



**Ge_xSi_{1-x}O₂ ALAŞIMLARININ; YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE
OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Orkun SARIARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2019

Orkun SARIARSLAN tarafından hazırlanan “Ge_xSi_{1-x}O₂ ALAŞIMLARININ; YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Tevfik Raci SERTBAKAN

Fizik Ana Bilim Dalı, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Beyza Sarıkavak LİŞESİVDİN

Fizik Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 09/08/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Orkun SARIARSLAN

09/08/2019



Ge_xSi_{1-x}O₂ ALAŞIMLARININ; YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK VE OPTİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Orkun SARIARSLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

ÖZET

Bu tez çalışmasında, Ge_xSi_{1-x}O₂ alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik, optik ve dinamiksel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile GGA yaklaşımları kullanılarak incelendi. Hesaplamalarda ab initio kod olarak CASTEP programı kullanıldı. Alaşım ve bileşiklerin kararlı fazda örgü sabitleri, hücre hacmi, bulk modülü, band aralığı, dielektrik fonksiyonları, kırılma indisi, soğurma katsayısı ve elastik sabitleri hesaplandı. Elde edilen bulgular mevcut deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırıldı. Kullanılan yöntemin alaşımların özelliklerini belirlemede doğru sonuçlar verdiği görüldü.

Bilim Kodu	: 20227
Anahtar Kelimeler	: Castep, YFT, Ge _x Si _{1-x} O ₂
Sayfa Adedi	: 69
Danışman	: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

ANALYSIS OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC AND OPTICAL
PROPERTIES OF $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ALLOYS

(M. Sc. Thesis)

Orkun SARIARSLAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

In this thesis, structural, electronic, elastic, optical and dynamic properties of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alloys were investigated using Ab Initio method in Density Functional Theory (DFT) and GGA approaches. CASTEP software was used as Ab Initio code in the calculations. Lattice constants, cell volume, compressibility module, bandwidth, dielectric functions, refractive index, absorption coefficient and elastic constants of the alloy and compounds in the stable phase were calculated. The findings were compared with the existing experimental and theoretical values. It was observed that the method used produced accurate results in determining the properties of the alloys.

Science Code	: 20227
Key Words	: Castep, DFT, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$
Page Number	: 69
Supervisor	: Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince değerli yardımlarıyla beni yönlendiren, hiç bir konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen değerli tez hocam Prof. Dr. Mustafa Kemal ÖZTÜRK'e en içten duygularıyla teşekkür ederim. Yine çalışmalarım süresince her konuda benimle bilgisini paylaşan Dr. Ali GÜLTEKİN hocama, çok değerli arkadaşım Emine BOYALI ile Özlem ÜNAL'a ve çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL VE TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Kristal Yapılar.....	5
2.2. Kristal Örgü	5
2.3. Örgü Çeşitleri.....	8
2.3.1. İki boyutlu örgü türleri	8
2.3.2 Üç boyutlu örgü türleri	9
2.4. Basit Kristal Yapılar	10
2.4.1 Kübik yapı	11
2.5. Bazı Özel Kristal Yapılar	12
2.5.1. Sodyum klorür yapı	12
2.5.2. Sezyum klorür yapısı	13
2.5.3. Sıkı paketlenmiş hegzagonal yapı	14
2.5.4.Çinko sülfid yapısı.....	14

	Sayfa
3. TEMEL ÖZELLİKLER	15
3.1. Kohesif Enerji	15
3.2. Bulk Modülü	15
3.3. Elastik sabitler	15
3.4. Poisson Oranı.....	20
3.5. Young Modülü	21
4. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ (YFT).....	23
4.1. Çok Cisim Problemi	23
4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	24
4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları	25
4.3.1. Hartree yaklaşımı	25
4.3.2. Hartree-fock yaklaşımı	27
4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	28
4.4.1. Thomas fermi teorisi	28
4.4.2 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi	29
4.4.3. Hohenberg-kohn teoremi.....	31
4.4.4. Kohn-sham eşitlikleri	34
4.4.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	36
4.4.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)	38
4.4.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları	40
4.5. Pseudopotansiyel Metot	40
4.6. Castep Metodu	42
5. BANT YAPISI	45

	Sayfa
6. OPTİK ÖZELLİKLER	47
6.1. Lorentz Modeli	47
6.2. Drude Modeli	49
6.3. Kramers-Kronig Bağlılıları	50
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
7.1. Alaşımların Elektronik ve Yapısal Özellikleri	53
7.2. Alaşımların Optiksel Özellikleri	55
7.2.1. Alaşımların dielektrik sabitleri	55
7.2.2. Alaşımların kırılma ve soğurma katsayısı	56
7.2.3. Kayıp fonksiyonun hesabı	57
7.2.4. Soğurma katsayısı	58
7.3. Alaşımların Elastik Özellikleri	59
8. SONUÇLAR	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bravais örgüleri	9
Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki voig bağıntıları	17
Çizelge 3.2. Kristal simetrilerine göre born mekanik kararlılık kriterleri	18
Çizelge 7.1. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için hesaplanan, örgü sabiti, bulk modülü, V hücre hacmi değerleri.....	53
Çizelge 7.2. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için DFT ile elde edilen, band aralığı değerleri.....	55
Çizelge 7.3. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için hesapladığımız elastik sabitleri.....	60
Çizelge 7.4. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için dft ile hesaplanan; bulk modülü, shear (kayma) modülü (g), sıkıştırılabilirlik, b/g ve poisson oranı (v) için hesaplanan değerleri	61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Birim hücre ve kristal yapısı	6
Şekil 2.2. Wigner-seitz hücresi	7
Şekil 2.3. İki boyutlu kristal örgü çeşitleri	8
Şekil 2.4. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi	10
Şekil 2.5. Basit kübik yapısı	11
Şekil 2.6. Hacim merkezli kübik yapısı	11
Şekil 2.7. Yüzey merkezli kübik yapısı	12
Şekil 2.8. NaCl kristalinin fcc yapısı	13
Şekil 2.9. CsCl kristalinin bcc yapısı	13
Şekil 2.10. hcp yapıdaki kristal yapısı geometrisi	14
Şekil 2.11. Çinko sülfür yapısı	14
Şekil 4.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu	42
Şekil 5.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan	46
Şekil 7.1. DFT ile elde edilen, fermi seviyesinin 0 eV' da x' e bağlı olarak GeO ₂ (#1), Ge _{0,50} Si _{0,50} O ₂ (#2) ve SiO ₂ (#3) alaşımları için band yapısı ve DOS grafiği	54
Şekil 7.2. GeO ₂ (#1), Ge _x Si _{1-x} O ₂ (#2) ve SiO ₂ (#3) alaşımları için dielektrik sabitinin reel ve imaginary kısımları	56
Şekil 7.3. Ge _x Si _{1-x} O ₂ alaşımları için kırılma (n) sabiti ve sönüm (k) sabiti	57
Şekil 7.4. Ge _x Si _{1-x} O ₂ alaşımları için kayıp fonksiyonu L (ω)	58
Şekil 7.5. Ge _x Si _{1-x} O ₂ alaşımları için soğurma katsayı değerleri	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$\text{\AA}$	Angstrom
a_0	Örgü sabiti
B	Bulk Modülü
b_0	Örgü sabiti
Bcc	Cisim merkezli kübik örgü
C	Elastik sabiti
E_f	Fermi seviyesi
E_g	Yasak bant aralığı
$F-43m$	Yüzey merkezli kübik yapı
Fcc	Yüzey merkezli kübik örgü
G	Shear modülü
H	Hamiltonyen operatörü
$P-4m2$	Primitive Tetragonal
T	Mutlak sıcaklık
U	Potansiyel enerji
V	hücre hacmi
XC	Değişim-Korelasyon
Y	Young Modülü
$\epsilon_1(\omega)$	Dielektrik fonksiyunun gercek kısmı
$\epsilon_2(\omega)$	Dielektrik fonksiyunun imajiner kısmı
Y	Poisson oranı
$L(\omega)$	Enerji kayıp fonksiyonu
χ	Geçirgenlik katsayısı
$V_H(\vec{r})$	Hartree potansiyeli
$V_{iyon}(\vec{r})$	İyon potansiyeli
$n(\omega)$	Kırılma indisi

Simgeler**Açıklamalar**

b_c	normalizasyon sabiti
$\rho(\mathbf{r})$	Parçacık yoğunluğu
$\kappa(\omega)$	Sönüm katsayısı
γ	Sönüm katsayısı

Kısaltmalar**Açıklamalar**

Ab-initio	Temel ilkelere dayanan (Approximation)
CASTEP	Cambridge Sequential Total Energy Package
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DOS	Durum Yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient)
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)



1. GİRİŞ

Bilgisayar çağının başlaması ile yarı iletken malzemelere olan ihtiyaç ve bu ihtiyaca uygun gelişmeler yarı iletkenler üzerinde yapılan çalışmalara önemli katkılar sağlamıştır. Özellikle 20. Yüzyılın sonlarında bilim adamları nanometre boyutlarında bilime yönelmişler ve yarı iletkenlerin özellikleri üzerinde yoğunlaşmışlardır. Teknolojik gelişmeler açısından Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) yarı iletkenleri son zamanlar da üzerinde en çok çalışmalar yapılan yarı iletkenlerdir. Bu yarı iletkenler özellikle elektronik alanda, diyotlar, transistörler ve entegre devrelerde kullanılırlar.

Germanyum 1871 yılında Mendeleev tarafından bulunmuştur ve Silisyuma olan benzerliğinden dolayı eka-silisyum olarak isimlendirilmiştir. Ancak element olarak özellikleri Silisyuma benzemekle birlikte bir takım özellikler ile silisyumdan ayrıldığı görülmüştür. 1947 yılında Bardeen, Brattain ve Shockley Germanyumun transistör olarak kristal yapıda kullanılabileceği ortaya atılması ile ilk çalışmalar başlamış ve yaygın bir kullanım alanına ulaşmıştır. Germanyum, optik elemanlarda da görünür ışığa karşı geçirgen olmadığı halde kızılötesi ışınlar karşı şeffaftır ve yüksek kırılma indisinden dolayı kullanılmaktadır. Saf germanyum, düşük sıcaklıklarda yalıtkan, oda sıcaklığında zayıf iletken gibi hareket eder. Yeryüzünde çok düşük oranda bulunduğu için nadir elementlerden biridir. Çinkonun saflaştırması sırasında yan ürün olarak elde edilebilir.

Germanyum yarı iletkeninin tümleşik yapıya sahip devrelerde yüksek oranda kaçak akım göstermesinin ortaya çıkması ile yerine kullanılabilecek yarı iletken arayışına gidilmiştir. Yarı iletkenlerden en iyi bilinenlerden biri silisyumdur. Si kristalinin Ge kristaline göre çok az oranda kaçak akımı göstermesi nedeniyle daha kullanılabilir olduğu görülmüştür. Silisyum yüzeyler prototip malzeme oldukları için yarı iletken teknolojisinde, teorik ve deneysel çalışmalarda odak haline gelmiştir. Silisyum en yakın dört komşu atomla bağ yapar (tetrahedral) ve bu bağlar kovalent özelliktedir. Elmas yapıda kristalleşir. Silisyum teknolojik alanda önemli bir yere sahiptir. Silisyum oksit veya silisyum nitrat olmak üzere kullanılırlar. Silisyum tabanına sahip tümler metal-oksit- yarıiletken (CMOS) teknolojisi elektronik sinyal işlemede tekrar üretim ve düşük maliyeti ile kolaylık sağlar. Ayrıca, silisyum dioksit ve silikatlar şeklinde yer kabuğunun %25,7 sini oluşturur. Yeryüzünde fazla miktarda olması ve bu yüzden ulaşım kolaylığı, açısından da avantajlıdır.

SiGe bileşikleri teknolojide fotodetektörlerde yaygın kullanım alanına sahiptirler. Işık saçan Silisyum nanokristallerinin kullanıldığı cihazlar üzerinde yapılan incelemelerde, uygun bant aralığından dolayı $\text{Ge}_{1-x}\text{N}_x$ bileşiğinin bariyer olarak kullanılması öngörülmüştür. Ancak bulk Ge ve Si dolaylı bant aralığına sahip olması, ışık saçma verimliliğin düşürmektedir. Silisyum nanokristaller optoelektronik uygulamalar da kullanılırlar ve bulk hallerinde görülmeyen kuvvetli ışıma ve optiksel özelliklere sahiptirler. SiGe nanokristaller, değişen bant aralığına sahip olmalarından dolayı da büyük ilgi görmüşlerdir.

Ge ve Si 'un bulunduğu grup IV yarı iletkenlerin dolaylı bant yapısına sahip olmalarından dolayı, III – V ve II – VI gruplarındaki yarı iletken bileşiklerine kıyasla zayıf elektronik ve optik özellikler taşıdıkları da bilinmektedir. Ancak bu eksikliğine rağmen teknoloji pazarında en fazla kullanılan yarı iletken silisyumdur.

Yarı iletkenlerin oluşturdukları yapıların teknolojide kullanılabilmesi için gösterdikleri kimyasal ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması ve bu yüzden Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir gerekir. Kutudaki parçacık, hidrojen atomu ve harmonik osilatör için Schrödinger denkleminin analitik çözümü mümkündür. Analitik çözüm çok parçacıklı sistemlerde elektron-elektron ve elektron-çekirdek etkileşimleri yüzünden tam olarak yapılamadığı için yaklaşık yöntemlere ihtiyaç vardır.

Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesinden çok küçük olduğu için, elektron hareketine kıyasla ihmal edilecek kadar yavaş olduğunu kabul eder. Toplam enerji hesabı için Hartree-fock, Slater determinantı kullanarak tek elektron dalga fonksiyonunu çözmüş ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi oluşturulmaya başlanmıştır. Hohenberg ve Kohn sistemi karakterize edecek temel fonksiyon olarak, yoğunluğu potansiyel yerine kullanılabileceğini göstermiştir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT); moleküllerin, atomların ve yoğunlaşmış fazların elektronik yapılarını taban haldeki enerjilerini temel alarak inceleyen kuantum mekaniksel bir modelleme yöntemidir. Bu teori son yıllarda fizik, kimya ve malzeme biliminde oldukça yaygın kullanıma ulaşmıştır. Elektronik yapı analizlerinde DFT önemli bir yer tutmaktadır. Bilgisayar programları ile teorik hesaplamalar aşılmaktadır.

Kristal yapıların fiziksel özelliklerinin incelenmesinde, optik, mekanik, elektronik ve fonon özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en popüler simülasyon programlarından biri de Accelrys tarafından yapılan Material Stüdyo'nun CASTEP paketidir.

Bu tez çalışması, teknolojide kullanılan yaygın olarak kullanılan yarı iletken alaşımlarının araştırılması ve sahip oldukları özelliklerin geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Bu tezde $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımlarının elektronik, elastik, optik ve dinamiksel özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (DFT) temel alan CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) Paket programı kullanılarak ab initio metodu ile incelenmiştir.

Bu tezin ikinci bölümünde katıhal fiziğinin temel özellikleri olan kristal yapılar ve örgü çeşitlerinden bahsedildi. Üçüncü bölümde hesaplanan temel özellikler; kohesif enerji, bulk modülü, elastik sabitler, poisson oranı ve young modülünden, dördüncü bölümde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, dayandığı ilkeler ve tarihçesinden bahsedildi. Beşinci bölümde bant yapıları ve hesaplama yöntemleri, Altıncı bölümde, optik özellikler ile hesaplama yöntemleri. Yedinci bölümde elektronik, elastik, optik ve dinamiksel özelliklerinin hesaplanması ve sekizinci bölümde hesaplanan veriler ve sonuçlar açıklanarak tartışıldı.



2. TEMEL VE TEORİK BİLGİLER

Temel ve teorik bilgiler bölümünde kristal yapılar, kristal örgü ve çeşitleri hakkında temel bilgilere yer verilmiştir.

2.1. Kristal Yapılar

Belirli bir düzen içerisinde yerleşen atomların meydana getirdikleri yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarlanması ile oluşan yapılara kristal denir. Bir kristal yapıdaki en önemli özellik simetridir. Bir kristalin gerek atomlarının yerleşiminde gerekse dış görünüşünde belirgin bir simetri vardır. Bu nedenle gazlar kristal özelliği göstermezler. Gazlar içerisinde yer aldığı kabın şekline göre şekil gösterir, atom ve molekülleri rastgele dağılım gösterirler. Amorf yapılar ve sıvılarda atomlar birbirlerinden oldukça kısa uzaklıklarda olsalar bile boyutlarına göre büyük sayılacak bir uzunlukta periyodik tekrar gösteremezler ve kristal özelliğe sahip olamazlar. Kristaller bu simetri özelliği sebebiyle, amorf yapılardan fiziksel olarak farklılık gösterirler. Örneğin bir amorf yapı dış bir zorun etkisinde kaldığında, hemen hemen bir direnç gösterir. Ancak bir kristalin dış zora karşı gösterdiği direnç, kristale uygulanan zorun doğrultusuna göre değişmektedir. Fiziksel özelliklerin belirli doğrultuya göre farklılık göstermesi (anizotropi) kristalin optik sabitlerinde, elektriksel dirençlerinde ve ısı iletimlerinde de gözlemlenebilir.

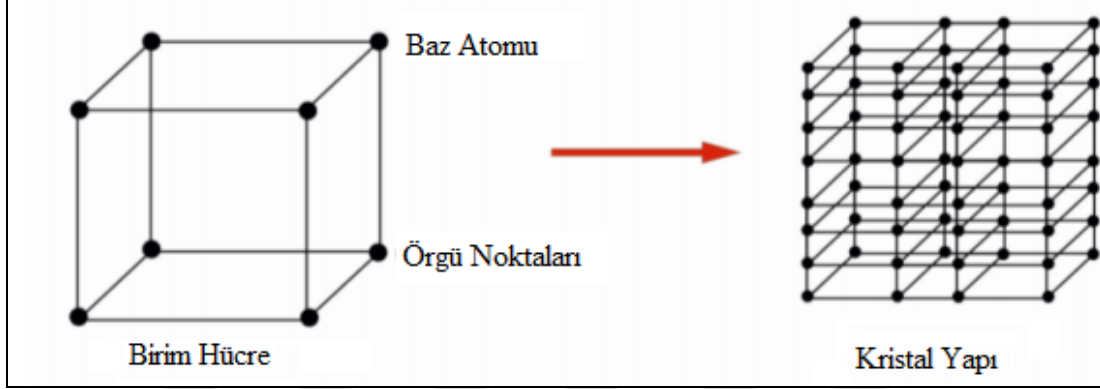
Bağımlılık ve yönlenme diyebileceğimiz bu özellik kristalin ilk kez oluşumu sırasında ortaya çıkar ve kristal bu sırada dış fiziksel bir zora uğramıyorsa, iç atomik yapısına bağımlı olacak şekilde bir dış görünümle oluşur. Bu oluşan dış şekil kristalin pek çok özelliğinin belirlenmesinde bir kimlik oluşturur.

2.2. Kristal Örgü

Kristalde bulunan atomların meydana getirdiği olaylardan çok kristalin geometrik özellikleri ile ilgilenilir. Kristalde yer alan her atom, denge konumuna yerleştirilen bir nokta ile gösterilir. Bu sayede kristal ile aynı geometriye sahip desen elde edilir. Bu geometrik desene kristal örgü (Bravais örgü) denir. 1, 2 veya 3 boyutta, örgü noktaları sonsuz sayıda düzgün olarak düzenlenerek örgüyü oluşturur. Bir örgünün her düğüm

noktasında bulunan atom veya atom gruplarına baz veya temel denir. Bir bazı temsil etmek için kullanılan bir geometrik noktaya örgü noktası adı verilir.

Örgü + Baz = Kristal Yapı



Şekil 2.1. Birim hücre ve kristal yapı

Meydana gelen desen üzerinde atomların yerleri belli bir simetriye göre kolay bir şekilde belirlenebilir. Örgü ötelemesi böyle bir işlemdir. Yansıma ve dönme işlemleri noktasal işlemler olarak ifade edilir. Paralel prizma içindeki özel noktalar etrafında veya örgü noktaları etrafında yapılan dönme ve yansıma işlemleri sonucunda kristali eski konumuna getirmek mümkündür [1]. Birçok kristalin atomik yapısı yüksek simetri özelliği gösterir ve kristaller sahip oldukları simetriye göre ayrılırlar. Üç boyutlu bir kristal örgü, öteleme vektörleri $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ile tanımlanır. Atomların dizilişi bir $\vec{r}$ konumunda,

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.1)$$

Şeklinde gösterilir. n_1, n_2 ve n_3 tam sayıdır. Buna göre $\vec{r}$ konumunda atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasılsa $\vec{r}'$ konumlu atomdan baktığımızda da aynıdır. Ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (2.2)$$

Şeklinde ifade edilir ve n_1, n_2 ve n_3 tam sayıdır.

$$\vec{r}' = \vec{r} + 2\vec{a} + \vec{b} \text{ dir.} \quad (2.3)$$

$$\vec{T} = 2\vec{a} + \vec{b} \quad (2.4)$$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.5)$$

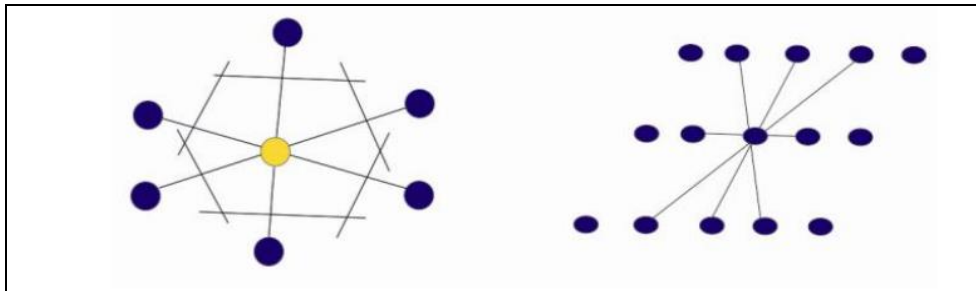
Burada $\vec{T}$ öteleme vektörüdür.

$\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ İlkel öteleme vektörüdür ve bunların oluşturduğu paralel kenar ise birim hücredir. Bir başka ifadeyle, atomların dizilişini herhangi iki $\vec{r}$ veya $\vec{r}'$ noktasından bakıldığında aynı kılan bir $\{n_1, n_2 \text{ ve } n_3\}$ tamsayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa $\vec{a}, \vec{b}$ ve $\vec{c}$ ilkel öteleme vektörleridir [2]. Bu vektörlerin oluşturduğu hücreye de ilkel hücre denir. İlkel hücrede her zaman bir örgü noktası vardır. İlkel hücre en küçük hacme sahiptir ve hacmi;

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})| \quad (2.6)$$

Wigner-Seitz hücresi de diğer bir ilkel hücre türüdür. Tüm simetri özelliklerini gösteren Wigner-Seitz hücresi olarak adlandırılır. Ters uzayda veya momentum uzayında Brillouin bölgesine karşılık gelmektedir. Wigner-Seitz hücresi şu şekilde çizilir;

1. Verilen bir Bravais örgü noktasından en yakın tüm örgü noktalarına doğrular çizilir.
2. Bu çizilen doğruların orta noktalarından her birine dik olan doğrular/düzlemler çizilir.
3. Orta noktalarından kesilen doğruların, bu noktalarından örgüye olan uzaklıkların oluşturduğu geometrik yapı Wigner-Seitz hücresini verir [3].



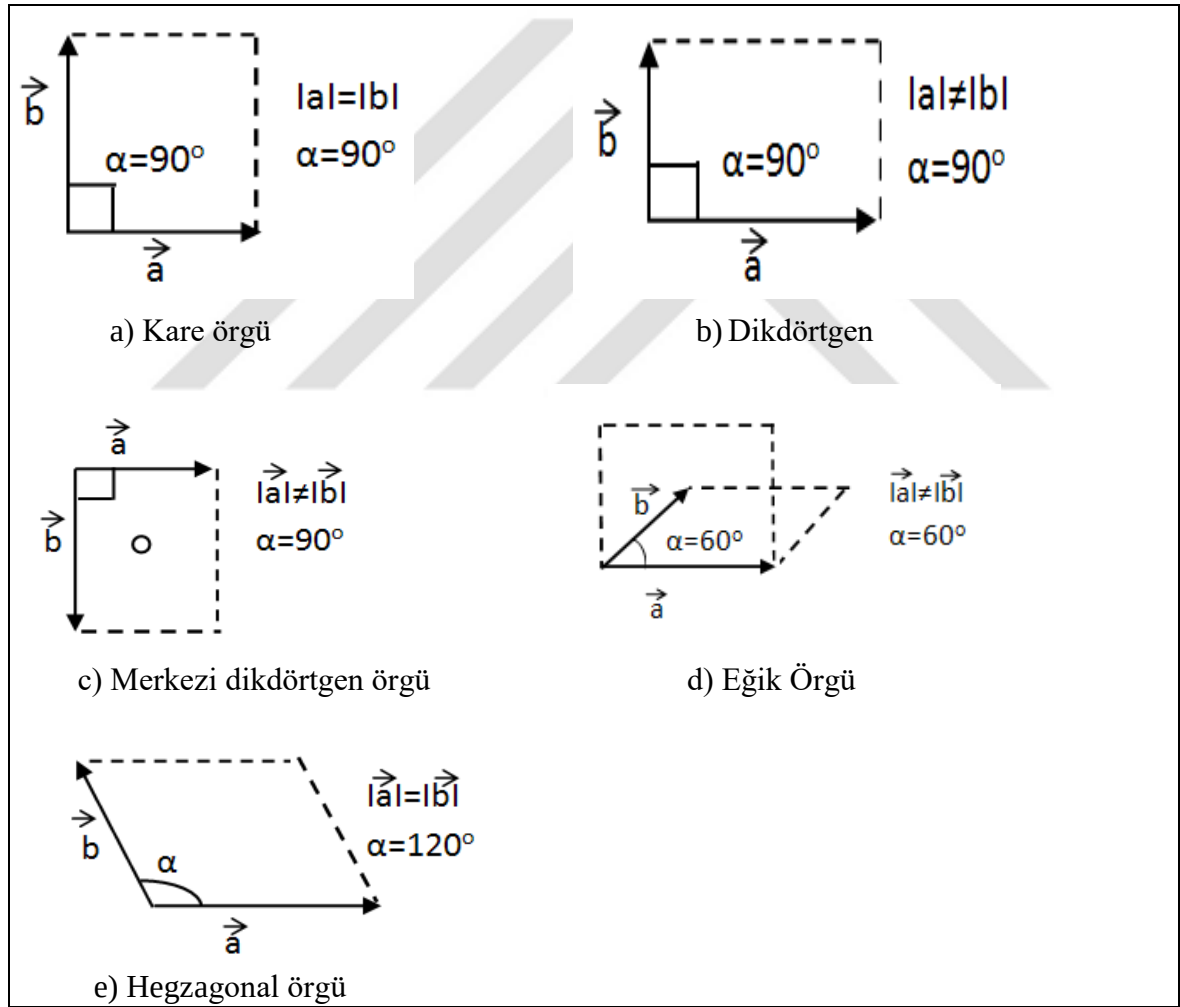
Şekil 2.2. Wigner-seitz hücresi

2.3. Örgü Çeşitleri

Örgü öteleme vektörlerinin, aralarında ki ϕ açısı ve vektörlerin boylarında bir kısıtlama olmadığın da örgü türü sınırsızdır. Bravais örgü belirli sınırlamalar ile oluşan ve atomları aynı cins olan örgüdür ve bütün örgü noktaları eşdeğerdir [4].

2.3.1. İki boyutlu örgü türleri

İki boyutta beş tane Bravais örgüsü vardır.



Şekil 2.3. İki boyutlu kristal örgü çeşitleri

2.3.2 Üç boyutlu örgü türleri

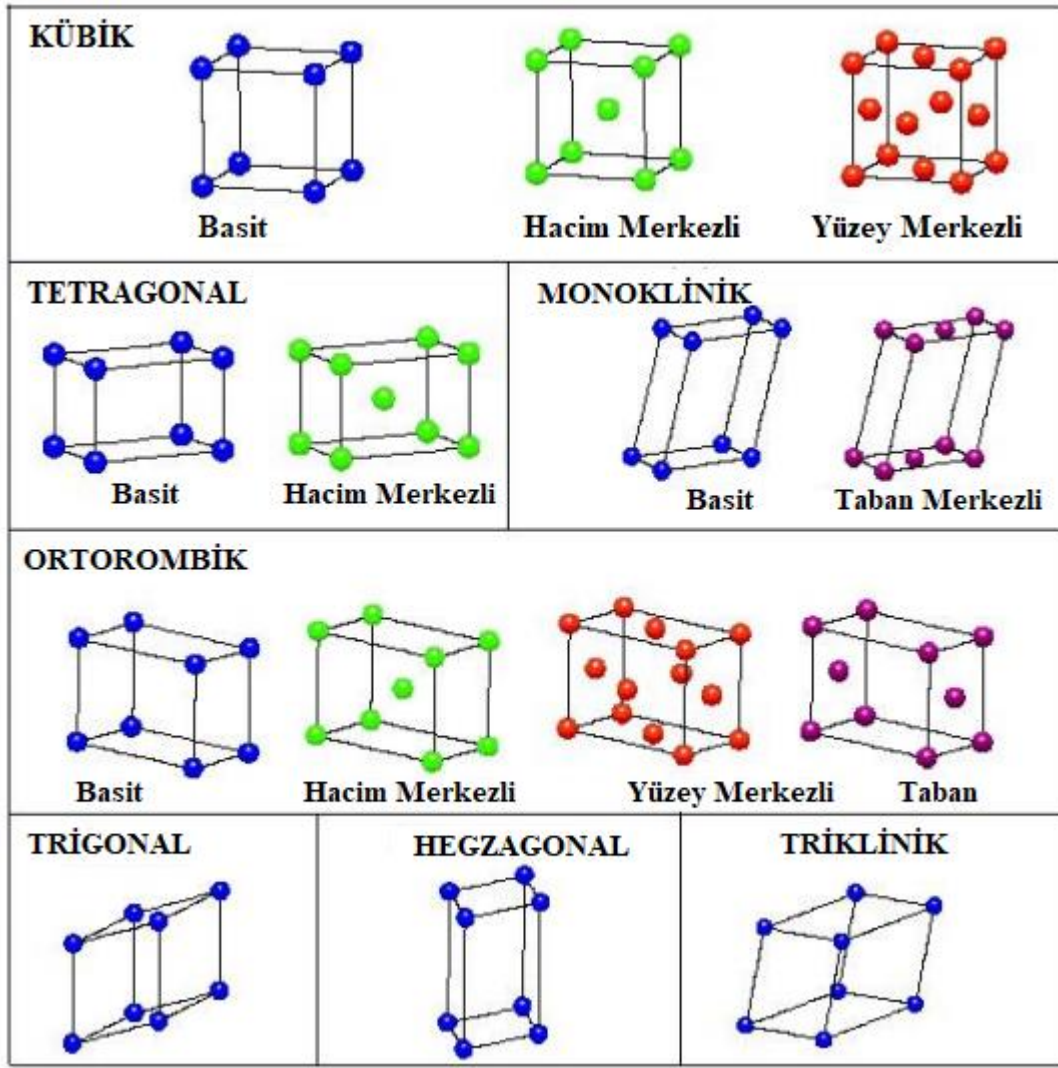
Üç boyutlu uzayda 7 tane kristal sistem vardır. Atomların bu kristal yapılarının kendi sınıfı içinde farklı konumlarda bulunma pozisyonlarına göre 14 tane farklı örgü veya Bravais örgü vardır.

Düzlemleri seçme şeklimize göre uzayı üç takım düzleme böldüğümüzde farklı şekilde birim hücreler elde ederiz. Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmek için birim hücrelerin yedi farklı şekil ve büyüklükte olduğu görülür. Bunlara yedi kristal sistemi denir [3].

Çizelge 2.1’de bu kristal sistemlerinin örgü parametreleri ve açılar arasındaki ilişkiler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Yedi kristal sistemi ve bravais örgüleri

Sistem	Eksen Uzunlukları ve Açılar	Bravais Örgüsü
Kübik	Üçü eşit, birbirine dik üç eksen $a = b = c, \alpha = \beta = \theta = 90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (I)
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen $a = b \neq c, \alpha = \beta = \theta = 90^\circ$	Basit (P) Cisim merkezli (I)
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan dik üç eksen $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \theta = 90^\circ$	Basit (P) Taban merkezli (C) Cisim merkezli (I) Yüzey merkezli (I)
Rombohedral	Eksenler eşit, aralarındaki açılar birbirinden farklı, $a = b = c, \alpha = \beta \neq \theta = 90^\circ$	Basit (P)
Hegzagonal	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen ve üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \theta = 120^\circ$	Basit (P)
Monoklinik	Üç eksen birbirine eşit değil, eksenlerden ikisi birbirine dik, diğeri dik değil $a \neq b \neq c, \alpha = \theta = 90^\circ \neq \beta$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen ve aralarındaki farklı açılar ve birbirine dik olmayan eksenlere $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \theta \neq 90^\circ$	Basit (P)



Şekil 2.4. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi

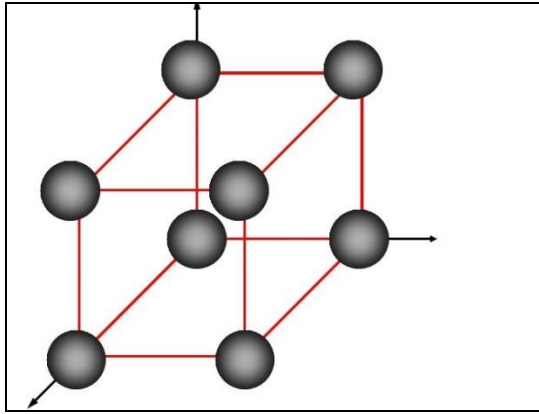
2.4. Basit Kristal Yapılar

Basit kristal yapılar: Yüzey merkezli ve cisim merkezli kübik yapılar, sodyum klorür (NaCl) yapı, sezyum klorür (CsCl) yapı, çinko sülfür (ZnS) yapı, elmas yapı ve hegzagonal sıkı paket yapılardan oluşur.

2.4.1. Kübik yapı

Basit kübik yapı (SC)

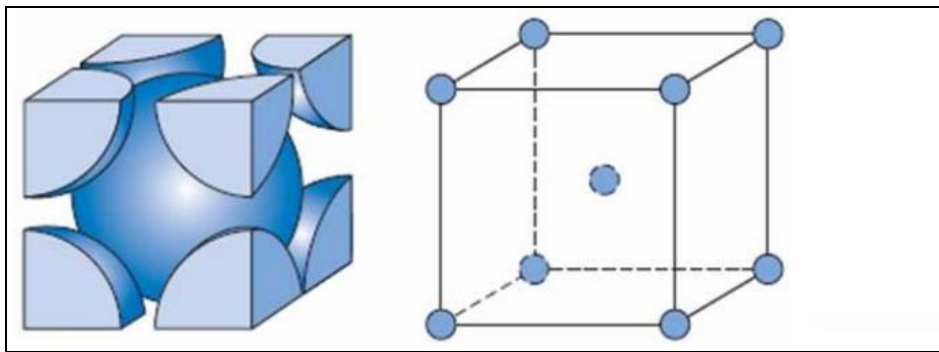
Sadece küpün köşelerinde atomlar bulunur. Küpün 8 köşesi olduğu dikkate alınırsa $8 \times \frac{1}{8} = 1$ değeri basit kübik yapının birim hacimdeki atomlarının sayısıdır. Atomları küresel kabul edersek, kübik yapıyı oluştururken atomların temas noktaları dışındaki bölgelerde boşluk olacaktır.



Şekil 2.5. Basit kübik yapı

Hacim merkezli kübik yapı (BCC)

Küpün merkezinde ve köşelerinde bir adet atom vardır. Köşelerde bulunan atomlar merkeze teğet şeklindedir. 8 komşu birim hücre tarafından köşelerde bulunan atomlar paylaşılmaktadır.

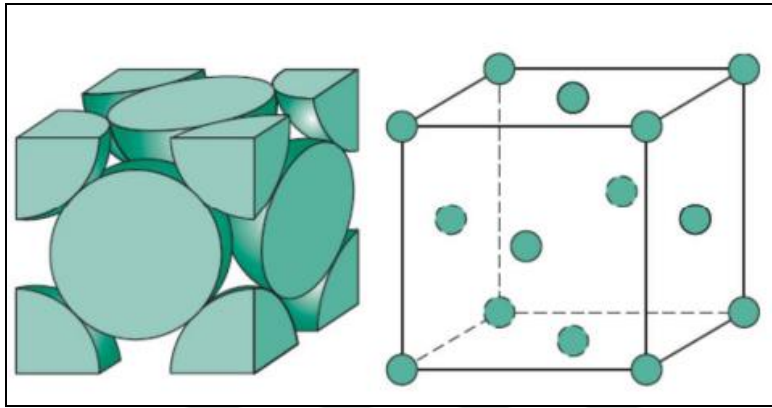


Şekil 2.6. Hacim merkezli kübik yapı

Yüzey merkezli kübik yapı (FCC)

Basit kübik yapıda yeni örgü noktalarının yüzey merkezlerine eklenmesiyle yüzey merkezli kübik yapı oluşur. 8 hücre tarafından köşe atomlar, 2 hücre tarafından yüzey atomları paylaşılır.

Toplamda dört adet atom bulunur. Pisagor teoremi yardımıyla, atomik yarıçap ve birim hücrenin kenar uzunluğu arasında bağıntı kurulabilir. ($a = \sqrt{2}R$)



Şekil 2.7.Yüzey merkezli kübik yapı

2.5. Bazı Özel Kristal Yapılar

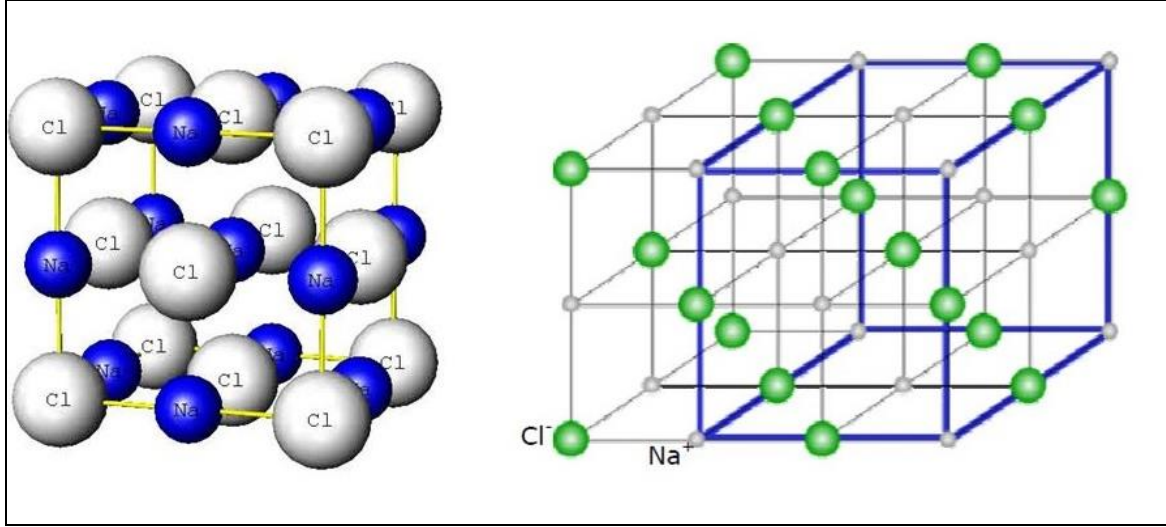
2.5.1. Sodyum klorür yapı

Bu yapıya örnek bileşikler AgCl, BaS, MgO, NaBr ve CeSe dir. Örgü yüzey merkezli kübik olup, atomik koordinatlar

Na 0, 00 0, 00 0, 00

Cl 0, 50 0, 50 0, 50

şeklindedir [5]. NaCl Kristalleri fcc yapıya sahiptir. Bu kristalde atomlar arasındaki bağ iyonik bağdır. Na^+ ve Cl^- iyonları örgüye ardışık dizilmişlerdir. Her iyon kendisine zıt yüklü olan 6 tane en yakın komşuya sahiptir. Alternatif bir hücre olarak atomlar yer değiştirmiş tarzda bir örgü oluşturabilirler. Her birim küpte 4 tane NaCl molekülü vardır [3].

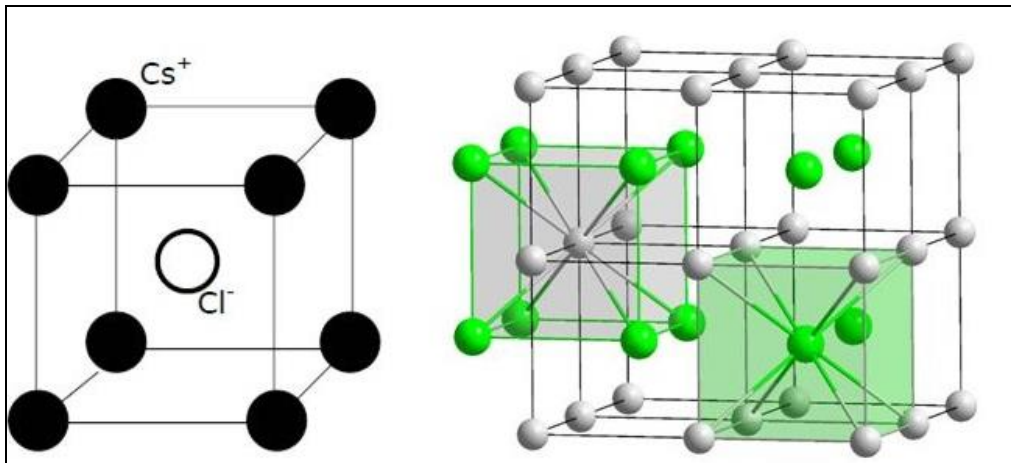


Şekil 2.8. NaCl kristalinin fcc yapısı

2.5.2. Sezyum klorür yapısı

Kristal yapısı bcc'dir. 0,0,0 koordinatlarında bir tane Cs⁺ iyonu, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ koordinatlarında da bir tane Cl⁻ iyonu bulunur. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ koordinatları hücre merkezindeki bir örgü noktasını ifade eder.

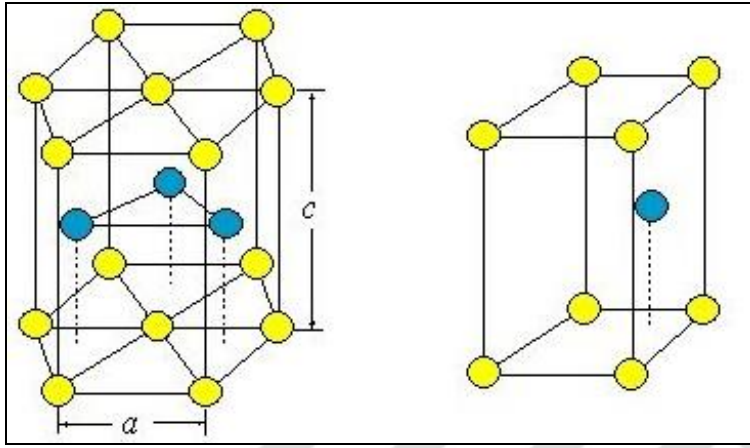
Her iyon karşı cinsten iyonların oluşturduğu bir küpün merkezindeymiş gibi düşünebilir. Bu durumda en yakın komşu atomların sayısı 8'dir [3]. Bu yapıya örnek bileşikler AgCl, BaS, MgO, NaBr ve CeSe dir.



Şekil 2.9. CsCl kristalinin bcc yapısı

2.5.3. Sıkı paketlenmiş hegzagonal yapı

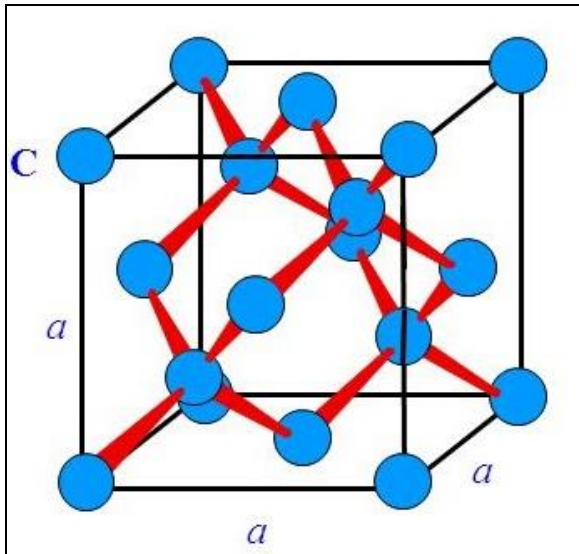
Hegzagonal sistemin formları dört tane kristalografik eksenle ifade edilir. Üç eksen yatay düzlemde bulunur. Eşit uzunluklara sahip bu eksenler arasındaki açı 120° dir. Dördüncü eksen düşey konumda olup yatay eksenlere diktir. Birim hücresinde 6 tane özdeş atom vardır [3].



Şekil 2.10. hcp yapıdaki kristal yapısı geometirisi

2.5.4. Çinko sülfür yapısı

Uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir. Kristal yapısının elmas yapı ile aynı olduğu görülür. Tek fark bu yapıda iki atom, elmas yapıda ise tek tip atom yapıyı meydana getirir [3].



Şekil 2.11. Zinc-blende yapı

3. TEMEL ÖZELLİKLER

3.1. Kohesif Enerji

Kristali meydana getiren atomları, serbest ve nötr hale getirmek için kristal yapıya verilmesi gereken enerjidir. Denge durumunda (r_0), kararlı haldeki kristalde bulunan atomlardan bir tanesini söküp serbest halde bulunabilmesi için yapılan iştir. Kohesif enerji,

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B - E_{top}^{AB}] \quad (3.1)$$

denklemleri ile hesaplanır.

Burada E_{top}^{AB} sistemin toplam enerjidir. E_{atom}^A ve E_{atom}^B enerjileri ise sistemdeki atomların birbirlerinden sonsuz uzaklıkta sahip olduğu enerjidir. Spin etkileşmelerini göz önüne alarak kohesif enerjiyi doğru bir şekilde hesaplayabiliriz [6].

3.2. Bulk Modülü

Düzgün bir basınca maruz kalan bir malzemenin hacminde meydana gelecek değişime gösterdiği direncin ölçüsüdür.

Bir kristalin bulk modülü,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.2)$$

ile verilir [7].

3.3. Elastik Sabitler

Elastik dalgalar teknolojik uygulamalarda önemli bir yer kaplar. Kristalin dinamik ve mekaniksel özellikleri arasında elastik sabitler, kuvvet işlemi ile ilgili detaylı bilgi vererek bağlantı sağlarlar. Elastik sabitler, zora bir tepkidir. Zor ve zorlanma üçer tane kesme ve

gerilme elamanı olarak altı elemandan oluşur. Lineer elastik sabitleri 6x6 simetrik matrisi 27 lineer bileşene sahip olacak şekilde oluşturur. Bu durumda küçük zor (σ) ve zorlanmalar (ε) için $\sigma_i = c_{ij} \varepsilon_j$ eşitliği sağlanır. Yapıdaki mevcut simetrilere dolayı bu bileşenlerden bazıları eşit, diğerleri sıfır olur [8]. Bir kristalin, mekaniksel yapısını belirlemede elastik sabitlerin doğru hesaplanması önemli bir yer tutar. Enerjinin korunumlu olmasından dolayı, meydana gelen bir deformasyonda, uygulanan zorun yaptığı iş, iç enerjide meydana gelen artışa eşit olmalıdır.

Bu durum Einstein'ın toplam kuralına dayanarak

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{kl}} d\varepsilon_{kl} \quad (3.3)$$

Eşitliği ile ifade edilebilir. Buradan da

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.4)$$

ile ifade edilir.

σ_{ij} 'de ki i kuvvetin yönü, j ise uygulanan yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kristale etki eden kuvvet ile yüzey alanı oranıdır. Zor tensörünün kristali germe veya sıkıştırma eğiliminde olan diagonal elemanları, germe eğilimi gösteriyor ise pozitif, sıkıştırma eğilimine sahip ise negatiftir. Zorlanma matrisi ile katıda oluşan deformasyonları tanımlamak mümkündür. Eşitlik 3.4 ile verilen ifadeyi ε_{kl} 'ye göre türev alınıp, Eşitlik 3.4'den elde edilen σ_{ij} yerine konulursa

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.5)$$

Eşitliği elde edilir. Burada c_{ijkl} 81 elemana sahip esneklik tensörüdür. Ancak indisler birbirlerinin yerine geçebilir çünkü zor ve zorlanma tensörleri birbirleri ile simetriktir.

$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir.

Ayrıca, elastik deformasyona uğrama sırasında yapılan iş,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.6)$$

şeklindedir.

Bu sonuç, $c_{ijkl} = c_{klij}$ şeklinde olacağını ifade eder.

$c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 3.1’de verilmiştir:

Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} ’nin indisleri arasındaki Voig bağıntıları

Tensör notasyon (ij veya kl)	11	22	33	23 veya 32	13 veya 31	12 veya 21
Matris notasyon (α veya β)	1	2	3	4	5	6

Çizelge 3.1’e bakıldığında, örneğin C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkilerden eşitlik 3.6

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.7)$$

formunda yazılabilir. Burada,

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, & \beta \in \{1,2,3\}; \\ 2\varepsilon_{kl}, & \beta \in \{4,5,6\}. \end{cases} \quad (3.9)$$

eşitlikleri geçerlidir. Sistemin sahip olduğu simetriye göre, $c_{\alpha\beta}$ ’nın bağımsız bileşen sayısı azalır. Kübik yapıda kristaller için üç tanedir ve;

$$c_{11} \equiv c_{22} \equiv c_{33},$$

$$c_{12} \equiv c_{13} \equiv c_{23}, \quad (3.10)$$

$$c_{44} \equiv c_{55} \equiv c_{66},$$

diğerleri için $c_{\alpha\beta} \equiv 0$, bağımsız elastik sabiti olabilir [9].

Üç elastik sabit, kübik kristallerin esneklik özelliklerini belirlemek için yeterlidir. Bu simetriye göre $c_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri;

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}, \\ \lambda_3 &= c_{44} \end{aligned} \quad (3.11)$$

öz vektörleri de;

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0), \\ \mathbf{e}_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2 - \varepsilon_3, 0, 0, 0), \\ \mathbf{e}_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6). \end{aligned} \quad (3.12)$$

eşitlikleriyle ifade edilir. Born kararlılık kriterine göre, kararlı bir kristal, mekaniksel olarak kararlı olmalıdır ve elastik sabitlerin pozitif olması gerekmektedir. Bu kriterler çizelge 3.2 de verilmiştir [10-11,7].

Çizelge 3.2. Kristal simetrilerine göre born mekanik kararlılık kriterleri

Kristal Simetri	Born kararlılık kriterleri
Kübik	$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44}, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0$
Hekzagonal	$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0$, ve $(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2 > 0$
Tetragonal	$C_{ii} > 0$ ($i=1, 3, 4, 6$), $C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} - 2C_{13} + C_{33} > 0, 2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33} > 0$
Trigonal	$C_{11} - C_{12} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0, (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0$.
Ortorombik	$C_{ii} > 0$ ($i=1-6$), $(C_{11} + C_{12} - 2C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$
Monoklinik	$C_{ii} > 0$ ($i=1-6$), $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0$, $(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0$, $(C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0$, $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$.

Ab-initio metotlar ile elastik sabitler, normal şartlarda ve çeşitli basınç ile sıcaklık değerlerinde hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada, birim hücrenin hacmi korunarak, belirli küçük bir deformasyon ile enerjideki değişim elde edilerek, hacim korunumlu metot kullanılmıştır. Bu enerji yardımı ile elastik sabitler hesaplanır. Özetlemek gerekirse, bir zorlanma uygulanan kristalin yukarda bahsedilen enerjisi;

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.13)$$

ile verilir. Burada V, zorlanma meydana gelmeden önce birim hücrenin deformasyonsuz hacmi, C, elastik sabitleri matrisi. ΔE , ise zorlanmadan kaynaklanan enerji farkıdır. Kübik bir kristalde elastik sabit C_{11} , C_{12} , C_{44} olmak üzere üç tanedir. Fcc yapı da ilkel hücre vektörlerini tanımlayan matris,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

şeklinde dir. Burada örgü sabiti a' dır. İlkel hücre için $a_i (1, \dots, 3)$ zorlanma altında,

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad (3.15)$$

şeklinde ifade edilir. I birim matristir. ε ise;

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

şeklinde gösterilen strain matrisidir. Ortorombik bir strain $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığında,

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir.

Buna benzer olarak bir tri-axial shear straini $e = (0,0,0,\delta,\delta,\delta)$ uygulandığı zaman,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \quad (3.18)$$

eşitliğinden C_{44} hesaplanabilir. Sabit bir basınç altında bulk modülünü (B) hesaplamak için yapıya $(\delta,\delta,\delta,0,0,0)$ zorlanması uygulanarak,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2}B\delta^2 \quad (3.19)$$

eşitliği kullanılır. Buradan;

$$C_{11} = \frac{3B - 4C'}{3} \quad (3.20)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (3.21)$$

Şeklinde yazılır. Burada, $G = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ Shear modülüdür. Eşitlik 3.20 ile birlikte

$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ eşitliği de kullanılarak C_{11} ve C_{12} hesaplanır. Ayrıca elastik sabitler

hacmi koruyan strain matrisleriyle de bulunabilir [12,13].

3.4. Poisson Oranı

Poisson oranı kristalin sıkıştırılabilirliğinin bir ölçüsüdür. Esneklik olarak kullanılabilir.

Bir kristalde yanal deformasyonun, eksenel deformasyona oranıdır. $\nu = 1/2$ ye yaklaşırken

sıkıştırılmaz eğilimindedir. $\nu = 1/2$ ise malzeme neredeyse sıkıştırılmaz [14]. $\nu > 1/3$ için esnek olarak, $\nu < 1/3$ için ise kırılğan olarak davranabilir [14]. Poisson oranı (ν) = 0,25 ve (ν)= 0,5 değerleri katıların merkezinde kuvvetin alt ve üst sınırlarıdır [15].

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - \frac{2}{3}G}{B + \frac{1}{3}G} \right] \quad (3.22)$$

denkleminde hesaplanabilir. B bulk modülü, G ise trigonal shear modülüdür.

3.5. Young Modülü

Bir malzemeye bir kuvvet uygulandığında (örnek: basınç) *zor / zorlanma* (stres/strain) oranına denir.

($Y = 3B (1 - 2 \nu)$) gibi Bulk modülü ve Poisson oranından hesaplanabildiği gibi

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.23)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir [16].



4. YOĞUNLUK FONKİSYONEL TEORİ (YFT)

Temelleri 1960 yılında atılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory) birden fazla elektrona sahip sistemlerde temel durumlarının özelliklerini açıklayan bir metottur. Katıların yüzey ve bulk özellikleri ile nanotüplerin fiziksel özelliklerini de açıklamaktadır [17,18]. Hohenberg-Kohn (HK) teoremlerinden ve elektronların hareketi ile çekirdeklerin hareketlerini ayıran Born-Oppenheimer yaklaşıklığından elde edilir [2, 19].

YFT, etkileşim problemini N elektrona sahip bir sistem için, denge durumu halindeki parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade eder.

$$\rho(r) = \sum_I^N \Psi_I(r)^2 \quad (4.1)$$

biçiminde gösterilir [19].

Atomik bir sistemin özellikleri büyük ölçüde, bileşen atomlarının değerlik kabuğunda yer alan elektronlar tarafından belirlenir. Tanımlanan sözde-potansiyel yaklaşımı, değerlik ve çekirdeğe en yakın dolu yörünge elektronlarının yani kor elektronlarının etkin etkileşmelerini belirtir ve kor elektronlarının çekirdeğin yerine geçmesini tanımlar. Kohn-Sham denklemlerinin sayısal çözümü, elektronik dalga fonksiyonlarını temsil eden uygun temelin seçimine dayanır [20].

4.1. Çok Cisim Problemi

Kristal yapıyı meydana getiren elektronlar hem kendi aralarında hem de çekirdekle kuvvetli bir etkileşim içerisindeyler. Bu kuvvetli etkileşim sırasında elektronların hareketleri çekirdeklerin hareketi ile uyumlu olmadığı, çekirdeklerin, elektronların hareket zamanına göre hareket etmediği düşünülür. Elektronların hareket denklemi elektrostatik kuvvetler ile birbirine sıkıca bağlı olduğu görülür. Elektrostatik etkileşmelerin uzun mesafeli yapısı tek parçacık problemi için güzel bir açıklama olmayacaktır [4].

Elektronlar ve çekirdekten oluşan bir kristalin toplam iç enerjisini bulmak için Schrödinger denklemi kullanılır.

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

$$\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_I} \sum_{J>I}^{N_I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3 'de verilen birinci ve ikinci terim sırasıyla elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjileridir. Diğer terimler ise elektronlar ve çekirdek arasındaki Coulomb çekim alanı, elektronlar arasındaki çekim alanını ve çekirdekler arasındaki Coulomb itmesini ifade eder.

Taban durum özelliklerini anlamak için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülmelidir.

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilir [21].

4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Birçok elektron içeren sistemin Schrödinger denkleminin çözümlenmesi için bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Born-Oppenheimer yaklaşımı karmaşık yapılarda ki sistemlerin Schrödinger denklemini çözmekte kullanılan yaklaşımlardan biridir.

Kristal içerisindeki çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok büyük ($M_{\text{çekirdek}} \gg M_{\text{elektron}}$) olduğu için, çekirdeklerin hareketleri, elektronların hareketlerinin yanında ihmal edecek kadar yavaş kabul edilir [2].

Eşitlik 4.3'deki 2.terim çekirdek hareketsiz olarak düşünüldüğü için ihmal edilebilir ve Coulomb itme etkileşmesi sabit kabul edilir. Eşitlik 4.3.

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \quad (4.5)$$

haline gelir.

Elektronların hareketi ve enerjisi sırasıyla

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(R) \quad (4.7)$$

eşitlikleriyle verilir. Toplam enerji;

$$\varepsilon_{top}(R) = \varepsilon_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (4.8)$$

olarak verilir. Söz konusu yaklaşım her zaman geçerli olmayabilir.

4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

4.3.1. Hartree yaklaşımı

Katı içinde yer alan elektronların davranışlarını izah etmek için sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunun zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılarak bulunması gerekmektedir. Birbirine yakın olan elektronlar, uzaktaki elektronlardan daha güçlü bir etkileşim içinde bulunurlar.

Hartree çok cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir kümesi olarak düşünmüştür [21].

Bir sistemde N elektrona karşılık N denklem yazılır. N tane elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı ile toplam elektron dalga fonksiyonu yazılır [2, 22].

Dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Pi \quad (4.9)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (4.10)$$

ile ifade edilir.

i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (4.11)$$

ile gösterilir ve sırasıyla iyon ve hartree potansiyellerini temsil eder. Eşitlik 4.9'dan yararlanılarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|}, \quad V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.12)$$

şeklinde elde edilir. *i.* elektrona uygulanan yoğunluk terimi

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (4.13)$$

eşitliği ile gösterilir. Hamiltonyen;

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (4.14)$$

ile gösterilir. Eşitlik 4.10 da beklenen değerini minimum yapan tek elektron dalga fonksiyonları

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.15)$$

eşitliği ile temsil edilen Hartree denklemi ile verilir.

Ayrıca Hartree yaklaşımı homojen ve nötr bir sistem için katı içindeki elektronları bir arada tutan bağlanma enerjilerinin olmayacağını ifade ettiğinden dolayı, elektronları katıdan koparmak için gerekli olan sonlu enerjinin olması gerektiğini ifade eden deneysel neticelere terstir.

Pauli dışarlama ilkesince aynı kuantum sayısını sahip olan iki elektron uzayın aynı noktasında bulunamaz. Bu ilke aynı kuantum sayılarına sahip iki elektron arasında etkin itmeyi açıklamaktadır. Pauli dışarlama ilkesi matematiksel olarak parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu esnasında simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını kontrol etmek için kullanılır. Hartree fonksiyonları ise simetriktir [23].

4.3.2. Hartree-fock yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımda dalga fonksiyonu Hartree yaklaşımındakinden karmaşıktır. Bu yaklaşımda ortalama elektron yoğunluğu ile bir elektron arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan, Hartree potansiyeli vardır. Bu öneri ile değişim ilkesi boyunca Hamiltonyen i açıklamak mümkün olmuştur. Değiş- tokuş potansiyeli homojen ve nötr olan sistem için elektronların bağlanma enerjisine katkı sağlar ve Pauli dışarlama ilkesi ile ilişkilidir. Bu sayede Hartree teorisinin yetersizliğini ortadan kaldırmıştır [21].

Hartree-Fock yaklaşımı çekirdekle ve birbirleriyle etkileşmeyen elektronların orbitalerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarını ifade eder [8,9]. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, iki elektronun yer değiştirmesi göz önüne alınarak

$$\Psi(..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_j, ...) = -\Psi(..., \vec{r}_j, ..., \vec{r}_i, ...) \quad (4.16)$$

Antisimetrik olmalıdır .Bu eşitlik Slater determinantı ile daha basit hala getirilir [10].

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 4.17’da verilen tek elektron dalga fonksiyonlarının beklenen değerini minimum yapan denklem;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.18)$$

ile verilen Hartree-Fock denklemdir.

Hartree-Fock yaklaşımı tek elektron dalga fonksiyonunu toplam enerji hesabı için bulundurur. Ayrıca Slater determinantı kullanıldığı için avantajlıdır. Ancak toplam enerjiyi hesaplamada yetersiz kalır [22, 24].

4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

4.4.1. Thomas fermi teorisi

Çok elektronlu bir sistemin çözümüne bir öneri Thomas ve Fermi’ den gelen ancak elektronik yapı hesaplamaların da yeteri kadar hassas olmamasına rağmen yoğunluk fonksiyoneli teorisinin nasıl çalıştığını izah eden bir teoridir [25, 26]. Bu model çok cisim problemi için kuantum mekaniksel bir çözüm sunar [27]. Bu modelde Schrödinger denklemini çözmek yerine $n(r)$ elektron yoğunluğu olmak üzere, tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılır ve elektronlar normal bir parçacık olarak düşünülür. Toplam enerjiyi meydana getiren terimlerden biri elektrostatik enerjiden dolayı olan elektron-elektron enerjisidir [25].

Yük yoğunluğu cinsinden sistemin enerjisi

$$E[n] = A_s \int d^3r n^{5/3}(r) + \int d^3r V_{dış}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (4.19)$$

eşitliği ile verilir. Burada, $A_s = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$ şeklindedir. Thomas-Fermi teorisi değiş-tokuş enerjisini göz önüne alınmadığından yetersizdir [20].

4.4.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Çekirdeğin hareketini elektronların hareketinden ayıran Born-Oppenheimer yaklaşımı ile Hohenberg-Kohn teoreminden elde edilir. Çok elektronlu bir sistemin etkileşim problemini, uzayda $\vec{r}$ noktasında birim hacim başına elektronların sayısı, $\rho(\vec{r})$ elektron yoğunluğu olarak tanımlanır ve taban durum parçacık yoğunluğunu $\rho(\vec{r})$ cinsinden ifade etmektedir. [19]

Teoride esas olarak tek cisim dalga fonksiyonu çok cisim dalga fonksiyonunun yerine kullanılır.

Çok cisimli bir sistemde, r gibi bir noktada bulunan ve $V_{dış}(r)$ olarak tanımlanan dış potansiyel altında N tane elektron bulunsun. Bu sistem için Schrödinger denklemi çözüldüğünde taban durum enerjisi bulunabilir. Böyle bir sistemde Hamiltoniyen;

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{dış}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.20)$$

İle tanımlanır. Bu Hamiltonyen kullanılarak Schrödinger denklemi, N elektronu olan bir sistem yerine, N tane elektrona sahip olan sistem için yazılmalıdır.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.21)$$

Buradaki $V(\vec{r})$ potansiyeli

$$V(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (4.22)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Hohenberg ve Kohn [19] 'nun ortaya attığı N elektrona sahip sistemin parçacık yoğunluğu;

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (4.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ψ_0 taban durum dalga fonksiyonunu ifade eder. DFT'de enerji fonksiyonunu minimum yapan yoğunluğun ($\rho(\vec{r})$) bulunabileceği denklemler;

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.24)$$

şeklindedir. Bu Kohn-Sham denklemleridir. Schrödinger denklemi, yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{dış}(\vec{r}) \quad (4.25)$$

ile tanımlanması ve bu fonksiyonelin

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.26)$$

denkleminde ki yoğunluğa göre minimize edilmesiyle,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.27)$$

denklemini elde edilir [16].

4.4.3. Hohenberg-kohn teoremi

Hohenberg ve Kohn tarafından taban durum elektron yoğunluğu ile taban durum dalga fonksiyonu arasında eşleşme olduğu ilk kez ispatlanmıştır. DFT' nin tüm içeriği, 1960' larda Kohn ve Sham tarafından türetilen eşitliklere dayanır. İlk teoreme göre potansiyel altında etkileşen çok parçacıklı sistem de, taban durum elektron yoğunluğu ile tanımlanır. Bunun sonucunda uyarılmış ve taban durumlar için çok elektronlu dalga fonksiyonu belirlenir ve taban durum elektron yoğunluğu kullanılarak sistem için tüm özellikler belirlenir.

Diğer bir teorem ise şöyledir. Birden fazla elektronlu Schrödinger denkleminde çıkartılan taban durum enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Bunun önemi için “fonksiyonel” kavramını bilmek önemlidir. Fonksiyonel adından da anlaşılacağı gibi fonksiyon ile ilgilidir Fonksiyon, değişken ya da değişkenler sonucunda hesaplanan değeri alır ve tek bir sayı tanımlanır. Fonksiyonel ise fonksiyondan bir sayı tanımlar. Bir başka ifade ile fonksiyonu, reel ya da karmaşık sayılara çevirebilen bağıntılar *Fonksiyoneldir* ve genellikle köşeli parantezlerle gösterilirler. Şöyle ki;

$$F[f] = \int g(f(r)) dr \quad (4.28)$$

fonksiyonel, g(x) fonksiyondur. Fonksiyonel,

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r) dr \quad (4.29)$$

ile verilen bir $f^2(r)$ fonksiyonunun eğrisinin alanıdır.

Bir diğer örnek,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4.30)$$

ise,

$$\frac{\delta J[p]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1 - r_2|} dr_1 \quad (4.31)$$

şeklinde olabilir [22].

Hohenberg-Kohn iki teorem ortaya atmıştır. Sistemin Hamiltonyen'i

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{du}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.32)$$

ile verilir. Burada ikinci terimdeki,

$$V_{du}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4.33)$$

ifadesi i . elektrona etkiyen dış potansiyeldir. Taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu,

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.34)$$

ile verilen enerji fonksiyoneli minimize ederek hesaplanır. N tane elektrona sahip bir sistemdeki dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir. $\rho(\mathbf{r})$ ve N arasındaki ilişki;

$$N = \int \rho(r) dr \quad (4.35)$$

olarak verilen normalizasyon şartı ile ifade edilir. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, 'yi $\rho(\mathbf{r})$ temel değişken olarak alır ve bu teorem:

“Dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, küçük bir sabitle toplanan elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ vasıtası ile belirlenir.”

ifadesi ile tanımlanır. Bu sabit, sonuçta aynı öz fonksiyonları verdiği için ve elde edilen bütün enerji özdeğerleri sadece bir sabit kadar değişmiş olduğundan hiçbir şeyi değiştirmemektedir. Bu teorem başka bir deyişle;

“Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin taban-durum yoğunluğundan, sistemin bütün gözlenebilir parametreleri hesaplanabilir; dolayısıyla bütün gözlenebilirler, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir.”

olarak ifade edilebilir. Bundan dolayı; $\rho(r)$, N ve $V_{dış}(r)$ belirlenebilir. O halde taban durumun kinetik enerjisi $T[\rho(r)]$ ’ dir.

potansiyel enerji;

$$V[\rho(r)] = U_{ee}[\rho(r)] + V_{dış}[\rho(r)] \quad (4.36)$$

U_{ee} elektron-elektron etkileşmesini temsil eder. Buradan toplam enerji

$$E[\rho(r)] = V_{dış}(\rho) + T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (4.37)$$

eşitliği ile belirlenebilir. Toplam enerjiyi kısaca ifade edebilmek için fonksiyoneller gruplandırılıp;

$$E[\rho(r)] = V_{dış}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(r) V_{dış}(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (4.38)$$

şeklinde yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} tüm elektronik yapı problemleri için aynı fonksiyoneldir ve sadece yoğunluk üzerine etki etmektedir. Eşitlik 4.38 deki elektronların sayısı, yoğunluğun kendisinden pratik olarak belirlenebilir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi,

“ $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ ve $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ olmak üzere $\rho(\mathbf{r})$ deneme yoğunluğu için; $E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$ ‘dir.’”

ile ifade edilir ve enerjinin varyasyonel prensibini verir. Burada, $E[\tilde{\rho}]$ enerji fonksiyoneldir. Yani, eğer bir yoğunluk ifadesi, elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan elde edilen toplam enerji, taban-durumun gerçek enerjisinden daha az olamaması gerekir ve taban duruma ait yoğunluk prensip olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metot kullanılarak elde edilebilir. Buradan yola çıkılarak taban durumun enerjisi önceki nicelikler cinsinden;

$$\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V_{di}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (4.39)$$

ile verilir [19].

4.4.4. Kohn-sham eşitlikleri

Bu eşitlikler birbiri ile etkileşmeyen parçacıklarda, hemen hemen tüm doğru kinetik enerjiyi sağlar. Hamiltonyen ifadesi;

$$H_s = T + V_{diş} = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{diş}(r_i) \right) \quad (4.40)$$

eşitliği ile verilebilir. Buradaki dalga fonksiyonu

$$\Psi_s(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (4.41)$$

olarak ifade edilir. Bir parçacık için Schrödinger denklemi ise

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(r) + V_{diş}(r_i) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (4.42)$$

şeklindedir. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri özelliği ile, mutlak sonuçlar Ψ dalga fonksiyonundan oluşan Slater determinatı ile sağlanır. Bu durumda elektron yoğunluğu

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (4.43)$$

şeklinde olur. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (4.44)$$

kullanılabilir. Burada $T_s[n]$ kinetik enerjidir ve bu fonksiyondan bir sistemin toplam enerjisini tanımlanır.

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{dış}(r) n(r) dr \quad (4.45)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 4.44, Euler denklemi kullanılarak yeniden yazılırsa;

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_{dış}(r) = \mu \quad (4.46)$$

eşitliği elde edilir. Burada μ maddenin elektrokimyasal potansiyelidir. Bahsedilen sistem için Schrödinger denklemi;

$$H = T + U + V_{dış} \quad (4.47)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (4.48)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s[n]$ fonksiyonu ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Etkin potansiyel için notasyon kullanıldığında;

$$V_{etkin}(r) = \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)} \quad (4.49)$$

eşitliği elde edilir. Euler denkleminde

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + V_{etkin}(r) = \mu \quad (4.50)$$

eşitliği yazılır. Eşitlik 4.48 ve 4.50'i karşılaştırılarak Eşitlik 4.50'in çözümleri

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (4.51)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\Psi_i(r)$ dalga fonksiyonu matematiksel olarak diferansiyel denklemini sağlamalıdır. Bu durumda;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{etk}(r) \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (4.52)$$

denklemini yazılır. Denklem 4.49, 4.51 ve 4.52 Kohn-Sham eşitlikleri olarak adlandırılır. Bu eşitliklerden yararlanarak taban durumundaki etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu çözülebilir. Burada V_{etk} etkin potansiyeli *Değiş tokuş* ve *Korelasyon* enerji E_{xc} cinsinden;

$$V_{etk}(r) = e\phi(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (4.53)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{xc}

$$E_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{dış}[n] - H[n] \quad (4.54)$$

şeklindedir [20].

4.4.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Gerçekte Hohenberg-Kohn teoremi ile varlığı garanti edilen değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli tamamen bilinmemektedir. Ancak türetilebilir. Bu durumda uzayda ki tüm noktalarda elektron yoğunluğu $n(r)$ sabittir.

Elektron yoğunluğundaki değişimler, kimyasal bağları tamamlayan ve malzemeyi ilginç yapan değişimlerdir. Bu durum herhangi bir malzemede sınırlı bir değerde ortaya çıkabilir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde kullanılan (LDA) yerel yoğunluk yaklaşımı değiş tokuş enerjisini belirlemede doğru sonuçlar vermesi ve kolay olması yönünden yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yaklaşımda, sistemde sahip olunan her noktanın aynı elektron yoğunluğunda olduğu ve bu noktalarda bulunan elektronların çevresindeki diğer elektronlar ile çok cisim problemindekine benzer şekilde etkileşime sahip olduğu kabul edilir.

Bu durumda LDA ‘da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r)) \quad (4.55)$$

şeklinde dir.

$e_{xc}^{unif}(n(r))$ terimi, $n(r)$ yoğunluğunda bulunan ve homojen özellik gösteren parçacık başına elektron gazı için değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. $e_{xc}^{unif}(n(r))$ enerjisinin birçok kere oluşturulması ile düşük ivme ile değişkenlik gösteren yoğunluklarda bu yaklaşımın iyi sonuçlar vermesi beklenir. Ancak bu durum elektronik sistemler ile asla tam olarak uyuşmaz. Ancak LDA’nın birçok sistem için gayet doğru sonuçlar elde ettiği görülmüştür. Ceperley-Alder yaklaşımı E_{xc} ‘yi hesaplamada ki en doğru sonuçları veren yaklaşımdır [28]. E_{xc} , değiş-tokuş ve korelasyonu ifadesi

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (4.56)$$

şeklinde iki kısma ayrılır. Burada E_x ve E_c

$$E_x = -\frac{0,4582}{\tau_s} \quad (4.57)$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln \tau_s & \tau_s \geq 1, \\ -0,0116 \tau_s + 0,0020 \tau_s \ln \tau_s & \tau_s < 1, \end{cases} \quad (4.58)$$

ile verilir. Denklemlerdeki τ_s yoğunlukla bağlantılı olup, $\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3}\tau_s^3$ ile verilir. Değiş tokuş Korelasyon potansiyeli ise

$$V_{XC} = E_{XC} - \frac{\tau_s}{3} \frac{dE_{XC}}{d\tau_s} \quad (4.59)$$

olarak ifade edilir [16].

4.4.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)

Yoğunluk gradyenti yüksek değerlerde ise yerel yaklaşım yetersiz kalmaktadır ve GGA kullanılır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında yoğunluğun uzaysal değişimi hesaba katılır. Bu yaklaşım büyük-düşük bağlanma enerjilerinde ve örgü sabitlerinde LDA dan daha iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca fonksiyonel çalışmalarında gayet önemli mesafeler alınmıştır

GGA yaklaşımı elektron yoğunluğuna ait eğri üzerindeki değiş-tokuş korelasyonun bağıllığını ifade etmektedir. Bir fonksiyonel yazılarak, yoğunluğun gradyenti eklenerek hesaplanır [17]. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

$$E_{XC}^{GGA} [n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (4.60)$$

şeklinde gösterilir.

Günümüzde GGA'da yeni fonksiyoneller, ortaya atılmaktadır. Ortaya atılan bu yeni fonksiyonellerden biri tanesi de "Meta-GGA" dır ve

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_i(r)|^2 \quad (4.61)$$

şeklinde gösterilir. Bu fonksiyonel birinci dereceden gradyente, yoğunluğa ve Kohn-Sham orbitallerinde ki kinetik enerjiye bağlıdır.

Meta-GGA fonksiyoneli,

$$E_{XC}^{MGGA}[n] = \int d^3r g(n(r), \tau(r)) \quad (4.62)$$

eşitliği ile temsil edilir. Meta-GGA ile yeni özellikler elde edilmiştir ve bu durumdan kaynaklı olarak GGA daha güvenilir bir hale gelmiştir. Meta-GGA fonksiyonelleri DFT için uygundur ve Kohn-Sham potansiyelinin fonksiyonelleri Kohn-Sham orbitallerine bağlıdır. Ayrıca Hohenberg-Kohn teoremi ile yoğunluğun bir fonksiyoneliidir. Buna benzer orbital fonksiyonları yaygın araştırma alanları olduğu için oldukça popülerdir.

Tam değiş-tokuş enerji fonksiyoneli

$$E_X^{EXX}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' \sum_{ij}^{occ} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{j\sigma}^*(r) \varphi_{j\sigma}(r)}{|r - r'|} \quad (4.63)$$

ile verilir. Hartree-Fock ile Kohn-Sham teorilerinde benzer ve farklı yönler vardır ve bunlardan bahsetmek gereklidir. Hartree-Fock fonksiyoneliinde korelasyon ihmal edilirken, değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılır [29]. Ayrıca tam değiş-tokuş Kohn-Sham denklemi ile elde edilmektedir ve bunun yanı sıra Hartree-Fock orbitalleri ortonormalite haricinde sınırlama olmayacak şekilde minimizasyon ile yerel olmayan Hartree-Fock potansiyelini verir. Kohn-Sham tam-değiş-tokuş orbitalleri, Hartree-Fock'un aksine aynı fonksiyonelin sınırlamalarıyla minimize edilerek elde edilir. Elde edilen deneysel sonuçlara, Kohn-Sham tam enerji spektrumları, Hartree-Fock'tan daha yakındır. Bu yüzden DFT daha uygun bir yöntemdir [20].

4.4.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırları

Ab-initio hesaplamalarında taban durum özellikleri deneysel verilere oldukça yakın olduğu için LDA yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Deneylerde yapılan hesaplamalar bağ enerjilerinden büyüktür. Örgü sabitlerinin ise deneysel verilerden küçük olduğu görülmektedir. Buna ek olarak fonon dispersiyon bağıntılarını hesaplamada, dinamik hesaplamaların, ara yüzey ve yüzey hesaplamalarının uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir [30,31]. Bunların yanı sıra optik özelliklerde, Hidrojen bağı olmak üzere zayıf bağ hesaplarında çok iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir [32].

Yarı iletkenler için bant aralığı hesaplamalarında GGA ve LDA deneysel değerlerden daha düşük sonuçlar verir ancak, bazı basit metallerde deneyselle oldukça yakın sonuçlar vermektedir. Bu durumun nedeni DFT yaklaşımlarıdır. GGA'da yapılan molekül bağ uzunlukları, deneysel verilerden büyüktür. Hacim modülü ise küçük sonuçlar vermektedir. Ayrıca GGA'da yapılan bariyer hesapları daha uyumlu sonuçlar verdiği bilinir [33].

4.5. Pseudopotansiyel Metot

Düzlem-dalga toplam enerji metotları için Pseudopotansiyel önemli kavramdır. Bir katı ele alınırken, iyon korları ve değerlik elektronlarının bileşimi olarak değerlendirilir. Bahsedilen iyon korları, çekirdekler ile birlikte birbirine sıkı bağlı kor elektronları içermektedir. Bu yaklaşımda iyon korlarının hareketsiz olması göz önüne alınır. Bu, molekül ve katıların, iyon korlarının yapısal bir değişimlerinin sonucunda değişmedikleri ve iyon korlarının kimyasal bağlanma içermediği yaklaşımı ile hesaplandığını belirtir. Ortogonalite sağlamak için değerlik elektronların tam-elektron dalga fonksiyonları, kor bölgesinde hızlı titreşimde bulunurlar. Düzlem-dalgaları kullanarak bu tür fonksiyonları ifade etmek, baz setinin boyutu sınırlı olduğu için kullanışlı değildir. Bu yaklaşım kuvvetli olan Coulomb etkileşimini ve kor elektronları daha zayıf ve daha az sayıda Fourier bileşeniyle temsil edilebilen bir pseudopotansiyel ile değiştirir. Pseudopotansiyel kavramı ve düzlem-dalga teknolojisi birleşmesi kimyasal bağlanmanın tanımını için çok yararlıdır [22].

Pseudopotansiyel metodu için kısa teorik özet;

Ψ dalga fonksiyonunu, etkisi az ve değerlik elektronlardan kaynaklanan bir ϕ ve iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonun toplamı olarak yazılmalıdır.

Bunun için Eşitlik 4.3'te ifade edilen Schrödinger denklemi

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (4.64)$$

şeklinde ifade edilir [31, 32].

Burada b_c katsayısı normalizasyon sabitidir ve

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (4.65)$$

eşitliğiyle ifade edilir. Buradan Eşitlik 4.64 ve Eşitlik 4.65'dan faydalanarak Schrödinger denklemi

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon \phi \quad (4.66)$$

olacak şekilde yeniden yazılabilir. Buradaki E_c , sistemin kor bölgesinde bulunan öz değerlerden biridir. Eşitlik 4.66'dan yararlanarak

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (4.67)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (4.68)$$

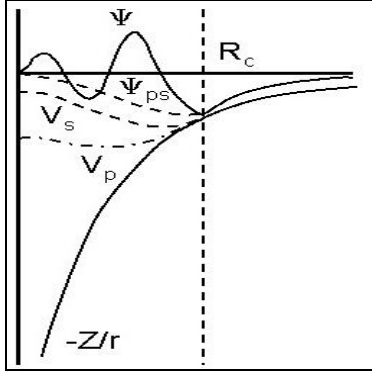
eşitlikleri yazılabilir. Eşitlik 4.68 'deki V_R , itici bir potansiyel operatörü olarak tanımlanır. Bu operatörü Phillips ve Kleinman [29].

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (4.69)$$

Olarak tanımlanmışlardır. Eşitlik 4.68'de yer alan V_{ps} , itici potansiyel olan V_R ve etkin potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle etkileşmesinden meydana gelen zayıf bir potansiyeldir.

Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudo potansiyel ve ϕ 'ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir. V_{ps} kısa menzillidir ve çabuk yakınsamasından dolayı dalga fonksiyonu hesaplamalarında oldukça kullanılır.

Bu durum Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de ki R_c , kor bölgesinin yarıçapıdır.



Şekil 4.2. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.

4.6. Castep Metodu

CASTEP Cambridge Üniversitesi teorik yoğun madde grubu tarafından geliştirilen, moleküllerin ve katıların elektronik yapıları ile dinamik özelliklerini kuantum mekaniksel temel ilkelerden hesaplayan ve yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanan önemli yazılımlardan birisidir. CASTEP, sistemin toplam enerjisi, toplam durum yoğunluğu, elektronik bant yapısı, optik özellikler, yük yoğunluğu, elastik sabitler, popülasyon analizi yapabilen ab-initio metottur. Ayrıca, moleküler dinamik hesaplamaları basınca ile sıcaklığın değişimine bağlı yapabilmektedir.

Programa giriş verileri başlangıç geometrisi ve atomların numarasıdır. Hesaplamalar, periyodik olarak tekrarı birim hücrelerden yapmaktadır. Kullandığı süper hücre metodu ile periyodik sınır şartlarını belirler. Bu metot ile pseudo potansiyelleri kullanılmaktadır. Pseudo potansiyeli sadece valans elektronlarında etkindir. Düzlem dalga temel setleri cinsinden elektronik dalga fonksiyonu yazılmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak, elektron-elektron etkileşimleri, düzlem dalganın ve pseudo potansiyellerinin birlikte kullanımı, sistemdeki atomlar üzerinde etkin olan atomların hesabında yeterince kullanışlıdır [34].

Metallerin elektronik yapılarındaki karışıklıktan dolayı toplam enerjilerindeki hesaplama uygulamaları, yalıtkan ve yarıiletkenlere uygulamaktan çok daha güçtür. Bu programdaki metotlar ile metallerde yapılan hesaplamalar kolaylaştırılmıştır.

CASTEP, Troullier-Martins tipi norm korunumlu pseudopotansiyel ve Vanderbilt ultrasoft pseudopotansiyeller kullanır [35, 36].

Süper hücre yaklaşımı: Sistemi periyodik olarak inceler ve süper hücre metoduna dayalı olarak çalışır ve süper hücre biçiminde belli bir sınırlama yoktur.

Hızlı Fourier dönüşümleri: Kinetik enerji operatorü ve Hamiltonyen operatörü diyagonaldir. Hartre ve pseudopotansiyel operatorü de benzer şekilde diyagoneldir.

Öz uyumlu elektronik minimizasyon: CASTEP geometri optimizasyonunu (Broyden, Fletcher, Goldfarb and Shannon) BFGS metodundan yapar. Optimizasyon boyunca sürekli devam ederek yenilenen standart değerlere sahip bir kalıp kullanır. CASTEP hesabı, karma bir uzayda iç serbestlik ve hücre serbestlik derecelerini bulunduran bir kalıp içermesinden dolayı atomik koordinatlar ve örgü parametreleri optimize edilebilir.

Kesilim enerjisi düzeltme terimi oldukça küçük ve hassas olmayacak şekilde seçilmezse ve sonlu baz seti kullanılmazsa hücre optimizasyonunda problem çıkabilir. Bu durumda, “optimizasyon enerjisi yakınsadı, fakat stress hala sıfır değil” mesajı ile durabilir. Bu durumda enerji minimumunu bulmaya çalışır.

Geometri optimizasyonu, sönümlü moleküler dinamik taban durumuna erişmek için kritik sönüm enerjisini kullanan alternatif bir metottur. Ayrıca sabit bir katsayı ile en baskın sönümleme yapılabilir. Bir moleküler dinamik yöntemi değildir. Çünkü ikinci mertebe denklemleri değil birinci mertebe hareket denklemlerini çözer.

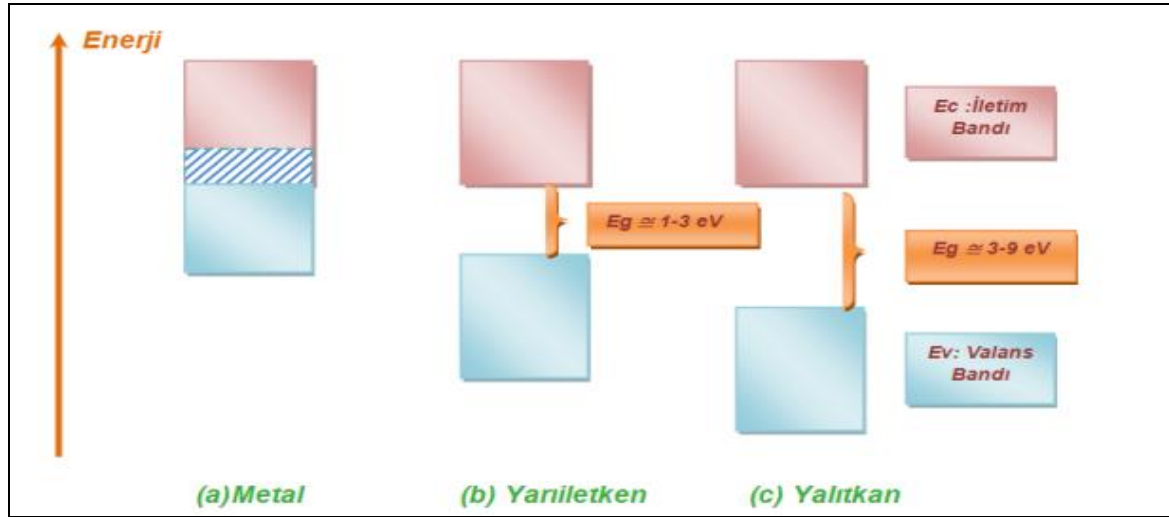
Sönümsüz moleküler dinamik simülasyonlarından daha büyük zaman aralıklarıyla sönümlü moleküler dinamik hesaplamaları çifitlenimli ve bağımsız mod ile yapılabilir. Yavaş modlar hızlı modlardan daha kararlı oldukları için sistem dengeye yaklaştığında zaman adımı daha yukarılara arttırılabilir [37].



5. BANT YAPISI

Molekül oluşumu sırasında atomlar bir araya gelirken elektronlar yörüngelerin sadece birinde bulunabilirler. Atomlarda aynı yörüngelerde bulundukları zaman aynı enerji değerinde iki dalga fonksiyonu elde edilir. Elektron dağılımları atomlar birbirine yaklaşp örtüşmeye başladığında iki dalga fonksiyonunun katlılığı ortadan kalkar ve birbirinden farklı enerjiye sahip iki seviye oluşur. Şayet üç atom varsa, üç kez katlı atomik seviye yani aynı enerjiye sahip üç dalga fonksiyonu olur. Aynı şekilde atomlar birbirine yaklaştırıldığında seviyeler birbirinden ayrılır ve üç farklı durum meydana gelir. Bu durum birbirinden uzakta N atomlu sistem için genelleştirilirse her bir elektron düzeyi N kez katlı olacaktır. Atomlar yaklaştırıldığında bu katlı enerjiler birbirinden ayrılacak ve sonlu bir enerji aralığına yayılacaktır. N kez katlı olan bir seviye atomlar birbirinden çok uzakta iken, enerjileri farklı olan N tane seviyeye ayrılır. Bu enerji seviyesi takımına enerji bandı adı verilir.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi Fermi enerjisi (E_f) metallerde izinli bir bant içindedir. Yalıtkanlarda ise bantlar elektronlar ile doldurulmuştur ve üzerinde bulunan bant boş durumdadır. Bu iki bant birbirinden E_g yasak enerji aralığı ile ayrılır. Bu yasak enerji aralığında E_f bulunmaktadır. İzinli bir enerji düzeyi bulunmaz ise malzeme yalıtkandır. Birçok izinli durumun bulunması durumunda iletkenlik özelliği gösterir. Metaller bu yüzden iletkenlerdir. Yarıiletkenlerin bant yapısı yalıtkanlar ile aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Böylece valans bandında bulunan elektron iletkenlik bandına geçer ve iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi olur. Bu durumda yarıiletken bir malzeme elektrikçe iletkenlik özelliği kazanır [20].



Şekil 5.1. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri: (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan

6. OPTİK ÖZELLİKLER

Bir malzeme elektromanyetik ışınımına maruz kaldığında; malzemedeki atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu optiksel olaylar meydana gelir. Malzeme üzerine gönderilen fotonların enerjileri yasak enerji aralığı (E_g)'ye eşitse malzemedeki elektron yüksek enerji seviyesine uyarılır. Fotonların enerjisi yasak enerji aralığından küçükse soğurulma yerine fotonlar geçirilir ve malzeme saydamdır [38]. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi, fotonun sahip olduğu enerjiye, metal, yarıiletken ya da yalıtkan olmasına ve atomların sahip olduğu elektronlarının dizilmesi ile alakalıdır [25]. Bir malzemenin sahip olduğu yalıtkanlığının ölçüsü dielektrik fonksiyondur. Malzemenin ne derecede yalıtkan veya iletken özellik gösterdiğini yasak enerji aralığı belirler. Malzemenin optiksel özelliklerini elde etmek dielektrik fonksiyonun hesaplanması ile gerçekleşir.

Malzemenin görünür bölge ve kızılötesi spektrum bölgelerinde, gelen ışınımı soğurması bant aralıklarında optik geçişlerin olmasından kaynaklanan temel soğurma sınırına sahip olmasıdır. Katı bir maddenin bantları arasında elektronların optik geçişler ile uyarılmasına bantlar arası soğurma denir.

6.1. Lorentz Modeli

Dielektrik fonksiyonunu Newton'un ikinci kanununa dayanarak açıklar. Bir elektromanyetik alan içerisinde Newton'un ikinci hareket yasası;

$$mx'' = -\beta x' - k_s x - eE_x \quad (6.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada E_x , yerel elektrik alanı temsil eder. Elektrik alan harmonik olduğunda,

$E_x = E_0 \exp(-i\omega t)$ ile ifade edilir. Buna dayalı olarak hareket denklemi yeniden ifade edilirse,

$$x'' + \gamma x + \omega_0^2 x = -eE_0 e^{-i\omega t/m} \quad (6.2)$$

Burada $\beta = \gamma m$ ve $k_s = \omega_0^2 m$ ile ifade edilir. ω_0 doğal frekans, γ sönüm katsayısıdır.

Denklem 6.2 çözülürse;

$$x_{(t)} = Ae^{-i\omega t} \quad (6.3)$$

eşitliği elde edilir. Bu çözüm Eşitlik 6.2'de yerine yazılırsa;

$$A = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.4)$$

$$\chi^{(t)} = \frac{eE_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.5)$$

eşitlikleri elde edilir. Birim hacim başına düşen toplam polarizasyon,

$$P = N_0 e x = \frac{N_0 e^2 E_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.6)$$

ile verilir ve burada;

$$\omega_p^2 = \frac{N_0 e^2}{m \epsilon_0} \quad (6.7)$$

şeklinde ifade edilir. Polarizasyon elektrik alan ile bağlantılı olmasının nedeni elektriksel geçirgenliktir. Bu ilişki;

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad (6.8)$$

olarak ifade edilir. Burada χ geçirgenlik katsayısıdır ve,

$$\chi = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6.9)$$

eşitliği ile verilir. Bununla ilgili dielektrik sabiti;

$$\varepsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.10)$$

ile verilir. Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (6.11)$$

$$\varepsilon_2 = 1 + \frac{\omega^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (6.12)$$

eşitlikleri ile verilir. Klasik yaklaşımda ω_0 , basit harmonik osilatörün rezonans frekansıdır. Kuantum mekaniksel yaklaşımda ise sistemin ilk ve son enerjisi arasındaki farktır. Buradan bir osilatör için Lorentz modeli,

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (6.13)$$

ile verilir.

6.2. Drude Modeli

Bu model metaller için geçerlidir ve $\omega_0 = 0$ dır. Lorentz modeli farklı bir biçimde

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (6.14)$$

yazılabilir. Buradan reel ve imajiner kısımlar;

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (6.15)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (6.16)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu sonuçlar Drude Modeli olarak isimlendirilir. Genelde $\omega_p > 0$ dır.

Eğer, $\omega > \omega_p$ ise $\varepsilon \rightarrow 0$ olur. Bunun anlamı yüksek frekanslarda optik soğurma gerçekleşmez ve metal saydamdır. Çünkü bu frekansa sahip metallerde elektron, elektrik alana hızlı tepki veremez.

6.3. Kramers-Kronig Bağlılıları

Fotonun elektronla etkileşmesinin sonucu kuantum mekaniği açısından elektronların uyarılması zamana bağımlı olarak tarif edilmesi gerekmektedir. Doldurulmuş ve doldurulmamış durumların arasındaki geçişlere fotonların soğrulması ve yayınlanmasına neden olur. $\varepsilon_2(\omega)$, dielektrik fonksiyonunun imajiner kısmı doldurulmuş ve doldurulmamış dalga fonksiyonlarının seçim kuralı ile birlikte momentumun matris elemanları ile hesaplanabilir. Dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı ise Kramers-kronig bağıntısı ile ilişkilidir. Kramers-Kronig bağıntıları lineer optik bilgilerinin genelleştirilmiş şekli olan temel teorik bir araçtır. Lineer optikte karmaşık fonksiyonların sanal ve reel kısımları arasındaki bağıntıdır. Reel ve sanal kısımlar birbirinden bağımsız değildir; aksine Hilbert dönüşümünün özel bir formu ile yani K-K ile birbirine bağlıdır. Genel kural olarak integral sonsuz spektrum aralığında alınır. Yansıma spektrumunda K-K bağıntıları yansımanın ölçülmesi ve faz açısıyla ilişkilendirilir. K-K dönüşümleri genel olarak lineer optik spektroskopisinde veri analizinde ve katı, gaz, moleküller ile sıvıların ölçülen spektrumundan faz bilgisini bulmada faydalanılır. Dielektrik fonksiyonunun kompleks kısmından diğer optikal özellikler türetilmiştir. Dielektrik fonksiyonları, kırılma indisi (ω), sönüm katsayısı $\kappa(\omega)$, soğurma katsayısını $\alpha(\omega)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$ için kullanılan ifadeler aşağıdaki gibi verilir. Dielektrik fonksiyon için Kramers-Kronig bağıntısı;

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (6.17)$$

ile verilir. Enerji kayıp fonksiyonu ise $L(\omega)$:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)] \quad (6.18)$$

Eşitliği ile tanımlanır. Kırılma indisi $n(\omega)$ ve sönüm katsayısı $\kappa(\omega)$ de dielektrik fonksiyonun bileşenleri ile belirlenir:

$$n(\omega) = \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.19)$$

$$\kappa(\omega) = c \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (6.20)$$

Yansıtma katsayısı $R(\omega)$ ve soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$ ise aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir:

$$R(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + j\varepsilon_2^2(\omega)} + 1} \right]^2 \quad (6.21)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (6.22)$$

Burada kullanılan ilişkiler dielektrik fonksiyonları $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, kırılma indisinin $n(\omega)$, sönüm katsayısı $\kappa(\omega)$, soğurma katsayısını $\alpha(\omega)$ ve enerji kaybı fonksiyon $L(\omega)$ için kullanılan ifadelerdir [20].



7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, ab initio metodu ile yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan CASTEP programı ile $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımlarının bazı elektronik, yapısal, elastik ve optik özellikleri hesaplanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki yaklaşım olarak GGA kullanılmıştır. Pseudopotansiyeller için ise “Troullier-Martins’in norm conserving pseudopotansiyeli” ve “Vanderbilt’ in ultrasoft pseudopotansiyeli” kullanılmıştır. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımı Ge; $4s^2 4p^2$, Si; $3s^2 3p^2$ ve O; $2s^2 2p^4$ şeklinde alınmıştır. Optimizasyon için $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ cut –off değeri 620 eV, $6 \times 6 \times 5$ k-point için yeterli olmuştur.

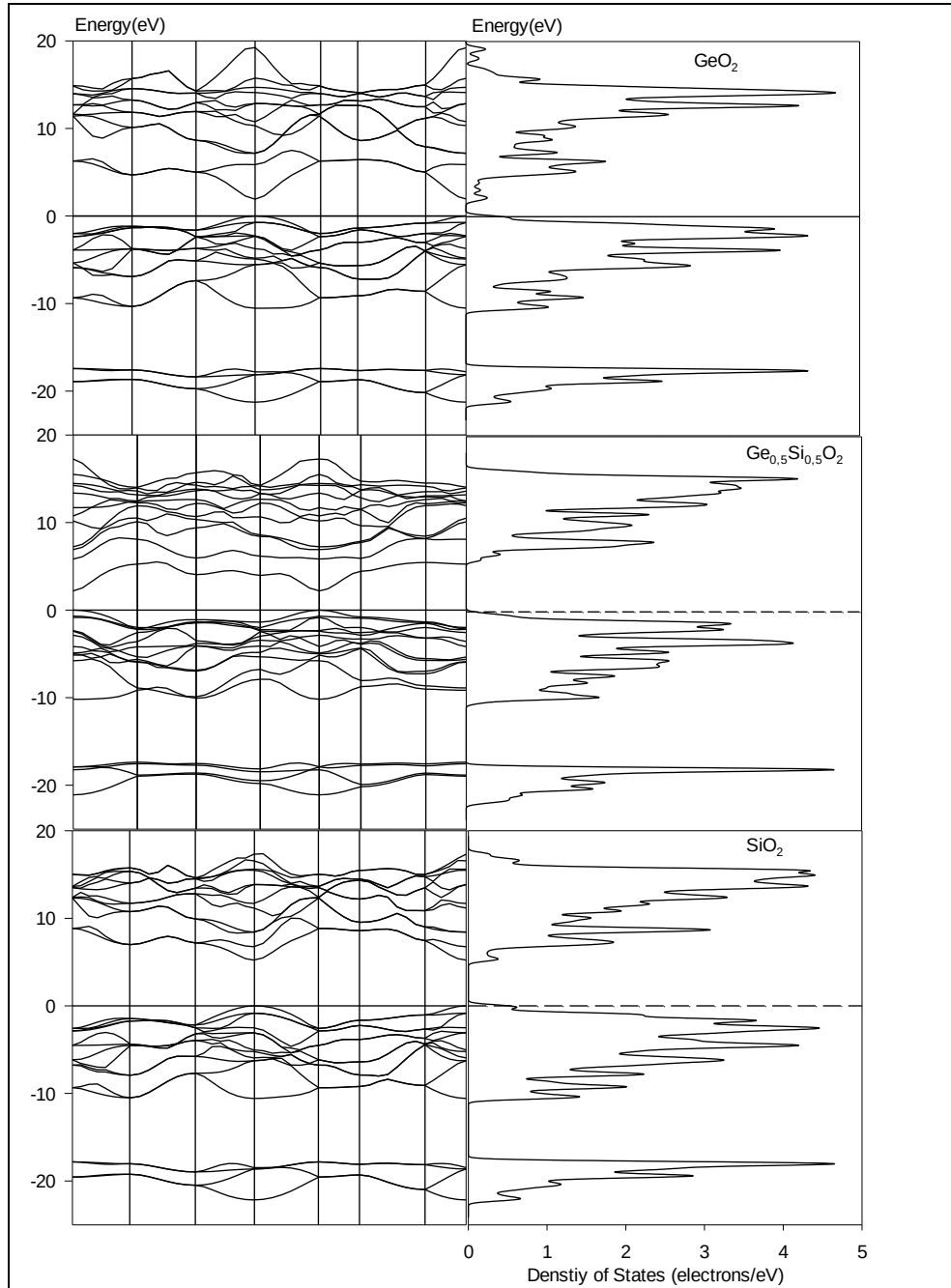
7.1. Alaşımların Elektronik ve Yapısal Özellikleri

Alaşımların ve bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerine bağlı olarak hesaplandı. GeO_2 , yüzey merkezli kübik yapısının (F-43m) birim hücresinde sekiz tane atom (2 tane Ge ve 4 tane O) vardır. Ge yerine Si ilave ettiğimizde $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımında x’ in artışına bağlı olarak GeO_2 ve SiO_2 muhtemel kristal yapıları için basit tetragonal yapı iken, $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ için Tetragonal yapıdır. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ ‘in her x değeri için, örgü sabitleri, hücre hacmi ve bulk modülü hesaplandı, sonuçlar Çizelge 7.1.’de gösterilmektedir. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için örgü parametreleri sırasıyla Si’ nin x = 1 için a ve b örgü uzunlukları 4,39 Å c= 2,85 Å, x = 0,5 için a ve b örgü uzunlukları 4,39 Å ve c= 2,85 Å, x=0 için a ve b örgü uzunlukları 4,23 Å ve c= 2,69 Å olarak bulunmuştur. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için bulk modülleri 271.12 - 229.7 GPa ve 255.13 GPa dır. En büyük bulk modülü (271.12 GPa) GeO_2 içindir. Sonuç olarak, daha az sıkıştırılabilir ve değeri 0.0036 1/GPa dır.

Çizelge 7.1. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için hesaplanan, örgü sabiti a_0 , bulk modülü, V hücre hacmi değerleri

Alaşımların Adı	Uzay grubu -Yapı	$a_0(\text{\AA})$	$b_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$V(\text{\AA})^3$	B(GPa)
GeO_2	Tetragonal	4,39	4,39	2,85	55,22	271,12
$\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$	Merkezi Tetragonal	4,39	4,39	2,85	55,22	229,7
SiO_2	Tetragonal	4,23	4,23	2,69	48,32	255,13

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak, birinci brilloun bölgesinde yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları, bant yapılarına karşılık gelen durum yoğunluğu fonksiyonu (DOS) ve band aralıkları enerjileri, Şekil 7.1.' de gösterildi. Bant yapıları ve durum yoğunluklarının uyumlu olduğu görüldü. Bant grafiğinde, enerji değerlerinin yoğun bir şekilde süreklilik gösterdiği bantlarda durum yoğunluğunun (DOS) eğrilerinin keskin pikler meydana getirdiği görüldü.



Şekil 7.1. DFT ile elde edilen, fermi seviyesinin 0 eV' da x' e bağlı olarak GeO_2 (#1), $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_2$ (#2) ve SiO_2 (#3) alaşımları için band yapısı ve DOS grafiği

Tüm alaşımlar direkt bir bant geçişine sahiptirler ve yarıiletken özellik göstermektedirler. Si değeri artıkcça band gap artmaktadır. Hesaplanan sonuçlar Çizelge7.3. 'de listelendi.

Çizelge 7.2. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için DFT ile elde edilen, band aralığı değeri

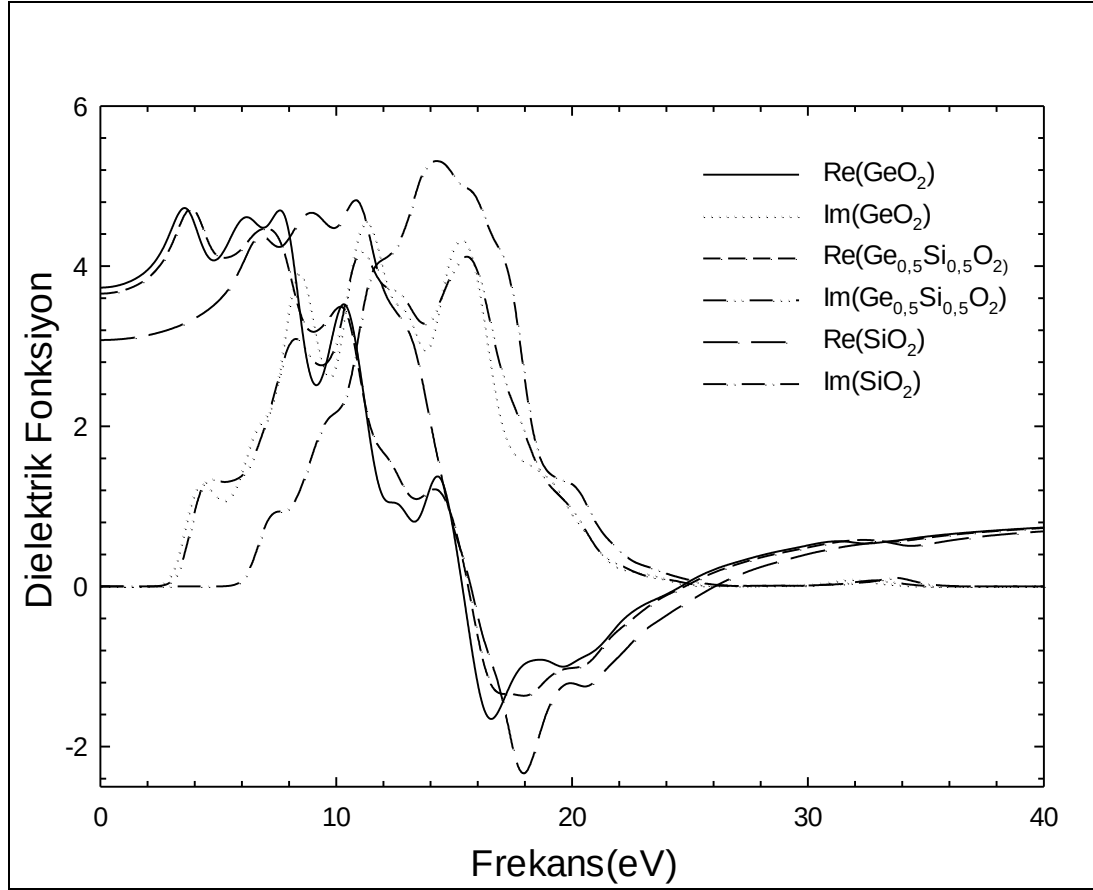
Alaşımların Adı	Uzay grubu -Yapı	$E_g(\text{eV})$
GeO_2	Tetragonal	1.95
$\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$	Merkezi Tetragonal	2.19
SiO_2	Tetragonal	5.28

7.2. Alaşımların Optiksel Özellikleri

Bu kısımda $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımlarının optik özellikleri; statik dielektrik sabitleri, kırılma indisleri, soğurma katsayıları ve plasmon frekans değeri, x değışen değeriine göre hesaplanmıştır.

7.2.1. Alaşımların dielektrik sabitleri

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için dielektrik fonksiyonun imajiner kısmının soğurmaya başladığı değeri $\Gamma_v-\Gamma_c$ yarılmasını verir ve iletkenlik bandıyla valans bandı arasındaki doğrusal optik geçişi temsil eder. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için dielektrik fonksiyonun reel kısmı ve imajiner kısmı Şekil.7.2'de verilmiştir. Şekil.7.2'de gösterildiği gibi; Dielektrik fonksiyonunun reel kısmının ana pikleri $x=0-0,50-1$ katkılama değeri için sırayla 4,83-4,75-4,76 eV'dir. Sırasıyla $x=0-0,50-1$ değeri için statik dielektrik sabiti $\epsilon_1(\omega)=0$ frekans değeri için 3,06 -3,67 ve 3,73 eV verir. Dielektrik sabitinin imajiner kısmı; katkılama değeriine göre 5,4-2,48-2,18 eV civarında ışınımı soğurmaya başlar. Bu değeri bant aralığı enerjisine yakın değeri sahtiptir, iletkenlik bandı ile valans bandı arasındaki optik geçişi temsil eder. Dispersiyon eğrisinin yükselmeye başladığı değeri kadar alaşım saydam bir madde gibi davranır ve dispersiyonun az olduğu bölgedir. Dielektrik sabitinin imajiner kısmının maksimum olduğu değeri $x=0-0,50-1$ katkılama değeri için sırayla 5,37- 4,18-4,57 eV dir. Bu değeri interband geçişlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 7.2. GeO_2 (#1), $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ (#2) ve SiO_2 (#3) alaşımları için dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları

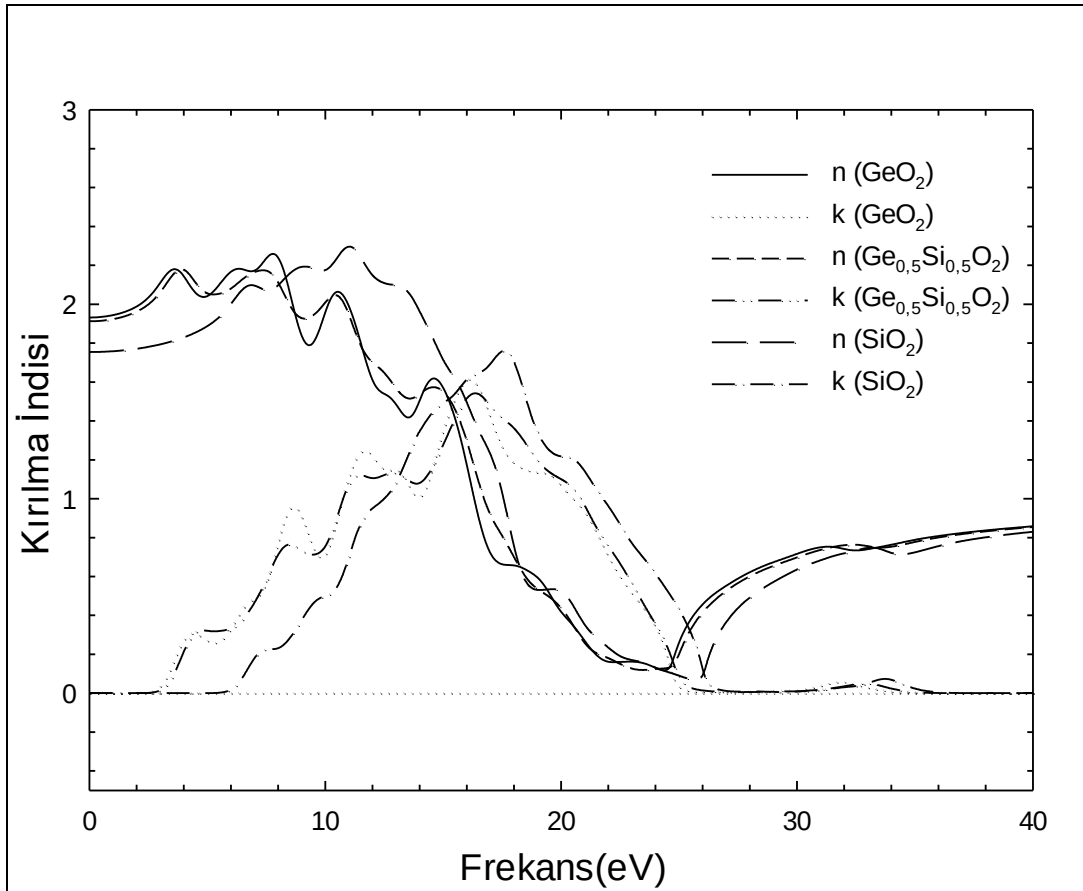
7.2.2. Alaşımların kırılma ve soğurma katsayısı

Bölüm 6' da kırılma indisi ile soğurma katsayısının hesaplama yöntemi verildi. Kırılma indisi $n(\omega)$ ve soğurma katsayısı $k(\omega)$ ' nin değişimleri $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için Şekil.7-3' de verildi. Geçirgen bölgeler kırılma indisinin $n(\omega)$, maksimum olduğu bölgeyi gösterir. $n(\omega)$ 'nin sıfır enerji değeri kırılma indisinin enerji değerine eşittir. Sıfır değerine karşılık gelen $n(0)$ 'nin karesi, statik reel dielektrik sabiti $\epsilon_1(0)$ değerine eşittir.

Tüm alaşımlar için $\epsilon_1(0)$ değeri ile $[n(0)]^2$ 'nin uyumlu olduğu ve alaşımların sönüm katsayısı $k(\omega)$ 'nin maksimum değerler ile $\epsilon_1(\omega)$ ' nin sıfır değerine karşılık gelen statik dielektrik sabiti uyumlu olduğu görüldü.

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için kırılma indisinin dispersiyon eğrileri, her x bileşeni için, n (0) da ki kırılma indisleri 1,74-1,91-1, 94 olarak bulundu ve şekil 7.3’de gösterildi. Ge miktarı artıkça kırılma indisi artmaktadır.

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için x katkılama değerlerine göre sırayla sönüm katsayı değerleri 5,5-2,50-2,38 eV olarak hesaplandı. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı ile kırılma fonksiyonun dielektrik imajiner kısmı ile sönüm katsayısının birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 7.3. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için kırılma (n) sabiti ve sönüm (k) sabiti

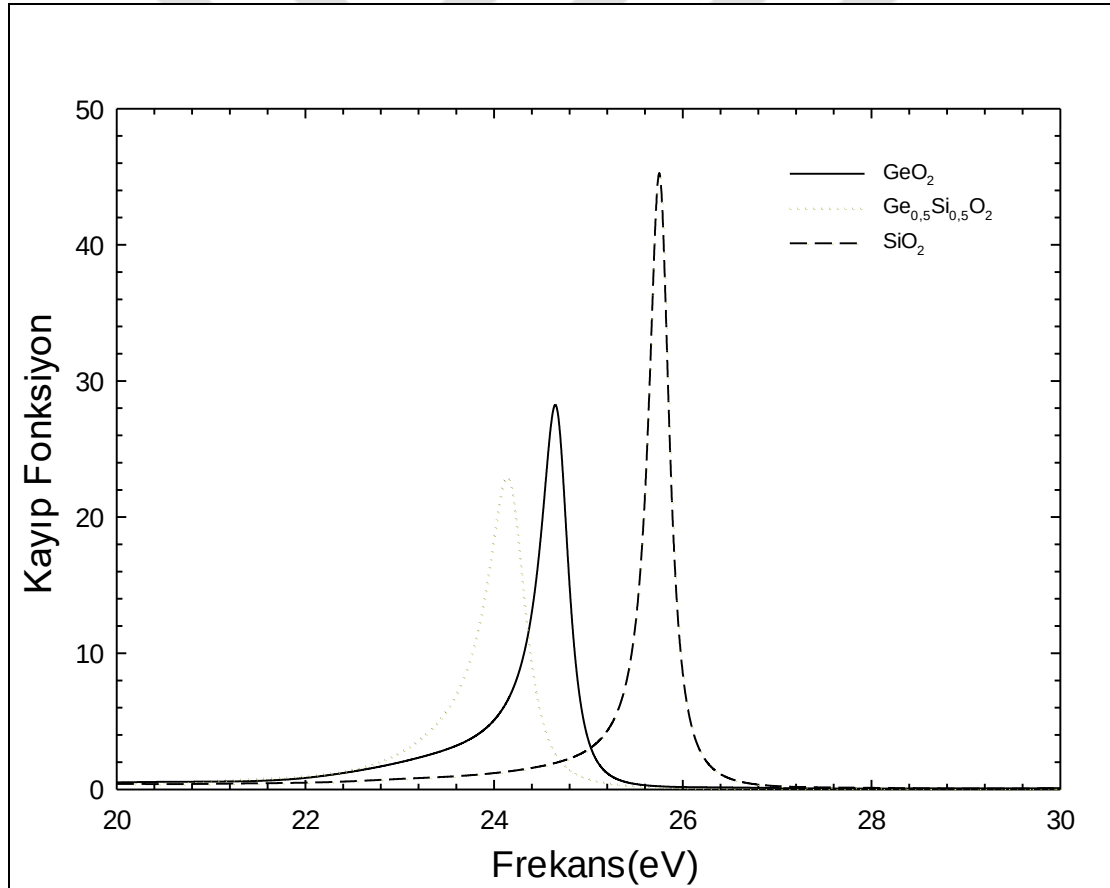
7.2.3. Kayıp fonksiyonun hesabı

Kayıp fonksiyonun değişimi ve Plasmon frekansları $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için Şekil.7-4’ te verildi.

Kayıp fonksiyon, valans bandının en alt yörüngesine iletkenlik bandının en üst yörüngesinden bir elektronun geçerken kaybettiği enerjinin değişimidir.

Buradaki ana pik değeri *plasmon frekansı* olarak bilinir. Plasmon frekansından büyük değerlerde yalıtkan olarak, küçük değerlerde ise alaşımlar metalik özellik gösterirler.

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımların için dielektrik fonksiyonun reel ve imajiner kısmından, elektronun kayıp fonksiyonu elde edildi ve sonuçlar Şekil 7.4'te gösterildi. Kayıp fonksiyonun temel piki plasmon frekansı olarak adlandırılmaktadır. Piki maksimum olduğu değerde dielektrik sabitinin imajiner kısmı minimum olmaktadır. X'e ($x=0-0,50-1$) bağlı olarak, plasmon frekansı 25,94 -24,66-24,57 eV değerlerini almaktadır. Pikten büyük değerlerde alaşımlar, yalıtkan olarak davranırken, küçük değerler de metal gibi davranır. Grafiklere bakıldığında 0-24,03 eV aralığında soğurmanın çok az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni dielektrik sabitinin imajiner kısmının bu frekans aralığında soğurma yapmasıdır.

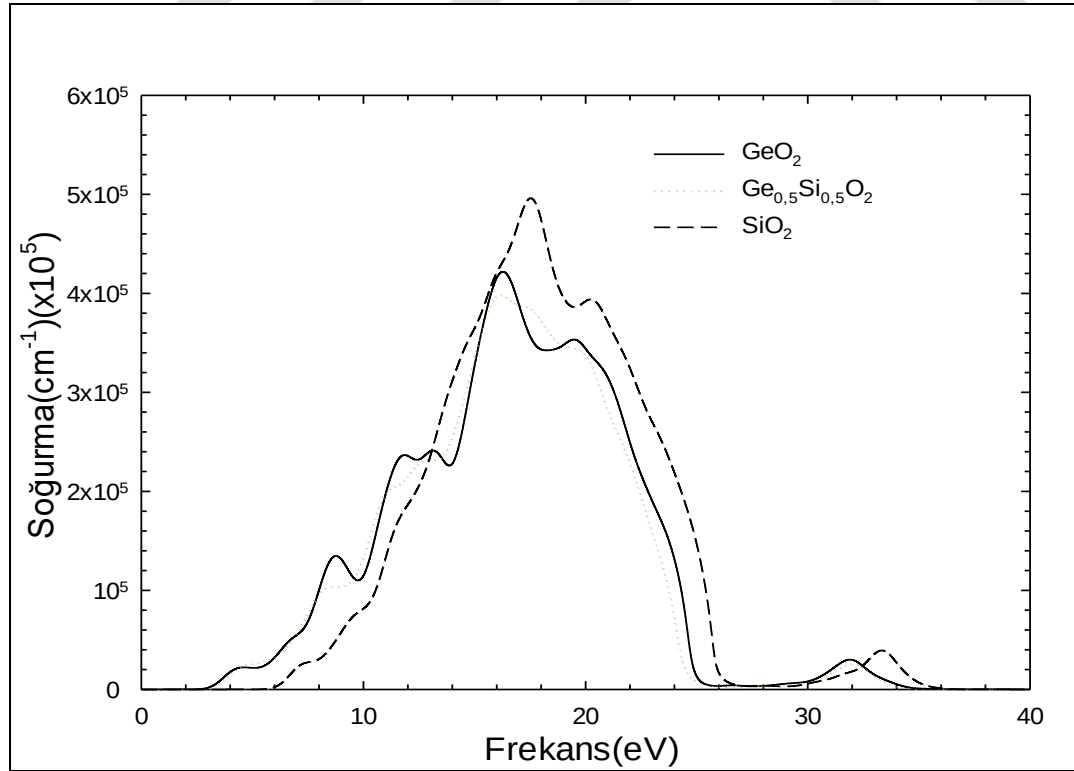


Şekil 7.4. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için kayıp fonksiyonu $L(\omega)$

7.2.4. Soğurma katsayısı

Soğurma katsayısı, materyalin birim uzunluğu başına üzerine düşen ışığı soğurmasını ifade eder. Gönderilen fotonun, materyal tarafından soğurulması için materyalin atomlarının uyarılma seviyelerinin enerjilerinden birine eşit olması gerekir. Aksi takdirde foton soğurulmadan atomu terk eder ya da yansır. Malzemenin karakterine göre gelen fotonun soğurulması belli şartlara bağlıdır. Soğurma sınırı malzemenin temel bant aralıklarında optik geçişlerin olmasıdır. Bantlar arası soğurma, katı bir maddenin bantları arasındaki elektronların optik geçiş yaparak uyarılmasıdır. Dielektrik fonksiyonun reel ve imajiner kısmından, elektronun soğurma katsayısı elde edildi ve sonuçlar; $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımı için Şekil 7.5’ te gösterildi.

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ için x katkılama değerlerine göre sırayla soğurma katsayı değerleri; 5,7 -2,77-2,58 eV olarak hesaplandı. Soğurma katsayısının yükselmeye başladığı nokta ile dielektrik fonksiyonun imajiner kısmının ve sönüm katsayısının yükselmeye başladığı değerlerin birbirine çok yakın olduğu görüldü.



Şekil 7.5. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için soğurma katsayı değerleri

7.3. Alaşımların Elastik Özellikleri

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için Elastik sabitleri DFT ile hesaplandı. Elastik sabitlerini kullanarak, Bulk modülü, Shear (kayma) modülü (G), Sıkıştırılabilirliği, B/G ve Poisson oranı (ν) oranını hesaplandı. Bulk modülü, Young modülü, Shear (kayma) modülü (G), sıkıştırılabilirliği, B/G oranı ve Poisson oranı (ν) malzemenin sertlik ve dayanıklılığı için önemli niceliklerdir.

$B/G > 1,75$ ise alaşım esnek, $B/G < 1,75$ ise kırılğan demektir. Bulk modülü (B) büyük olan alaşım daha az sıkıştırılabilir. Poission oranı esneklik için kullanılabilir. Malzemenin Poission oranı; $\nu > 1/3$ ise malzeme esnek olarak, $\nu < 1/3$ için ise kırılğan olarak davranabilir [14]. Poisson oranı (ν) = 0,25 ve (ν)= 0,5 değerleri katıların merkezinde kuvvetin alt ve üst sınırlarıdır [15].

Çizelge 7.3. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için hesapladığımız elastik sabitleri

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{22}	C_{55}	C_{23}
GeO_2	381.4	194.05	195.1	613.1	165.7	279.8			
$\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}$	444.1	-28.2	161.8 1	489.07	189.3	109.8	419.07	133.7	161.88
SiO_2	407.8	114.2	160.2	666.7	223.4	287.7			

Elde edilen verilere göre, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için, Bulk modülü (B), Shear (kayma) modülü(G), Sıkıştırılabilirlik, B/G ve Poisson oranı (ν) hesaplandı ve Çizelge 7.4’de gösterildi. GeO_2 alaşımının B/G oranı 1,75’ den büyük olduğu için esnek, $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ ve SiO_2 alaşımlarının B/G oranı 1,75’ den küçük olduğu için, kırılğan özelliğe sahip oldukları görüldü. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımlarının hepsi için Poisson oranı (ν) büyüklükleri 0, 25 ile 0, 5 aralığında olduğu için atomlar arası kuvvetler ağırlıklı olarak merkezi kuvvetlerdir. GeO_2 alaşımının poission oranı, 1/3’ den büyük olduğu için esnek, $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ ve SiO_2 alaşımları için 1/3’den küçük olduğu için kırılğan özellik gösterirler. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için, en büyük bulk modülü değeri, GeO_2 (271.12 GPa) içindir ve en az sıkıştırılabilen alaşımdır. Değeri 0.0036 1/GPa ‘dır. Sıkıştırılabilirlik x’ in artan değerine göre değişir, $\text{GeO}_2 < \text{SiO}_2 < \text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ şeklinde sıralanır.

Çizelge 7.4. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için DFT ile hesaplanan; bulk modülü, shear (kayma) modülü (g), sıkıştırılabilirlik, b/g ve poisson oranı (v) için hesaplanan değerleri

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$	Poisson Oranı (v)	Shear modülü (G)	B/G	Sıkıştırılabilirlik (1/GPa)	Bulk modülü(B)
GeO_2	0.41	154.1	1.76	0.0036	271.12
$\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$	0.29	146.8	1.56	0.0043	229.7
SiO_2	0.20	203.9	1.25	0.00409	255.13



8. SONUÇLAR

Bu çalışmada $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için yapısal, elektronik, optik özellikleri ve elastik sabitleri yoğunluk fonksiyon teorii (DFT)' yi temel alan CASTEP programı kullanılarak incelenmiştir. Değiş-tokuş korelasyonu olarak GGA alınmıştır. Castep programı ile sıfır basınç için Elastik sabitleri, elastik sabitlerine bağlı olarak; Bulk modülü (B), Shear (kayma) modülü (G), Sıkıştırılabilirlik, B/G, Poisson oranı (ν) ve Cauchy pressure hesaplanmıştır. Alaşımların için, elde ettiğimiz sonuçlar;

- i. $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ ve SiO_2 alaşımları için B/G oranı 1.75 küçük olduğu için kırılğan özelliğe sahiptirler.
- ii. Ge yerine Si eklendikçe Poisson oranı (ν) değerleri azalmaktadır.
- iii. Poisson oranı (ν) büyüklükleri 0.25 ile 0.5 aralığında olduğu için atomlar arası kuvvetler ağırlıklı olarak merkezi kuvvetlerdir.
- iv. Poisson oranı $\nu > 1/3$ ise alaşımlar esnek, $\nu < 1/3$ ise alaşımlar kırılğan olarak davranmaktadır. Buna göre alaşımlardan, $\text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ ve SiO_2 alaşımları kırılğan özellik gösterir.
- v. $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için, en büyük bulk modülü değeri, GeO_2 (271.12 GPa) içindir ve en az sıkıştırılabilen alaşımdır. Değeri 0.0036 1/GPa dır. Sıkıştırılabilirlik x ' in artan değerine göre değişir, $\text{GeO}_2 < \text{SiO}_2 < \text{Ge}_{0,50}\text{Si}_{0,50}\text{O}_2$ şeklinde sıralanır

$\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ alaşımları için Ge yerine Si eklendikçe yasak band aralığı, artmaktadır. Kromer-kronig bağıntılarından faydalanılarak; dielektrik sabitleri, kırılma indisi, soğurma katsayısı ve kayıp fonksiyonu hesaplandı. Tüm alaşımlar direkt bant geçişine sahip, yarı iletken özellik göstermektedirler. Soğurma katsayısının, dielektrik fonksiyonda sönüm katsayısı ve imajiner kısmın aynı değerlerde yükselmeye başladığı ve yasak enerji aralığına çok yakın değerler olduğu, dielektrik sabitinin reel kısmının ve kırılma indisinin benzer özellikler gösterdiği görülmektedir. Kayıp fonksiyonun temel piki, plasmon frekansı en yüksek enerji değerinde ($x = 0$) 25,94 eV değerini almıştır



KAYNAKLAR

1. Kittel, C. (1996). *Introduction to solid state physics*. (first edition). New York: John Wiley and Sons, 1-19.
2. Born, M., Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physiks*. 84, 457-460.
3. Aydoğan Ş. (2011) *Katıhal fiziği*. (Birinci Baskı), Ankara: Nobel Yayın Dağıtım, 25.
4. Martin, R. M. (2004). *Electronic structure*. Cambridge: Cambridge University Press, 73-85.
5. İnternet: Weber, S. (2016) VRML Structure Type gallery. JCrystalSoft URL: <http://www.jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st2.html> adresinden 2 Nisan 2019'da alınmıştır.
6. Deligöz, E. (2007). *İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) bileşiklerinin yapısal elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özelliklerinin ab initio yöntemlerle incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-78.
7. Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *proceeding of the national academy of science*, 50, 244-247.
8. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D. (1976). *Solid State Physics*.(First edition). Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1-30.
9. Grimvall, G. (1999). *Thermophysical properties of materials*.(First edition) Amesterdam: North Holland, 28.
10. Wang, J., Yip, S., Phillpot, S. R. and Wolf, D. (1993). Crystal instabilities at finite strain. *Physical Review Letters*, 71.
11. Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H., Hao, X., Liu, X., Meng, J. (2007). Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Physical Review B*, 76.
12. Gülseren, O., Cohen, R.E. (2002). High-pressure thermoelasticity of body-centered-cubic tantalum. *Physical Review B*, 65.
13. Bannikov, V. V., Shein, I. R., Ivanovskii. A. L. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Rapid Research Letters*, 3, 89.
14. Frantsevich, I. N., Voronov, F. F., Bokuta. S. A. (1983). *Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook*. (first edition). Kiev: Naukova Dumka, 60.
15. Liu, C. Chen, X. Ji, G. (2011) First-principles investigations on structural, elastic and electronic properties of SnO₂ under pressure. *Computational Materials Science*, 50.

16. Körözlü, N. (2009). *Cd_xZn_{1-x}X (X=Te, Se, S) alaşımlarının ve WP, Gd_x (X=Bi, Sb) bileşiklerinin temel fiziksel özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi (dft'ne dayalı yöntemlerle hesaplanması*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-75.
17. Hohenberg P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136, 864-871.
18. Jones, R., Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Review of Modern Physics*, 61, 689–746.
19. Kohn, W., Sham, L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review A*, 140, 1133-1138.
20. Gültekin, A. (2016). *Be_{1-x-y} Zn_xHg_ySe, Be_{1-x} Zn_xSe, Be_{1-x}Zn_xTe ve Be_{1-x}Zn_xS alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve optiksel özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 27-56.
21. Haug, A. (1972). *Theoretical solid state physics*. (First edition). New York: Pergamon, 20.
22. İnternet: (2016). *Dokuz Eylül Üniversitesi “Yoğunluk fonksiyoneli teorisi”* URL: <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> adresinden 15 Nisan 2019'da alınmıştır.
23. Kesici Z. (2010). *GaN yarı iletkeninde kusurlar ve kusurların etkisi: yoğunluk fonksiyonel teorisi (yft) hesaplamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-7.
24. Fock,V. (1930). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkorper problems. *Zeitschrift für Physic*, 61, 126-148.
21. Akkus, H. (2007). *SbSI kristalinin elektronik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulaması*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 76-113.
25. Erkisi, A. (2007). *Bazı bileşiklerin elektronik ve titreşim özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-57.
26. Akyar, Ö. (2009). *Density fonctional theory for trapped ultracold fermions*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-6.
27. Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., (1996). *Solid state physics simulations, the consortium for upper-level physics software* (First edition). New York: John Wiley, 45-59.

28. Hartree, D. R., (1928). The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field part I Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89-110.
29. Giannozzi, P., Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43.
30. Gonze, X., Allan, D. C. and Teter, M. P. (1992). Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Physical Review Letters*, 68, 3603-3606.
31. Laasonen, K., Csajka, F. and Parrinello, M. (June, 1992). Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory. *Chemical Physics Letters*, 194, 172-174.
32. Sprik, M., Hutter, J. and Parrinello, M., (1996). Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *The Journal Of Chemical Physics*, 105, 1142-115.
33. Öge, U. (2006). *Tek duvarlı (8,0) zig-zag karbon nanotüpten bor nitrür nanotüp sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-24.
34. Troullier N., Martins J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993-2006.
35. Perdew, P., Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45.
36. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41.
37. Fox, M. (2001). *Optical properties of solids, oxford master series in condensed matter physics*. (First edition). Oxford: Oxford University Press, 20.
38. Wooten, F. (1972). Optical properties of solids. (First edition). *New York: Academic Press*, 5.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SARIARSLAN Orkun
 Uyruğu
 Doğum tarihi ve yeri
 Medeni hali
 Telefon
 e-mail

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Fizik	2015
Lise	Bahçelievler Deneme Lisesi	2005

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Açı Eğitim Kurumları	Fizik Öğretmeni
2017-2018	Özel Ulaş Temel Lisesi	Fizik Öğretmeni

Yabancı Diller

İngilizce

Yayınlar

1. Sariarslan, O., Öztürk, M. K., Gültekin, A. (2018). *The Investigation of the Structural Electronical, Elastical, Thermodynamical, Dynamical and Optical Properties of $Ge_{1-x}Si_xO$ Metal Oxides Using the Ab-Initio Method*. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences Sempozyumunda sunuldu, Ankara.

Hobiler

Yüzme, kitap okuma, tiyatro





GAZİ GELECEKTİR...