3.6.2 USPP(Ultra Yumuşak Psödo Potansiyeller)	32
3. YÖNTEM.....	33
3.1 Yapısal ve Mekanik Özellikler.....	33
3.1.1 Yapısal Özellikler ve Hesaplama Yöntemi.....	33
3.1.2 Faz Geçişleri ve Hesaplama Yöntemi.....	38
3.1.3 Mekanik Özellikler ve Hesaplama Yöntemi.....	39
3.1.3.1 Zorlanma ve Zor.....	39
3.1.3.2 Hooke Yasası ve Elastik Sabitleri	42
3.1.3.3 Elastik Sabitlerini Hesaplama Yöntemi	45
3.2 Enerji Band Aralığı	47
3.2.1 E_g Band Aralığı Hesaplama Yöntemi	49
3.3 Örgü Dinamiği Özellikleri.....	50
3.3.1 Harmonik Enerji ve Termodinamik Fonksiyonlar	59
3.3.2 Kuazi-harmonik Yaklaşım.....	62
3.3.3 Örgü Dinamiği Hesaplama Yöntemi	65
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	66
4.1 Yapısal Özellikler.....	66
4.1.1 Mekanik Özellikler	76
4.2 Elektronik Band Aralığı	80

4.3 Örgü Dinamiği Özellikleri.....	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	94
6. KAYNAKLAR.....	98
7. ÖZGEÇMİŞ.....	105

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Simülasyonlarda kullanılan programların uzunluk ve zaman ölçeği.	2
Şekil 2.1: Bir boyutta yapısal periyodikliğin $u_k(x)$ Bloch teoremi ile dalga fonksiyonuna yansıtılması $\psi_k(x) = e^{ik \cdot x} u_k(x)$.	7
Şekil 2.2: a) Basit tetragonal ve b) basit ortorombik yapıların IBZ' nin yüksek simetri noktalarından geçen yollar boyunca taranması.	8
Şekil 2.3: Kohn-Sham denkleminin kendisiyle uyumlu iteratif (döngüsel) çözüm için iş-akış şeması.	23
Şekil 2.4: Psödo potansiyel ve psödo dalga fonksiyonları temsili gösterimi. AE dalga fonksiyonu ve potansiyeli düz çizgilerle, psödodalga fonksiyonu ve psödopotansiyel daha düzgün davranış gösteren kesikli çizgi ile gösterilmiştir.	30
Şekil 2.5: PAW potansiyeli oluşturulmasında kullanılan dalga bileşenlerinin şematik gösterimi (Lee 2012).	31
Şekil 3.1: GGA(PBE) tipi PAW potansiyeli ile SnO_2 ' nin yapısal fazlarının E-V (toplam enerji-hacim) grafikleri. Deneysel olarak gözlenmeyen florit fazı da dahil edilmiştir.	36
Şekil 3.2: SnO_2 yapısal fazlarının birim hücrelerinin temsili gösterimi a) rutil b) CaCl_2 c) $\alpha\text{-PbO}_2$ d) pirit e) ZrO_2 f-) cotunit.	37
Şekil 3.3: PAW (GGA) PBE potansiyel hesaplamalarına göre SnO_2 malzemesinin $\alpha\text{-PbO}_2$ fazından pirit fazına geçişi $P_T = 18.70$ GPa basınçta gerçekleşir.	38
Şekil 3.4: Uygulanan kuvvetler sırasıyla a) germe, b) sıkıştırma, c) kesme ve d) burma sağlamaktadır (Callister ve Rethwisch 2007).	39
Şekil 3.5: Kenarları ana eksnlere paralel birim kübün ϵ_1 , ϵ_2 ve ϵ_3 zorlanmaları sonrasındaki görünümü. Şekilde sadece yer değiştirmeler gösterilmiş olup, rijit cisim ötelemeleri ve dönmeler gösterilmemiştir (Nye 1957).	41
Şekil 3.6: İki boyutta zor bileşenlerinin gösterimi.	41
Şekil 3.7: a) Tek elektron enerji durumlarının bir araya gelmeleri ve b) bir araya gelen izinli enerji bandlarının arasındaki E_g yasak enerji aralığının (enerji band aralıkları) gösterimi (Callister ve Rethwisch 2007).	48
Şekil 3.8: Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkan malzemelerin (Cu, Si ve Al_2O_3) E_g enerji band aralıklarının temsili gösterimi.	49
Şekil 3.9: a) Si band aralığı indirek, b) GaAs band aralığı direk band aralığıdır.	50
Şekil 3.10: Kristallerde ilerleyen dalgalar a) boyuna , b) enine (Dove 1993).	52
Şekil 3.11: Doğrusal zincir modeli. Atomik yerdeğiştirmeler u ile harmonik kuvvet sabitleri J ve etkileşmeler yay ile gösterilmiştir (Dove 1993).	52
Şekil 3.12: Bir boyutta tek atomlu örgünün akustik mod dispersiyonu (Dove 1993).	54
Şekil 3.13: İki atomlu lineer harmonik zincir. a örgü sabiti, M ve m atom kütleleri, G ve g kuvvet sabitleri ve U_n ve u_n yer değiştirmeler (Dove 1993).	55

Şekil 3.14: Baz atomları arasındaki yay sabitleri K ve G olan iki atomlu lineer zincirin dispersiyonunda akustik ve optik kollar. Burada kütleler ($m = M$) eşit alınmıştır (Ashcroft ve Mermin 1976).....	56
Şekil 4.1: SnO litharge yapı optimizasyonlarının değerlendirme grafikleri, a) E_{cut} (kesme enerjisi), b) K_{cut} (ters uzay grid oluşturma), c) c/a oranı, d) u (iç parametre), e) E-V (toplam enerji-hacim) ve f) P-V (basınç-hacim).....	67
Şekil 4.2: SnO malzemesinin hesaplanan a) c/a oranının, b) u iç parametresinin deneysel veriler ile karşılaştırılması (Wang ve diğ. 2004).....	68
Şekil 4.3: SnO ₂ malzemesinin yapısal fazlarının toplam enerji-hacim ilişkisi. Veriler a) Sn atomunun 4 valans elektronlu olduğu LDA tipi USPP ve b) Sn atomunun 14 valans elektronlu olduğu LDA tipi USPP potansiyelleri ile elde edilmiştir..	72
Şekil 4.4: SnO ₂ yarı iletken malzemesinin PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak hesaplanan band aralığı değeri 0.63 eV olup Γ noktasında direk band aralığıdır.	81
Şekil 4.5: SnO ₂ malzemesinin PAW (GGA) potansiyelinin PBE tipi kullanılarak hesaplanan detaylı durumlar yoğunluğu (PDOS).	82
Şekil 4.6: SnO ₂ malzemesinin farklı potansiyeller kullanılarak Brillouin Bölgesi merkezi $\Gamma(0, 0, 0)$ civarında akustik mod frekanslarının davranışları, ...	84
Şekil 4.7: SnO ₂ malzemesi rutil yapısının US (LDA) Sn(d) potansiyeli kullanılarak hesaplanan dispersiyonları.	85
Şekil 4.8: Boyuna ve enine optik modlarda polarizasyon kaynaklı frekans kaymaları (LO/TO) dahil edildiğinde SnO ₂ rutil yapı dispersiyonları.	85
Şekil 4.9: SnO ₂ rutil yapı mod frekanslarının basınç ile değişimleri.	88
Şekil 4.10: Denge hacmi civarında Helmholtz serbest enerjisinin değişimleri. Düşey çizgi minimum enerjilerden geçmektedir.	88
Şekil 4.11: Kuazi-harmonik yaklaşım uygulanarak a) Gibbs serbest enerjisi, b) B hacim modülü, c) Termal genleşme katsayısı, d) Hacim, e) c_p sabit basınç öz ısı, f) Grüneisen parametresinin sıcaklık ile değişimleri.	90
Şekil 4.12: SnO ₂ yapısal fazlarının dispersiyonları ve hesaplandıkları basınç değerleri a) Rutil (0 GPa), b) CaCl ₂ (7.07 GPa), c) α -PbO ₂ (9.75 GPa), d) pirit (15.00 GPa), e) ZrO ₂ (33.96 GPa) f) cotunit (43.62 GPa).	91
Şekil 4.13: SnO ₂ malzemesinin florit yapısında farklı basınçlardaki dispersiyonları a) 0 GPa, b) 38 GPa, c) 63 GPa, d) 96 GPa.....	93

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Malzeme biliminde uzunluk ve zaman ölçekleri, birinci sütunda her ölçekteki önemli birim yapı, orta sütunlarda yaklaşık uzunluk ve zaman ölçekleri, son sütunda ise malzemenin mekanik davranışını simüle etmek için kullanılan yaklaşım gösterilmiştir (LeSar 2013).....	3
Tablo 2.1: Üç boyutta ögü çeşitleri (Kittel 2005).	6
Tablo 3.1: SnO ₂ malzemesi için yapısal bilgiler. Sütunlarda sırasıyla faz adı, uzay grubu, uzay grup numarası, formül başına molekül sayısı Z, Wyckoff gösteriminde koordinat sembolleri ve birim hücredeki baz atomlarının pozisyonları verilmiştir.	34
Tablo 3.2: Kübik (C _i), tetragonal (T _j) ve ortorombik (O _k) zorlanmalar ve karşılık gelen enerji yoğunlukları ($\Delta E/V_0$) (Soykan ve Kart 2014; Wallace 1972; Beckstein ve diğ. 2001).....	46
Tablo 4.1: SnO ₂ malzemesinin yapısal fazlarının hesaplanan yapısal parametreleri a(Å), b(Å), c(Å) ve u, v, w, x, y, z iç parametrelerinin, B ₀ hacim modülü, B' ₀ hacim modülünün basınç türevinin deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırılması. Verildiği faza bir önceki fazdan geçişi gösteren P _T geçiş basınçları GPa biriminde verilmiştir.	69
Tablo 4.2: SnO ₂ malzemesinin fazlarının hesaplanan yapısal parametreleri a(Å), b(Å), c(Å) ve u, v, w iç parametrelerinin, B ₀ hacim modülü ve B' ₀ hacim modülünün basınca göre türevinin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılması. Verilerin elde edildiği basınç değeri Basınç (GPa) şeklinde, verilen fazdan bir sonraki faza geçiş basıncı ise P _T (GPa) şeklinde verilmiştir.	74
Tablo 4.3: SnO ₂ rutil yapının 0 GPa basınçta hesaplanan elastik sabitlerinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması ve elastik sabitlerinin basınç ile değişimleri.	77
Tablo 4.4: SnO ₂ malzemesinin yapısal fazlarının C _{ij} (GPa) elastik sabitlerinin basınç altında değişimleri, Basınç değerleri GPa biriminde verilmiştir.....	78
Tablo 4.5: SnO ₂ rutil yapının elastik sabitlerinin farklı potansiyeller ile hesaplanması ve sonuçların deneysel ve LDA potansiyelinin kullanıldığı teorik çalışmalar ile karşılaştırılması, elastik sabitleri GPa birimindedir.	80
Tablo 4.6: SnO ₂ malzemesinin hesaplanan band aralığı enerjisinin deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması.....	82
Tablo 4.7: SnO ₂ malzemesinin Γ noktasında farklı potansiyeller kullanılarak hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuç ile karşılaştırılması.	84
Tablo 4.8: SnO ₂ rutil yapı dispersiyonlarına boyuna ve enine optik modlarda polarizasyon kaynaklı frekans kaymaları (LO/TO) dahil edildiğinde BB merkezi Γ noktasında hesaplanan frekans değerlerinin elde edilebilen deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması.	87

SEMBOLLER ve KISALTMALAR LİSTESİ

AE	: All Electrons (Tüm Elektronlar)
APW	: Augmented Plane Waves (Çoğaltılmış Düzlem Dalgalar)
BB	: Brillouin Bölgesi
BBB	: Birinci Brillouin Bölgesi
BLYP	: Becke-Lee-Yang-Parr
CI	: Configuration Interactions (Konfigürasyon Etkileşimleri)
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
DFPT	: Density Functional Perturbation Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi)
DMFT	: Dynamical Mean Field Theory (Dinamik Ortalama Alan Teorisi)
DOS	: Density of States (Durumlar Yoğunluğu)
EOS	: Equation of State (Durum Denklemi)
FEA	: Finite Element Analysis (Sonlu Elemanlar Analizi)
FFT	: Fast Fourier Transformation (Hızlı Fourier Dönüşümü)
GGA	: Generalized Gradient Approximation (Genelleşmiş Gradyan Yaklaşımı)
GW	: Green's Function and Dynamical Screened Coulomb Kernel (Green Fonksiyonları ve Dinamik Olarak Perdelenmiş Etkileşimler)
HF	: Hartree-Fock
HK	: Hohenberg-Kohn
HSE	: Heyd-Scuseria-Ernzerhof
IR	: Infrared (Kızılötesi)
IBZ	: Irreducible Brillouin Zone (İndirgenemez Brillouin Bölgesi)
KS	: Kohn-Sham
LA	: Longitudinal Acoustic (Boyuna Akustik)
LCD	: Liquid Crystal Display (Sıvı Kristal Görüntüleme)
LDA	: Local Density Approximation (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)
LSDA	: Local Spin Density Approximation (Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı)
LO	: Longitudinal Optic (Boyuna Optik)
MBPT	: Many Body Perturbation Theory (Çok Parçacık Pertürbasyon Teorisi)
MC	: Monte Carlo
MD	: Molecular Dynamics (Moleküler Dinamik)
NAC	: Non Analytic Corrections (Analitik Olmayan Düzeltmeler)
NCPP	: Norm Conserving Pseudo Potential (Büyüklik Korunmalı Psödo Potansiyel)
NLCC	: Non Linear Core Corrections (Lineer Olmayan Kor Düzeltmeleri)
NSA	: Ambient Conditions (Normal Şartlar Altında)
OPW	: Ortogonalized Plane Waves (Dikleştirilmiş Düzlem Dalgalar)
OEP	: Optimized Effective Potential (Optimize edilmiş Etkin Potansiyel)
PBC	: Periodic Boundary Conditions (Periyodik Sınır Şartları)
PDOS	: Projected Density of States (Ayrıştırılmış Durumlar Yoğunluğu)
PP	: Pseudo Potential (Psödo Potansiyel)
PW	: Plane Waves (Düzlem Dalgalar)
PAW	: Projector Augmented Waves (Hedefleyen Çoğaltılmış Dalgalar)

PBE	: Perdew-Burke-Ernzerhof
QHA	: Quasi-harmonic Approximation (Kuazi-harmonik Yaklaşım)
SDFT	: Spin Density Functional Theory (Spin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
TA	: Transverse Acoustic (Enine Akustik)
TDDFT	: Time Dependent Density Functional Theory (Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
TF	: ThomasFermi
TO	: Transverse Optic (Enine Optik)
TM	: Troullier-Martin
USPP	: Ultra Soft Pseudo Potential (Ultra Yumuşak Psödo Potansiyel)
XC	: Exchange and Correlation (Değiş-Tokuş ve Korelasyon)
VASP	: Vienna <i>Ab Initio</i> Simulation Package (Viyana <i>Ab Initio</i> Simülasyon Paketi)
YFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
WDA	: Weighted Density Approximation (Yerel Olmayan Ağırlıklı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)

ÖNSÖZ

Çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini gördüğüm tecrübelerinden istifade ettiğim değerli danışmanım Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART' a ve çoğu zaman eş danışman gibi görev alan sevgili hocam Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART' a teşekkür ederim. Projenin hayata geçirilmesinde büyük emeği olan bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim ve beni yanında bir yıl misafir eden Texas A&M Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Tahir Çağın hocama ayrıca teşekkür ederim. Doktora tez izleme jürisinde görev alan fikir ve düşünceleriyle bana rehberlik eden değerli hocalarım Prof. Dr. Muzaffer TOPÇU ve Prof. Dr. Orhan KARABULUT' a teşekkür ederim. Simülasyonlarda yoğunluk fonksiyonel teorisinde tıkanıp noktalarda bana yol gösteren Prof. Dr. Ersen METE' ye teşekkür ederim. Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü' nde hocalarıma, mesai arkadaşlarıma ve Simülasyon Grubu arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yetişmemde emeği geçen herkese, aileme ve özellikle de maddi ve manevi desteğini doğduğumdan bu yana hiç eksik etmeyen anneme teşekkür eder, bu tez çalışmamı kendisine ithaf ederim.

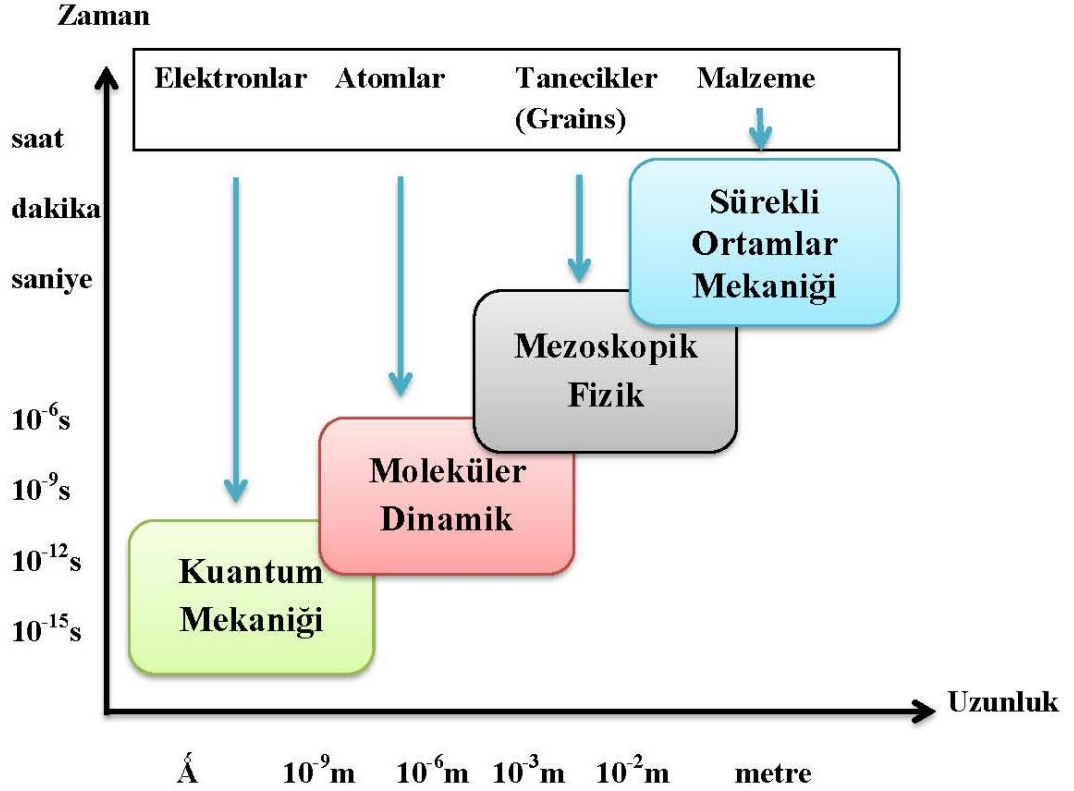
Simülasyonlar Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarı bilgisayarları, TÜBİTAK (ULAKBİM) TR-GRİD küme bilgisayarları, Texas A&M Üniversitesi süperbilgisayar ve küme bilgisayar imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmalarına maddi katkılarından dolayı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine, tez çalışmalarımın bir kısmını Amerika Birleşik Devletleri Texas A&M Üniversitesi' nde yapmam için 2214-Doktora Sırası Yurt Dışı Araştırma bursu (12 ay) desteğinden dolayı TÜBİTAK-BİDEB kurumuna teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Malzemelerin karakteristik özelliklerinin anlaşılması yeni malzemelerin geliştirilmesinde rol oynar. Yapı ve karakteristik özellikler arasındaki ilişkiyi malzeme bilimciler araştırırken, malzeme mühendisleri ve diğer mühendisler tesbit edilen bu özelliklerin ihtiyacı karşılayacak şekilde üretime dönüştürülmesi için çalışırlar. Malzemelerin karakteristik özellikleri şu başlıklar altında toplanabilir: Mekanik, elektrik, termal, manyetik, optik ve bozulma. Bu özelliklerin belirlenmesinde deneysel çalışmaların yanında teorik ve modelleme çalışmaları da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Callister ve Rethwisch 2007). Son yıllarda bilgisayarların hem yazılım hem de donanım alanındaki baş döndürücü gelişmeler, hesaplamalı (computational) modelleme ve simülasyonların malzeme alanındaki kullanımını oldukça kolaylaştırmış ve yaygınlaştırmıştır. Malzemelerin özelliklerinin incelenmesinde veya yeni malzemelerin tasarlanmasında bilgisayar veya programlama uzmanı olmanıza gerek olmadan hesaplamalı yöntemleri kullanmak mümkündür. Model; gerçek bir davranışın idealleştirilmesi veya fiziksel dayanağını kullanarak kabaca tanımının yapılmasıdır. Model; gerçek bir davranışın belirli bir doğruluğa kadar tanımlanması olduğu için kesinlikle doğru olan temel bir tanım demek olan teori ile karıştırılmamalıdır. Simülasyon ise modellenen bir sistemin belirlenen şartlar altında dış kuvvetlere tepkisinin hesaplanmasıdır. Simülasyonlar modeller temel alınarak yapılırlar ve malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırılmasında bilimsel amaçlı olarak ya da uygulamaya yönelik mühendislik amaçlı olarak kullanılırlar. Simülasyon ile etkisi araştırılmak istenilen parametre dışındaki etkileri sabitleyerek veya tamamen ortadan kaldırarak temiz deney ya da düşünce deneyi (gedanken experiment) gerçekleştirilebilir. Modeller ve hesaplamalar geçerlilikleri önce deneysel verilerle test edilir sonra da deneysel verilerin hiç olmadığı veya çok sayıdaki parametrelerin ihtimal dahilindeki bütün değişimleri için çıkarımlar yapmakta kullanılabilirler. Bu yönüyle bilimsel çalışmalarda laboratuvar deneyleriyle özdeş bir ortak gibi hizmet verirler. Malzemelerin davranışları nanometreden metreye uzunluk ölçeğinde veya femtosaniyeden on yıllara zaman ölçeğinde değişiklik gösterdiği için kullanılacak modelin seçiminde titizlik gösterilmelidir. Örneğin bir malzemenin mekanik özelliklerinin incelenmesi için

kullanılması gereken modelin belirlenmesinde Şekil 1.1 ve Tablo 1.1’de verilen uzunluk ve zaman ölçeklemesi iyi bir fikir vermektedir. Simülasyon metodu hesaplanmak istenilen özellik için o boyutta etkili olan birime göre seçilmelidir. Başarılı ve amaca hizmet eden bir modelleme ve simülasyon yapabilmek için sistem ve problem iyi tanımlanmalı ve simülasyon yöntemi doğru seçilmelidir (LeSar 2013).



Şekil 1.1: Simülasyonlarda kullanılan programların uzunluk ve zaman ölçeği.

Matematiksel modellerin bilimsel çalışmada çok önemli bir yeri vardır. Fiziksel bir olgu onların yardımıyla sayısal analizlerde kullanılabilecek cebirsel denklemlere dönüştürülebilir. Modelin bilgisayar programı yazılır, bilgisayar ve program da hesaplama deneyi (computing experiment) ile modellenen fiziksel sistemin zaman içerisindeki değişimini keşfetmeyi mümkün kılar. Fizik olayları başlangıçta analitik çözümleri yapılabilen lineer problemler olarak ele alınsa da doğadaki süreçlerin çoğunluğu lineer değildir. Değişkenlerinden birindeki küçük bir değişim diğer bir değişkeninde büyük değişimlere sebep olabilir. Sayısal modelleme çok parçacıklı (ya da çok serbestlik dereceli) sistemlerin davranışlarının analizinde çok yararlıdır. Sayısal modellemeler hesaplama deneyi olarak da adlandırılmaktadır. Fiziksel bir sistemin idealleştirilmesi ile oluşturulan bir modelin gerçekleşmesi yani

simülasyonu çeşitli algoritma ve yöntemlerle bilgisayarda yapılır. İdealleştirilmiş modellerle henüz laboratuvarda deneyi yapılmamış bir durumun vereceği sonuçlar tam olarak elde edilebilmektedir. Modelleme ve simülasyona bazı fiziksel özelliklerin araştırılmasının zor olduğu ya da doğrudan araştırma yapmanın mümkün olmadığı durumlarda da başvurulmaktadır. Hesaplama deneylerinde laboratuvarın aksine sistem parametrelerinin kontrolü daha kolaydır ve tam olarak bilinmektedir, bu da olgu ve süreç analizlerinin kolaylaşması anlamına gelmektedir (Ovrutsky 2014).

Tablo 1.1: Malzeme biliminde uzunluk ve zaman ölçekleri, birinci sütunda her ölçekteki önemli birim yapı, orta sütunlarda yaklaşık uzunluk ve zaman ölçekleri, son sütunda ise malzemenin mekanik davranışını simüle etmek için kullanılan yaklaşım gösterilmiştir (LeSar 2013).

Birim	Uzunluk	Zaman	Mekanik
Kompleks yapı	10^3 m	10^6 s	Yapısal mekanik
Basit yapı	10^1 m	10^3 s	Kırılma mekaniği
Bileşke (component)	10^{-1} m	10^0 s	Süreklilik (continuum) mek.
Topak (grain) mikroyapı	10^{-3} m	10^{-3} s	Kristal plastisite
Dislokasyon mikroyapı	10^{-5} m	10^{-6} s	Mikromekanik
Tek dislokasyon	10^{-7} m	10^{-9} s	Dislokasyon dinamiği
Atomik	10^{-9} m	10^{-12} s	Moleküler dinamik
Elektron orbitalleri	10^{-11} m	10^{-15} s	Kuantum mekaniği

Atomistik bilgisayar simülasyonu ile kristallerin yapıları, kimyasal bağlar ve enerjileri hesaplanabilir. Enerji ve gradyanının (değişim oranının) hesaplanması doğrudan veya dolaylı olarak birçok fiziksel özelliğin hesaplanması demektir. Toplam enerji, iç enerji, kohesif enerji ve serbest enerji hesaplanarak faz geçişleri, faz kararlılıkları, atomlar üzerindeki kuvvetler, mekanik, elektronik, optik, manyetik ve termodinamik özellikler ile bunların basınç, sıcaklık ya da ilgili parametre ile değişimlerinin hesaplanması verilebilecek örneklerden birkaçıdır (Brázdová ve Bowler 2013). Malzeme, fizik, kimya ve mühendislik uygulamalarında kullanılmakta olan simülasyon metodları doğadaki dört temel kuvvetten en etkili olan elektromanyetik kuvvetler esas alınarak yapılmaktadır. Simülasyon metodlarını dört ana başlık altında toplamak mümkündür:

- 1-) Sonlu eleman analizi (finite element analysis, FEA)
- 2-) Monte Carlo (MC) metodu
- 3-) Moleküler dinamik (MD)
- 4-) First principles (ilk prensipler) veya *ab initio* (başlangıçtan) metodu (Lee 2012).

Ab initio metodların başarısı başlangıçta sadece atom türlerinin belirtilmesi ve başka herhangi bir deneysel dış parametre ve müdahaleye gerek olmamasında yatmaktadır (Ovrutsky 2014).

Bu tez çalışması; ilk prensipler metodlarından olan yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory, DFT) metodu kullanılarak yapılmıştır. Kuantum mekanik hesapların yapıldığı bu metod bir sonraki bölümde ayrıntılı bir şekilde anlatılacaktır. Kalay (Sn) bazlı malzemelerden SnO₂ (kalay iki oksit) literatürdeki diğer isimleri cassiterite ve stannic oxide olan malzeme hem elektriksel iletkenlik hem de optik geçirgenlik özelliklerine aynı anda sahip olan ender malzemelerden birisidir (Kılıç ve Zunger 2002). Bu yönü ile malzeme en son teknoloji ürünlerinde çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boya duyarlı güneş hücrelerinde foto anod olarak, elektro-katalitik ve foto-katalitik özelliklerinden dolayı organik oksidasyon süreçlerinde, kendini temizleme özelliğine sahip yüzey ve anti-mikrobiyal ortam oluşturmada, opto-elektronik nanomalzeme üretiminde, sıvı kristal ve plazma görüntüleme (LCD) sistemleri, dokunmatik ekran yapımı, gaz sensörleri yapımında ve lityum-iyon pillerde anod malzemesi olarak kullanımı uygulama alanlarından sadece bazılarıdır (Li ve diğ. 2011; Yeng ve diğ. 2010; Hwang ve diğ. 2011; Çağlar ve diğ. 2009; Ohgaki ve diğ. 2010; Lian ve diğ. 2011). SnO₂ malzemesi normal şartlar altında rutil (tetragonal) yapıda kristalleşmiş halde bulunur. Deneysel olarak sıcaklık ve/veya basınç uygulanarak (bu DFT çalışmasında ise sadece basınç uygulanarak) diğer yapısal fazlarına geçişi sağlanmaktadır. Deneysel olarak gözlenen ve yapısal parametreleri elde edilen ve hesaplarla da doğrulanan yapısal fazlar ve bu fazların sıralanması şu şekildedir: Rutil (tetragonal), CaCl₂ (ortorombik), α -PbO₂ (ortorombik), pirit (kübik), ZrO₂ (ortorombik) ve cotunit (ortorombik) yapılarıdır. Bu tez çalışmasının amacı Sn (kalay) bazlı yarı iletken malzemelerin *ab initio* simülasyon yöntemini kullanarak fiziksel özelliklerinin belirlenmesidir. SnO₂ yarı iletken malzemesinin ve yüksek basınç fazlarının yapısal özellikleri, faz geçişleri ve bu fazların mekanik özellikleri, elastik sabitleri ve basınç ile değişimleri, rutil yapıdaki elektronik band aralığı, kuazi-harmonik yaklaşım ile titreşim frekansları (fonon dispersiyonları), hacim modülü, Gibbs serbest enerjisi, termal genleşme gibi fiziksel özelliklerinin sıcaklık ile değişimleri incelenmiş ve yüksek basınç fazlarının termodinamik olarak kararlı olup olmadıkları, fonon dispersiyonları hesaplanarak ve deneysel çalışmalar göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Simülasyonlar Vienna

Ab Initio Simülasyon Paket programı (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Kresse ve Hafner 1993). Örgü dinamiği hesaplamalarında ve sonuçlarının görüntülenmesinde PHONOPY programından yararlanılmıştır (Togo ve diğ. 2008). Grafikler açık kaynak kodlu program Gnuplot kullanılarak çizilmiştir (Gnuplot 2015). Yapısal fazların görüntüsü XCrySDen programında oluşturulmuştur (Kokalj 2003). Elektronik band yapıları ve parçalı durumlar yoğunluğu (PDOS) grafikleri açık kaynak kodlu program p4VASP kullanılarak elde edilmiştir (p4VASP 2015).

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Kristal Yapılar

Katı kristal yapıları birim hücre ya da bir örgü noktası içeren ilkel hücre veya kristalin bütün simetrilerini içerecek şekilde seçilmiş olan ilkel hücre olan Wigner-Seitz hücrelerinin üç boyutlu uzayda ötelenmesi ile oluşturulan periyodik yapılar şeklinde tanımlamak mümkündür. Bir veya daha çok sayıda baz atomu içeren Bravais örgülerde öteleme işlemi şu şekilde tanımlanan bir vektör ile yapılır:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3. \quad (2.1)$$

Burada n_1, n_2, n_3 tam sayılar, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ aynı düzlemde olmayan üç vektördür. Örneğin yüzey merkezli kübik örgüde orijindeki bir örgü noktasını kübün yüzey merkezlerindeki örgü noktalarına bağlayan ilkel öteleme vektörleri şu şekildedir: $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\mathbf{x} + \mathbf{y})$; $\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\mathbf{y} + \mathbf{z})$; $\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\mathbf{z} + \mathbf{x})$. Tablo 2.1’ de verildiği gibi Bravais örgüler küresel simetri altında nokta grubuna göre sınıflandırıldığında 7, uzay grubuna göre sınıflandırıldığında 14 çeşittir. Serbest simetri altında ise toplamda 230 uzay grubu vardır (Ashcroft ve Mermin 1976).

Tablo 2.1: Üç boyutta örgü çeşitleri (Kittel 2005).

Sistem	Örgü Sayısı	Konvansiyonel birim hücre için eksen ve açı şartları
Triklinik	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorombik	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Kübik	3	$a_1 = a_2 = a_3$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$ ve $\alpha = \gamma = \beta < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

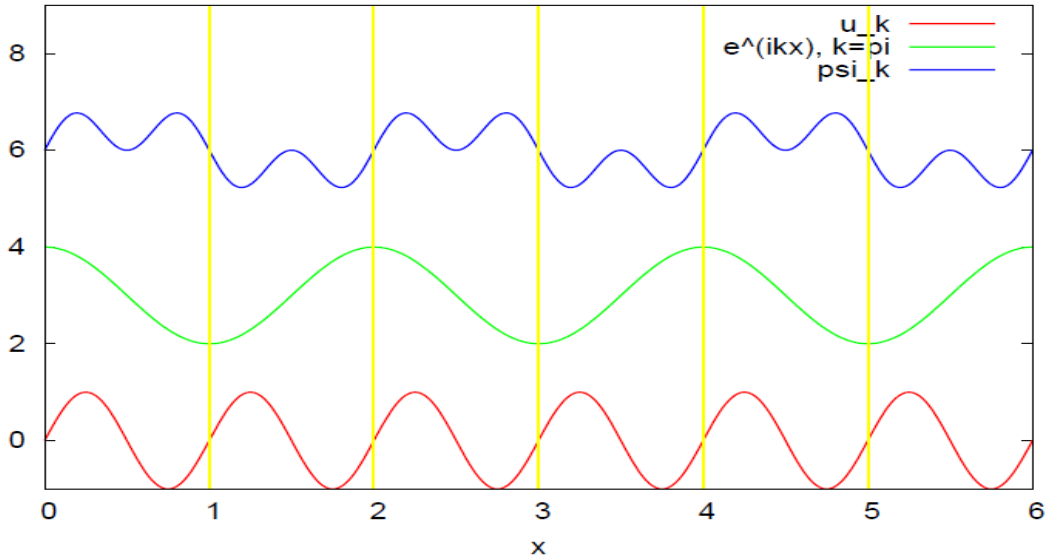
Kristal örgü Fourier dönüşümü yapılarak boyutları 1/uzunluk şeklinde olan ters uzayda (k-uzayı) da tasvir edilebilir. Bu uzayda eksen vektörleri şu şekilde tanımlanır:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}; \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.2)$$

Ters uzayda öteleme vektörü de şu şekilde verilir:

$$\mathbf{G} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.3)$$

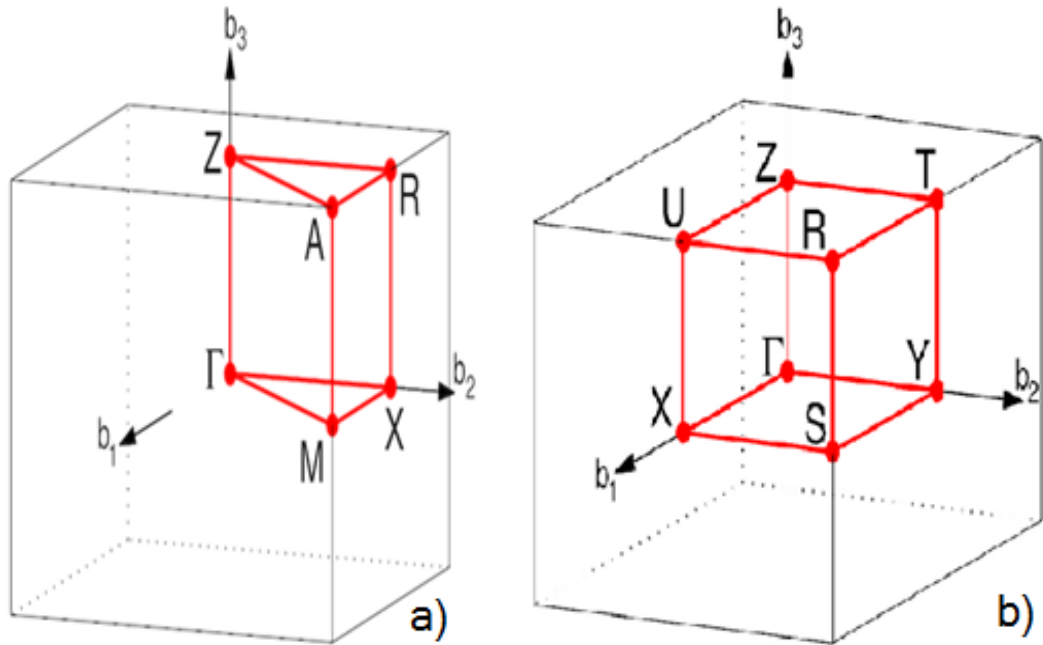
burada k_1, k_2, k_3 tam sayılardır. Ters uzayın Wigner-Seitz hücresine ise birinci Brillouin bölgesi (BBB) denir. Kristal yapılarda iki çeşit periyodiklik vardır. Birinci tipi yalıtılmış küme şartları ikinci tipi ise makroskopik olarak örgüyü oluştururken kullanılan Born-Von Karman periyodik sınır şartlarıdır (periodic boundary condition, PBC). Bir elektronun dalga fonksiyonuna örgü yapısındaki periyodikliğin yansıtılması şeklindeki Bloch Teoremi ile sağlanan periyodiklik PBC' nin bir uygulamasıdır. Örneğin serbest elektronun durumunu temsil eden $\Psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ şeklindeki bir düzlem dalga fonksiyonu $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}+\mathbf{R})$ şeklindeki periyodik bir potansiyel alanında bir faz çarpanı ile modüle edilerek periyodiklik kazandırılabilir. Bloch teoremine göre düzlem dalga önce birim hücrenin periyodikliğini yansıtacak şekilde yarı-periyodik hale getirilir (bkz. Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Bir boyutta yapısal periyodikliğin $u_k(x)$ Bloch teoremi ile dalga fonksiyonuna yansıtılması $\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x)$.

$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ sonra da tüm sistemin periyodikliğini yansıtacak hale getirilir. $\Psi_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}+\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = \Psi_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Bu işlem bir örgü sistemini incelerken örgünün tamamını almak yerine sadece birim hücresinin (ters uzayda ise BBB) alınmasının yeterli olacağı şeklinde çok büyük bir kolaylık sağlar (Lee 2012).

Simetri işlemleri göz önüne alındığında BBB' nin sistemin özelliklerini taşıyan en küçük bir bölümü vardır. Bu en küçük bölüme indirgenemez Brillouin Bölgesi (irreducible Brillouin zone, IBZ) denir ve burada da yüksek simetriye sahip özel noktalar vardır. Her bir Bravais örgü tipi için bu IBZ ve özel noktalar farklılık göstermektedir. Elektronik band yapısı, durum yoğunlukları ve fonon dispersiyonu gibi özellikler hesaplanırken bu özellikleri doğru elde edebilmek için IBZ bu noktalardan geçen yollar ile taranmalıdır. Örneğin basit tetragonal ve basit ortorombik yapılar için bu noktalar ve yollar Şekil 2.2' de görülmektedir. Bu noktalar basit tetragonal yapı için $\Gamma(0,0,0)$, $X(0,0.5,0)$, $M(0.5,0.5,0)$, $Z(0,0,0.5)$, $R(0,0.5,0.5)$ ve $A(0.5,0.5,0.5)$; basit ortorombik yapı için $\Gamma(0,0,0)$, $X(0.5,0,0)$, $S(0.5,0.5,0)$, $Y(0,0.5,0)$, $Z(0,0,0.5)$, $U(0.5,0,0.5)$, $R(0.5,0.5,0.5)$ ve $T(0,0.5,0.5)$ şeklindedir (Bilbao Crystallographic Server 2015).



Şekil 2.2: a) Basit tetragonal ve b) basit ortorombik yapıların IBZ' nin yüksek simetri noktalarından geçen yollar boyunca taranması.

2.2 Çok Cisim Teorisi

Coulomb kuvveti ile etkileşen çekirdekler ve elektronlardan oluşan bir sistemin genel olarak Hamiltonyeni şöyledir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.4)$$

Burada, elektronlar küçük harf, yükü Z_I ve kütlesi M_I olan çekirdekler büyük harf indisli olarak gösterilmektedir. Bu terimlerden en küçük olanı $1/M_I$ katsayısını içerendir ve çekirdeklerin kütlesini sonsuz kabul eden mükemmel bir yaklaşım olan Born-Oppenheimer ile kaldırılabilir. Bu yaklaşımda proton kütlesinin elektron kütlesinin 1836 katı olduğu göz önüne alındığında, elektronların hareketlerini çekirdek hareketlerine anlık olarak uydurduğu kabul edilir. Çok küçük bir pertürbasyon mertebesinde olan bu terimin kalkması birçok fiziksel özelliğin hesaplanmasında büyük kolaylık sağlar. Çekirdek kinetik enerjisinin ihmalinden sonra Hamiltonyen ifadesi şu şekilde kısılanır:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{dış} + \hat{V}_{etklş} + E_{II}. \quad (2.5)$$

Formüllerin yazımında Hartree atomik birimleri kullanıldığı durumlarda, $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$ alınmaktadır. Elektronların kinetik enerji operatörü şu şekildedir:

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2. \quad (2.6)$$

Çekirdeklerden dolayı elektronlara etkiyen potansiyel operatörü şöyle yazılır:

$$\hat{V}_{dış} = \sum_{i,I} V_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I), \quad (2.7)$$

ve elektron-elektron etkileşmeleri operatörü aşağıdaki gibidir:

$$\hat{V}_{etklş} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.8)$$

Çekirdek-çekirdek etkileşmelerini gösteren E_{II} terimi Hamiltonyene eklenen sabit bir terim gibi düşünülebilir. Çok cisim elektron sistemi için non-rölativistik kuantum mekaniği (Schrödinger) denklemi şöyledir:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\};t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\};t). \quad (2.9)$$

Burada, çok parçacık dalga fonksiyonu $\Psi(\{\mathbf{r}_i\};t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$ spin değişkenlerinin $\mathbf{r}_i$ koordinatlarına dahil edildiği varsayılarak $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ elektron koordinatlarına göre anti-simetriktir. (2.9) denkleminin öz fonksiyonları $\Psi(\{\mathbf{r}_i\};t) = \Psi(\mathbf{r}_i) e^{-i(E/\hbar)t}$ şeklindedir ve sistemin dinamiğini (zaman içindeki değişimini) belirler. Bu tez çalışmasındaki hesaplamalar taban durum hesaplarıyla ve zamandan bağımsız yapıldığı için dalga fonksiyonunun sadece uzay koordinatlarına bağlı kısmı kullanılmaktadır. Kuantum mekaniğinden bilindiği gibi $\hat{O}$ operatörü ile gösterilen bir gözlenebilirin zamandan bağımsız beklenen değeri şu şekilde verilir:

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.10)$$

Elektronik yapı teorisinde önemli bir yeri olan yoğunluk operatörünün $\hat{n} = \sum_{i=1,N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ beklenen değeri ile parçacıkların yoğunluğu hesaplanır:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle \Psi | \hat{n} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \sum_i |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{\int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}. \quad (2.11)$$

Yoğunluk daha basit bir şekilde aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

Burada, toplama herbir elektronun dalga fonksiyonları üzerinden yapılmaktadır ve toplam sembolünün içindeki ifade dalga fonksiyonu Ψ_i olan bir elektronun $\mathbf{r}$ konumunda bulunma olasılığı demektir. Toplama işareti önündeki 2 katsayısı ise Pauli dışarlama ilkesi gereğince spinleri farklı olmak kaydıyla dalga fonksiyonunun 2 elektronu temsil edeceğini göstermektedir. Etkileşmeyen tek parçacıklar sisteminde bir parçacığın durumu ψ_i ile gösterilirse (spin dikkate alınmamıştır), bir elektronun i durumunda bulunma olasılığı Fermi-Dirac dağılımına göre şu şekilde ifade edilir:

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} , \quad (2.13)$$

burada $\beta=1/k_B T$ ve μ ise Fermi enerjisidir (ya da kimyasal potansiyeldir). $\rho(r, r') = \sum_i \psi_i^*(r) f_i \psi_i(r')$ şeklindeki tek parçacık yoğunluk matrisinin köşegen elemanları n yoğunluğunu verir: $n(r) = \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2$. Bazı kaynaklarda elektron yoğunluğu $\rho(r)$ sembolü ile de gösterilmektedir. Bu tez çalışmasında $n(r)$ sembolü ile gösterilecektir. Amaç çok parçacıklı sistemin zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin $\hat{H}\Psi = E\Psi$ çözülmesidir (Martin 2004). Bu denklemin çözümünde Ψ dalga fonksiyonunu esas alan yöntemler ve n yoğunluğunu esas alan yöntemler vardır. Her iki yöntemle de tam çözüm bulunabilmiş değildir ve bilimsel çalışmalar devam etmektedir. Dalga fonksiyonunu esas alan yöntemler: Hartree (etkileşmeyen parçacıklar yaklaşımı), Hartree-Fock (HF, korelasyonu dikkate almaz), Hartree-Fock ötesi yaklaşımlar, Moller-Plesset, pertürbasyon ve konfigürasyon etkileşimleri (configuration interactions, CI) gibi yaklaşımlar. Daha başarılı bir yaklaşım olan n yoğunluğunu esas alan yoğunluk fonksiyonel teorisini (YFT) bugünkü kullanıldığı anlamda ortaya çıkaran bilim adamı Walter Kohn 1998 nobel kimya ödülünü paylaşmıştır.

2.3 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Temelleri 1927 ve 1928 yıllarında Thomas ve Fermi tarafından atılan yoğunluk fonksiyonel teorisine göre bir sistemin özellikleri skaler bir fonksiyon olan n_0 taban durum yoğunluğunun bilinmesiyle hesaplanabilir (Thomas 1927; Fermi 1928). Serbest elektron gazı yaklaşımını etkileşmeyen parçacıklar yöntemiyle ele alan teori elektronların kinetik enerjisini taban durum yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak kabul ediyor, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini hesaba katmıyordu. Thomas-Fermi yoğunluk fonksiyonel teorisinde bir elektronun çekirdeklerin ve diğer elektronların oluşturduğu ortalama bir dış potansiyelde bulunduğu (ortalama alan yaklaşımı) ve sistemin yoğunluğunun sistemin her yerinde aynı olduğu kabul edilir. Dirac 1930 yılında değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini teoriye eklese de teorisinin bugünkü kullanılmakta olan modern anlamdaki matematik formülasyonu 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından yapılmıştır (Dirac 1930). Etkileşen N sayıdaki çok parçacıklar sisteminin Schrödinger denkleminin çözümünü Ψ dalga fonksiyonu kullanılması durumunda gerekli olan $3N$ bağımsız değişkenden n yoğunluğu

kullanıldığında sadece 3 değişkene indirerek çok büyük bir basitleştirme yapmıştır (Martin 2004). Bunun sonucu olarak fizik, kimya ve malzeme bilimlerindeki elektron dağılımlarını hesaplamayı amaç edinen elektronik yapı hesaplamalarında büyük çığır açmıştır.

Tanım olarak fonksiyon bir değişkeni bir sayıya götüren işlem demektir. Fonksiyonel ise bir fonksiyonun tamamını bir sayıya götüren işlemdir. Fonksiyon $\phi(x)$ şeklinde gösterilirken, fonksiyonel $F[\phi]$ şeklinde gösterilir. Örneğin $F[\phi(x)] = \int f(\phi(x))dx$ şeklindeki bir ifadeden $F[\phi(x)]$ ' in $\phi(x)$ ' in bir fonksiyoneli olduğu anlaşılmaktadır. Köşeli parantez ile gösterilen fonksiyonelin diferansiyeli varyasyon hesaplamalarına göre şu şekilde tanımlanır:

$$\delta F[\phi(x)] = F[\phi(x) + \delta\phi(x)] - F[\phi(x)] = \int \frac{\delta F[\phi(x)]}{\delta\phi(x)} \delta\phi(x) dx. \quad (2.14)$$

Fonksiyonelin ϕ' ye göre türevi ise $\delta F[\phi(x)] / \delta \phi(x)$ şeklinde gösterilir (LeSar 2013). Thomas-Fermi (TF) yaklaşımında toplam enerji fonksiyoneli şu şekildedir:

$$E_{TF} = E_{KE} [n(\mathbf{r})] + E_{ee} [n(\mathbf{r})] + E_{el} [n(\mathbf{r})] + E_{II}. \quad (2.15)$$

2.3.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

Formülasyonu Hohenberg ve Kohn tarafından yapılan yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektronların sabitlenmiş olarak kabul edilen çekirdekler tarafından oluşturulan bir dış $V_{dış}(\mathbf{r})$ potansiyelinde bulundukları ve birbirleriyle de etkileşim içinde oldukları çok parçacıklı sistemlere uygulanabilir. Çekirdek elektron etkileşmelerini açıklarken kullanılan bu potansiyele dış denmesinin sebebi elektronların bulundukları konuma göre isimlendirilmesinden kaynaklanmaktadır. Böyle bir sistemde bulunan elektronlar için Hamiltonyen şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{dış}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.16)$$

Hohenberg-Kohn teoremleri ve sonuçları aşağıda açıklanmaktadır (Hohenberg ve Kohn 1964).

2.3.1.1 Teorem 1

Bir $V_{\text{dış}}(r)$ dış potansiyelinde parçacıkların birbirleriyle etkileşim içinde oldukları herhangi bir sistem için bu $V_{\text{dış}}(r)$ dış potansiyeli yalnızca $n_0(r)$ taban durum yoğunluğu kullanılarak sabit bir sayı kadar farkla belirlenir.

Sonuç 1: Denklem (2.16)'daki birinci ve üçüncü terimler (kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşimleri) bütün sistemlerde aynıdır yani sistemden bağımsızdırlar. İkinci terim ise sistemden sisteme değişir (pozitif yüklü çekirdek sayısı her sistem için farklıdır). Hamiltonyenin tam olarak belirlenebilmesi için $V_{\text{dış}}(r)$ 'nin bilinmesi gerekmektedir. Böyle bir sistemde Hamiltonyenin tamamen belirlenmesi toplam enerjisinin de sabit bir sayı kadarlık bir kayma ile hesaplanabilmesi sonucuna götürür. Bu ise böyle bir sistemin sadece $n_0(r)$ taban durum yoğunluğunun verilmesiyle uyarılmış durumlar (excited states) dahil bir çok fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi anlamına gelmektedir.

2.3.1.2 Teorem 2

Enerji için herhangi bir $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ dış potansiyelinde geçerli olan evrensel (bütün elektron sistemleri için aynı olan) bir $E[n]$ fonksiyoneli $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu cinsinden tanımlanabilir. Belirli bir $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ dış potansiyeli için sistemin tam (exact) taban durumu bu fonksiyonelin global minimumudur. Başka bir deyişle fonksiyoneli minimize eden $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ taban durum yoğunluğudur.

Sonuç 2: $E[n]$ enerji fonksiyoneli, tam şekli ile verilmesi halinde sistemin gerçek taban durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için tek başına yeterlidir. Bunun için verilen bir enerji fonksiyoneli varyasyonel ilkeler çerçevesinde değişik $n(\mathbf{r})$ yoğunlukları kullanılarak minimize edilmeye çalışılmalıdır.

Buna göre Hohenberg-Kohn (HK) enerji fonksiyoneli şu şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{etklş}}[n] + \int d^3r V_{\text{dış}}(r)n(r) + E_{\text{II}} \\ &\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{dış}}(r)n(r) + E_{\text{II}} . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Burada, E_{II} çekirdek-çekirdek etkileşme enerjisi, $F_{\text{HK}}[n]$ fonksiyoneli ise etkileşen elektronlar sisteminin potansiyel ve kinetik enerjilerinin de dahil olduğu bütün iç

enerjilerini içerir; $F_{HK}[n] = T[n] + E_{etk\tilde{l}\tilde{s}}[n]$. Elektron-elektron etkileşme terimi ya klasik yoğunluk cinsinden şu şekilde yazılır:

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}, \quad (2.18)$$

ya da etkileşmeyen parçacıkların olduğu ψ_s tek elektron dalga fonksiyonları cinsinden şöyle tanımlanır:

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

Hartree enerjisinin bu şekillerde alınması bazı yanlışlıkları beraberinde getirir. Bu yanlışlıklardan ilki, bir elektronun kendisiyle öz-etkileşmesi olarak adlandırılan ve fiziksel olarak bir anlamı olmayan katkılar içermesidir. Bu katkılar değiş-tokuş (exchange) enerjisinin hesaba dahil edilmesiyle ortadan kaldırılabilir. Değiş-tokuş enerjisi Pauli dışarlama ilkesi gereğince spinleri aynı olan iki elektronun yer değiştirmesi durumunda dalga fonksiyonunun anti-simetrik kalması gerekliliğinin bir sonucudur. Değiş-tokuş enerjisini tek parçacık dalga fonksiyonları cinsinden şu şekilde yazabiliriz:

$$E_{değiş-tokuş} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma}(\mathbf{r}'). \quad (2.20)$$

Bu terimin Hartree enerjisine eklenmesiyle $i=j$ durumları için öz-etkileşim katkıları ortadan kaldırılır. Diğer yanlışlık ise korelasyon etkilerinin hesaba katılmamış olmasıdır. Korelasyon etkisini fiziksel olarak $\mathbf{r}$ konumunda bulunan bir elektronun bu konuma yakın $\mathbf{r}'$ konumunda başka bir elektronun bulunmasını Coulomb itmesinden dolayı engellemeye çalışması şeklinde tanımlayabiliriz.

Hohenberg-Kohn teoremleri $E_{HK}[n]$ gibi bir fonksiyonelin var olması gerektiğini söyler ama onun tam şeklinin ne olduğu ve nasıl bulunacağı hakkında bilgi vermez. DFT üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve bazıları hala devam etmektedir. Manyetik sistemler için spin değişkenini göz önüne alacak şekilde spin yoğunluk fonksiyonel teorisi SDFT geliştirilmiştir. Levy-Lieb dejenere durumları da kapsayacak çalışmalar yapmıştır (Dreizler ve Providencia 1985). Mermin ise sonlu sıcaklık ve değişik istatistik topluluklara uyarlamaya çalışmıştır (Mermin 1965). Uyarılmış durumlar için zamana bağlı DFT (TDDFT) geliştirme çalışmaları başarılı

bir şekilde devam etmektedir. Bu çalışmaların büyük bir çoğunluğu Kohn ve Sham' ın çalışması üzerinde yoğunlaşmış ve ilerlemektedir (Kohn ve Sham 1965; Martin 2004).

2.3.2 Kohn-Sham Benzetimi

Kohn ve Sham çok cisim problemini çözmek için etkileşimlerin olduğu gerçek sistemin yerine bağımsız parçacıkların oluşturduğu ikincil bir sistem olarak bir yaklaşım geliştirmişlerdir (Kohn ve Sham 1965). Etkileşmeyen parçacıklardan oluşan bu ikincil sistemin taban durum yoğunluğu etkileşen parçacıkların olduğu gerçek sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olması gerekiyordu. Bu amaçla ikincil sistemin Hamiltonyenine değiş-tokuş ve korelasyon (XC) etkilerini içeren bir terim eklediler. Hesaplamaların etkileşmeyen parçacıklar sisteminde yapılması çok büyük kolaylık sağlamaktadır. İkincil sistemde yoğunluk her bir spin orbitalinin karelerinin toplamı şeklinde tanımlanır:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.21)$$

T_s bağımsız parçacık kinetik enerjisi ise şu şekildedir:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.22)$$

ve klasik Hartree enerjisi ise Denklem 2.18' de verildiği gibidir.

Tam etkileşme içerisinde olan çok parçacık problemine Kohn ve Sham' ın yaptığı yaklaşım Hohenberg ve Kohn' un Denklem (2.17) ile önerdiği enerji fonksiyoneli yeniden yazmaktır.

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{dış}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n]. \quad (2.23)$$

Bu yeniden yazım yapılırken etkileşen parçacık sistemindeki elektronların kinetik enerjisindeki korelasyon etkileriyle elektron-elektron etkileşmelerindeki değiş-tokuş ve korelasyon etkileri E_{xc} değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneliinde toplanmıştır:

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle V_{etklş} \rangle - E_{Hartree}[n]. \quad (2.24)$$

Kohn-Sham' ın ileri sürdüğü ikincil sistemin taban durumunu bulmak üzere çözülmesi, Denklem (2.23) ile verilen fonksiyonelin varyasyon ilkeleri içerisinde yoğunluğa göre minimize edilmesi anlamına gelmektedir. Bu işlem ile Kohn-Sham (KS) denklemleri adıyla meşhur (Schrödinger benzeri) denklemler elde edilir:

$$(H_{KS}^{\sigma} - \epsilon_i)\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.25)$$

Burada, ϵ_i özdeğerlerdir ve Kohn-Sham Hamiltonyeninin açık şekli aşağıdaki gibidir:

$$H_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Etkin Kohn-Sham potansiyeli ise $V_{dış}$, $V_{Hartree}$, $V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r})$ terimlerinden oluşur:

$$V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V_{dış}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Bu terimler sırasıyla çekirdek-elektron etkileşmelerini, elektron-elektron etkileşmelerini, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini göstermektedir.

2.3.3 Değiş-Tokuş ve Korelasyon (XC) Fonksiyonelleri

Kohn-Sham denklemlerinin çözümündeki başarı neredeyse tamamen değiş XC fonksiyoneline bağlıdır. Çünkü Denklem (2.25) ile verilen Hamiltonyendeki diğer terimler tamdır ve bilinmeyen terimler onda toplanmıştır. Doğru tanımlanmaması durumunda gerçek sistem ile ikincil sistem arasındaki bağlantının tamamen kopmasına ve hesaplanmak istenen fiziksel özelliklerin beklenen gerçek değerlerinden uzaklaşmasına neden olur. Normalde E_{xc} enerjisi toplam enerjinin % 10' u mertebesinde ama bağ, spin-polarizasyonu, band aralığı gibi özellikleri belirlemede çok etkilidir. Bu yüzden mümkün olduğunca doğru belirlenmesi gerçeğe en yakın sonuçların elde edilmesini sağlar. Değiş-tokuş kısmı, elektron orbitalleri anti-simetrik olduğu için aynı spinli elektronların birbirlerinden uzak orbitallerde bulunmasını sağlar, bu da yoğunluğu azaltıcı bir etkidir. Hartree terimindeki öz-etkileşimin kaldırılmasında etkili olan bu kısımdır. Korelasyon kısmı ise spinleri farklı olan iki elektron aynı orbitalde bulunabilirler ama aynı cins elektrik yükü taşıdıkları için birbirlerini iterler. Yani bu kısımda yoğunluğu azaltıcı bir etki gösterir. İkisi birlikte düşünüldüğünde $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğunun yüksek olduğu

yerlerde değiş-tokuş kısmı baskındır, yoğunluğun düşük olduğu bölgelerde ise korelasyon kısmının etkisi değiş-tokuş kısmı mertebelerine kadar çıkabilmektedir (Lee 2012).

Değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli şu şekilde tanımlanır:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, [n]). \quad (2.28)$$

Burada, $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ yoğunluğun $n(\mathbf{r})$ olduğu bir $\mathbf{r}$ konumu civarında elektron başına enerjidir; XC boşluğu yoğunluğudur. Fonksiyonelin yoğunluğa göre türevi alındığında Kohn-Sham potansiyelindeki V_{xc} potansiyeli elde edilir (Martin 2004):

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}. \quad (2.29)$$

Bu potansiyelin var olduğu Hohenber-Kohn teoremleriyle garanti edilmesine rağmen matematiksel şekli bilinmemektedir. E_H teriminin sabit sayı olarak alınan katkısı dışarıda kalacak şekilde Kohn-Sham enerji fonksiyoneli şu şekilde de yazılabilir:

$$E[n] = T_s + V_{dis} + E_H + E_x + \tilde{E}_c. \quad (2.30)$$

Burada, ikinci ve üçüncü terimler yoğunluğun fonksiyonelidir ve şekilleri bilinmektedir. Birinci ve dördüncü terimler ise etkileşmeyen tek parçacık dalga fonksiyonları cinsinde bilinmektedir. Korelasyon enerjisinin şekli ise hiç bilinmemektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin şeklini belirlemek için ilk girişimler homojen elektron gazı sistemi ile yapılmıştır (von Barth ve Hedin 1972; Vosko ve diğ. 1980). Ceperley ve Alder' in kuantum Monte Carlo simülasyon sonuçlarını kullanarak Perdew ve Zunger' in elde ettiği değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli ise bu çalışmaların en mükemmeli olmuştur. Sayıları 100' ü geçen ve çalışmalarını halen devam etmekte olan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri şu ana başlıklar altında incelenebilir (Kohanoff 2006):

1-) Kohn-Sham yaklaşımları:

- a) Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA).
- b) Genelleşmiş gradyanlar yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA).

2-) Ağırlıklı yoğunluk fonksiyonel yaklaşımı (Weighted Density Approximation, WDA).

- 3-) Hibrit (Hartree-Fock ve Kohn-Sham karışımı) yaklaşımlar.
- 4-) Optimize efektif potansiyel yaklaşımı (Optimized Effective Potential, OEP).
- 5-) Orbital bağımlı korelasyon fonksiyonelleri:
 - a) Colle-Salvetti.
 - b) Çok parçacık pertürbasyon teorisi (Many Body Perturbation Theory, MBPT).
- 6-) Van der Waals (dispersiyon) etkileşimleri.
- 7-) GW Green fonksiyonları (uyarılmış durumlar için).
- 8-) Güçlü korelasyonlar:
 - a) LDA+U.
 - b) LDA+DMFT dinamik ortalama alan korelasyon yaklaşımı.

Bunlardan en popüler olan ve yaygın olarak kullanılmakta olan LDA, GGA ve hibrit fonksiyoneller aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Bu tez çalışması LDA ve GGA tiplerinde değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerini içeren potansiyeller kullanılarak yapılmıştır.

2.3.3.1 LDA ve Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, felsefe olarak Thomas-Fermi-Dirac teorisinde var olan ve Kohn-Sham' ın 1965' te ortaya koyduğu yaklaşımdır. Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron sistemleri için değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli homojen olan elektron gazı yoğunluğu şeklinde ele alınır. Buna göre değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli şu şekilde tanımlanır:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})). \quad (2.31)$$

Spin yoğunlukları cinsinden şöyle tanımlanır:

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) [E_x^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))]. \quad (2.32)$$

Bu yaklaşımda, polarizasyon olmadığı durumda değiş-tokuş boşluğunun yoğunluğu şu şekilde tanımlanır:

$$\epsilon_x^\sigma \equiv \epsilon_x^\uparrow = \epsilon_x^\downarrow = -\frac{3}{4} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} / r_s. \quad (2.33)$$

Perdew-Zunger' in korelasyon boşluk yoğunluğu ise şöyledir (Perdew ve Zunger 1981):

$$\epsilon_c^{PZ}(r_s) = \begin{cases} -0.0480 + 0.031 \ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln(r_s) & r_s < 1 \\ -0.1423/(1 + 1.9529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s > 1 \end{cases} \quad (2.34)$$

Burada, r_s yoğunluğun homojen olduğu Ω hacimli sistemlerde ($n=N_e/\Omega$) bir elektron içerecek şekilde tanımlanan bir Wigner küresinin yarı çapıdır ve $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ şeklinde tanımlanır (Ceperley ve Alder 1980).

Elektron yoğunluğunun homojene yakın olduğu metalik sistemlerde LDA fonksiyoneli başarılyken, kabukları elektronlar tarafından tamamen doldurulmamış (open shell) ve manyetik sistemlerde LSDA oldukça başarılıdır. LDA moleküllerin bağlanma (binding) enerjisi ile katıların kohesif enerjilerini beklenen değerinden yüksek tahmin eder. Kovalent, iyonik ve metalik bağların olduğu düzgün geometrik davranış gösteren sistemlerde iyi sonuçlar verir. Bağ uzunluğunu deneysel değerin % 1-2' si civarında düşük vermekle birlikte bağ açısı hesaplarında oldukça iyidir. Elastik sabitleri hesaplamada ve fonon frekanları hesaplamada (çok küçük bir miktar düşük hesaplama eğilimi ile) başarılıdır. Dielektrik sabiti ve piezo elektrik katsayıları % 10' dan fazla olacak şekilde hesaplanır. Hidrojen bağı ve van der Waals kapalı kabuk sistemlerinde yoğunluk düzgün olmadığı için zayıftır. İyonizasyon enerjisi hesaplamalarında başarılıdır.

Diğer yandan yarı iletkenler, iyonik kristaller ve moleküller gibi yoğunluğun düzgün olmadığı sistemlerde başarısız olduğu durumlar vardır. Korelasyonun güçlü olduğu sistemlerde elektronlar kuvvetli şekillerde yerleşmişlerdir ve XC fonksiyoneli öz-etkileşimi tamamen ortadan kaldırmaya yetmemektedir. Sonlu moleküler sistemlerde ve kümelerde değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli $1/r$ şeklinde değil üstel bir şekilde azaldığı için başarılı değildir. Düşük boyutlu sistemlerde örneğin yüzey ya da tellerde (wire) yine aynı sebepten dolayı adsorpsiyonu açıklamada zayıftır. Negatif yüklü iyonların tesbitinde başarısızdır. Valans bandındaki bir elektronu iletim bandına geçirmek için gerekli olan band aralığı enerjisini (Kohn-Sham enerji aralığı) gerçek değerinden % 40 daha küçük hesaplar. Dahası bazı küçük band aralığı olan yarı iletkenleri metalik olarak gösterir.

Bunun sebebi olarak (2.29) denklemindeki türevin süreksizlikleri olarak gösterilir (Kohanoff 2006).

2.3.3.2 Genelleşmiş Gradyanlar Yaklaşımları (GGA)

Gerçek sistemlerin çok azında yoğunluk homojenliğe yakındır. Bu yüzden değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli yoğunluğun gradyanı ve daha yüksek mertebeden türevlerinin bir serisi gibi düşünmek daha gerçekçi bir yaklaşım olacaktır. Bu durumda değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyoneli şu şekilde olur:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] F_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Burada, F_{xc} göz önüne alınan nokta civarında fonksiyoneldeki LDA ifadelerini değiştiren güçlendirme faktörüdür. Sadece gradyanın alındığı durumda fonksiyonel yarı yerel hale gelerek yerel olmayan etkileri yakalayamamaktadır. Bunun için 2., 4. ve 6. mertebeden yaklaşımlar geliştirilmiştir. Tabii ki bu yaklaşımlar belirli kurallar çerçevesinde yapılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ve meta-GGA olanlarıdır (Becke 1988; Lee ve diğ. 1988; Perdew ve diğ. 1996; Perdew ve diğ. 1999).

Bu tez çalışmasının bir kısmında PBE tarafından parametrize edilen GGA fonksiyonelleri kullanılmıştır. Güçlendirme faktörünün değiş-tokuş kısmı $F_x(n, \zeta, s)$ yoğunluğa, fraksiyonel spin polarizasyonuna ($\zeta(\mathbf{r}) = (n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r}))/n(\mathbf{r})$) ve boyutsuz yoğunluk gradyanına $s = |\nabla n(\mathbf{r})| / (2k_F n)$ bağlıdır, burada k_F Fermi dalga vektörüdür.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa / (1 + \mu s^2 / \kappa). \quad (2.36)$$

Burada, $\mu = 0.21951$, $\kappa = 0.804$ alınmaktadır. Korelasyon kısmı ise şöyledir:

$$E_c^{GGA-PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_c^{LDA}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]. \quad (2.37)$$

Burada, $H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln\{1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right]\}$ alınır, $t = |\nabla n(\mathbf{r})| / (2\phi k_s n)$ Thomas-Fermi perdeleme k_s dalga vektörü sayısına göre boyutsuz yoğunluk gradyanı,

$\phi(\zeta)=[(1+\zeta)^{2/3}+(1-\zeta)^{2/3}]/2$ spin ölçekleme faktörü, $\beta=0.066725$, $\gamma=0.031091$. A fonksiyonunun şekli şöyledir: $A = \frac{\beta}{\gamma} [e^{\epsilon_c^{LDA}[n]/(\gamma\theta^3 e^2/a_0)} - 1]^{-1}$.

Çok sayıda GGA fonksiyonellerinin olmasının bir sebebi de şudur. Bir fiziksel özelliği açıklarken diğerlerine göre çok başarılı olan bir fonksiyonel diğer bir özelliği hesaplarken o kadar başarılı olamayabilmektedir. Bağ enerjisi, bağ uzunluğu ve yapısal parametre hesaplamalarında GGA fonksiyonelleri LDA fonksiyoneli ile elde edilen sonuçlara bir miktar iyileştirme getirmektedir. Değiş-tokuş enerjisi yarı-yerel (uzun menzilli olmayan) özellikte olduğu için bu yaklaşımda da Hartree terimindeki öz-etkileşme terimi tamamen ortadan kaldırılamamaktadır.

2.3.3.3 Hibrit Yaklaşımlar

DFT’ de değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli oluşturulurken değiş-tokuş kısmı Hartree enerjisindeki öz-etkileşim katkılarını tamamen ortadan kaldıramamaktadır. Bunu sağlamak için değiş-tokuş kısmına HF teorisindeki değiş-tokuş katkısının bir kesiri kadar katkının eklenmesiyle hibrit fonksiyonelleri elde edilmektedir:

$$E_{xc}^{hibrit} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}. \quad (2.38)$$

Buradaki α çiftlenim sayısı iki farklı şekilde alınabilir. Birinci yol bazı deneysel sonuçlara fit edilerek ayarlanması ki bu ilk prensipler hesaplamalarına uymaz ve farklı ortamlara taşınabilme (transferability) özelliğini azaltır veya tamamen ortadan kaldırır. İkinci yöntemde ise α $1/2$, $1/4$ vb. şeklinde bir sayı olarak alınır. α katsayısına ve E_{xc} teriminin alındığı DFT metoduna göre PBE0, HSE06, B3LYP gibi isimlendirilirler. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin enerji hesaplamalarında en başarılı olanlarıdır. Elektronik band aralığı, bağlanma enerjisi hesaplamalarında ve geometrik yapı belirlemede oldukça başarılı olan bu fonksiyoneller hesaplama maliyeti açısından değerlendirildiğinde standart DFT ile HF yöntemi arasındadırlar.

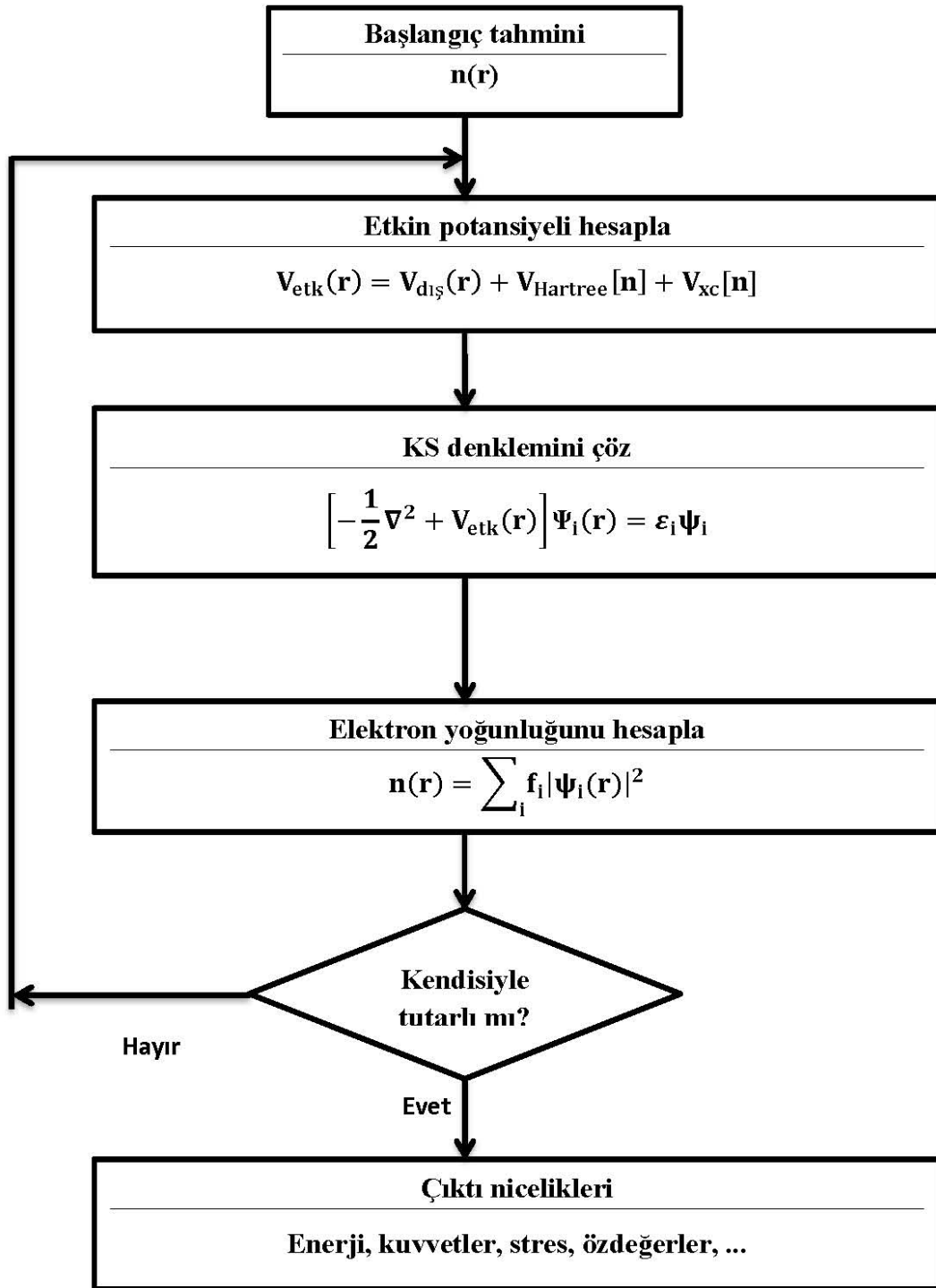
Bütün araştırmalarda kullanılabilecek özellikte tek bir fonksiyonel yoktur. Başarılı bir modelleme yapılabilmesi için fiziksel bir sistemin özelliklerinin bilinmesi ve o özelliklere uygun fonksiyonellerin belirlenip kullanılması gerekmektedir.

2.3.4 Kohn-Sham Denkleminin  z m 

Etkileşen çok-parçacıklı sistemin Schrödinger denklemini  zezebilmek için bu sistem yerine n elektron yoğunluğu bu sisteminkiyle aynı olan ve etkileşmeyen tek parçacıklardan oluşan ikincil bir sistem düşünülmüştür. Yeni sistemde Denklem (2.25) ile ifade edilen Schrödinger benzeri Kohn-Sham denklemleri elde edilmiştir. Etkileşmelerin olduğu gerçek sistemdeki potansiyele V_{etk} etkin potansiyel denilirse Denklem (2.27) ile verilen V_{KS} potansiyeli bu potansiyelin minimumudur (taban durumunda). $V_{\text{KS}}(r) = V_{\text{etk}}(r) = V_{\text{dış}}(r) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{\text{xc}}[n]$ olur. Kohn-Sham denkleminin iteratif bir döngü içerisinde öz-uyumlu veya kendisiyle uyumlu (self-consistent) bir şekilde üzülmesi gerekmektedir. Kendisiyle uyumlu denilmesinin sebebi şudur: Sistemin yoğunluğu elde edilmek istenirken potansiyel kullanılmaktadır, halbuki bu potansiyeli belirlemek için ise yoğunluğa ihtiyaç vardır. şekil 2.3' te iş-akış şeması gösterilen denklem  z m sisteminin çalışması şöyledir:

- 1-) Başlangıçta tahmini bir n deneme yoğunluğu alınır,
- 2-) Bu yeni yoğunluk kullanılarak V_{etk} etkin potansiyeli oluşturulur,
- 3-) Bu potansiyel Hamiltonyende kullanılarak  z m yapılır ve yeni bir yoğunluk, hesaplanır.
- 4-) Kendisi ile uyumluluk oluşturulana kadar 2. aşamadan itibaren tekrarlanarak devam eder.

Bu şekilde bir döngü oluşturulur. Bu döngünün sonlandırılması kontrol noktasındaki enerji farkı hesabı için konulan eşik şartına bağlıdır. Bir döngü adımındaki toplam enerji n_{gir} giriş yoğunluğu kullanılarak hesaplanır.  z m gerçekleştikten sonra elde edilen $n_{\text{ ık}}$ yeni yoğunluk kullanılarak toplam enerji tekrar hesaplanır ve iki enerji arasındaki fark kontrol edilir. Eğer fark eşik değer olarak belirlenen değerden büyük ise döngü devam ettirilir; değil ise döngü durdurulur ve yakınsamanın gerçekleştiği, yani sistemin taban durum yoğunluğunun elde edildiği kararına varılır. Atom ve moleküllerin toplam enerjilerinin eV mertebelerinde olduğu bir sistemde 10^{-5} eV



Şekil 2.3: Kohn-Sham denkleminin kendisiyle uyumlu iteratif (döngüsel) çözüm için iş-akış şeması.

büyüklüğündeki bir eşik değeri bir çok hesaplama için yeterlidir. Enerji hesaplamalarında istenilen yakınsamanın gerçekleştirilebilmesi için V_{etk} etkin potansiyelinin döngünün her basamağında güncellenmesi gerekmektedir, bunun için

de o basamakta kullanılacak yoğunluğa ihtiyaç vardır. Bir basamaktaki yoğunluğu belirlemek için değişik algoritmalar geliştirilmiştir. Lineer karıştırma (mixing) ve Broyden karıştırma bu algoritma örneklerindendir. Lineer karıştırmada örneğin (i+1). basamakta kullanılacak olan yoğunluk i. basamaktaki giriş ve çıkış yoğunluklarının bir karışımı şeklinde alınır:

$$n_{i+1}^{gir} = \alpha n_i^{gir} + (1 - \alpha) n_i^{cik}. \quad (2.39)$$

Burada, α sabit bir sayı alınabileceği gibi sistemin tepki fonksiyonu $\delta n^{cik}/\delta V^{cik}$ kullanılarak da (yakınsamayı sağlayacak şekilde) belirlenebilir. Broyden algoritması ise çok daha başarılı bir algoritmadır (Martin 2004).

Kurgusal tabiatından dolayı KS orbitallerine ve enerjilerine kuşkuyla bakılmaktadır. Etkileşmeyen tek elektronların olduğu hayali bir sistem üzerine kurulan KS yaklaşımı gerçek sistemi yeniden formüle etmek üzere geliştirilmiş mükemmel bir yaklaşımdır. Yoğunluktan elde edilen bu orbitaller DFT çerçevesinde atomların kabuksal (shell) yapısını elde ederler. Diklik ve anti-simetriklik gibi özellikleri taşırlar. ϵ_i Kohn-Sham enerji özdeğerleri fiziksel olmayan nicelikler gibi algılanmaktadır. Aslında kimyasal potansiyeldirler ($\partial E/\partial n(r)$). Örneğin dolu seviyelerin en yüksekini kimyasal potansiyeli iyonizasyon potansiyelinin gerçek değerine eşittir. Her enerji özdeğeri bir KS elektronunun enerjisini temsil eder ve bu özdeğerlerin toplamı çift kat sayma hatası düzeltildikten sonra sistemin toplam enerjisini verir. Yine aynı hata ortadan kaldırıldıktan sonra elektronik band yapısını tanımlamada, durumlar yoğunluğunu (DOS) açıklamada ve bağ karakterlerini belirlemede kullanılırlar (Lee 2012).

2.3.5 Elektron-Çekirdek Etkileşmeleri ve Dalga Fonksiyonları

Bir atomda elektronların çekirdekteki pozitif yükler tarafından oluşturulan Coulomb potansiyelinde hareket ettikleri kabul edilerek elektron-çekirdek etkileşmeleri KS Hamiltonyeninde V_{dis} terimi ile gösterilmektedir. Elektronlar özdeş parçacıklar olmalarına rağmen bu etkileşmelerde iki farklı şekilde değerlendirilirler. Birinci kısım elektronlar çekirdeğe sıkı bağlı olup çekirdekteki yükleri perdeleme görevi yapan ve dondurulmuş (frozen) gibi düşünülen kor (iç) elektronlardır. İkinci

kısım elektronlar ise valans (değerlik) elektronları olup kimyasal bağ yapmada ve fiziksel özelliklerin oluşumunda belirleyici rol oynayan elektronlardır. Bu sınıflandırmaya bazen kor elektronlarından enerjisi valans elektron enerjilerine yakın olan bağ yapmada etkin olmayan fakat dondurulmuş olarak kalmayıp polarizasyon etkisi gösteren elektronlara yarı-kor elektronları farklı bir sınıf olarak dahil edilmektedirler. Bu sınıflama elektronları karakterize eden orbitallerde (dalga fonksiyonu) gösterilir. Çekirdek elektron etkileşimleri iki farklı metotla ele alınabilir.

Birincisi tüm-elektron (all-electron, AE) metodudur. Özet olarak bu metotta uzay çekirdek çevresinde küresel bölgelere ve küresel bölgelerin arasında kalan ara bölgelere (interstitial) ayrılır. Dalga fonksiyonları küre yüzeylerinde (sınırlarda) sürekli ve türevi alınabilir şekilde oluşturulur. Ara bölgelerdeki Schrödinger denkleminin çözümü kürenin içine küresel harmonikler veya benzeri kısmi dalgalar kullanılarak çoğaltılır (augmentation). Böylece dalgalar da enerjiye bağlı olacak şekilde belirlenmiş olur. Kor durumları bu şekilde yapılandırılırken valans durumları da düzgün (smooth) olan ara bölge fonksiyonları ile temsil edilir. Küresel bölgelerde dalga fonksiyonları atom benzeri fonksiyonların kullanıldığı baz fonksiyonları ile çoğaltılır.

İkinci metod olan psödo potansiyel (pseudo potential, PP) metod ise kısaca şöyle açıklanabilir. Çekirdek ile beraber kor elektronları birlikte iyonik kor olarak düşünülür ve sistemin serbestlik derecesi büyük ölçüde azaltılır. Hesaplamalar sadece valans elektronları üzerinden yürütülür. Valans elektronlarının iyonik kor ile etkileşimleri basit Coulomb etkileşmesi değil, perdelenmiş çekirdek yükleri iledir. Kor bölgesinde düzgün olan valans dalga fonksiyonunun kor fonksiyonuna dikliği yine çoğaltma ile sağlanır.

2.3.5.1 Baz Fonksiyonu Kümeleri

Herhangi bir tek-elektron orbitali bir baz orbitallerinin lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M C_{j\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.40)$$

Burada, j dalga fonksiyonu etiketi, M baz kümesindeki orbitallerin sayısı, C_{ij} seriye açma katsayılarıdır. KS orbitalleri dört ana katagoride toplanan baz fonksiyon kümeleri kullanılarak gösterilirler:

- 1-) Genişletilmiş (extended) baz kümeleri: Bütün uzayı tarayacak şekilde oluşturulan bu fonksiyonların atom çekirdeklerini merkez alan ve almayan çeşitleri vardır. Düzlem dalgalar (plain waves, PW) ikinci tipe örnektir. Her iki tipi de yerel olmaktan çıkarılmış (delocalized) bu kümeler kullanıldığında katı ve sıvılarda çok iyi sonuçlar alınmakta, fakat moleküler sistemlerde yetersiz kalmaktadırlar.
- 2-) Yerelleşmiş (localized) baz kümeleri: Çekirdekler, bağ veya hayali bir atomu merkez kabul ederek yerelleştirilmişlerdir. Moleküler sistemlerde verimlidirler.
- 3-) Karışım baz kümeleri: Genişletilmiş ve yerelleştirilmiş kümelerin karışımıdır.
- 4-) Çoğaltılmış baz kümeleri: Genişletilmiş ya da atom merkezli yerel baz kümeleri atom-benzeri dalga fonksiyonları ile çoğaltılabilirler. Oldukça iyi sonuç verirler, fakat kullanımları teknik olarak çok dikkat gerektirir.

2.3.5.2 Düzlem Dalgalar (PW)

Tek-elektron $\psi_j(\mathbf{r})$ KS orbitali formülasyonu, Denklem (2.40)' ta verildiği gibi düzlem dalgaların $\phi(\mathbf{r})$ lineer kombinasyonu şeklinde yazılabilir. Baz vektörleri, sistemin periyodik sınır şartlarını Bloch teoremini sağlayacak şekilde olur:

$$\psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\alpha=1}^M C_{j\alpha}^{(\mathbf{k})} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Burada, $\mathbf{k}$ BB' de bir dalga vektörünü gösterir. $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ terimi Bloch teoremi gereğince gelen faz çarpanıdır ve $C_{j\alpha}^{(\mathbf{k})}$ baz fonksiyonlarının katsayılarıdır. Öte yandan, gerçek uzayda bir fonksiyon Fourier serisine açılabilir:

$$\psi^{(\mathbf{k})} = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.42)$$

Burada, Ω birim hücre hacmi, $\mathbf{G}$ ters uzayda örgü öteleme vektörü ve $C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ Fourier dönüşüm katsayılarını göstermektedir. PW baz fonksiyonları şu şekildedirler:

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.43)$$

Bu fonksiyonlar örgünün birim hücresinde normalize edilirler ve $\langle \phi_{\mathbf{G}} | \phi_{\mathbf{G}'} \rangle = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}$ diklik şartlarını sağlarlar. Farklı j özdeğerlerine karşılık gelen dalga fonksiyonları PW baz vektörleri kümesi kullanılarak elde edilmiş olur:

$$\psi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.44)$$

$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ faz çarpanı BB' de bir $\mathbf{k}$ vektörü içerirken, seri açılımına giren ters örgü vektörleri $\mathbf{G} = 0$ hariç BB dışındadırlar. Değişik $\mathbf{k}$ vektörlerine karşılık gelen dalga vektörleri farklı Schrödinger denklemlerine uyarlar. PW kullanıldığında kinetik enerji matrisi şöyle yazılır:

$$T_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.45)$$

PW baz kümesi kullanıldığında $C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ katsayıları sonsuz sayıda olmalıdır. $|\mathbf{k}+\mathbf{G}|$ değeri büyüdükçe bu katsayılar küçülmektedir. Sonsuz terimli bu serinin makul bir noktada kesilmesi gerekmektedir. Bu da kesme enerjisi E_{cut} ile sağlanır:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{cut}}. \quad (2.46)$$

PW baz kümesi kullanmanın avantajları şunlardır:

- 1-) Tek-elektron Hamiltonyenindeki kinetik enerji ters uzayda, potansiyel terimi ise gerçek uzayda köşegendir. Köşegen olması hesabın hızlı ve kolay olması anlamını taşır. Bu yüzden hesaplar yapılırken gerçek uzaydan ters uzaya oradan tekrar gerçek uzaya dönüşümlerin yapılması gerekmektedir. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümü (Fast Fourier Transformation, FFT) tekniği ile yapılır. PW bu işleme çok elverişlidir.
- 2-) Enerji ve türevlerinin (kuvvet, zor) hesaplanması analitik ve kolaydır.
- 3-) PW atomlar ile birlikte hareket etmezler ve uzayın her noktası aynı duyarlılıkla temsil edilir. Türevleri alındığında çekirdek üzerine ek kuvvetler getirmezler.

Bazı dezavantajları ise şunlardır:

- 1-) Vakum bölgesi gerektiren yüzey, tel gibi düşük boyutlarda vakumu temsil etmek için çok sayıda PW gerektiğinden çok hesaplama çabası gerektirilir.
- 2-) Yüklü sistemleri temsil etmede pek başarılı değildir. Telafi edici bir alt yapı ile birlikte kullanılmaları gerekir.

3-) Çekirdeğe yaklaştıkça dalgaların çok hızlı değişim gösterdiği sistemlerde PW serisini kesme enerjisinin büyük seçilmesi gerekir yani çok sayıda PW' ye ihtiyaç vardır (Kohanoff 2006).

2.3.6 Psödo Potansiyeller (PP)

Atomik sistemlerde elektron dalga fonksiyonlarının tamamen düzlem dalgalar kullanılarak gösterilmesi mümkün değildir. Orijinde $1/r$ teriminden dolayı ya ıraksama olur ya da çekirdeğe yakın bölgelerde keskin dönüm noktaları (nodes) olur. Bu zorluğu aşmak için çekirdek etrafındaki küresel bir bölge içerisinde (muffin-tin) AE dalga fonksiyonlarının çoğaltılması fikri geliştirilmiştir (Augmented Plane Wave, APW) (Slater 1937). Valans elektronlarının düzlem dalga fonksiyonları ile kor bölgesi dalgalarının lineer kombinasyonu şeklinde alınmasıyla sistemin tanımlanması daha başarılı bir hale getirilmiştir. Bu kombinasyondaki katsayılar belirlenirken oluşturulan valans dalga fonksiyonunun kor dalga fonksiyonuna dik olması şartı gerçekleştirilir. Dikleştirilmiş düzlem dalgalar (ortogonalized plane waves, OPW) fikri ortaya atılmıştır (Herring 1940). Düzlem dalgaların davranışları düzgündür, fakat kor bölgesindeki yerelleşmiş atomik orbitallerin osilasyonlarının düzgün hale getirilmesi gerekmektedir. Bu da kor bölgesinin etkin ve düzgün davranışlı bir potansiyel ile diğer bir deyişle psödo potansiyel (yapma, uydurma potansiyel) ile temsil edilmesiyle sağlanabilir. Geliştirilen bu PP' de kor bölgesinin düzgün hale getirilmiş davranışları dondurulmuş gibi kabul edilir (frozen core yaklaşımı) ve gerçek (etkin) potansiyel büküm noktaları olmayan PP ile değiştirilir (Aschcroft ve Mermin 1976).

Modern psödo potansiyellerin temelinde ise Philips ve Kleinman' ın kor dalga fonksiyonları ile onlara dik olmayan valans fonksiyonlarını kullanarak daha düzgün (smooth) valans fonksiyonları üretme çabası yatmaktadır. PP operatörü şu şekilde yazılır:

$$\hat{V}_{PP} = \frac{Z_c}{r} \hat{I} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c \rangle \langle \varphi_c|. \quad (2.47)$$

Burada, Z_c/r saf Coulomb potansiyeli, $\hat{I}$ birim operatörü, ϵ_v ve ϵ_c sırasıyla valans ve kor enerji özdeğerleri, φ_c ise kor dalga fonksiyonudur (Philips ve Kleinman 1959).

Psödo potansiyeller farklı açisal momentum dalga fonksiyonlarına farklı etki gösterdikleri aşağıdaki denklemden görülmektedir:

$$\hat{V}_{PP}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l V_{PP}^l(\mathbf{r}) |lm\rangle \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} V_{PP}^l(\mathbf{r}) \hat{P}_l. \quad (2.48)$$

Burada, $\langle \mathbf{r} | lm \rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$ küresel harmonikler, $V_{PP}^l(\mathbf{r})$ ise l açisal momentumuna karşılık gelen PP, $\hat{P}_l$ operatörü ise açisal momentum alt uzayında l . açisal momentum üzerine hedefleme (projeksiyon) operatörüdür. $\hat{V}_{PP}(\mathbf{r})$ elektron dalga fonksiyonlarına etki ettiği zaman $\hat{P}_l$ projeksiyon operatörü farklı açisal momentum bileşenlerini seçip karşılık gelen $V_{PP}^l(\mathbf{r})$ ile çarpılmasını sağlar. Açisal momentum bileşenlerine göre farklı etki eden bu psödopotansiyellere yerel olmayan (non-local) PP denir. Fakat radyal bileşeni yerel olduğu için yarı yerel (semilocal) tanımı daha doğru bir tanım olur. Normalde iyonik kor bölgesinde düşük açisal momentumlu durumlar doludur. Bu durumda operatör şu şekilde gösterilir:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{PP} &= \sum_{l=0}^{\infty} V_{PP}^{loc}(\mathbf{r}) \hat{P}_l + \sum_{l=0}^{l_{max}} [V_{PP}^l(\mathbf{r}) - V_{PP}^{loc}(\mathbf{r})] \hat{P}_l \\ &= V_{PP}^{loc}(\mathbf{r}) \hat{I} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \nabla V_{PP}^l(\mathbf{r}) \hat{P}_l. \end{aligned} \quad (2.49)$$

PP kullanarak Şekil 2.4' te temsili gösterimi yapıldığı gibi kor elektronları hesaplamadan tamamen kaldırılır, valans elektronların çekirdek ve kor elektronları ile etkileşimleri (diklik dahil) etkin, düzgün davranışlı ve perdelenmiş bir potansiyel ile temsil edilir (Kohanoff 2006).

İki çeşit PP vardır.

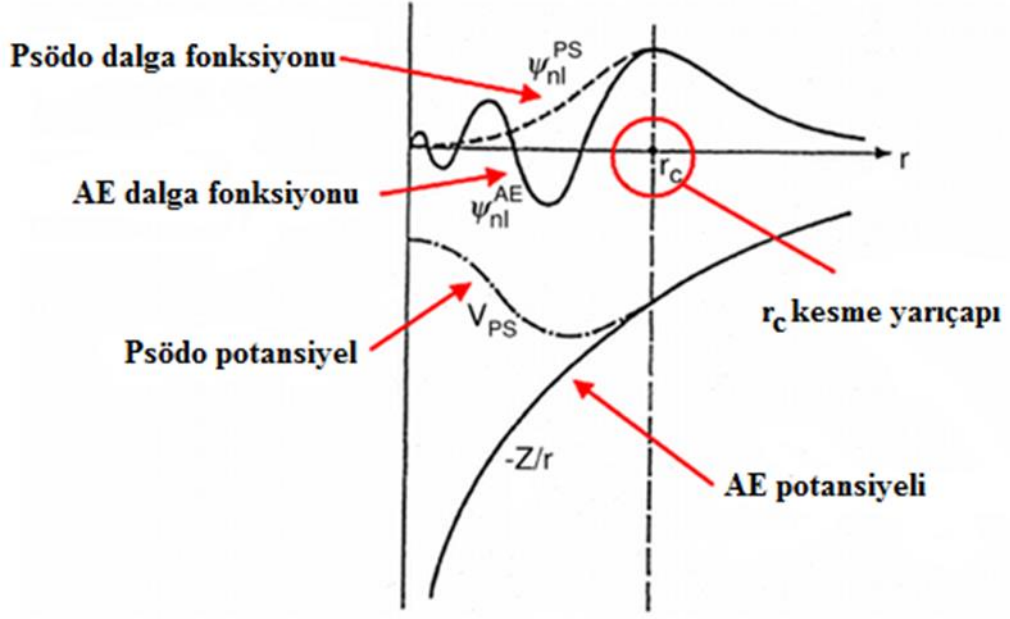
1-) Ampirik PP: Atomik ya da katıhal deneysel verilerine fit edilerek üretilenler.

2-) *Ab Initio* PP: Atomun hesaplanan valans özelliklerine fit edilerek üretilenler.

Ab initio psödo potansiyeller de üç ana başlık altında incelenirler.

- a) Büyüklük koruyan PP (Norm Conserving, NCPP)
- b) Ayrıştırılabilen (seperable) PP
- c) Ultrayumuşak PP (Ultrasoft, USPP)

Bu tez çalışmasında NC ve US psödo potansiyeller kullanılmıştır.



Şekil 2.4: Psödo potansiyel ve psödo dalga fonksiyonları temsili gösterimi. AE dalga fonksiyonu ve potansiyeli düz çizgilerle, psödodalg fonksiyonu ve psödopotansiyel daha düzgün davranış gösteren kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

2.3.6.1 NCPP (Büyüklik Koruyan Psödo Potansiyeller)

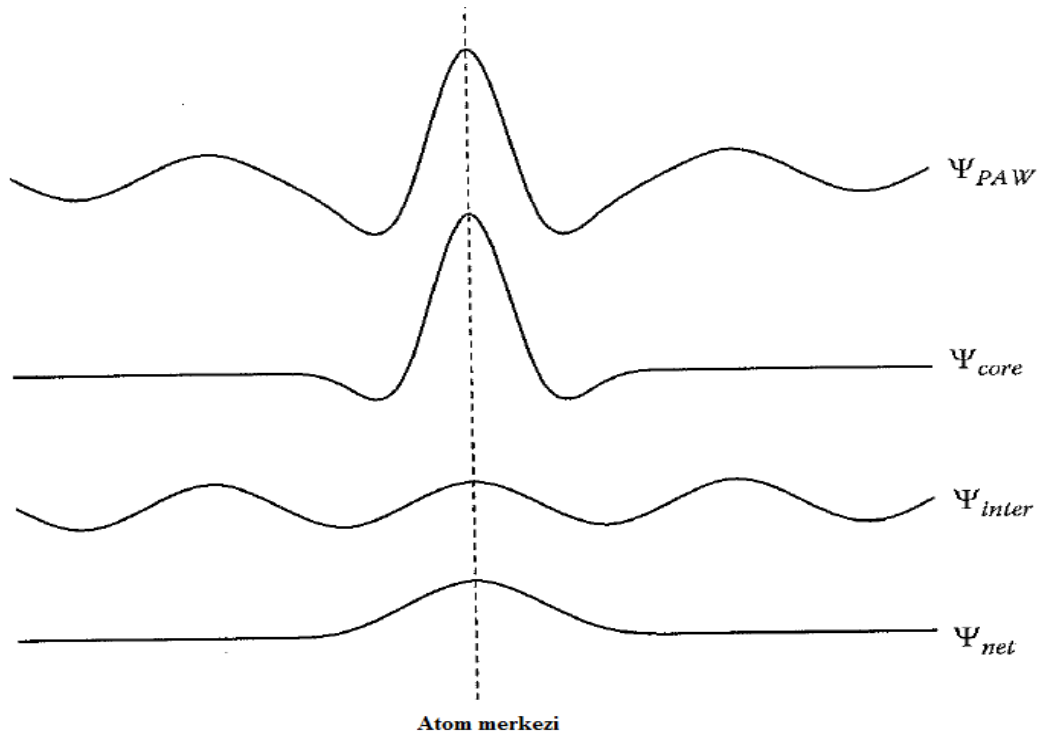
Haman, Schlüter ve Chiang iyi bir psödo potansiyelde olması gereken özellikleri tamlik (accuracy), farklı ortamlarda kullanılabilirlik (transferability) ve düzgünlük (smoothness) şeklinde tanımlamışlardır (Hamann ve diğ. 1979). Bu özellikleri kazandırmak için NC şartlarından bazıları şunlardır:

- i-) Atomun seçilen bir konfigürasyonu için AE ve psödo dalga fonksiyonlarının özdeğerleri aynı olmalıdır.
- ii-) Seçilen bir r_c kesme yarıçapının (cutoff radius, core radius) dışındaki bölgede AE ve psödo dalga fonksiyonları aynı olmalıdır.
- iii-) R_c noktasında ve dışındaki bölgede her iki dalga çeşidinin logaritmik türevleri aynı olmalıdır.
- iv-) Her bir dalga fonksiyonunun r_c ' nin iç bölgesinde temsil ettiği yükler aynı olmalıdır:

$$\int_0^{r_c} |\psi_{PP}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |\psi_{AE}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (2.50)$$

Troullier-Martins (TM) ve Kerker bu tür psödo potansiyelleri daha düzgün hale getirmek için çalışmalar yapmışlardır(Troullier ve Martins 1991; Kerker 1980). Yine NCPP' lere rölativistik etkilerin dahil edilmesi, lineer olmayan kor düzeltmelerinin (Non Linear Core Corrections, NLCC) yapılması için çalışmalar yapılmaktadır. R_c ' nin küçük seçilmesi bir PP' in sertliğini (hardness) artırmakta bu da hesaplamalarda kullanılan düzlem dalga sayısını fazlaştırmaktadır. Bu PP' ler ile sadece valans yük yoğunlukları hesaplanabilmektedir.

Hedefleyen-çoğaltılmış dalgalar (projector augmented waves, PAW) potansiyeli dondurulmuş kor AE potansiyel çeşididir. AE potansiyellerinin yeterliliğini ve tamlığını elde etmek için Blöchl tarafından ileri sürülmüş ve Kresse-Joubert tarafından geliştirilmiştir (Blöchl 1994; Kresse ve Joubert 1999). Şekil 2.5' de şematik olarak gösterildiği gibi Ψ_{core} kor dalga fonksiyonunun kor kısmı atom merkezinde radyal şekilde hedeflenmiş, Ψ_{inter} valans dalga fonksiyonları düzlem dalgaların açılımı şeklindedir. Bu iki dalganın çoğaltılıp toplanmasından sonra Ψ_{net} çakışan (overlap) kısımlar çıkartılarak Ψ_{PAW} potansiyeli aşağıdaki denklemde verildiği gibi oluşturulmuştur:



Şekil 2.5 : PAW potansiyeli oluşturulmasında kullanılan dalga bileşenlerinin şematik gösterimi (Lee 2012).

$$\Psi_{PAW} = \Psi_{core} + \Psi_{inter} - \Psi_{net} . \quad (2.51)$$

PAW potansiyelleri, kor bölgesi çok iyi temsil edildiği için hemen hemen AE potansiyellerinin kesinliğinde ve daha az hesaplama ile sonuçların elde edilmesini sağlarlar. Bu potansiyellerle hesaplanan valans yük yoğunluğu, başka standart hiçbir PP ile hesaplanamayan ve AE yük yoğunluğuna en yakın olan sonuçları verir (Lee 2012).

2.3.6.2 USPP (Ultra Yumuşak Psödo Potansiyeller)

Dalga fonksiyonlarının çekirdeğe yakın bölgelerde osilasyonları çok olduğu için büyüklük koruma şartı PP' lerin sert olmasına sebep olmakta bu da çok sayıda PW kullanılmasını gerektirmektedir. Büyüklük koruma şartının esnetilmesi ve PW sayısının azaltılması çalışmaları ultra soft psödo potansiyellerin (USPP) bulunması ile sonuçlanmıştır (Vanderblit 1990). Yüklerin korunması, eksik yüklerin tamamlanması bir operatör ve yardımcı (auxilliary) fonksiyonlar yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Yük yoğunluğu hesaplanırken bu operatör değiştirilmiş yerel-olmayan potansiyel ile birlikte kendisiyle uyumlu bir şekilde bu eksik kalan yüklerin tamamlanmasını sağlar. Dalga fonksiyonları kesme yarıçapı r_c büyük seçildiği için çekirdekten uzaklaştıkça türevlerinin değerleri küçülür ve daha düz (flat) bir dalga şekline sahip olurlar. USPP' ler de PAW potansiyellerinde olduğu gibi sadece valans yük yoğunluklarını verirler, kor bölgesindeki yoğunlukları hesaplayamazlar.

3. YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışmasında incelenen fiziksel özelliklerin teorisi ve hesaplama yöntemleri anlatılacaktır. Bunlar sırasıyla yapısal ve mekanik özellikler, elektronik band aralığı, örgü dinamiği hesapları ve kuazi-harmonik yaklaşım ile bazı fiziksel özelliklerin sıcaklık ile değişimleridir.

3.1 Yapısal ve Mekanik Özellikler

Bir malzemenin günlük hayatta ya da bir mühendislik uygulamasında kullanılabilmesi için öncelikle yapısının belirlenmesi ve sonra da yararlanılmak istenilen fiziksel özelliğe sahip olup olmadığının bilinmesi gerekmektedir.

3.1.1 Yapısal Özellikler ve Hesaplama Yöntemi

Kuantum mekanik hesaplamalar yapan *ab initio* metotlardan DFT metodu ile yapısal optimizasyon (en kararlı şekle getirme) ile aynı anlamda kullanılan geometrik optimizasyonun temelinde toplam enerjinin minimizasyonu yatmaktadır. Herhangi bir sınırlayıcı şart belirtilmediği sürece malzemenin kristal yapısı denildiğinde birim hücre veya ilkel hücrenin uzaysal olarak üç boyutta periyodik olarak tekrar edilmesiyle oluşturulan yapılar anlatılır. Bazı yapılar için ilkel hücre ile birim hücre aynı olabileceği gibi bazı yapılarda farklı olabilir, ama her ikisi de üç boyutta ötelendiğinde kristal yapı elde edilir. Bir ilkel hücrede atomlar rastgele yerlere değil belirli yerlere konumlandırılır. Baz atomları denilen bu atomların yerleştirildikleri yerler ilkel hücre vektörleri ve varsa kesirsel koordinatlar kullanılarak belirtilir. Konfigürasyonu verilmiş bir sistemin toplam enerjisi enerji fonksiyoneli kullanılarak hesaplanır. Herbir atom üzerindeki Coulomb kuvveti en küçük olacak şekilde ve sistemin toplam enerjisini minimum yapacak şekilde yerleştirildiğinde (rahatlama), eğer bu minimum enerjinin global minimumu ise sistemin denge durumunda ve kararlı bir yapıda olduğu söylenir. Toplam enerji minimizasyonu yapılırken

simülasyon iteratif döngüleri elektronik ve iyonik minimizasyonları yapacak şekilde çalışır. İki döngü basamağındaki toplam enerjileri arasındaki fark yakınsama kriterine eşit ya da ondan küçük bir değere ulaştığında çözüme ulaşıldığı kabul edilir. DFT ile yapısal optimizasyon yapılırken varsa deneysel olarak belirlenmiş yapısal parametrelerin kullanılması zaman kazandırması ve hızlı sonuç alınması bakımından son derece önemlidir. Tablo 3.1’ de SnO₂ malzemesinin deneysel olarak gözlenmiş

Tablo 3.1: SnO₂ malzemesi için yapısal bilgiler. Sütünlarda sırasıyla faz adı, uzay grubu, uzay grup numarası, formül başına molekül sayısı Z, Wyckoff gösteriminde koordinat sembolleri ve birim hücredeki baz atomlarının pozisyonları verilmiştir.

Faz	Uzay Grubu	U.G. No	Z	Wyckoff Smb.		Baz Atom Pozisyonları	
				O	Sn	O	Sn
rutil	P4 ₂ /mmn	136	2	2a	4f	$\pm(u,u,0),$ $\pm(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u,0.5)$	$(0,0,0),$ $(1/2,1/2,1/2)$
CaCl ₂	Pnnm	58	2	2a	4g	$\pm(u,v,0),(\frac{1}{2},\frac{1}{2}+v,0.5),$ $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v,0.5)$	$(0,0,0),$ $(1/2,1/2,1/2)$
α -PbO ₂	Pbcn	60	4	8d	4c	$\pm(u, v, w),$ $\pm(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-v, w+\frac{1}{2}),$ $\pm(u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v, \bar{w}),$ $\pm(\bar{u}, v, \frac{1}{2}-w)$	$\pm(0,v,1/4),$ $\pm(1/2,v+\frac{1}{2},1/4)$
pirit	P $\bar{a}$ 3	205	4	8c	4a	$\pm(w, w, w),$ $\pm(w+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-w,-w),$ $\pm(-w,w+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-w),$ $\pm(\frac{1}{2}-w,-w,w+\frac{1}{2})$	$(0,0,0),$ $(0,1/2,1/2),$ $(1/2,0,1/2),$ $(1/2,1/2,0)$
ZrO ₂	Pbca	61	8	8c	8c	$\pm(u,v,w;$ $u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v, \bar{w} ;$ $\bar{u}, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-w;$ $\frac{1}{2}-u, \bar{v}, w+\frac{1}{2})$	$\pm(u,v,w;$ $u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v, \bar{w};$ $\bar{u}, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-w;$ $\frac{1}{2}-u, \bar{v}, w+\frac{1}{2})$
cotunit	Pnma	62	4	4c	4c	$\pm(u, 1/4,v;$ $u+\frac{1}{2},1/4, \frac{1}{2}-v)$	$\pm(u,1/4,v;$ $u+\frac{1}{2},1/4, \frac{1}{2}-v)$

(rutil, CaCl₂, α -PbO₂, pirit, ZrO₂, cotunit) yapısal fazlarına ait bilgiler verilmiştir. Normal şartlar altında rutil (tetragonal) yapıda kristalleşen bu malzemenin örgü

parametreleri a , $b=a$, c ve iç parametre u kullanılarak baz atomlarından dört oksijen atomu $\pm(u, u, 0)$, $\pm(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$ konumlarına ve iki kalay atomu $(0, 0, 0)$ ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ konumlarına yerleştirilirler. Bu koordinatlar kristalografide kullanılması gelenekselleşmiş farklı gösterim yöntemlerinden birisi olan Wyckoff pozisyonları şeklinde de belirtilebilir. Örneğin, aynı konumlar uzay grup numarası (S.G. no) 136 olan yapının sırası ile 2a ve 4f Wyckoff pozisyonları şeklinde de tanımlanabilir. Örgü yapı parametreleri a , c ve u deneysel bir çalışmadan alınıp önce rahatlama yapılıp ve V_0 denilen sıfır basınçtaki denge hacmi bulunur. Sonra da bu hacmin 0.01, 0.02, ..., 0.05 kadarlık oranlarda artırılıp azaltıldığı farklı hacimlere karşılık gelen toplam enerjiler hesaplanır. Toplam enerji-hacim (E-V) veya basınç-hacim (P-V) verileri seçilen bir durum denkleminine fit edilerek optimizasyon gerçekleştirilir. Katılar için durum denklemlerinin (equation of states, EOS) en yaygın kullanılanlarından bir tanesi olan 3. mertebeden Birch-Murnaghan durum denklemleri E-V ve P-V sırasıyla şu şekilde verilir (Birch 1947):

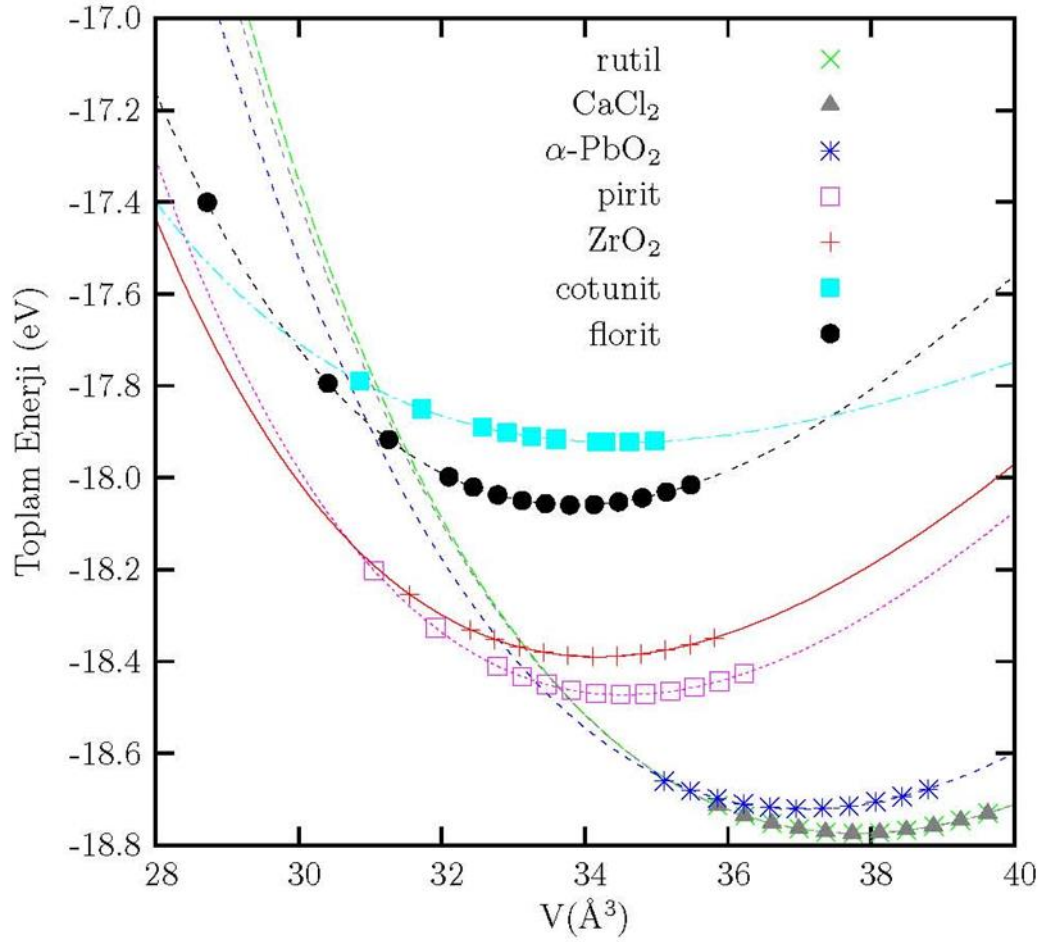
$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (3.1)$$

ve

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (3.2)$$

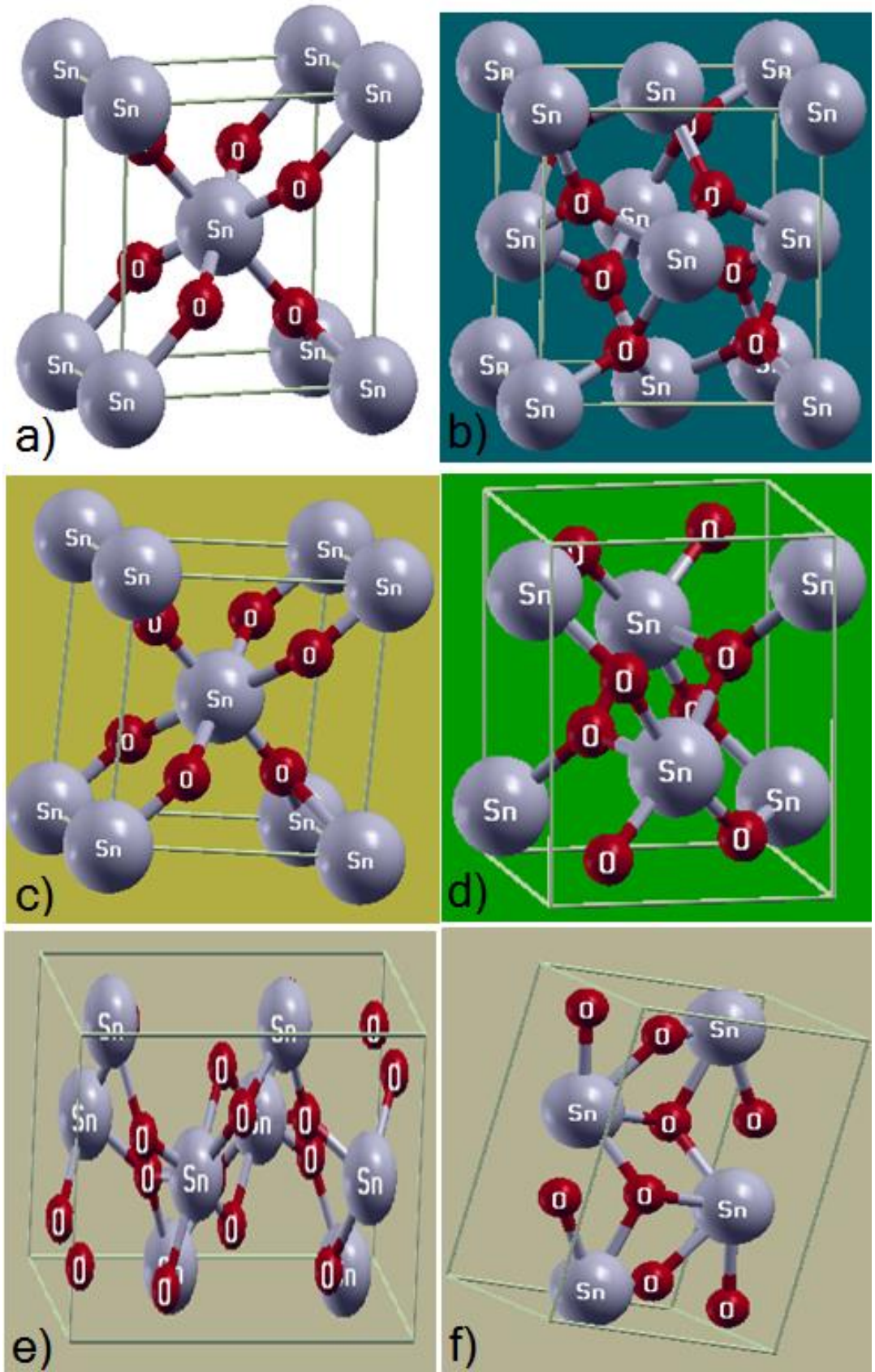
Burada, E_0 denge durumunda toplam enerji, V_0 denge durumunda hacim, B_0 sıfır basınçta hacim modülü ve B'_0 hacim modülünün basınca göre birinci mertebeden türevi. V_0 ' ın belirlenmiş olması örgü parametrelerinin de belirlenmiş olması demektir. Bu tez çalışmasında, rutil yapıdaki SnO_2 malzemesi için Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) tarafından parametrize edilmiş olan GGA fonksiyoneli içeren PAW potansiyelleri kullanıldı ve enerji-hacim ilişkisi (E-V fit) Şekil 3.1' de gösterildi (Perdew ve diğ. 1996). E-V grafiğinde deneysel olarak gözlenmemiş olan fakat bazı teorik çalışmalarda SnO_2 ' nin yapısal fazı olduğu ileri sürülen florit fazı da gösterilmektedir. Literatürdeki diğer adları cassiterite ve stannic oksit olan SnO_2 yarı iletken malzemesinin deneysel olarak gözlenmiş olan yapısal fazları (polymorphs) gözlemlenme sırasına göre şunlardır: Rutil (teragonal), CaCl_2 (ortorombik), $\alpha\text{-PbO}_2$ (ortorombik), pirit (kübik), ZrO_2 (ortorombik) ve cotunit (ortorombik). Yapısal

optimizasyon işlemleri yapılırken $E_{\text{cut}} = 500$ eV, yakınsama kriteri olarak (ardışık iki döngü arasındaki toplam enerji



Şekil 3.1: GGA (PBE) tipi PAW potansiyeli ile SnO_2 'nin yapısal fazlarının E-V (toplam enerji-hacim) grafikleri. Deneysel olarak gözlenmeyen florit fazı da dahil edilmiştir.

değerleri arasındaki fark) birim formül başına 10^{-6} eV olarak alınmıştır. Brillouin bölgesi hesaplamaları için k-nokta kümeleri (grid) rutil faz $8 \times 8 \times 10$, CaCl_2 fazı $6 \times 6 \times 8$, florit ve $\alpha\text{-PbO}_2$ fazlar $6 \times 6 \times 6$, pirit faz $8 \times 8 \times 8$, ZrO_2 faz $6 \times 10 \times 10$ ve cotunit faz $6 \times 10 \times 6$ olacak şekilde Monkhorst-Pack metoduna göre belirlenmiştir (Monkhorst ve Pack 1976). Şekil 3.1' de verilen grafikten de anlaşılacağı gibi basınç olmadığı durumda malzemenin enerjisi en düşük fazı rutil fazdır. Deneysel olarak gözlenen fazların optimize edilmiş temsili çizimleri Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: SnO_2 yapısal fazlarının birim hücrelerinin temsili gösterimi: a) rutil, b) CaCl_2 , c) $\alpha\text{-PbO}_2$, d) pirite, e) ZrO_2 , f-) cotunit yapıları.

3.1.2 Faz Geçişleri ve Hesaplama Yöntemi

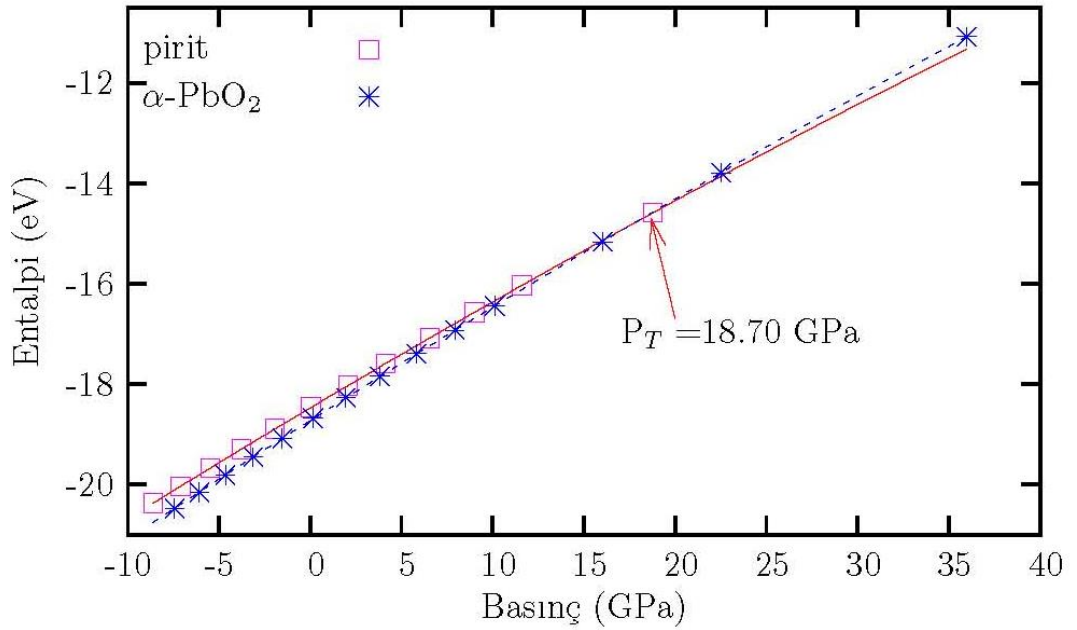
Bir malzemenin sıcaklık, basınç veya bu ikisinin birlikte etkisiyle bulunabileceği farklı yapısal fazları olabilir. Malzeme her zaman bu fazlardan Gibbs serbest enerjisi en düşük olanında bulunma eğilimindedir. Gibbs serbest enerjisi:

$$G = E + PV - TS. \quad (3.3)$$

Burada, E toplam enerji, P basınç, V hacim, T sıcaklık ve S entropidir. DFT hesaplamaları taban durumu için $T = 0$ K sıcaklığında yapıldığından Gibbs serbest enerjisi entalpiye dönüşür:

$$H = E + PV. \quad (3.4)$$

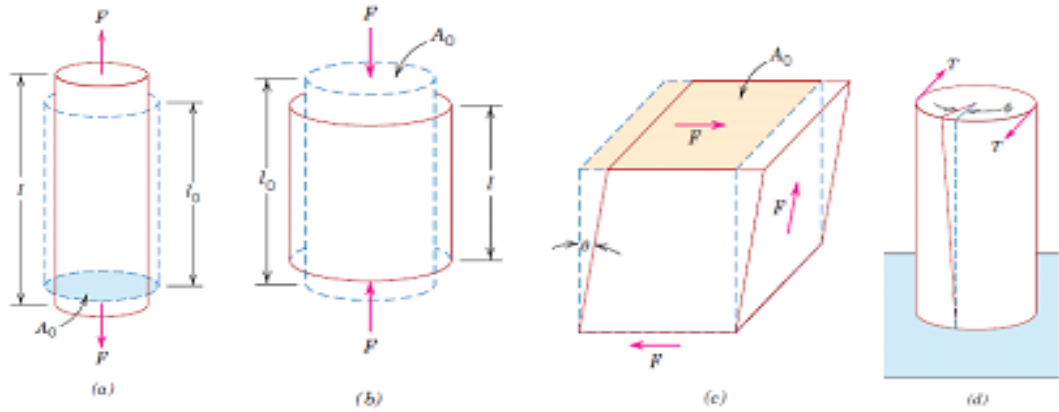
Sadece basınç etkisiyle gerçekleştirilen faz geçişlerinde iki fazın entalpileri eşittir. $H_1=H_2$ eşitliğini sağlayan basınç değeriye faz geçiş basıncı denir ve P_T şeklinde gösterilir. Şekil 3.3’ te SnO_2 malzemesinin $\alpha\text{-PbO}_2$ yapısından pirit yapısına geçişi gösterilmiştir. GGA-PBE fonksiyonelinin kullanıldığı PAW potansiyeli ile $P_T = 18.70$ GPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3: PAW (GGA) PBE potansiyel hesaplamalarına göre SnO_2 malzemesinin $\alpha\text{-PbO}_2$ fazından pirit fazına geçişi $P_T = 18.70$ GPa basınçta gerçekleşir.

3.1.3 Mekanik Özellikler ve Hesaplama Yöntemi

Malzemeler kullanım esnasında çeşitli kuvvet ve yüklere maruz kalırlar. Bu yüzden dayanıklılık, sertlik, esneklik, sıkılık (stiffness) gibi mekanik özelliklerinin bilinmesinde yarar vardır. Maruz kaldıkları bu yükler germe, sıkıştırma veya kesme şeklinde olabilir. Yapı mühendisleri yüklerin oluşturduğu zoru (stress) ve bu zorun malzeme içindeki dağılımını bazen deneysel test teknikleriyle bazen de teorik ve matematik zor analizleriyle ya da ikisini de kullanarak belirlerler. Malzeme ve metalürji mühendisleri de yapılan zor analizlerini göz önünde bulundurarak malzemeleri istenilen özelliklere sahip olacak şekilde üretime dönüştürmeye çalışırlar. Mekanik özelliklere bu noktada ihtiyaç duyulur. Şekil 3.4' te gösterildiği gibi germe, sıkıştırma, kesme veya burma (torsion) sağlayacak şekilde uygulanabilir. Elastik sabitleri hesaplanarak mekanik özelliklerinin büyük bir kısmı hakkında tatminkar öngörülerde bulunulabilir (Callister ve Rethwisch 2007).



Şekil 3.4: Uygulanan kuvvetler sırasıyla a) germe, b) sıkıştırma, c) kesme ve d) burma sağlamaktadır (Callister ve Rethwisch 2007).

3.1.3.1 Zorlanma ve Zor

Elastik sabitlerinin tanımında kullanılan ve sıkılıkla da birbiriyle karıştırılan zorlanma ve zor kavramlarının açıklanması yararlı olacaktır. Kuvvet uygulanan ideal rijit (bozulmayan) bir cisim atomik düzeyde incelendiğinde nokta çiftleri arasındaki uzaklık değişmez kalır. Halbuki katı cisimlerin büyük bir çoğunluğunda noktaların bağıl konumlarında bir değişim olur. Bu durumda cismin zorlandığı ve cisimde

bozulma (deformasyon) olduğu söylenir. Bozulma tensörü zorlanma ve dönme tensörlerinden oluşur. Bozulma tensörünün simetrik kısmına $\frac{1}{2}(e_{ij}+e_{ji})$ zorlanma tensörü denir ve ϵ_{ij} ile gösterilir, antisimetrik kısmına $\frac{1}{2}(e_{ij}-e_{ji})$ dönme tensörü denir ve w_{ij} ile gösterilir. Bir katı cisimde bozulma aşağıdaki gibi formüle edilir:

$$u_i = (u_0)_i + e_{ij}x_j = (u_0)_i + w_{ij}x_j + \epsilon_{ij}x_j. \quad (3.5)$$

Burada, $i,j=1,2,3$ kartezyen koordinat sistemindeki x,y,z doğrultularını göstermektedir. $(u_0)_i$ terimi katı cismin ötelenmesi sonucunda başlangıçtaki noktanın yer değiştirmesi, e_{ij} bozulma tensörü, w_{ij} katı cismin dönmesini temsil eden tensör ve ϵ_{ij} zorlanma tensörüdür. Zorlanma tensörü aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$e_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{du_i}{dx_j}. \quad (3.6)$$

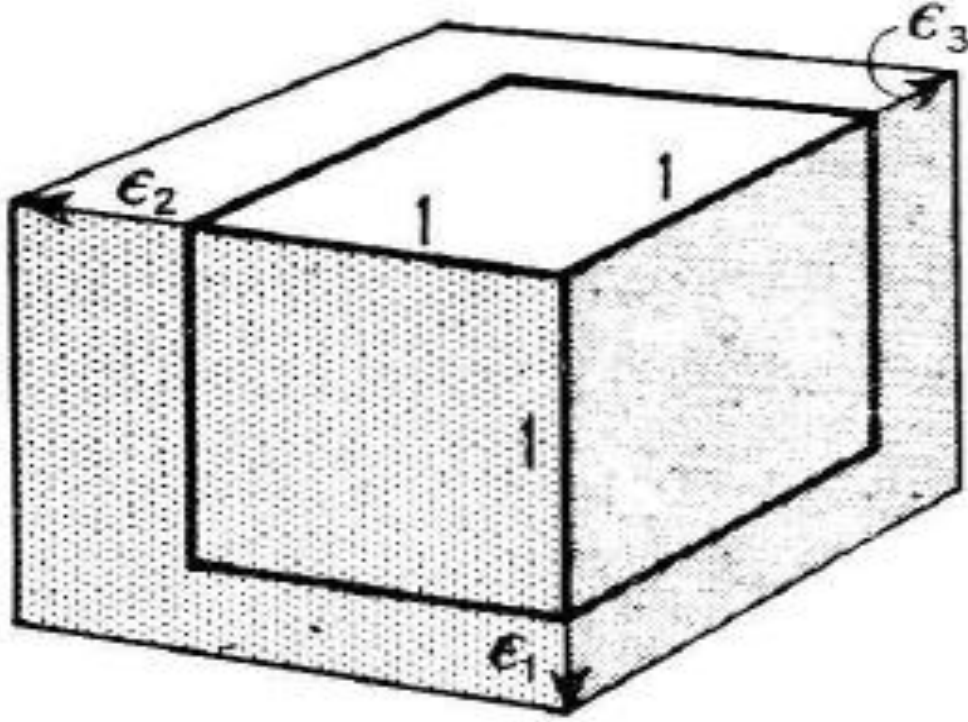
Burada, u_i i doğrultusunda yer değiştirme ve x_j ise u_i 'nin değişebileceği doğrultulardır. Zorlanmanın sıkıştırma bileşenleri ϵ_{xx} , ϵ_{yy} ve ϵ_{zz} , kesme bileşenleri ise ϵ_{xy} , ϵ_{yz} ve ϵ_{xz} şeklinde gösterilir. Zorlanma tensörü rölatif yer değiştirmeyi gösterdiği için birimsizdir. Üç boyutlu homojen bozulmada zorlanma tensörü simetrik olduğu için ana eksenlere göre ifade edildiğinde köşegendir, kesme bileşenleri ise sıfır olur ve şu şekilde verilir (ana eksen zorlanmaları tek indisle gösterilir):

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (3.7).$$

Kenarları bir birim uzunluğundaki bir kübün ϵ_1 , ϵ_2 ve ϵ_3 ana zorlanmaları sonrasında kenar uzunluklarının $(1+\epsilon_1)$, $(1+\epsilon_2)$ ve $(1+\epsilon_3)$ olduğu Şekil 3.5' te gösterilmektedir. Bozulmamış bir cisim içerisindeki atomlar mekanik dengededir. Bozulmuş cismin içinde ise cismi denge durumuna geri getirmeye çalışan kuvvetler ortaya çıkar, bu kuvvetler iç zoru oluşturur. Dış kuvvetlerin etkisinde kalan zorlanmış bir cismin içindeki bir hacim elemanı üzerine iki cins kuvvet etkir. Birincisi madde miktarı ile orantılı olan cisim kuvvetidir, ikincisi ise o hacim elemanına uygulanan yüzey kuvvetidir. Bu kuvvet hacim elemanının yüzeyinin alanı ile orantılıdır. Birim alan başına yüzey kuvvetine zor denir. Hacim elemanına etki eden bileşke kuvvet bileşenleri cinsinden şöyle yazılır:

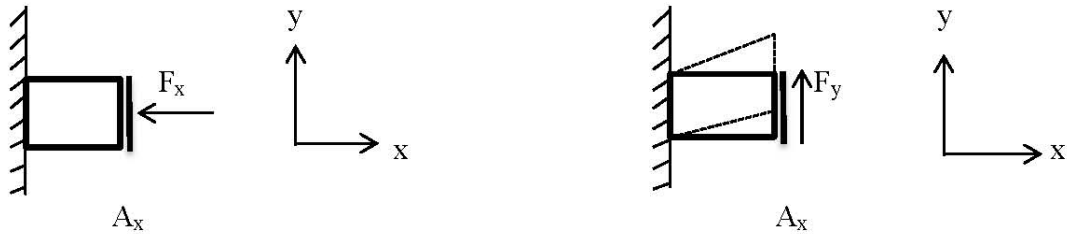
$$R_i = \int_V F_i dV = \int_V \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} dS_k, \quad (3.8)$$

burada dS_k , dS yüzey elemanı vektörünün bileşenleridir. dS vektörü verilen bir noktada yüzeye dik ve dışa doğrudur. $[\sigma_{ik}]$ zor tensörüdür. Şekil 3.6' da gösterildiği



Şekil 3.5: Kenarları ana eksene paralel birim kübün ϵ_1 , ϵ_2 ve ϵ_3 zorlanmaları sonrasındaki görünümü. Şekilde sadece yer değiştirmeler gösterilmiş olup, rijit cisim ötelemeleri ve dönmeler gösterilmemiştir (Nye 1957).

gibi x doğrultusuna dik A_x yüzey elemanı üzerine x doğrultusuna paralel uygulanan bir F_x kuvveti zoru σ_{xx} sıkıştırma bileşenini, aynı A_x yüzey elemanı üzerine y doğrultusunda uygulanan bir F_y kuvveti ise zoru σ_{yx} kesme bileşenini oluşturur. Sıkıştırma ve kesme bileşenleri sırasıyla şu şekilde verilirler: $\sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x}$, $\sigma_{yx} = \frac{F_y}{A_x}$.



Şekil 3.6: İki boyutta zor bileşenlerinin gösterimi.

İki ranklı zor tensörünün dokuz bileşeninden σ_{xx} , σ_{yy} ve σ_{zz} ' ye normal zor bileşenleri ya da sıkıştırma zorları denir. Diğer altı bileşen ise kesme zorlarıdır. Hacim elemanında dönme momenti oluşmaması için kesme zorları çiftler halinde bulunurlar, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ bu da zor tensörünün simetrik olması demektir.

3.1.3.2 Hooke Yasası ve Elastik Sabitleri

Zor etkisindeki bir boyutlu katı cisim uzar veya kısalır. Zor, esneklik sınırı denilen bir değerden daha küçük olduğu zaman zor ortadan kaldırıldığında cisim eski şekline döner. Yani yeteri kadar küçük zorlar için zorlanma uygulanan zor ile doğru orantılıdır. Bunu Robert Hooke şu şekilde ifade etmiştir: İzotropik bir tele tek eksenli bir σ germe zoru uygulanırsa tel doğrultusunda boyuna meydana gelen ϵ zorlanması şu şekilde verilir:

$$\sigma = C\epsilon. \quad (3.9)$$

Burada C elastik sabitidir.

Kristal dengede iken (atomlar arası mesafe $r = r_0$) V etkileşimleri temsil eden potansiyel enerji olsun. Bir F kuvveti uygulandığında atomlar arası mesafe $u = r - r_0$ şeklinde değiştiğinde potansiyel enerji ifadesi $r = r_0$ civarında Taylor serisine açılır.

$$V(r) = V(r_0) + u\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_0} + \frac{u^2}{2!}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} + \dots \quad (3.10)$$

Burada, $\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_0}$ terimi denge şartından dolayı sıfırdır. İkinci mertebeden yüksek terimler ihmal edildiğinde potansiyel enerji şu şekilde ifade edilir:

$$V(r) = V(r_0) + \frac{u^2}{2}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}. \quad (3.11)$$

Kuvvet ifadesi ise şöyledir:

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = -\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} u. \quad (3.12)$$

Hooke yasası F kuvvetinin meydana gelen u değişimi ile orantılı olduğunu söyler. Sonuç olarak ϵ_{ij} zorlanma bileşenleri σ_{ij} zor bileşenlerine lineer olarak bağlanabilir:

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn}\epsilon_{mn}, (i, j, m, n = 1, 2, 3). \quad (3.13)$$

Burada, C_{ijmn} katsayıları $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ tane olan dört ranklı bir tensördür. Zor ve zorlanma bileşenlerinin simetrilerinden dolayı ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ve $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$) bu sayı $6 \times 6 = 36$ ya iner. Voight gösterimi kullanılarak elastik sabitleri tensör gösterimi yerine matris gösterimi ile de ifade edilebilir. Tensör gösterimi indisleri ve karşılık gelen matris gösterim indisleri aşağıda verildiği gibidir:

tensör gösterimi	11	22	33	23, 32	31, 13	21, 12
matris gösterimi	1	2	3	4	5	6

Elastik sabitleri matris gösteriminde aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{32} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{21} \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Aynı dönüşümler zor tensörüne uygulandığında aşağıdaki matris elde edilir:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & \sigma_{31} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{32} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

Zorlanma tensöründe iki indisli gösterimden tek indisli gösterime geçildiğinde;

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_6/2 & \epsilon_5/2 \\ \epsilon_6/2 & \epsilon_2 & \epsilon_4/2 \\ \epsilon_5/2 & \epsilon_4/2 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

matrisi elde edilir.

Zor ve zorlanma arasındaki ilişki matris gösteriminde şu şekilde verilir:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

veya indis gösteriminde ise aşağıdaki eşitlik ile verilir (Nye 1957):

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j, \text{ burada } (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (3.18)$$

ϵ_i homojen zorlanmalarının olduğu kübik bir sistemde kübün yüzeylerine uygulanan σ_i zor bileşenlerinin, zorlanma bileşenlerini $d\epsilon_i$ kadar değiştirmek için yaptığı iş aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$dW = \sigma_i d\epsilon_i, \text{ burada } (i, j = 1, \dots, 6). \quad (3.19)$$

Zorlanma adyabatik, izotermal ve tersinir olduğu zaman dW işi, sistemin serbest enerjisindeki $d\Psi$ değişimine eşittir. Hooke yasası geçerli olacak şekilde zorlanma olduğunda $dE = C_{ij}\epsilon_j d\epsilon_i$ olur ve

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_j} \left(\frac{\partial E}{\partial \epsilon_i} \right) = C_{ij}, \quad (3.20)$$

elde edilir. Buradaki türevin sıralaması önemli değildir ve $C_{ij} = C_{ji}$ olur. $dE = C_{ij}\epsilon_j d\epsilon_i$ ifadesinin integrali alındığında zorlanma enerjisi yoğunluğu elde edilir:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j. \quad (3.21)$$

36 olan bağımsız elastik sabitlerinin sayısı $C_{ij}=C_{ji}$ ’ den dolayı 21’ e düşer. Hatta ortam esneklik bakımından bir takım simetrilere sahip olduğunda bu C_{ij} katsayıları arasında bazı eşitlikler bulunur ve bağımsız elastik sabitlerinin sayısı daha da azalır. Literatürde sertlik katsayıları ile elastik sabitleri ve elastik modülleri aynı anlamda kullanılmaktadır. Örneğin ortorombik sistemler için bu sayı 9, 4mm, 42m, 422 ve 4/mmm simetrilere sahip tetragonal sistemler için 6 ve kübik sistemler için 3’ tür. Bu sistemlerin C_{ij} elastik sabitleri matrisleri sırasıyla aşağıdaki gibidir (Dikici 1993) :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \text{ ve}$$

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.22).$$

3.1.3.3 Elastik Sabitlerini Hesaplama Yöntemi

Hacim modülü kristalin sertliğinin yani yapıda bozulma oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür ve şu şekilde formüle edilir:

$$B = -V \frac{dP}{dV} = \frac{1}{\kappa}. \quad (3.23)$$

Burada, V hacim, P basınç, B hacim modülü ve κ sıkıştırılabilirliktir. Denklem (3.2)'nin Denklem (3.23)'de kullanılmasıyla elde edilen aşağıdaki ifade farklı basınçlarda hacim modülünün hesaplanmasına imkan verir:

$$B(V) = \left(\frac{B_0}{2}\right) \left\{ 7 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - 5 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} - \left(\frac{3}{4}\right) (B'_0 - 4) \left[5 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} \right] \right\} \cdot \left\{ \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right) + \left(\frac{3}{2}\right) (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} \right\}. \quad (3.24)$$

Burada, V_0 denge hacmi, B_0 basınç olmadığı durumda hacim modülü, B'_0 hacim modülünün basınca göre birinci mertebeden türevidir. C_{ij} elastik sabitlerini hesaplamak için sistemin $\mathbf{a}_{i0}$ ($i=1,2,3$) ilkel vektörlerine zorlanma uygulanır ve zorlanan sistemin $\mathbf{a}_i$ ($i=1,2,3$) ilkel vektörleri elde edilir:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{10} \\ \mathbf{a}_{20} \\ \mathbf{a}_{30} \end{pmatrix} \cdot (\vec{I} + \vec{\epsilon}). \quad (3.25)$$

Burada, $\vec{I}$ birim 3x3 birim matrisdir. $\vec{\epsilon}$ zorlanması Denklem (3.16)'da verildiği gibi 6 bağımsız bileşeni olan simetrik bir matristir. Zor uygulanan bir kristalin enerjisi zorlanmalar cinsinden Taylor serisine açılır:

$$E(V, \epsilon) = E(V_0) + V_0 \sum_i \sigma_i \epsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \dots. \quad (3.26)$$

Burada, $i, j = 1, 2, \dots, 6$, $E(V, \epsilon)$ ve $E(V_0)$ sırasıyla zor uygulanan kristalin ve zor uygulanmadan önce kristalin toplam enerjileri, V_0 ve V sıfır basınçtaki denge hacmidir. Zorlanma tensöründe kullanılan δ bozulma parametresi $-0.03'$ ten $+0.03'$ e kadar 0.01 adımları ile değiştirilerek sistemin toplam enerjileri hesaplanır. Toplam enerji bozulma parametresi verileri dördüncü dereceden bir polinoma fit edilir ve bu fitin ikinci derece katsayısı alınır. Bu katsayı ilgili enerji yoğunluğuna eşitlenerek elastik sabitlerini içeren lineer bir denklem elde edilir. Bir sistemde kaç tane bağımsız C_{ij} katsayısı varsa o kadar farklı ϵ_{ij} zorlanmaları uygulanır. Elde edilen bu lineer denklemler birlikte çözülerek bağımsız C_{ij} sabitleri bulunur. Kübik, tetragonal

Tablo 3.2: Kübik (C_i), tetragonal (T_j) ve ortorombik (O_k) zorlanmalar ve karşılık gelen enerji yoğunlukları ($\Delta E/V_0$) (Soykan ve Kart 2014; Wallace 1972; Beckstein ve diğ. 2001).

zorlanma	parametreler (listede olmayan $\epsilon_i = 0$)	$\Delta E / V_0$
C1	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \delta$	$3/2(C_{11} + 2 C_{12}) \delta^2$
C2	$\epsilon_1 = \delta, \epsilon_2 = -\delta, \epsilon_3 = \delta^2/1 - \delta^2$	$(C_{11} - C_{12}) \delta^2$
C3	$\epsilon_1 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_6 = \delta$	$2C_{44} \delta^2$
T1	$\epsilon_1 = \delta, \epsilon_2 = -\delta, \epsilon_3 = \delta^2/1 - \delta^2$	$(C_{11} - C_{12}) \delta^2$
T2	$\epsilon_1 = \delta, \epsilon_2 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_3 = -\delta$	$(C_{11} + C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33}) \delta^2$
T3	$\epsilon_3 = \delta$	$1/2 C_{33} \delta^2$
T4	$\epsilon_1 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_4 = \delta$	$2C_{44} \delta^2$
T5	$\epsilon_1 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_6 = \delta$	$2C_{66} \delta^2$
T6	$\epsilon_1 = \delta, \epsilon_2 = \delta, \epsilon_3 = \delta$	$1/2(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \delta^2$
O1	$\epsilon_1 = \delta$	$(C_{11}/2) \delta^2$
O2	$\epsilon_2 = \delta$	$(C_{22}/2) \delta^2$
O3	$\epsilon_3 = \delta$	$(C_{33}/2) \delta^2$
O4	$\epsilon_1 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_4 = \delta$	$(2C_{44}) \delta^2$
O5	$\epsilon_2 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_5 = \delta$	$(2C_{55}) \delta^2$
O6	$\epsilon_3 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_6 = \delta$	$(2C_{66}) \delta^2$
O7	$\epsilon_1 = \delta, \epsilon_3 = -\delta, \epsilon_2 = \delta^2/1 - \delta^2$	$1/2(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \delta^2$
O8	$\epsilon_1 = -\delta, \epsilon_2 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_3 = \delta$	$1/2(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) \delta^2$
O9	$\epsilon_1 = \delta^2/1 - \delta^2, \epsilon_2 = -\delta, \epsilon_3 = \delta$	$1/2(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) \delta^2$

ve ortorombik sistemler için gerekli olan ϵ_{ij} zorlanmalarının bileşenleri ve bu zorlanmalara karşılık gelen enerji yoğunlukları Tablo 3.2' de verilmiştir. Hesaplamalarda pratiklik açısından kübik ve tetragonal sistemlerde C_1 ve T_6 zorlanmalarından elde edilecek denklemler yerine C_1 ve T_6 zorlanmaları

uygulanmadan doğrudan Denklem (3.24) kullanılarak hacim modülleri hesaplanır ve hesaplanan bu değerler sırasıyla kübik sistemlerde $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$, tetragonal sistemlerde ise $\frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})$ eşitlenerek elde edilen denklemler kullanılabilir. Diğer zorlanmalar ve karşılık gelen enerji yoğunlukları gösterildikleri şekilde kullanılarak elastik sabiti sayısı kadar denklemler oluşturulur. Bu denklemler birlikte çözülerek elastik sabitleri hesaplanır. Farklı basınçlarda elastik sabitlerini hesaplamak için 3. mertebe Birch-Murnaghan EOS (Denklem 3.2) ile o basınca karşılık gelen hacim değeri hesaplanır ve yukarıdaki işlemler tekrarlanır.

Hesaplanan elastik sabitlerini kullanarak diğer mekanik özellikler elde edilebilir. Örneğin yapısal bir fazın mekanik olarak kararlı olup olmadığı kontrol edilebilir. Kübik sistemler için mekanik kararlılık şartları aşağıda verilmiştir (Wallace 1972):

$$\begin{aligned} C_{11}-C_{12} &> 0, \\ C_{44} &> 0, \\ C_{11}+2C_{12} &> 0. \end{aligned} \tag{3.27}$$

Tetragonal yapılar için mekanik kararlılık şartları (Beckstein ve diğ. 2001):

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0, \\ C_{11} - 2C_{13} + C_{33} &> 0, \\ C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, \\ 2 C_{11} + 2C_{12} + 4 C_{13} + C_{33} &> 0. \end{aligned} \tag{3.28}$$

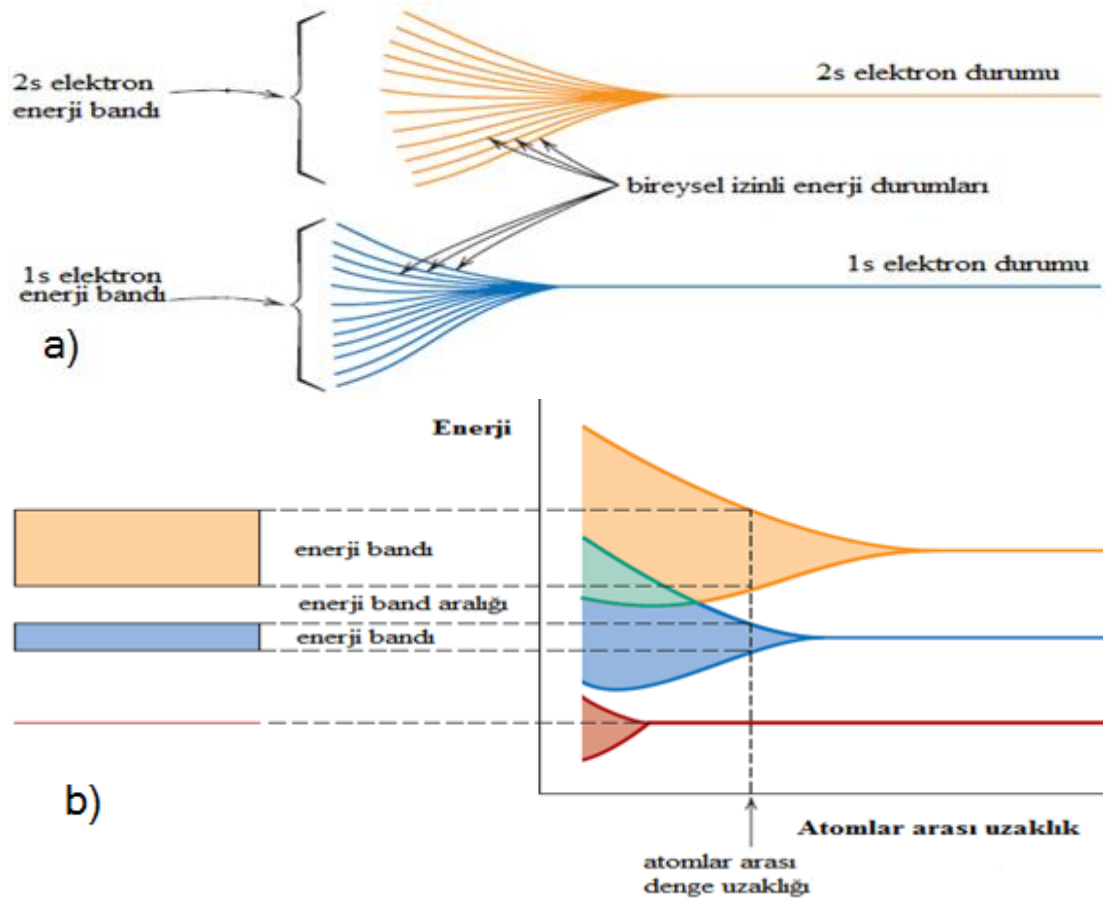
denklemleri ile sağlanır. Ortorombik yapılar için mekanik kararlılık şartları aşağıda verilmiştir (Beckstein ve diğ. 2001):

$$\begin{aligned} (C_{22} + C_{33} - 2 C_{23}) &> 0, \\ C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, \\ C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2 C_{12} + 2 C_{13} + 2 C_{23}) &> 0. \end{aligned} \tag{3.29}$$

3.2 Enerji Band Aralığı

Bir atomda elektronlar rastgele yerlere değil izinli durumlar denilen enerji seviyelerinde bulunacak şekilde yerleştirilirler. Mutlak sıfır sıcaklığında taban durum

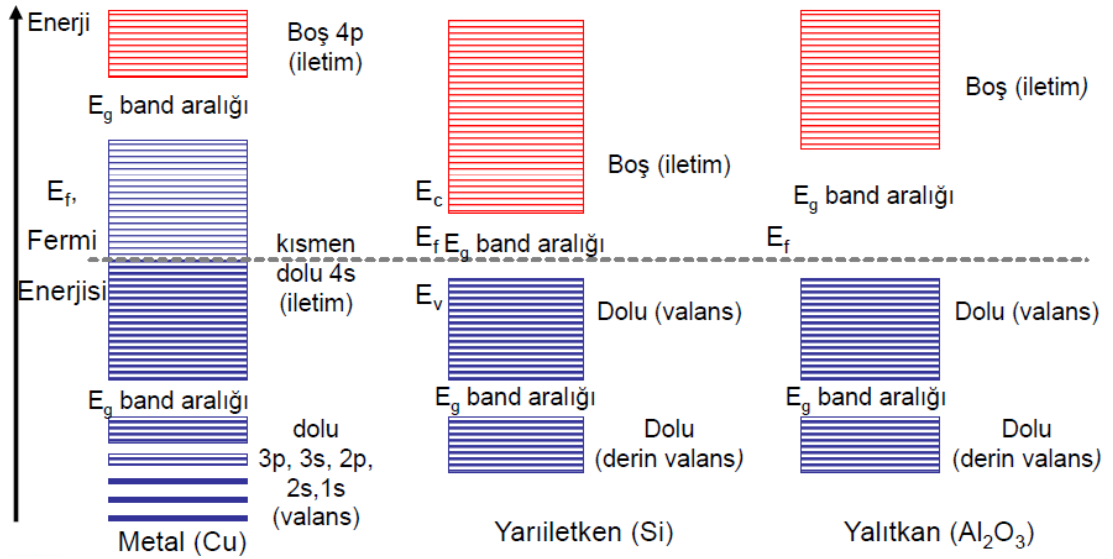
denilen bu seviyelere Pauli dışarlama ilkesi gereğince her birisinin spini farklı olacak ve en çok iki elektron bulunacak şekilde 1s seviyesinden itibaren yerleşirler. En son doldurulan seviyenin üzerindeki diğer durumlar boş kalırlar. En üst dolu seviyenin enerjisi o atom için E_F Fermi enerjisidir. Atomlar molekülleri oluşturmak üzere bir birlerine yaklaştırıldıklarında her bir atomun aynı seviyedeki enerji düzeyleri bir birlerine çok yaklaşacaklar ve Şekil 3.7’ de gösterildiği gibi o seviyede tek atom enerji seviyelerinin bir enerji bandı oluşturulmuş gibi olacaktır.



Şekil 3.7: a) Tek elektron enerji durumlarının bir araya gelmeleri ve b) bir araya gelen izinli enerji bandlarının arasındaki E_g yasak enerji aralığının (enerji band aralıkları) gösterimi (Callister ve Rethwisch 2007).

Bazı durumlarda enerjileri birbirine çok yakın olan, örneğin 2s ve 2p gibi durumlar üstüste gelerek hibrit enerji bandı oluşturabilirler. Katılar elektriksel iletkenlikleri açısından incelenirken değerlik (valans) bandı ve iletim (conduction) bandı adı verilen bandlardan oluştukları kabul edilir. E_F Fermi enerji seviyesinin bulunduğu yere göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan şeklinde sınıflandırılırlar. Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi E_F metallerde iletim bandındayken yarı iletkenlerde ve

yalıtkanlarda E_v valans bandı enerjisi ile E_c iletim bandı enerjisi arasındadır. E_c ve E_v arasındaki farka E_g band aralığı enerjisi adı verilir. İletim sürecine iki tür yük taşıyıcıları katkıda bulunabilir. Elektrik alan, ısı vb. bir etken tarafından enerji kazandırılarak enerjileri Fermi enerjisinden fazla hale getirilen – yüklü serbest elektronlar ve daha çok yarı iletken ve yalıtkanlarda bulunan boşluk (hole) adı verilen + yüklü taşıyıcılardır. Genelde, $0 < E_g < 3\text{eV}$ olan malzemeler yarı iletken, $3 < E_g$ olan malzemeler yalıtkan malzemeler olarak nitelendirilmektedir.

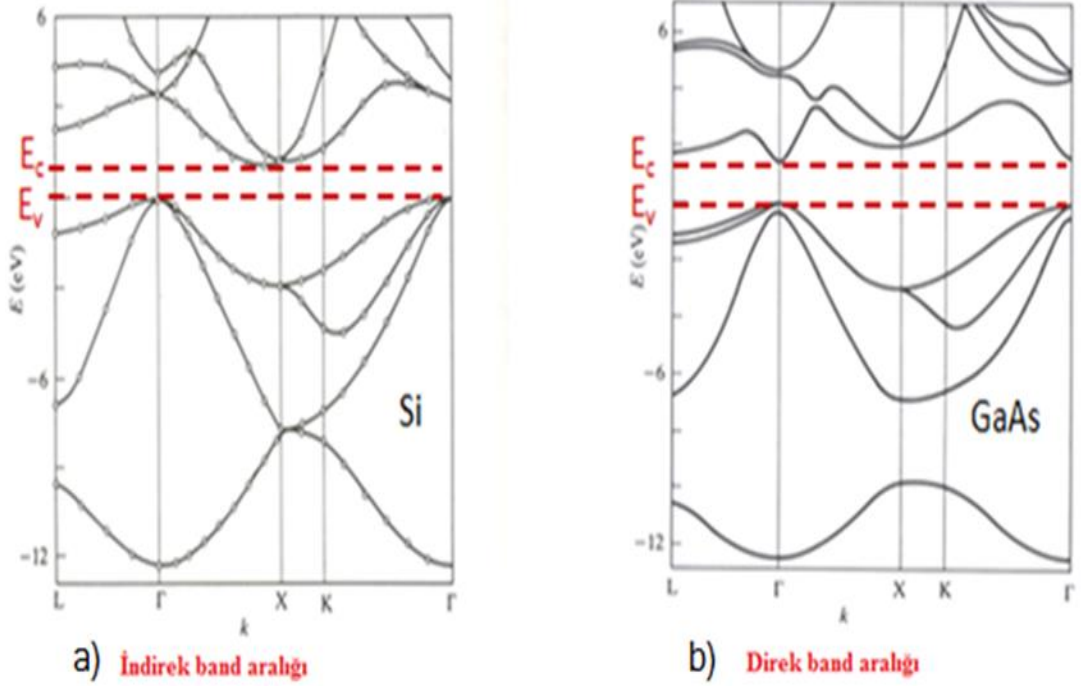


Şekil 3.8: Metaller, yarı iletkenler ve yalıtkan malzemelerin (Cu, Si ve Al_2O_3) E_g enerji band aralıklarının temsili gösterimi.

Bir sistemin IBZ bölgesinde hesaplanan enerji bandları incelendiğinde valans bandının maksimum noktası ile iletim bandının minimum noktası aynı k dalga vektöründe bulunuyorlarsa, E_g direk band aralığı, farklı k dalga vektörlerinde bulunuyorlarsa indirek band aralığı adını alır. İndirek ve direk band aralıklarına örnek olarak Si band aralığı Şekil 3.9(a)' da ve GaAs band aralığı Şekil 3.9(b)' de gösterilmektedir.

3.2.1 E_g Band Aralığı Hesaplama Yöntemi

Optimize edilmiş bir yapının band aralığı hesabı iki aşamalı olarak yapılmaktadır. İlk aşamasında kendisiyle uyumlu bir hesap yapılarak Brillouin bölgesinde k -noktaları için yük dağılımları elde edilir. İkinci aşamasında ise birinci adımda elde edilen yük dağılımları kullanılarak kendisiyle uyumlu olmayan



Şekil 3.9: a) Si band aralığı indirek, b) GaAs band aralığı direk band aralığıdır.

hesaplama yöntemi ile IBZ bölgesinin yüksek simetri noktaları arasındaki yollarla dikkatli bir şekilde taranması sonucu enerji bandlarının hesaplanması gerçekleştirilir. Örneğin, rutil yapıdaki SnO_2 malzemesinin k-noktaları yapısal hesaplarda olduğu gibi $8 \times 8 \times 10$ alınarak BB' deki yük yoğunlukları hesaplanır. Sonra da bu yük dağılımları kullanılarak IBZ' de (bkz. Şekil 2.2a) $\Gamma(0,0,0)$, $X(0,0.5,0)$, $M(0.5,0.5,0)$, $\Gamma(0,0,0)$, $Z(0,0,0.5)$, $R(0,0.5,0.5)$ ve $A(0.5,0.5,0.5)$ noktaları arasındaki yollar boyunca taranarak enerji bandları hesaplanır. Durum yoğunlukları enerji bandları ile hemen hemen benzer bilgileri içermektedir. Durum yoğunluklarına katkıların bileşenleri cinsinden incelenmesi (PDOS) valans ve iletim bandlarını hangi durumların oluşturduğunun anlaşılması açısından önemlidir. İki aşamalı hesabın yapıldığı PDOS hesaplarının ilk aşaması enerji band hesabının ki ile aynıdır. İkinci aşamasında ise BB hesaplamaları IBZ' nin özel yollar boyunca taranması şeklinde değil, daha çok k- noktası kullanılarak örneğin rutil yapıdaki SnO_2 için $20 \times 20 \times 16$ alınarak PDOS hesaplanır.

3.3 Örgü Dinamiği Özellikleri

Kristalografi bilimi kristal örgüleri incelerken atomların hareketlerini göz ardı

edip sadece ortalama atom pozisyonları ve simetrileri belirlemeye çalışır. Statik örgü yaklaşımı da denilen bu modelle malzemelerin kimyasal özellikleri, malzemelerin sertliği ve şekli, optik özellikler, X-ışınlarının Bragg saçılması, elektron ve nötron demetlerinin saçılmaları, elektronik yapı ve elektriksel özellikler açıklanabilmektedir. Halbuki atomların örgü içerisinde hareket ettikleri bilinmektedir ve statik örgü yaklaşımının açıklayamadığı bir takım özellikler de mevcuttur. Örneğin, denge özelliklerinden ısı kapasitesi, sıcaklığın örgü üzerindeki etkilerinden termal genleşme, denge yoğunluğu ve kohesif enerji, faz geçişlerinin varlığı ve erime olayı bunlardan bazılarıdır. Taşıma özelliklerinden ise termal iletkenlik ve ses dalgalarının yayılması, elektronik rahatlatma zamanının sıcaklığa bağlı olması, süper iletkenlik gibi bazı elektrik özellikler ve radyasyonun (hafif ve termal nötronların) madde ile etkileşimlerinden kaynaklanan iyonik kristallerin yansıtıcılığı, ışığın inelastik saçılması (Brillouin ve Raman saçılmaları), x-ışınları ve nötron saçılmaları da statik örgü yaklaşımı ile hesaplanamamaktadır. Bu özellikler atomların örgü içerisindeki rastgele hareketlerine değil, birbirleri üzerine etki ettirdikleri kuvvetler sonucu ortaya çıkan hareketlerine bağlıdır. Örgü dinamiği kavramı ile atomların bu hareketlerinin açıklanması anlatılmak istenmektedir. Örgü içerisindeki bir atomun hareketi klasik mekanikteki Newton hareket kanunları ile çözülebilmektedir. Bir atomun örgüdeki diğer atomlar ile etkileşiminden doğan potansiyel enerji iyi tanımlanmalıdır ve yukarıda bahsedilen özelliklerde kuantum mekanik özellikler baskın olduğundan geliştirilecek modele kuantum mekanik etkilerin dahil edilmesi gerekmektedir (Aschcroft ve Mermin 1976).

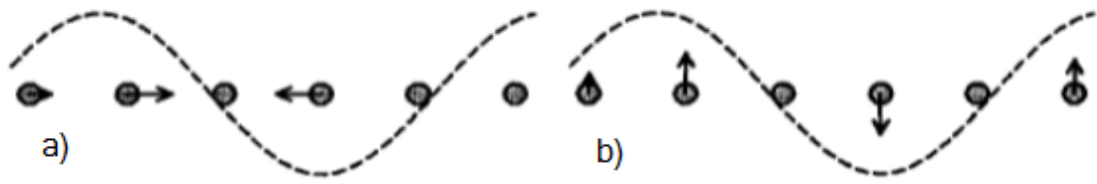
Fonon, kristal örgü titreşimlerinin kuantumu (paketçisi) olarak tanımlanmaktadır. Bu isim elektromanyetik dalgaların kuantumu olan foton ismine benzetilerek konulduğundan bir örgüde dalgaların (titreşimlerin) hareketi hakkında temel bir bilgi vermekte yararlı olacaktır. Bir boyutta hareket eden bir dalganın denklemi ve çözümü sırasıyla şu şekilde verilebilir:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; c = \frac{w}{k}, \quad (3.30)$$

ve

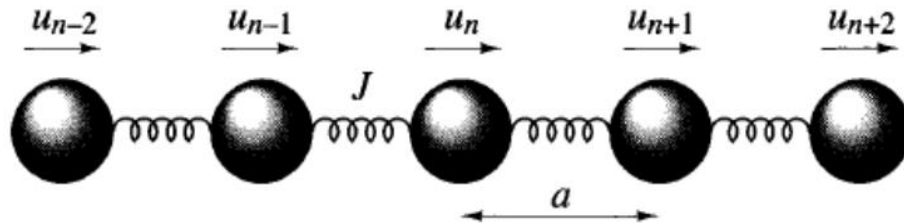
$$u(x, t) = \tilde{u} \exp(i[kx - wt]). \quad (3.31)$$

Burada, u , x uzayında t zamanında tanımlanmış yerdeğiştirme değişkeni, $\tilde{u}$ genlik, k dalgavektörü ve ω açısal frekanstır. $u(x,t)$ sabit dalga boylu sinüzoidal bir fonksiyon olup x doğrultusundaki herhangi bir nokta ω açısal frekansı ile titreşecektir. Bu sabit genlikli sinüzoidal dalganın şekli, her zaman korunurken maksimum ve minimum noktaları zamanla değişeceğinden, bu bir duran dalga değil ilerleyen dalgadır. Maksimum noktası $c=\omega / k$ faz hızı ile hareket ederken, dalga paketinin tamamı $\partial \omega / \partial k$ grup hızı ile hareket edecektir. Kristallerde ilerleyen dalgalar Şekil 3.10'da gösterildiği gibi boyuna ya da enine olabilirler.



Şekil 3.10: Kristallerde ilerleyen dalgalar a) boyuna , b) enine (Dove 1993).

Örgü dinamiği hesapları yapılırken iki yaklaşım kullanılmaktadır. Adyabatik yaklaşım iyonik korların hareket hızının valans elektronlarının hareket hızından görece olarak oldukça yavaş olduğunu ve sürekli taban durumunda bulunacaklarını kabul eden yaklaşımdır. Diğerisi ise harmonik yaklaşımdır. Harmonik yaklaşım altında çok basit sistemlerin örgü dinamiği şöyle bir modelle geliştirilebilir: Her birinin kütlesi m olan, birim örgü hücre uzunluğu a aralıklarla birbirine bağlanmış her atom, sadece en yakın komşusunun etkisini hissetsin. En yakın iki komşu



Şekil 3.11: Doğrusal zincir modeli. Atomik yerdeğiştirmeler u ile harmonik kuvvet sabitleri J ve etkileşmeler yay ile gösterilmiştir (Dove 1993).

arasındaki etkileşme $\phi(a)$ olmak üzere N atomlu zincirin toplam enerjisi $E = N \phi(a)$ olur. Atomların küçük u yerdeğiştirmeleri a örgü sabitiyle karşılaştırıldığında çok

küçük olduğu durumlarda zincirin enerjisi bu küçük yerdeğişiklikler cinsinden Taylor serisine açılabilir.

$$E = N\varphi + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \varphi}{\partial u^s} \sum_n (u_n - u_{n+1})^s. \quad (3.32)$$

Denklem 3.32' deki açılımda ilk türev ($s=1$) denge şartından dolayı sıfırdır ve bu yakınsak seriye en etkili katkı kuadratik ($s=2$) terimden gelmektedir. Daha yüksek mertebeden gelecek küçük katkılar ihmal edilerek sadece bu terim alındığında örgünün enerjisi harmonik salınıcıların enerjisi gibi alınmış olacaktır. Bundan dolayı yaklaşıma harmonik yaklaşım denilmektedir. İhmal edilen daha yüksek mertebeli terimlerin katkısına anharmonik katkılar denilmektedir.

Tek atomlu doğrusal zincirin harmonik enerjisi şu şekildedir:

$$E^{\text{harmonik}} = \frac{1}{2} J \sum_n (u_n - u_{n+1})^2. \quad (3.33)$$

Burada, $J = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2}$ dir. Klasik mekanik Newton kanunlarına göre n . atomun hareket denklemi şöyle yazılır:

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial E^{\text{harm}}}{\partial u_n} = -J(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (3.34)$$

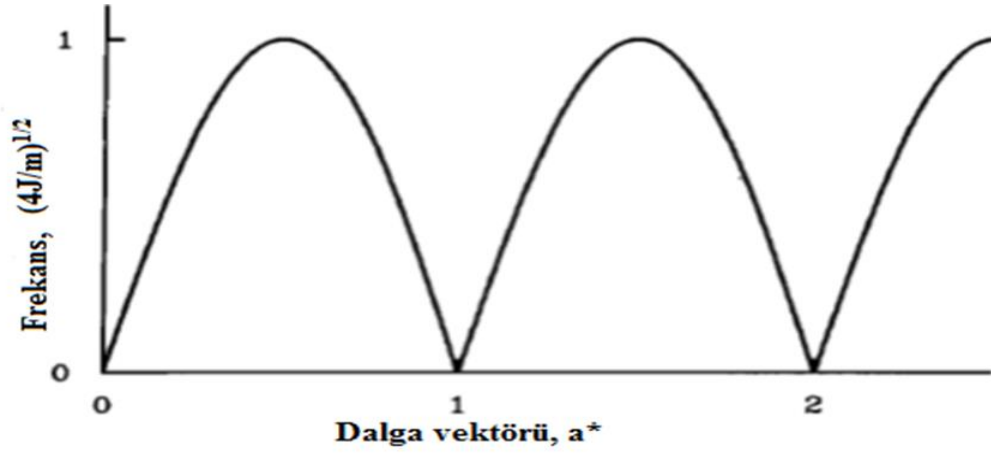
Bu denklemin çözümü yani n . atomun zamana bağlı hareketi zincirde ilerlemesine izin verilen dalgaların süperpozisyonu şeklinde ifade edilebilir.

$$u_n(t) = \sum_k \tilde{u} \exp(i[kx - w_k t]). \quad (3.35)$$

Denklem (3.35) ile verilen çözüm Denklem (3.34)' de yerine konulduğunda ve gerekli kısaltmalar yapıldığında w açısal frekansını k dalga vektörüne ya bağlayan şu ifade elde edilir:

$$w_k = \left(\frac{4J}{m}\right)^{1/2} |\sin(ka/2)|. \quad (3.36)$$

Denklem 3.36' daki ifade, dağıtkanlık (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinmektedir. Harmonik yaklaşımda elde edilen tek atomlu bir boyutlu örgünün açısal frekansının dalga vektörüne bağımlılığı Şekil 3.12' de gösterilmektedir. Periyodik bir örgü



Şekil 3.12: Bir boyutta tek atomlu örgünün akustik mod dispersiyonu (Dove 1993).

hakkındaki bütün bilgiler BBB' den elde edebileceği için k dalga vektörünün alacağı değerleri bölge sınırları içinde $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ sınırlamak işlemleri kolaylaştırır. Bölge sınırında grup hızı sıfır olacağından buralardaki k ' lara karşılık gelen dalga vektörleri duran dalgalardır. Örgüdeki bütün dalga vektörleri BBB' sine taşınabilirler. Bu aralıkta vektörlerin alabileceği izinli değerler periyodik sınır şartlarından belirlenir. $e^{ikNa} = e^0 = 1$ periyodiklik sınır şartından $k = 2\pi m / Na$ bulunur. BBB'de N adet izinli dalga vektörü vardır, bu sayı genelde BBB' sindeki ilkel hücre sayısı ile sınılıdır.

Uzun dalga boyu limitinde yani ($k \rightarrow 0$) Denklem (3.36) ile verilen dispersiyon bağıntısı lineer yaklaşım altında aşağıdaki ifadeyi alır:

$$\omega(k \rightarrow 0) = a \left(\frac{J}{m} \right)^{1/2} |k|. \quad (3.37)$$

Bu eşitliğe göre küçük k limitinde dispersiyon sıfıra gider. Yine (3.34) eşitliği kullanılarak faz hızı hesaplandığında, sesin kristaldeki hızı aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır:

$$c = \frac{\omega}{k} = a \left(\frac{J}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.38)$$

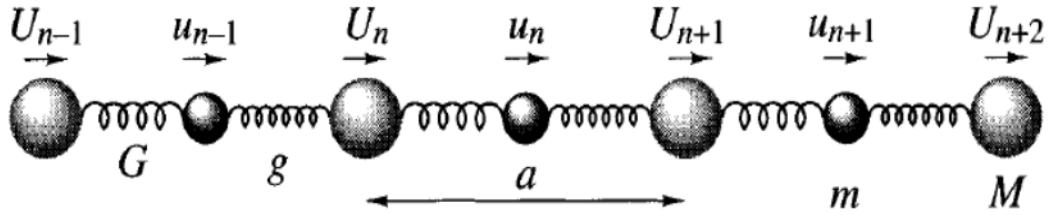
Sesin kristaldeki hızını veren bu titreşim moduna ses dalgasıyla ilişkili olduğunu belirtmek için akustik mod adı verilir. Mod bir sistemdeki atomların kolektif hareketidir. Burada elde edilen dispersiyon bağıntısı, daha uzak komşu atom

etkileşimlerini içerecek şekilde üç boyuta, hatta birden fazla baz atomu içeren molekülleri açıklayacak şekilde genelleştirmeler yapılabilir. Birim hücresinde Z atom içeren bir kristal bir boyutta bir akustik ve (Z-1) optik moda; üç boyutta ise üç akustik ve (3Z-3) optik moda sahiptir.

Benzer şekilde iki atomlu bir molekülün dinamiği incelenebilir (bkz. Şekil 3.13). Kütleleri M ve m olan aralarındaki kuvvet sabiti G ve g olan harmonik osilatörler için hareket denklemi yazılıp çözülebilir ve elde edilen sonuçlar moleküllere uygulanabilir.

Harmonik enerji Denklem (3.39) ile verilir:

$$E = \frac{1}{2} \sum_n [G(U_n - u_n)^2 + g(u_{n-1} - U_n)^2]. \quad (3.39)$$



Şekil 3.13: İki atomlu lineer harmonik zincir. a örgü sabiti, M ve m atom kütleleri, G ve g kuvvet sabitleri ve U_n ve u_n yer değiştirmeler (Dove 1993).

Hareket denklemleri ve çözümleri matris gösteriminde şöyle ifade edilebilir:

$$M \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial E}{\partial U_n}, \quad U_n = \sum_k \tilde{U}_k \exp(i[kna - w_k t]). \quad (3.40)$$

$$m \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = - \frac{\partial E}{\partial u_n}, \quad u_n = \sum_k \tilde{u}_k \exp(i[kna - w_k t]). \quad (3.41)$$

$$\begin{pmatrix} Mw_k^2 - (G + g) & G + g \exp(-ika) \\ G + g \exp(ika) & mw_k^2 - (G + g) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{U}_k \\ \tilde{u}_k \end{pmatrix} = 0. \quad (3.42)$$

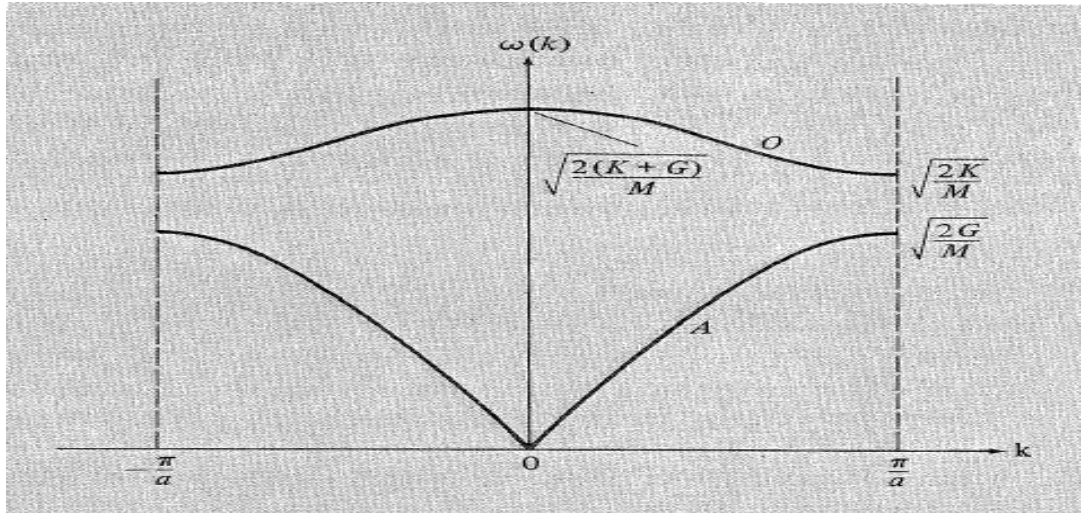
Bu denklemin çözümünün olabilmesi için katsayılar matrisinin determinantı sıfır olmalıdır, bu da açılal hızın karesini dalga sayısına bağlayan dispersiyon bağıntısına götürür ve şu şekilde verilir (Dove 1993):

$$w_k^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{2Mm} \pm \frac{[(M+m)^2(G+g)^2 - 16MmGg\sin^2(ka/2)]^{1/2}}{2Mm}. \quad (3.43)$$

Uzun dalga boyu limitinde ($k \rightarrow 0$), iki kök şu şekilde kısalır:

$$w_k^2 = \frac{(M+m)(G+g)}{Mm} - O(k^2); \quad \frac{Ggk^2a^2}{(M+m)(G+g)}. \quad (3.44)$$

Denklem (3.44)' te ilk eşitlik optik modun, ikincisi ise akustik modun frekansıdır. Bu frekanslar sistemin özelliğine göre daha da basit hale gelebilir. Örneğin, kuvvet sabiti aynı olan $G=g$ iki atomlu bir sistemde akustik modda ve $k = 0$ limitinde atomlar aynı yönde hareket ederlerken ($\tilde{U} = \tilde{u}$); optik modda sıkıştırma hareketi yaparlar ($M\tilde{U} = -m\tilde{u}$). Bu da elektrik alanında iki farklı yüklü iyonun hareketi gibidir. Şekil 3.14' te $m = M$ ve baz atomları arasındaki yay sabitleri K ve G olan iki atomlu lineer bir zincirde dispersiyonun akustik (A) ve optik (O) kolları gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Baz atomları arasındaki yay sabitleri K ve G olan iki atomlu lineer zincirin dispersiyonunda akustik ve optik kollar. Burada kütleler ($m = M$) eşit alınmıştır (Ashcroft ve Mermin 1976).

İki atomlu sistemin dispersiyon bağıntıları hesaplanırken hareket denklemlerini U ve u yer değiştirmelerinden ziyade E ve e değişkenleri için çözmek daha avantajlıdır. Burada, yeni değişkenler kütle ile ağırlıklandırılmıştır: $E = M^{1/2}\tilde{U}_k$ ve $e = m^{1/2}\tilde{u}_k$. Hareket denklemleri matris matris gösteriminde aşağıdaki gibidir:

$$\begin{pmatrix} E \\ e \end{pmatrix} w_k^2 = \mathbf{D}(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} E \\ e \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Burada, $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ dinamik matrisidir ve iki atomlu bir sistemde şu şekildedir:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \frac{(G+g)}{M} & -\frac{(G+g\exp(ika))}{(Mm)^{1/2}} \\ -\frac{(G+g\exp(ika))}{(Mm)^{1/2}} & \frac{(G+g)}{m} \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Buna göre (3.42) eşitliği yeniden yazılırsa $\mathbf{e}(\mathbf{k}).\Omega(\mathbf{k}) = \mathbf{D}(\mathbf{k}).\mathbf{e}(\mathbf{k})$ olur. Burada frekans ve yer değiştirme matrisleri sırasıyla, $\Omega = \begin{pmatrix} w_1^2 & 0 \\ 0 & w_2^2 \end{pmatrix}$ ve $\mathbf{e} = \begin{pmatrix} E_1 & E_2 \\ e_1 & e_2 \end{pmatrix}$ şeklindedir.

Birim hücresinde n atom bulunan bir sistemin dinamik matrisi $3n \times 3n$ şeklindedir ve dinamik matris köşegenleştirildiğinde öz değerleri açısal frekansların karesini verir:

$$\Omega(\mathbf{k}) = \mathbf{e}^{-1}(\mathbf{k}).\mathbf{D}(\mathbf{k}).\mathbf{e}(\mathbf{k}). \quad (3.47)$$

$$\Omega(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} w^2(\mathbf{k}, 1) & & & & \\ & w^2(\mathbf{k}, 2) & & & \\ & & w^2(\mathbf{k}, 3) & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & w^2(\mathbf{k}, 3n) \end{pmatrix}. \quad (3.48)$$

Açısal frekansların karesi reel sayıdır. Negatif elde edilmesi sanal frekans anlamına gelir ve sistemin bulunduğu yapının kararlı olmadığını gösterir. Frekansı w olan bir modun frekansı bazı etkiler nedeniyle azalır, sonra da sıfır olursa böyle bir moda yumuşak (soft) mod denir. Kristal yapıdaki bir yumuşak mod yapısal fazı daha kararlı olan diğer bir yapısal faza dönüştürür. Bu faz geçişleri yer değiştirme, kaydırma (displacive) ya da yeniden yapılanma (reconstructive) karakterli olabilir. Yer değiştirme karakterli bir faz geçişi de ferroelektrik, ferromanyetik veya ferroelastik tipinde olabilir. Ferroelastik faz geçişlerinde ferromanyetizmadaki histerisise benzer olarak geri dönüştürülebilir, anlık kesme zorlanması görülür: Sonuçta, faz geçişinde kesme elastik sabiti çok küçülür bazen de sıfır olur. Bu tür faz geçişlerinde özellikle küçük dalga vektörlerinde ($k \rightarrow 0$) fonon yumuşaması görülür. Birim hücresinde Z molekül ve her molekülde f atom olan bir sistemde üç akustik ve $(3Zf-3)$ optik mod bulunur (Dove 1993).

Fonon sisteminin potansiyel enerjisi atom konumlarına göre $V[\mathbf{r}(j_1l_1), \dots, \mathbf{r}(j_nl_n)]$ şeklinde ifade edilebilir. Burada $\mathbf{r}(j_1l_1)$ l. birim hücredeki j.

atomun konumudur. n birim hücredeki atom sayısı N ise sistemdeki birim hücre sayısıdır. Örgü dinamiği hesaplama yöntemlerinden bir tanesi olan küçük yer değiştirme metodunda birim hücreden bir süper hücre elde edilir ve bu yeni yapıdaki atomlardan bir tanesinin konumunda örgü parametresinin %1-2' si kadarlık bir yer değiştirme yapılır. Sonra da bu atom ile süper hücredeki diğer atomlar arası kuvvetlerden kuvvet sabitleri hesaplanıp dinamik matris oluşturulur. Kuvvet sabitleri şu şekildedir:

$$\Phi_{\alpha\beta}(jl, j'l') = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha}(jl) \partial r_{\beta}(j'l')} = - \frac{\partial F_{\beta}(j'l')}{\partial r_{\alpha}(jl)}. \quad (3.49)$$

Burada α, β kartezyen indisler, j, j' birim hücredeki atom indisleri, l, l' birim hücre indisleridir. $\Phi_{\alpha\beta}$ ise ikinci mertebe kuvvet sabitleridir. Dinamik matris aşağıdaki denklem ile tanımlanır:

$$D_{\alpha\beta}(jj', \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_j m_{j'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(j0, j'l') \exp(i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}(j'l') - \mathbf{r}(j0)]). \quad (3.50)$$

Burada, m atomik kütle ve $\mathbf{k}$ dalga vektörüdür.

Yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda boyuna akustik ve optik (LA ve LO) modları $\mathbf{k} \rightarrow 0$ limitinde uzun menzil etkileşimden etkilenirlerken enine akustik ve optik modlar (TA ve TO) kısa menzil etkileşimlerinde bulunurlar. Uzun dalga boyu limitinde, optik modlar bir birlerine doğru hareket ettiklerinde sonlu bir $\mathbf{P}$ polarizasyonu ve $\mathbf{E}$ elektrik alanı oluştururlar. Polarizasyon ve elektrik alanın olduğu yerel bölgede uzun dalga titreşimleri yerel $\mathbf{E}_{loc}$ ya da etkin $\mathbf{E}_{eff}$ olarak adlandırılan geri çağırıcı bir elektrik alana maruz kalırlar. Örneğin kübik bir kristalde bu alanlar şu şekildedir:

$$\mathbf{E}_{eff} = - \frac{8\pi\mathbf{P}}{3} \text{ (LO modları)}, \quad (3.51)$$

$$\mathbf{E}_{eff} = \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \text{ (TO modları)}. \quad (3.52)$$

LO titreşimleri polarizasyonu azaltma etkisi gösterirken, TO modları güçlendirme etkisi yapmaktadırlar (Srivastava 1990). Bu da uzun dalga LO ve TO modlarında kaymaya neden olmaktadır (LO/TO splitting). Bu etki dinamik matrise analitik

olmayan terimlerin etkisinin dahil edilmesini gerektirmektedir (Non Analytic Term correction, NAC). Bu durumda dinamik matrisin yeni şekli şöyle olur (Togo 2008):

$$D_{\alpha\beta}(jj', \mathbf{k} \rightarrow 0) = D_{\alpha\beta}^N(jj', \mathbf{k} \rightarrow 0) + \frac{4\pi}{\sqrt{m_j m_j} \Omega_0} \frac{[\sum_{\gamma} k_{\gamma} Z_{j,\gamma}^*][\sum_{\gamma'} k_{\gamma'} Z_{j',\gamma'}^*]}{\sum_{\alpha\beta} k_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} k_{\beta}}. \quad (3.53)$$

Burada, $D^N(\mathbf{k})$ normal dinamik matris, Z_j^* birim hücredeki j. atomun etkili Born yükü tensörü, Ω_0 birim hücrenin hacmi ve $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$ yüksek frekans dielektrik sabiti tensörüdür.

Deneyssel olarak modların ölçülmesi işlemi nötron saçılması, elektromanyetik spektrumun kızıl ötesi soğurmaları, IR spektrometresi, görülebilir kısım tek renk saçılmaları, Raman spektrometresi ve akustik modlar ise Brillouin saçılma teknikleriyle yapılmaktadır. Yüksek frekanslarda spektroskopik yöntemler, düşük frekanslarda ise nötron saçılması tekniği daha iyi sonuçlar vermektedir. İndirgenemez gösterim metoduna göre modlar, grup teorisindeki simetri işlemlerine göre adlandırılmakta, buna ek olarak bazen ölçüm tekniği de belirtilmektedir.

3.3.1 Harmonik Enerji ve Termodinamik Fonksiyonlar

1. birim hücredeki j. atomun yer değiştirmesi şu şekilde de belirtilebilir:

$$\mathbf{u}(jl, t) = \sum_{\mathbf{k}, \nu} \mathbf{U}(j, \mathbf{k}, \nu) \exp(i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl) - w(\mathbf{k}, \nu)t]). \quad (3.54)$$

Buradaki, $\mathbf{u}$ ve $\mathbf{U}$ iki atomlu sistemlerdeki birinci ve ikinci kütlelerin yer değiştirmeleriyle karıştırılmamalıdır. Burada $\mathbf{u}$ yerdeğiştirme, $\mathbf{U}$ ise bir atomun $(\mathbf{k}, \nu)$ dalgasının etkisiyle hareket etme yönünü ve genliğini veren genlik vektörüdür. (3.46) Eşitliği şu şekilde de yazılmaktadır:

$$\mathbf{u}(jl, t) = \frac{1}{(Nm_j)^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, \nu} \mathbf{e}(j, \mathbf{k}, \nu) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)) Q(\mathbf{k}, \nu). \quad (3.55)$$

Burada, m_j j. atomun kütlesi, N birim hücre sayısı, $Q(\mathbf{k}, \nu)$ zaman bağımlılığını da içeren skaler bir niceliktir, aynı zamanda dalganın genliğidir. $\mathbf{e}(j, \mathbf{k}, \nu)$ vektörü ise normalize edilmiş genliğin yönünü gösteren vektördür. Ters-Fourier dönüşümü ile Denklem (3.55)' den elde edilebilir:

$$Q(\mathbf{k}, \nu) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{jl} m_j^{-\frac{1}{2}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}(jl)) \mathbf{e}^*(j, \mathbf{k}, \nu) \cdot \mathbf{u}(jl, t). \quad (3.56)$$

Harmonik bir sistemin dinamik enerjisi (Hamiltonyen) şu şekilde yazılabilir:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \nu} \dot{Q}(\mathbf{k}, \nu) \dot{Q}(-\mathbf{k}, \nu) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \nu} \omega^2 Q(\mathbf{k}, \nu) Q(-\mathbf{k}, \nu), \quad (3.57)$$

buradaki $Q(\mathbf{k}, \nu)$ 'lara normal mod koordinatları da denmektedir.

Kuantum mekanik etkileri dahil etmek için fononlar ses dalga paketçikleri gibi düşünülecek ve herbir fononun enerjisi $\hbar\omega$ açısal hızı ve $\hbar$ ($\hbar/2\pi$) Plank sabiti ile çarpılarak bulunacaktır. Kuantum harmonik salıncının en düşük enerjisi de sıfır-nokta enerjisi $E_0 = (1/2)\hbar\omega$ olarak alınacak ve salınımların enerjisi Plank enerjisinin tam katları şeklinde değişecektir. Herbir titreşim modunun ortalama enerjisi

$$E(\mathbf{k}, \nu) = \hbar\omega(\mathbf{k}, \nu) \left[\frac{1}{2} + n(\mathbf{k}, \nu) \right] \quad (3.58)$$

şeklindedir. Burada $n(\mathbf{k}, \nu)$, dalga vektörü $\mathbf{k}$ olan ν . koldaki fonon sayısı ya da doluluk sayısıdır ve sıcaklığa bağlılığı Bose-Einstein dağılım fonksiyonu ile verilir:

$$n(\mathbf{k}, \nu) = n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega(\mathbf{k}, \nu)/k_B T) - 1]^{-1}. \quad (3.59)$$

Burada, k_B Boltzman sabitidir. Fonon sayısı moda ve dalga vektörüne bağlı olmayıp, sıcaklığa ve açısal frekansa bağlı olduğu için $n(\omega, T)$ alınmaktadır.

Kristalin harmonik fonon enerjisi, modların enerjileri toplanarak elde edilir:

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \nu} \hbar\omega(\mathbf{k}, \nu) \left[\frac{1}{2} + n(\mathbf{k}, \nu) \right]. \quad (3.60)$$

Harmonik model termal genleşmeye izin vermediği için sabit hacim ısı kapasitesi harmonik fonon enerjisinden (iç enerjiden) elde edilir ve ifadesi şöyledir (Einstein modeli):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \sum_{\mathbf{k}, \nu} k_B \left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{k}, \nu)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (3.61)$$

Yüksek sıcaklık limitinde ($k_B T \gg \hbar \omega$), N tane birim hücre içeren ve her birim hücresinde Z atom olan sistemin ısı kapasitesi klasik Dulong-Petit değeri olan $3Nk_B$ değerine ulaşır, ama bu ısı kapasitesinin sıcaklığa bağıllığını açıklayamaz. Klasik İstatistik mekaniğinde herhangi bir termodinamik nicelik bölüşüm fonksiyonundan elde edilir. Bölüşüm fonksiyonu ifadesi şu şekildedir:

$$Z = \exp(-\varphi/k_B T) \prod_{\mathbf{k}, \nu} \frac{\exp(-\hbar \omega(\mathbf{k}, \nu)/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar \omega(\mathbf{k}, \nu)/k_B T)} . \quad (3.62)$$

Burada, φ kristalin potansiyel enerjisidir. Sabit hacimde serbest enerji (Helmholtz enerjisi) $F = -k_B T \ln Z$ ifadesinden hesaplanır:

$$F = \varphi + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \nu} \hbar \omega(\mathbf{k}, \nu) + k_B T \sum_{\mathbf{k}, \nu} \ln[1 - \exp(-\frac{\hbar \omega(\mathbf{k}, \nu)}{k_B T})] . \quad (3.63)$$

S (entropi) ise $-(\partial F / \partial T)_{V, N}$ ifadesinden hesaplanır (Dove 1993).

Ters uzayda Brillouin bölgesinin dalga vektörlerince iyi bölmelenmesi ile dispersiyon eğrilerinden uzun frekans listeleri elde edilir ve termodinamik fonksiyonlar prensipte bu frekansların kullanılmasıyla elde edilir. Titreşim enerjilerinin sadece frekansa bağlı olması titreşim frekanslarının dağılımına dayanan bir formulasyon geliştirme kolaylığı sağlar. DOS, durum yoğunluğu $g(\omega)$ adı verilen bir niceliği şu şekilde tanımlayabiliriz: Açısal frekansları ω ile $\omega + d\omega$ arasında olan modların sayısı $g(\omega)d\omega$ ’dır. Örneğin, akustik modların öz ısıya katkıları Debye modeli ile hesaplanırken durum yoğunluğu şu şekilde belirlenir: Ortalama ses hızının c olduğu bir kristalde $\omega = ck$ yazılabilir. N tane nokta içeren Brillouin bölgesinin hacmi $8\pi^3 N/V$ ’dir ve ters uzayda nokta yoğunluğu $V/8\pi^3$ ’tür. k ve $k + dk$ dalga vektörleri arasındaki noktaların sayısı $g(k)dk = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk$ ile hesaplanabilir. Frekans cinsinden DOS aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$g(\omega)d\omega = \frac{3V}{8\pi^3} 4\pi \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{d\omega}{c} . \quad (3.64)$$

Burada, 3 sayısı izinli her bir k vektörünün üç akustik modu olduğu için yazılmıştır. Kristalin harmonik fonon enerjisi durum yoğunluğu kullanılarak şöyle yazılabilir:

$$E = \int \hbar \omega g(\omega) \left[\frac{1}{2} + n(\omega, T) \right] d\omega . \quad (3.65)$$

Isı kapasitesi ise şu şekilde olur:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \int \hbar \omega g(\omega) n(\omega, T) d\omega. \quad (3.66)$$

Optik kolların DOS' a katkıları bütün optik modların aynı frekansta ω_E Einstein frekansında oldukları varsayımı ile hesaplanabilir (Einstein 1906). Atomik spektrum ölçüleri $k=0$ da yapıldığı bilinmektedir. Deneysel verilerden ω frekansını hesaplamak için Kieffer bir model geliştirmiştir (Kieffer^{a-c} 1979). Akustik modların durum yoğunluğuna katkıları da Debye modeli ile yapılmaktadır (Debye 1912). Bu modelde frekans dispersiyonlarının dalga vektörüne lineer bağlı olduğu ve herbir kolun eğimi ortalama bir eğim değeri ile değiştirilebilir olduğu kabul edilmektedir.

Öz ısı için klasik Dulong-Petit modeli, Einstein modeli ve Debye modeli ifadeleri birbirlerinden farklıdır. Einstein modelindeki ifade Denklem (3.61)' de verilmişti (Dove 1993):

$$C_V = 3Nk_B, \quad (3.67)$$

$$C_V \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (3.68)$$

Denklem (3.68)' deki Debye sıcaklığı $\theta_D = \frac{ch}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$ şeklindedir. Yüksek sıcaklık limitinde bütün katıların öz ısısı Dulong-Petit ifadesi ile verilir. Einstein ve Debye modelleri bu limitte Dulong-Petit ifadesini destekler. Fakat düşük sıcaklık limitinde Einstein modeli sadece optik modları ele aldığı için deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Öte yandan Debye modeli (akustik modları dahil ederek) fononların titreşiminden gelen öz ısı katkılarını bT^3 şeklinde Denklem (3.68) ile ifade eder ve düşük sıcaklıkta deney sonuçları ile uyumludur.

3.3.2 Kuazi-harmonik Yaklaşım

Harmonik yaklaşım ile yapılan hesaplamalar genellikle doğru fikirler vermektedir. Harmonik yaklaşımda termal genleşmeye izin verilmemektedir. Fakat Denklem (3.32) ile verilen sistemin enerjisinin ikinci terimde kesilmediği yani anharmonik terimlerin katkılarının ihmal edilmediği durumlar vardır. Gerçekte w_i

frekansları, $w_i(V,T)$ sıcaklığa ve hacme bağlıdır. Sadece sıcaklığa bağlı etkiler dikkate alınarak yapılan hesaplamalara psödo harmonik yaklaşım denilmektedir. Bu durumda anharmoniklik fonon-fonon etkileşmelerine bağlıdır. Frekansların hacme ve sıcaklığa bağlılığı şu şekilde formüle edilmiştir (Peercy ve Morosin 1972):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln w_i}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial \ln w_i}{\partial \ln V}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln w_i}{\partial T}\right)_V \\ &= -\frac{\beta}{\kappa} \left(\frac{\partial \ln w_i}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln w_i}{\partial T}\right)_V. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Burada, i fonon mod indisi, $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ termal genleşebilirlik ve $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$ izotermal sıkıştırılabilirliktir. Sağdaki birinci terim sıcaklıktan dolayı hacimdeki genleşme kaynaklı katkılar ikinci terim ise sabit hacimde doğrudan sıcaklığa bağlı katkılar. Saf sıcaklık katkılarının ihmal edildiği yani dispersiyonların hacme bağlı katkılar göz önüne alınarak hesaplandığı durum kuazi-harmonik yaklaşım olarak bilinmektedir. Kuazi-harmonik yaklaşım (QHA), anharmonikliğin sadece termal genleşme ile sınırlandırıldığı harmonik yaklaşım olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşım termal genleşme hesabında oldukça başarılı sonuçlar vermektedir. Bu yaklaşım ile hacim modülü B , sabit basınç ısı kapasitesi C_p , Gibbs serbest enerjisi G , Grüneisen parametresi γ , hacim V ve hacim genleşme oranının $\Delta V/V_0$ ve termal genleşme β' nin sıcaklıkla değişimleri ile sabit hacim ısı kapasitesi C_v , Helmholtz serbest enerjisi F' nin hacim ile değişimlerini hesaplamak mümkündür. Kuazi-harmonik yaklaşımda F Helmholtz serbest enerjisine titreşimlerin katkıları sıfır nokta enerjisine termal katkılarının eklenmesiyle elde edilir (Srivastava 1990):

$$F_{\text{titr}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar w(\mathbf{k}s) + k_B T \sum_{\mathbf{k}s} \ln[1 - \exp(-\hbar w(\mathbf{k}s)/k_B T)]. \quad (3.70)$$

Burada, $\mathbf{k}$, s , $\hbar$, w , k_B ve T sırasıyla dalga vektörü, band indisi, indirgenmiş Plank sabiti, mod frekansı, Boltzmann sabiti ve sıcaklıktır. Serbest enerji minimizasyonu yapmak için denge hacmi ve civarında hacim değerlerinde toplam enerji ve örgü dinamiği hesaplamaları yapılır. QHA' da Gibbs serbest enerjisi (Togo ve diğ. 2010):

$$G(T,p) = [E(V) + F_{\text{titr}}(T,V) + pV]. \quad (3.71)$$

Burada, V hacim, $E(V)$ yapısal elektronik toplam enerji, T sıcaklık ve p basınçtır.

Farklı sıcaklıklardaki hacim Helmholtz serbest enerjisi ve sonlu sıcaklıklarda Gibbs serbest enerjisinin minimumu ve ilgili termodinamik fonksiyonlar kullanılarak fiziksel özellikler hesaplanır.

Deneyisel çalışmalar sabit basınçta yapıldığından sabit basınç ısı kapasitesi C_p ölçülmektedir. Sabit hacim ısı kapasitesi C_v ise C_p ile C_v arasındaki ilişki (3.65)' te verilen eşitlik kullanılarak elde edilmektedir.

$$C_p = C_v + TV\beta^2/K_T. \quad (3.72)$$

Burada, β termal genleşme katsayısıdır ve ifadesi şu şekildedir:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = K_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (3.73)$$

K_T izotermal sıkıştırılabilirliktir:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (3.74)$$

Termal genleşme katsayısının bir başka ifadesi de şu şekildedir:

$$\beta = \frac{K_T \gamma C_v}{V}. \quad (3.75)$$

Burada, γ Grüneisen parametresi olup katılarda 1-2 arası değer alır ve kristal anharmonikliğin bir ölçüsüdür. Mod Grüneisen parametrelerinin ağırlıklı ortalaması kullanılarak hesaplanır:

$$\gamma = \frac{\sum_{ks} \gamma_{ks} C_v(ks)}{\sum_{ks} C_v(ks)}. \quad (3.76)$$

Mod Grüneisen parametreleri ise şu şekildedir (Srivastava 1990):

$$\gamma_{ks} = -\frac{V}{w(ks)} \frac{\partial w(ks)}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln w(ks))}{\partial(\ln V)}. \quad (3.77)$$

3.3.3 Örgü Dinamiği Hesaplama Yöntemi

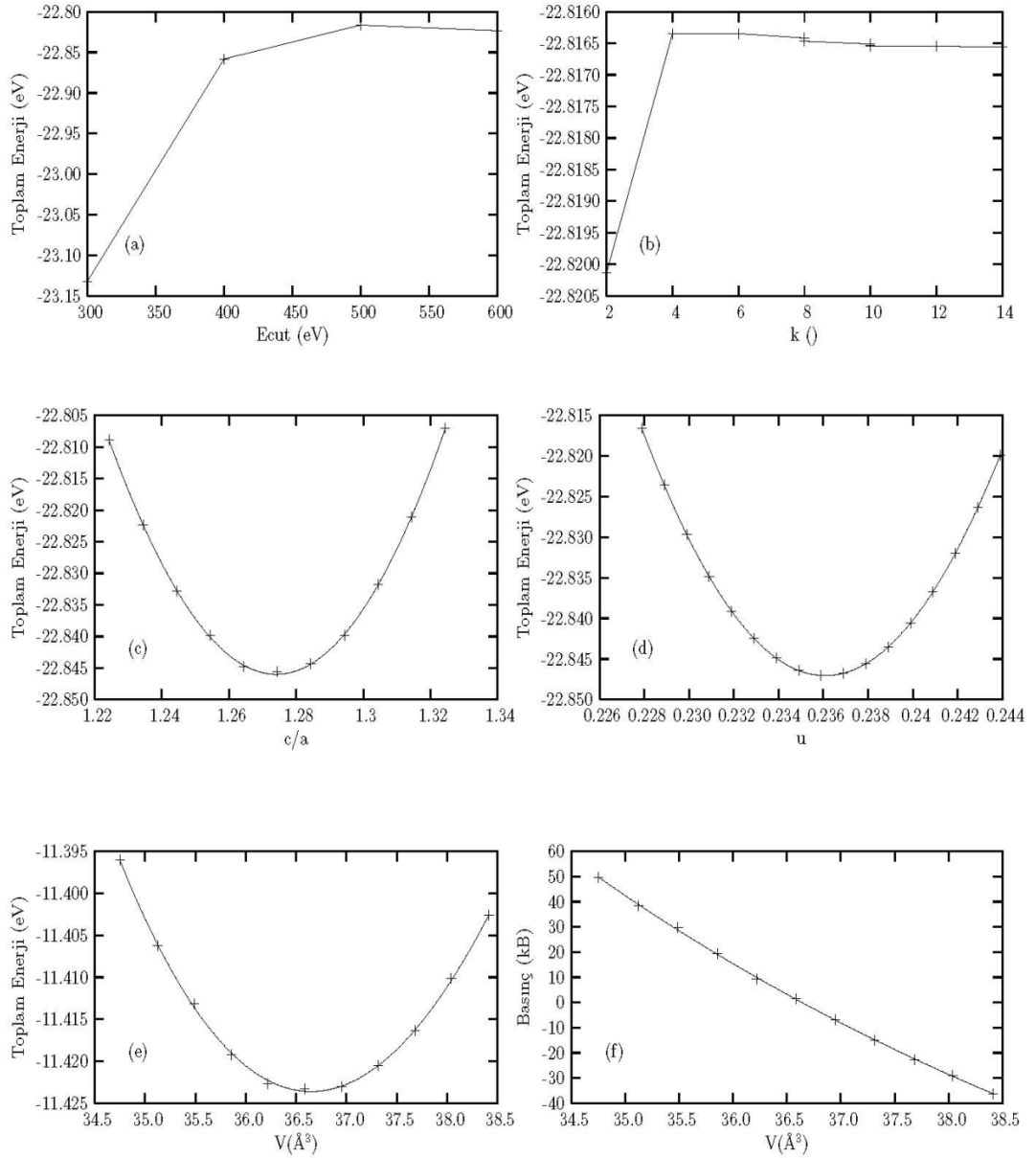
Örgü dinamiği hesaplamaları lineer tepki (linear response) ve direk (direct) metodları kullanılarak yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında, makroskopik dielektrik sabiti ve

Born etkili yükler lineer tepki metodunu esas alan yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (Density Functional Perturbation Theory, DFPT) ve tezde gerçekleştirilen diğer örgü dinamiği hesaplamaların tümü direk metod ile elde edilmiştir. Direk metoda literatürde verilen diğer isimler ise küçük yer değiştirmeler ve dondurulmuş fonon (frozen phonon) metodudur. İlk adım olarak, yapısal hesaplarda optimize edilmiş denge birim veya ilkel hücre alınır ve daha hassas bir optimizasyon yapılır. Bu da enerji yakınsama kriterinin 10^{-8} eV ve atomlar üzerindeki kuvvetlerin 10^{-6} - 10^{-8} eV/Å mertebelerinde tutulduğu bir rahatlama hesabı yapılarak gerçekleştirilebilir. Elde edilen bu son yapı kullanılarak üç boyutta yeteri kadar çoğaltılarak bir süper hücre elde edilir. Bu tez çalışmasında, SnO₂ malzemesinin fazları için şu şekilde süper hücreler üretilmiştir: Rutil faz 2x2x3, CaCl₂, α -PbO₂, pirit ve cotunit fazları 2x2x2 ve ZrO₂ fazı 1x2x2. Süper hücrede PHONOPY isimli ikinci bir program kullanılarak küçük yerdeğiştirmeler oluşturulmuştur (Alfè 2009). Bu program başlangıçtaki süper hücrede sistemin simetrilerini de göz önüne alarak bir tane atomun yerini x, y veya z yönünde örgü parametresinin % 1' i mertebesinde değiştirerek farklı süper hücreler üretmektedir. Her birisinde sadece bir atomun yerinin çok küçük miktarda değiştirilmesiyle üretilen bu yeni süper hücrelerde harmonik salıncı gibi kabul edilen atomlar arasındaki kuvvet sabitleri VASP programı yardımıyla ters uzay hesaplamalarında k noktaları 2x2x2 alınarak hesaplanmaktadır (Kresse ve Furthmüller 1996). Bu kuvvet sabitleri PHONOPY programı yardımıyla birleştirilerek dinamik matris oluşturulmakta ve çözümü yapılarak fonon dispersiyonları hesaplanmaktadır. VASP programındaki DFPT özelliği kullanılarak fazın makroskopik dielektrik tensörü ve Born etkili yükleri hesaplandıktan sonra PHONOPY programı kullanılarak polarizasyonun neden olduğu frekans kaymaları elde edilir (Gianozzi ve diğ. 1991; Wang ve diğ. 2010). Dispersiyonların basınç ile değişimleri ve fonon yumuşaması ise araştırılan fazın farklı basınçlardaki dispersiyonları hesaplanarak görülebilir. Kuazi-harmonik yaklaşım hesapları yapılırken denge hacminde gerçekleştirilen dispersiyon hesaplarının aynısı denge hacmi civarındaki on farklı, diğer hacimler için tekrarlanır ve sonuçlar PHONOPY programında birleştirilerek gerekli fiziksel özellikler ve bunların sıcaklık ile değişimleri elde edilir (Togo ve diğ. 2010).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Yapısal Özellikler

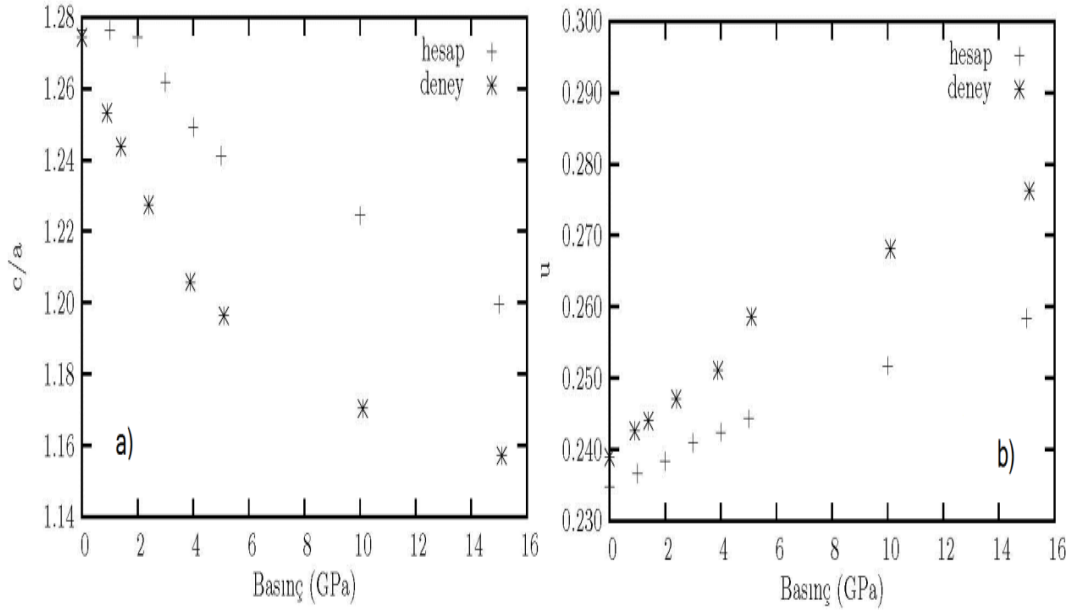
SnO molekülü normal şartlar altında litharge (tetragonal) yapıdadır. Uzay grup numarası 129 olan bu yapı, Sn atomları Wyckoff 2c pozisyonlarına $(0, \frac{1}{2}, u)$ ve $(\frac{1}{2}, 0, -u)$, O atomları ise Wyckoff 2a pozisyonlarına $(0, 0, 0)$ ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ yerleştirilmesiyle, birim hücresinde iki birim formül ($Z = 2$) içerecek şekilde oluşturulur. Birim hücre vektörleri $\mathbf{a}$, $\mathbf{b} = \mathbf{a}$, $\mathbf{c}$ şeklindedir. Deneysel bir çalışmadan örgü parametreleri ve u iç parametre değeri referans alınarak yapısal optimizasyonlar başlatılır. İyon-elektron etkileşmelerini hesaplamak için potansiyeller seçilir. VASP programında girdi dosyası olarak yukarıda anlatılan yapısal bilgileri içeren POSCAR dosyası ve potansiyelleri içeren POTCAR dosyasından başka iki dosyaya daha ihtiyaç vardır (VASP 2015). Diğerleri de ters uzay hesaplamalarında kullanılacak k noktaları grid bilgisi içeren K-POINTS dosyası ve programın çalışma şartlarını yöneten INCAR dosyasıdır. INCAR dosyasının içerisine hesaplamalar yapılırken uyulacak kurallar komut şeklinde yazılır. Örneğin $ENCUT = 500$ eV yazılması ile kullanılacak olan dalga vektörlerinin serisinin kesilme sınırı belirlenirken, $EDIFF = 10^{-5}$ eV yazılması ile hesaplama döngüsündeki ardışık iki basamak enerjileri arasındaki farkın 10^{-5} eV veya daha düşük değere ulaşılması durumunda KS denkleminin çözümünün yapıldığı kabul edilir. Yine bu dosya içerisine yazılan komutlar ile program tarafından ayrıntılı olarak oluşturulması istenen çıktı dosyaları belirtilir. Çıktı bilgilerinin bir özeti program tarafından oluşturulan OUTCAR dosyasına da yazılmaktadır. PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak yapılan optimizasyonlarda E_{cut} , K_{cut} , c/a oranı ve u iç parametresi belirlenmiştir. Hücre hacmi ve şekli sabit tutularak yapılan bu optimizasyonların değerlendirilme eğrileri sırasıyla Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Denge hacmi civarındaki hacimlerin enerjileri ve basınçları 3. mertebe Birch-Murnaghan durum denklemlerine fit edilmesiyle elde edilen E-V (toplam enerji-hacim) ve P-V (basınç-hacim) grafikleri Şekil 4.1' de gösterilmiştir. SnO malzemesinin litharge, roksalt ve CsCl yapıları için yapılan optimizasyonlar sonucunda denge durumundaki ($T = 0$ K ve sıfır basınç)



Şekil 4.1: SnO litharge yapı optimizasyonlarının değerlendirme grafikleri, a) E_{cut} (kesme enerjisi), b) K_{cut} (ters uzay grid oluşturma), c) c/a oranı, d) u (iç parametre), e) E-V (toplam enerji-hacim) ve f) P-V (basınç-hacim).

hesaplanan enerjileri sırasıyla -11.42, -10.52 ve -9.88 eV' tur. Enerji olarak litharge (tetragonal) yapısı en düşük enerjiye sahip olduğu için malzemenin bu üç yapıdan litharge yapıda olmaya daha yatkın olduğu sonucuna varılmıştır (Erdem ve diğ. 2010). Örgü parametresi $a = 3.8540$, c/a oranı = 1.2735, iç parametre $u = 0.2369$, hacim modülü $B_0 = 86.8$ GPa, denge hacmi $V_0 = 36.64 \text{ Å}^3$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan c/a oranı ve u parametresinin deneysel veri ile karşılaştırılması Şekil

4.2.' de gösterilmiştir (Wang ve diğ. 2004). Ayrıca, sistemin hacmi sabit tutulup hücre şeklinin ve iyon hareketlerinin değişimine izin verildiğinde elde edilen optimizasyon parametreleri, şekil sabit tutulduğunda elde edilen optimizasyon parametreleri ile uyumluluk göstermekte olup, aynı sonuçlar elde edilmiştir. Zaman kazanma ve bilgilerin depolanmasında oldukça tasarruf sağlayan bu yöntem bu tez çalışmasında denenmiş ve uygulanmıştır.



Şekil 4.2: SnO malzemesinin hesaplanan a) c/a oranının, b) u iç parametresinin deneysel veriler ile karşılaştırılması (Wang ve diğ. 2004).

Literatürdeki diğer isimleri cassiterite ve stannic oxide olan SnO_2 malzemesinin deneysel olarak gözlemlenmiş ve yapısal parametreleri belirlenmiş olan altı tane yapısal fazı vardır. Bu fazların herbiri Tablo 4.1' de verilen deneysel çalışmalar baz alınarak ve yapıları uzay grubuna uyumlu olacak şekilde oluşturularak (bkz. Tablo 3.1) optimize edilmiştir. Kısaca PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi olarak tanımlanabilecek oksijen atomunun altı $\text{O}(2s^2 2p^4)$ ve kalay atomunun dört $\text{Sn}(5s^2 5p^2)$ valans elektronu içerdiğini kabul eden potansiyeller kullanılmıştır. Fazların toplam enerji-hacim (E-V) davranışları elde edilmiştir (bkz. Şekil 3.1) (Perdew ve diğ. 1996; Perdew ve Zunger 1981; Blöchl 1994). Elde edilen yapısal parametreler Tablo 4.1' de deneysel ve aynı tip potansiyellerin kullanıldığı teorik çalışmalarla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Normal şartlarda rutil yapıda kristalize olan SnO_2 malzemesinde anyon koordinasyon sayısı altıdır. Örgü parametreleri a , b , c deneysel verilerden % 1-2 oranında daha büyük hesaplanmıştır. DFT ile yapılan

Tablo 4.1: SnO₂ malzemesinin yapısal fazlarının hesaplanan yapısal parametreleri a (Å), b (Å), c (Å) ve u , v , w , x , y , z iç parametrelerinin, B_0 hacim modülü, B'_0 hacim modülünün basınç türevinin deneysel ve diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırılması. Verildiği faza önceki fazdan geçişi gösteren P_T geçiş basınçları GPa biriminde verilmiştir.

	Bu çalışma		Diğ. Teorik Çlş.		Deneyler
Rutil					
<i>a</i>	4.830		4.776 ^a	4.826 ^b	4.737 ^d
c	3.236		3.212	3.237	3.186
B ₀	173		192	179	205
B ₀ '	5.4		4.8	5.0	7.0
u	0.306		0.306	0.307	0.307
CaCl ₂					
<i>a</i>	4.827		4.808 ^a	4.708 ^c	4.653 ^d
b	4.829		4.691	4.720	4.631
c	3.238		3.226	3.144	3.155
B ₀	173		195	228	204
B ₀ '	5.6		4.6	4.0	8.0
u	0.306		0.309		0.330
v	0.307		0.305		0.282
P _T	11.6		11.6	12.0	12.6
α-PbO ₂					
<i>a</i>	4.785		4.737 ^a	4.707 ^c	4.744 ^d
b	5.822		5.746	5.710	5.707
c	5.306		5.279	5.246	5.209
B ₀	172		201	228	208
B ₀ '	4.6		4.7	4.0	4.0
	Sn	O	Sn	O	
x	0	0.270	0	0.269	
v y	0.165	0.393	0.164	0.393	
z	0.250	0.422	0.250	0.422	
P _T	14.2		16.8	17.0	19.0
Pirit					
<i>a</i>	5.167		5.116 ^a	5.066 ^c	4.888 ^d
B ₀	198		216	293	228
B ₀ '	5.0		4.7	4.0	4.0
w	0.339		0.349		0.352
P _T	18.7		20.0	17.0	19.0
ZrO ₂					
<i>a</i>	10.132		10.076 ^a	9.970 ^c	9.304 ^e
b	5.233		5.167	5.113	4.893
c	5.145		5.076	5.022	4.731
B ₀	185		212	285	259

Tablo 4.1 : (devamı)

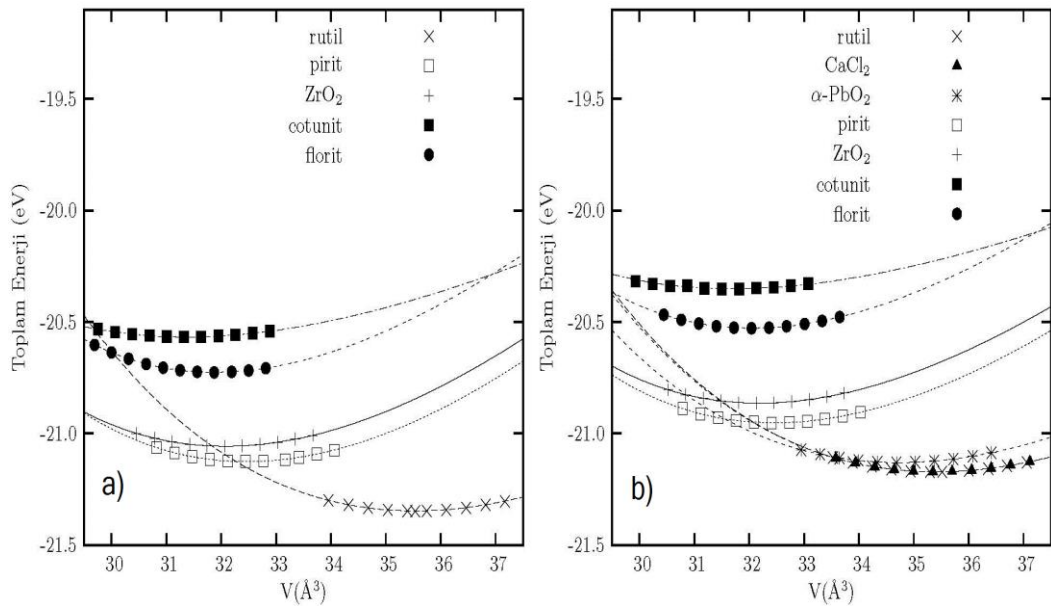
B'_0	5.0			5.1	4.0		4.0		
	Sn	O	O	Sn	O	O	Sn	O	O
x	0.882	0.790	0.978	0.882	0.788	0.979	0.890	0.810	0.984
y	0.032	0.370	0.740	0.031	0.376	0.739	0.025	0.400	0.738
z	0.270	0.136	0.504	0.268	0.140	0.501	0.242	0.143	0.469
P_T	25.7			41.0	18.0		50.0-74.0		
Cotunit									
a	5.313			5.364 ^a	5.326 ^c		5.016 ^e		
b	7.300			3.437	3.379		5.904		
c	3.536			6.917	6.668		3.028		
B_0	93			208	229		417		
B'_0	5.0			4.7	4.0		4.0		
	Sn	O	O	Sn	O	O	Sn	O	O
u	0.264	0.381	-0.030	0.261	0.372	0.984	0.254	0.348	0.043
v	0.080	0.387	-0.634	0.250	0.250	0.750	0.114	0.390	0.333
	0.250	0.250	0.750	0.086	0.400	0.354	0.250	0.250	0.750
P_T	32.7			68.0	33.0		54.0		
Florit									
a	5.132			5.088 ^a	4.993 ^c				
B_0	197			204	322				
B'_0	4.8			4.5	4.0				
u	0.250			0.25					
P_T	19.7			33.0	24.0				

^a(Hassan ve diğ. 2013), ^b(Duan 2008), ^c(Gracia ve diğ. 2010), ^d(Haines ve Léger 1997), ^e(Shieh ve diğ., 2006).

hesaplamalarında GGA potansiyelleri ile % 1-2 daha büyük, LDA potansiyelleri ile % 1-2 daha küçük hesaplanması olağan bir durumdur. Örgü parametrelerinin büyük elde edilmesinin bir sonucu B_0 hacim modülünün deneysel veriden daha küçük hesaplanmasıdır ki bu çalışmadaki simülasyon değeri deneysel değerden % 6.3 daha küçüktür. Tetragonal rutil yapının ortorombik CaCl_2 yapıya geçişi küçük bir distorsiyon ile gerçekleştirildiğinden bu faz geçişi yer değiştirme karakterlidir. 11.6 GPa basınçta, koordinasyon sayısının yine altı olduğu CaCl_2 yapıya faz geçişi olmaktadır. Bu geçişin deneysel olarak hidrostatik basınçta 11.6 GPa ve hidrostatik olmayan şartlarda ise 4.7 GPa basınçta gerçekleştiği bildirilmiştir (Haines ve Léger 1997). CaCl_2 fazdan 14.6 GPa basınçta anyon koordinasyon sayısının yine altı olduğu yani Sn^{+4} iyonunun en yakın komşusu olarak altı tane O^{2-} iyonunun bulunduğu $\alpha\text{-PbO}_2$ yapısına yeniden yapılanma karakterli bir faz geçişi tesbit edilmiştir. Bu fazın hesaplanan örgü parametreleri ve geçiş basıncı deneysel parametrelerle oldukça uyumludur. Elde edilen sonuçlara göre 18.7 GPa basınçta bir

sonraki faz olan pirit yapıya yeniden yapılanma karakterli bir faz geçişi öngörülmüştür ki, bu değer de deneysel olarak gözlenen 19.0 GPa basınç değeriyle uyumludur. Anyon koordinasyon sayısının yedi olduğu kübik pirit fazının hesaplanan örgü parametresi $5.116 \text{ \AA}$ deneysel olarak ölçülen $4.888 \text{ \AA}$ değerinden % 4.5 oranında daha büyük hesaplanmış görünmesine rağmen deneysel verinin 28.6 GPa basınçta ölçüldüğü ve DFT hesaplamalarının yapıldığı sıfır basınca ekstrapolasyonunun yapılması durumunda bu farkın oldukça azalacağı söylenebilir (Haines ve Léger 1997). 25.7 GPa basınçta pirit yapıdan sonraki ZrO_2 yapısına yeniden yapılanma karakterli bir faz geçişi vardır ve bu yeni fazda kalay iyonları bu kez yedi adet oksijen iyonu tarafından çevrelenmiştir. Bu fazdan da bir sonraki faz olan cotunit fazına geçişin 32.7 GPa basınçta ve yeniden yapılanma karakterli olduğu ve cotunit fazında anyon koordinasyon sayısının dokuz olduğu sonucuna varılmıştır. Pirit, ZrO_2 ve cotunit yapılarda geçiş basınçlarının, B_0 hacim modüllerinin ve örgü parametrelerinin deneysel değerlerden farklı olması şu şekilde açıklanabilir: Deneysel değerler yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda ölçülen değerlerdir, halbuki Tablo 4.1’ de verilen DFT hesaplamaları 0 K ve sıfır basınç değerleridir. SnO_2 malzemesinin yapısal faz geçişlerinde reaksiyon kinetiğinin oda sıcaklığında az etkili olduğu ama güvenilir verilerin 1000 K ve üzeri sıcaklıklarda alınabileceği deneysel olarak bildirilmiştir (Ono ve diğ. 2000). Bu fazlardan başka anyon koordinasyon sayısının sekiz olduğu florit fazının varlığı önce deneysel olarak (Jiang ve diğ. 2001) sonra da bazı teorik çalışmalarda (Hassan ve diğ. 2013; Gracia ve diğ. 2007; Li ve diğ. 2010) ileri sürülmüş ve faz sıralamasında ZrO_2 fazdan sonra cotunit fazdan önce olması gerektiği bildirilmiştir. Fakat, SnO_2 malzemesi ve yapısal fazları hakkında ulaşılabilen en başarılı iki deneysel çalışmada bu fazın değiştirilmiş florit faz, yani pirit fazı olduğu bildirilmiştir. Fazların E-V (toplam enerji- hacim) davranışı incelendiğinde (bkz. Şekil 3.1), florit fazın enerji olarak cotunit fazdan daha düşük gibi görüldüğü ama entalpi hesabı kullanılarak yapılan faz geçişi hesaplamalarına göre ZrO_2 yapısından cotunit yapıya bir geçişin olduğu elde edilmiştir. Gözlemlendiğine dair deneysel bir verinin olmadığı bu fazın, SnO_2 malzemesinin yapısal bir fazı olamayacağı, olması durumunda ise sıralamadaki yerinin cotunit fazdan önce değil sonra olması gerektiği ve cotunit fazdan florit faza geçişin 19.7 GPa basınçta olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu fazın yapısal parametreleri Tablo 4.1’ de verilmiştir. SnO_2 malzemesi için florit fazın varlığının deneysel çalışmalar ile desteklenmesi gerekmektedir (Erdem^a ve diğ. 2014).

Yapısal çalışmalar iki farklı potansiyel türü daha kullanılarak tekrarlanmıştır. Bunlardan ilki oksijen atomunun altı $O(2s^2 2p^4)$ ve kalay atomunun dört $Sn(5S^2 5p^2)$ valans elektronu içerdiği USPP’ den LDA olanı, diğeri de $O(2s^2 2p^4)$ ve $Sn(4d^{10} 5S^2 5p^2)$ olan LDA potansiyelleridir (Vanderblit 1990; Perdew ve Zunger 1981; Ceperley ve Alder 1980). Bu tez çalışmasında, Sn atomunun 4 valans elektronlu olduğu potansiyel Sn şeklinde, 14 valans elektronlu olanı ise Sn(d) şeklinde kısaltılarak referans verilecektir. Kalay atomu hiç belirtilmeden veya Sn şeklinde belirtildiği durumlarda oksijen atomu her zaman altı valanslı olup Sn ile uyumlu olan potansiyel tipinde olduğu anlaşılmalıdır. Örneğin PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılmıştır denildiğinde dört valans elektronlu Sn ve altı valans elektronlu O potansiyellerinin her ikisi de PAW (GGA) PBE tipinde demektir. US (LDA) potansiyellerinin kalay atomu için Sn ve Sn(d) potansiyellerinin kullanıldığı optimizasyonların E-V ilişkisi sırasıyla Şekil 4.3 a) ve b)’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: SnO₂ malzemesinin yapısal fazlarının toplam enerji-hacim ilişkisi. Veriler a) Sn atomunun 4 valans elektronlu olduğu LDA tipi USPP ve b) Sn atomunun 14 valans elektronlu olduğu LDA tipi USPP potansiyelleri ile elde edilmiştir.

Dört valans elektronlu Sn atomu içeren USPP ile yapılan simülasyonlar ve entalpi hesaplamaları sonucunda malzemenin bulunabileceği yapısal fazlar ve aralarındaki faz geçiş basınçları sırasıyla şu şekildedir: Rutil → pirit → ZrO₂ → cotunit, 12.3 GPa, 23.6 GPa ve 36.0 GPa. Bu potansiyelin kullanılması durumunda deneysel

olarak gözlenen ve yapısal parametreleri tesbit edilen CaCl_2 ve $\alpha\text{-PbO}_2$ fazları elde edilememiştir. Sadece basınç etkisiyle gerçekleştirilen faz geçişi rutil fazdan direk pirit faza geçiş şeklinde hesaplanmıştır. Bu sonuç, deneysel olarak numune ısıtılmadığı şartlarda gözlenmiş ve rapor edilmiştir (Haines ve Léger 1997). Halbuki, CaCl_2 ve $\alpha\text{-PbO}_2$ fazları deneysel olarak gözlenmiş ve yapıları belirlenmiştir. Potansiyellere d elektronlarının da valans elektronu olarak dahil edilmesinin, bağ oluşturmada d elektronlarının rolü olduğu durumlarda, elektronik band aralıklarının daha hassas olarak hesaplanabileceği Liu tarafından bildirilmiştir (Liu 2010). Ayrıca d elektronlarının valans elektronları olarak dahil edilmesiyle yumuşak potansiyellerin bir miktar sertleşeceğini bunun ise yapısal tanımlamalarda hassasiyet sağlayacağı rapor edilmiştir (Hamann 1978).

Kalay için Sn(d) USPP kullanılarak, yapısal çalışmalar tekrar edildiğinde, deneysel olarak gözlenen yapısal faz sıralamasını elde etmek mümkün olmuştur. Her iki LDA tipi USPP (Sn ve Sn(d)) ile elde edilen yapısal parametreler Tablo 4.2' de verilmiştir. Verilerin deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasının daha kolay ve anlaşılır olmasını sağlamak amacıyla optimize edilmiş DFT sonuçları deney verilerinin alındığı basınç değerine en yakın olacak şekilde hesaplanarak verilmiştir. Bir fazın verilerinin elde edildiği basınç değeri Basınç (GPa) şeklinde, bir sonraki faza geçişi ise P_T (GPa) şeklinde ayrı ayrı belirtilmiştir. Normal şartlar altında deyimi ile oda sıcaklığı ve basınç uygulanmadığı durum anlatılmaktadır. Fazların US (LDA) Sn(d) potansiyeli ile hesaplanan örgü parametrelerinin, hacim modüllerinin ve faz geçiş basınçlarının deney sonuçları ile uyumlarının PAW (GGA) Sn potansiyelleri ile hesaplanarlardan daha iyi olduğu görülmüştür. Fakat, pirit, ZrO_2 ve cotunit yüksek basınçlarına doğru ilerlendikçe uyumluluğun azaldığı tesbit edilmiştir. Geçiş basınçlarının daha düşük hesaplanmasının LDA potansiyelinden kaynaklandığı diğer bir çalışma tarafından teyit edilmektedir (Gupta ve diğ. 2013). Pirit, ZrO_2 ve cotunit fazlarının hacim modüllerinin deneysel değerlerden sapma oranları sırasıyla % 17, % 20 ve % 72' dir. Özellikle, cotunit fazda sapma çok yüksektir. Deneysel çalışmalar dikkatli bir şekilde tekrar incelenmiş ve şu tesbitte bulunulmuştur. Fazlar yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta gözlemlendiklerinde yapısal analizleri (refinement) yapılmakta ve deney, basınç ve sıcaklık normal şartlara düşürülerek sonlandırılmaktadır. Isıtma-sıkıştırma ve soğutma-gevşetme şeklinde özetlenebilecek olan bu işlem sırasında ısıtma-sıkıştırma sürecinde ulaşılan yüksek basınç fazları

Tablo 4.2: SnO₂ malzemesinin fazlarının hesaplanan yapısal parametreleri a (Å), b (Å), c (Å) ve u , v , w iç parametrelerinin, B_0 hacim modülü ve B'_0 hacim modülünün basına göre türevinin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılması. Verilerin elde edildiği basınç değeri Basınç (GPa) şeklinde, verilen fazdan bir sonraki faza geçiş basıncı ise P_T (GPa) şeklinde verilmiştir.

	Bu Çalışma		Deney. ^a	Deney ^b
	LDA(Sn)	LDA (Sn(d))		
rutil				
Basınç (GPa)	0	0	N.Ş.A.	N.Ş.A.
a (Å)	4.726	4.711	4.737	4.746
c (Å)	3.185	3.184	3.186	3.189
u	0.306	0.306	0.307	
B_0 (GPa)	200	192	205	
B_0'	4	4	7	
P_T (GPa)	12.3	7.2	11.8	13.6
CaCl ₂				
Basınç		12.6	12.6	13.6
a (Å)		4.607	4.653	4.678
b (Å)		4.601	4.631	4.536
c (Å)		3.149	3.155	3.144
u		0.306	0.330	
v		0.304	0.282	
B_0 (GPa)		192	204	
B_0'		4	8	
P_T (GPa)		9.6	12.6	28.8
α -PbO ₂				
Basınç (GPa)		0	N.Ş.A.	
a (Å)		4.693	4.744	
b (Å)		5.686	5.707	
c		5.199	5.209	
		<u>Sn</u>	<u>O</u>	
u		0.000	0.270	
v		0.167	0.394	
w		0.250	0.422	
B_0 (GPa)		186	208	
B_0'		4	4	
P_T (GPa)		14.2	21.0	
Pirit				
Basınç (GPa)	27.3	28.6	25.0	28.8
a (Å)	4.901	4.886	4.936	4.905
w	0.344	0.344	0.353	
B_0 (GPa)	226	217	261	
B_0'	3	4	7	

Tablo 4.2 : (devamı)

ZrO₂							
Basınç (GPa)	60.9	62.8			64		
<i>a</i> (Å)	9.195	9.177			9.304		
<i>b</i> (Å)	4.877	4.872			4.893		
<i>c</i> (Å)	4.683	4.675			4.731		
		<u>Sn</u>	<u>O(1)</u>	<u>O(2)</u>	<u>Sn</u>	<u>O(1)</u>	<u>O(2)</u>
u		0.884	0.803	0.970	0.891	0.810	0.984
v		0.034	0.396	0.734	0.025	0.400	0.738
w		0.269	0.176	0.495	0.242	0.143	0.469
B ₀ (GPa)	211	206			259		
B ₀	3	4			4		
P _T (GPa)	36.0	43.5			74.0		
Cotunite							
Basınç (GPa)	115.1	116.6			117.0		
<i>a</i> (Å)	5.037	5.020			5.016		
<i>b</i> (Å)	3.023	3.027			3.028		
<i>c</i> (Å)	5.889	5.902			5.904		
		<u>Sn</u>	<u>O(1)</u>	<u>O(2)</u>	<u>Sn</u>	<u>O(1)</u>	<u>O(2)</u>
u		0.251	0.354	0.023	0.255	0.348	0.043
v		0.250	0.250	0.750	0.250	0.250	0.750
w		0.118	0.430	0.332	0.114	0.390	0.333
B ₀ (GPa)	120	117			417		
B ₀	4	4			4		

^a(Haines ve Léger, 1997), ^b(Shieh ve diğ., 2006).

soğutma-gevşetme sürecinde görülemez olmakta yani ısıtma-sıkıştırma süreci sıralamasındaki kendilerinden önceki fazlara geriye dönüşebilmektedir. Bu tür fazların normal şartlar için yapısal parametreleri belirlenmek istendiğinde ekstrapolasyon yapılmaktadır. Sapmanın bir kısmının buradan kaynaklanabileceği ihtimal dahilindedir. Fakat, asıl nedeni ise DFT optimizasyon yöntemi olabilir. Standart DFT optimizasyonlarında deneysel bir veri alınır ve optimizasyonlar ön görülen denge hacmi civarında $\pm$ % 5 oranları aralığında % 1' lik basamak adımları ile yapılır. Hesaplanan veriler durum denklemlerine fit edilir. Bu yöntem deney şartlarını bire bir yansıtmamaktadır. Örneğin hacim + % 5 şeklinde genişletildiğinde basınç negatif değerlere ulaşabilmektedir. Bu tez çalışmasında, şöyle bir yöntem düşünülmüş ve uygulaması gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada cotunit yapının en düşük 54.0 GPa basınçta gözlenebildiği bildirilmiştir (Shieh ve diğ. 2006). Bu tez çalışmasında yapılan standart optimizasyonlar sonucunda hacim modülü 117.0 GPa olarak hesaplanmıştır. Cotunit yapı optimizasyonu 53.0 GPa ve üzeri basınç

değerlerini kapsayacak şekilde tekrar yapıldığında B_0 değerinin 369.0 GPa olduğu hesaplanmıştır ki, bu değer deneysel olarak bildirilen 417.0 GPa değeriyle daha uyumludur. Geçiş basınçlarının düşük hesaplanmasının da aynı nedenden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Deneysel olarak gözlenmemiş olan florit yapının optimizasyonları Sn ve Sn(d) potansiyelleri kullanılarak elde edilmiş ve teorik olarak sıralamada cotunit fazından önce değil, daha sonra yer alabileceği sonucuna varılmıştır. Yapısal optimizasyonlar ile ilgili daha ayrıntılı bilgiler, uluslararası bir dergide yayınlanan çalışmamızda verilmiştir (Erdem ve diğ. 2015).

4.1.1 Mekanik Özellikler

SnO₂ malzemesinin yapısal fazlarından kübik yapıda üç, tetragonal yapıda altı ve ortorombik yapılarda dokuz tane bağımsız elastik sabiti vardır. PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak rutil (tetragonal) yapının elastik sabitleri hesaplanırken T_1 , T_2 , T_3 , T_4 ve T_5 zorlanmalarının (bkz. Tablo 3.2) uygulanması ve elde edilen sonuçların karşılık gelen enerji yoğunluklarına eşitlenmesi ile beş tane denklem elde edilir. T_6 zorlanmasının ise uygulanmadan hesaplanan hacim modülü (bkz. Denklem 3.24) $\frac{1}{9}(2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33})$ denklemine eşitlenerek altıncı denklem elde edilir. Böylece bilinmeyen altı elastik sabiti için altı denklem içeren bir denklem sistemi elde edilir. Bu denklem sistemi çözüldüğünde elastik sabitleri hesaplanmış olur. Sıfır basınç için hesaplanan elastik sabitlerinin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılması ve rutil yapıdan CaCl₂ yapıya faz geçişinin 11.6 GPa basınçta olduğu göz önünde bulundurularak bu elastik sabitlerinin 10.0 GPa değerine kadar basınçla değişimleri Tablo 4.3' te verilmiştir (Erdem^b ve diğ. 2014). Teorik olarak hesaplanan elastik sabitlerinin deneysel olarak ölçülenlerden sapması % 13-26 aralığında değişmektedir. C_{44} kesme modülü basınç ile değişmemiştir, diğer beş elastik sabiti ve hacim modülü basınç artırıldıkça lineer olarak artmaktadırlar. Tetragonal yapının hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık şartlarını (bkz. Denklem 3.28) sağladığı için bu yapı kararlıdır.

Ortorombik fazların elastik sabitlerini hesaplamak için zorlanmalar ve karşılık gelen enerji yoğunlukları (bkz. Tablo 3.2) kullanılmıştır. Kübik pirit fazında ise C_1 zorlanması uygulanmamış B_0 hacim modülü hesaplanmış (bkz. Denklem 3.24)

Tablo 4.3: SnO₂ rutil yapının 0 GPa basınçta hesaplanan elastik sabitlerinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması ve elastik sabitlerinin basınç ile değişimleri.

	Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B ₀
Bu çalışma	0	199.2	131.0	126.9	389.0	86.3	180.7	173.0
Bu çalışma	2.5	222.9	146.7	127.5	398.4	88.7	188.0	183.7
Bu çalışma	5.0	220.7	162.2	145.8	419.5	91.1	196.3	196.5
Bu çalışma	7.5	230.4	181.2	156.0	436.4	92.6	204.0	209.3
Bu çalışma	10.0	239.4	203.6	168.0	450.0	95.5	210.7	223.1
Deney ^a	0	261.7	177.2	155.5	449.6	103.1	207.4	
Deney ^b	0	268.4	173.4			109.2	207.3	

^a(Chang ve Graham 1975), ^b(Hellwig ve diğ. 2003)

ve sonuç $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ hacim modülü ifadesine eşitlenerek bir denklem elde edilmiştir. Diğer zorlanmalar olan C₂ ve C₃ sisteme uygulanıp, elde edilen sonuçların karşılık gelen enerji yoğunluklarına eşitlenmesiyle denklem sistemi oluşturulup çözülerek elastik sabitleri hesaplanmıştır. Kübik yapılar için, C₂ ve C₃ deformasyon matrisleri hacmin sabit tutulduğu zorlanmalardır. Tetragonal yapılar için kullanılan zorlanmalardan T₃ ve T₆ hariç diğerleri, volumetrik zorlanmalardır. Ortorombik yapılarda uygulanan dokuz zorlanmadan O₁, O₂ ve O₃ hariç, diğer altısı hacmin sabit tutulduğu zorlanmalardır. Rutil fazdan sonraki fazların (deneysel olarak gözlenme sıralamasına göre) elastik sabitleri PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak ilk kez hesaplanmış ve literatüre kazandırılmıştır (Erdem^a ve diğ. 2014). CaCl₂ fazının elastik sabitlerinin basınç ile değişimleri 10.0 GPa basınca ve α-PbO₂ fazının elastik sabitleri de 18.0 GPa basınca kadar hesaplanmıştır. Kübik pirit fazında 23.5 GPa, ortorombik ZrO₂ fazında 30.0 GPa ve ortorombik cotunit fazında 20.0 GPa basınca kadar elastik sabitlerinin basınç ile değişimleri hesaplanmış ve topluca Tablo 4.4' te gösterilmiştir. CaCl₂ fazının elastik sabitlerinden C₁₁ önce 5.0 GPa basınca kadar artmakta sonra da azalmaktadır. C₁₂, C₁₃, C₂₃, C₂₂ ve C₃₃ sabitleri basınç artırıldıkça artmaktadırlar. C₄₄, C₅₅ ve C₆₆ kesme modülleri ise sırasıyla % 10, %10 ve % 16 gibi küçük oranlarda artmaktadırlar. α-PbO₂ fazında ise C₄₄, C₅₅ ve C₆₆ kesme modülleri dışındaki elastik sabitleri basınç ile lineer olarak artmaktadırlar. C₄₄ değişmezken, C₅₅ ve C₆₆ kesme modülleri % 9 gibi çok küçük bir oranda artış göstermektedir. CaCl₂ ve α-PbO₂ fazlarının elastik sabitleri kararlılık kriterlerini (bkz. Denklem 3.29) sağladıkları için mekanik olarak kararlıdır. Pirit fazının elastik sabitleri C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ basınç ile % 30, % 62 ve % 26 oranlarında artmaktadır ve kararlılık kriterlerini (bkz. Denklem 3.27) sağladıklarından pirit fazı mekanik olarak

kararlıdır. ZrO_2 fazının elastik sabitlerinin tamamı basınç ile artmaktadır. En düşük artış oranı % 31 ile C_{11} ' de görülürken en büyük artış % 103 ile C_{23} sabitinde görülmüştür. Bu fazın elastik sabitleri de kriterleri sağladıkları için mekanik olarak kararlıdır. Ortorombik cotunit fazının elastik sabitlerinin hepsi de basınç ile artmakta ve mekanik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır. Tablo 4.4' te görüldüğü gibi C_{55} ve

Tablo 4.4: SnO_2 malzemesinin yapısal fazlarının C_{ij} (GPa) elastik sabitlerinin basınç altında değişimleri, Basınç değerleri GPa biriminde verilmiştir.

CaCl ₂ faz									
Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
0	215.1	147.2	133.1	215.4	134.6	388.6	86.5	86.3	181.0
5	237.7	179.5	150.0	237.4	152.8	418.4	91.2	88.6	196.3
10	225.0	214.4	161.2	281.8	189.5	448.4	95.5	95.3	210.4
α-PbO ₂ faz									
Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
0	241.6	154.2	121.1	256.9	83.5	257.1	74.8	92.5	111.7
5	266.2	167.2	163.3	276.9	71.3	320.3	76.4	96.3	116.1
10	292.4	190.8	185.4	293.2	126.7	342.3	76.5	99.3	119.5
15	316.5	211.0	204.7	302.7	133.7	360.9	74.8	101.3	121.2
18	333.5	253.5	217.5	307.2	137.2	373.4	73.0	101.9	121.1
Pirit faz									
Basınç	B ₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄					
0	199.2	327.2	135.2	104.8					
5	220.6	353.2	154.3	111.0					
10	240.0	390.4	164.7	113.9					
15	258.6	395.9	190.0	123.4					
23.5	288.8	427.6	219.5	131.9					
ZrO ₂ faz									
Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
0	329.7	164.2	135.5	353.0	127.2	346.6	61.0	82.0	75.5
10	374.1	228.6	185.7	424.1	185.4	402.8	80.4	96.8	97.6
20	404.5	265.7	225.9	479.6	232.5	441.6	95.5	96.7	115.6
30	432.5	294.8	263.0	495.9	258.3	473.3	108.3	120.0	132.0
Cotunit faz									
Basınç	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
0	264.8	129.6	174.8	116.6	99.3	114.7	89.1	16.1	22.9
10	397.2	221.4	261.5	166.3	162.4	261.7	112.9	78.0	29.2
20	467.2	292.2	336.8	230.4	218.4	325.2	106.8	112.3	40.1

C_{66} kesme modülleri sıfır basınç ve 0 K için oldukça küçük değerler vermektedir. Bu da cotunit yapının standart DFT yöntemiyle optimizasyonu yapılırken karşılaşılan güçlüğü'nin nedenini açıklamaktadır. Cotunit fazı yüksek basınç ve yüksek sıcaklık fazı olduğu için optimizasyonunun en azından deneysel olarak gözlemlendiği en düşük basınç ve üzeri basınçları kapsayacak şekilde yapılması gerekir. Bu durum hacim modülünün yeniden hesaplanması ile gösterilmiştir. Yapısal parametrelerin ve benzer şekilde elastik sabitlerinin de deneysel olarak gözlenen basınç ve üzeri basınçlarda hesaplanması durumunda, deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olacağı beklenmelidir. Rutil sonrası yüksek basınç fazlarının elastik sabitleri ve bunların basınç ile değişimleri, literatürde henüz deneysel bir çalışma bulunamadığı için deneysel sonuçlar ile karşılaştırılamamıştır.

Elastik sabitlerinin hesaplanmasında farklı potansiyel kullanmanın etkisi araştırılmıştır. Bu tez çalışmasında kullanılan ^aPAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi, US (LDA) potansiyellerinden ^{b,c}Sn kullanılarak iki farklı şekilde ve ^dSn(d) potansiyelleri ile elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik sabitleri deneysel sonuçlar ve LDA potansiyelinin kullanıldığı diğer teorik sonuçlar ile karşılaştırmak amacıyla Tablo 4.5' te verilmiştir. Potansiyellerin ^bUS (LDA) seçilmesi ve B_0 hacim modülünün Birch-Murnaghan durum denklemi fitinden (bkz. Tablo 4.2) alınması sonucunda hesaplanan elastik sabitlerinin deney sonuçları ile uyumları şu şekildedir: Deneysel sonuçtan sapma oranı C_{11} için % 9.8, C_{13} için % 8.8 iken diğer elastik sabitlerinde bu oran % 6' dan daha küçüktür. B_0 hacim modülünün T_6 zorlanması ile hesaplanan değerinin kullanıldığı (bkz. Tablo 3.2) ^cUS (LDA) hesaplamalarından elde edilen elastik sabitleri deney sonuçları ile en uyumlu olanlardır. C_{11} sabitindeki sapma oranı % 6' ya, C_{13} sabitindeki % 5.6' ya düşmüş diğerlerinde ise oran değişmemiş % 6' nın altında kalmıştır. B_0 hacim modülündeki sapma % 5.8' den % 2.7'ye inmiştir. Tablo 4.5' te görüldüğü gibi B_0 hacim modülünün BM durum denklemlerine fit edilmesinden alındığı (bkz. Tablo 4.2) ^dUS (LDA) Sn(d) potansiyelleri sonuçlarının (bkz. Tablo 4.1) ^aPAW (GGA) potansiyelleri PBE tipi ile elde edilen sonuçlardan daha başarılı olmasına rağmen, ^cUS (LDA) potansiyeli ve B_0 ' ın T_6 zorundan hesaplanarak alındığı sonuçlardaki kadar deney sonuçları ile uyumluluğa ulaşamamıştır. Başarı sıralaması en uyumlu olandan başladığında ^cUS (LDA) ve B_0 (T_6 ile) Sn, ^bUS (LDA) ve B_0 (BM fit) Sn, ^dUS (LDA) ve B_0 (BM fit) Sn(d) ve ^aPAW (GGA) PBE tipi ve B_0 (BM fit)

şeklinde. SnO₂ malzemesi için elde edilen bu sıralamanın farklı malzemelerde de aynı sonuçlanıp sonuçlanmayacağı araştırılabilir.

Tablo 4.5: SnO₂ rutil yapının elastik sabitlerinin farklı potansiyeller ile hesaplanması ve sonuçların deneysel ve LDA potansiyelinin kullanıldığı teorik çalışmalar ile karşılaştırılması, elastik sabitleri GPa birimindedir.

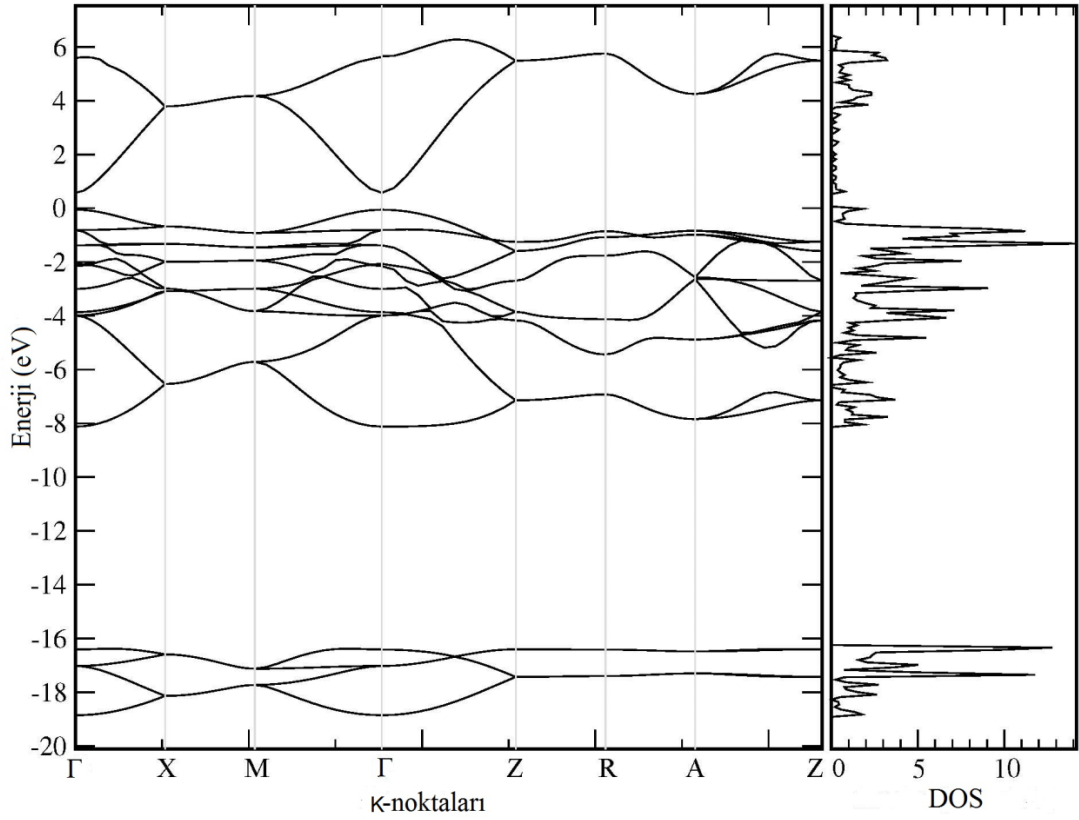
Referans	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆	B ₀
Bu çalışma ^a	199.2	131.0	126.9	389.0	86.3	180.7	173.0
Bu çalışma ^b	236.1	168.3	141.8	424.0	98.6	198.0	200.0
Bu çalışma ^c	245.9	178.0	146.7	424.0	98.6	198.0	206.5
Bu çalışma ^d	231.2	157.8	133.1	417.6	98.9	198.6	192.0
Deney ^e	261.7	177.2	155.5	449.6	103.1	207.4	212.3
Deney ^f	268.4	173.4			109.2	207.3	
Teori ^g	274.3	180.9	149.8	412.5	94.3	202.9	211.7
Teori ^h	261.3	180.3	149.9	472.1	108.5	223.7	212.6

^a(PAW (GGA)-PBE Sn ve B₀ (BM fit)), ^b(US (LDA)) Sn ve B₀ (BM fit), ^c(US (LDA) Sn ve B₀ (T₆)), ^d(US (LDA) Sn(d) ve B₀ (BM fit)), ^e(Chang ve Graham 1975), ^f(Hellwig ve diğ. 2003), ^g(Saniz ve diğ. 2010), ^h(Liu ve diğ. 2011).

^cUS (LDA) ve B₀ (T₆ ile) Sn sonuçlarının diğer teorik çalışmalar ile uyumlu oldukları Tablo 4.5’ te görülmektedir. DFT hesaplamalarından elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla bu denli uyumlu elde edilmesi DFT’ nin tartışma götürmez başarılarından bir tanesidir.

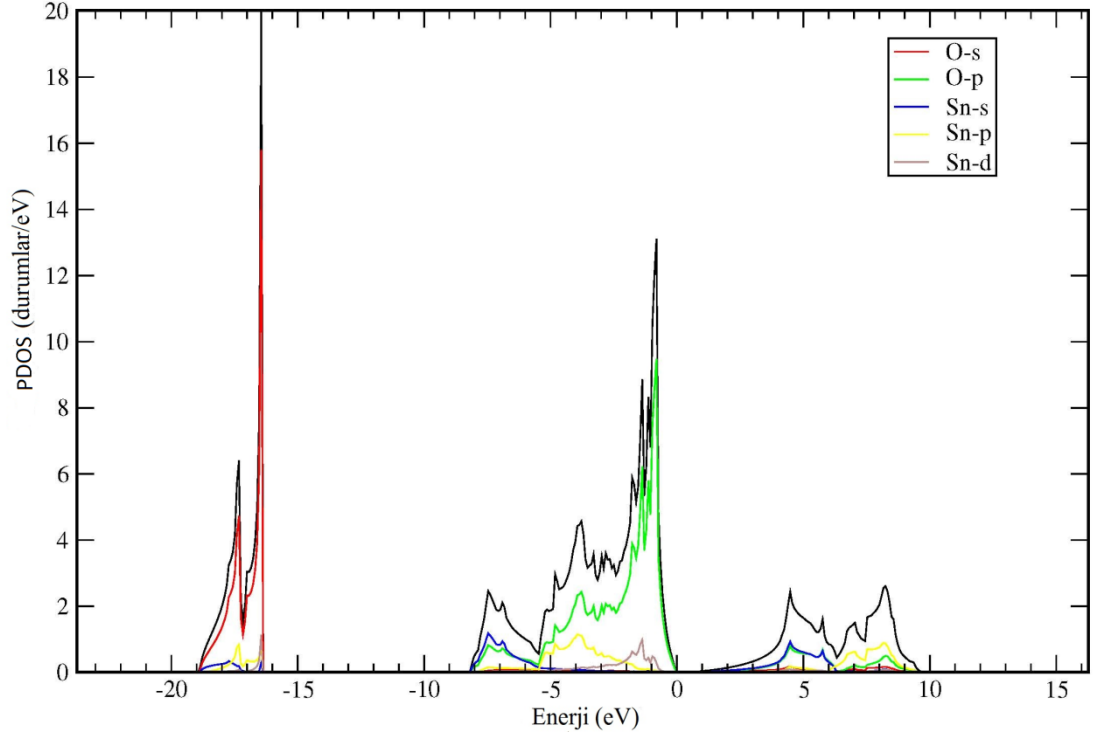
4.2 Elektronik Band Aralığı

SnO₂ malzemesinin Eg enerji band aralığı ve durumlar yoğunluğu (DOS) ile valans ve iletim bandına katkılar (PDOS), PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ te gösterilmiştir. E_f Fermi enerji seviyesi enerji ekseninde sıfıra çekilecek şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.4’ te görüldüğü gibi DOS valans bandında yoğunlaşmıştır. Valans bandına ve iletim bandına katkılarının geldiği durumlar (PDOS) Şekil 4.5’ te daha ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Valans bandının en üst seviyesine katkılarının ağırlıklı olarak O 2p durumlarından olmak üzere O 2p, Sn 5p durumlarından geldiği iletim bandının en alt seviyesini ise ağırlıklı olarak Sn 5s ve 5p durumlarının ve az miktarda da O 2p



Şekil 4.4: SnO₂ yarı iletken malzemesinin PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak hesaplanan band aralığı değeri 0.63 eV olup Γ noktasında direk band aralığıdır.

durumlarının oluşturduğu belirlenmiştir. Enerji band aralığı US (LDA) potansiyeli kullanılarak da hesaplanmış ve 1.30 eV değeri elde edilmiştir. Hesaplanan E_g band aralık enerjileri Tablo 4.6’ da elde edilebilen deneysel ve teorik çalışmaların sonuçları ile karşılaştırmıştır. PAW (GGA) potansiyelleri ile hesaplanan band aralığı enerjisi 0.63 eV ve US (LDA) potansiyeli ile hesaplanan değer 1.30 eV benzerleri potansiyellerin kullanıldığı teorik çalışmalar ile oldukça uyumlu olmalarına rağmen deneysel değerden (3.6 eV) küçük sonuçlar elde edilmiştir (Erdem^b ve diğ. 2014). Aslında bu GGA ve LDA fonksiyonelleri içeren potansiyellerin kullanıldığı DFT hesaplarının genel bir sorunudur. Bu farklılığın nedeni ise tam değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli elektron sayılarının sürekli bir fonksiyonudur ve Exc enerjisinin yoğunluğa göre türevinin dolu kabuklarda süreksizlik göstermesi beklenmektedir. Halbuki LDA ve GGA fonksiyonellerinin içerdiği değiş-tokuş ve korelasyon potansiyellerinde tam sayı tercihi gibi bir sınırlama yoktur ve bu da E_g band aralığı hesabının düşük hesaplanmasına neden olmaktadır (Perdew ve Norman 1982; Perdew ve Levi 1983). Bu sorunu çözmek amacıyla yapılan çalışmalardan



Şekil 4.5: SnO₂ malzemesinin PAW (GGA) potansiyelinin PBE tipi kullanılarak hesaplanan detaylı durumlar yoğunluğu (PDOS).

birisi sadece enerji band aralığı hesaplamalarında kullanılan mBJ (modified Becke-Johnson) potansiyellerini geliştirmek olmuştur (Becke ve Johnson 2006). Fakat bu

Tablo 4.6: SnO₂ malzemesinin hesaplanan band aralığı enerjisinin deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması.

	E _g band aralığı enerjisi (eV) Γ noktasında (direk)		
Deney	3.6 ^a	3.59 ^b	
Bu çalışma PAW (GGA) PBE	0.63		
Bu çalışma US (LDA)	1.30		
GGA(PBE)	0.83 ^c	0.65 ^d	0.69 ^e
LDA	1.38 ^f	1.80 ^g	1.21 ^h
mBJ	2.76 ^c		
GW	3.85 ^g		
HSE03+ G ₀ W ₀	3.65 ⁱ		
TDDFT			

^a(Fröhlich ve diğ. 1978), ^b(Schweitzer ve diğ. 1999), ^c(Hassan ve diğ. 2013), ^d(Borges ve diğ. 2010), ^e(Duan 2008), ^f(Li ve diğ. 2010), ^g(Saniz ve diğ. 2010), ^h(Liu ve diğ. 2011), ⁱ(Schleife ve diğ. 2011).

potansiyel ile yapılan hesaplamada 2.7 eV değeri ile deneysel değerden küçük kalmaktadır. Bir başka çözüm de değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelini oluştururken değiş-tokuş kısmının tam olarak hesaplandığı HF teorisinden almak ve LDA veya GGA fonksiyoneli ile karıştırarak B3LYP veya HSE tipinde hibrit fonksiyoneller kullanmaktır. Fakat bu fonksiyonellerin taşınabilirliği yani diğer fiziksel özelliklerin hesabına etkisi tartışmaya açıktır. *Ab initio* hesaplamalarının tutarlılığı adına atılacak en güzel adım enerji band aralığı ve optik özellikleri hesaplamak için geliştirilen ve uyarılmış durumların hesaplandığı GW veya TDDFT hesaplamaları yapmaktır. Fakat hesaplamalar yüksek işlemci hızı ve depolama alanı gerektirdiğinden günümüz teknolojileri ile gerçekleştirilmeleri şimdilik zor olmaktadır. Teknolojik gelişmeler bu hızla sürdürülebilirse yakın gelecekte bu hesaplamaların yaygınlaşması beklenebilir. Tablo 4.6’ da görüldüğü gibi SnO₂ malzemesinin GW hesabı ile belirlenen enerji band aralığı 3.85 eV ve HSE03 + G₀W₀ ile hesaplanan değeri 3.65 eV’ tur (Saniz ve diğ. 2010; Schleife ve diğ. 2011).

4.3 Örgü Dinamiği Özellikleri

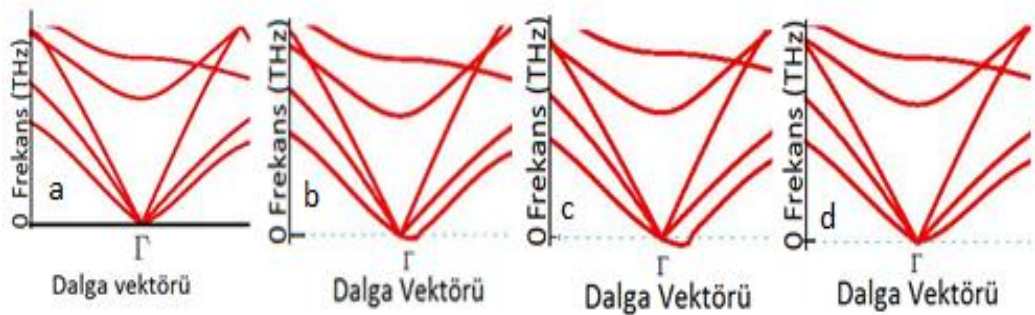
Örgü dinamiği hesaplamaları PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi Sn ve LDA tipi Sn, US (LDA) Sn ve US (LDA) Sn(d) olmak üzere dört farklı potansiyel kullanılarak yapılmıştır ve Γ dalga vektörü için frekans değerleri (THz) Tablo 4.7’ de deneysel çalışma ile birlikte verilmiştir. SnO₂ rutil yapı birim hücresinde altı atom olduğu için üç tanesi akustik on beş tanesi optik olmak üzere toplam on sekiz mod frekansı vardır. Sadece optik frekanslar dikkate alındığında 4 valans elektronlu PAW (LDA) potansiyeli ve US (LDA) potansiyeli ile elde edilen sonuçlar deney sonuçları ile daha uyumlu görünmektedirler. Fakat akustik frekansların $\Gamma(0,0,0)$ BB merkezi civarında davranışları incelendiğinde PAW (GGA) potansiyeli PBE tipinin dört valans elektronlu Sn ve US (LDA) potansiyellerinin on dört valanslı Sn(d) hesaplamalarından elde edilen sonuçların termodinamik olarak daha kararlı oldukları görülmektedir. Bu durum Şekil 4.6’ da gösterilmiştir. Frekansların tamamı dikkate alındığında yapıyı daha kararlı gösteren PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi Sn ve US (LDA) Sn(d) sonuçları deney sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. US (LDA) Sn(d) potansiyelleri sonuçlarının diğerine göre daha uyumlu olduğu görülmüş

Tablo 4.7: SnO₂ malzemesinin Γ noktasında farklı potansiyeller kullanılarak hesaplanan titreşim frekanslarının deneysel sonuç ile karşılaştırılması.

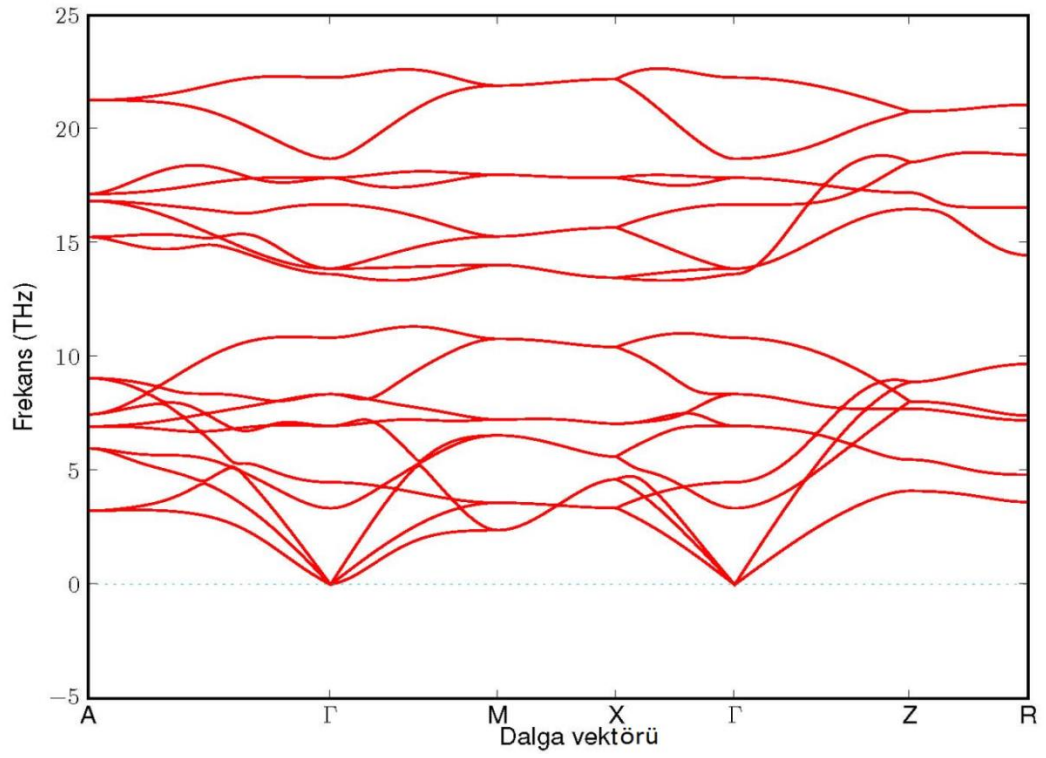
Frekans (THz)	Deney ^a	PAW (GGA) PBE Sn	PAW (LDA) Sn	US (LDA) Sn	US (LDA) Sn(d)
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	3.00	3.23	2.96	2.99	3.36
5	4.20	4.27	4.39	4.41	4.50
6	7.31	6.60	6.60	6.78	6.97
7	8.27	6.60	6.60	6.78	6.97
8	8.78	7.94	8.50	8.40	8.36
9	10.97	7.94	8.50	8.40	8.36
10	11.93	10.21	10.40	10.59	10.85
11	14.27	13.16	13.96	13.85	13.64
12	14.30	13.39	14.18	14.21	13.88
13	15.14	13.39	14.18	14.21	13.88
14	18.53	16.00	16.84	16.88	16.70
15	19.13	16.74	18.02	17.98	17.87
16	21.13	16.74	18.02	17.98	17.87
17	23.08	17.84	18.98	19.00	18.70
18	23.44	21.59	22.95	22.60	22.27

^a(Katiyar ve diğ. 1971)

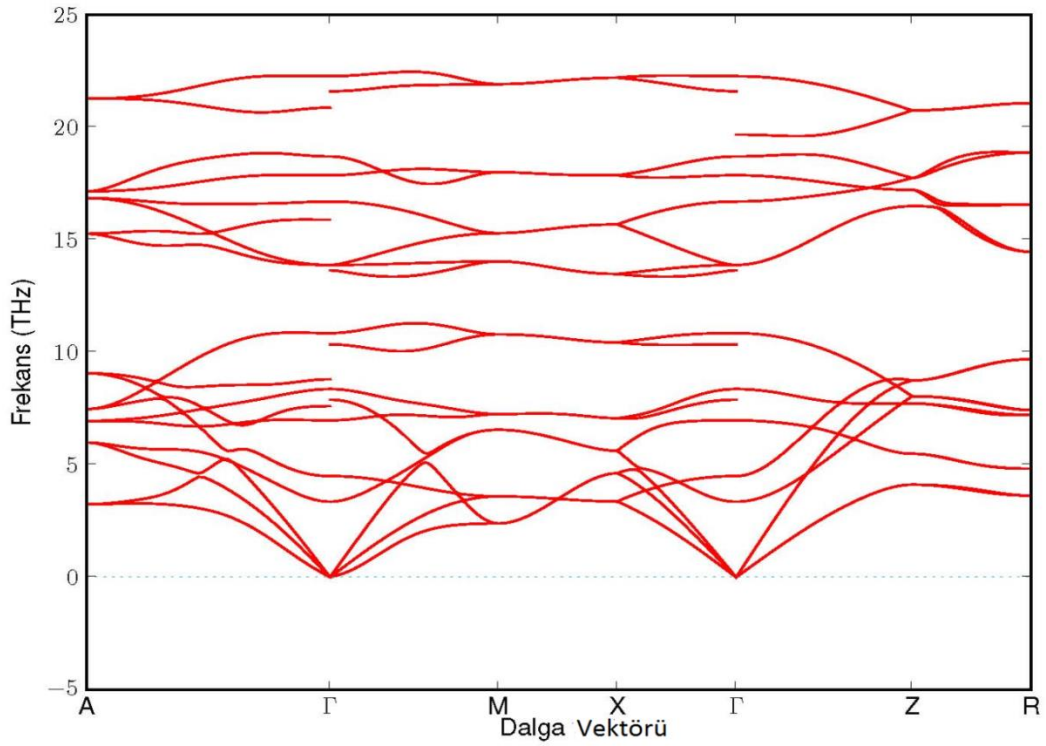
ve örgü dinamiği hesaplamalarının tamamında bu potansiyel türü kullanılmıştır. SnO₂ malzemesinin US (LDA) Sn(d) potansiyelleri kullanılarak hesaplanan dispersiyonları Şekil 4.7’ de gösterilmiştir. Polarizasyon kaynaklı uzun dalga LO ve TO modlarındaki kaymaları hesaplayabilmek için dinamik matrise analitik olmayan



Şekil 4.6: SnO₂ malzemesinin farklı potansiyeller kullanılarak Brillouin Bölgesi merkezi $\Gamma(0, 0, 0)$ civarında akustik mod frekanslarının davranışları, a) PAW (GGA)PBE Sn, b) PAW (LDA) Sn, c) US (LDA) Sn, d) US (LDA) Sn(d).



Şekil 4.7: SnO₂ malzemesi rutil yapısının US (LDA) Sn(d) potansiyeli kullanılarak hesaplanan dispersiyonları.



Şekil 4.8: Boyuna ve enine optik modlarda polarizasyon kaynaklı frekans kaymaları (LO/TO) dahil edildiğinde SnO₂ rutil yapı dispersiyonları.

terim katkılarının yapılması gerekmektedir. Bu amaçla DFPT metoduyla SnO₂ rutil yapısının makroskopik dielektrik sabiti ve Sn⁺⁴ ve O⁻² iyonlarının etkili Born yükleri hesaplanmıştır. Makroskopik dielektrik tensörü ve etkili Born yükleri sırasıyla aşağıda verilmiştir:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 4.185 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 4.185 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 4.509 \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

$$Z^*(\text{Sn}) = \begin{pmatrix} 3.945 & 0.378 & 0.000 \\ 0.378 & 3.945 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 4.275 \end{pmatrix}, Z^*(\text{O}) = \begin{pmatrix} -1.972 & -0.598 & 0.000 \\ -0.598 & -1.972 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & -2.136 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

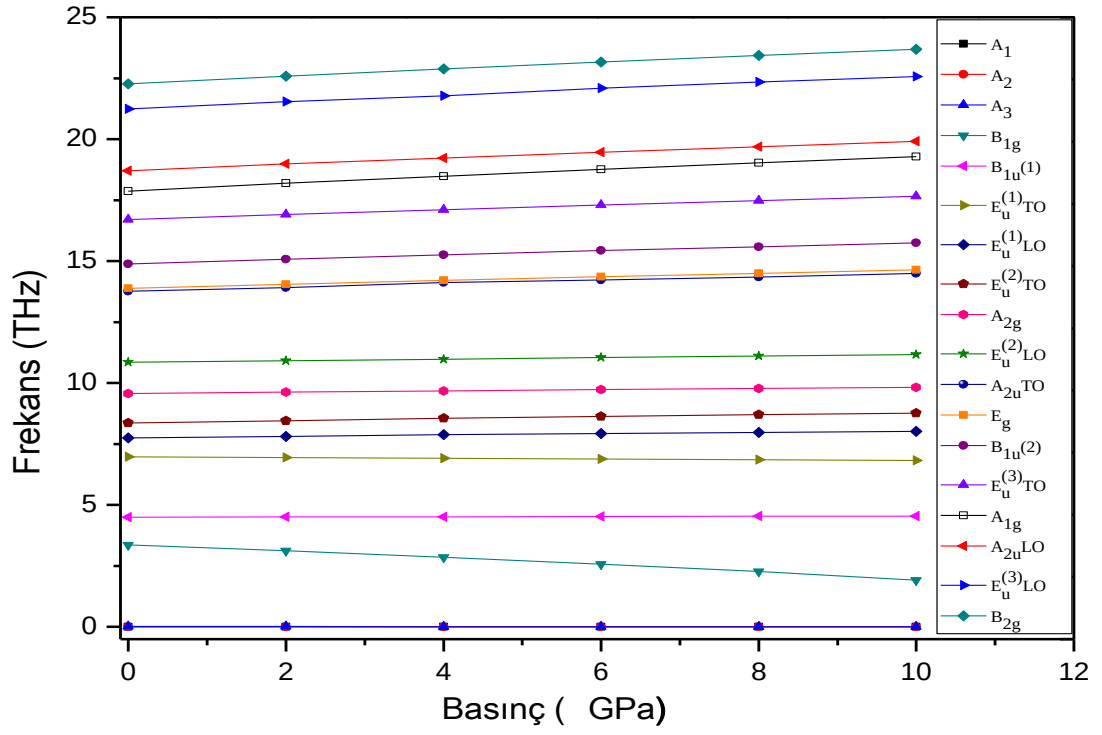
LO/TO kaymalarının dahil edildiği dispersiyonlar Şekil 4.8’ de görülmektedir. BB merkezi Γ noktasında hesaplanan frekans değerlerinin elde edilebilen deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması Tablo 4.8’ de verilmiştir. İlk üç akustik mod A₁, A₂ ve A₃ sıfır (THz) frekans değerinde üst üste çakışmaktadır. Raman aktif modlar A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} ve E_g % 0- 5.3 aralığında, IR aktif modlar A_{2u} ve 3 tane E_u % 3.3-9.6 aralığında ve sakin modlar B_{1u} ve A_{2g} modları % 5-14.6 aralığında değişen oranlarda deney sonuçlarından sapma göstermişlerdir. Frekansların tamamının ölçüldüğü deneysel çalışmada ölçümlerin 300 K ve 100 K değerleri verilmiştir (Katiyar ve diğ. 1971). Veriler genel olarak 100 K sonuçlarından alınmış, 100 K sonucunun olmadığı modlar için 300 K sonuçları kullanılmıştır. O K hesaplarının sonuçlarının deney sonuçları ile bu derece uyumlu olması ilk prensipler hesaplarından DFT yönteminin başarılarındandır. SnO₂ rutil fazı dispersiyonlarının basınç ile değişimleri 0, 2, 4, 6, 8 ve 10 GPa basınç değerleri için hesaplanarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.9’ da gösterilmiştir. Akustik modlar ile B_{1g} ve E_u⁽¹⁾(TO) mod frekansları dışındaki bütün frekanslar basınç artmasıyla birlikte artmaktadır. E_u⁽¹⁾(TO) frekansı ve akustik mod frekansları değişmezken B_{1g} frekansının azaldığı görülmektedir. Bu olay mod yumuşaması olarak bilinmektedir ve kararlı bir fazın yine kararlı bir diğer faza dönüşmesinin yani ferroelastik faz geçişinin bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır. Yapılan yapısal hesaplamalarda rutil fazdan CaCl₂ fazına geçişin 11.6 GPa ve 7.2 GPa basınçlarda (bkz. Tablo 4.1 ve 4.2) gerçekleşeceği hesaplanmıştır.

Tablo 4.8: SnO₂ rutil yapı dispersiyonlarına boyuna ve enine optik modlarda polarizasyon kaynaklı frekans kaymaları (LO/TO) dahil edildiğinde BB merkezi Γ noktasında hesaplanan frekans değerlerinin elde edilebilen deneysel ve teorik çalışmalar ile karşılaştırılması.

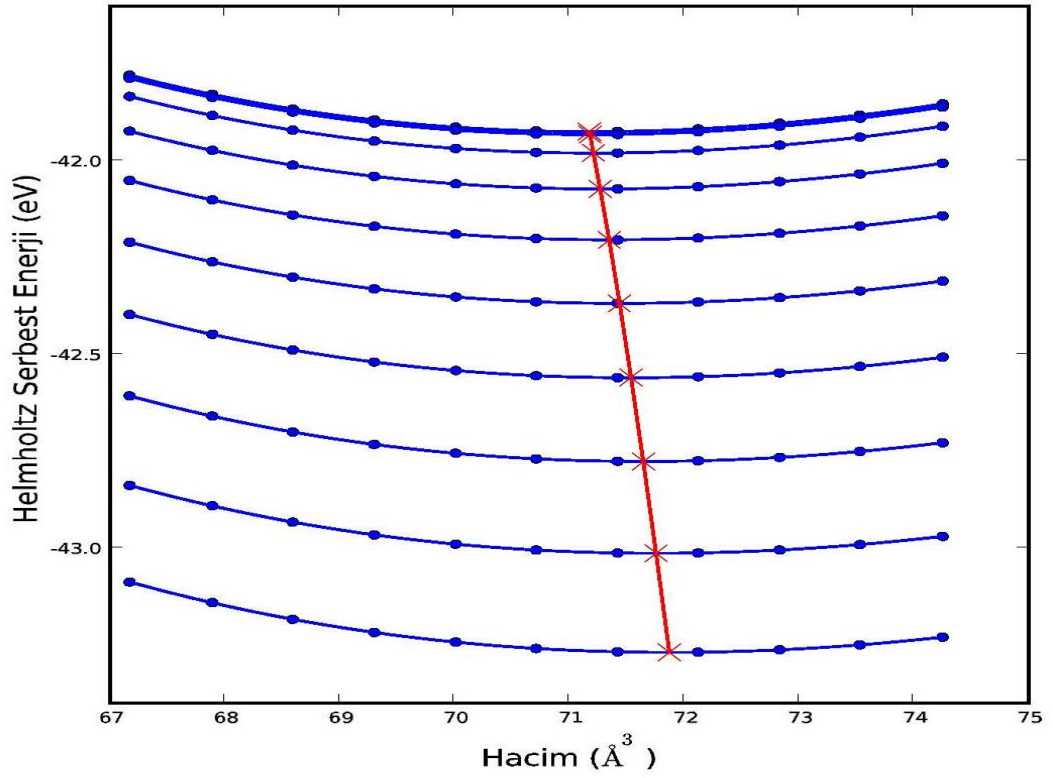
Mod (THz)	Bu çalışma	Deney ^a	Deney ^b	Deney ^c	Teori ^d	Teori ^e	Teori ^f	Teori ^g
A _{1g}	18.11	19.13	19.00	19.07	19.13	18.98	18.51	19.36
A _{2g}	10.19	11.93			10.98	10.79	9.60	8.94
B _{1g}	2.94	3.00	3.69		3.14	3.12	2.48	4.32
B _{2g}	22.27	23.44	23.26	23.29	22.84	22.93	22.00	22.23
E _g	14.24	14.27	14.24	14.21	14.08	14.03	13.86	14.59
B _{1u} ⁽¹⁾	4.41	4.20			4.40	4.41	4.15	3.93
B _{1u} ⁽²⁾	14.24	15.14			17.54	16.91	16.57	17.47
A _{2u} (TO)	13.82	14.30			13.82	13.67	13.71	14.23
E _u ⁽¹⁾ (TO)	6.75	7.31			7.24	6.69	6.00	5.34
E _u ⁽²⁾ (TO)	8.42	8.78			8.57	8.54	8.11	8.16
E _u ⁽³⁾ (TO)	16.97	18.53			18.43	18.38	17.51	18.24
A _{2u} (LO)	19.10	21.13			19.70	20.09	19.44	14.22
E _u ⁽¹⁾ (LO)	8.00	8.27			8.36	8.06	7.55	8.16
E _u ⁽²⁾ (LO)	10.61	10.97			12.18	10.04	9.20	8.16
E _u ⁽³⁾ (LO)	21.59	23.08			21.09	22.33	21.34	18.24

^a(Katiyar ve diğ. 1971), ^b(Peercy ve Morosin 1973), ^c(Hellwig ve diğ. 2003), ^d(Parlinsky ve Kawazoe 2000), ^e(Lan ve diğ. 2012), ^f(Borges ve diğ. 2010), ^g(Gupta ve diğ. 2013).

Harmonik olmayan etkilerden anharmonik (doğrudan sıcaklık etkisi) katkılar psödo-harmonik yaklaşım yapılarak hacim kaynaklı olanlar ise kuazi-harmonik yaklaşım (bkz. Denklem 3.69) yapılarak hesaplanabilmektedir. Deneysel çalışmanın bir tanesinde SnO₂ malzemesinde 0-500 K sıcaklık aralığında saf hacim kaynaklı katkılarının, saf sıcaklık kaynaklı katkılardan daha baskın olduğu ve saf sıcaklık katkılarının enerjisinin harmonik yaklaşım ile hesaplanan enerjilerin % 1' i mertebesinde veya daha az olduğu bildirilmiştir (Peercy ve Morosin 1973). Diğer bir



Şekil 4.9: SnO₂ rutil yapı mod frekanslarının basınç ile değişimleri.

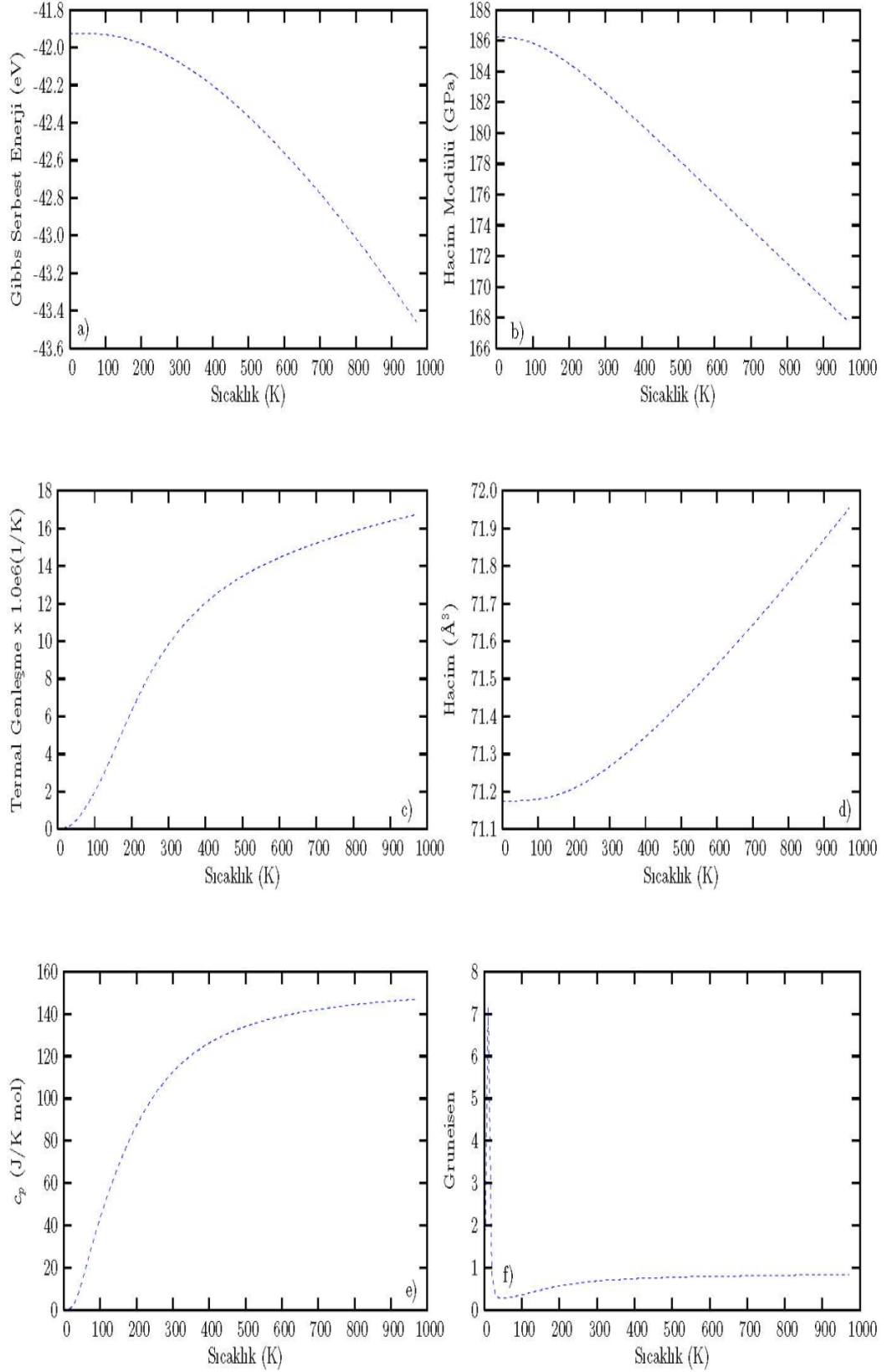


Şekil 4.10: Denge hacmi civarında Helmholtz serbest enerjisinin değişimleri. Düşey çizgi minimum enerjilerden geçmektedir.

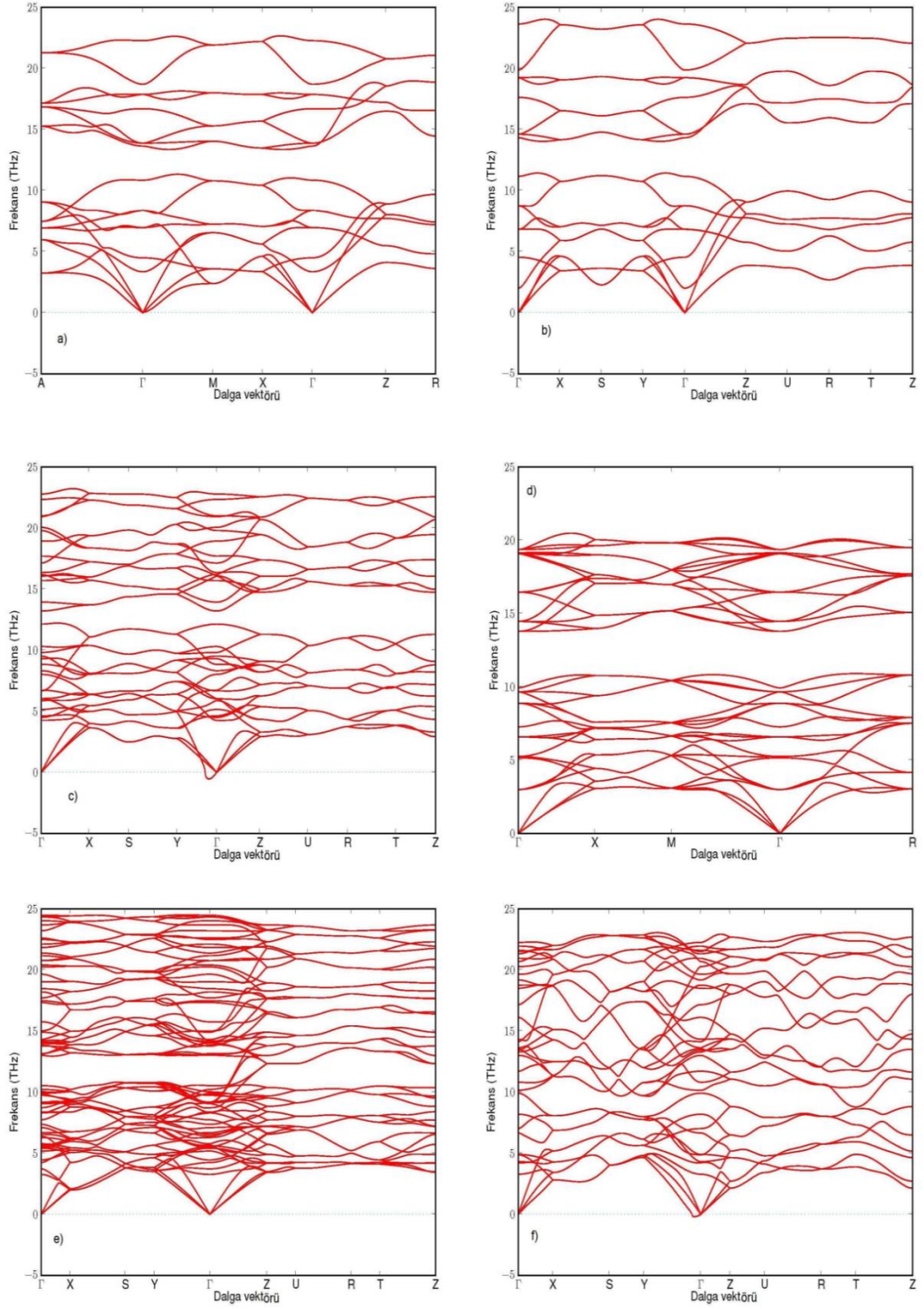
deneysel çalışmada bu iki tür katkılar 83-873 K sıcaklık aralığında karşılaştırılmıştır (Lan ve diğ. 2012). Bu deneysel çalışmalar SnO₂ malzemesinin kuazi-harmonik yaklaşım yapılarak incelenmesine oldukça yatkın olduğunu göstermektedir.

Kuazi-harmonik yaklaşım yapabilmek için denge hacmi ve civarında on bir farklı hacim için Helmholtz serbest enerjileri hesaplanmıştır. Helmholtz serbest enerji-hacim grafiği Şekil 4.10' da gösterilmiştir. 0-990 K sıcaklık aralığı için kuazi-harmonik yaklaşım yapılarak Gibbs serbest enerjisinin, B hacim modülünün, termal genleşme katsayısının, hacmin, c_p sabit basınç öz ısısının ve Grüneisen parametresinin sıcaklık ile değişimleri hesaplanmıştır ve Şekil 4.11' de gösterilmiştir. DFT metodu ile taban durum ($T = 0$ K) hesapları yapıldığı göz önüne alındığında kuazi-harmonik yaklaşımın bazı fiziksel özelliklerin sıcaklığa bağlı davranışlarını hesaplamada büyük avantaj sağladığı görülmektedir. Gibbs serbest enerjisi ve hacim modülü sıcaklık artarken azalmakta, termal genleşme ve hacim ise artmaktadır. Bu tez çalışmasında hesaplanan termal genleşme katsayısının oda sıcaklığı ($T=300$ K) değeri 11.2×10^{-6} (1/K), deneysel olarak ölçülen 11.7×10^{-6} (1/K) değeri ile oldukça uyumludur (Peercy ve Morosin 1972). Sabit hacim öz ısı c_p sıcaklık artmasıyla birlikte artmaktadır. Grüneisen parametresinin ise 1 civarında olduğu hesaplanmıştır.

SnO₂ malzemesinin deneysel olarak gözlemlendiği kesinleşen ve yapısal parametrelerinin belirlendiği yapısal fazlarının optimize ediliş yapıları (0 K sıcaklığı ve sıfır basınç) kullanılarak dispersiyonları hesaplanmış ve termodinamik kararlılıkları incelenmiştir. Bazı deneysel çalışmalarda sıcaklık ve basınç artırıldığında malzemenin bazen tamamının bazen ise bir kısmının faz dönüşümüne uğrayarak tesbit edilemez oldukları bildirilmiştir. Bu nedenden dolayı yapısal fazların sıfır basınç optimize yapılarının yerine bu çalışmada ön görülen faz geçiş basıncı P_T veya civarında bir basınç değerindeki yapıları kullanılarak dispersiyonlarının hesaplanmasının daha gerçekçi olacağı değerlendirilmiştir ve dispersiyonlar yeniden hesaplanmıştır. Rutil yapı (0 GPa), CaCl₂ (7.07 GPa), α -PbO₂ (9.75 GPa), pirit (15.00 GPa), ZrO₂ (33.96 GPa) ve cotunit yapı (43.62 GPa) hesaplanan dispersiyonları Şekil 4.12' de gösterilmektedir. Bu dispersiyonlar incelendiğinde α -PbO₂ fazı dışındaki bütün fazların termodinamik olarak kararlı oldukları görülmektedir yani negatif frekansları yoktur. α -PbO₂ fazının fonon



Şekil 4.11: Kuazi-harmaonik yaklaşım uygulanarak a) Gibss serbest enerjisi, b) B hacim modülü, c) Termal genleşme katsayısı, d) Hacim, e) c_p sabit basınç öz ısısı, f) Grüneisen parametresinin sıcaklık ile değişimleri.

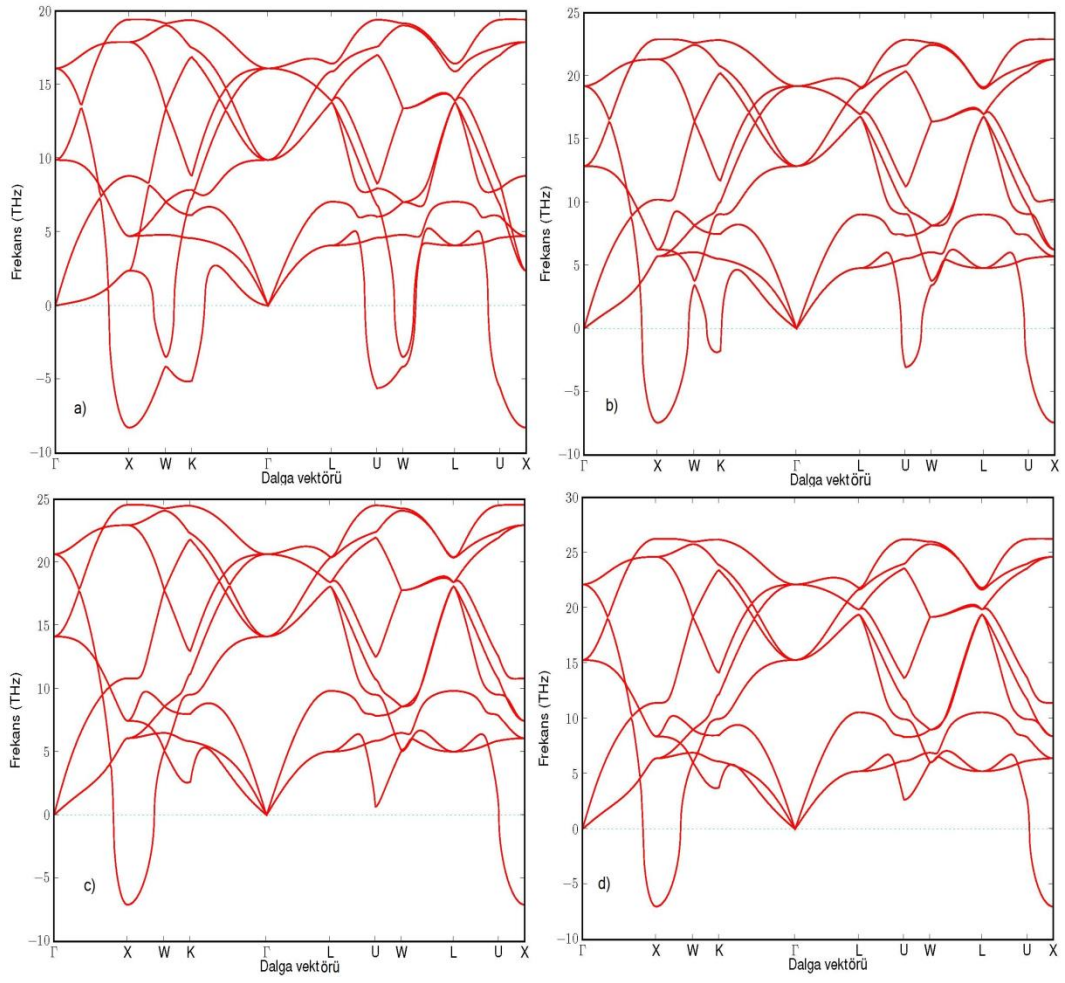


Şekil 4.12: SnO₂ yapısal fazlarının dispersiyonları ve hesaplandıkları basınç değerleri a) Rutil (0 GPa), b) CaCl₂ (7.07 GPa), c) α -PbO₂ (9.75 GPa), d) pirit (15.00 GPa), e) ZrO₂ (33.96 GPa) f) cotunit (43.62 GPa).

dispersiyonları ise deneysel çalışmalar ile birlikte değerlendirilmelidir. Bu alandaki başarılı deneylerden birisinde bu faz gözlenememiştir. Sebep olarakta bu fazın kararlı

olduğu basınç bölgesinin atlanmış olabileceği, bu fazın oluşumu için gerekli termal engelin aşılamamış olması veya yine bu fazın oluşumunda yüksek kesme zoru gerekmesi gösterilmektedir (Siheh ve diğ. 2006). Deneysel çalışmalar iki aşamalı olarak gerçekleştirilirler. Birinci aşama ısıtma-sıkıştırma ve ikinci aşama ise soğutma-gevşetme süreçleridir. Diğer bir deneysel çalışmada ise oda sıcaklığında ısıtma yapmadan sadece basınç uygulandığını malzemenin rutil fazdan pirit faza direk geçiş yaptığı yani CaCl_2 ve $\alpha\text{-PbO}_2$ fazlarının görülmediği, ısıtma yapıldığında ise CaCl_2 fazının olduğu deneyin ilerleyen aşamalarında ise $\alpha\text{-PbO}_2$ fazının oluşmaya başladığı fakat CaCl_2 fazının $\alpha\text{-PbO}_2$ fazına dönüşümü tamamlanmadan her iki fazın birlikte pirit fazına dönüştüğü bildirilmiştir. İkinci aşamada ise numune NŞA ulaşana kadar devam edilmiş numunenin yarısının rutil faza geri dönüşmüş olduğu diğer yarısının da $\alpha\text{-PbO}_2$ fazından olduğu ve $\alpha\text{-PbO}_2$ fazının yapısal parametrelerinin bu şekilde belirlenebildiği bildirilmiştir (Haines ve Léger 1997). Deneysel verilerden anlaşılabileceği gibi bu faz termal aktivasyon gerektiren bir fazdır ve normal şartlara döndükten sonra numunenin yarısının bu fazdan olduğu ve yapısal parametrelerinin tespiti mümkün olduğuna göre bu faz kararlı bir fazdır. Simülasyon çalışmalarında optimizasyonlar yapılırken iyonik rahatlamalara izin verilmesi termal etkileri çok küçük bir oranda temsil etse de bunun termal bariyeri aşmaya yetmediği uluslararası bir çalışmamızda anlatılmaktadır (Erdem ve diğ. 2015).

Bazı teorik çalışmalarda var olduğu ve faz sıralamasında ZrO_2 fazından sonra cotunit fazından önce yer aldığı ileri sürülen florit fazı hakkında şimdilik deneysel bir çalışma bulunamamıştır. Yapısal çalışmalarımızda bu fazın SnO_2 malzemesinin bir fazı olmasının mümkün görünmediği, deneysel olarak gözlenmesi durumunda ise cotunit fazından sonra gözlenmesi gerektiği bildirilmiştir. Bu fazın 0, 38, 63 ve 96 GPa basınçlarda dispersiyonları hesaplanmış ve Şekil 4.13' te gösterilmiştir. Dispersiyonların tamamında termodinamik kararsızlık tesbit edilmiştir ve florit fazının SnO_2 malzemesinin fazı olamayacağı sonucuna varılmıştır. Teorik olarak kararlı olmayan bu fazın sıcaklık ve basınç etkilerinin birlikte incelendiği deneysel çalışmalarla incelenmesi gerekmektedir.



Şekil 4.13: SnO_2 malzemesinin florit yapısında farklı basınçlardaki dispersiyonları
a) 0 GPa, b) 38 GPa, c) 63 GPa, d) 96 GPa.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Kalay bazlı malzemelerden SnO malzemesinin ilk prensipler hesaplamalarından DFT metodu ile PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak yapısal optimizasyonları yapılmıştır. Deneysel olarak litharge (tetragonal) yapıda gözlenen malzemenin yapısal parametrelerinin deney sonuçları ile uyumlu oldukları görülmüştür.

- En son teknolojik ürünlerde çok kullanılan diğer bir kalay tabanlı malzeme olan SnO₂ (cassiterite) yarı iletken malzemesinin yapısal ve mekanik özellikleri, enerji band aralığı, örgü dinamiği hesapları yapılmıştır. Kuantum mekanik hesapların yapıldığı DFT metodu ile harmonik yaklaşımda taban durum özellikleri (T = 0 K) hesaplanabilmektedir. Kuazi-harmonik yaklaşım altında hesaplar yapılması bazı fiziksel özelliklerin sıcaklık ile değişimlerinin elde edilmesine imkan vermektedir.

- Hesaplamalar yapılırken PAW (GGA) tip PBE, PAW (LDA), US (LDA) potansiyellerinin kalay atomunun dört valans elektronlu olduğu Sn ve ondört valans elektronlu olduğu Sn(d) tipleri kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SnO₂ malzemesinin deneysel olarak gözlenmiş ve yapısal parametreleri belirlenmiş olan altı farklı yapısal fazı vardır. Deneylerde gözlenme sıralarına göre bunlar: Rutil (tetragonal), CaCl₂ (ortorombik), α -PbO₂ (ortorombik), pirit (kübik), ZrO₂ (ortorombik) ve cotunit (ortorombik) fazlardır.

- Yapısal optimizasyonlar ilk olarak PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi kullanılarak yapılmıştır. Hesaplamalarda elde edilen faz sıralaması deneysel olan ile aynıdır. Örgü parametreleri aynı potansiyellerin kullanıldığı diğer teorik çalışmalar ile uyumlu, deneysel değerlerden ise % 1-2 oranında daha büyüktür. P_T faz geçiş basınçları son iki faza geçiş dışındakiler deney sonuçları ile uyumludur. Yapısal hesaplar DFT metodunun başarılı olduğu bir alandır.

- Yapısal hesaplamalar US (LDA) potansiyellerinin iki farklı türü Sn ve Sn(d) kullanılarak tekrarlanmıştır. Sn potansiyelinin kullanıldığı çalışmada rutil fazdan pirit faza direk geçiş tesbit edilmiş yani CaCl₂ ve α -PbO₂ fazları görülmemiştir. Sn(d)

potansiyeli kullanıldığında ise deneylerde gözlenen faz sıralaması eksiksiz elde edilmiştir. Sn potansiyeli ile hesaplanan örgü parametreleri deney sonuçlarına Sn(d) ile hesaplananlardan daha yakın olmasına rağmen her iki potansiyel sonuçları da deneysel çalışmalardan % 1-2 oranında daha küçüktür. Yine hesaplanan P_T faz geçiş basınçları son iki faz dışında deney sonuçları ile uyumludur, son iki P_T değeri deney sonuçlarından düşüktür. Hesaplanan B_0 hacim modülleri ilk üç fazda deney sonuçları ile uyumludur, son üç fazda ise uyum giderek düşmektedir. Standart DFT optimizasyonları denge hacmi civarında (pozitif ve negatif basınç bölgelerinde) yapılmaktadır. Halbuki bir fazın deneysel olarak gözlemlendiği basınç ve üzeri basınç değerlerinde yapılması durumunda deneysel uyumluluk tekrar yakalanmaktadır.

- Mekanik özelliklerden SnO₂ rutil yapısının ikinci mertebe elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda PAW ve US potansiyellerinin Sn ve Sn(d) olanları ile B hacim modülünün BM fitinden alındığı ya da $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$ zorlanması ile elde edildiği farklı kombinasyonlar kullanılmıştır. SnO₂ malzemesinin hesaplanan C_{ij} elastik sabitlerinin deney sonuçları ile en uyumlu olanlarının US (LDA) Sn potansiyeli ve B hacim modülünün $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$ zorlanmasından alındığı kombinasyon sonuçları olduğu görülmüştür. Deneysel sonuçtan sapma oranının % 6' dan daha küçük olduğu bu uyum DFT metodunun büyük başarılarından birisidir.

- Tetragonal yapıda altı, kübik yapıda üç ve ortorombik yapılarda dokuz tane elastik sabiti vardır. Bu tez çalışmasında SnO₂ malzemesinin deneysel olarak gözlenen tüm fazlarının elastik sabitleri ve bu sabitlerin basınç ile değişimleri ilk kez hesaplanmış ve literatüre kazandırılmıştır. Bu fazlar mekanik olarak kararlıdır.

- SnO₂ yarı iletken malzemesinin deneysel olarak ölçülen band aralık enerjisi 3.6 eV' tur. Bu tez çalışmasında PAW (GGA) potansiyellerinin PBE tipi ile 0.63 eV, US (LDA) potansiyelleri ile hesaplanan 1.3 eV değeri aynı tür potansiyellerin kullanıldığı diğer teorik çalışmalar ile oldukça uyumlu olmasına rağmen deneysel değerden düşüktür. Nedeni ise GGA ve LDA fonksiyonelleri ile taban durum hesaplarının yapıldığı DFT metodunda, enerjinin yoğunluğa göre türevlerinin kesikli olması gerekirken süreklilik göstermesidir. Geliştirilen HSE ve B3LYP gibi hibrit fonksiyoneller ile deney sonuçlarına uyumluluk yakalansa da gerçek çözümün uyarılmış durum hesaplarında (GW ve TDDFT) aranması daha tutarlı olacaktır.

- SnO_2 rutil yapı örgü dinamiği hesapları dört farklı potansiyel PAW (GGA) potansiyelleri PBE Sn tipi, PAW (LDA) Sn, US (LDA) Sn ve US (LDA) Sn(d) kullanılarak yapılmıştır. Birim hücrenin altı atom içerdiği yapıda üçü akustik onbeşi optik olan frekansların tamamı göz önüne alındığında deney sonuçları ile en uyumlu sonuçların US (LDA) Sn(d) potansiyeli ile elde edildiği görülmüş ve tüm örgü dinamiği hesaplamaları bu potansiyel tipi ile yapılmıştır. BB merkezinde $\Gamma(0,0,0)$ kutuplanma kaynaklı frekans kaymaları (LO/TO splitting) hesaplanmıştır. A_{2g} frekansının haricindeki frekanslarda deneysel sonuçtan sapma % 10' un altındadır. Bu da DFT metodu ile örgü dinamiği hesaplamalarının oldukça güvenilir olduğunu göstermektedir.

- Rutil yapı dispersiyonlarının basınç ile değişimleri incelendiğinde optik B_{1g} frekansında CaCl_2 yapıya ferroelastik faz geçişinin göstergesi olan fonon yumuşaması görülmüştür.

- Kuazi-harmonik yaklaşım yapmak amacıyla denge hacmi ve civarında onbir farklı hacim için örgü dinamiği hesapları yapılmıştır. Helmholtz serbest enerjileri, Gibbs serbest enerjisinin, B hacim modülünün, β termal genleşme katsayısının, hacmin, c_p sabit basınç öz ısısının ve Grüneisen parametresinin sıcaklık ile değişimleri 0-990 K aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar deney sonuçları ile uyumludur.

- Bu tez çalışmasında rutil faz dışındaki fazların fonon dispersiyonları ilk kez hesaplanmış ve literatüre kazandırılmıştır. Bu dispersiyonların beş tanesinin termodinamik kararlılık gösterdikleri, $\alpha\text{-PbO}_2$ fazının ise küçük miktarda da olsa kararsızlık göstergesi olarak değerlendirilen negatif frekans içerdiği görülmüştür. Termal etkilerden dolayı bu fazın deneylerde de özel şartlarda elde edilebildiği fakat yapısal özelliklerinin belirlenebildiği (kararlılık) göz önünde bulundurulduğunda $\alpha\text{-PbO}_2$ fazının SnO_2 malzemesinin bir fazı olduğu sonucuna varılmıştır.

- Bazı teorik çalışmalarda SnO_2 malzemesinin bir fazı olduğu ve sıralamadaki yerinin de ZrO_2 fazından sonra cotunit fazından önce olduğu ileri sürülen florit (kübik) fazı tez çalışmasında incelenmiştir. Yapısal çalışmalarda SnO_2 malzemesinin fazı olması mümkün gibi görünse de sıralamasının cotunit fazından sonra olabileceği

sonucuna varılmıştır. Fakat 0, 38, 63 ve 96 GPa basınçlarda hesaplanan dispersiyonlarının tamamının termodinamik olarak kararsızlık gösterdiği görülmüş ve florit fazının SnO₂ malzemesinin yapısal bir fazı olmasının mümkün görünmediği sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Alfè, D., “PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method”, *Comput. Phys. Commun.*, 180, 2622-2633, (2009).
- Aschcroft, N. W., Mermin, N. D., Solid state Physics, USA: Thomson Learning, (1976).
- Becke, A.D., “Density functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, 38, 3098-3100, (1988).
- Becke, A. D. and Johnson, E. R., “A simple effective potential for exchange”, *J. Chem. Phys.*, 124, 221101, 1-4, (2006).
- Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G. L. W., Pankrotov, O., “First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi”, *Phys. Rev. B*, 63, 134112, 1-12, (2001).
- Bilbao Crystallographic Server: http://www.cryst.ehu.es/cryst/get_kvec.html
- Birch, F., “Finite Elastic Strain Cubic Crystals”, *Phys. Rev.*, 71, 11, 809-824, (1947).
- Blöchl, P. E., “Projector-augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50, 17953-17979, (1994).
- Borges, P. D., Scolfaro, M. R., Alves, H. W. L., Silva Jr., E. F., “DFT study of the electronic, vibrational and optical properties of SnO₂”, *Theor. Chem. Acc.*, 126, 39-44, (2010).
- Brázdová, V. Bowler, D. R., Atomistic Computer Simulations A Practical Guide, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., (2013).
- Callister, Jr., W. D. and Rethwisch, d. G., Materials Science and Engineering An Introduction, USA: John Wiley & Sons, Inc, (2007).
- Ceperley, D. M. and Alder, B. J., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566-569, (1980).
- Chang, E. and Graham, E. K., “The Elastic Constants of Cassiterite SnO. and Their Pressure and Temperature Dependence”, *J. Geophys. Res.*, Vol. 80, No. 17, 2595-2599, (1975).
- Çağlar, Y., Çağlar, M., İlcan, S., Yakuphanoglu, F., “Determination of the electronic parameters of nanostructure SnO₂/ p-Si diode”, *Microelectron Eng.*, 86, 2072-2077 (2009).

Debye, P., “Zur Theorie der Spezifischen Wärmen”, *Ann. Phys.*, 344, 789-839, (1912).

Dikici, M., Kristallerin Esneklik Özellikleri, TURKEY: Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, (1993).

Dirac, P. A. M., “Note on exchange phenomena in Thomas atom”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 26, 376-385, (1930).

Dove, M. T., Introduction to Lattice Dynamics, New York: Cambridge University Press, (1993).

Dreizler, R. M. and Providencia, J. (Eds.), in Density Functional Methods in Physics, New York, Plenum, (1985).

Duan, Y., “Electronic properties and stabilities of bulk and low-index surfaces of SnO in comparison with SnO₂ : A first-principles density functional approach with an empirical correction of van der Waals interactions”, *Phys. Rev. B*, 77, 045332, 1-22, (2008).

Einstein, A., “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme”, *Ann. Phys.*, 327, 180-190, (1906).

Erdem, İ., Kart, H. H., Cagin, T., “First principles studies of SnO at different structures”, *AMSE [Archives of Mater. Sci. and Eng.]*, 45, 2, 108-113, (2010).

Erdem^a, İ., Kart, H. H., Cagin, T., “High pressure phase transition in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations”, *J.Alloys Comp.*, 587, 638-645, (2014).

Erdem^b, İ., Kart, H. H., “Density functional theory study of tin and titanium dioxides: Structural and mechanical properties in the tetragonal rutile phase”, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 28, 59-65, (2014).

Erdem, İ., Kart, H. H., Cagin, T., “First principles lattice dynamics study of SnO₂ polymorphs”, *J.Alloys Comp.*, 633, 272-279, (2015).

Feng, Y., Cui, Y., Liu, J., Logan, B. E., “ Factors affecting the electro-catalytic characteristics of Eu doped SnO₂ / Sb electrode ”, *J. Hazard. Mater.*, 178, 29-34, (2010).

Fermi, E., “A statistical method for the determination of some properties of atoms and Its Application to the Theory of the Periodic System of the Elements”, *Z. Phys.*, 48, 73-79, (1928).

Fröhlich, D. and Kenklies, R., “Band-Gap Assignment in SnO₂ by Two-Photon Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 25, 1750-1751, (1978).

Gnuplot site: <http://www.gnuplot.info>.

Gracia, L., Beltrán, L. A. and Andrés, J., “Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study”, *J. Phys. Chem. B*, 111, 6479-6485, (2007).

Gupta, S. D., Gupta, S. K., Jha, P. K., Ovsyuk, N. N., “A first principles lattice dynamics and Raman spectra of the ferroelastic rutile to CaCl₂ phase transition in SnO₂ at high pressure”, *Raman Spectrosc.*, 44, 926-933, (2013).

Haines, J., Léger, J. M., “X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure types and implications for other rutile-type dioxides”, *Phys. Rev. B*, 55, 17, 11144-11153, (1997).

Hamann, D. R., Schlüter, M., Chiang, C., “Norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494-1497, (1979).

Hassan, F. E. H., Moussawi, S., Noun, W., Salameh, C., Postnikov, V., “Theoretical calculations of the high-pressure phases of SnO₂”, *Comput. Mater. Sci.*, 72, 89-92, (2013).

Hellwig, H., Goncharov, A. F., Gregoryanz, E., Mao, H., Hemley, R. J., “Brillouin and Raman spectroscopy of the ferroelastic rutile-to-CaCl₂ transition in SnO₂ at high pressure”, *Phys. Rev. B*, 67, 174110, 1-7, (2003).

Herring, C., “A new method for calculating wave functions in crystals”, *Phys. Rev.*, 57, 1169-1177, (1940).

Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, 136, B864-B871, (1964).

Hwang, S. H., Kim C., Jang, J., “SnO₂ nanoparticle embedded TiO₂ nanofibers-Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B”, *Catal. Commun.*, 12, 1037-1041, (2011).

Jiang, J. Z., Gerward, L. And Olsen, J. S., “Pressure Induced Phase Transformation In Nanocrystal SnO₂”, *Scripta Mater.*, 44, 1983-1986, (2001).

Katiyar, R. S., Dawson, P., Hargreave, M. M., Wilkonson, G. R., “Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂”, *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4, 2421-2431, (1971).

Kılıç, Ç., Zunger, A., “Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 88 (No. 9), 09550, 1-4, (2002).

Kerker, G. P., “Nonsingular atomic pseudopotentials for solid state applications”, *J. Phys. C*, 13, L189-L194, (1980).

Kieffer^a, S. W., “Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 1. Mineral Heat Capacities and Their Relationships to Simple Lattice Vibrational Models”, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 1-19, (1979).

Kieffer^b, S., W., “Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 2. Vibrational characteristics of silicates”, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 20-34, (1979).

Kieffer^c, S., W., “Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 3. Lattice Dynamics and an Approximation for Minerals With Application to Simple Substances and Framework Silicates”, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 35-59, (1979).

Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, USA: John Wiley & Sons Inc., (2005)

Kohanoff, J., Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, Cambridge: Cambridge University Press, (2006).

Kohn, W., Sham, L. J., “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, 140, A1133-A1138, (1965).

Kokalj, A., “Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale”, *Comp. Mater. Sci.*, 28, 155-168, (2003).

Kresse, G. and Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, 47, 558-561, (1993).

Kresse, G. And Furthmüller, J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, 54, 10, 11169-11186, (1996).

Kresse, G. And Joubert, J., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 59, 1758-1775, (1999).

Lan, T., Li, C. W., Fultz, B., “Phonon anharmonicity of rutile SnO₂ studied by Raman spectrometry and first principles calculations of the kinematics of phonon-phonon interactions”, *Phys. Rev. B*, 86, 134302, 1-7, (2012).

Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, 37, 785-789, (1988).

Lee, J. G., Computational Material Science An Introduction, Florida: CRC Press, Taylor & Francis group, (2012).

LeSar, R., Introduction to Computational Material Science Fundamentals to Applications, New York: Cambridge University Press, (2013).

Li, B., Xiao, Luo, L., Xiao, T., Hu, X., Lu, L., Wang, J., Tang, y., “ Zn₂SnO₄-SnO₂ heterojunction nanocomposites for dye-sensitized solar cells”, *J. Alloys Compd.*, 509, 2186-2192, (2011).

Li, Y., Fan, W., Sun, H., Cheng, X., Li, P., Zhao, X., Hao, J. and Jiang, M., “Optical Properties of the High-Pressure Phases of SnO₂ First-Principles Calculation”, *J. Phys. Chem.A*, 114, 1052-1059, (2010).

Lian, P., Zhu, X., Liang, S., Li, Z., Yang, W., Wang, H., “ High reversible capacity of SnO₂ / graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochim. Acta*, 56, 4532-4539, (2011).

Liu, C. M., Chen, X. R., Ji, G. F., “First-principles investigations on structural, elastic and electronic properties of SnO₂ under pressure”, *Comput. Mater. Sci.*, 50, 1571-1577, (2011).

Martin, R. M., *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, New York: Cambridge university Press, (2004).

Mermin, N. D., “Thermal properties of the inhomogenous electron gas”, *Phys. Rev.*, 173, A1441-1443, (1965).

Monkhorst, H. J. and Pack, J. D., “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, 13, no. 12, 5188-5192, (1976).

Nye, J.F., *Physical Properties of Crystals*, London: Oxford University Press, (1957).

Ohgaki, T., Matsuoka, R., Watanabe, K., Matsumoto, K., Adachi, Y., Sakaguchi, I., Hishita, S., Ohashi, N., Haneda, H., “Synthesizing SnO₂ thin films and characterizing sensing performances”, *Sens. Actuators B*, 150, 99-104, (2010).

Ovrunsky, A. M. Prokhoda A. S., *Computational Materials Science*, Massachusetts: Elsevier Inc., (2014).

Ono, S., Ito, E., Katsura, T., Yoneda, A., Walter, M. J., Urakawa, S., Utsunomiya, w., Funakoshi, K., “Thermoelastic properties of the high-pressure phase of SnO₂ determined by in situ X-ray observations up to 30 GPa and 1400 K”, *Phys. Chem. Miner.*, 27, 618-622, (2000).

P4VASP site: <http://www.p4vasp.at/>.

Parlinsky, K., Kawazoe, Y., “Ab initio study of phonons in the rutile structure of SnO₂ under pressure”, *Eur. Phys. J. B*, 13, 679-683, (2000).

Peercy, P. S. and Morosin, B., “Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO₂”, *Phys. Rev. B*, 7, 6, 2779-2786, (1973).

Perdew, J. P., Zunger, A., “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, 23, 5048-5079, (1981).

Perdew, J.P., Parr, R. G., Levy, M. and Balducci, J. L., “Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy”, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 1691-1694, (1982).

- Perdew, J. P. and Levy, M., “Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities”, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1884-1887, (1983).
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., “Generalized Gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, (1996).
- Perdew, J. P., Kurth, S., Zupan, A., and Blaha, P., “Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. Lett.*, 82, 2544-2547, (1999).
- Philips, J. C. And Kleinman, L., “New method for calculating wave functions in crystals and molecules”, *Phys. Rev.*, 116, 287-294, (1959).
- Saniz, R., Dixit, H., Lameon, D. and Partoen, B., “Quassiparticle energies and uniaxial pressure effects on the properties of SnO_2 ”, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 261901, 1-3, (2010).
- Schleife, A., Varley, J. B., Fuchs, F., Rödl, C., Bechstedt, F., Rinke, P., Janotti, A. and Walle C. G. V., “Tin dioxide from first principles: Quasiparticle electronic states and optical properties”, *Phys. Rev. B*, 83, 035116, 1-9, (2011).
- Schweitzer, C., Reimann, K., Steube, M., “Two-photon spectroscopy of SnO_2 under hydrostatic pressure”, *Solid State. Commun.*, 110, 697-700, (1999).
- Shieh, S. R., Kubo, A. and Duffy, T. S., Prakapenka, V. B. and Shen, G., “High-pressure phases in SnO_2 to 117 GPa”, *Phys. Rev. B*, 73, 014105, 1-7, (2006).
- Slater, J. C., “Wave functions in a periodic potential”, *Phys. Rev.*, 51, 846-851, (1937).
- Srivastava, G. P., *The Physics of Phonons*, New York: Taylor & Francis Group, (1990).
- Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23, 542-548, (1927).
- Togo, A., Oba, F., Tanaka, I., “First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures”, *Phys. Rev. B*, 78, 134106, 1-9, (2008).
- Togo, A., Chaput, L., Tanaka, I., Hug, G., “First-Principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 ”, *Phys. Rev. B*, 81, 174301, 1-6, (2010).
- Troullier, N., Martins, J. L., “Efficient pseudopotentials for plain-wave calculations”, *Phys. Rev. B*, 43, 1993-2006, (1991).
- Vanderblit, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41, 8887-8893, (1990).

VASP site: <https://www.vasp.at/index.php/documentation>.

Vosko, S. H., Wilk, L., and Nusair, M., “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.*, 58, 1200-1211, (1980).

Von Barth, U. and Hedin, I., “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case”, *J. Phys. C*, 5, 1629-1642, (1972).

Wallace, D.C., *Thermodynamics of Crystals*, USA: John Wiley & Sons. Inc., (1972).

Wang, Y., Wang, J. J., Wang, W. Y., Mei, Z. G., Shang, s. L., Chen, L. Q. and Liu, Z. K., “A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials”, *J. Phys.: Condens. Matter*. 22, 202201, 1-5, (2010).

Wang, X., Zhang, F. X., Syassen, K., Hanfland, M., Mathis, Y.-L., “Structural properties, infrared reflectivity, and Raman modes of SnO at high pressure”, *Phys. Stat. Sol. B*, 241, 14, 3168-3178, (2004).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İsa ERDEM
Doğum Yeri ve Tarihi : Başmakçı / 15.04.1970
Lisans Üniversite : Kocaeli Üniversitesi
Y. Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi
Elektronik posta : ierdem@pau.edu.tr
İletişim Adresi : Pamukkale Üniversitesi FEF Fizik Bölümü

Yayın Listesi :

- Erdem, İ., Kart, H.H., Cagin, T., “First-principles studies of SnO at different structures ”, Archives of Materials Science and Engineering, 46(2) 108-113, (2010).
- Erdem, I., Kart, H. H., Cagin, T., “ High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations”, Journal of Alloys and Compounds, 587, 638-645, (2014).
- Erdem, I., Kart, H. H., “Density functional theory study of tin and titanium dioxides: Structural and mechanical properties in the tetragonal rutile phase”, Materials Science in Semiconductor Processing, (28) 59-65, (2014).
- Erdem, I., Kart, H. H., Cagin, T., “ First-principles lattice dynamics study of SnO₂ polymorphs”, Journal of Alloys and Compounds, 633, 272-279, (2015).

Konferans listesi :

- Erdem, İ, Kart, H.H., Çağın, T., “First Principles Studies of SnO at different structures”, 13. International Materials Symposium, 2010 (Pamukkale Üniversitesi).
- Erdem, İ, Kart, H.H., “HIGH PRESSURE POLYMORPHS of SnO₂”, TFD30, 2013 (İstanbul Üniversitesi).
- Erdem, İ, Kart, H.H., “Density Functional Theory Study of SnO₂ and TiO₂”, 1st International Semiconductor Science and Technology Conference, 2014 (İstanbul Medeniyet Üniversitesi).