

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

**BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI KRİSTALLERİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK, OPTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Nurullah SEÇUK
DANIŞMAN: Prof. Dr. Harun AKKUŞ

VAN-2023

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

**BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI KRİSTALLERİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK, OPTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet Nurullah SEÇUK

VAN- 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Harun AKKUŞ danışmanlığında, Mehmet Nurullah SEÇUK tarafından sunulan “BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI Kristallerinin Yapısal, Elastik, Elektronik, Optik, Dinamik Ve Termodinamik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Fethi SOYALP

İmza:

Üye: Prof. Dr. Harun AKKUŞ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Hüsnü KOÇ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Şevket ŞİMŞEK

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat AYCIBİN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Mehmet Nurullah SEÇUK

ÖZET

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI KRİSTALLERİNİN YAPISAL, ELASTİK, ELEKTRONİK, OPTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

SEÇUK, Mehmet Nurullah
Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Ocak 2023, 126 sayfa

Bu çalışmada hegzagonal topolojik yarıiletken özelliği gösteren BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI'nın yapısal, dinamik, termodinamik, elastik, elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında ab-initio hesapları ile spin-orbit etkileşimi kullanılmaksızın çalışıldı.

Yapısal optimizasyon sonrasında hegzagonal kristallerin temel durum dinamik ve termodinamik özelliklerinden fonon dispersiyonları, fonon durum yoğunluğu, Helmholtz serbest enerjisi, iç enerji, entropi ve sabit hacim ısı sığasının sıcaklığa bağlı değişimi, elastik özelliklerden elastik sertlik ve uyum sabitleri, kararlılık koşulları ve ilgili elastik özellikler, elektronik özelliklerden elektronik bant yapısı, kısmi durum yoğunluğu ve toplam durum yoğunluğu ve optiksel özelliklerden optik dielektrik fonksiyonlar, kırıcılık indisi, sönüm ve soğrulma katsayıları, yansıtıcılık katsayısı, etkin valans elektronları sayısı, hacim ve yüzey kayıp fonksiyonları çalışıldı.

Bu çalışmanın sonuçları benzer teorik çalışmalara paraleldir ancak yoğunluk fonksiyoneli teorisinin doğasından ve de bizmut telluro Halitlerin topolojik özelliklerinden kaynaklanan sebeplerle deneysel sonuçlarla arasında farklar bulunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Abinit, Bismut telluro halit, Dinamik, Elastik, Elektronik, Hegzagonal, Optik, Termodinamik, Yapısal, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELASTIC, ELECTRONIC, OPTIC, DYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BiTeCl, BiTeBr and BiTeI CRYSTALS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SECUK, Mehmet Nurullah
Ph.D. Thesis, Department of Physics
Supervisor: Prof. Dr. Harun AKKUS
January 2023, 126 pages

In this study among physical properties of hexagonal topological semiconductors of BiTeCl, BiTeBr and BiTeI structural, dynamic, thermodynamic, elastic, electronic and optical features were studied with ab-initio calculations under density functional theory without spin orbit interaction (SOI). After structural optimization, ground state dynamic and thermodynamic properties of hexagonal crystals such as phonon dispersion, phonon density of states, change in Helmholtz free energy, internal energy, entropy and constant volume specific heat by increasing temperature, elastic properties as elastic stiffness and compliance constants, stability conditions and related elastic properties, electronic properties such as electronic total density of states (TDOS), partial density of states (PDOS) and electronic band structure and optical features such as optical dielectric functions, refraction index, reflection, extinction and absorption coefficients, reflectivity, effective number of valance electrons, loss functions for volume and surface were investigated.

Results of this study is paralel to similar theoretical studies but differs partialley from experimental results due to nature of dft calculations and topological properties of bismuth telluro halids.

Keywords: Abinit, Bismuth telluro halids, Density functional theory, Dynamic, Elastic, Electronic, Hexagonal, Optic, Structural, Thermodynamic.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Harun AKKUŞ'a teşekkür ederim. Ayrıca, tezi yazarken format konusunda ciddi yardımını gördüğüm Dr. Ömer Faruk ÖZDEMİR'e, kontrollerde düzeltmelerde kıymetli vaktini ayıran Kadir SELÇUK'a ve de sabırla destekçim olan ve de çalışma şartlarımı hazırlayan aile fertlerime teşekkürlerimi sunarım.

2023

Mehmet Nurullah SEÇUK



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kaynak Bildirileri	3
2. TEORİK BİLGİLER	5
2.1. Kristal Yapı.....	5
2.1.1. Düz örgü ve örgü parametreleri	5
2.1.2. Kristallerin sınıflandırılması: Bravais örgüleri	6
2.1.3. Ters örgü.....	7
2.1.4. Brillouin bölgeleri, indirgenemez Brillouin bölgeleri, yüksek simetri noktaları	8
2.2. İkili ve Çoklu Parçacık Problemi	9
2.2.1. İkili parçacık problemi.....	10
2.2.2. Çoklu parçacık problemi.....	11
2.3. Skaler, Vektörel ve Tensörel Büyüklükler	12
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)	13
3.1. Giriş	13
3.1.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin kullanım alanları.....	14
3.1.2. Fonksiyonel.....	15
3.1.3. Yoğunluk	15
3.1.4. Periyodik potansiyel ve Bloch dalga fonksiyonu.....	16
3.1.5. YFT (DFT) öncesi: kronoloji.....	17

	Sayfa
3.1.6. Born-Oppenheimer adiyabatik yaklaşımı	18
3.1.7. Hartree (tek-elektron) yaklaşımı ve öz-uyumlu alan.....	19
3.1.8. Hartree-Fock teorisi, korelasyon enerjisi, Slater determinantı	21
3.1.9. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi.....	23
3.2. Hohenberg - Kohn: Homojen Olmayan Elektron Gazı.....	25
3.2.1. Varlık teoremi	26
3.2.2. Varyasyonel teorem.....	26
3.3. Kohn - Sham: Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-uyumlu Denklemler	27
3.4. Değişim ve Korelasyon Yoğunluk Fonksiyonelleri.....	30
3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları (DFT).....	31
3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	32
3.5.1.1. LDA: Giriş.....	32
3.5.1.2. LSDA: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı.....	32
3.5.1.3. LDA: Güçlü yönleri	33
3.5.1.4. LDA: Zayıf yönleri	33
3.5.2. Genelleştirilmiş gradidiyent yaklaşımı (GGA).....	34
3.5.2.1. GGA: Giriş	34
3.5.2.2. GGA: Güçlü yönleri.....	35
3.5.2.3. GGA: Zayıf yönleri.....	35
3.5.3. Meta-GGA	36
3.5.4. Tam değişim (Exact exchange-EXX).....	37
3.5.5. Hibrit yaklaşımlar.....	37
3.5.6. Bazı yaklaşımların karşılaştırılması	38
3.5.6.1. Atom ve moleküller içeren hesaplamalarda.....	38
3.5.6.1.1. Sadece değişim içeren yaklaşımlar	38
3.5.6.1.2. Sadece korelasyon içeren yaklaşımlar.....	39
3.5.6.2. Katılarda değişim-korelasyon içeren yaklaşımlar	39
3.5.7. Psüdotansiyel metodu.....	43

4. KATILARIN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE BUNLARIN ABINIT İLE HESAPLANMA YÖNTEMLERİ.....	47
4.1. Yapısal özellikler	47
4.1.1. Örgü parametreleri ve indirgenmiş koordinatlar.....	47
4.1.2. Birim hücre ve birim hücre hacmi.....	48
4.1.3. İlkel hücre ve ilkel hücre hacmi	48
4.1.4. Kesme potansiyeli optimizasyonu.....	49
4.1.5. Uygun bölmeleme (ngkpt) ve k noktaları sayısının (nkpt) optimizasyonu	49
4.1.6. Hacim optimizasyonu	50
4.1.7. Atomik optimizasyon	50
4.2. Elastik Özellikler.....	50
4.2.1. Elastik sabitler	50
4.2.1.1. Elastik tensör ve indirgenmiş elastic tensör	51
4.2.1.2. Elastik sabitler ve yapısal kararlılık şartları	52
4.2.2. Bulk (hacim) modülü (B).....	56
4.2.3. Shear (kayma) modülü (G)	56
4.2.4. Young modülü (E).....	57
4.2.5. Lineer (f) ve ortalama (β) sıkıştırılabilirlik katsayıları.....	57
4.2.6. Poisson oranı.....	58
4.2.7. İşlenebilirlik (machinability) (μ_M) katsayısı	58
4.2.8. Pugh göstergesi (kırılganlık/esneklik göstergesi)	58
4.2.9. Anizotropi, zener anizotropisi, kayma(shear) anizotropisi ve evrensel anizotropi indisleri.....	59
4.2.10. Madde içerisinde enine, boyuna, ortalama ses hızları, Debye sıcaklığı 61	
4.3. Elektronik Özellikler	62
4.3.1. Elektronik bant yapısı.....	62
4.3.2. Durum yoğunluğu (DOS)	64

	Sayfa
4.4. Dinamik Özellikler	64
4.4.1. Fonon bant yapısı ve grafiği	64
4.4.2. Fonon durum yoğunluğu ve grafiği (PHDOS).....	67
4.5. Termodinamik Özellikler.....	67
4.5.1. Helmholtz serbest enerjisi (F)	68
4.5.2. İç enerji (E)	68
4.5.3. Entropi (S).....	69
4.5.4. Isı sığası (C_V)	69
4.6. Optik Özellikler.....	70
4.6.1. Reel, sanal, statik ve etkin dielektrik fonksiyonlar	73
4.6.2. Valans (değerlik) elektronlarının etkin sayısı.....	74
4.6.3. Kırıcılık indisi	75
4.6.4. Optik sönüm katsayısı fonksiyonu	75
4.6.5. Optik soğrulma katsayısı fonksiyonu	76
4.6.6. Optik iletkenlik katsayısı fonksiyonu.....	77
4.6.7. Yüzey ve hacim boyunca optik kayıp katsayıları	77
4.6.8. Yansıtıcılık ve geçirgenlik katsayıları fonksiyonları.....	78
5. BULGULAR.....	81
5.1. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Yapısal Özellikler	84
5.1.1. Kesme potansiyeli optimizasyonu ve kesme potansiyeli-toplam enerji grafikleri	84
5.1.2. Ngkpt(nkpt)-toplam enerji optimizasyonu	85
5.1.3. Toplam enerji -hacim optimizasyonu ve ilgili grafikleri.....	86
5.1.4. Atomik optimizasyon ve ilgili grafikler	88
5.2. Elastik Sabitler ve Yapısal Kararlılık.....	89
5.2.1. Diğer elastik özellikler.....	89
5.3. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Elektronik Özellikler.....	90

	Sayfa
5.3.1. Durum Yoğunluğu.....	91
5.3.2. Elektronik bant yapısı.....	95
5.4. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Dinamik Özellikler	97
5.4.1. Fonon bant yapısı ve fonon durum yoğunluğu grafikleri.....	98
5.5. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Termodinamik Özellikler	99
5.6. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Optik Özellikler	102
5.6.1. Reel ve sanal dielektrik fonksiyonlar	102
5.6.2. Yüzey ve hacim boyunca optik kayıp fonksiyonları.....	104
5.6.3. Optik sönüm katsayısı	106
5.6.4. Optik soğrulma katsayısı	108
5.6.5. Yansıtıcılık katsayısı	109
5.6.6. Kırıcılık indisi	110
5.6.7. Valans elektronlarının etkin sayısı.....	111
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	113
KAYNAKLAR.....	119
ÖZ GEÇMİŞ.....	125



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. On sekiz elementin farklı yaklaşımlarla hesaplanmış iyonlaşma enerjileri: Deneysel, LSDA, GGA-PW91, GGA-BLYP, M-GGA, HF ve KLICS (Kohanoffve Gidopoulos, 2003).....	40
Çizelge 3.2. On dört molekülün farklı yaklaşımlarla hesaplanmış atomizasyon enerjileri: Deneysel, LSDA, GGA-PBE, M-GGA (PKZB), HF, MP2. KLICS, B3LYP, GL2 ve ISI (Kohanoffve Gidopoulos, 2003)	41
Çizelge 3.3. On iki kristal (geçiş metalleri dahil) için bulk modülü ve 55 molekül için harmonik frekansların LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel verilerden sapma yüzdeleri (Harrison, 2001).....	41
Çizelge 3.4. On iki kristal (geçiş metalleri dahil) için birim hücre hacmi ve 23 molekül için açılmalı bağ uzunluklarının LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel veriler ile karşılaştırılması (Harrison, 2001)	41
Çizelge 3.5. Atomizasyon enerjilerinin LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel sonuçları ile karşılaştırılması (Harrison, 2001)	42
Çizelge 5.1. BiTeX grubu için yapılacak hesaplamalarda kullanılacak programlar	81
Çizelge 5.2. BiTeX için Monkhorst-Pack mesh grid ve k noktaları.....	82
Çizelge 5.3. BiTeX için deneysel ve hacim optimizasyonundan elde edilen acell değerleri	86
Çizelge 5.4. BiTeX için deneysel ve atomik optimizasyonundan elde edilen acell değerleri	88
Çizelge 5.5. BiTeX için deneysel ve atomik optimizasyonundan elde edilen xred değerleri	88
Çizelge 5.6. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için hesaplanan elastik sabitler.....	89
Çizelge 5.7. BiTeX'e ait bazı elastik özelliklerin hesaplanan değerleri	90
Çizelge 5.8. BiTeCl'e ait bant aralığı için bulunan bazı deneysel ve teorik sonuçlar	95
Çizelge 5.9. BiTeBr'e ait bant aralığı için bulunan deneysel ve teorik sonuçlar.	96
Çizelge 5.10. BiTeI'ya ait bant aralığı için bulunan deneysel ve teorik sonuçlar	97



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. a) Düz örgü, b) Eşdeğer noktalar,c) Örgü parametreleri (Wikipedia, 2022)....	5
Şekil 2.2. a) Kübik yapı, b) Tetragonal yapı, c) Ortorombik yapı, d) Rombohedralyapı, e) Hegzagonal yapı, f) Monoklinik yapı, g) Triklirik yapı (Wikipedia, 2022).	7
Şekil 2.3. a) Ters örgü, b) Eşdeğer noktalar (Wikipedia, 2022).....	8
Şekil 2.4. a) 2 boyutta Brillionbölgeleri, b) fcc yapı için Brillion bölgeleri (Wikipedia, 2022).....	8
Şekil 2.5. a) İki boyutta İ.B.B. (Kare, dikdörtgen, altıgen), b) Üç boyutta İ.B.B. (Kübik, tetragonal, hegzagonal) (Wikipedia, 2022).....	9
Şekil 2.6. İkili parçacık sistemleri: a) Güneş ve Dünya, b) Dünya ve Ay, c) Hidrojen atomu.....	10
Şekil 2.7. Çoklu parçacık sistemleri: a) Üçlü parçacık sistemi, b) Dörtlüparçacık sistemi, c) Çoklu parçacık sistemi.	11
Şekil 3.1. a) $f(x)$ fonksiyonu, b) $F[f(x)]$ fonksiyoneli.	15
Şekil 3.2. Bloch potansiyeli.....	16
Şekil 3.3. Kohn-Sham yönteminin kullanılabildiği hesaplamalar.	30
Şekil 3.4. Homojen olmayan elektron gazından seçilen ve yerel olarak homojen olanbölgeler.	32
Şekil 3.5. Bant aralığı hesaplamada DFT, Hartree-Fock ve Hibrit (B3LYP) yaklaşımlarının deney sonuçlarıyla genel bir karşılaştırılması.	38
Şekil 3.6. Kuartz için LDA, PW91 ve PBE yaklaşımları ile yapılan bulk modülü hesaplamalarının sonuçlarının deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması (Kozinsky, 2018).	42
Şekil 3.7. Kuartz-Stishotivite için LDA, PW91 ve PBE yaklaşımları ile yapılan geçiş basıncı hesaplamalarının deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması (Kozinsky, 2018).	43
Şekil 3.8. DFT altında bazı yaklaşımlar ve aralarındaki ilişkiyi gösteren sembolik şema (Kozinsky, 2018).	43

Şekil	Sayfa
Şekil 3.9. Elektronun gerçek potansiyeli, gerçek dalga fonksiyonu ve psüdotansiyeli ve psüdo dalga fonksiyonu.....	44
Şekil 4.1. Hegzagonal yapı örnekleri a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI ve d) Hegzagonal yapı için örgü parametreleri ($a, c, \alpha = \beta = 90^0$ ve $\gamma = 120^0$) (Akrap ve ark., 2014).	48
Şekil 5.1. Kesme potansiyelinin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.....	85
Şekil 5.2. nkpt'nin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.	85
Şekil 5.3. a) Hacmin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.	87
Şekil 5.4. Basıncın toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr c) BiTeI.	87
Şekil 5.5. Basıncın hacme göre değişimi a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.....	87
Şekil 5.6. Ters uzayda birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları ve seçilen rotalar: a) BiTeCl için b) BiTeBr ve BiTeI için.	91
Şekil 5.7. BiTeCl'de tek atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Klor için; d) BiTeCl için toplam durumyoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).....	91
Şekil 5.8. BiTeCl'de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Klor için; d) BiTeCl için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).	92
Şekil 5.9. BiTeBr'de tek atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeBr için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).....	92
Şekil 5.10. BiTeBr'de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeBr için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).	93
Şekil 5.11. BiTeI'de tek atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeI için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).....	93

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. BiTeI’de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) İyot için; d) BiTeI için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerjisi sıfır olarak alınmıştır).	94
Şekil 5.13. BiTeCl için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerjisi sıfır olarak alınmıştır).	95
Şekil 5.14. BiTeBr için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerjisi sıfır olarak alınmıştır).	96
Şekil 5.15. BiTeI için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerjisi sıfır olarak alınmıştır).	97
Şekil 5.16. BiTeCl için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.	98
Şekil 5.17. BiTeBr için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.	99
Şekil 5.18. BiTeI için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.	99
Şekil 5.19. BiTeCl için a) Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerji (E), b) Entropi (S) ve sabit-hacimde ısı sığasının (C_V) sıcaklığa bağlı grafikleri.	100
Şekil 5.20. BiTeBr için a) Helmholtz serbest enerjisi (F), b) iç enerji (E), c) Entropi (S)	101
Şekil 5.21. BiTeI için a) Helmholtz serbest enerjisi (F), b) iç enerji (E), c) Entropi (S) ve d) sabit-hacimde ısı sığasının (C_V) sıcaklığa bağlı grafikleri.	102
Şekil 5.22. Dielektrik fonksiyonun sanal ve reel kısımları a) BiTeCl-x eksenini için, b) BiTeCl-z eksenini için, c) BiTeBr-x eksenini için, d) BiTeBr-z eksenini için, e) BiTeI-x eksenini için ve f) BiTeI-z eksenini için.	103
Şekil 5.23. Hacim ve yüzey boyunca optik kayıp fonksiyonları a) BiTeCl-x eksenini için, b) BiTeCl-z eksenini için, c) BiTeBr-x eksenini için, d) BiTeBr-z eksenini için, e) BiTeI-x eksenini için ve f) BiTeI-z eksenini için.	105
Şekil 5.24. Optik sönüm katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.	106
Şekil 5.25. Optik soğrulma katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b)	108
Şekil 5.26. Yansıtıcılık katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.	109

Şekil 5.27. Kırıcılık indisi fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için (Enerjiye göre), b) BiTeCl-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre), c) BiTeBr-x ve z eksenleri için (Enerjiye göre), d) BiTeBr-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre), e) BiTeI-x ve z eksenleri için (Enerjiye göre), f) BiTeI-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre)..... 111

Şekil 5.28. Valans elektronlarının etkin sayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için..... 112



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
B	Bulk (hacim) modülü
Bi	Bizmut
BiTeCl	Bizmut Tellüro Klorür
BiTeBr	Bizmut Tellüro Bromür
BiTeI	Bizmut Tellüro İyodür
Br	Brom
C	Elastik Sertlik Tensörünün
Cl	Klor
C_v	Isı Sığası
E	İç enerji
E	Toplam enerji
E	Young modülü
f	Lineer sıkıştırılabilirlik katsayısı
F	Helmholtz serbest enerjisi
G	Shear (kayma) modülü
H	Hamiltonyen
I	İyot
k	Optik sönüm katsayısı fonksiyonu
L_v	Hacim boyunca optik kayıp fonksiyonu
L_s	Yüzey boyunca optik kayıp fonksiyonu
n	Kırıcılık İndisi
N_{eff}	Etkin elektron sayısı
R	Yansıtıcılık katsayısı
S	Entropi
T	Geçirgenlik katsayısı

Simgeler

Açıklama

T	Kinetik Enerji
Te	Tellür
V	Potansiyel Enerji
ϵ	Dielektrik Fonksiyonu
β	Ortalama sıkıştırılabilirlik katsayısı
μ_M	İşlenebilirlik (machinability) katsayısı
Ψ	Dalga Fonksiyonu
n	Elektron Yoğunluğu
α	Optik soğrulma fonksiyonu
σ	Optik iletkenlik fonksiyonu

Kısaltmalar

Açıklama

1.B.B.	Birinci Brillouin Bölgesi
akb	Atomik Kütle Birimi
Abinit	Ab Initio Calculations (Başlangıç Hesaplamaları)
BiTeX	Bizmut Telluro Halid
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States (Durum Yoğunluğu)
Ecutf	Kesme Potansiyeli Enerjisi
EMD	Elektromanyetik Dalga
Etot	Toplam Enerji
EXX	Exact Exchange (Tam Değişim)
GGA	General Gradient Approach (Genelleştirilmiş Yoğunluk Yaklaşımı)
İ.B.B.	İndirgenemez Brillouin Bölgesi
LDA	Local Density Approach (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)
LDOS	Local Density of States (Yerel Durum Yoğunluğu)

Kısaltmalar**Açıklama**

LO	Longitudinal Optik (Boyuna Optik) Mod
LSDA	Local Spin Density Approach (Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı)
ngkpt	Number of Grids for k Points (k Noktaları İçin Uygun Bölmeleme Sayısı)
nkpt	Number of k Points (k Noktaları Sayısı)
PDOS	Partial Density of States (Kısmi Durum Yoğunluğu)
PHDOS	Phonon Density of States (Fonon Durum Yoğunluğu)
S	Elastik Compliance (Uyum) Tensörü
SOI	Spin Orbit Interaction
TDOS	Total Density of States (Toplam Durum Yoğunluğu)
TO	Transverse Optik (Enine Optik) Mod
YFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi



1. GİRİŞ

Kristal yapılar, sahip oldukları çok farklı özellikler sebebiyle teknolojik olarak pekçok kullanım imkânı bulmuşlardır. Sahip olduğu atomlara ve bunların dizilişine göre kristaller farklı singoniler, her singoni içerisinde farklı uzay grupları oluşturabilmekte, kimyasal içerik ve atomlar arası farklı etkileşimler sonucu dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik, ferroelektrik ve daha pek çok özellikler sergilemektedirler. Bu özelliklerden her biri malzemenin farklı teknolojik kullanımlara açık olmasını sağlar. Basınca duyarlı kuartz gibi piezoelektrik malzemeler dokunmatik ekranlardan, alarm sistemleri ve yapay derilere kadar, ısıya duyarlı ZnO gibi piroelektrik malzemeler termal kameralar ve gece görüş sistemlerinde, elektrik alan değişimine histeris eğrisiyle tepki veren BaTiO₃ gibi ferroelektrikler ise özellikle yarıiletken özellikleri de varsa çok hızlı çalışan hafıza elemanı üretiminde kullanılabilmekte, yeni ve hızlı teknolojik araçların üretiminde umut vaat etmektedirler.

Ferroelektrik özellik ilk olarak 1920 yılında Valasek tarafından Rochelle tuzu diye bilinen (NaKC₄H₄O₆.4H₂O) sodyum potasyum tartarat tetrahidratta gözlemlendi. Rochelle tuzunun elektrik alana karşı tepkisi, ferromanyetik malzemelerin manyetik alana gösterdikleri tepkiye benzer bir histeris eğrisi şeklinde olup, -18 °C ve +24 °C arasında kendiliğinden polarize olan faza sahip, iki adet Curie sıcaklığı olan, oldukça yüksek dielektrik ve piezoelektrik tepkileri vardı. Sonradan KDP ve ADP olarak adlandırılacak olan KH₂PO₄ (potasyum dihidrojen fosfat) ve NH₄H₂PO₄ (amonyum dihidrojen fosfat) üzerinde de çalışmalar yapılmış, ilkinin ferroelektrik özellikler gösterirken, diğerinin göstermediği (daha sonra aslında ADP'nin antiferroelektrik madde olduğu) anlaşılmıştır (Lines ve Glass, 1977).

Yarıiletken ferroelektriklerden ilk keşfedilene BaTiO₃ kristali olup (Wul ve Goldman, 1945), yasak bant aralığı 3 eV'tur. Rochelle tuzu (NaKC₄H₄O₆.4H₂O), KDP (KH₂PO₄) ve izomorf yapılarının ferroelektrik özellik göstermeleri içerdikleri hidrojen bağlarına atfedilirken, BaTiO₃'ün hidrojen bağı yoktu ve ferroelektrik özellik gösteriyordu. Bu ferroelektrik özelliğin hidrojen bağı ile ilgili olmadığını gösteriyordu. BaTiO₃ seramiğinin birkaç tane ferroelektrik fazının yanı sıra paraelektrik fazı da mevcut olup, bu paraelektrik faz kristal yapısı merkezi simetrik kübik perovskit olan ve

birim hücresinde sadece tek atom içeren üzerinde teorik olarak da çalışması çok kolay bir malzemedir. Sonrasında ABO_3 formunda pek çok ferroelektrik kristal keşfedilmiştir (Matthias, 1949; Matthias ve Remaika, 1949; Shirane ve ark., 1957).

1960'ların başında fotoiletken olup $A^V B^{VI} C^{VII}$ grubuna ait olan SbSI gibi bazı bileşiklerin ferroelektrik özellikler gösterdiği anlaşıldı (Fatuzzo ve ark, 1962; Nitsche ve ark, 1964). SbSI bir yarıileken ferroelektrik olup, bant aralığı 2 eV'tur. Takip eden yıllarda geniş yasak bant aralığına sahip $A_2^V B_3^{VI}$ ve dar yasak bantlı $A^{IV} B_3^{IV}$ bileşiklerinde de ferroelektrik özellikler olduğu anlaşıldı. Yarıiletken ferroelektriklerin yoğun bir şekilde çalışılması (Scott ve ark., 1989; Uchino, 2000; Soyalp, 2006; Erdiñç, 2006; Akkuş, 2007; Bingöl ve ark., 2015) başlıca şu sebeplere bağlanabilir:

1. Ses dönüştürücü, sonar dedektörü ve hafıza elemanları olarak da kullanılabilme olanakları,
2. Klasik malzemelere göre daha verimli olmaları,
3. Üretim maliyetlerinin nispeten düşük olması,
4. Çok fonksiyonlu malzemeler olmaları.

Ferroelektrik malzemelerin çok fonksiyonlu olması, daha verimli ve ucuz maliyetli olarak üretilibilmeleri gibi faktörler bu sahaya olan ilgiyi arttırmış, özellikle yeni nesil ferroelektrik malzemeler ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yeni nesil $A^V B^{VI} C^{VII}$ grubu ferromanyetik malzemelerden bizmut tellürohalitlerin sahip oldukları Rashba yarılması özelliğinden dolayı spintronik teknolojisinde hafıza malzemesi olarak kullanılmaya aday olmaları, hacim kısmında yalıtkan özellik gösterirken kesim yüzeyine göre n-tipi ya da p-tipi yarıiletken karakter sergileyen topolojik yarıiletken olmaları gibi özellikleri bunları araştırmaların ilgi odağı yapmıştır (Shevelkov, 1995; Kulbachinskii ve ark., 2012; Sakano ve ark., 2013; Zhiyong ve ark., 2013).

Umut vaat edici yeni nesil ferroelektrik malzemelerden BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin yapısal, elastik, elektronik, dinamik, termodinamik ve optik özelliklerini içeren toplu bir literatür çalışmasının olmaması sebebiyle bu çalışma kapsamında bahsi geçen malzemelerin yukarıda verilen fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli (DFT) teorisi altında Abinit ile genel gradiyent yaklaşımı (GGA) ve yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılarak hesaplar yapılmış, yapısal optimizasyondan elde edilen sonuçlar deneysel veriler ile karşılaştırılınca LDA sonuçları referans alınıp hesaplamalar tamamlanmıştır.

1.1. Kaynak Bildirişleri

Horak (1970), BiTeI için optik soğrulma ve yansıtıcılık ölçümleri ile elektronik bant aralığı hesaplaması yaptı.

Lostak ve ark. (1980), BiTeI kristalinin optik özelliklerini teorik olarak çalıştılar.

Shevelkov ve ark. (1995), x-ışını toz kırınımı ile BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin P63mc uzay grubu ve 6mm nokta grubuna ait çift katmanlı hegzagonal yapıda olduklarını tespit edip deneysel olarak özgü parametrelerini hesapladılar.

Sobolev ve ark. (2004), BiTeI kristalinin dielektrik geçirgenliğini hesaplamalı olarak çalıştılar.

Kulbachinskii ve ark. (2011), Bridgman metodu ile büyütülen tek kristal BiTeI ve BiTeBr'e ait termoelektrik özelliklerden iletkenliğin sıcaklığa bağılılığı, Seebeck katsayısı ve termal iletkenlik $5 < T < 300$ K sıcaklık aralığı için çalışıldı.

Ishizaka ve ark. (2011), BiTeI hakim kısmında dev Rashba tipi spin yarılmalarını çalıştı.

Eremeev ve ark. (2012), bizmut tellürohalitlerin yüzeyinde iki boyutlu ideal elektron sistemleri için dev Rashba spin yarılmalarını hesapladılar.

Kulbachinskii ve ark. (2012), BiTeBr ve BiTeI için yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımda spin-orbital etkileşimini hesaba katarak elektronik bant yapısını hesaplamaları yaptılar.

Sklyadneva ve ark. (2012), BiTeI ve BiTeCl kristallerinin örgü dinamiklerini ve titreşim özellikleri üzerinde spin-orbital etkileşiminin tesirlerini yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon formalizmi ile çalıştı.

Sakano ve ark. (2013), açısız çözünürlüklü fotoemisyon spektroskopisi kullanarak BiTeX (X = I, Br, and Cl) yüzeyleri yakınında 2 boyutlu yüksek polarizasyonlu elektron birikim katmanlarını tespit ettiler.

Zhiyong ve ark. (2013), tüm elektron ab initio hesaplamaları ile BiTeCl ve BiTeI için gövde kısmında dev Rashba yarılmalarını olduğunu buldular.

Rusinov ve ark. (2013), bizmut tellürohalitlerde Rashba tipi spin yarılmaları olayına çoklu cisim etkilerini çalıştılar.

Landolt ve ark. (2013), BiTeCl kristalinin valans ve iletkenlik bantları arasında dev Rashba yarılmasını hem yüzey hem de hacim için çalıştılar.

Akrap ve ark. (2014), çift katmanlı BiTeBr ve BiTeCl için karşılaştırmalı optik özellikleri Raman spectrumu ile çalıştılar.

Tournier-Colletta ve ark. (2014), BiTeI yüzeyinin atomik ve elektronik özelliklerini çalıştılar ve Te atomu ile biten yüzeyde oluşan deplasman bölgesinin o yüzeye p-n eklemi özelliği kazandırdığını buldular.

Zhou ve ark. (2017), Raman spektroskopisi ile katmanlı BiTeCl yapısının titreşim modlarını çalıştılar.

Eremev ve ark. (2018), BiTeBr kristalinin yüzey ve hacim enerji seviyeleri üzerinde Rashba yarılmasını çalıştılar.

Güler-Kılıç ve Kılıç (2019), BiTeI kristalinde spin-orbital yarılmasının gerinim ile değişimini çalıştılar.

2. TEORİK BİLGİLER

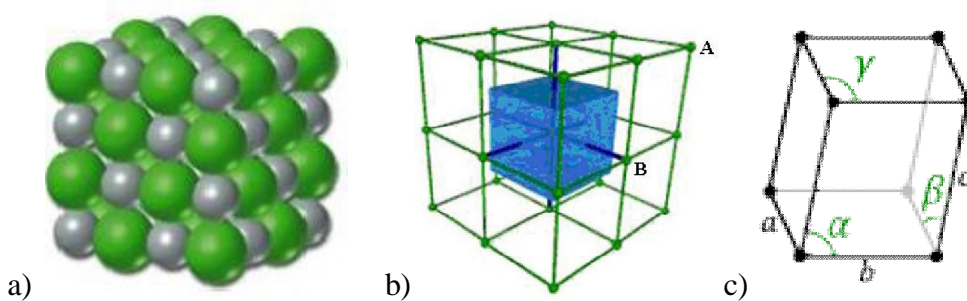
2.1. Kristal Yapı

Tabiattaki katı maddeler atomik dizilişlerine göre amorf veya kristal yapılar olarak gruplandırılırlar. Amorf katılarda düzenli bir atomik dizilim bulunmaz. Kristallerde ise maddeyi oluşturan atomlar veya moleküller belli bir düzene göre dizilirler ve bu da kristal yapının periyodik olmasını sağlar. Kristal yapı, örgü ve atom (veya atom gruplarının) uzaydaki düzenli ve periyodik dizilişinden oluşur.

2.1.1. Düz örgü ve örgü parametreleri

Düz örgü, kristal yapıyı oluşturan atom veya moleküllerin uzayda monte edilmiş gibi durduğu hayali üç boyutlu arka plan ağıdır. Konum vektörüne göre periyodiktir. Örgü parametreleri, periyodik bir yapıyı oluşturan atom veya atom gruplarının (yani bazın)uzaydaki konumlarını belirtmek için kullanılan 6 adet değişken olup bunlardan üçü uzunlukları gösteren baz vektörleri, diğer üçü de bunlar arasında kalan açılardır (α , β , γ). Bir kristal yapıda düz örgü için (n_1 , n_2 , n_3 indisler olmak üzere) öteleme vektörü \bar{a}_n olup şu şekilde gösterilir:

$$\bar{a}_n = n_1\bar{a}_1 + n_2\bar{a}_2 + n_3\bar{a}_3 \quad (2.1)$$



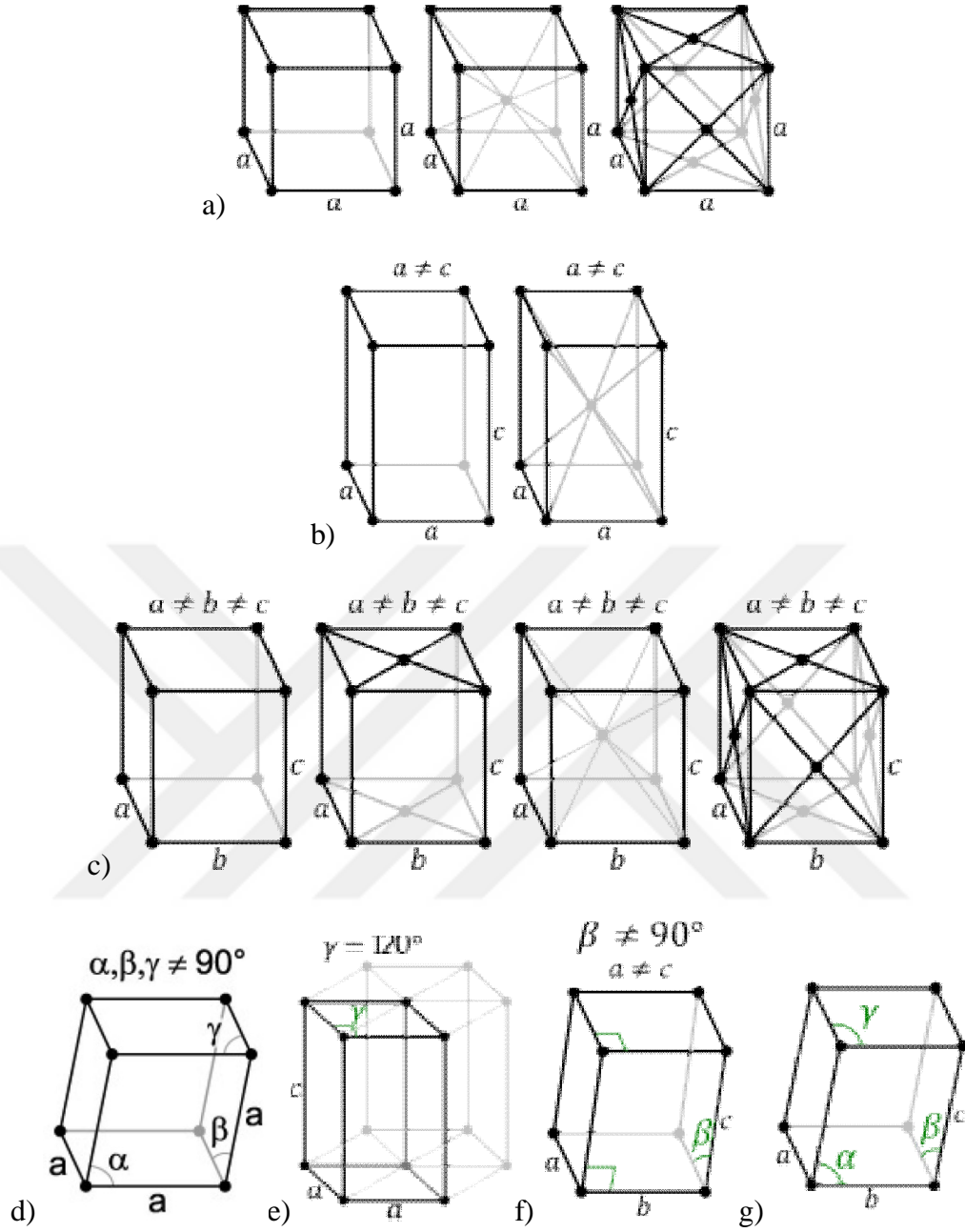
Şekil 2.1. a) Düz örgü, b) Eşdeğer noktalar, c) Örgü parametreleri (Wikipedia, 2022).

A ve B eşdeğer noktalar isepotansiyel ve elektron yoğunluğu gibi fiziksel özellikler eşittir, ama dalga fonksiyonları farklıdır. Yani, $V_A(\vec{r}) = V_B(\vec{r} + \vec{a}_n)$, $|\psi_A(\vec{r})|^2 = |\psi_B(\vec{r} + \vec{a}_n)|^2$ ve $\psi_A(\vec{r}) \neq \psi_B(\vec{r} + \vec{a}_n)$.

2.1.2. Kristallerin sınıflandırılması: Bravais örgüleri

Kristal yapılarında periyodik olarak tekrarlanan yapıya birim hücre denir. Birim hücrelerine göre kristaller farklı singoniler (3 boyutlu örgü tipleri) oluşturabilirler. Bu örgülere Bravais örgüleri denir. Aslında hepsi dörtgenlerden oluşurlar ama, genel yapı olarak baz vektörlerinin uzunlukları (a_1, a_2, a_3) ve aralarındaki açılara göre (α, β, γ) 7 tür Bravais örgüsü mevcuttur:

1. Kübik Yapı : $a_1 = a_2 = a_3$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2. Tetragonal Yapı : $a_1 = a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
3. Ortorombik Yapı : $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. Rombohedral Yapı : $a_1 = a_2 = a_3$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
5. Hegzagonal Yapı : $a_1 = a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
6. Monoklinik Yapı : $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
7. Triklik Yapı : $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

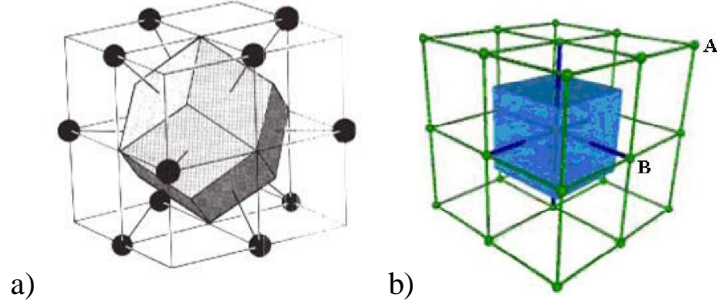


Şekil 2.2. a) Kübik yapı, b) Tetragonal yapı, c) Ortorombik yapı, d) Rombohedral yapı, e) Hegzagonal yapı, f) Monoklinik yapı, g) Triklik yapı (Wikipedia, 2022).

2.1.3. Ters örgü

Kristal yapıya momentum- \mathbf{P} (ya da dalga vektörü- \mathbf{k}) uzayında denk gelen örgüdür. Dalga vektörüne (\mathbf{k}) göre periyodiktir. Baz vektörleri \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 ve \mathbf{b}_3 olup, (g_1 , g_2 , g_3 indisler olmak üzere) ters örgü öteleme vektörü \mathbf{b}_g aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\vec{b}_g = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \quad (2.2)$$

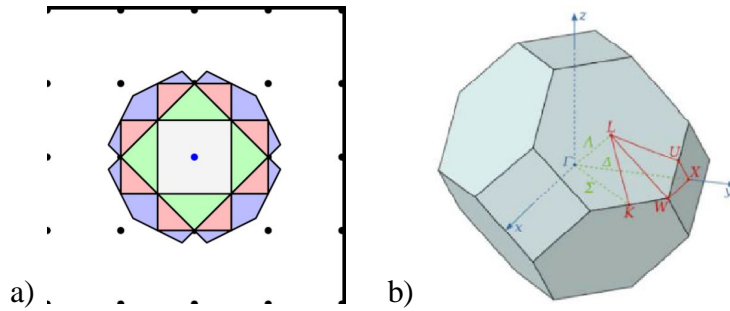


Şekil 2.3. a) Ters örgü, b) Eşdeğer noktalar (Wikipedia, 2022).

A ve B ters uzayda eşdeğer noktalar ise, yapı \mathbf{k} dalga vektörüne göre periyodik olduğundan, toplam enerji ve elektron yoğunluğu gibi fiziksel özellikler eşit ama dalga fonksiyonları birbirinden farklıdır. Yani $E_A(\vec{k}) = E_B(\vec{k} + \vec{b}_g)$ ve $|\psi_A(\vec{k})|^2 = |\psi_B(\vec{k} + \vec{b}_g)|^2$, ama $\psi_A(\vec{b}_g) \neq \psi_B(\vec{k} + \vec{b}_g)$.

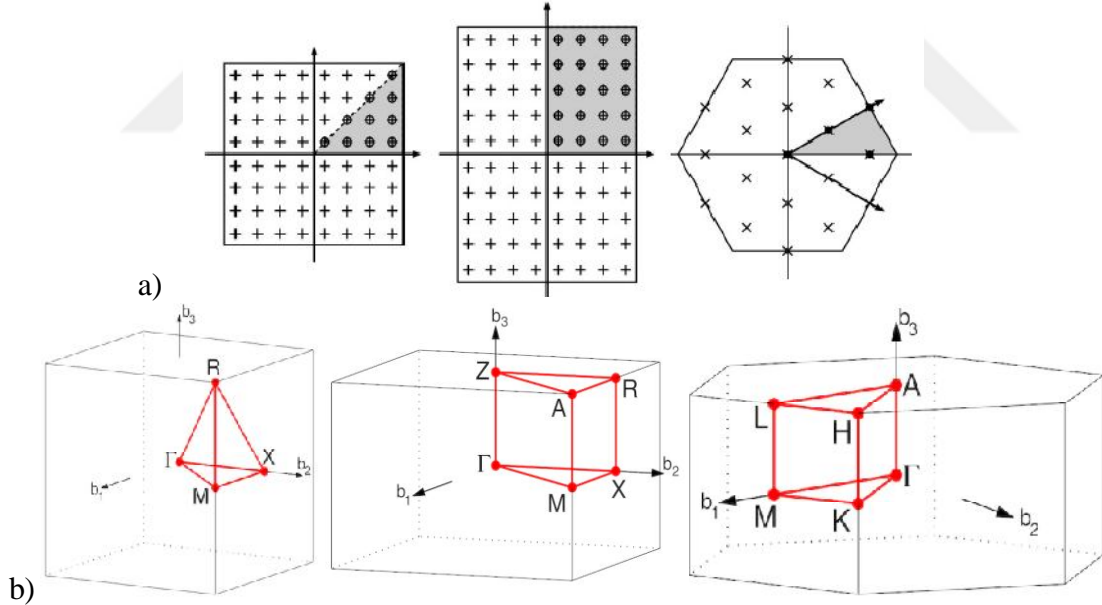
2.1.4. Brillouin bölgeleri, indirgenemez Brillouin bölgeleri, yüksek simetri noktaları

Ters uzaydaki ilkel hücreler olup sınırları düzlemler şeklindedir. Wigner-Seitz ilkel hücrelerini bulma metodunun dalga vektörü uzayına uygulanmasıyla bulunurlar. Birinci Brillouin bölgesinin (1.B.B.) sınırlarını Bragg düzlemleri belirler ve bu bölge orijindeki atomdan harekete başlanıp hiçbir Bragg düzlemini kesmeden ters uzayda dolaşılabilen yerleri kapsar (Wikipedia, 2022).



Şekil 2.4. a) 2 boyutta Brillouin bölgeleri, b) fcc yapı için Brillouin bölgeleri (Wikipedia, 2022).

Brillioun bölgelerinin en önemlisi 1.B.B. olup, simetri operasyonları (yansıma, dönme, yansıma-dönme inversiyon) yardımı ile tüm birim hücreyi elde etmeye imkân sağlar. 1.B.B.'ndeki k noktaları sayısı, tüm yapıdaki toplam birim hücre sayısına eşittir. Bir kristali incelemek için tüm yapıyı değil, sadece birim hücreyi incelemek yeterlidir. Birim hücre için ise 1.B.B.'ne bakmak yeterlidir. Hatta, yapının simetrisinden faydalanarak tüm 1.B.B.'ni değil de sadece simetri operasyonları ile 1.B.B.'ni üretmeye yeterli olan kadarını, yani "İndirgenemez Brilliouin Bölgesi"ni (İ.B.B.) irdelemekle tüm kristal yapı hakkında fikir sahibi olunabilir. Tüm İ.B.B.'ni bile incelemeye kalkmak epey zaman alan ve masraflı bir işlem olacağından, hassasiyeti biraz azaltmak pahasına da olsa, hesaplamalarda üzerinden en çok simetri ekseni geçen ağırlıklı k noktalarının (yani yüksek simetri noktalarının) kullanılması sıkça başvurulan metotlardandır. Mesela kübik yapıda Γ yüksek simetri noktasından 23 adet simetri ekseni ve düzlemi geçer, yani tam kübik simetriye sahiptir. Aslında tüm kristal yapılarda Γ yüksek simetri noktası en ağırlıklı k noktası olup, mutlaka hesaplamalara katılmalıdır (Wikipedia, 2022).



Şekil 2.5. a) İki boyutta İ.B.B. (Kare, dikdörtgen, altıgen), b) Üç boyutta İ.B.B. (Kübik, tetragonal, hegzagonal) (Wikipedia, 2022).

2.2. İkili ve Çoklu Parçacık Problemi

Parçacıklardan oluşan bir sistemin toplam enerjisi, yani Hamiltonyeni (H) bilinirse, o sisteme ait tüm fiziksel özelliklerin hesaplanması mümkündür. Toplam

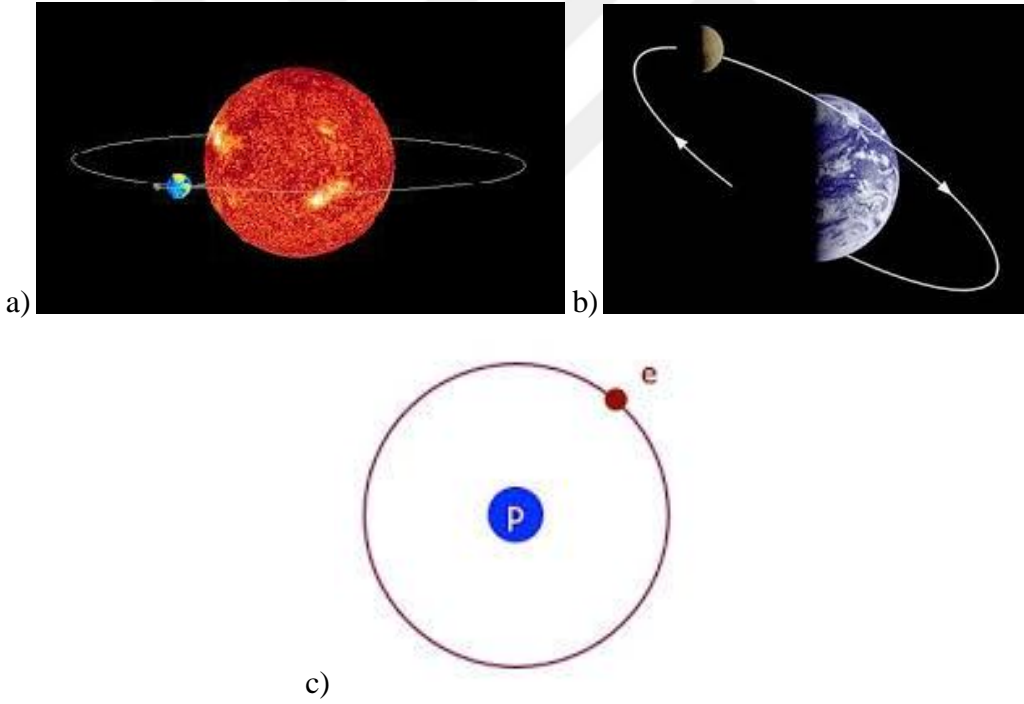
enerji (Hamiltonyen) ise, incelenensistemi oluşturan tüm parçacıkların kinetik (T) ve potansiyel (V) enerjilerinin toplamıdır ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$).

2.2.1. İkili parçacık problemi

İki parçacıktan oluşan, Güneş ve Dünya, Dünya ve Ay, hidrojen atomunun çekirdeğindeki tek proton ve etrafında dolanan elektronu gibisistemlerdir.

Bu tür sistemlerde 2 adet kinetik ve 1 adet potansiyel enerji terimi bulunur. Sadece 2 parçacık olduğundan hesaplama nettir, analitik bir çözüm bulunur ve sonuç tam olarak ifade edilebilir. Hareketin geleceği ile ilgili net tahminlerde bulunulabilir.

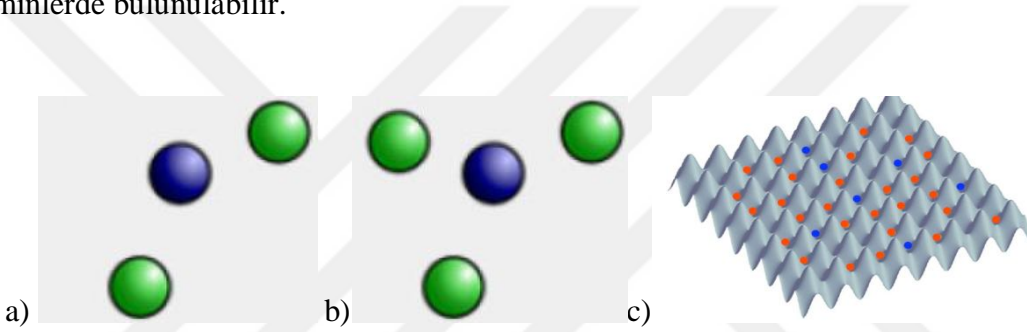
$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}_{12} \quad (2.3)$$



Şekil 2.6. İkili parçacık sistemleri: a) Güneş ve Dünya, b) Dünya ve Ay, c) Hidrojen atomu.

2.2.2. Çoklu parçacık problemi

Üç veya daha fazla parçacıktan oluşan sistemler olup, Hamiltonyende parçacık sayısı kadar kinetik enerji terimi varken, potansiyel enerji terimleri sayısı toplam parçacık sayısının ikili kombinasyonları kadardır. Parçacıklar sürekli olarak etkileştiğinden aralarındaki mesafe devamlı olarak değişir. Bu da yörüngeleri kaotik hale getirir ve bu sebeple net bir potansiyel enerji hesabı yapılamaz. Bu da Hamiltonyenin, yani toplam enerjinin yaklaşık olarak hesaplanabilmesi gibi bir sonuç doğurur. Netice de parçacıkların sonraki hareketleri net olarak tahmin edilemez ve sistemin fiziksel özellikleri hakkında kesin sonuçlar üretilemez, ancak yaklaşık tahminlerde bulunulabilir.



Şekil 2.7. Çoklu parçacık sistemleri: a) Üçlü parçacık sistemi, b) Dörtlüparçacıksistemi, c) Çoklu parçacık sistemi.

Kristal yapılar söz konusu olduğunda, hesaplama neredeyse büsbütün imkânsız hale gelir. Çünkü sadece 1cm^3 'lük kristal hacminde 10^{24} civarı, yani Avagadro sayısı mertebesinde parçacık bulunur ve hepsi etkileşim halindedirler. Yani kristal katıda elektron hareketi demek, çok parçacık problemi demektir. Üstelik her parçacığın 3 serbestlik derecesi, spinleri ve kuantum etkiler de dikkate alınmalıdır. Böyle bir problemin net bir analitik çözümü yoktur. Belli yaklaşımlar kullanılmadan, çözüme yaklaşılamaz.

Kristali oluşturan tüm iyon (atom çekirdekleri) ve elektronlar için, T_e elektronların toplam kinetik enerjisi, T_i iyonların toplam kinetik enerjisi, V_{ee} toplam elektron-elektron potansiyel enerjisi, V_{ei} toplam elektron-iyon potansiyel enerjisi, V_{ii} toplam iyon-iyon potansiyel enerjisi ve V_{ext} dış alandan kaynaklanan toplam potansiyel enerji olmak üzere toplam Hamiltonyen şu şekilde ifade edilir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

Hesaplama kolaylığı için elektronun yükü (e) ve elektrostatik sabiti (k) 1 olarak alınır, yukarıdaki denklemin her bir terimi aşağıdaki gibi açılabilir:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 & \hat{T}_i &= \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} & \hat{V}_{ei} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \\ \hat{V}_{ii} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} & \hat{V}_{ext} &= \hat{V}_{ext}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N; \hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots, \hat{R}_N) \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.3. Skaler, Vektörel ve Tensörel Büyüklükler

Skaler büyüklükler sadece sayı ve birim ile ifade edilen kütle, sıcaklık, enerji gibi fiziksel büyüklüklerdir. Vektörel büyüklükler sayı, birim ve yön ile ifade edilen kuvvet, hız, momentum gibi fiziksel büyüklüklerdir.

Tensörler ise sayı, birim ve birkaç yön ile ifade edilen dielektrik katsayısı, piezoelektrik katsayısı, Young modülü gibi fiziksel büyüklüklerdir. Sıfır ranklı (sıfırıncı mertebeden) tensörlere skaler, 1 ranklı tensörlere vektör denir. 2, 3, 4 veya fazla ranklı olanlara ise genel terminolojik kullanımı ile tensör denir.

Tensörün rankı, o tensörün kaç elemanlı olduğunu gösterir. N ranklı bir tensörün eleman sayısı 3^N ile hesaplanır. 2 ranklı dielektrik tensör 9 elemanlı, 3 ranklı direkt piezoelektrik etki tensörü 27 elemanlı, 4 ranklı elastik kompians tensörü ise 81 elemanlı olup, bunların her biri kristal yapısı ve simetrisine bağlı olarak daha az sayıda terime indirgenerek ifade edilebilir.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

3.1. Giriş

Kristal yapıları inceleyip fiziksel özelliklerini tahmin etmeye çalışmak sonuçta bir “çok parçacık problemidir” ve net çözümü yoktur. Ancak belli basitleştirme ve kabuller ile yaklaşık sonuçlar elde edilebilir.

Böyle yaklaşık sonuç elde etme yöntemlerinden biri de Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory-DFT) olup, 1964'te P. HOHENBERG ve W. KOHN'un Inhomogeneous Electron Gas (Homojen Olmayan Elektron Gazı) ile 1965'te W. KOHN ve J. SHAM'ın Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects (Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-uyumlu Denklemler) adlı çalışmaları ile temelleri atılmış, W. KOHN'a 1998 Nobel Kimya Ödülünü kazandırmış bir teoridir.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (YFT), dalga fonksiyonları $\Psi(\vec{r})$ yerine elektron yoğunluğunu $n(\vec{r})$ kullanılır. Schrödinger dalga denklemleri seti yerine Kohn-Sham denklemleri seti çözülür.

YFT bir temel durum (groundstate) yaklaşımı olup, teori kesin (net), ama sonuçlar yaklaşıktır. Pertürbasyonla, uyarılmış durumlar (excited states) içinde kullanılabilir. Çok elektronlu sistemlerin temel durumunu en başından (ab-initio) (first principles) başlayarak belirler.

Hesaplamalara uygun bir elektron yoğunluğu tahmini ile başlanır ve hesaplamalar iterasyonlarla sürekli yenilenir. Belli bir hassasiyette iterasyonlar kesilir. İncelenen malzemeye göre uygun yaklaşım (LDA, GGA ...) kullanıldığında hata payı az olur. Oldukça ağır bir matematiği vardır ve zaman ve işlemci gücü olarak külfetlidir. İyi işlemcileri olan bilgisayarlarda 1000 atoma kadar olan yapılar için YFT hesaplamaları yapılabilir.

YFT tabanlı hesaplamaların avantajı, bir sürü dalga fonksiyonu yerine tek bir elektron yoğunluğu ile uğraşarak denklem sayısını ciddi ölçüde azaltması (3^N denklemden, 3 adet denkleme) ve kuantum mekaniksel olarak çok parçacık problemini

çok daha kısa zaman ve daha kısıtlı imkânlarla, yaklaşık da olsa, çözmeyi mümkün hale getirmesidir.

3.1.1. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin kullanım alanları

YFT atomlara, moleküllere, yüzeylere, nano sistemlere, kristallere, katalizörlere, çok yüksek sıcaklık ve basınçlardaki sistemlere uygulanabilir. YFT tabanlı hesaplama programları (Abinit, Wien2K, Quantum Espresso gibi) kullanarak bilimsel ve teknolojik öneme sahip madde ve özelliklerini laboratuara girmeden öngörmeyi sağlar.

Malzemelerin tüm fiziksel özelliklerinin incelenmesinde, uygun yaklaşımlar altında kullanılabilir. Hesaplanabilen bazı fiziksel özellikler şunlar (Abinit, 2015):

- Temel durum elektron yoğunluğu
- Temel durum toplam enerjisi
- Çekirdek üzerindeki kuvvetler
- Titreşim frekansları
- Manyetik özellikler
- Ferroelektrik özellikler
- Optik özellikler
- Termodinamik özellikler
- Fonon ve elektronik bant yapıları
- Enerji özdeğerleri
- Uyarılmış durum özellikleri...

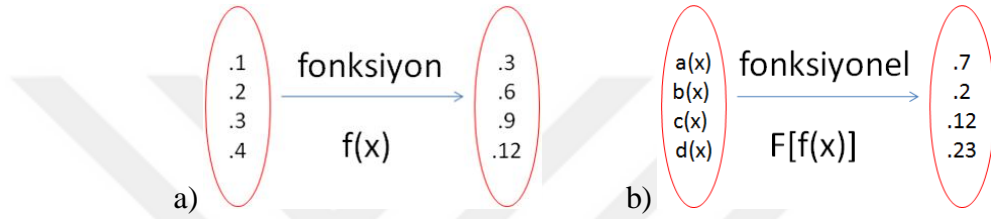
Ayrıca laboratuvar ortamında ulaşılamayacak şartlarda malzeme özelliklerini tahmin etmeyi mümkün kılar. Uç şartlarda YFT hesaplamalarının cevaplayabildiği ama laboratuarda deneme imkânı olamayacak (ya da denemesi çok maliyetli olacak) bazı sorular ve yapılan bazı çalışmalar şunlar (Abinit, 2015):

- Dünya'nın çekirdeği sıvı mı?
- Dünyanın çekirdeğindeki basınçlarda demirin erime eğrisi nasıl olur?
- Jüpiter'in çekirdeği metalik mi?
- Jüpiter'in uç şartlarında malzeme özellikleri nelerdir?
- Az miktarda (100 ppm'den daha az) safsızlık (Bi/Hg/Pb gibi) içeren metaller neden kırılğan olur?

- Gezegen oluşumunun $MgSiO_3$ yardımı ile modellenmesi.
- Heterojen katalizör ile NH_3 sentezi (12 basamaklı).

3.1.2. Fonksiyonel

Fonksiyon tanım kümesindeki bir elemanı değer kümesindeki bir elemanla ilişkilendirir. Fonksiyonelin ise tanım kümesi fonksiyon veya fonksiyonlardan oluşur. $f(x)$ bir fonksiyon, $F[f(x)]$ ise bir fonksiyoneldir.



Şekil 3.1. a) $f(x)$ fonksiyonu, b) $F[f(x)]$ fonksiyoneli.

Dalga fonksiyonu ($\psi(\vec{r})$) konum vektörünün (\vec{r}) bir fonksiyonu, toplam enerji (E) ise dalga fonksiyonunun bir fonksiyoneldir (yani $E = E[\psi(\vec{r})]$) ve sonuçta bir sayısal değer olarak bulunur.

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi(\vec{r}) d\vec{r}}{\int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (3.1)$$

3.1.3. Yoğunluk

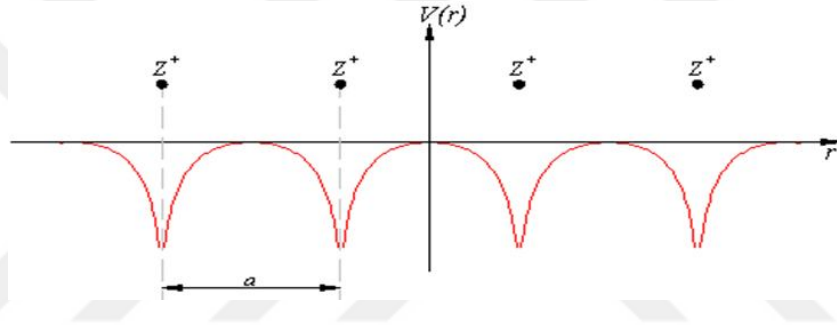
YFT hesaplamalarında yoğunluktan kasıt elektron yoğunluğudur. Yani birim hacme düşen elektron sayısıdır (N/V_0). $n(\vec{r})$ ya da $\rho(\vec{r})$ ile gösterilir. Dalga fonksiyonunun ($\psi(\vec{r})$) olasılık dağılımı olup, konum vektörünün (\vec{r}) bir fonksiyonudur. Kesikli değerler için $n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ ile, sürekli değerler için ise $n(\vec{r}) = \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ şeklinde hesaplanır. Sistemde parçacık sayısı sabit ve N ise, o zaman

yoğunluğun tüm uzay boyunca integrali parçacık sayısını (N) verir (yani

$$n(\vec{r}) = \int_{\text{tüm.uzay}} |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = N).$$

3.1.4. Periyodik potansiyel ve Bloch dalga fonksiyonu

Kristal yapılar birim hücrenin tekrarlaması ile meydana gelir. Kristal yapılar ise yüzey ve kusurlar hariç periyodiktir. Kristalin periyodikliği sayesinde, kristalin fiziksel özellikleri de periyodik olur. Mesela potansiyel $V = V(\vec{r})$, düz uzayda konum vektörünün fonksiyonu olarak periyodik iken; enerji $\varepsilon = \varepsilon(\vec{k})$, ters uzayda dalga vektörünün fonksiyonu olarak periyodiktir.



Şekil 3.2. Bloch potansiyeli.

Elektronun kristalde maruz kaldığı periyodik potansiyeli sabit veya sıfır değildir, konum vektörüne (\vec{r}) bağlı olarak periyodik bir şekilde değişir, çünkü elektron kristale bağlıdır. Kristal örgüdeki böyle bir periyodik potansiyele “Bloch potansiyeli”, periyodik Bloch potansiyelinde hareket eden elektronlara ise “Bloch elektronları” denir ve Bloch elektronlarının dalga fonksiyonu da $\psi_B(\vec{r})$ ile ifade edilir.

Periyodik potansiyelde (kristal potansiyelinde, Bloch potansiyelinde) hareket eden bir elektrton için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_B = \varepsilon \psi_B \quad (3.2)$$

Bu denklemde Bloch elektronları için dalga fonksiyonu olan $\psi_B(\vec{r})$:

$$\psi_B(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.3)$$

şeklindedir. $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ Bloch dalga fonksiyonunun genliği olup Bloch katsayısı olarak isimlendirilir ve örgü periyoduna bağlı olduğundan kendisi de periyodiktir. ($U_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n)$), yani serbest elektron dalga fonksiyonunun katsayısı gibi sabit değildir.

Bloch elektronları için Schrödinger dalga denklemi $\hat{H} \psi_B = \varepsilon \psi_B$ ile ifade edilir. Bu denklem çözülürse bu sefer de Bloch katsayısı için Schrödinger denklemi ($\hat{H} U_{\vec{k}}(\vec{r}) = \tilde{\varepsilon}_{\vec{k}} U_{\vec{k}}(\vec{r})$) bulunur ve açık şekli aşağıdaki gibidir:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{i\hbar^2}{m} \vec{\nabla} \right) U_{\vec{k}}(\vec{r}) = (\varepsilon - \varepsilon_0) U_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

Eğer elektronun içinde hareket ettiği potansiyelin ($V(\vec{r})$ 'nin) analitik şekli bilinirse Bloch katsayısı bulunabilir, Bloch fonksiyonunun açık şekli yazılabilir, elektronun tüm enerji durumları hesaplanabilir ve sonuçta elektronik bant yapısı açığa çıkar.

3.1.5. YFT (DFT) öncesi: kronoloji

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin ortaya çıkması ve olgunlaşması süreci özet olarak tarihi gelişimine göre aşağıdaki gibi sunulabilir:

1927: Born-Oppenheimer Adiyabatik Modeli

1927: Thomas Modeli

1928: Fermi-Thomas Teorisi

1928: Hartree Yaklaşımı

1930: Hartree-Fock Yaklaşımı

1930: Dirac Değişim (Exchange) Enerjisi Yaklaşımı

1951: Slater Determinantı

1964: Hohenberg-Kohn Teorisi (Yoğunluk fonksiyoneli)

1965: Khon-Sham Denklemleri, Özuyumlu Alan (SCF)

1970-80'ler: LDA yaklaşımının gelişmesi, DFT'nin teknolojik gelişmelere paralel olarak kullanışlı hale gelmesi

1985: YFT'nin moleküler dinamik hesaplamalarda kullanılmaya başlanması.

1988: Becke ve LYP fonksiyonellerinin geliştirilmesi ve YFT'nin kuantum kimyasında kullanılmaya başlanması.

1998: Walter KOHN'un YFT (DFT)'nin geliştirilmesindeki katkılarından dolayı Nobel Kimya Ödülü'nü alması.

Ve sonrasında Abinit, Siesta, Wien2K gibi pek çok program geliştirilmesi.

3.1.6. Born-Opphenheimer adiyabatik yaklaşımı

Kristali oluşturan tüm iyon (atom çekirdekleri) ve elektronların her türlü katkısı hesaba katılarak periyodik potansiyelde hareket eden kristal elektronlarının toplam Hamiltoniyeni şu şekilde ifade edilmiştir:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ext} \quad (3.5)$$

Bu denklem mevcut haliyle çok karışık ve kolay çözülebilmesi için basitleştirilmesi gerekiyor. 1927'de Born ve Opphenheimer tarafından çözümü kolaylaştıracak adiyabatik model öne sürüldü. Buna göre, kristaldeki atom çekirdeklerinin kütlesi (m_i) ve elektronların kütlesine (m_{e^-}) göre çok büyük olduğundan ($m_i \gg m_{e^-}$), elektronların hızı ($|\vec{v}_e|$) çekirdeklerin titreşim hızından ($|\vec{v}_i|$) oldukça kadardır büyüktür ($|\vec{v}_e| \gg |\vec{v}_i|$).

Bu durumda, elektronlar çok hızlı oldukları için iyon titreşimleri elektronların anlık hareketini takip edemezler, ancak elektronların ortalama hareketlerinden etkilenirler. Yani elektronların oluşturduğu ortalama alan iyonlara etki eder. İyonlar tek tek elektronlardan bağımsız olarak alınabilirler. Yani elektronların ani hareketleri iyonları değişmez bırakır. Bu sebeple iyonlar (titreşimi şimdilik ihmal edilerek) durağan

olarak alınabilir (Aslında bu katkı sonradan değişim enerjisine eklenir.). Böylece toplam Hamiltonyen’de iyonların hareketine denk gelen kinetik enerji terimi sıfır olur ($\hat{T}_i = 0$).

İyonlar (çekirdekler) durgun alındığından uygun bir referans sisteminde iyon-iyon etkileşimi sıfır alınabilir ($\hat{V}_{ii} = 0$). Ayrıca, malzemeye uygulanan dış alan da sıfır olarak kabul edilebilir ($\hat{V}_{ext} = 0$).

Born-Oppenheimer adiyabatik yaklaşımı ile iyon ve elektronlar etkileşimsiz kabul edildiğinde, kristal yapının için toplam dalga fonksiyonu elektron ve iyon dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak ($\psi = \psi_e \cdot \psi_i$), toplam Hamiltonyeni ise elektron ve iyon Hamiltonyenlerinin toplamı ($\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_i$) olarak yazılabilir. Böylece sadece elektronik Hamiltonyen ile uğraşarak problemin çözümüne daha kolay bir yoldan gidilebilir. Elektronik Hamiltonyen 3 terimli olup aşağıdaki gibidir:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (3.6)$$

Bu basitleştirmeler çok parçacık problemini hayli kolaylaştırdığı halde, hala N adet ($N \approx 10^{24} - 10^{26}$) parçacık, dolayısıyla 3^N kadar da denklem var. Problem hala bütün zorluğu ile ortada duruyor. Yani daha da kolaylaştırıcı metotlara ihtiyaç var.

3.1.7. Hartree (tek-elektron) yaklaşımı ve öz-uyumlu alan

Born-Oppenheimer adiyabatik yaklaşımından sonra, çok parçacık probleminin çözümüne önemli bir katkı 1928’de Hartree’nin tek elektron yaklaşımı ile geldi. Buna göre, yapıdaki elektronlar, tek tek birbirlerinin alanlarından değil, kendileri de dâhil olmak üzere tüm elektron ve iyonların oluşturduğu ortalama (ya da etkin) bir alandan etkilenirler. Bu alana kendi katkıları da olduğu için, alan öz-uyumlu olarak adlandırılır.

Tüm elektronlar, kristalin özuyumlu alanı ile birbirlerinden bağımsız bir şekilde etkileşime girerler. Böylece kristalin tüm elektronları bağımsız hale gelmiş olur ve toplam dalga fonksiyonu tüm elektronların tekli dalga fonksiyonlarının çarpımı ile

$$(\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i)), \text{ toplam elektron-elektron potansiyeli}$$

(V_{ee}) ise tüm elektronların özuyumlu alan ile etkileşim potansiyellerinin ($\phi(\vec{r})$) toplamı şeklinde, aşağıdaki gibi alınabilir.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \phi_1(\vec{r}_1) + \phi_2(\vec{r}_2) + \dots + \phi_N(\vec{r}_N) = \sum_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.7)$$

Buradaki $\phi_i(\vec{r}_i)$, “i” numaralı elektronun bu özuyumlu alandan dolayı sahip olduğu enerjidir. “i” numaralı iyonun özuyumlu alandan dolayı sahip olduğu enerji $U_i(\vec{r}_i)$ olup, toplam elektron-iyon potansiyeli (V_{ei}) ise tüm iyonların özuyumlu alan ile etkileşim potansiyellerinin ($U(\vec{r})$) toplamı şeklinde yazılabilir:

$$\hat{V}_{ei} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} U_{i\alpha}(\vec{r}_i) \quad (3.8)$$

O zaman “i” numaralı elektronun toplam Hamiltonyeni:

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \phi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (3.9)$$

olur. Dolayısıyla, “i” numaralı elektronun için Schrödinger Denklemi ($\hat{H}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$) aşağıdaki hale gelir:

$$-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i + \phi_i(\vec{r}_i) \psi_i + U_i(\vec{r}_i) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (3.10)$$

Bu denklemin çözümünden “i” numaralı elektronun özuyumlu alandan dolayı sahip olduğu enerji için şu iteratif ifade elde edilir:

$$\phi_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (3.11)$$

- Çözüm için önce uygun bir ψ_i seçilir.

- Seçilen ψ_i dalga fonksiyonu ϕ_i 'de yerine konur ve $\phi_i(\vec{r}_i)$ belirlenir.
- Bu bulunan $\phi_i(\vec{r}_i)$ değeri $\phi_{i,1}$ olarak alınır ve $\hat{H}_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ 'de yerine konulur.
- $\hat{H}_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ denkleminde $\epsilon_{i,1}$ ve $\psi_{i,1}$ elde edilir.
- En son bulunan $\psi_{i,1}$ değeri ϕ_i 'de yerine konur ve $\phi_{i,2}$ bulunur.
- Bu $\phi_{i,2}$ değeri yine $\hat{H}_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ 'de yerine konularak $\epsilon_{i,2}$ ve $\psi_{i,2}$ elde edilir.
- İşlem böylece devam ettirilip her basamak sonunda bulunan enerji değerleri kaydedilir.
- Ardışık değerler arası farklar bulunur.
 $(\epsilon_{i,2} - \epsilon_{i,1} = \Delta\epsilon_1, \epsilon_{i,3} - \epsilon_{i,2} = \Delta\epsilon_2, \dots, \epsilon_{i,N} - \epsilon_{i,N-1} = \Delta\epsilon_N)$
- Ardışık değerler arası fark istenen bir hassasiyete indiğinde işlem durdurulur.

Hartree yöntemi çok parçacık problemine iteratif bir çözüm sunabilmekle birlikte bazı eksiklikleri vardır. Bu eksiklikler şu şekilde sıralanabilir:

- Elektronların spini hesaba katılmamıştır.
- Dolayısıyla çok elektron dalga fonksiyonu simetriktir. Yani iki elektronun yeri değişince dalga fonksiyonunun değişmez.

Oysa Pauli dışlama prensibine göre iki elektron aynı kuantum sayıları setine sahip olamaz, en azından spinleri farklı olur. Bu sebeple çok elektron dalga fonksiyonu simetrik değil, antisimetrik olmalıdır.

3.1.8. Hartree-Fock teorisi, korelasyon enerjisi, Slater determinanı

1930'da geliştirilen bu teoride Hartree yöntemine iki önemli ekleme yapılmıştır:

1. Pauli dışlama ilkesi hesaba katılmış, yani spinler ayrı ayrı ele alınmıştır.

Böylece antisimetrik dalga fonksiyonu $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N)$ yerine

$$\begin{aligned} \Psi(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \dots, \hat{r}_N) = \\ \frac{1}{N!} [\Psi_1(\vec{r}_1 s_1) \Psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) - \Psi_1(\vec{r}_2 s_2) \Psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \Psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \end{aligned} \quad (3.12)$$

kabul edilmiş, yani elektronik orbitallerin antisimetrik olduğu hesaba katılmıştır.

2. Hamiltonyene bir değişim (exchange) terimi eklenmiştir. Bu değişim terimi negatiftir ($E_x < 0$).

Hartree-Fock teorisinde öz-etkileşimler tamamen dengelenir. Bu teoremin diğer bir adı da “Öz Uyumlu Alan” (SCF) yaklaşımıdır. Çok sayıda dalga fonksiyonu ile uğraşılmak zorundadır ve sürekli iterasyon yapmayı gerektirir. Dolayısıyla hesaplama yükü çok fazladır.

Enerjinin beklenen değeri aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' \\ - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} d\vec{r} d\vec{r}' \end{aligned} \quad (3.13)$$

Son terim negatif katkıdır ve değişim enerjisine ($E_x < 0$) denk gelir. Enerjinin beklenen değeri ψ_i^* 'ye göre minimize edilirse Hartree-Fock denklemi elde edilir:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_i(\vec{r})|^2 \frac{e^2 d\vec{r}_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) \\ - \sum_j \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (3.14)$$

Hartree-Fock denklemi korelasyon enerjisi terimini (E_C), yani elektronların birbirine göre pozisyon alıp daha düşük enerji seviyelerine gelmelerini hesaba katmamıştır. Bu varyasyonel metotla hesaplanan toplam enerji değeri (E_{HF}) ile asıl

taban durumu enerjisi (E_0) arasında bir fark bulunur. HF toplam enerjisi asıl taban durumu enerjisinden büyüktür ($E_{HF} \geq E_0$).

Korelasyon enerjisi bu farka eşit olup, aşağıdaki gibi tanımlanır ve değeri sıfır veya negatiftir ($E_C \leq 0$).

$$E_C = E_C - E_{HF} \quad (3.15)$$

Bu teori sonraki pek çok karmaşık hesaplamanın ilk basamağı olmuştur. Moller-Plesset2 (MP2), Moller-Plesset4 (MP4), Configuration Interaction (CI), Coupled Clusters (CC), Configuration Interaction with Singles and Doubles (CISD) ve Coupled Clusters with Singles and Doubles (CCSD) bunlardan bazılarıdır.

1951'de Slater, işlem kolaylığı sağlamak için eşitlik 3.12'deki çok elektron dalga fonksiyonunun antisimetrik çarpımını bir determinant şekline sokmuştur. Bu determinant aşağıdaki gibidir:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (3.16)$$

3.1.9. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi

Thomas (1927) ve Fermi'nin (1928) formüle ettiği bu yaklaşımda, dalga fonksiyonu ($\psi(\vec{r})$) yerine elektron yoğunluğu ($n(\vec{r})$) kullanır. Hamiltonyendeki tüm terimler $\psi(\vec{r})$ ile değil, $n(\vec{r})$ yazılıp toplam enerji $n(\vec{r})$ 'ye göre minimize edilerek Schrödinger denkleminin ($\hat{H} \psi = \epsilon \psi$) çözümü aranır.

$$\hat{H} = \hat{T}_e[n(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[n(\vec{r})] + \hat{V}_{ei}[n(\vec{r})] \quad (3.17)$$

Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak kabul edilir. Değişim (E_X) ve korelasyon (E_C) terimleri yoktur. Elektron-elektron etkileşim enerjisi sadece elektrostatik Coulomb etkileşiminden (E_{ESC}) ibarettir:

$$E_{ESC} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.18)$$

$n(\vec{r})$ elektron yoğunluklu ve etkileşmeyen elektronlar sisteminde kinetik enerji terimi $T[n(\vec{r})]$:

$$T[n(\vec{r})] = C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} \quad (3.19)$$

ile ifade edilirken, iyonların etkin potansiyel sebebiyle sahip oldukları enerji ise aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$V_{ei}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.20)$$

Böylece Thomas-Fermi toplam enerjisi $E^{TF}[n(\vec{r})]$ şöyle olur:

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

Burada, bağ şartı toplam elektron sayısı (N) olup, α da sabittir ve $N = \int n(\vec{r})d\vec{r}$ ile hesaplanır. Varyasyonel metot ile Thomas-Fermi toplam enerjisi $E^{TF}[n(\vec{r})]$ yoğunluğa göre ($n(\vec{r})$) minimize edilirse, Thomas-Fermi denklemi elde edilir. E^{TF} 'nin $n(\vec{r})$ 'ye göre minimizasyonu $\delta \left\{ E^{TF}[n(\vec{r})] - \lambda \left(\int n(\vec{r})d\vec{r} - N \right) \right\} = 0$ şeklinde yapılır ve sonuçta elde edilen Thomas-Fermi denklemi aşağıdaki gibi olur:

$$e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + V_{ext}(\vec{r}) - \lambda = 0 \quad (3.22)$$

Dirac'ın bu denkleme eklediği değişim terimi:

$$E_x = -\frac{3}{4} C_e \int [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (3.23)$$

olup, Thomas-Fermi-Dirac toplam enerjisinin $E^{TFD}[n(\vec{r})]$ Thomas-Fermi toplam enerjisi $E^{TF}[n(\vec{r})]$ cinsinden yazılışı aşağıdaki gibidir:

$$E^{TFD}[n(\vec{r})] = E^{TF}[n(\vec{r})] - \frac{3}{4} C_e \int [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (3.24)$$

3.2. Hohenberg - Kohn: Homojen Olmayan Elektron Gazı

Toplam enerjinin yoğunluk fonksiyoneli ve varyasyon ilkesi kullanılarak belirlenmesinin temeli Thomas-Fermi teorisine dayansa da bu alanda 60'lı yıllara kadar çok ciddi bir açılım olmadı. 1964 ve 1965 yıllarında yayınlanan iki makale ile “Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DensityFunctionalTheory-DFT)” teorik olarak tamamlandı. Bu iki makaleden sonrası ise daha iyi yaklaşımlar ve daha iyi teknolojiye kaldı. Bunlar: (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965):

1. 1964'te yayınlanan P. HOHENBERG ile W. KOHN'un Inhomogeneous Electron Gas (Homojen Olmayan Elektron Gazı) makalesi
2. 1965'te yayınlanan W. KOHN ile J. SHAM'ın Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects (Değişim ve Korelelasyon Etkilerini İçeren Öz-uyumlu Denklemler) makalesi

Birinci makale olan “Homojen Olmayan Elektron Gazı” adlı çalışmada iki teorem bulunmakta olup bunlar:

1. Varlık teoremi ve
2. Varyasyonel teoremdir.

3.2.1. Varlık teoremi

Potansiyel (dolayısıyla toplam en.) sadece elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli. ($n(\vec{r}) \Rightarrow v(\vec{r})$)

Bir elektron sisteminde elektronların etkileştikleri $v(\vec{r})$ etkin (ortak, ortalama, dış ve sistemden kaynaklı) potansiyeli ve sistemin toplam enerjisi temel durum (GroundState-GS) elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ vasıtasıyla belirlenebilir (Tabi, iyon referans sisteminden gelen bir sabit ilavesi ile).

Zaten önceki teoremlerden şu basamaklar mevcuttu:

$$v(\vec{r}) \xrightarrow{H\psi_{GS} = \epsilon\psi_{GS}} \psi(\vec{r}) \xrightarrow{n = \int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}} n_{GS}(\vec{r}) \quad (3.25)$$

Varlık teoremi ile döngüyü tamamlayacak basamak eklendi:

$$v(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}) \Rightarrow n_{GS}(\vec{r}) \Rightarrow v(\vec{r}) \Rightarrow \dots \quad (3.26)$$

Yani, $V=V[n(\mathbf{r})]$ ve $E=E[n(\mathbf{r})]$ olur. Varlık teoreminin sayesinde, Hamiltonyen bir kaydırma sabiti hariç belirlenmiş olur. Buradan da çok elektronlu dalga fonksiyonu ve tüm fiziksel özellikler bulunabilir.

3.2.2. Varyasyonel teorem

Toplam enerji varyasyoneldir ve temel durumda minimize olur, yani en küçük değerini alır. $E[n(\vec{r})] \geq E[n_{GS}(\vec{r})]$

Elektron sistemleri için, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan evrensel bir $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tanımlanabilir. Varyasyonel teoremin sayesinde şu sonuçlara ulaşılır:

- Temel durum enerjisi $E[n_{GS}(\vec{r})]$, verilen bir $V(\vec{r})$ potansiyeli için global minimumdur.

- $E[n(\vec{r})]$ enerji fonksiyoneli ni minimize eden $n_{GS}(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur. Yani,

$$E[n(\vec{r})]_{\min} = E[n_{GS}(\vec{r})] = E_0 \quad (3.27)$$

- YFT'nin (DFT'nin) temel ifadesi ise aşağıdaki denklemdir:

$$\delta \left\{ E[n(\vec{r})] - \lambda \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (3.28)$$

Burada $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyon, λ Lagrange çarpanı ve $\left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right)$ ise bağ şartıdır.

3.3. Kohn - Sham: Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-uyumlu Denklemler

Birinci makale olan “Değişim ve Korelasyon Etkilerini İçeren Öz-uyumlu Denklemler” adlı çalışma etkileşen elektronlardan oluşan ve homojen olmayan sistemlere dairdir. Hohenberg-Kohn teorisinden yola çıkarak bu sisteme yaklaşım metotları ortaya koyar. Bu yaklaşım metotları elektron yoğunluğu çok yavaş değişen ya da yüksek yoğunluklu sistemler için KESİN (EXACT) olup, Hartree ve Hartree-Fock denklemlerine benzer öz-uyumlu denklemler sunar. Değişim ve korelasyon enerjileri de hesaba katılmıştır.

Bu yolla elde edilen denklemlere Kohn-Sham (KS) denklemleri denir. KS denklemleri iteratif yolla çözümlenir. İterasyon süreci Hartree-Fock'takine benzer ama başlangıç için dalga fonksiyonu $\psi(\vec{r})$ değil elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ kullanılır.

Önceden üç terimli olan toplam enerji ifadesine dördüncü terim olarak değişim-korelasyon enerjisi E_{XC} eklenirse elektron için Kohn-Sham toplam enerjisi $E_{e,top}^{KS}$ bulunmuş olur $E_{top}^{KS} = E_{kin} + E_{ee} + E_{ei} + E_{xc}$ şeklinde bulunmuş olur. Kohn-Sham toplam enerjisinin tam ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$E_{top}^{KS}[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad (3.29)$$

Burada, elektronun kinetik enerjisi $T = -\frac{1}{2} \int [\nabla_r^2 n(\vec{r}, \vec{r}')] \Big|_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r}$ ile, elektron-elektron etkileşim enerjisi $U = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ile, dış potansiyelden kaynaklanan enerji $V = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$ ile ve değişim ve korelasyondan gelen enerji terimi de $E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ ile ifade edilir.

Bu dört terim Kohn-Sham toplam enerji denkleminde yerine konularak toplam Kohn-Sham enerjisinin $n(\vec{r})$ yoğunluğuna göre varyasyonu alınırsa aşağıdaki Kohn-Sham denklemi bulunur:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.30)$$

Burada, $v^{KS}(\vec{r})$ Kohn-Sham potansiyeli $v^{KS}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ ile, Kohn-Sham orbitali $\varphi_i(\vec{r})$ ile, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ ile, $v_H(\vec{r})$ elektron-elektron etkileşim potansiyeli $v_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2$ ile, dış potansiyel $v(\vec{r})$ ile, $v_{xc}(\vec{r})$ değişim ve korelasyon potansiyeli de $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}$ ile ifade edilir.

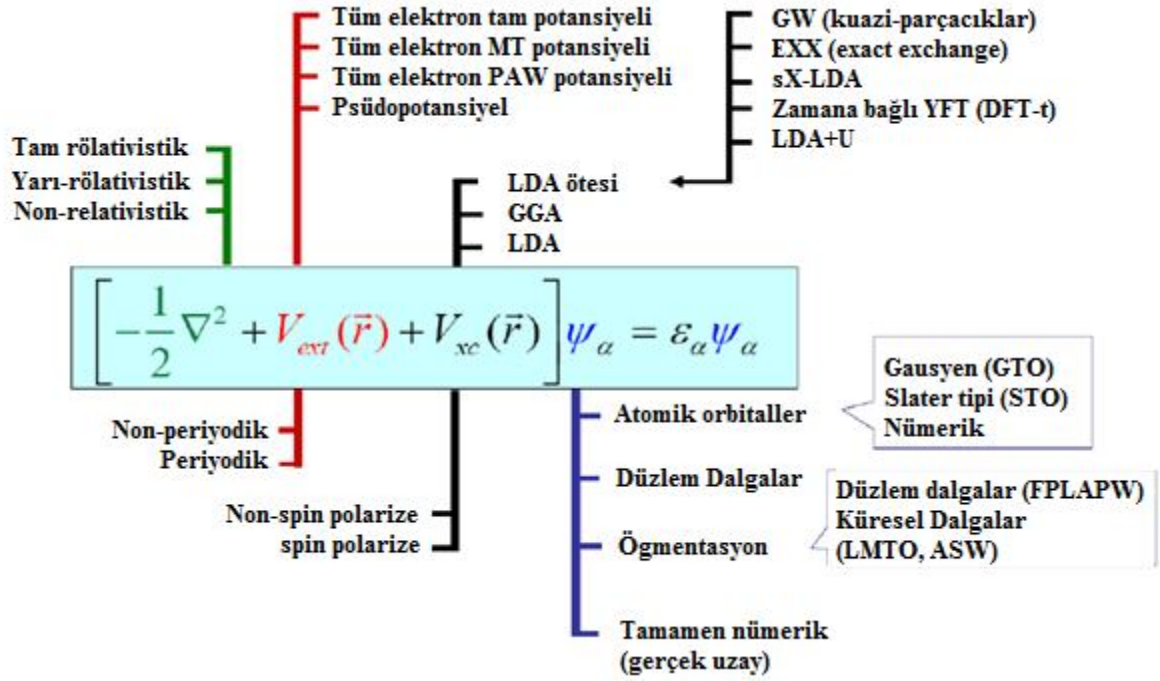
Özetle, Kohn-Sham denklemleri:

- Schrödinger denklemlerine benzerler.
- Non-lineerdirler.
- V^{KS} yereldir.
- Öz-uyumlu çözüm gerektirirler (İterasyonlarla...).
- Teoride kesin (EXACT), çözümde yaklaşıktırlar. (APPROXIMATE).

- Elektronik yoğunluğa (n) bağlıdır, dalga fonksiyonuna (Ψ) bağlı değildir.
- Zayıf noktası ve yaklaşık çözümlerin sebebi değişim-korelasyon (EXC) terimidir.

Çözüm için, aşağıdaki prosedür uygulanır:

- Önce başlangıç yoğunluğu n_{ilk} seçilir.
- n_{ilk} ile v_{ilk}^{KS} başlangıç Kohn-Sham potansiyeli üretilir.
- v_{ilk}^{KS} Kohn-Sham denklemleri çözülür ve ψ_{ilk} başlangıç dalga fn. ve ϵ_{ilk} başlangıç toplam enerjisi hesaplanır.
- ψ_{ilk} kullanılarak n_1 üretilir.
- n_1 kullanılarak v_1^{KS} üretilir.
- v_1^{KS} kullanılarak ψ_1 ve ϵ_1 üretilir.
- ψ_1 kullanılarak n_2 üretilir.
- n_2 kullanılarak v_2^{KS} üretilir.
- v_2^{KS} kullanılarak ψ_2 ve ϵ_2 üretilir.
- İterasyonlar devam ettirilip her basamak sonunda bulunan enerji değerleri kaydedilir ve ardışık değerler arası farklar bulunur.
($\epsilon_{i,2} - \epsilon_{i,1} = \Delta \epsilon_1, \epsilon_{i,3} - \epsilon_{i,2} = \Delta \epsilon_2 \dots \epsilon_{i,N} - \epsilon_{i,N-1} = \Delta \epsilon_N$)
- Ardışık değerler arası fark belli bir hassasiyet değerine indiğinde işlem durdurulur.



Şekil 3.3. Kohn-Sham yönteminin kullanılabilirdiği hesaplamalar.

3.4. Değişim ve Korelasyon Yoğunluk Fonksiyonelleri

Değişim ve korelasyon enerjileri iki kısma ayrılabilir:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})] \quad (3.31)$$

Değişim ve korelasyon enerjileri toplam enerjiye negatif katkıda bulunurlar, yani azaltırlar. Asla pozitif olamazlar ($E_x < 0$, $E_c \leq 0$). Değişim ve korelasyon enerjileri arasında şöyle bir ilişki mevcuttur:

$$E_x \geq E_c \geq C_{LO} \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (3.32)$$

Burada C_{LO} katsayısı için sınırlar $-1.44 \geq C_{LO} \geq -1.68$ şeklindedir.

E_x 'in analitik şekli bazen kesin olarak bilinebilir. Ama, E_c 'nin analitik şekli kesin olarak bilinemez, ancak yaklaşımlar yapılabilir. Değişim-korelasyon enerjisi ile değişim-korelasyon yoğunluk fonksiyonelleri arasında şöyle bir ilişki mevcuttur:

$$E_{XC} \approx \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.33)$$

$$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] = \varepsilon_X[n(\vec{r})] + \varepsilon_C[n(\vec{r})] \quad (3.34)$$

$\varepsilon_C[n(\vec{r})]$ terimi, yani korelasyon fonksiyoneli LDA, GGA, meta-GGA, hibrit vb. tüm yaklaşımların kaynaklandığı noktadır.

3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları (DFT)

Korelasyon enerjisi E_C 'nin analitik şeklinin kesin olarak bilinememesi, E_C için bazı yaklaşımların ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Zamanla Kohn-Sham denklemlerinin çözümlerini bulmak için çok sayıda yaklaşım geliştirilmiştir. Tüm yaklaşımlar E_C 'yi en iyi şekilde tanımlayıp gerçek değere en yakın çözümü bulmayı amaçlar. Bu yaklaşımlardan bazıları özetle şöyle ifade edilebilir:

LDA: Yerel yoğunluk yaklaşımı ($\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})]$)

GGA: Genel gradiyent yaklaşımı ($\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]$)

Meta-GGA: Meta-genel gradiyent yaklaşımı

($\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}), \nabla^2]$) ($\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}), \tau]$)

EXX: Exact Exchange yaklaşımı

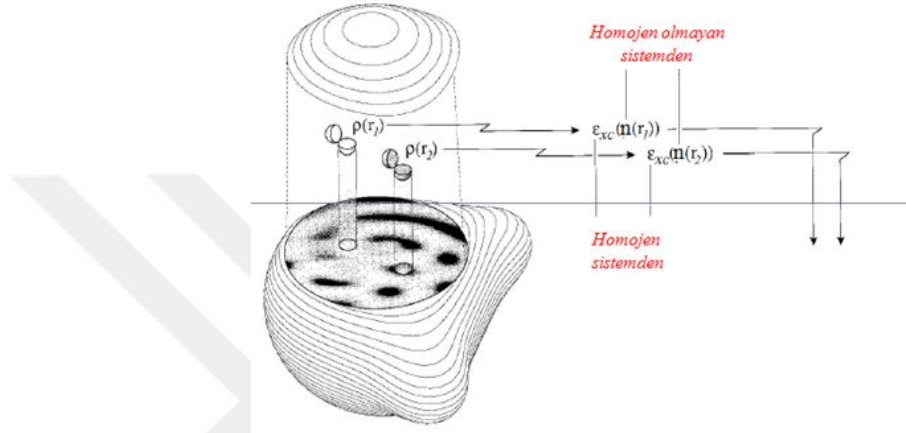
Hibrit: Hibrit yaklaşımlar, v.b.

E_C için geliştirilmiş yaklaşımlar için uzunca bir liste Abinit sayfasında bulunabilir (Abinit, 2015). Her yaklaşım her fiziksel özelliği açıklamakta yeterli olmayabilir. Aynı malzemenin farklı fiziksel özellikleri için farklı yaklaşımlar kullanılabilir.

3.5.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

3.5.1.1. LDA: Giriş

Yerel yoğunluk yaklaşımı homojen olmayan elektron gazını yerel olarak homojen kabul eden bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda değişim-korelasyon yoğunluk fonksiyoneli sadece elektron yoğunluğuna bağlıdır ($\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$).



Şekil 3.4. Homojen olmayan elektron gazından seçilen ve yerel olarak homojen olan bölgeler.

Değişim-korelasyon enerjisinin LDA çerçevesinde genel formülasyonu aşağıdaki gibidir:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int [n(\vec{r})] \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.35)$$

3.5.1.2. LSDA: Yerel spin yoğunluk yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımına paraleldir. Elektronun spinini hesaba katar ($[n(\vec{r})] = [n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})]$). Değişim-korelasyon enerjisinin genel formülasyonu aşağıdaki gibidir:

$$E_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_{XC}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.36)$$

ε_{xc} değişim-korelasyon yoğunluk fonksiyoneli $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc} [n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})]$ olarak alınır.

Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) ε_x değişim yoğunluk fonksiyoneli (Dirac'tan adapte edilerek) aşağıdaki şekilde net olarak ifade edilebilir:

$$\varepsilon_x [n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} au \quad (3.37)$$

Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) (Perdew-Zunger-Ceperley-Alder) ε_c korelasyon yoğunluk fonksiyoneli ise aşağıdaki parametrelerle ifade edilir (Abinit, 2015):

$$\varepsilon_c [n(\vec{r})] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \dots r_s \leq 1 \\ \gamma / (1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s), \dots r_s > 1 \end{cases} \quad (3.38)$$

3.5.1.3. LDA: Güçlü yönleri

Yerel yoğunluk yaklaşımının daha iyi sonuçlar verdiği durumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Homojen elektronik yoğunluğa sahip sistemler
(Metal gövde, yarıiletkenler, kristaller gibi...)
- Kimyasal işlemler.
- Güçlü bağlı sistemler
(Kovalent, metalik ve iyonik bağlı sistemler gibi)
- Yapı geometrilerini belirleme (genelde çok az hata payı ile)
(Bağ uzunlukları ve açıları, fonon frekansları)

3.5.1.4. LDA: Zayıf yönleri

Yerel yoğunluk yaklaşımının zayıf sonuçlar verdiği durumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Zayıf bağlı sistemlerde genelde çok kötü sonuçlar verir.

(Van der Waals ve Hidrojen bağı sistemlerde $n(\vec{r})$ çok düşük),
(Atomik sistemlerde $n(\vec{r})$ çok hızlı değişir)

- Molekül ve katılarda bağlanma enerjilerini genelde fazlaca hesaplar.
- Bağ uzunluklarını genelde kısa bulur.
- Dielektrik özellikler için %10 civarı hata verir.
- Yarıiletkenlerde yasak bant aralığını çok küçük bulur.

LDA ve LSDA'de öz-etkileşimin tamamen sıfırlanamadığından, aslında sonlu sistemlerde değişim-korelasyon potansiyelinin (V_{XC}) vakumda $1/r$ ile azalması gerekirken, bu yaklaşımlarda V_{XC} üstel olarak azalır ve hızlı bir şekilde sıfırlanır. Sonuçta;

- İyonizasyon enerjisinin hesaplanmasında genelde ciddi hatalar oluşur.
- Negatif iyonlarda yüksek hata payı olan sonuçlar bulunur.

3.5.2. Genelleştirilmiş gradidiyent yaklaşımı (GGA)

3.5.2.1. GGA: Giriş

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı elektron yoğunluğunun yavaşça değiştiği sistemlerde işe yarar. Değişim-korelasyon yoğunluk fonksiyoneli (E_{XC}) sadece elektron yoğunluğuna ($n(\vec{r})$) değil, elektron yoğunluğunun gradyanına ($\vec{\nabla}n(\vec{r})$) da bağlıdır.

$$\mathcal{E}_{XC} = \mathcal{E}_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] \quad (3.39)$$

Değişim-korelasyon enerjisinin genel formülasyonu ve daha açık formları aşağıdaki gibi verilir:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] d\vec{r} + \int F_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.40)$$

$$E_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] = \int A_{XC}[n(\vec{r})] [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} + \int \frac{C_{XC}[n(\vec{r})] |\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2}{[n(\vec{r})]^{4/3}} d\vec{r} + \dots \quad (3.41)$$

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı altında geliştirilen Becke'88 değişim (ϵ_X) değişim yoğunluk fonksiyoneli ile Lee-Yang-Par(ϵ_C) korelasyon yoğunluk fonksiyoneli şu şekilde ifade edilir (Abinit, 2015):

$$\epsilon_X = \epsilon_X^{LDA} \left[1 - \frac{\beta}{2^{1/3} A_X} \cdot \frac{x^2}{6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right] \quad (3.42)$$

Burada $x = 2(6\pi^2)^{1/3} s = 2^{1/3} \left| \vec{\nabla} n(\vec{r}) \right| / [n(\vec{r})]^{4/3}$, $A_X = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$ ve $\beta = 0.0042$ olarak alınmaktadır.

$$\epsilon_C = -a \frac{1}{1 + dn^{-1/3}} \left\{ n + bn^{-2/3} \left[C_F n^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 n \right) \right] e^{-cn^{-1/3}} \right\} \quad (3.43)$$

$$\text{Burada } t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{|\vec{\nabla} n|^2}{n} - \nabla^2 n \right) \text{ ve } C_F = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}, \quad a = 0.04918, \quad b = 0.132,$$

$c = 0.2533$ ve $c = 0.349$ olarak alınmaktadır.

3.5.2.2. GGA: Güçlü yönleri

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının LDA'a göre genelde daha iyi sonuçlar verdiği durumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Bağlanma (E_b) enerjisi hesaplanması
- Atomizasyon enerjisi hesaplanması
- Hidrojenbağlı sistemlerde yapılan hesaplamalar
- Yarıiletkenlerin bağlanma enerjilerinin hesaplanması

3.5.2.3. GGA: Zayıf yönleri

Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının zayıf sonuçlar verdiği durumlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Asal metallerin (Au, Ag, Pt) örgü parametrelerini genelde fazlaca hesaplar.
- Asimptotik davranışı sağlamaz.
(Yani $r \rightarrow 0$ durumunda V_{XC} sabit olmalı ama GGA'de $-\infty$ 'a gider.)
($r \rightarrow \infty$ durumunda, $V_{XC} r^{-1}$ ile değişmeli, ama GGA'de üstel olarak azalır.)
- Öz-etkileşimin tamamen sıfırlanamaması, ciddi hesap hatalarına yol açar.
- Yasak bant aralığı hesaplamada LDA'e yakın hatalar verir.

GGA elektron yoğunluğunun değişimini ele aldığı için lokaldir (yereldir) ama, V_{XC} potansiyeli non-lokal olduğundan GGA ile uyumsuzluk oluşmakta ve hata kaynağı olmaktadır.

Korelasyon enerjisine (ϵ_C) elektron yoğunluğunun Taylor açılımının ilk teriminden gelen gradyan ($\vec{\nabla}n(\vec{r})$) katkısı hata payının artmasına sebep olur.

Aslında hata payının az olması için hem ϵ_C 'ye hem de ϵ_X 'e aynı formatta katkının olması lazım. Bu ikiliden birine farklı bir prosedür uygulandığında (yani birinde sadece $n(\vec{r})$, ötekinde ise $n(\vec{r})$ ve $\vec{\nabla}n(\vec{r})$) kullanılması hata payı artar, ama aynı biçimde uygulandığında birbirlerinin hatalarını giderirler ve dolayısıyla hata payı azalır. Bu faktör LDA'in başarısının ana kaynağı, GGA'in ise zayıf yönüdür.

3.5.3. Meta-GGA

İleri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımıdır. Elektron yoğunluğunun yavaşça değiştiği sistemlerde işe yarar. Değişim-korelasyon yoğunluk fonksiyoneli sadece elektron yoğunluğa ve yoğunluğun gradyanına değil, PBE-GGA yaklaşımında elektron elektron yoğunluğu ve yoğunluğun gradyanına ek olarak gradyan kare ve laplasyanına da bağlıdır ($\epsilon_{XC} = \epsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}), (\vec{\nabla}n(\vec{r}))^2, \nabla^2n(\vec{r})]$). PKZB-GGA yaklaşımında ise elektronik yoğunluk ve yoğunluğun gradyanına ek olarak kinetik enerji yoğunluğuna (τ) da bağlıdır ($\epsilon_{XC} = \epsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}), \tau]$).

3.5.4. Tam değişim (Exact exchange-EXX)

“Tam Değişim”, diğer adıyla “Optimize Potansiyel Metodu” enerji fonksiyoneli $E[n(\vec{r})]$ ’yi minimize etme varyasyonel yaklaşımlarını potansiyelle uygular (Horton ve Sharp 1953; Perdew ve ark., 1982)

Teori ve sonuçları kesindir (exact) ama işlem hacmi çoktur. KS teorisi sanki EXX’in özel bir hali gibidir. Bu yaklaşımda öz-etkileşim tamamen sıfırlanır. Vakumda V_{XC} değişim-korelasyon potansiyeli olması gerektiği gibi $1/r$ ile azalır. Dolayısıyla LDA ve GGA’dan daha iyi sonuçlar verir.

3.5.5. Hibrit yaklaşımlar

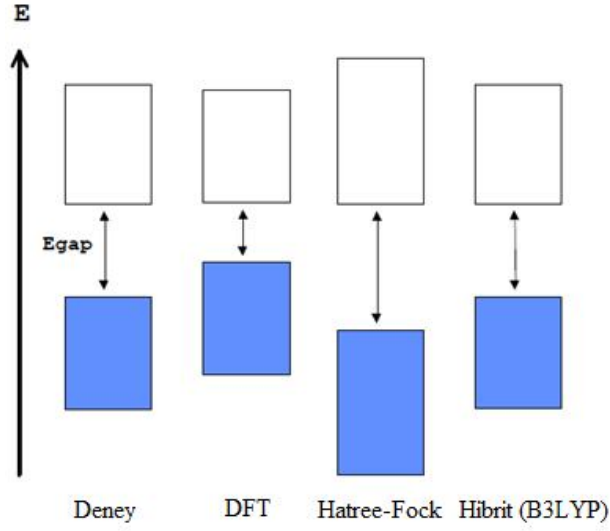
İçerisinde diğer yaklaşımlardan uygun karışımlar yapan yaklaşımlardır. Hibrit fonksiyonel yaklaşımları gayet iyi sonuçlar verirler. Bu yaklaşımlardan bazıları şunlardır:

- B3LYP değişim (ϵ_X) potansiyeli yaklaşımı (Becke, 1993):

$$\epsilon_X^{B3LYP} = \% 20 .V_{HF} + \% 58 .V_{LDA} + \% 22 .V_{GGA} \quad (3.44)$$

- B3LYP değişim-korelasyon (ϵ_{XC}) potansiyeli yaklaşımı:

$$\epsilon_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0) \epsilon_X^{LSDA} + a_0 \epsilon_X^{HF} + a_X \nabla \epsilon_X^{B88} + a_C \epsilon_C^{LYP} + (1 - a_C) \epsilon_C^{VWN} \quad (3.45)$$



Şekil 3.5. Bant aralığı hesaplamada DFT, Hartree-Fock ve Hibrit (B3LYP) yaklaşımlarının deney sonuçlarıyla genel bir karşılaştırılması.

3.5.6. Bazı yaklaşımların karşılaştırılması

Bu bölümde bazı yaklaşımların belli başlıklar altında karşılaştırılması yapılmış ve hangi yaklaşımın daha iyi sonuç verdiği gösterilmiştir (Lavine, 2016).

3.5.6.1. Atom ve moleküller içeren hesaplamalarda

3.5.6.1.1. Sadece değişim içeren yaklaşımlar

- **Toplam enerji:**
 - KLI-EXX : 1-10 ppm civarı hata verir. (öz-etkileşim yok)
 - GGA'ler : Birkaç 100 civarı ppm hata verir.
 - LDA'ler : 50 000 ppm civarı hata verir.

En iyi sonuçlar KLICS-EXX'den elde edilenlerdir.

- **Enerji öz-değerleri vedeğişim potansiyeli:**
 - KLI-EXX : Çok iyi değişim potansiyeli (öz-etkileşim yok)
 - GGA'ler : Zayıf
 - LDA'ler : Zayıf
- **Manyetik özellikler:**
 - KLI-EXX : Diğerlerine göre en iyi sonuçları verir.

- GGA'ler : Çok kötü, bazen zıt sonuçlar verir.

3.5.6.1.2. Sadece korelasyon içeren yaklaşımlar

- **Toplam enerji:**

Sonuçların deneysel verilere göre sıralanması “>” ile yapılırsa:

KLICS-EXX > QC > SIC-LDA > BLYP-GGA

En iyi sonuçlar KLICS-EXX'den elde edilenlerdir.

- **İyonizasyon potansiyeli:**

KLICS-EXX > BLYP-GGA > QC > SIC-LDA

En iyi sonuçlar KLICS-EXX'den elde edilenlerdir.

- **Elektron ilgisi:**

- QC sonuçları KLICS-EXX sonuçlarına göre çok daha iyidir.
- BLYP-GGA ve SIC-LDA: BERBAT

- **Bağ uzunluğu (N₂ için):**

- Deneysel : 2.074 Bohr
- GGA : 2.079 Bohr
- LDA : 2.068 Bohr
- KLICS : 1.998 Bohr

En iyi sonuçlar GGA sonuçlarıdır.

- **Değişim-korelasyon potansiyeli (N₂ için):**

- Deneysel : 0.5726 Hartree
- KLICS : 0.6643 Hartree
- LDA : 0.3826 Hartree (*asimptotik davranış*)
- GGA : 0.3804 Hartree (*asimptotik davranış*)

En iyi sonuçlar KLICS sonuçlarıdır.

3.5.6.2. Katılarda değişim-korelasyon içeren yaklaşımlar

- **Değişim enerjisi:**

EXX ve GGA sonuçları birbirine yakın ve LDA'den daha iyi.

LDA'de hata payı: %5 civarı ($n(\bar{r})$ fazla homojen)

- **Kohesif enerji:**

HF: %20-30 daha az hesaplar.

LDA: %20-30 daha fazla hesaplar.

EXX-GGA > EXX-LDA \approx HF-GGA > EXX > LDA > HF

En yakın sonuçları EXX-GGA verir.

- **Örgü parametresi:**

DFT-LDA: %1-3 oranında hata verir.

GGA sonuçları DFT-LDA'den ve EXX-LDA sonuçları da LDA'den çok az düşük değerde.

- **Bulk modülü:**

LDA > EXX- LDA

EXX- LDA %20 civarı hata verir. LDA sonuçları daha iyidir.

- **Yasak enerji bant aralığı:**

LDA: Bant aralığı değerini genelde düşür hesaplar.

GGA: Bant aralığı değerini genelde düşür hesaplar.

EXX: Çok iyi, deneysel değerlere yakın hesaplar.

HF: Deneysel değerlerden çok fazlasını hesaplar.

Çizelge 3.1. On sekiz elementin farklı yaklaşımlarla hesaplanmış iyonlaşma enerjileri: Deneysel, LSDA, GGA-PW91, GGA-BLYP, M-GGA, HF ve KLICS (Kohanoffve Gidopoulos, 2003)

	Z	Exact	LSDA	PW91	BLYP	KLICS	HF	MGGA	P-e	B-e	K-e
He	2	0.903	0.892	0.903	0.912	0.903	0.862	0.910	0.583	0.585	0.945
Li	3	0.198	0.200	0.207	0.203	0.203	0.196	0.202	0.119	0.111	0.200
Be	4	0.343	0.331	0.333	0.330	0.330	0.296	0.337	0.207	0.201	0.329
B	5	0.305	0.315	0.314	0.309	0.314	0.291	0.306	0.149	0.143	0.328
C	6	0.414	0.429	0.432	0.425	0.414	0.396	0.416	0.226	0.218	0.448
N	7	0.534	0.548	0.551	0.542	0.527	0.513	0.544	0.308	0.297	0.579
O	8	0.500	0.508	0.505	0.508	0.495	0.437	0.504	0.267	0.266	0.559
F	9	0.640	0.659	0.660	0.656	0.621	0.577	0.645	0.379	0.376	0.714
Ne	10	0.792	0.812	0.812	0.808	0.767	0.728	0.799	0.494	0.491	0.884
Na	11	0.189	0.195	0.198	0.197	0.191	0.182	0.192	0.113	0.106	0.189
Mg	12	0.281	0.283	0.281	0.280	0.275	0.243	0.282	0.174	0.168	0.273
Al	13	0.220	0.220	0.221	0.212	0.218	0.202	0.214	0.112	0.102	0.222
Si	14	0.300	0.302	0.305	0.294	0.294	0.281	0.294	0.171	0.160	0.306
P	15	0.385	0.386	0.389	0.376	0.379	0.369	0.382	0.233	0.219	0.399
S	16	0.381	0.385	0.379	0.379	0.380	0.331	0.381	0.222	0.219	0.404
Cl	17	0.477	0.484	0.482	0.476	0.471	0.433	0.478	0.301	0.295	0.506
Ne	18	0.579	0.585	0.583	0.576	0.575	0.542	0.582	0.380	0.373	0.619

Çizelge 3.2. On dört molekülün farklı yaklaşımlarla hesaplanmış atomizasyon enerjileri: Deneysel, LSDA, GGA-PBE, M-GGA (PKZB), HF, MP2. KLICS, B3LYP, GL2 ve ISI (Kohanoffve Gidopoulos, 2003)

Mol.	Exp.	LSDA	PBE	MGGA	UHF	MP2	KLICS	B3LYP	GL2	ISI
H ₂	174.5	180.3	166.7	182.5	133.9	165.7	171.4	—	181.7	180.0
Li ₂	39.3	37.9	31.7	35.9	4.8	25.5	32.4	33.5	62.1	35.9
Be ₂	4.8	20.6	15.6	7.2	11.2	-1.6	-10.5	—	35.1	9.1
N ₂	364.0	427.1	387.6	365.2	183.3	368.1	287.3	365.6	545.0	373.9
F ₂	62.1	124.6	85.1	68.8	-15.9	111.6	-22.7	57.7	213.5	54.2
LiH	92.4	96.9	85.2	93.1	52.6	86.1	89.4	92.9	111.6	93.7
OH	169.6	197.9	175.0	171.8	108.4	165.7	—	172.3	204.0	173.1
HF	225.7	259.1	226.3	221.0	154.6	227.9	193.9	222.1	275.7	229.0
H ₂ O	370.0	424.9	373.2	366.7	245.4	366.5	—	368.1	436.6	375.6
NH ₃	473.9	537.5	480.8	476.2	318.7	462.1	—	478.4	541.8	479.5
CH ₄	668.2	737.2	669.0	671.1	522.7	661.3	—	670.4	723.5	674.7
CO	413.2	476.3	428.4	408.0	277.3	423.9	—	408.3	565.7	423.7
NO	243.7	316.2	273.9	252.6	84.5	242.2	—	248.0	422.3	251.6
Cl ₂	92.4	132.1	103.7	94.7	—	—	—	87.8	—	—

Çizelge 3.3. On iki kristal (geçiş metalleri dahil) için bulk modülü ve 55 molekül için harmonik frekansların LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel verilerden sapma yüzdeleri (Harrison, 2001)

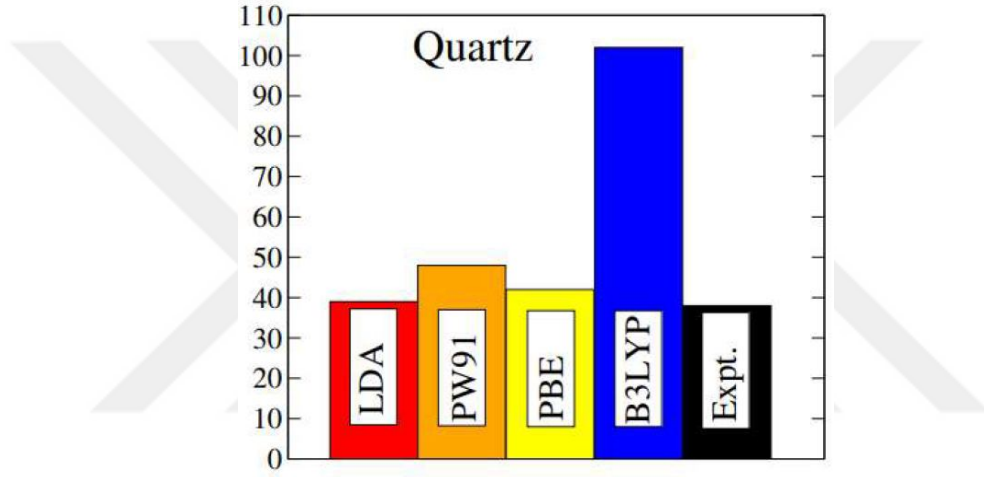
	Bulk Modülü Ortalama Nispi Hata (Yüzde olarak)	Titreşim Frekansları Ortalama Kısmi Hata (max) (cm ⁻¹)
LDA	19	-
BLYP	22	-
PBE	10	65 (-194)
HCTH	20	-
VS98	29	33 (-109)
PKZB	9	72 (+144)
Hibrit	-	40 (-209)

Çizelge 3.4. On iki kristal (geçiş metalleri dahil) için birim hücre hacmi ve 23 molekül için açısız bağ uzunluklarının LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel veriler ile karşılaştırılması (Harrison, 2001)

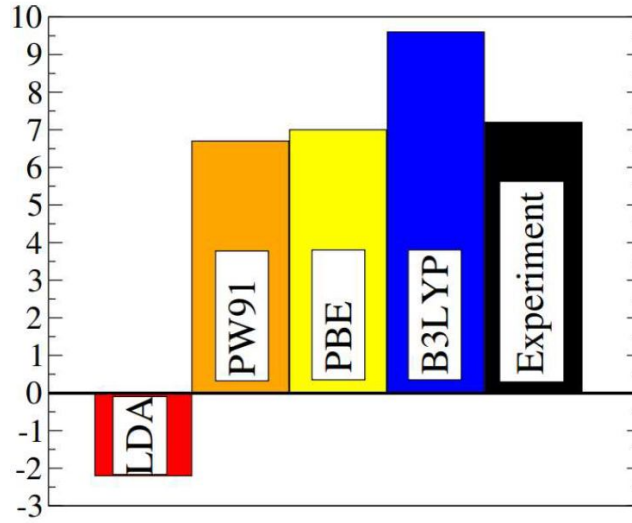
	Birim Hücre Hacmi Ortalama Nispi Hata (Yüzde olarak)	Bağ Uzunlukları Ortalama Kısmi Hata (Angstrom)
LDA	5	-
BLYP	8	-
PBE	4	0.011 (0.064)
HCTH	6	-
VS98	8	0.008 (0.08)
PKZB	3	0.019 (0.111)
Hibrit	-	0.007 (0.062)

Çizelge 3.5. Atomizasyon enerjilerinin LDA, BLYP, PBE, HCTH, VS98, PKZB ve Hibrit yaklaşımlarla elde edilen sonuçlarının deneysel sonuçları ile karşılaştırılması (Harrison, 2001)

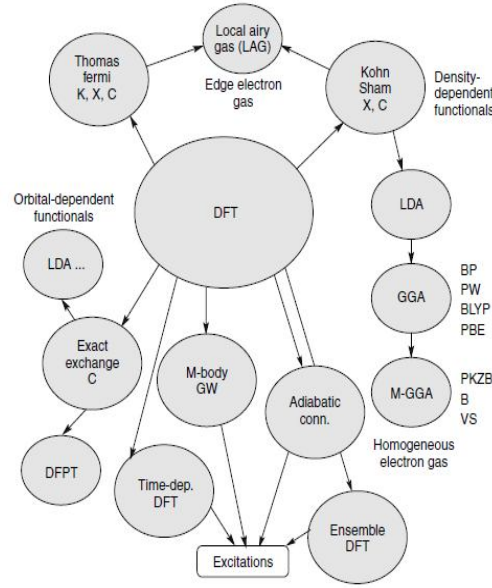
	Ortalama Nispi Hata (Yüzde olarak)	Ortalama Kısmi Hata (Angstrom)
LDA	22	-
BLYP	5	-
PBE	7	17 (51)
HCTH	3	-
VS98	2	3 (12)
PKZB	3	5 (38)
Hibrit	-	3 (20)



Şekil 3.6. Kuartz için LDA, PW91 ve PBE yaklaşımları ile yapılan bulk modülü hesaplamalarının sonuçlarının deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması (Kozinsky, 2018).



Şekil 3.7. Kuartz-Stishovite için LDA, PW91 ve PBE yaklaşımları ile yapılan geçiş basıncı hesaplamalarının deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması (Kozinsky, 2018).

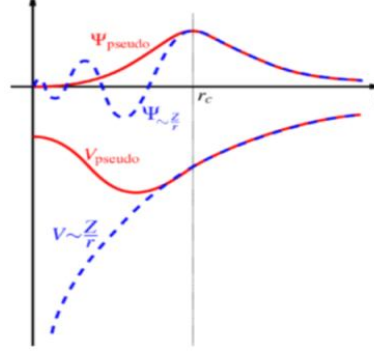


Şekil 3.8. DFT altında bazı yaklaşımlar ve aralarındaki ilişkiyi gösteren sembolik şema (Kozinsky, 2018).

3.5.7. Psüdotansiyel metodu

Elektronların dalga fonksiyonlarını yazabilmek için geliştirilen bir metottur. Bu metotta elektron dalga fonksiyonu Fourier dönüşümü ile düzlem dalga setlerine göre yazılabilir. Ancak atomun çekirdeğe yakın olan elektron yörüngelerinin olduğu “core” bölgesinde bunu yapmak sıkıntılıdır. Çünkü bu bölgede dalga fonksiyonu $\psi(x)$ çok

hızlı salınımlar yapar ve neticede çok sayıda düğüm noktası oluşur. Her düğüm noktasının varlığı Fourier serisine açılacak bol miktarda düzlem dalga seti demektir. Bu da çok fazla sayıda düzlem dalga setine ihtiyaç doğurur ve işlemlerin hacmi çok fazla artar.



Şekil 3.9. Elektronun gerçek potansiyeli, gerçek dalga fonksiyonu ve psüdotansiyeli ve psügodalga fonksiyonu.

Bunun yerine, ‘core’ bölgesindeki aşırı salınımlar ve “çok sayıda düzlem dalga setleri” problemlerinden kurtaracak psüdotansiyeller kullanılır. Yani elektronun dalga fonksiyonunu taklit eden, ama “core” içerisinde dalgalanmayan ve düğüm noktası üretmeyen yaklaşık potansiyeller üretilerek gerçek elektron potansiyellerinin yerine kullanılır.

Üretilen pseudopotansiyellerin işe yaraması, yani minimum hata payı vermesi için şeklinin ve özelliklerinin uygun olması lazım. Yani “norm conserving” olması gerekir. Norm conserving potansiyeller ile yapılan hesaplamalar hem daha kolay olur (işlem azlığı), hem de daha az hata payı verir.

Bir pseudopotansiyelin norm conserving olabilmesi için düğüm içermemeli ve “core” dışında ($r > r_c$ bölgesinde) l açısall momentumlu ve normalize olmuş atomik radyal psüdotansiyel fonksiyonu ($R_\ell^{PP}(r)$) ve normalize olmuş tüm-elektron radyal psüdotansiyel fonksiyonu ($R_\ell^{TE}(r)$) eşit olmalıdır. Yani grafikler $r > r_c$ bölgesinde üst üste oturmalıdır.

$$R_\ell^{PP}(r) = R_\ell^{TE}(r), \quad r > r_c \quad (3.46)$$

Bir pseudopotansiyelin norm conserving olabilmesi için gereken diğer şart ise “core” içerisinde ($r < r_c$ bölgesinde) mevcut bulunan elektrik toplam yükünün her iki dalga fonksiyonu için de eşit olmasıdır.

$$\int_0^{r_c} |R_\ell^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_\ell^{TE}(r)|^2 r^2 dr, r < r_c \quad (3.47)$$

Bir pseudopotansiyelin norm conserving olabilmesi için gereken son şart da değerlik (valans) ve psüdotansiyel öz değerlerinin eşit olmasıdır.

$$\varepsilon_\ell^{PP} = \varepsilon_\ell^{TE} \quad (3.48)$$



4. KATILARIN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ VE BUNLARIN ABINIT İLE HESAPLANMA YÖNTEMLERİ

Kristal yapıların fiziksel özelliklerini araştırırken kullanılan metotlardan birisi YFT tabanlı hesaplama programlarıdır. Abinit bu hesaplama programlarından biridir. Abinit programı hesaplamaları ile pek çok fiziksel özellik önceden tahmin edilebilir. Bunlardan bazıları aşağıda özet olarak açıklanmıştır.

4.1. Yapısal özellikler

Kristalin yapısal özellikleri ile araştırılırken kullanılan ana parametreler ve işlemler örgü parametreleri, indirgenmiş koordinatlar, birim hücre, birim hücre hacmi, ilkel hücre, ilkel hücre hacmi, kesme potansiyeli (ecut) optimizasyonu, uygun bölmeleme (ngkpt) ve k noktaları sayısının (nkpt) optimizasyonu, hacim optimizasyonu ve atomik optimizasyon olarak sıralanabilir.

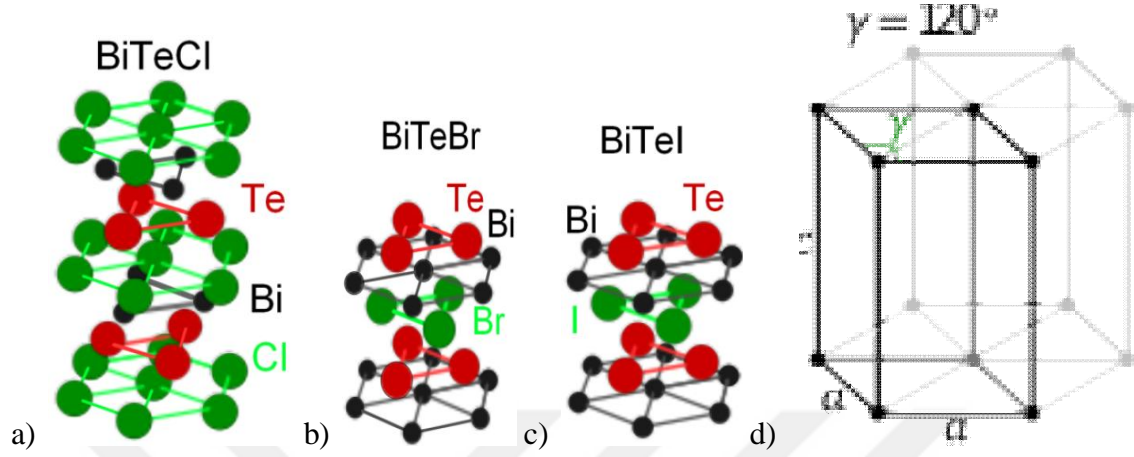
4.1.1. Örgü parametreleri ve indirgenmiş koordinatlar

Kristal yapıyı ifade etmek kullanılan parametrelere örgü parametreleri denir. Tüm üç boyutlu kristal yapılar prizmalara indirgenebilir. Dolayısıyla kristali tarif edecek parametreler kristalin birim hücresinin kenar uzunlukları (a, b, c) ve bu kenarlar arasında kalan açılar (α , β , γ) olarak ifade edilebilir. Mesela hegzagonal yapılar için örgü parametreleri a, a ve c ile $\alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$ dir.

İndirgenmiş koordinatlar (xred) ise birim hücrede bulunan atomlarının konumlarını kesirli olarak ifade eder. İndirgenmiş koordinatlar (yani bu kesirli sayılar seti) Kartezyen koordinat sisteminde verilmiş değerler değildir. Aksine gerçek uzay ilkel öteleme vektörlerine oranla bulunmuş değerlerdir.

Mesela bir atomun kartezyen koordinatlarına göre birim hücredeki konumu “ $R_{cartesian} = xred1 * rprimd1 + xred2 * rprimd2 + xred3 * rprimd3$ ” olarak ifade edildiğinde buradaki xred1, xred2 ve xred3 değerleri indirgenmiş koordinatları verirken

rprimd1, rprimd2 ve rprimd3 ise ilkel vektörleri verir. İndirgenmiş koordinatlar deneysel çalışmalardan elde edilir ve optimize edilerek kullanılır.



Şekil 4.1. Hegzagonal yapı örnekleri a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI ve d) Hegzagonal yapı için örgü parametreleri (a , c , $\alpha = \beta = 90^\circ$ ve $\gamma = 120^\circ$) (Akrap ve ark., 2014).

4.1.2. Birim hücre ve birim hücre hacmi

Bir kristale ait birim hücre o kristalin tüm simetri özelliklerini kapsayan ve üç boyutlu bir şekilde tekrarı ile tüm kristali üretebilecek olan en küçük atom grubuna verilen isimdir. Kristalin yapısal özelliklerini tarif eder. BiTeCl için birim hücrede 2 molekül, 6 atom mevcut olup $(hc)_2$ yapı türündedir. BiTeBr ve BiTeI için ise birim hücrede 1'er molekül, 3'er atom mevcuttur ve de $2H-CdI_2$ yapı türündedirler.

Birim hücre hacmi genel olarak $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ ile hesaplanır ki burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ örgü vektörleridir. Hegzagonal sıkı paket yapısındaki BiTeBr, BiTeCl ve BiTeI için

birim hücre hacmi $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$ ile hesaplanır.

4.1.3. İlkel hücre ve ilkel hücre hacmi

İlkel hücre tek bir örgü noktası içeren bir hücre olup tüm köşelerdeki atomlar ile yapılır. İlkel olmayanlarda ise birden çok örgü noktası olabilir ki bu bazen merkezde bazen de yüzeyde bulunan atom veya molekülleri içine alabilir. İlkel hücre hacmi ise

konvansiyonel birim hücrenin hacminin kendisini oluşturan bölme sayısına oranı ile bulunur.

4.1.4. Kesme potansiyeli optimizasyonu

Abinit, çoklu parçacık problemlerinin çözümünde iterasyonlu hesaplamalar kullanır. Bu iterasyonlu (tekrarlı) hesaplamaların ise yeterli bir limit değere varınca, yakınsama olunca kesilmesi gerekir. Kesme potansiyeli optimizasyonu hesaplamalar esnasında yeterli hassasiyet ve hesaplamalar için harcanan süre dengesini kurmayı, gereksiz yere zaman kaybının önüne geçmeyi sağlar. Dalga fonksiyonları için kesme potansiyeli (aslında kesme kinetik enerjisi) verilen bir k noktası etrafında üretilecek düzlem dalga sayısını sınırlamak için kullanılır. E_{cut} değerinden düşük kinetik enerjiye sahip düzlem dalgaları hesaplamalarda kullanılabilir. Doğru bir “ E_{cut} - E_{tot} ” (Kesme potansiyeli-toplam enerji) optimizasyonunda kesme kinetik enerjisi (E_{cut} -Kesme potansiyeli) artarken toplam enerji (E_{tot}) mutlaka azalmalı ve limit bir değere yaklaşmalıdır. Minimum toplam enerji seviyesi en kararlı duruma denk geleceğinden bu optimizasyon en doğru sonuçları üretmede en etkin faktördür. “ E_{cut} - E_{tot} hesaplamalarında” kesme potansiyeli Hartree cinsinden bulunur ve 1 Hartree 27 eV’a denk gelir.

Bu çalışmada E_{cut} değerleri BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için sırasıyla 40 Ha, 35 Ha ve 35 Ha olarak tespit edildi.

4.1.5. Uygun bölmeleme (ngkpt) ve k noktaları sayısının (nkpt) optimizasyonu

En doğru sonuçlara varmada, toplam enerjinin minimum (en kararlı) değerde olması hayati önem taşır. Toplam enerjiyi minimize etmek için hesaplamalarda gerekli olan en uygun bölmeleme sayısı (ngkpt) kullanılır. Bu en uygun bölmeleme sayısına denk gelen k noktalarının sayısı tespit edilir ve sonraki hesaplamalarda bir veri olarak kullanılır.

Bu çalışmada ngkpt (ve nkpt) değerleri BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için sırasıyla $14 \times 14 \times 14$ (168 k noktası), $12 \times 12 \times 12$ (186 k noktası) ve $12 \times 12 \times 12$ (186 k noktası) ve olarak tespit edildi.

4.1.6. Hacim optimizasyonu

Kesme potansiyeli enerjisi ve ngkpt optimizasyonlarından elde edilen E_{cut} ve nkpt değerleri kullanılarak hacim-toplam enerji optimizasyonu yapılır. En düşük toplam enerji değerine karşılık gelen hacim değeri ilkel hücre hacmini verir. Buna karşılık gelen örgü parametreleri ise en kararlı durum değerleridir.

4.1.7. Atomik optimizasyon

Atomik optimizasyon da hacim optimizasyonu gibi en kararlı durum için örgü parametrelerini bulmaya yarar. İndirgenmiş koordinatlar ve deneysel örgü parametreleri önceki basamaklarda belirlenmiş E_{cut} ve nkpt değerleri ile optimize edilir.

Hacim ve atomik optimizasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılır ve de en uygun olanı, deneysel verilere en yakın olanı seçilip geri kalan hesaplamalarda bu veriler kullanılır.

4.2. Elastik Özellikler

Malzemelere kuvvet uygulandığında deforme olurlar (sıkışma, gerilme veya katmanların kayması). Elastiklik, deforme edilmiş bir malzemeye uygulanan kuvvet kalktığında malzemenin ilk şekline dönebilme kabiliyetidir. Pek çok fiziksel özellik malzemenin elastik özellikleri ile ilgilidir. Mesela atomik ve moleküler bağlanma, yapısal (mikroskobik) ve makroskobik sertlikler, mikro çatlaklar, işlenebilirlik (machinability), stabilite (kararlılık), özısı, Debye sıcaklığı, elektron-fonon bağlanma (coupling) sabiti, kritik sıcaklık vb. (Shein ve Ivanovskii, 2011; Bannikov ve ark., 2011). Tüm bu özellikler ve daha fazlası elastik sertlik (C_{ij}) ve elastic uyum (S_{ij}) tensörleri ile hesaplanabilir.

4.2.1. Elastik sabitler

Kristallerin elastik sabitlerini hesaplamak için iki metot kullanılabilir. Bu yaklaşımlardan birinde kristalin toplam enerjisinin hacim ve basınca göre değişimi

Taylor serisine açılır ve bu serideki 3. terim ikinci mertebeden elastik sabitleri verir (Stadler ve ark., 1996).

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0) + V \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \dots \quad (4.1)$$

Burada $E(V_0)$ kristalin ilk hacmi için toplam enerjii, σ_i ve ε_i ise stres ve strain tensör elemanlarını sembolize eder.

Elastik sabitlerin hesaplanmalarında ikinci yöntem ise stres-strain metodunu ab-initio teknikleri ile birlikte kullanmaktır. Burada sabit ve değişken hacimli ortorombik distorsiyon, sabit hacimli monoklinik distorsiyon gibi çeşitli deformasyonlar kullanılır ve bu yöntemle ikinci, üçüncü ve dördüncü mertebeden elastik sabitler hesaplanabilir (Nielsen ve ark., 1983).

4.2.1.1. Elastik tensör ve indirgenmiş elastic tensör

Herhangi bir malzeme için stres (σ_{ij}) ve strain (ε_{ij}) ilişkisi tensör formunda aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (4.2)$$

Burada σ_{ij} ve ε_{ij} terimleri sırasıyla stres ve strain tensörlerinin elemanlarını, c_{ijkl} ise stiffness (sertlik) tensör elemanını sembolize eder. Aslında c_{ijkl} tensör elemanı 4. mertebeden (4 indisli) olduğundan ve her indis 1, 2 ve 3 değerlerini alabildiğinden elastik sertlik (stiffness) C_{ij} tensörü $3^4 = 81$ elemanlıdır. İndis indirgemesi ve simetri yöntemleriyle (11=1, 22=2, 33=3, 23=32=4, 31=13=5 ve 12=21=6) tensör elemanları sayısı 36'ya indirgenir. Bir kristalin elastik sertlik (stiffness) C_{ij} (ve yumuşaklık (compliance) S_{ij}) sabitleri 6x6'lık simetrik bir matris ile ifade edilebilir.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \quad S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

İndis indirgenmesinden sonra stres ve strain ilişkisi şu şekilde ifade edilir:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_j \quad \varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 S_{ij} \sigma_j \quad (4.4)$$

4.2.1.2. Elastik sabitler ve yapısal kararlılık şartları

Elastik sertlik tensöründeki her C_{ij} elemanı elastik sabit diye isimlendirilir. Matristeki bağımsız eleman sayısı ise kristal yapının türüne bağlıdır. İzotropik kristallerde sadece iki adet bağımsız elastik sabit (C_{11} ve C_{12}) mevcut iken, kübiklerde bağımsız elastik sabit sayısı 3, hegzagonallerde 5, tetrahedral-I ve rombohedral-I gruplarında 6, tetrahedral-II ve rombohedral-II gruplarında 7, ortorombik kristallerde 9, monoklinik olanlarda 13, en anizotropik kristal tipi olan trikliniklerde ise 21'dir.

BiTeCl bileşiği hegzagonal forma uyar ve de hegzagonal yapının elastik sertlik tensörünün 5 bağımsız elemanı C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} şeklinde sıralanır. Hesaplamalarda C_{66} terimi de ortaya çıkar ancak bu terim bağımsız olmayıp $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ şeklinde C_{11} ve C_{12} terimlerine lineer olarak bağlıdır (Wu ve ark., 2007; Mouhat ve Coudert, 2014).

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

BiTeBr ve BiTeI bileşikleri rombohedral forma uyar ve de rombohedral yapının elastik sertlik tensörünün 6 bağımsız elemanı C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} şeklinde sıralanır. Hesaplamalarda C_{66} terimi de ortaya çıkar ancak bu terim bağımsız olmayıp $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ şeklinde C_{11} ve C_{12} terimlerine lineer olarak bağlıdır (Wu ve ark., 2007; Mouhat ve Coudert, 2014).

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Bu matristeki C_{11} ve C_{33} elemanları hacimsel sıkışma-bulk modülü ile ilgili, C_{44} ise kayma-shear modülüne dair terimlerdir.

Kristal yapı için hesaplanan elastik sabitlerin kararlılık şartlarını sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için kullanılan genel bir yöntem aşağıdaki gibidir (Mouhat ve Coudert, 2014).

- $\text{Det}[C_{ij}] > 0$,
- $\text{Det}[U^{ij}] > 0$,
- $\forall \lambda_i > 0$ ve
- $\forall C_{ii} > 0$.

Burada, U^{ij} sol üst C_{ij} matrisi, λ_i değerleri C_{ij} matrisinin özdeğerleri ve C_{ii} 'ler ise C_{ij} matrisinin köşegen elemanları olup $i, j = 1, 2, \dots, 6$ şeklinde değerler alır.

Yukarıdaki basamaklar takip edilip metodoloji basitleştirildiğinde kararlılık için gerekli ve yeterli şartlar (Born-Huang Kararlılık Şartları) aşağıdaki gibi elde edilir (Mouhat ve Coudert, 2014):

Hegzagonal yapıda:

- $C_{11} > |C_{12}|$
- $C_{44} > 0$
- $C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0$

Rombohedral yapıda:

- $C_{11} > |C_{12}|$
- $C_{44} > 0$
- $C_{33}(C_{11} + C_{12}) / 2 > C_{13}^2$
- $C_{44}(C_{11} - C_{12}) / 2 = C_{44} C_{66} > C_{14}^2$

Elastik compliance (uyum) sabitleri, S_{ij} , C_{ij} 'lerin determinant ve alt determinantları ile aşağıdaki gibi bulunabilir (Green, 1998):

$$S_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \det(U_{ij})}{\det(C_{ij})} \quad (4.7)$$

Burada U_{ij} matrisi C_{ij} 'nin alt matrisleridir (C_{ij} 'ye kadar).

Hegzagonal BiTeCl, rombohedral BiTeBr ve rombohedral BiTeI'ya ait elastik özellikler hesaplamaları 18x18x18'lik bölmeleme kullanılarak yapıldı.

Hegzagonal yapı için compliance-uyum tensörü aşağıdaki formdadır:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & & & \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & & & \\ \cdot & \cdot & S_{33} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & & & & S_{44} & \\ & & & & & S_{66} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Rombohedral yapı için compliance-uyum tensörü aşağıdaki formdadır:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & -S_{14} & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ S_{14} & -S_{14} & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & S_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{14} & S_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & & \\ \cdot & S_{11} & S_{13} & -S_{13} & & \\ \cdot & \cdot & S_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & S_{44} & & \\ & & & & S_{44} & S_{14} \\ & & & & \cdot & S_{66} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Sertlik ve uyum (Cij-stiffness ve Sij-compliance) sabitleri arasındaki açık dönüşüm formülleri aşağıdaki denklemlerdeki gibidir (Nye, 1976; Green, 1998):

$$C_{11} = \frac{S_{11}S_{33} - S_{13}^2}{\det(S_{ij})} = \frac{S_{33}}{2S} + \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} \quad (4.10)$$

$$C_{12} = \frac{S_{13}^2 - S_{12}S_{33}}{\det(S_{ij})} = \frac{S_{33}}{2S} - \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} \quad (4.11)$$

$$C_{13} = \frac{S_{12}S_{13} - S_{11}S_{13}}{\det(S_{ij})} = -\frac{S_{13}}{S} \quad (4.12)$$

$$C_{33} = \frac{S_{11}^2 - S_{12}^2}{\det(S_{ij})} = \frac{S_{11} + S_{12}}{S} \quad (4.13)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (4.14)$$

$$C_{66} = \frac{1}{S_{66}} \quad (4.15)$$

$$S = S_{33}(S_{11} + S_{12}) - 2S_{13}^2 \quad (4.16)$$

Yukarıdaki dönüşümler uyum-compliance sabitleri ile sertlik-stiffness sabitlerini bulmaya yarar. Tersini yapmak için sadece C'leri S ile, S'leri C ile değiştirmek yeterli olur.

4.2.2. Bulk (hacim) modülü (B)

Basınç biriminde olup, birimi GigaPascal (GPa) olarak verilir. Malzemenin sıkışmaya, kırılmaya karşı verdiği tepkinin bir göstergesidir (Ravindran ve ark., 1998). Ortalama kimyasal bağ kuvvetine bağlıdır (Wu ve ark., 2007). Birim basınç altında (dP) maddenin kısmi hacim değişimi ile ilgilidir ve genel olarak $B=dP/(dV/V)$ olarak tarif edilir. Elastik sabitler ile aşağıdaki gibi hesaplanır (Wu ve ark., 2007):

$$\begin{aligned}
 B_V &= (2C_{11}+2C_{12}+4C_{13}+C_{33})/9 \\
 B_R &= \{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2\}/(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}) = C^2/M \quad \text{veya} \\
 B_R &= 1/[(S_{11}+S_{22}+S_{33})+2(S_{12}+S_{13}+S_{23})] \\
 B=B_H &= (B_V+B_R)/2
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

Burada B_V , Voight değeri olup bulk modülünün üst limitidir, yani en yüksek değeridir. Dış basınç altında ölçülen miktar olduğundan $B_{unrelax}(B_{gergin})$ olarak da anılır ve kristal yapı boyunca dış strain (ϵ_i , deformasyon miktarı) sabit olarak kabul edilir. B_R ise Reuss değeridir ve bulk modülünün alt limitini gösterir, yani en düşük değeridir. Dış basınç olmaksızın (veya hidrostatik basınç altında, yani kristalin her yerinde aynı basınç değeri var kabul edilip herhangi iki nokta arası basınç farkının sıfır olduğu durum için) ölçülen miktar olduğundan $B_{relax}(B_{gevşek})$ olarak da bilinir ve kristal yapı boyunca dış stres (σ_i , deformasyon miktarı) sabit olarak kabul edilir. B_H Hill değeri olup, bulk modülünün üst ve alt limitlerinin ortalaması alınarak bulunur. Anizotropik malzemelerde bu Hill değeri kullanılmalıdır çünkü Voight ve Reuss değerleri sadece izotropik olan malzemelerde doğru sonuçları verir.

4.2.3. Shear (kayma) modülü (G)

Basınç biriminde olup, birimi GigaPaskal (GPa) olarak verilir. Malzemenin kalıcı deformasyona karşı verdiği tepkinin, elastik kayma direncinin bir ölçüsüdür (Ravindran ve ark., 1998). Kimyasal bağlardaki açı değişimine malzemenin gösterdiği direnç ile ilgilidir (Wu ve ark., 2007). Kayma gerilmesinin (Shear stres= F/A) kayma

gerilimine (shearstrain= $\Delta x/\ell$) oranı olup genel olarak $G=(F/A)/(\Delta x/\ell)$ olarak tarif edilir. Elastik sabitler ile aşağıdaki gibi hesaplanır (Wu ve ark., 2007):

$$\begin{aligned}
 G_V &= (C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}+12C_{44}+12C_{66})/30 && \text{veya} \\
 G_V &= 15/[4(S_{11}+S_{22}+S_{33})- 4(S_{12}+S_{13}+S_{23}) + 3(S_{44}+S_{55}+S_{66})] \\
 G_R &= \{[(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2]C_{44}C_{66}\}/\{3B_V C_{44}C_{66}+[(C_{11}+C_{12})C_{33}- \\
 & 2C_{13}^2](C_{44}+C_{66})\}5/2 \\
 G &= G_H = (G_V+G_R)/2
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Burada G_V ifadesi Voight-üst limit değeri yani $B_{unrelax}$ (B_{gergin}), B_R ifadesi Reuss-üst limit değeri yani B_{relax} ($B_{gevşek}$), B_H ifadesi ise Hill-ortalama değeri olup anizotropik malzemelerde bu Hill değeri kullanılmalıdır.

4.2.4. Young modülü (E)

Malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olup Young modülü arttıkça sertlik de artar. Bulk ve shear-kayma modüllerinin ortalamaları esas alınıp aşağıdaki gibi hesaplanır (Wu ve ark., 2007; Nan-Xi ve ark., 2014):

$$E = 9B_H G_H / (3B_H + G_H) \tag{4.19}$$

4.2.5. Lineer (f) ve ortalama (β) sıkıştırılabilirlik katsayıları

Eksenlere göre malzemenin sıkıştırılabilme oranlarını veren bir katsayıdır. Hangi ekseninde sıkışmaya karşı daha dayanıklı olduğunu gösterir. Aşağıdaki gibi hesaplanır (Bannikov ve ark., 2011; Jacimovic ve ark., 2014; Wang ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2013)

$$\begin{aligned}
 f &= \{(C_{11}+C_{12}-2C_{13})\} / (C_{33}-C_{13}) \\
 \beta &= 1/B_H
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

“f” değeri 1 civarı olursa, sıkışmaya karşı neredeyse izotropiktir denilir. Değer 1’den uzaklaştıkça izotropinin azaldığı, anizotropinin arttığı anlaşılır. “β” değerinin çok küçük çıkması B ve G (bulk ve shear) değerleri arasındaki aşırı farktan kaynaklanır.

4.2.6. Poisson oranı

Poisson oranı kristal yapıdaki bağların doğası hakkında bilgi verir. Bağların daha çok kovalent karakteri mi taşıdığı veya iyonik ya da metalik bağ karakterli mi olduğu Poisson oranı ile tahmin edilebilir. Ayrıca Poisson oranı kristalin sertliği (stiffness), kaymaya (shear) karşı direnci ve kararlılığı için bir gösterge olarak da kullanılabilir (Hou ve ark., 2013; Ranganathan ve Ostoja-Starzewski, 2008). Aşağıdaki gibi hesaplanır ((Wu ve ark., 2007; Jacimovic ve ark 2014; Wang ve ark., 2015; Nan-Xi ve ark., 2014)

$$\nu = (3B_H - 2G_H) / [2(3B_H + G_H)] \quad (4.21)$$

Kristal yapılarda merkezi olmayan kuvvetler 0.25’ten düşük Poisson oranlarına denk gelirken kovalent bağ karakterli kristallerde bu oran genelde 0.1’den az, iyonik karakterde 0.25 civarı ve metalik bağ karakterli kristal yapılarda ise 0.25-0.45 arasında değerler alır (Zhou ve ark., 2014).

4.2.7. İşlenebilirlik (machinability) (μ_M) katsayısı

Malzemenin kırılmadan işlenebilirliğine dair bir bilgi verir. Esnek malzemeler daha rahat işlenebilir. İşlenebilirlik katsayısı $\mu_M = B_H / C_{44}$ ile hesaplanır (Bannikov ve ark, 2011; Zhang ve ark., 2013)

4.2.8. Pugh göstergesi (kırılgnlık/esneklik göstergesi)

Pugh göstergesi ($K = B_H / G_H$) ortalama bulk modülünün ortalama shear-kayma modülüne oranıdır ve birimsizdir. Malzemenin esnek/kırılgn doğasına ait bilgi sunar. Pugh göstergesi 1.75’ten büyük ise malzeme esnek sayılır, 1.75’ten küçük ise kırılgn

kabul edilir. İyonik bağ karakteri baskınsa K 0.9 civarında olur, kovalent bağ karakteri baskınsa 1.6 civarında K değerleri bulunur (Ravindran ve ark., 1998). 3, 4, 5 gibi değerler kovalent-metalik bağ karakterini ve metalik bağın baskın geldiği durumu gösterir ki bu da malzemenin yumuşak-esnek olup işlenebileceğini belirtir.

4.2.9. Anizotropi, zener anizotropisi, kayma(shear) anizotropisi ve evrensel anizotropi indisleri

İzotropi yönden bağımsızlık anlamına gelir, yani bir kristalin veya herhangi bir fiziksel özelliklerinin malzeme içerisinde ilerleme yönü ne olursa olsun aynı kalması demektir. Kristallerin çok azı hariç neredeyse hepsi anizotropiktir, yani kristalin fiziksel özellikleri yöne, eksene bağlıdır. Bir eksen boyunca çok sağlam olan bir kristal diğer eksen boyunca aşırı kırılabilir. Elektrik iletkenliği bir ekseninde çok yüksek iken diğerinde zayıf olabilir. Anizotropi kristal malzemelerin ince yapılarını, mikro çatlakları ve farklı eksenlerdeki bağ yapılarını araştırma ve anlamada önemli bir kavramdır. Malzemelerin yöne bağlı davranışlarını açıklayabilmek için bazı anizotropi indisleri tanımlanmıştır. Bunlar “Zener, Evrensel, Eşdeğer Zener, Farklı yönler için Kayma (Shear) Anizotropileri ile Bulk ve Shear Anizotropi Yüzdeleri” olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Shein ve Ivanovskii, 2011; Nan-Xi ve ark., 2014; Jacimovic ve ark. 2014; Qi-Jun ve ark., 2014).

Zener Anizotropi İndisi:

$$A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) \quad (4.22)$$

Evrensel Anizotropi İndisi:

$$A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6 \quad (4.23)$$

Eşdeğer Zener Anizotropi İndisi:

$$A^{eq} = (1+5A^U/12) + \{(1+5A^U/12)^2 - 1\}^{1/2} \quad (4.24)$$

Shear Anizotropi İndisi ([011] ve [010] yönleri arasındaki {100} düzlemi için):

$$A_1 = 4C_{44}/(C_{11}+C_{33}-2C_{13}) \quad (4.25)$$

Shear Anizotropi İndisi ([101] ve [001] yönleri arasındaki {010} düzlemi için):

$$A_2 = 4C_{55}/(C_{22}+C_{33}-2C_{23}) \quad (4.26)$$

Shear Anizotropi İndisi ([110] ve [010] yönleri arasındaki {001} düzlemi için):

$$A_3 = 4C_{66}/(C_{11}+C_{22}-2C_{12}) \quad (4.27)$$

Bulk Anizotropi Yüzdesi:

$$A_B = 100(B_V - B_R)/(B_V + B_R) \quad (4.28)$$

Shear Anizotropi Yüzdesi:

$$A_G = 100(G_V - G_R)/(G_V + G_R) \quad (4.29)$$

Zener (A) ve eşdeğer anizotropi indisleri (A^{eq}) izotropik kristallerde 1 değerini alırken, anizotropi arttıkça bu değer 1'den sapmaya başlar. Evrensel anizotropi indisi ise izotropik durum için 0 olup anizotropiye paralel olarak artar (Qi-Jun ve ark., 2014).

Bulk (A_B) ve shear (A_G) anizotropi yüzdeleri de izotropik durumlar için 0 olup anizotropi arttıkça sıfırdan sapma gösterirler ve alabilecekleri maksimum değer % 100 olabilir. Küçük değerler izotropinin ağır bastığını büyük değerler anizotropinin ağır bastığını gösterir. Yöne bağlı bulk modülleri ve rölatif bulk modülleri indisleri kristalin anizotropik karakterine ve kristal eksenleri için bağ kuvvetlerine dair bilgi sağlayabilir (Jacimovic ve ark. 2014)

Bulk Modülü-a eksenı boyunca:

$$B_a = a(dP/da) = \Lambda/(1+\alpha+\beta) \quad (4.30)$$

Bulk Modülü-b eksenine boyunca:

$$B_b = b(dP/db) = B_a/\alpha \quad (4.31)$$

Bulk Modülü-c eksenine boyunca:

$$B_c = c(dP/dc) = B_a/\beta \quad (4.32)$$

Bulk Modülü Anizotropi İndisi-a eksenine boyunca (b eksenine göre):

$$A_{Ba} = B_a/B_b = \alpha \quad (4.33)$$

Bulk Modülü Anizotropi İndisi-c eksenine boyunca (b eksenine göre):

$$A_{Bc} = B_c/B_b = \alpha/\beta \quad (4.34)$$

4.2.10. Madde içerisinde enine, boyuna, ortalama ses hızları, Debye sıcaklığı

Elastik sabitler kullanılarak kristal içinde boyuna, enine ve ortalama ses hızları elde edilebilir. Ortalama ses hızı kullanılarak Debye sıcaklığı da hesaplanabilir. Debye sıcaklığı, elastik sabitleri ve katıların titreşimsel entropi, öz ısı, erime sıcaklığı gibi özelliklerini birbirine bağlayan önemli bir parametredir (Lines ve Glass, 1977; Jacimovic ve ark. 2014; Zhang ve ark., 2013; Nan-Xi ve ark., 2014; Ranganathan ve Ostojja-Starzewski, 2008)

Boyuna Ses Hızı:

$$v_l = [(B_H + 4G_H/3)/\rho]^{1/2} \quad (4.35)$$

Enine Ses Hızı:

$$v_t = (G_H/\rho)^{1/2} \quad (4.36)$$

Ortalama Ses Hızı:

$$v_m = [(v_l^{-3} + 2v_t^{-3})/3]^{-1/3} \quad (4.37)$$

Debye sıcaklığı kuantum ve klasik fizik sınırlarını ayırmada, kesiklilikten sürekliliğe geçişte bir temel parameter olarak kullanılır. Debye sıcaklığının altı kesikli-kuantize bölge üstü ise sürekli bölge kabul edilir.

$$\Theta_D = [h/(2\pi k_B)](6\pi^2 n N_A \rho / M)^{1/3} v_m \quad (4.38)$$

4.3. Elektronik Özellikler

Bir kristalin elektronik özellikleri en genel anlamda elektrik ve manyetik alana verdiği tepkiler, elektron hareketliliği-yoğunluğu ve elektronik bant yapısı olarak tanımlanabilir. Elektronik özellikler maddeyi oluşturan atomların türüne, oluşturdukları bağ yapılarına bağlıdır. Elektronik özelliklerden en temel olan iki tanesi elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğudur.

4.3.1. Elektronik bant yapısı

Bir kristalin elektronik bant yapısı, simetri noktaları referans alınarak çizilen, dolu ve boş enerji seviyelerini, izinli ve yasak bantları gösteren çizimlerden oluşur. Yalnızca elektronik bant yapısı bilinerek bir kristale veya maddeye ait pek çok özellik tahmin edilebilir:

- İletken, yarıiletken, yalıtkan olma durumu
- Elektronik iletkenlik seviyesi
- Yasak bant aralığı ve potansiyel kullanım alanları
- Yapısal bozulmalar (elektronik özelliklerden doğan)
- Mekanik özellikler
- Manyetik özellikler
- Optik özellikler ...

Serbest ve hareketsiz bir “tek” atom için elektronların bulunabileceği enerji seviyeleri kuantizedir, belirlidir. Ancak atomların bir araya gelmesi ile oluşan kristal yapılarda çok fazla atom bir arada bulunur (1 cm³’lük hacimde 10²⁴ adet civarı parçacık) ve Avagadro sayısı civarındaki enerji seviyesi belirli bir bölgeye sıkışınca, keskin bir şekilde ayrılmış enerji seviyeleri ortadan kalkar. Enerji seviyeleri yarılr, birbirine çok yakın elektronların kolaylıkla aşır bir üst seviyeye geçebilecekleri bantlar meydana gelir. Atomlar sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olabilirken katılarda bu durum karşımıza sonsuz sayıda enerji bandı olarak çıkar.

Kristali veya malzemeyi oluşturan atomların elektron sayılarına ve ilgilerine göre bant yapısı şekillenir. Elektronların rahatça gezebilecekleri izinli bantlar ve hiçbir elektronun kararlı olarak bulunamayacağı yasak/boş bantlar oluşur. Bu bantların şekli malzemeyi oluşturan atomların elektron sayılarına ve etkileşimine bağlıdır. En içerideki bantlar core (merkezi) bantlarıdır ve elektron alışverişi veya paylaşımına katkıda bulunmazlar. Dışarıdaki bantlar ise tam veya kısmen dolu değerlik bantları ile genelde boş olan ve iletkenlerde serbest elektronların da bulunduğu iletkenlik bantlarıdır. Bazı maddelerde değerlik ve iletkenlik bantları iç içe geçmiştir değerlik elektronları iletkenlik bandına geçip serbest elektrona dönüşür, atoma değil ama iletkene bağlı bir elektron denizinde hareket ederler. Bu katılara iletken denir. Bazılarında ise değerlik ve iletkenlik bantları hafif ayrıktır, yasak bant aralığı (E_g) oluşmuştur, değerlik elektronları iletkenlik bandına geçip serbestçe geçemezler. Fermi enerji düzeyi (E_F) yasak bant aralığı içerisindeydir. Ancak enerji seviyeleri farkı az olduğundan sıcaklık, elektrik alan, basınç gibi dış etmenlerle kolaylıkla bu bant aralığı sıfırlanabilir ve değerlik elektronları iletkenlik bandına serbest elektrona dönüşür ve madde böylelikle iletken hale gelir. Bu tür katılar yarıiletken olarak isimlendirilir. Bazı katılarda bu enerji seviyeleri (değerlik/iletkenlik) ayrışmaları aşırı derecede oluşur, büyük bir yasak bant aralığı vardır, Fermi enerji düzeyi (E_F) yasak bant aralığı içerisindeydir ve katının yapısına zarar vermeden dış etki ile kolaylıkla aşırılmaz. Böyle aşırı ayrıık değerlik-iletkenlik bantları içeren maddelere de yalıtkan denir.

4.3.2. Durum yoğunluğu (DOS)

Birim enerji aralığına düşen enerji seviyesi sayısı olup $D(E) = N(E)/V$ ile ifade edilir. Bazı enerji seviyelerinde DOS sıfır iken, öteki enerji seviyelerinde çok yüksek olabilir. DOS'un sıfır olduğu aralık bant grafiğinde yasak banda denk gelir. Durum yoğunluğu hesaplamaları ihtiyaca göre toplam DOS (TDOS), kısmi DOS (PDOS), yerel DOS (LDOS) şeklinde yapılabilir. Kısmi DOS (PDOS) grafiklerine bakılarak, hangi enerji bantlarına hangi atomlardan gelen katkılar olduğu, nerede güçlü veya zayıf hibritleşme olduğu anlaşılabilir.

Hegzagonal BiTeCl, rombohedral BiTeBr ve rombohedral BiTeI'ya ait elektronik bant hesaplamaları $12 \times 12 \times 12$ 'lik bölmeleme yeterli iken daha net sonuçlar almak için $24 \times 24 \times 24$ 'lük bölmeleme kullanılarak bulunan 1872 adet k noktası vasıtasıyla yapıldı.

4.4. Dinamik Özellikler

Dinamik özellikler kristali oluşturan atomların titreşimleri ilgili özelliklerdir. Bu titreşim özellikleri çok sayıda fiziksel özelliği etkiler. Bunlardan bazıları ısıl genleşme, özısı, ısı iletimi, faz geçişi, transport katsayısı, elektron-fonon etkileşimi, atomlar arası kuvvetlerden etkilenen bağ türleri v.b. (Shirai, 1997; Deligöz ve ark., 2006; Koçak ve ark., 2012).

Önemli dinamik özelliklerden iki tanesi fonon bant yapısı ve fonon yoğunluğudur (PDOS).

4.4.1. Fonon bant yapısı ve grafiği

Fonon bant yapısı bulunurken kullanılan teknik şöyledir: Önce full Brillouin bölgesinde belli bir rota seçilir (Bu çalışmada Γ , M, K, Γ , A, L, H, A) ve bu yüksek simetri noktalarında ve civarında harmonik yaklaşım (Lee ve Gonze, 1995) kullanılarak fonon frekansları hesaplanır. Sonra bulunan sonuçlardan yüksek simetri noktaları arasındaki mesafe tercihe bağlı olarak N adıma (Bu çalışmada 20) ayrılıp Fourier interpolasyonu (Gonze ve ark., 1994) kullanılarak diğer noktalardaki değerlere ulaşılır.

Kristallerin dinamik özellikleri örgü parametrelerine ve atomların konumlarına sıkı sıkıya bağlı olduğundan öncelikle örgü parametreleri ve indirgenmiş koordinatlar iyi bir yakınsamaya kadar optimize edilip bulunan gerilimsiz (relaxed) değerler sonraki hesaplama basamaklarında kullanılmalıdır. Hata payını etkileyen iki önemli faktörden biri başlangıçta yapılan optimizasyonun derecesi ve diğeri ise hesaplamalarda kullanılan sıfır sıcaklık teorisidir (Zhao ve Vanderbilt, 2002).

Brillouin bölgesi merkezindeki Γ yüksek simetri noktası için fonon frekansları aşağıdaki prosedür ile belirlenir (Zhao ve Vanderbilt, 2002).

Önce her iyonun muhtemel her bir yön için u_j^β kadar yer değiştirmesi ile üretilen F_i^α Hellmann-Feynmann kuvvetleri vasıtasıyla kuvvet sabiti matrisi

$$\Phi_{ij}^{\alpha\beta} = -\frac{\partial F_i^\alpha}{\partial u_j^\beta} = -\frac{\Delta F_i^\alpha}{\Delta u_j^\beta} \quad (4.39)$$

şeklinde hesaplanır. Daha net sonuçlar elde etmek için Δu basamakları örgü birimlerinin % 5 veya daha düşük bir miktarı olacak şekilde alınır, sonra pozitif ve negatif yönler için ortalamaya bakılır. Sonra her bir $\Phi_{ij}^{\alpha\beta}$ değeri alınıp Φ matrisi oluşturulur ve sayısal hataları elimine etmek için simetrik hale getirilir.

Sonraki basamakta ise $D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \Phi_{ij}^{\alpha\beta}$ kullanılarak $D_{ij}^{\alpha\beta}$ dinamik matrisi köşegen matris haline getirilir ve de ω^2 eigen değerleri (öz değerleri) hesaplanır.

Kristaldeki her atom için 3 adet serbestlik derecesi (titreşim modu) mevcuttur ve bunlar kristale etkiyen alana (veya kuvvete) paralel ve dik yönlerdedirler. Alana paralel serbestlik derecesi boyuna mod (L-Longitudinal), alana dik serbestlik dereceleri ise enine mod (T-Transverse) diye isimlendirilir. İlkel hücrede 3 atom varsa (BiTeBr ve BiTeI) toplamda 9 mod, 6 atom varsa (BiTeCl) toplam 18 fonon mod mevcut olup bunların üçte biri boyuna, üçte ikisi ise eninedir. Boyuna titreşim frekansı daha hızlı olduğundan bir atoma ait boyuna-L modu aynı atoma ait enine-T modlarına göre daha yüksek enerjilidir.

Ayrıca fonon spektrumunda düşük enerjili, düşük frekanslı ve Brillouin bölgesinin merkezinde- Γ yüksek simetri noktası noktasında sıfır olan modlar bulunur ki

bunlar Akustik (A) mod diye anılır. Akustik modlar kristalin ilkel hüzesindeki molekülün kütle merkezinin salınım frekanslarına denk gelir ve toplam mod sayısı kaç olursa olsun bunların ilk üçüdür, yani sadece 3 adettir. Geri kalan tüm modlar nispeten yüksek enerjili, nispeten yüksek frekanslı olup sifıra inmezler ve bunlara Optik (O) mod adı verilir (BiTeBr ve BiTeI için 3 adet akustik, 6 adet optikfonon modu mevcut iken BiTeCl için ise yine 3 adet akustik moda karşılık bu sefer 15 adet optik fonon bulunur.).

Bir kristalde fonon dispersiyon eğrileri kristali oluşturan atomlar arasındaki kütleli farktan etkilenir. Düşük enerjili salınımlar (A-Akustik modlar) molekülün kütle merkezini titreşmesinden, dolayısıyla katkı payı olarak daha çok ağır atomların aynı fazlı titreşimlerinden veya tüm bir katmanın komşu katmana göre zıt yönde kısmi salınımlarından doğar (en düşük A-Akustik modlar). Yüksek enerjili titreşim modları (O-Optik modlar) ise hafif atomlardan veya atomların zıt yönlü salınımlarından kaynaklanır (Sklyadneva ve ark., 2012). Şayet kütle farkı kayda değer bir oranda ise A-akustik ve O-optik modlar arasında bir bant aralığı oluşur. (Sklyadneva ve ark., 2012). Böyle kristallere fononik kristaller denir. (BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI fonon grafikleri bu kristallerin fononik olduğunu gösterir.) Fononik kristallerdeki bant aralığının oluşmasının ana sebebi titreşmekte olan atomlardan Bi ve diğerlerinin atomik kütleleri arasındaki kayda değer sayısal farktır (Bi için atomik kütlesi 208.9804 akb, Te için atomik kütlesi 127.60 akb, Cl, Br ve I için atomik kütleler sırasıyla 35.453 akb, 79.904 amu ve 126.9045 akb'dur).

Kristalin fonon dispersiyon eğrileri içerisinde negatif (zahiri) modlar varsa bunlar yapının kararsızlığına (Lebedev, 2009) ve faz geçişi ihtimaline atfedilir (Koçak ve ark., 2012). Eğer dispersiyon grafiğinde hiç negatif mod yoksa o zaman hesaplanan durum ya temel durumdur ya yarı kararlı durumdur veya en azından dinamik olarak kararlı bir duruma denk gelir (Vajeeston ve ark., 2011) ki bu da kristalde merkezi olmayan kuvvetlere işaret eder çünkü merkezi olmayan kuvvetler kararlı bşr kristal yapısı temin ederler (Shirai, 1997). (BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI fonon grafiklerinde negatif modların görünmemesi kararlı yapı göstergesi olup faz geçişi olmadığına, bir de Bi-Te ve Bi-Br bağlarının iyonik karakterine işaret eder).

4.4.2. Fonon durum yoğunluğu ve grafiği (PHDOS)

Önemli dinamik özelliklerden ikincisi fonon yoğunluğudur (PHDOS) veya fonon durum yoğunluğudur. Fonon durum yoğunluğu dinamik hesapları esnasında her bir atom için teker teker yapılabildiği gibi (P-PHDOS-PartialPhonon DOS) tüm kristal için topluca da bulunabilir (T-PHDOS-Total Phonon DOS). Fonon durum yoğunluğu grafiği fonon dispersiyon grafiğine paralel olup hangi salınım seviyelerine hangi atomların katkısının ağır bastığını gözle görülür hale getirir. (BiTeX'te akustik modlara en büyük katkı ağır Bi atomlarından gelir. Te ve X (Cl, Br, I) atomları daha çok optik modlara katkı sağlar çünkü atomik kütle ve titreşim frekansı, dolayısıyla titreşim enerjisi ters orantılıdır.)

Titreşim modları bazı durumlarda grafiklerde üst üste gelir, yani aynı frekanslarda titreşen farklı atomlar olur. Bu durum “dejenere olma” diye isimlendirilir. Fonon bant yapısında modların ayrık olması olayına ise “non-dejenere durum” denir. (BiTeX'te Γ yüksek simetri noktası civarında dejenerasyon epey fazla ve de PHDOS grafiğindeki zirve noktaları bu dejenerasyon durumlarına denk gelir.) Kristalin yapısına göre özellikle akustik modlarda spektrumun dalga vektörüne bağlılığı mevcut olup bu bağlılık simetri merkezi- Γ -civarında neredeyse lineer ve simetrik olur ancak optik modlarda, özellikle de yüksek optik modlarda bu bağlılık kaybolur.

LO ve TO (Boyuna ve enine optik) modları ayrık ise kristaldeki etkin yüklerin miktarı polar yarıiletkenlerinkine göre nispeten yüksek olur (BiTeX'te bu durum mevcut değil, yani etkin yük miktarı polar yarıiletkenlerinkine göre nispeten azdır).

4.5. Termodinamik Özellikler

Termodinamik özellikler maddenin sıcaklığa karşı verdiği genel tepkiler olarak ifade edilebilir. Önemli termodinamik özelliklerden bazıları Helmholtz Serbest Enerjisi (F), İç Enerji (E), Entropi (S) ve Sabit Hacim için Isı Sığası (C_V) olup bunlara olan fonon katkıları dinamik hesaplamalardan elde edilen fonon frekansları kullanılarak hesaplanır. Harmonik yaklaşım çerçevesinde F, E, S ve C_V terimleri aşağıdaki gibi hesaplanırlar (Lee ve Gonze, 1995).

4.5.1. Helmholtz serbest enerjisi (F)

Helmholtz serbest enerjisi (veya Helmholtz enerjisi) bir termodinamik potansiyel olup, izotermal bir süreçte kapalı bir termodinamik sistemden elde edilebilecek maksimum kullanılabilir iştir. Hesaplanması aşağıdaki gibidir:

$$F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (4.40)$$

Burada “n” birim hücredeki atom sayısını, “N” birim hücre sayısını, “ ω_L ” fononların (örgü titreşimlerinin) en yüksek frekansını, “ k_B ” Boltzmann sabitini, “ $g(\omega)$ ” ise fonon durum yoğunluğunu sembolize eder.

İç enerji (E), sıcaklık (T) ve entropiye (S) bağlıdır. Genel olarak F, E, T ve S arasında $F=E-TS$ ilişkisi mevcuttur. Sıcaklık artarken iç enerji artsa da “T.S” faktörü daha çok artar çünkü entropi (S) de sıcaklıkla artan bir fiziksel özelliktir. Bu sebeple sıcaklık artışına karşı iç enerji (E) artma ile tepki verirken Helmholtz serbest enerjisi (F) azalır. Mutlak sıfırdan uzaklaştıkça F ve E değerleri ayrışmalıdır.

4.5.2. İç enerji (E)

İç enerji (E, U) bir maddenin moleküler çapta taneciklerinin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Yani kabaca $E = (E_k + E_p)_{\text{moleküler}}$ ile ifade edilebilir. Tanecik sayısı ve sıcaklık ile doğru orantılıdır. Aşağıdaki formda hesaplanır:

$$E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.41)$$

Mutlak sıfır sıcaklıkta (0 Kelvin’de) Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerji (E) sıfırdan farklı ve de birbirine eşit olup şu şekilde hesaplanır:

$$F_0 = E_0 = 3nN \int_0^{\omega_L} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega) d\omega \quad (4.42)$$

Mutlak sıfırda F ve E değerlerinin sıfır olmaması sıfır noktası salınımlarının da ispatıdır.

4.5.3. Entropi (S)

Entropi (S) dağınıklığın bir ölçüsü olarak ifade edilebilir. Doğal süreçlerde evrenin entropisi artar. Entropinin sıcaklıkla değişimi şöyledir: Düşük sıcaklık değerlerinde sıcaklık artarken S hızlanarak artar ancak yüksek sıcaklık rejiminde entropi değişim hızı (artış hızı) azalarak neredeyse düzgün bir değişim hızı haline gelir, yani lineer olur (Grafiğin eğimi önce artmalı, sonra azalmalı ve en son bölgede de sabit olmalıdır). Entropi hesaplanırken kristaller için şu ifade kullanılır:

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (4.43)$$

4.5.4. Isı sığası (C_V)

Sabit hacimde ısı sığası (veya molar ısı sığası) C_V 1 mol maddenin hacmi sabit kalmak şartı ile sıcaklığını 1 derece arttırmak için gereken ısı enerjisi miktarıdır. C_V yani sabit hacimde ısı sığası termodinamik özelliklerden en önemli olanıdır ve temel termodinamik fonksiyonların sıcaklığa bağlı olarak değişimlerinden radikal olarak etkilenir, üstelik Debye sıcaklığı (θ_D), erime noktası ve başka fiziksel özellikler ile de yakından ilişkilidir (Zhang ve ark., 2013). Hesaplanma şekli kristaller için aşağıdaki gibidir:

$$C_V = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \csc h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (4.44)$$

Düşük sıcaklıklarda C_V sıcaklık artışına bağlı olarak önce hızlanarak artar, sonra artış hızı azalmaya başlar ve de yüksek sıcaklık bölgesinde artık sabit hale gelir ki burada C_V değeri Dulong-Petit Kanunu (Seçuk ve ark., 2014) ile belirlenen ve kristal yapılar için limit değer olan

$$C_V = 3nR \quad (4.45)$$

ifadesine yaklaşır. Bu denklemde $R = 8.3145 \text{ J/mol.K}$ ve “n” birim hücredeki atom sayısıdır. Böyle olması yüksek sıcaklık bölgesinde mümkün olan tüm titreşim modlarının artık uyanması ve sıcaklık artmaya devam etse bile uyanacak mod kalmaması, bu durumda da harmonik salınımların harmonik olmayan salınımlara oranlara çok baskın hale gelmesi sonucu harmonik olmayan titreşimlerin ihmal edilebilmesidir (Zhang ve ark., 2013).

Düşük sıcaklık rejiminde olansa şudur: Kristal yapının kuantum özellikleri etkin hale gelir ve C_V 'ye harmonik olmayan katkıları baskın hale getirir ki harmonik katkılar artık ihmal edilebilir düzeyde kalır. Bu şartlardaki bir kristal yapı Debye T^3 modeline uyar ve Debye sıcaklığının altındaki sıcaklık değerlerinde C_V :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (4.46)$$

şeklinde hesaplanır. Buradaki k_B is Boltzmann sabiti, N_A ise Avagadro sayısıdır. Eğer saf bir yarıiletken malzeme çalışılıyorsa, bu kristal yapıda serbest elektronların mevcudiyetinden bahsedilemez. Yani C_V 'ye olan elektron katkıları düşük, orta ve yüksek sıcaklık bölgelerinde ciddi bir oranda olamaz. Dolayısıyla böyle bir kristalde C_V grafiği sadece fononik katkılarla oluşur ve mecburen Dulong-Petit limit değerine yaklaşır (Ouendadji ve ark., 2011)

4.6. Optik Özellikler

Kristalin optik özellikleri kristal yapının ışığa (elektromanyetik dalgaya) verdiği tepkilerin sonucudur. Bir kristale ait optik özelliklerden bazıları şunlardır: Kırıcılık

indisi (n), sönüm katsayısı (k), soğrulma katsayısı (α), yansıtıcılık (R), geçirgenlik fonksiyonu (T), yüzey kayıp fonksiyonu (L_S), hacim kayıp fonksiyonu (L_V), statik ve etkin dielektrik fonksiyonları (ϵ_0 ve ϵ_{eff}), valans (değerlik) elektronlarının etkin sayısı (N_{eff}) ve optik iletkenlik (σ). Bu özelliklerin hepsi kompleks dielektrik fonksiyonu (ϵ_{ij}) tensörünün reel ve sanal kısımları olan ϵ_1 ve ϵ_2 ile vasıtasıyla hesaplanabilir. Reel kısım olan ϵ_1 'de sanal kısım olan ϵ_2 ile hesaplanır. Dolayısıyla bir defa kompleks dielektrik fonksiyonun sanal kısmı ϵ_2 hesaplandığında diğer tüm optik özellikler kolaylıkla hesaplanabilir.

Madde üzerine düşen elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni elektronların yerini değiştirerek veya malzemedeki dipollere etkiyerek maddeyi kutuplar (Wooten, 1972) ve yarıiletkenlerle yalıtkan malzemelerde $p=\alpha E_{local}$ şeklinde ifade edilebilen yerel dipol momentleri (p) oluşmasını tetikler. Mikroskobik polarizasyon (kutuplanma) (P), yani birim hacme düşen dipol momenti $P=N\alpha\langle E_{lokal} \rangle$ ile bulunur (Burada N birim hacme düşen atom sayısıdır). P , yani makroskopik kutuplanma yerel dipol momentleri (p) ve frekansa bağlı mikroskobik ikinci mertebeden kutuplanabilirlik tensörüne (α) bağlıdır. Kutuplanabilirlik tensörüne (α) katkılar mikrodalga (MW) bölgesinde kalıcı dipollardan, kızılötesi bölgede (IR) fononik uyarılmalardan (iyonik örgüde) ya da görünür (VL) ve mor ötesi bölgelerde (UV) elektronik uyarılmalardan gelir (Wooten, 1972).

Kutuplanabilirlik hesaplarında yarıiletken ve yalıtkanlar için Lorentz modeli, metallerde ise Drude modeli dikkate alınır. Lorentz modelinde bağlı elektronların kutuplanabilirliğe katkısı hesaba katılır (Aydoğan, 2014). (Bu çalışmada da Lorentz modeli esas alınmıştır). Oysa gerçekte çalışılan malzemeler ne tamamen Lorentz ne de Drude modeline uyarlar ki bu optik hesaplamalarındaki ana hata kaynağını oluşturur. Teorik ve deneysel çalışmalar arasında fark oluşmasına sebep olan diğer hata kaynaklarından biri elektronik ve kristal örgü kütleleri ile ilgili olarak yapılan adiyabatik yaklaşımdır (ki bu yaklaşımda $M_{örgü} \gg m_e$ olduğundan indirgenmiş kütle sadece elektronunki olarak kabul edilir). Bir diğer hata kaynağı kristal üzerine gelen elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin ihmal edilmesidir (çünkü $E \gg B$ 'dir.). Sonucusu da $\langle E_{local} \rangle = E$ yaklaşımıdır, yani elektrik alanın ortalaması meselesidir ki bu yaklaşım sadece elektronların lokalize (sınırlandırılmış) olmadığı-serbest elektronların bulunduğu-metalik örgülerde doğru olabilir çünkü üzerlerine

etkiyen bir geri çağırıcı kuvvet yoktur. Oysa yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda elektronlar atomlara tamamıyla bağlı (sınırlandırılmış-lokalize) olduğundan üzerlerine geri çağırıcı kuvvet etkir ve $\langle E_{\text{local}} \rangle = E$ yaklaşımı hata verir (Wooten, 1972; Aydoğan, 2014).

Son yaklaşım ile polarizasyon (kutuplanma) $P = N\alpha E$ halini alır ki burada E lokalize olmayan dış elektrik alandır. “ $N\alpha$ ” kompleks terimi kompleks makroskopik elektronik susceptibilite (χ) ve “ α ” kompleks mikroskobik kutuplanabilirlik diye ifade edilir. Yarıiletken ve yalıtkanda polarizasyon aiağıdaki gibi Taylor serisine açılabilir

$$P_i = P_{s,i} + \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_j + \sum_{j,l=1}^3 \chi_{ijl} E_j E_l + \dots \quad (4.47)$$

Yukarıdaki Taylor serisinde görüldüğü üzere polarizasyonun (P) linear ve non-linear terimleri mevcuttur. 1, 2 ve 3 indisler kristalde sırasıyla x, y ve z yönlerine denk gelirler. İlk terim kristalde zaten mevcut olan spontane kutuplanma iken, ikinci terim ise kutuplanmaya lineer katkıları gösterir. İkinci terimdeki χ_{ij} ifadesi ikinci mertebeden lineer optik susceptibilite tensörüdür. Üçüncü ve sonraki terimler ise kutuplanmaya lineer olmayan katkılara daıdır ve χ_{ijl} üçüncü mertebeli ikinci dereceden lineer olmayan susceptibilite tensörüdür.

BiTeX (X= Cl, Br, I) spontane dipole sahip olmadığı için (çünkü yarıiletken) ilk terim ihmal edilir ve de lineer kutuplanma incelendiğinde non-linear katkılar görmezden gelinirse polarizasyon basit haliyle şu şekilde ifade edilir:

$$P_i = \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_j \quad (4.48)$$

veya Einstein toplam kuralı ile $P_i = \chi_{ij} E_j$ diye yazılabilir.

Kristal yapının örgü parametreleri farklı değerler optik anizotropi meydana gelir ve bu da tetragonal, hegzagonal ve rombohedral yapılarda çift kırılmaya, ortorombik, monoklinik ve triklinik kristallerde ise üçlü kırılmaya sebep olur. Hegzagonal ve rombohedral yapılarda lineer optik susceptibilite tensörü iki adet bağımsız elemana kadar indirgenebilir (a ve c’ye paralel olarak) (Aydoğan, 2014).

Diğer taraftan deplasman vektörü (CGS birim sisteminde) şöyle verilir:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \vec{E} + 4\pi\chi_{ij}\vec{E} = (1 + 4\pi\chi_{ij})\vec{E} = \varepsilon_{ij}\vec{E} \quad (4.49)$$

4.6.1. Reel, sanal, statik ve etkin dielektrik fonksiyonlar

$\vec{D} = \varepsilon_{ij}\vec{E}$ ifadesindeki ε_{ij} terimi ikinci mertebeden 9 elemanlı kompleks dielektrik fonksiyonu tensörüdür ve eleman sayısı simetriden dolayı kristal doğrultularına paralel olarak ε_{xx} ve ε_{zz} şeklinde iki köşegen elemanına indirgenebilir. Kompleks ε_{ij} tensörü aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (4.50)$$

Burada ε_1 ve ε_2 terimleri dielektrik fonksiyonun sırasıyla reel ve sanal kısımları olarak ifade edilebilir.

Bir defa ε_2 foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak hesaplandıktan sonra, Kramers-Kronig bağıntısı ile ε_2 'den ε_1 elde edilebilir. Sonra da tüm optik özellikler (n , k , α , R , T , L_S ve L_V , ε_0 , ε_{eff} , N_{eff}) ε_1 ve ε_2 üzerinden bulunabilir.

ε_2 , ε_1 , ε_0 , ε_{eff} , N_{eff} , α , n , k , σ , L_S , L_V , R ve T terimlerinin gelen fotonun enerjisine bağlı olarak hesaplanması için gerekli formüller aşağıda sırasıyla verilecek.

$$\varepsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{e^2}{\hbar\pi} \sum_{nm} dk f_{nm}^i(k) \frac{v_{nm}^i(k) v_{nm}^j(k)}{w_{nm}^2} \delta(\omega - w_{min}(k)) \quad (4.51)$$

$$\varepsilon_2^{tot} = \frac{\varepsilon_2^{//} + \varepsilon_2^{\perp 1}}{2} \quad (4.52)$$

Burada n ve m enerji bantlarını gösterir, k dalga vektörüdür, $f_{nm}(k) = f_n(k) - f_m(k)$ Fermi dolum faktörüdür, $v_{nm}^i(k) = p_{nm}^i(k) / m$ ise hız matrisi elemanıdır (Akkuş ve ark., 2012). Hegzagonal ve ortorombik kristallerde toplam sanal dielektrik fonksiyonunu bulmak için denklem 4.52'deki gibi kristal eksenine paralel ve dik olan bileşenlerin ortalamasını almak gerekir.

Herhangi bir ekseninde ϵ_2 'nin tepe noktaları o eksen için değerlik bandından iletkenlik bandına geçişe denk gelir. ϵ_2 'nin herhangi bir ekseninde Kramers-Kronig dönüşümü ile integrali alınırsa kompleks dielektrik fonksiyonun o eksen için reel kısmı ϵ_1 aşağıdaki gibi bulunur:

$$\epsilon_1^{ij}(w) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{w' \epsilon_2^{ij}(w')}{w'^2 - w^2} dw' \quad (4.53)$$

Burada P integralin asıl değeri anlamına gelir. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı ϵ_1 ortamın gelen elektromanyetik dalgaya (EMD) tepkisini, sanal kısmı ϵ_2 ise malzeme ile etkileşim esnasında EMD'nın kayıplarını temsil eder.

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı ϵ_1 için statik dielektrik sabit ϵ_0 ve etkin dielektrik fonksiyon ϵ_{eff} ifadeleri bulunurken aşağıdaki gibi ϵ_2 fonksiyonunun integrali alınır:

$$\epsilon_0(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \epsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (4.54)$$

$$\epsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (4.55)$$

ϵ_0 'a farklı bantların katkıları kullanılarak core ve semi-core bantlarının kristalin optik ve elektronik özellikleri üzerindeki etkisi hakkında fikir edinilebilir. Dış kısımdaki elektronların polarizasyonu ile gerçekleşen bantlar arası geçişler etkin dielektrik fonksiyonunun ϵ_{eff} gelen EMD'nın enerjisine göre değişimini belirler (Akkuş ve ark., 2012). ϵ_{eff} -E grafiği 4 bölgede incelenebilir. Bunlar yavaş artış, ani artış, yavaşlayarak artış ve doyma bölgesi. Ani artış bölgesi ϵ_{eff} 'e katkıların en yüksek olduğu bölgedir.

4.6.2. Valans (değerlik) elektronlarının etkin sayısı

Etkin elektron sayısı (N_{eff}) veya değerlik elektronların etkin sayısı belli bir E_0 enerjisine kadar bantlar arası geçişlere katkı sağlayan elektronların birim hücre başına

düşen sayısı olup, gelen elektromanyetik dalganın enerjisi ve ϵ_2 ile şu şekilde hesaplanabilir:

$$N_{eff}(E) = \frac{2m_e \epsilon_0}{\pi \hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E dE \quad (4.56)$$

Burada m_e elektronik kütle, \hbar indirgenmiş Planck sabitini, N_a ise kristalin birim hacmindeki atom sayısını sembolize eder. Etkin elektron sayısı (N_{eff})-foton enerjisi (E) grafiğinde üç bölge bulunur ve bunlar uyarılma öncesi bölge, uyarılma bölgesi ve doyum bölgesidir. Birinci bölgenin konumu geçişlerin olduğu yeri belirlerken üçüncü bölgenin sınırları derin valans bantlarının bantlar arası elektron geçişine katkıda bulunup bulunmadığını gösterebilir.

4.6.3. Kırıcılık indisi

Kırıcılık indisi (n) bir malzemenin elektromanyetik dalgayı malzeme içerisinde ne kadar yavaşladığı, ortalama hızını ne kadar düşürdüğü ile ilgili olup kabaca “ $n = c/v_{ort}$ ” ile hesaplanır Burada “c” vakumdaki ışık hızı, “ v_{ort} ” ise ışığın malzeme içindeki ortalama hızıdır. Kırılma indisi deneysel olarak hesaplanabilir. Kırılma indisi (n) kristal üzerine düşen elektromanyetik dalgaların enerjisine bağlı olup dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları (ϵ_1 ve ϵ_2) kullanılarak aşağıdaki gibi de hesaplanabilir:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_1}{2}} \quad (4.57)$$

4.6.4. Optik sönüm katsayısı fonksiyonu

Optik sönüm katsayısı fonksiyonu (k) kristal üzerine düşen elektromanyetik dalgaların enerjisine bağlı olarak soğrulma ve saçılma sonucu ne kadarlık kısmının kaybolduğunu gösteren bir parametre olup kırıcılık indisi kullanılarak hesaplanabileceği gibi dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları (ϵ_1 ve ϵ_2) kullanılarak da bulunabilir. Yani:

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (4.58)$$

Kırıcılık indisi ve optik sönüm katsayılarından herhangi biri biliniyorsa Kramers-Kronig dönüşümleri (Zhou ve ark., 2014) kullanılarak ötekisi gelen elektromanyetik dalganın frekansına bağlı olarak aşağıda verildiği gibi bulunabilir:

$$n(w) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{k(w')}{w' - w} dw' \quad (4.59)$$

$$k(w) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(w') - 1}{w' - w} dw' \quad (4.60)$$

Deneysel olarak kırıcılık indisinin (n) frekansa bağıllığı bilinirse, sonuçta optik sönüm katsayısı (k) da frekansa bağlı bir fonksiyon olarak hesaplanabilir. Ayrıca n ve k bilinenleri ile aşağıdaki şekilde dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları da (ε_1 ve ε_2) hesaplanabilir (Ravindran ve ark., 1998):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.61)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (4.62)$$

4.6.5. Optik soğrulma katsayısı fonksiyonu

Optik soğrulma fonksiyonu (α) kristal üzerine düşen elektromanyetik dalgaların enerjisine bağlı olarak ne kadarlık kısmının soğrulduğunu gösteren bir parametre olup deneysel olarak da hesaplanabilir. Dalga boyu optik sönüm katsayısına bağlı olarak şu şekilde hesaplanabilir (Ravindran ve ark., 1998):

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k = \frac{2w}{c} k \quad (4.63)$$

4.6.6. Optik iletkenlik katsayısı fonksiyonu

Optik iletkenlik fonksiyonu (σ) kristal üzerine düşen elektromanyetik dalgaların enerjisine (dolayısıyla dalgaboyu- λ ve frekansına- w) bağlı olarak ne kadarlık kısmının iletildiğini gösteren bir parametre olup dalga boyuna (ve de frekansına), kırıcılık indisine ve optik sönüm katsayısına bağlı olarak şu şekilde hesaplanabilir (Ravindran ve ark., 1998):

$$\sigma = \frac{nc}{\lambda} k = \frac{nw}{2\pi} k \quad (4.64)$$

4.6.7. Yüzey ve hacim boyunca optik kayıp katsayıları

Hacim boyunca optik kayıp fonksiyonu L_V kristal yapıya gönderilen elektromanyetik dalgaların ne kadarlık kısmının kristalin iç kısımlarında kaybolduğunu belirtirken, yüzey boyunca optik kayıp fonksiyonu L_S ise kristal yapıya gönderilen elektromanyetik dalgaların ne kadarlık kısmının kristalin yüzeyinde kaybolduğunu gösteren parametreler olup dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları (ϵ_1 ve ϵ_2) kullanılarak hesaplanabilirler (Ravindran ve ark., 1998):

$$L_V = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (4.65)$$

$$L_S = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon + 1}\right) = \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2} \quad (4.66)$$

Görüldüğü gibi kayıpları bulmak için dielektrik fonksiyonunun kullanıldığı denklemlerin sadece sanal kısımları (ϵ_2) hesaba katılır. Hacim boyunca ve yüzeyde enerji kayıpları olmasının sebebi yüksek enerjili (hızlı) elektronların kristal örgü ve diğer elektronlar (ki metal ve yarıiletkenlerde bunlar çoğunlukla iletim bandındaki elektronlardır) ile yapmış oldukları elastik olmayan çarpışmalardır. Bu sebeple enerjik

(hızlı) elektronların çarpışmalarla saçılma olasılığı ile kayıp fonksiyonları (L_v ve L_s) yukarıdaki formüllerde de görüleceği şekilde doğru orantılıdır.

Hacim boyunca ve yüzeydeki kayıp fonksiyonlarının ($L(w)$) frekansa göre grafikleri çizildiğinde ortaya çıkan keskin maksimumlar plazma salınımları ile ilgilidir. Plazma salınımları “yük yoğunluğu dalgalanmaları” diye de isimlendirilebilir (Akkuş ve ark., 2012) ve kristallerde reel kısmın (ϵ_1) sıfır olduğu frekans değerlerinde meydana gelir. Bu durumda tüm iletim bandı elektronları aynı fazda salınım yapar ve bu durum elektromanyetik dalgaların salınan elektronlardan metalik yansıma yapmalarına sebep olur.

Aslında gerçek plazma salınımları dış alan etkisi kalktığında da devam eder ancak kristallerdeki plazma salınımları sönümlüdür ve dış etki kalktığında zamanla kaybolur. Dolayısıyla kristallerdeki plazma salınımları gerçek anlamda plazma salınımları sayılmazlar ve optik çalışmalarda “plazma salınımları” terimi “zorlamalı toptan elektron hareketi” anlamında kullanılır (Akkuş ve ark., 2012). Bantlar arası geçişler çoğu zaman bu aynı fazlı salınan elektronların uyarılması (plazmon uyarılması) ile olur (Çabuk ve ark. 2007).

4.6.8. Yansıtıcılık ve geçirgenlik katsayıları fonksiyonları

Yansıtıcılık katsayısı (R) kristal üzerine gelen elektromanyetik dalgaların ne oranda yansıdığını gösteren bir katsayı olup gelen foton frekansının bir fonksiyonudur. $\epsilon_1 < 0$ olduğu bölgelerde yansıtıcılık soğrulma (α) ve geçirgenliğe (T) göre daha ağır basar.

Geçirgenlik katsayısı (T) kristalin bir yüzeyine çarpan fotonların ne oranda o yüzeyi geçtiğini belirtir ve doğal olarak $R + T = 1$ olur. Yansıtıcılık katsayısı R ve geçirgenlik katsayısı- T 'nin foton frekansına bağlılığı n ve k üzerinden aşağıdaki gibi bulunur:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.67)$$

$$T = 1 - R = \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.68)$$

Fotonların çarptıkları yüzeyin kalınlığı “ l ” ve malzemenin soğrulma katsayısı α ise geçirgenlik aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha l}(1 - R_2) \quad (4.69)$$

Burada R_1 ve R_2 birinci ve ikinci yüzeylerden yansıtıcılık katsayılarıdır.



5. BULGULAR

Bu tez kapsamında, BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için Çizelge 5.1’de topluca gösterilen gerekli tüm teorik hesaplamalar “Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi” tabanlı olarak, LDA ve GGA yaklaşımları ile yapıldı. Tüm hesaplama basamakları LDA’de sorunsuz olarak çalışınca, elastik, elektronik, optik, dinamik ve termodinamik hesaplamaları ise tutarlı sonuçlar veren LDA ile yapıldı.

Çizelge 5.1. BiTeX grubu için yapılacak hesaplamalarda kullanılacak programlar

Özellik	BiTeCl	BiTeBr	BiTeI
1 Yapısal Özellikler	Abinit (LDA&GGA)	Abinit (LDA&GGA)	Abinit (LDA&GGA)
2 Elastik Özellikler	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)
3 Elektronik Özellikler	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)
4 Optik Özellikler	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)
5 Dinamik Özellikler	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)
6 Termodinamik Özellikler	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)	Abinit (LDA)

Kullanılan norm-conserving psüdotansiyeller:

GGA için: Fritz-Haber-Institute (FHI) psüdotansiyelleinden Trouiller-Martins-type, GGA Perdew/Burke/Ernzerhof potansiyelleri.

LDA için: Fritz-Haber-Institute (FHI) psüdotansiyelleinden Trouiller-Martins-type, LDA Ceperley/AlderPerdew/Wang potansiyelleri.

Hesaplamalar boyunca kullanılan Monkhorst-Pack mesh grid ve bulunan her biri için k nokta sayıları aşağıdaki Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. BiTeX için Monkhorst-Pack mesh grid ve k noktaları

Özellik	BiTeCl	BiTeBr	BiTeI
1 Yapısal	14x14x14	12x12x12	12x12x12
1 Özellikler	168 adet	186 adet	186 adet
2 Elastik	6x6x6 & 8x8x8x	6x6x6 & 8x8x8x &	6x6x6 & 8x8x8x
2 Özellikler	& 10x10x10	10x10x10	& 10x10x10
3 Elektronik	14x14x14	12x12x12	12x12x12
3 Özellikler	168 adet	186 adet	186 adet
4 Optik Özellikler	6x6x6	10x10x10	10x10x10
5 Dinamik	6x6x6	6x6x6	6x6x6
5 Özellikler	30 adet qpt	34 adet qpt	34 adet qpt
6 Termodinamik	6x6x6	6x6x6	6x6x6
6 Özellikler	30 adet qpt	34 adet qpt	34 adet qpt

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için GGA ve LDA'de 4'er optimizasyon yapıldı:

1. E_{cut} -Etot Optimizasyonu
2. nkpt-Etot Optimizasyonu
3. $V_{birim hücre}$ -Etot Optimizasyonu
4. Atomik Optimizasyon

Tüm b₁ optimizasyon hesaplamalarında ve de sonrasında gerçek valans elektronları olarak BiTeCl, BiTe Br ve BiTeI'da Bi için 6s ve 6p, Te için 5s ve 5p, Cl için 3s ve 3p, Br için 4s ve 4p ve I için 5s ve 5p orbitallerine ait elektronlar kullanıldı. Bu optimizasyonlardan elde edilen kesme enerjisi (E_{cut}), bölmeleme sayısı (nkpt) ve örgü parametresi (acell) değerleri kullanılarak geri kalan diğer tüm hesaplamalar yapıldı. GGA ve LDA için atomik optimizasyonlar ve LDA-atomik optimizasyonu ile elde edilen acell ve xred değerleri ile elektronik, optik, dinamik ve termodinamik hesaplamalar yapıldı.

Tez kapsamında, BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için gerekli tüm teorik hesaplamalar "Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi" tabanlı olarak icra edildi, bunun için Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Teorik Fizik Laboratuvarındaki bilgisayarlardan istifade edildi ve Abinit programının Abinit 7.2.2 sürümü kullanıldı.

Hegzagonal yapıdaki bizmut tellurohalitlerden BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin yapısal, elastik, elektronik, optik, dinamik ve termodinamik özellikleri incelendi. Bu bağlamda aşağıdaki listelerde verilenler icra edildi:

Yapısal Optimizasyon Basamağında Yapılan Hesaplamalar ve Çizilen Grafikler:

1. Kesme enerjisi-toplam enerji optimizasyonları ve grafikleri
2. ngkpt-toplam enerji optimizasyonları ve grafikleri
3. Basınç-hacim optimizasyonları ve grafikleri
4. Toplam enerji-basınç grafikleri
5. Atomik optimizasyon

Elastik Özellikler Basamağında Yapılan Hesaplamalar:

Önce her üç yapı için elastik sabitler (C_{ij}) hesaplandı, sonra da aşağıdaki elastik özellikler hesaplandı:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. Bulk Modülü | (B) - (Voigh, Reuss ve Hill) |
| 2. Shear Modülü | (G)- (Voigh, Reuss ve Hill) |
| 3. Young Modülü | (E) |
| 4. Lineer Sıkıştırılabilirlik Katsayısı | (f) |
| 5. Ortalama Sıkıştırılabilirlik Katsayısı | (β) |
| 6. Poisson Oranı | (ν) |
| 7. Mekanik Olarak İşlenebilirlik | (μ_M) |
| 8. Esneklik oranı | (K) |
| 9. Anizotropi Faktörü | (A_1) |
| 10. Shear Anizotropi Faktörü | (A_2) |
| 11. Evrensel Anizotropi Faktörü | (A^U) |
| 12. Boyuna Ses Dalgası Hızı | (v_l) |
| 13. Enine Ses Dalgası Hızı | (v_t) |
| 14. Ortalama Ses Hızı | (v_m) |
| 15. Debye Sıcaklığı | (T_D) |

Elektronik Özellikler Basamağında Yapılan Hesaplamalar ve Çizilen Grafikler:

1. Durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları ve grafikleri
2. Enerji bant yapısı hesaplamaları ve grafikleri

Dinamik Özellikler Basamağında Yapılan Hesaplamalar ve Çizilen Grafikler:

1. Fonon bant yapısı hesaplamaları ve grafikleri

2. Fonon durum yoğunluğu (PHDOS)-frekans hesaplamaları ve grafikleri

Termodinamik Özellikler Kısımında Yapılan Hesaplamalar ve Çizilen Grafikler:

1. Helmholtz serbest enerjisi-sıcaklık hesaplamaları ve grafikleri (F-T)
2. İç enerji hesaplamaları-sıcaklık hesaplamaları ve grafikleri (E-T)
3. Entropi-sıcaklık hesaplamaları ve grafikleri (S-T)
4. Isı sığası-sıcaklık hesaplamaları ve grafikleri (C-T)

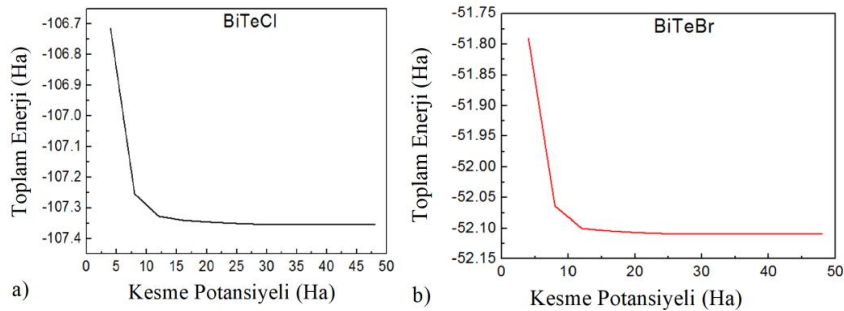
Optik Özellikler Basamağında Yapılan Hesaplamalar ve Çizilen Grafikler:

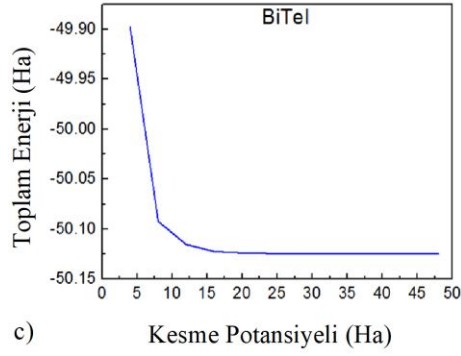
1. Dielektrik sabiti-toplam enerji hesaplamaları ve grafikleri
2. Hacim kayıp fonksiyonları-toplam enerji hesaplamaları ve grafikleri
3. Yüzey kayıp fonksiyonları-toplam enerji hesaplamaları ve grafikleri
4. Sönüm katsayıları-toplam enerji hesaplamaları ve grafikleri
5. Soğurma katsayıları-toplam enerji hesaplamaları ve grafikleri
6. Kırılma indisleri-foton dalgaboyu hesaplamaları ve grafikleri

5.1. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Yapısal Özellikler

5.1.1. Kesme potansiyeli optimizasyonu ve kesme potansiyeli-toplam enerji grafikleri

Doğru bir kesme potansiyeli-toplam enerji optimizasyonunda kesme kinetik enerjisi artarken toplam enerji azalır ve limit değere yaklaşır. Minimum toplam enerji seviyesi malzemeler için en kararlı durumu gösterir. Bu sebeple doğru sonuçları bulmada en etkili hesaplama basamağı bu optimizasyondur. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için çizilen grafikler aşağıdaki gibi olup bu grafiklerden elde edilen kesme potansiyelleri ise sırasıyla 40 Ha, 35 Ha ve 35 Hartree'dir:

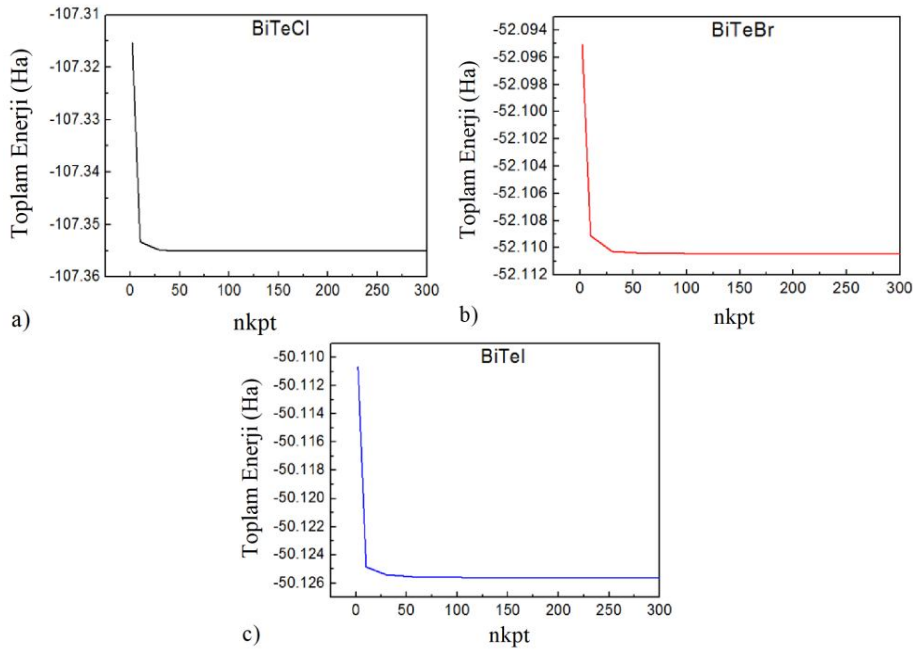




Şekil 5.1. Kesme potansiyelinin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.

5.1.2. Ngkpt(nkpt)-toplam enerji optimizasyonu

Bu optimizasyonda toplam enerjiyi minimize eden en uygun bölmeleme (ngkpt) ve buna denk gelen k noktalarının sayıları tespit edilir ve takip eden hesaplamalarda veri olarak kullanılır. Bu çalışmada ngkpt (ve nkpt) değerleri BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için sırasıyla 10x10x10 (116 k noktası), 14x14x14 (280 k noktası) ve 10x10x10(110 k noktası) ve olarak tespit edildi. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için toplam enerjinin optimize edilen değerleri ise sırasıyla -107.35 Ha, -52.11 Ha ve -50.12 Hartree olarak bulundu. İlgili grafikler aşağıda verilmiştir:



Şekil 5.2. nkpt'nin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.

5.1.3. Toplam enerji - hacim optimizasyonu ve ilgili grafikleri

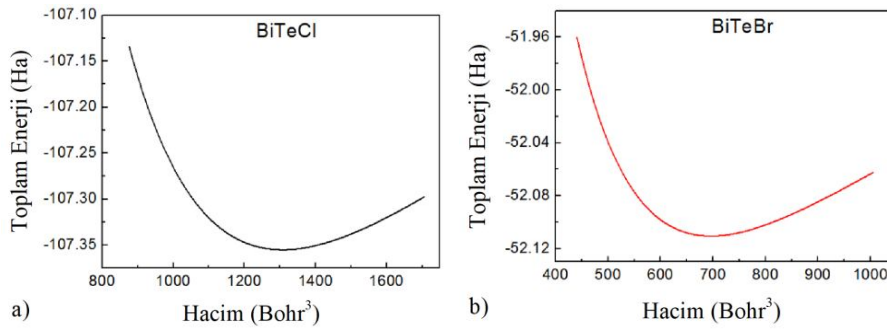
Toplam enerjinin hacme göre optimizasyonu yapıp en düşük toplam enerji değerine denk gelen hacim değeri ile ilkel hücre hacimleri ve bunlara karşılık gelen örgü parametreleri hesaplandı. Birim hücre hacimleri BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için sırasıyla 1210.13 Bohr³, 643.34 Bohr³ ve 714.24 Bohr³ olarak bulunurken, örgü parametreleri ise Çizelge 5.3'teki gibi bulundu.

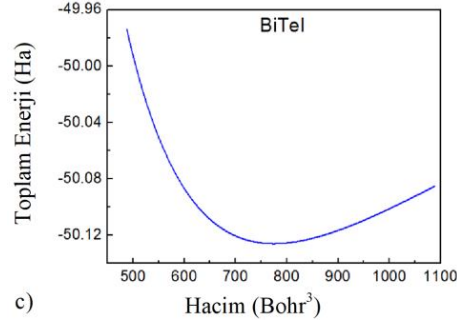
Çizelge 5.3. BiTeX için deneysel ve hacim optimizasyonundan elde edilen acell değerleri

acell		BiTeCl	BiTeBr	BiTeI
Deneysel*	^a (Bohr)	8.017	8.062	8.199
Hesaplanan (Hacim opt.)	^a (Bohr)	7.765	7.852	8.032
Deneysel*	^c (Bohr)	23.426	12.259	12.952
Hesaplanan (Hacim opt.)	^c (Bohr)	23.175	12.049	12.784

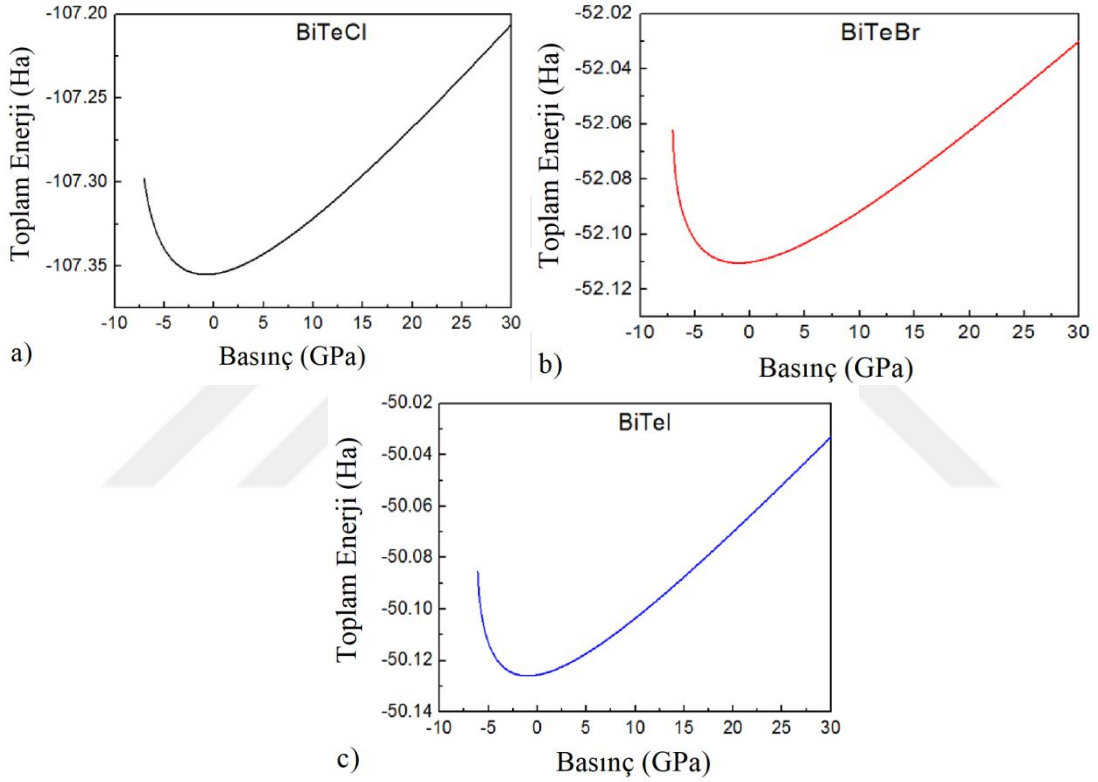
*(Sklyadneva ve ark., 2012).

Hacim optimizasyonu ile elde edilen verilerden toplam enerjinin basınca göre değişimi, toplam enerjinin hacme göre değişimi ve basıncın hacme göre değişimi grafikleri sırasıyla aşağıda verilmiştir:

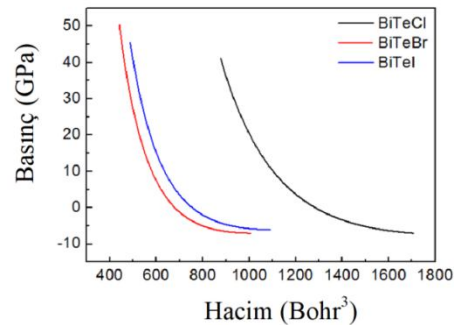




Şekil 5.3. a) Hacmin toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.



Şekil 5.4. Basıncın toplam enerjiye göre optimizasyonu a) BiTeCl, b) BiTeBr c) BiTeI.



Şekil 5.5. Basıncın hacme göre değişimi a) BiTeCl, b) BiTeBr, c) BiTeI.

5.1.4. Atomik optimizasyon ve ilgili grafikler

En kararlı durumu tespit adına hacim optimizasyonu ile birlikte atomik optimizasyon da yapıldı. Böylelikle indirgenmiş koordinatlar ve deneysel örgü parametreleri önceki basamaklarda belirlenmiş E_{cut} ve n_{kpt} değerleri ile optimize edildi.

Çizelge 5.4. BiTeX için deneysel ve atomik optimizasyonundan elde edilen a_{cell} değerleri

a_{cell}		BiTeCl	BiTeBr	BiTeI
Deneysel*	^a (Bohr)	8.017	8.062	8.199
Hesaplanan (Atomik opt.)	^a (Bohr)	7.981	8.066	8.219
Yüzde hata	%	-0.45	+0.05	+0.24
Deneysel*	^c (Bohr)	23.426	12.259	12.952
Hesaplanan (Atomik opt.)	^c (Bohr)	24.347	12.573	13.195
Yüzde hata	%	+3.93	+2.56	+1.87

*(Sklyadneva ve ark., 2012).

Çizelge 5.5. BiTeX için deneysel ve atomik optimizasyonundan elde edilen x_{red} değerleri

x_{red}		BiTeCl	BiTeBr	BiTeI
Deneysel (Shevelkov ve ark., 1995)		2/3 1/3 0.6394		
		1/3 2/3 0.1394	0 0 0	0 0 0
		2/3 1/3 0.2811	2/3 1/3 0.6928	2/3 1/3 0.6928
		1/3 2/3 0.7811	1/3 2/3 0.2510	1/3 2/3 0.2510
		0 0 0.4976		
		0 0 0.9976		
Hesaplanan (Atomik opt.)		2/3 1/3 0.6394		
		1/3 2/3 0.1394	0 0 0	0 0 0
		2/3 1/3 0.2752	2/3 1/3 0.7577	2/3 1/3 0.7399
		1/3 2/3 0.7752	1/3 2/3 0.2974	1/3 2/3 0.2788
		0 0 0.5108		
		0 0 1.0109		

Hacim ve atomik optimizasyon sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılarak deneysel verilere en yakın olanı (hacim optimizasyonu sonuçları) seçilip geri kalan hesaplamalarda bu veriler kullanıldı. Atomik optimizasyon sonuçları yukarıdaki çizelgelerde verilmiştir.

5.2. Elastik Sabitler ve Yapısal Kararlılık

BiTeCl hegzagonal bileşiğine ait elastik sertlik tensörünün 5 bağımsız elemanı olan C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} değerleri ile BiTeBr ve BiTeI rombohedral bileşiklerine ait elastik sertlik tensörünün 6 bağımsız elemanı C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} değerleri aşağıdaki çizelgedeki değerler olarak hesaplandı. Hesaplamalarda ortaya çıkan C_{66} terimi bağımsız bir eleman olmayıp $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ şeklinde C_{11} ve C_{12} terimlerine lineer olarak bağlıdır.

Çizelge 5.6. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için hesaplanan elastik sabitler

Elastik Sabit (C_{ij})	BiTeCl*	BiTeBr*	BiTeI*
C_{11}	78.37 [56.6]	97.83 [59.3]	84.31 [60.4]
C_{12}	37.92 89 [20.8]	30.10 [14.6]	25.33 [14.1]
C_{13}	52.37 [47.6]	49.74 [13.1]	42.35 [20.2]
C_{14}	0 [0]	-26.34 [-8.5]	-23.95 [-12.5]
C_{33}	55.73 [96.6]	92.74 [28.6]	82.82 [42.0]
C_{44}	33.71 [1.7]	54.01 [14.9]	48.30 [24.3]
C_{66}	20.22 [17.9]	33.86 [-]	29.49 [-]

* Parantez içi değerleri literatür GGA sonuçlarıdır (Zhou ve ark., 2014).

Bu kristallerin kararlılıkları için gerekli ve yeterli şartları (Born-Huang Kararlılık Kriterleri) hegzagonal yapıda $C_{11}>|C_{12}|$, $C_{44}>0$ ve $C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2>0$, rombohedral yapıda ise $C_{11}>|C_{12}|$, $C_{44}>0$, $C_{33}(C_{11}+C_{12})/2>C_{13}^2$ ve $C_{44}(C_{11}-C_{12})/2=C_{44}C_{66}>C_{14}^2$ şeklindedir (Mouhat ve Coudert, 2014). Elde edilen sonuçlar kullanıldığında bu şartların yerine geldiği ve dolayısıyla yapıların kararlı olduğu anlaşıldı.

5.2.1. Diğer elastik özellikler

Elastik sertlik tensörünün bağımsız elemanlar yani elastik sabitler kullanılarak aşağıdaki elastik özelliklerin tam listesi hesaplandı. Ancak literatürde deneysel bir

sonuç bulunamadığından karşılaştırma yapılamayıp, genel kriterler baz alınıp elastik özelliklerinin bazıları hakkında ön tahmin şeklinde yorumlar yapıldı ve aşağıdaki çizelgeye eklendi.

Çizelge 5.7. BiTeX'e ait bazı elastik özelliklerin hesaplanan değerleri

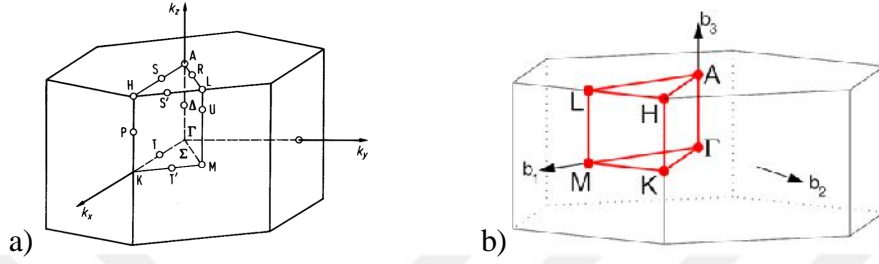
		<i>BiTeCl</i> *	<i>BiTeBr</i> *	<i>BiTeI</i> *
1	B_V (GPa)	55.31 [49.1]	60.84 [25.4]	52.39 [30.2]
2	B_R (GPa)	54.49 [36.8]	87.81 [22.5]	73.65 [29.8]
3	B_H (GPa)	54.90 [42.9]	74.33 [24.0]	63.02 [30.0]
4	G_V (GPa)	22.18 [10.5]	38.96 [17.5]	34.64 [21.6]
5	G_R (GPa)	10.17 [3.6]	37.76 [13.5]	33.43 [16.0]
6	G_H (GPa)	16.17 [7.0]	38.36 [15.5]	34.04 [18.8]
7	E (GPa)	44.18 [20.0]	98.19 [38.3]	86.54 [46.6]
8	f	3.44	0.66	0.62
9	β (GPa ⁻¹)	0.02	0.013	0.02
10	ν	0.37 [0.42]	0.28 [0.23]	0.27 [0.24]
11	μ_M	1.63	1.38	1.30
12	K	3.39 [6.10]	0.52 [1.54]	0.54 [1.60]
13	A_1	4.59	1.59	1.64
14	A_2	4.59	1.59	1.64
14	A_3	1	2.37	2.34
15	A^U	5.93 [10.1]	-0.15 [1.63]	-0.11 [1.74]
16	v_l (m/s)	3458.3 [2856.0]	5344.04 [2607.6]	4915.24 [2831.2]
17	v_t (m/s)	1590.5 [1047.4]	2954.92 [1537.3]	2754.30 [1653.7]
18	v_m (m/s)	1792.1 [1189.2]	4045.53 [1703.4]	3763.47 [1834.0]
19	Θ_D (K)	116.3 [111.4]	281.02 [154.9]	254.05 [163.3]

* Parantez içi değerleri literatür GGA sonuçlarıdır (Zhou ve ark., 2014).

5.3. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Elektronik Özellikler

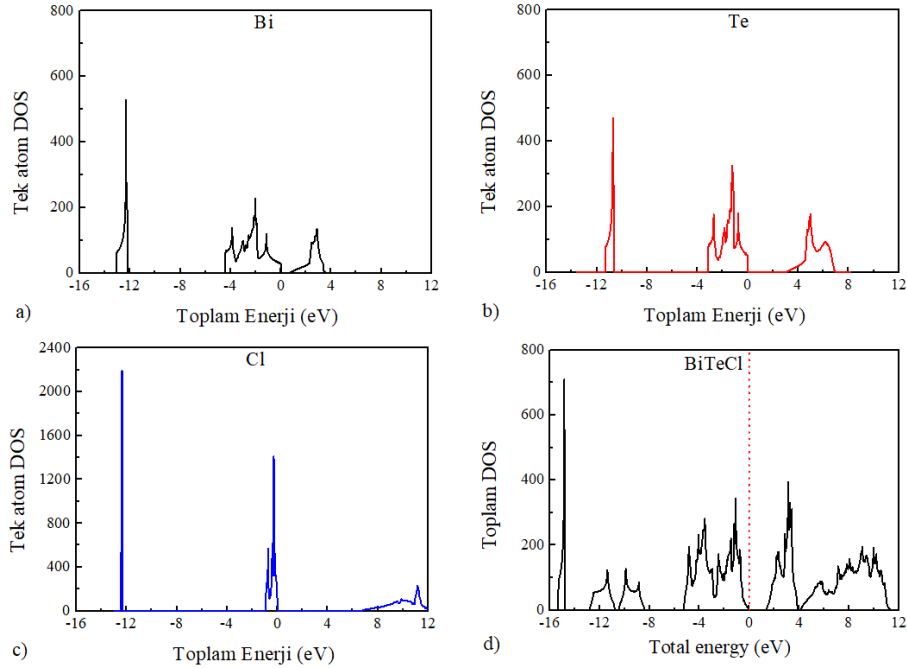
Bizmut tellurohalidlerin elektronik özellikleri SOI (spin-orbital etkileşimi) kullanılmadan, yoğunluk fonksiyoneli tabanlı (DFT-YFT) yerel yoğunluk yaklaşımı

(LDA) yaklaşımını esas alan psüdo potansiyel metodu kullanılarak hesaplandı. BiTeCl ve BiTeBr için $24*24*24$ 'lük, BiTeI için ise $12*12*12$ 'lik bölmeleme kullanıldı. İlk ikisi için 1872'şer, sonuncusu için ise 186 adet "k" noktası hesaplandı. Her üç malzeme için PDOS (kısmi durum yoğunluğu) ve TDOS (toplam durum yoğunluğu) grafikleri çizilip incelenirken, ayrıca elektronik bant yapıları da grafik olarak verildi.

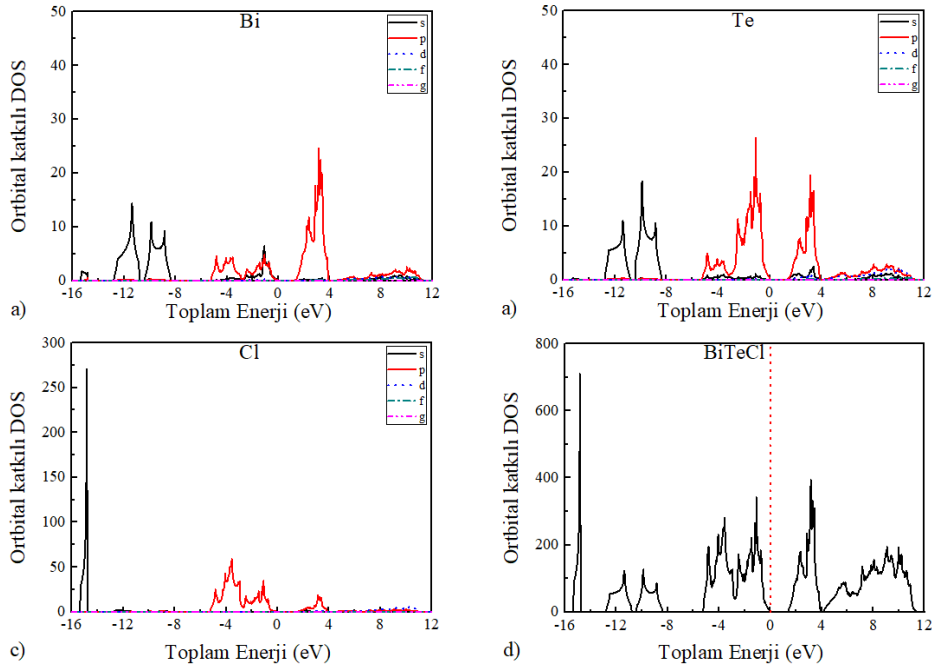


Şekil 5.6. Ters uzayda birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları ve seçilen rotalar: a) BiTeCl için b) BiTeBr ve BiTeI için.

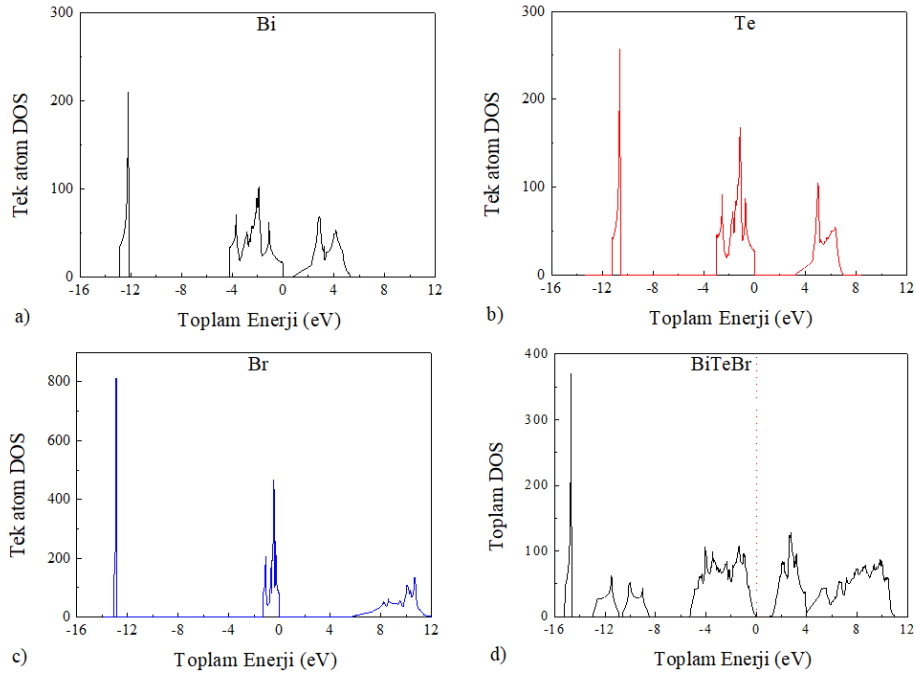
5.3.1. Durum Yoğunluğu



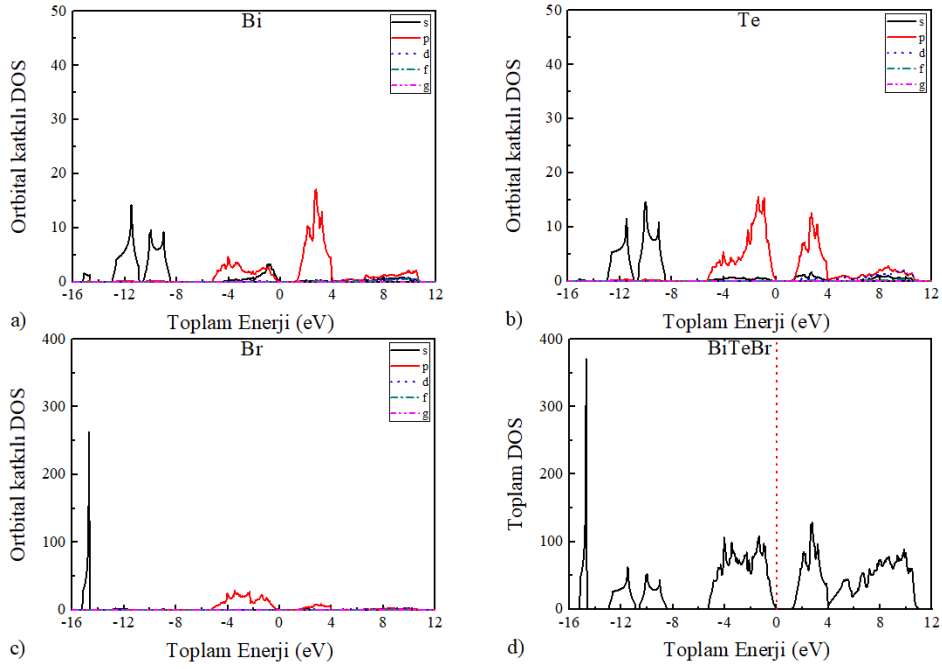
Şekil 5.7. BiTeCl'deki atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Klor için; d) BiTeCl için toplam durumyoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).



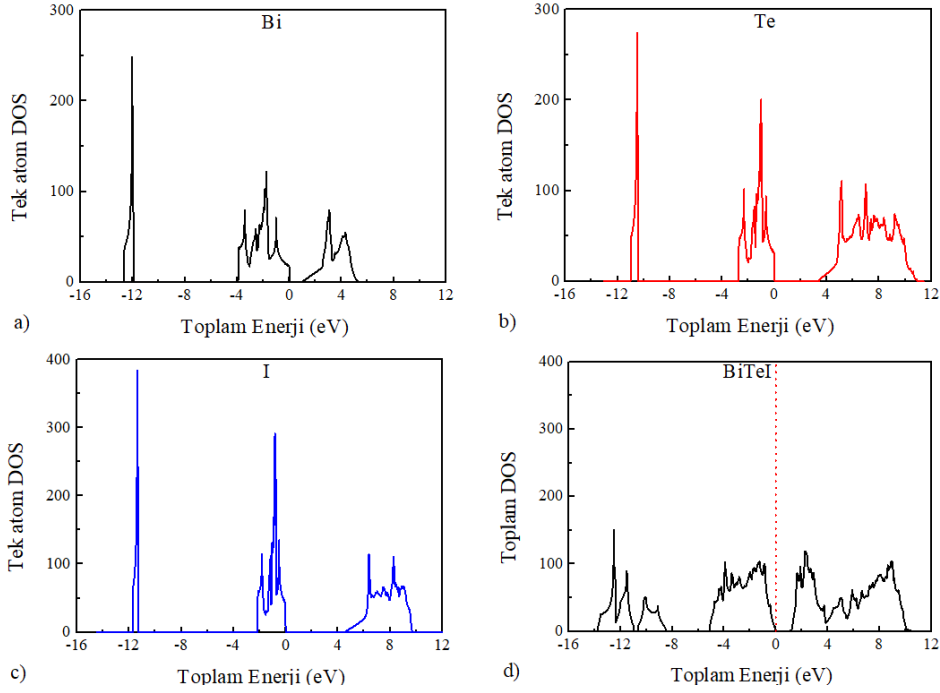
Şekil 5.8. BiTeCl'de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Klor için; d) BiTeCl için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).



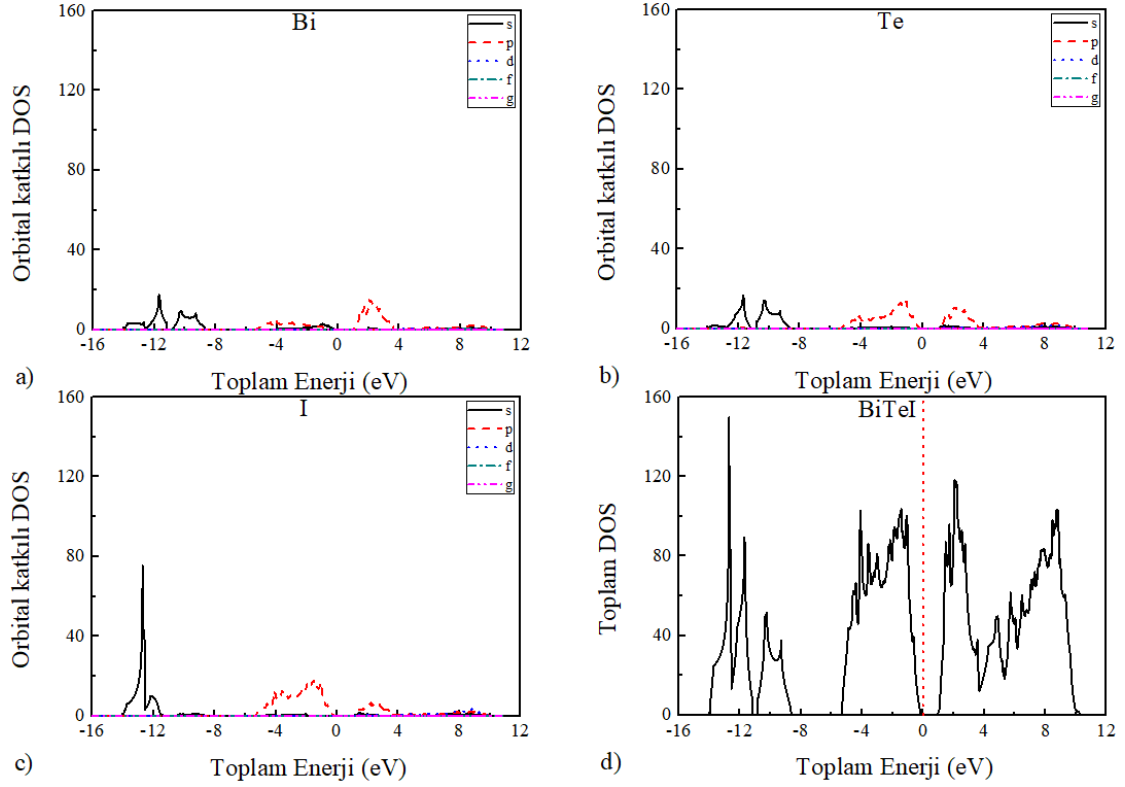
Şekil 5.9. BiTeBr'de tek atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeBr için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).



Şekil 5.10. BiTeBr’de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeBr için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).



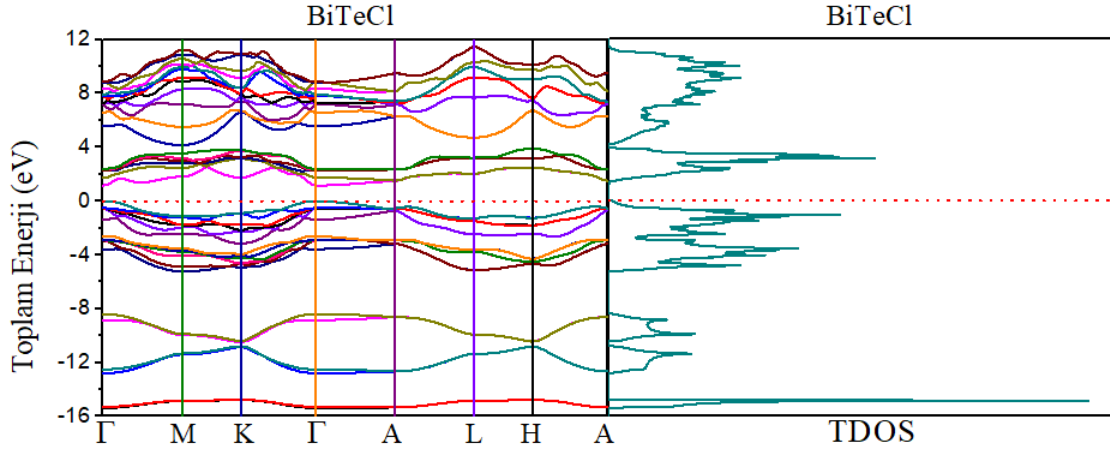
Şekil 5.11. BiTeI’de tek atom durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) Brom için; d) BiTeI için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).



Şekil 5.12. BiTeI’de tek atom durum yoğunluğuna (PDOS) orbital katkısı grafikleri a) Bizmut için, b) Tellür için, c) İyot için; d) BiTeI için toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).

Grafiklerden de görüldüğü üzere BiTeCl kristalinde valans bandına yapılan elektron katkılarının çoğu Bi atomunun 6p, Te atomunun 5p ve Klor atomunun 3p orbitallerinden gelmektedir. Aynı orbitaller kristalin iletkenlik bandının da çoğunu oluşturmaktadırlar. BiTeBr kristaline bakıldığında valans bandına yapılan elektron katkılarının çoğu Bi atomunun 6p, Te atomunun 5p ve Brom atomunun 4p orbitallerinden gelmektedir. Aynı orbitaller kristalin iletkenlik bandının da çoğunu oluşturmakta ve BiTeCl’de olduğu gibi aynı orbitaller iletkenlik bandına yapılan katkıların çoğunu temin ederler. BiTeI’de da durum benzer olup valans bandının elektronları Bi 6p, Te 5p ve İyot 5p orbitallerinden sağlanmakta, iletkenlik bandına katkılarda buna paralellik göstermektedir.

5.3.2. Elektronik bant yapısı



Şekil 5.13. BiTeCl için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).

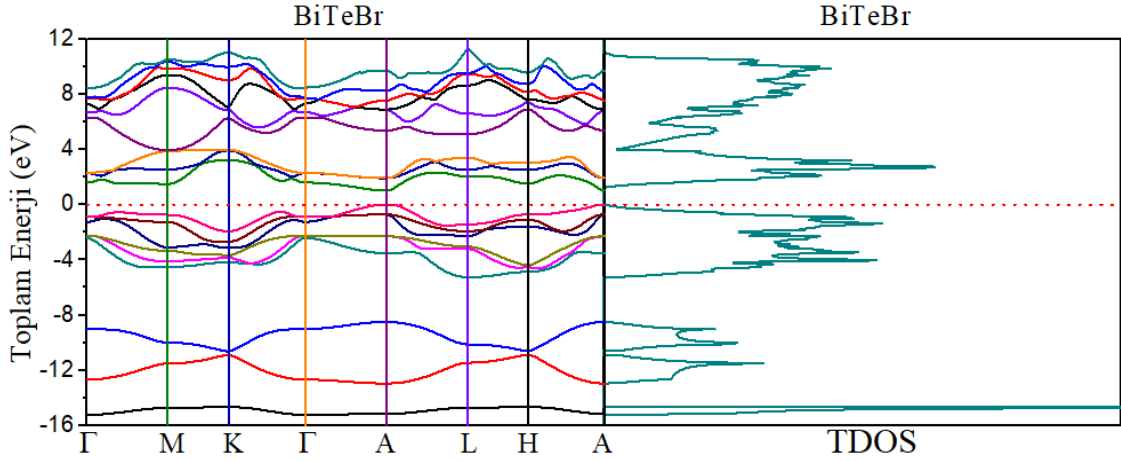
Her iki grafikten açıkça görüldüğü gibi BiTeCl kristalinde bant aralığı E_F seviyesinin hemen üzerindedir. BiTeCl kristalinin 18 adet valans bandı mevcut olup bunlara ek olarak da 18 adet iletim bandı tercihi yapılarak elektronik bant hesaplamaları yapıldı ve bu hesaplamalarda Fermi seviyesi sıfıra sabitlendi. BiTeCl kristalinin Γ yüksek simetri noktasında 1.132 eV'luk doğrudan bant aralığı olduğu tespit edildi ki bu değer spin-orbital etkileşimi hesaba katılmadan yapılan çalışmalarda (Akrap ve ark., 2014) bulunan değere yakındır. Bazı deneysel ve teorik çalışma sonuçları Çizelge 5.8'de verilmiştir:

Çizelge 5.8. BiTeCl'e ait bant aralığı için bulunan bazı deneysel ve teorik sonuçlar

Ref. ¹ (Den.)	Ref. ² (Den.)	Ref. ³ (Teo.)	Ref. ⁴ (Teo.)	Ref. ⁴ (Teo. SOI'li)	Bu Çalışma (Teo)
0.77 eV	0.7 eV	1.2 eV	~1.2 eV	~0.7 eV	1.132 eV

(¹Akrap ve ark., 2014; ²Jacimovic ve ark., 2014; ³Zhou ve ark., 2014; ⁴Zhiyong ve ark., 2013)

Psüdotansiyel metodu ve yoğunluk fonksiyoneli teorisinin doğasından kaynaklanan hata payı yüksek hesaplamalar olabilmekte, bunlar çoğu zaman (Wang, 2014) deneysel değer in altında, bazen de üzerinde olabilmektedir (Zhou ve ark., 2014). Yapılan hesaplamaların deneysel değer in üzerinde çıkması kullanılan psüdotansiyellerin doğasına ve gerçek kristallerde Rashba yarılmasına sebep olan Bi atomunun büyük spin-orbital çiftleşimine (SOC) atfedilir (Zhiyong ve ark., 2013)



Şekil 5.14. BiTeBr için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerjisi sıfır olarak alınmıştır).

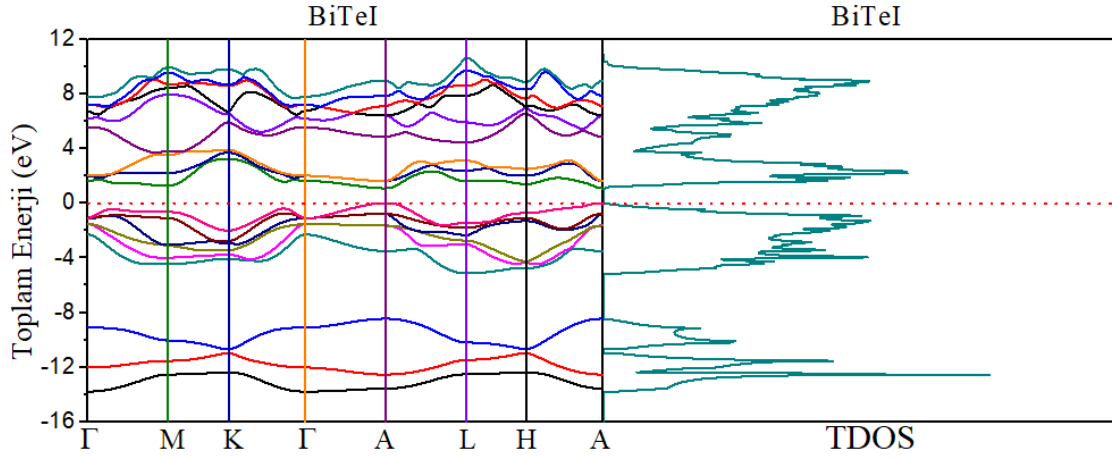
BiTeBr kristalinde bant aralığı E_F seviyesinin hemen üzerinde olup kristalinin 9 adet valans bandı mevcuttur ve bunlara ek olarak da 9 adet iletim bandı tercihi ile elektronik bant hesaplamaları Fermi seviyesi sıfıra sabitlenerek yapıldı. BiTeBr kristalinin A yüksek simetri noktasında 0.946 eV'luk doğrudan bant aralığı olduğu tespit edildi. Bu değer literatürdeki teorik çalışmalara (Zhou ve ark., 2014) oranla alttaki çizelgede görüleceği üzere deneysel sonuçlara daha yakındır.

Çizelge 5.9. BiTeBr'e ait bant aralığı için bulunan deneysel ve teorik sonuçlar.

Ref. ¹ (Den.)	Ref. ² (Teo.)	Bu Çalışma (Teo.)
0.62 eV	1.1 eV	0.946 eV

(¹Akrap ve ark., 2014; ²Zhou ve ark., 2014)

BiTeI kristalinde de bant aralığı E_F seviyesinin hemen üzerindedir ve kristalinin 9 adet valans bandı bulunmaktadır. Bunlara ek olarak da 9 adet iletim bandı varsayılp elektronik bant hesaplamaları Fermi seviyesi sıfıra sabitlenerek yapıldı. BiTeI kristalinin A yüksek simetri noktasında 0.906 eV'luk doğrudan bant aralığı olduğu tespit edildi. Çizelge 5.10'da görüleceği üzere bu değer literatürdeki teorik (Zhou ve ark., 2014) ve deneysel (Tournier-Colletta ve ark., 2014) çalışmalara yakın bir sonuçtur.



Şekil 5.15. BiTeI için elektronik bant yapısı ve TDOS grafikleri (Fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır).

Çizelge 5.10. BiTeI'ya ait bant aralığı için bulunan deneysel ve teorik sonuçlar

Ref. ¹ (Den.)	Ref. ² (Teo.)	Bu Çalışma(Teo.)
≈0.6 (I-kesim)	1.1 eV	0.906 eV
≈ 1 eV (Te-kesim)		

(¹Tournier-Colletta ve ark., 2014; ²Zhou ve ark., 2014)

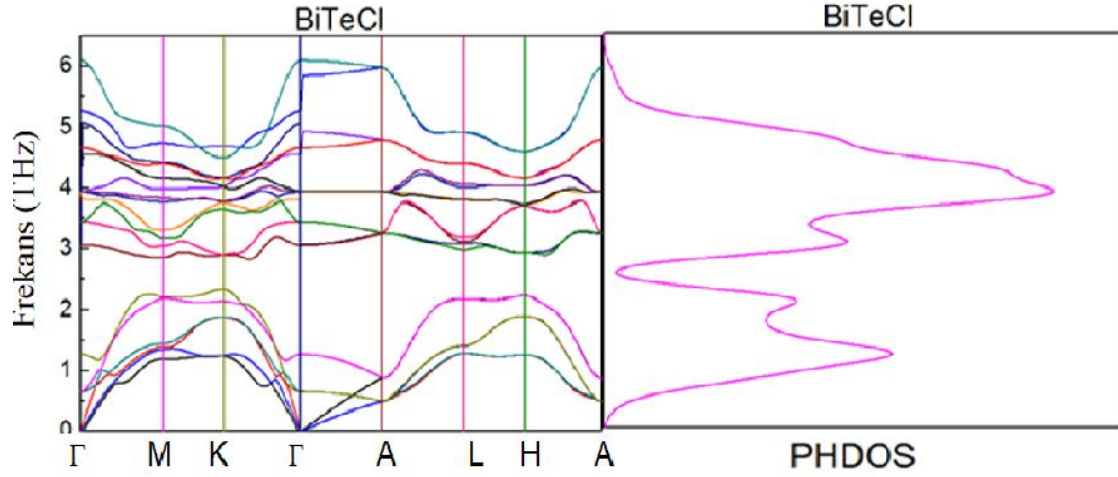
BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için yapılan elektronik bant hesaplamalarının mevcut deneysel çalışmalardan önemli ölçüde sapması, sadece kullanılan psüdotansiyellerin doğası veya Rashba yarılmasına sebep olan SOC değil, aynı zamanda BiTeX'in topolojik yarıiletken olmasından kaynaklanan bir durumdur. Çünkü topolojik yarıiletkenlerde kristalden ölçüm alınan kesim yerine göre bant aralığı farklı çıkabilir (Tournier-Colletta ve ark., 2014) çünkü BiTeI kristalinde kesim yerinde İyot atomu olduğunda bant aralığı yaklaşık olarak 0.6 eV ölçülürken Tellür atomu olduğunda 1 eV civarı bir bant aralığı görülür. Aynı durum BiTeCl ve BiTeBr içinde geçerlidir.

5.4. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Dinamik Özellikler

Sıfır basınç altında bizmut telluroklorürün birim hücresinde 6 adet atom bulunur. Kristal oluşumu sürecinin sonunda Bi atomlarının birim hücre içerisinde yerleştikleri konumların indirgenmiş koordinatlar cinsinden ifadesi $(2/3, 1/3, 0.6394)$ ve $(1/3, 2/3, 0.1394)$ şeklinde iken, Te atomlarının indirgenmiş koordinatları $(2/3, 1/3, 0.2811)$ ve $(1/3, 2/3, 0.7811)$, Cl atomlarının ise $(0, 0, 0.4976)$ ve $(0, 0, 0.9976)$ olarak ifade edilir.

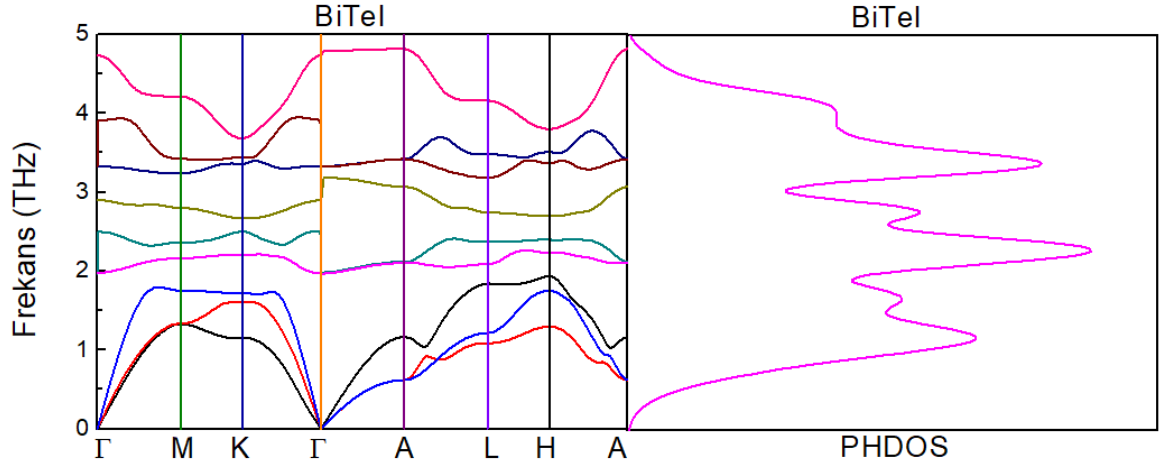
BiTeBr kristalinde ise indirgenmiş koordinatlar sırasıyla Bi için (0, 0, 0), Te için (2/3, 1/3, 0.6928), Br atomlarında da (1/3, 2/3, 0.2510) şeklindedir. BiTeI kristalindeki atomlara ait indirgenmiş koordinatlar ise BiTeBr'deki gibi olup sırasıyla Bi için (0, 0, 0), Te için (2/3, 1/3, 0.6928), Br atomlarında da (1/3, 2/3, 0.2510) şeklindedirler.

5.4.1. Fonon bant yapısı ve fonon durum yoğunluğu grafikleri



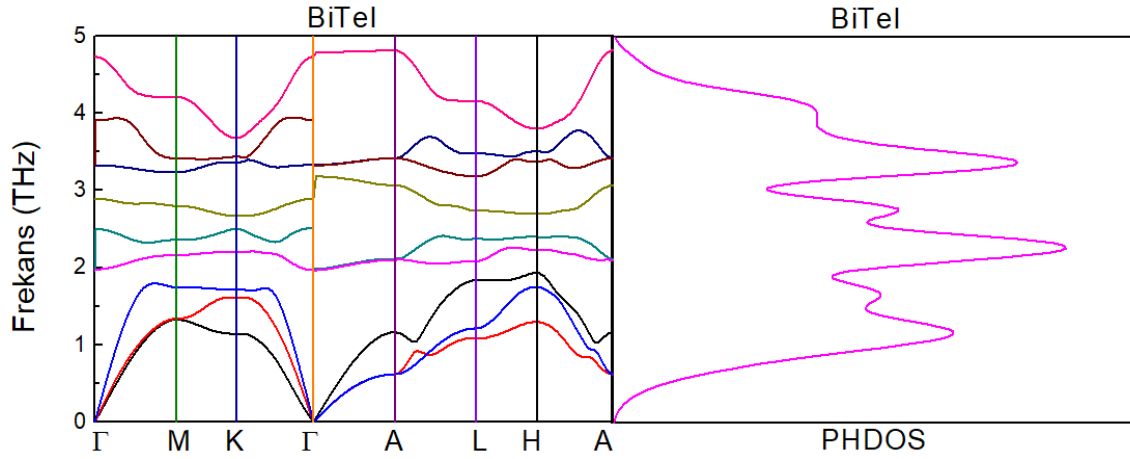
Şekil 5.16. BiTeCl için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.

“BiTeCl’nin birim hücresinde 6 atom olduğundan ve her atoma ait 3 adet serbestlik derecesi bulunduğundan fonon grafiğinde toplamda 18 adet mod oluşmaktadır. Bunların ilk 3 adeti akustik dal (nispeten düşük enerjili modlar, sıfıra inebilen dallar), geri kalanlar ise (yani 15 adeti) optik modlar veya optik dallar diye isimlendirilir (nispeten yüksek enerjili modlar, sıfıra inemeyen dallar).



Şekil 5.17. BiTeBr için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.

BiTeBr'nin birim hücreinde 3 atom olduğu fonon grafiğinde toplamda 9 adet mod oluşmaktadır. Bunların ilk 3 adeti akustik, geri kalan altısı ise optik modlardır.



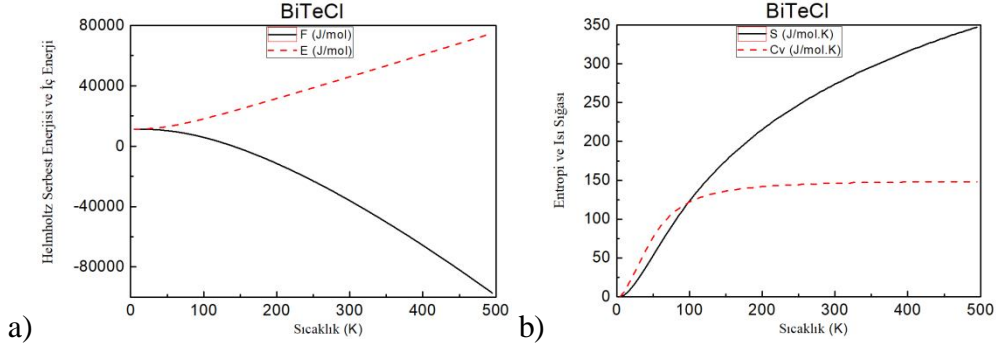
Şekil 5.18. BiTeI için fonon bant yapısı ve PDOS (fonon-DOS) grafikleri.

BiTeI'nin birim hücreinde BiTeBr'de olduğu gibi 3 atom mevcut bulunup fonon grafiğinde toplamda 9 adet mod görülmektedir. Bunların ilk 3 adeti akustik, diğerleri ise optik modlardır.

5.5. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Termodinamik Özellikler

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI'nin termodinamik özelliklerini hesaplamak için fonon bant yapısı hesaplamaları kullanıldı ve entropi (S), sabit hacimde ısı sığası (C_V), Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerjinin (E) sıcaklığa bağlı değişimi incelendi. İç

enerjiye ve serbest enerjiye fonon katkıları her üç malzemede de sıfır Kelvin'de kaybolmamakta, bu katkılar sıfır noktası salınımlarının varlığını göstermektedir.



Şekil 5.19. BiTeCl için a) Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerji (E), b) Entropi (S) ve sabit-hacimde ısı sığasının (C_V) sıcaklığa bağlı grafikleri.

BiTeCl için bu hesaplamalarda 50 Hartree'lik kesme enerjisi, $6 \times 6 \times 6$ 'lık grid ile bulunan 28 adet q noktası kullanıldı. Entropi (S), sabit hacimde ısı sığası (C_V), Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerjinin (E) sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki 5.19a ve 5.19b numaralı grafiklerde gösterilmiştir.

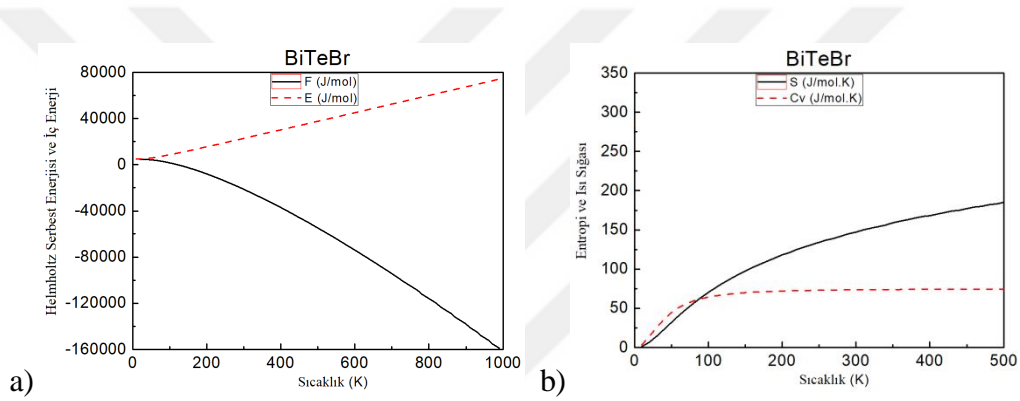
İç enerjiye ve serbest enerjiye fonon katkıları (yani F_0 ve E_0) 5.19a grafiğinde de görüldüğü gibi sıfır Kelvin'de aynı değerli olup 11300 J/mol olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artarken iç enerji artmakta, oysa Helmholtz serbest enerjisi azalmaktadır çünkü serbest enerji ($F=E-T.S$) iç enerji ile doğru orantılı olsa da sıcaklık artışından negatif olarak etkilenmektedir. Entropi ise sıcakla orantılı olarak artar ve bu artış yukarıdaki 5.19b grafiğinde görüldüğü gibi 250 K civarında lineer hale gelir.

Fonon hesaplamaları ile bulunan BiTeCl için sabit hacimde ısı sığası yukarıdaki 5.19b grafiğinde görüldüğü üzere 400 K civarında 147.81 J/mol.K limit değerine yaklaşmakta ki bu değer klasik Dulong-Petit limiti olan ve $C_V=3nR = 149.66$ J/mol.K değerine çok yakındır (Burada BiTeCl için ilkel hücredeki atom sayısı $n = 6$ ve $R = 8.3145$ J/mol.K'dir). Düşük sıcaklıklarda, özellikle 20 K altında, Debye sıcaklığı Θ_D 'den çok düşük değerlerde $C_V=(12\pi^4/5).N_A.k_B(T/\Theta_D)^3$ şeklinde ifade edilen T^3 kanunu ağır basar (Burada N_A -Avagadro sayısı, k_B (-Boltzmann sabitidir).

Düşük sıcaklıklarda malzemenin kuantum etkileri C_V 'ye katkıda önemli olmaya başlar. Çalışılan malzemeler -BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristalleri- yarıiletken olduklarından serbest elektron barındırmamakta, bu sebeple değil sadece düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklarda bile ısı sığasına önemli ölçüde elektron katkısı

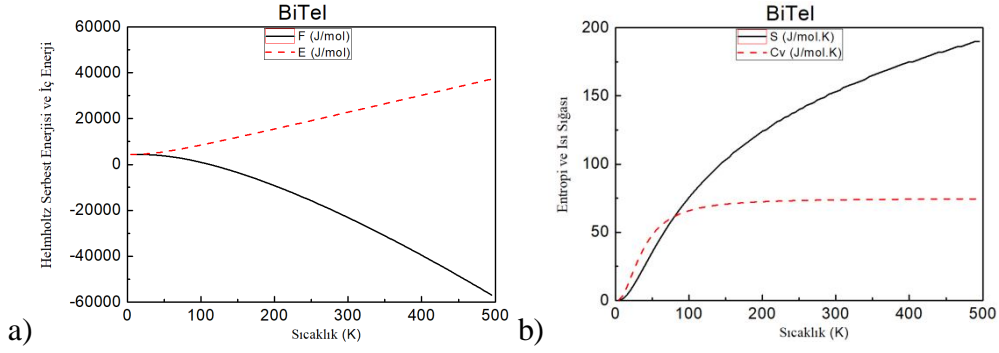
meydana gelmemekte, C_V 'ye ana katkı fonon modlarından yani örgü titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

BiTeBr durumunda sıfır Kelvin'de iç enerjiye ve serbest enerjiye fonon katkıları (yani F_0 ve E_0) grafik 5.20a ve 5.20b'de görüldüğü gibi 4564.7 ve 4888.2 J/mol olarak hesaplanmıştır. BiTeCl'de olduğu gibi sıfır nokta salınımları etkisini göstermektedir. Entropi yine beklendiği gibi sıcaklıkla birlikte artış göstermekte ve bu artış grafik 5.20c'de görüldüğü gibi 390 K üzerinde lineer hale gelmektedir. Sabit hacimde ısı sığası aşağıdaki 5.20d grafiğinde görüldüğü üzere 570 K civarında 74.68 J/mol.K limit değerine yaklaşmakta ki bu değer BiTeBr için klasik Dulong-Petit limiti olan 74.83 J/mol.K değerine çok yakındır. Düşük sıcaklıklarda yine T^3 kanunu ağır basmaktadır.



Şekil 5.20. BiTeBr için a) Helmholtz serbest enerjisi (F), b) iç enerji (E), c) Entropi (S) ve d) sabit-hacimde ısı sığasının (C_V) sıcaklığa bağlı grafikleri.

BiTeI kristaline gelince, 5.21a grafiği gösteriyor ki iç enerjiye ve serbest enerjiye fonon katkıları (yani F_0 ve E_0) sıfır Kelvin'de sıfır nokta salınımlarını gösterecek biçimde hala mevcut olup ikisi de 4265.2 J/mol olarak hesaplanmıştır. Grafik 5.21a'dan da anlaşılacağı üzere yine beklendiği gibi sıcaklık artışına iç enerji ve Helmholtz serbest enerjisi zıt tepkiler göstermektedirler. 5.21b grafiğinde görüldüğü üzere entropi olması gerektiği gibi sıcaklıkla orantılı olarak artmakta ve bu 300 K üzerinde bu artış doğrusal hale gelir. BiTeI için 500 K civarında sabit hacimde ısı sığası aşağıdaki 5.21b grafiğinden de anlaşılacağı üzere, ilkel hücresinde 3 atom barındıran BiTeBr ve BiTeI gibi kristaller için klasik Dulong-Petit limiti olan 74.83 J/mol.K değerine çok yakın olan 74.23 J/mol.K limit değerine doğru gitmektedir. Burada da çok düşük sıcaklıklarda yine T^3 kanunu ağır basmaktadır.



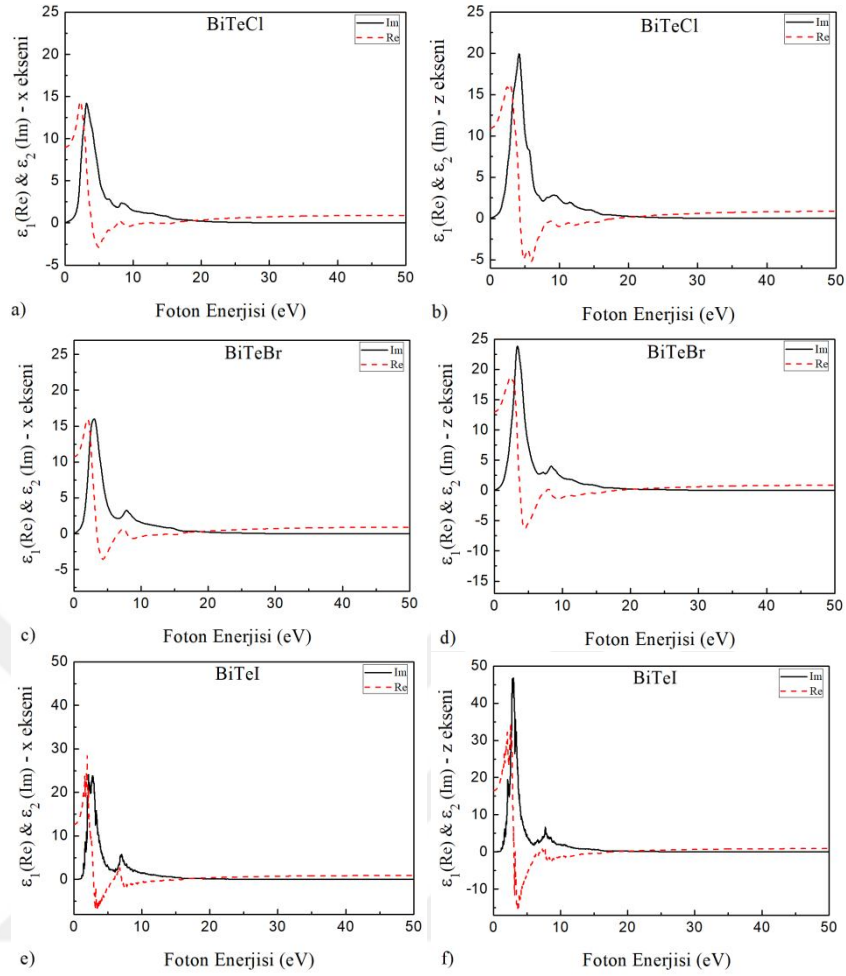
Şekil 5.21. BiTeI için a) Helmholtz serbest enerjisi (F), b) iç enerji (E), c) Entropi (S) ve d) sabit-hacimde ısı sığasının (C_V) sıcaklığa bağlı grafikleri.

5.6. BiTeX (X=Cl, Br, I) İçin Optik Özellikler

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristalleri optik kristaller olup ilki 6mm diğerleri ise 3m simetri grubu özellikleri gösterirler ve her birinin frekansa lineer bağlı dielektrik tensörünün ikişer adet sıfırdan farklı bileşeni mevcut olup bunlar 11 (x eksen) ve 22 (z eksen) boyuncadırlar. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için dielektrik fonksiyonunun sanal ve reel kısımları, yüzey ve hacim boyunca optik kayıp fonksiyonları, optik sönüm katsayısı, optik soğrulma katsayısı, yansıtıcılık katsayısı, kırıcılık indisi ve valans elektronlarının etkin sayısı fonksiyonları ayrı biçimde hesaplanıp sırasıyla aşağıda sunulmuştur.

5.6.1. Reel ve sanal dielektrik fonksiyonlar

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan dielektrik fonksiyonunun sanal ve reel kısımlarının grafikleri aşağıda Şekil 5.22'de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



Şekil 5.22. Dielektrik fonksiyonun sanal ve reel kısımları a) BiTeCl-x eksenini için, b) BiTeCl-z eksenini için, c) BiTeBr-x eksenini için, d) BiTeBr-z eksenini için, e) BiTeI-x eksenini için ve f) BiTeI-z eksenini için.

BiTeCl için dielektrik fonksiyonun sanal kısmı, ϵ_2 , Şekil 5.22a ve Şekil 5.22b’de görüldüğü gibi x ekseninde 3.16eV, z ekseninde ise 4.18eV değerinde ana maksimum değerinde olmaktadır. Ayrıca aynı grafiklerin reel kısımlarından BiTeCl için x ve z eksenleri boyunca statik dielektrik katsayılarının sırasıyla 8.98 ve 10.93 olduğu görülmektedir. Dielektrik fonksiyonunun reel kısmındaki, ϵ_1 , ana maksimum değerler ise x eksenini için 2.25, 6.57 ve 8.05 eV değerlerinde iken z eksenini boyunca 2.89, 8.69 ve 11.31 eV enerji değerlerine denk gelmektedir. Bu enerji değerlerinin çoğu optik spektrumun mor ötesi ve yakın mor ötesi bölgesine aittir. BiTeCl kristalin x eksenini boyunca 0-2.25 eV, 4.94-8.05 eV, 5.92-8.86 eV enerji aralıkları ve 10.19 eV değerinin üstü iken z eksenini için 0-2.89 eV, 4.87-5.48 eV ve ufak dalgalanmalar dışında 9.30 eV

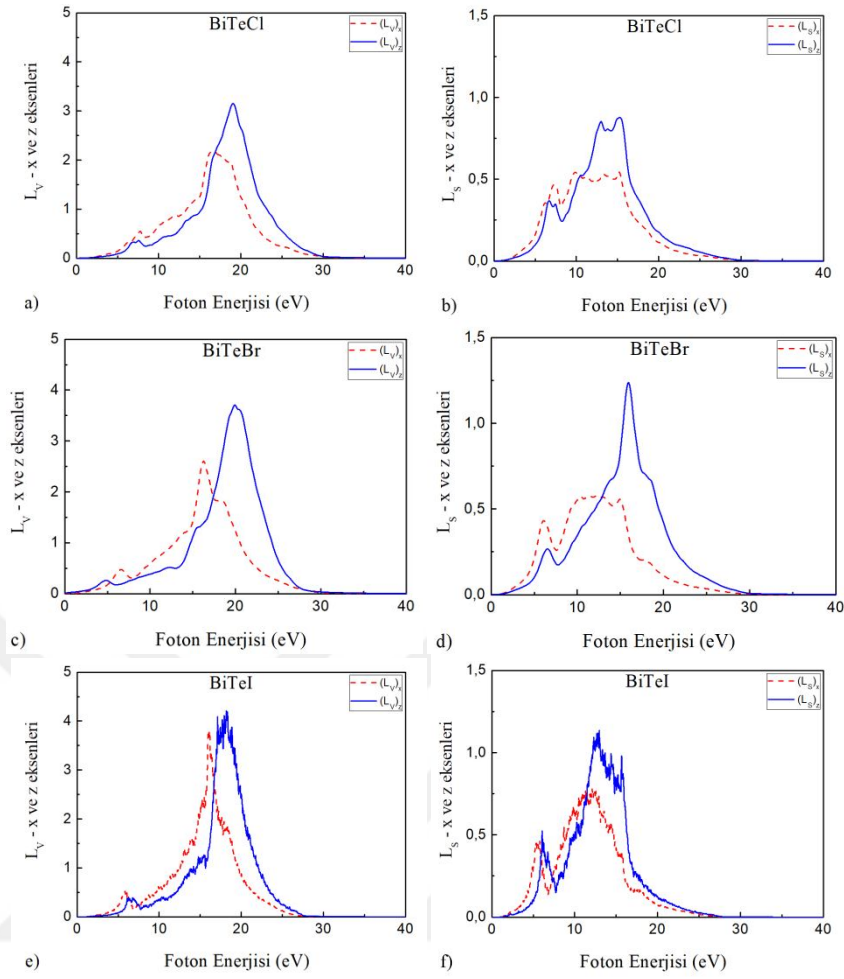
değerinin üstü normal dispersiyon bölgeleridir, yani dielektrik fonksiyonun sanal kısmının gelen fotonların enerjisi ile doğru orantılı olduğu bölgelerdir.

Şekil 5.22c ve Şekil 5.22d grafiklerinden görüldüğü üzere BiTeBr için dielektrik fonksiyonun reel kısmı, ϵ_1 , x ekseninde 2.10eV, z ekseninde ise 2.37eV foton enerjisi değerlerinde maksimum değerinde olmaktadır. Bu grafiklerin reel kısımlarından BiTeBr'nin x ve z eksenleri boyunca statik dielektrik katsayılarının 10.74 ve 12.99 olarak hesaplandığı görülmektedir. Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmındaki, ϵ_2 , ana maksimum değerler x eksenini için 3.03 ve 7.81 eV, z eksenini boyunca ise 3.40, 7.17 ve 8.35 eV foton enerji değerlerine denk gelmekte olup bu değerler BiTeCl'de olduğu gibi spektrumun mor ötesi ve yakın mor ötesi bölgesine aittir. Kristalin x eksenini boyunca 0-2.10 eV, 4.31-7.39 eV enerji aralıkları ve 8.64 eV değerinin üstü ile z eksenini için 0-2.32 eV, 4.48-7.98 eV aralıkları ve 9.25 eV ötesi değerler normal dispersiyon bölgeleridir.

BiTeI grafiklerinde dalgalanma olmakla birlikte dielektrik fonksiyonun sanal kısmının ana maksimum değerleri x eksenini boyunca 2.18,2.81 ve 7.05 eV, z eksenini boyunca da 2.93,6.58 ve 7.74 eV değerlerindedir. Reel kısımların statik dielektrik katsayıları ise x ve z eksenleri için sırasıyla 12.63 ve 16.47 olarak hesaplanmıştır. Grafiklerde dalgalanma olmakla birlikte ana bölümler olarak normal dispersiyon bölgeleri x ve z eksenleri boyunca sırasıyla 0-1.98 eV, 3.45-6.78 eV aralıkları ve 7.47 eV üzeri ile 0-2.59 eV, 3.69-7.27 eV aralıkları ve 8.81 eV üzeri değerlerdedir.

5.6.2. Yüzey ve hacim boyunca optik kayıp fonksiyonları

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan hacim (L_V) ve yüzey (L_S) boyunca optik kayıp fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.23'de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



Şekil 5.23. Hacim ve yüzey boyunca optik kayıp fonksiyonları a) BiTeCl-x eksenini için, b) BiTeCl-z eksenini için, c) BiTeBr-x eksenini için, d) BiTeBr-z eksenini için, e) BiTeI-x eksenini için ve f) BiTeI-z eksenini için.

Şekil 5.23a ve Şekil 5.23b'ye göre BiTeCl için hacim boyunca meydana gelen kayıpların maksimum olduğu enerji değerleri x eksenini için 7.76, 12.22, 16.73 ve 18.74 eV, z eksenini için ise 6.93, 7.56 ve 19.05 eV olarak hesaplanmıştır. Yüzey kayıpları için hesaplamalardan bulunan maksimum değerler x eksenini boyunca 6.22, 7.32, 9.84, 11.19, 13.32 ve 15.18 eV, z eksenini boyunca ise 6.71, 7.44, 13, 13.79 ve 15.26 eV enerji değerlerindedir.

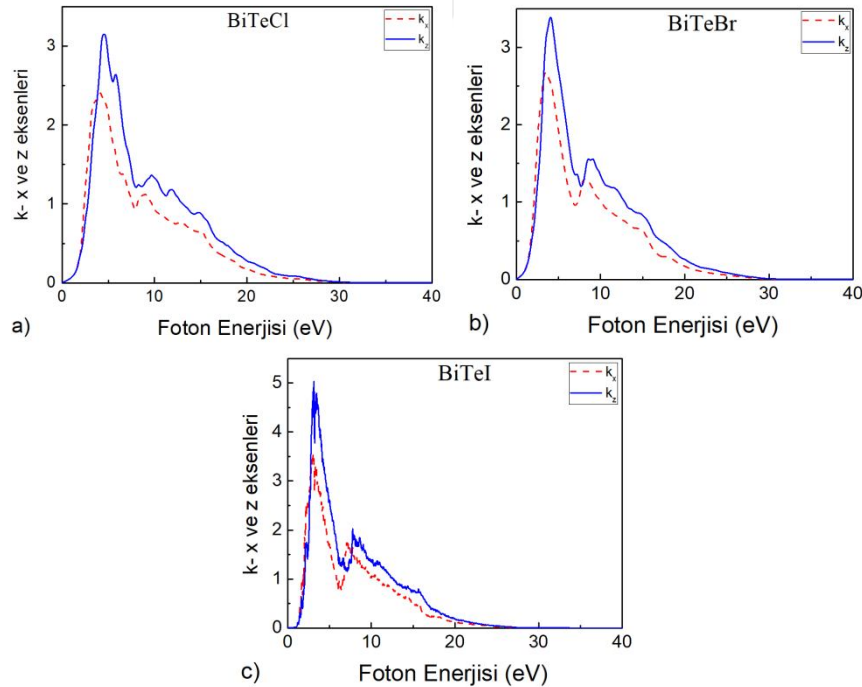
Şekil 5.23c ve Şekil 5.23d'de görüldüğü üzere BiTeBr için hacim boyunca meydana gelen kayıpların maksimum olduğu enerji değerleri x eksenini için 6.61 ve 16.29, z eksenini için ise 4.85, 12.20 ve 19.94 eV olarak hesaplanmıştır. Yüzey kayıpları için hesaplamalardan bulunan maksimum değerler x eksenini boyunca 6.09, 10.38, 11.24,

12.27, 12.93 ve 14.91, 17.61 eV, z eksenı boyunca ise 6.53 ve 15.94 eV enerji değerlerindedir.

Şekil 5.23'e ve Şekil 5.23f'de verildiği gibi BiTeI için hacim ve yüzey boyunca meydana gelen kayıpların maksimum olduğu enerji değerleri bulunurken dalgalanmalar çok olduğundan orta bölgelerin değerleri seçildi. Bu bağlamda x eksenı için 5.85, 8.7, 13.08, 13.96, 15.23, 16.11 ve 18.32 eV, z eksenı için ise 6.27, 6.83, 10.31, 13.81, 14.82, 15.45, 17.12, 18.20, 18.86 ve 19.81 eV olarak hesaplanmıştır. Yüzey kayıpları için hesaplamalardan bulunan maksimum değerler x eksenı boyunca 5.36, 5.80, 8.72 ve 9.87, 11.31, 12.1, 13.57, 14.35, 15.62 ve 17.9 eV, z eksenı boyunca ise 6.07, 6.75, 8.32, 10.24, 12.29, 12.98, 14.4, 15.67 ve 17.34 eV enerji değerlerindedir.

5.6.3. Optik sönüm katsayısı

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan optik sönüm katsayısı (k) fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.24'de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



Şekil 5.24. Optik sönüm katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.

BiTeCl için çizilen Şekil 5.24a grafiği incelendiğinde, 0-1.3 eV enerji aralığında her iki eksen için sönüm katsayısı çok küçük değerler almakta, yani gelen fotonların çok az kısmı BiTeCl katmanlarındaki elektronlar ile etkileşime geçmekte, büyük çoğunluğu malzemeden geçip gitmekte olduğu görülmektedir. Yani dielektrik katsayıları fonksiyonlarına paralel olarak bu grafikte de 0-1.3 eV aralığı radyasyona karşı geçirgendir. Asıl soğurmalar x eksenini için 1.3 ile 4.2 eV, z eksenini için ise 1.3 ile 4.5 eV değerleri arasında gerçekleşmekte, bu da optik sönüm grafiğinde ani artışa sebep olmaktadır. Bu değerlerden sonra ara ara oluşan piklerde (x eksenini için 6.58, 9.01, 12.98, 15.28 eV, z eksenini için ise 5.75, 8.30, 9.67, 11.8, 14.89 eV değerlerinde) valans bandından iletkenlik bandına geçişlerin sürmekte olduğu anlamına gelmektedir. 30 eV sonrasında ise hiçbir tepki olmaması, soğurmaların tamamen bittiğini, malzemenin elektromanyetik dalgalara karşı eksene bağlı olmaksızın tamamen geçirgen olduğu anlamına gelmektedir.

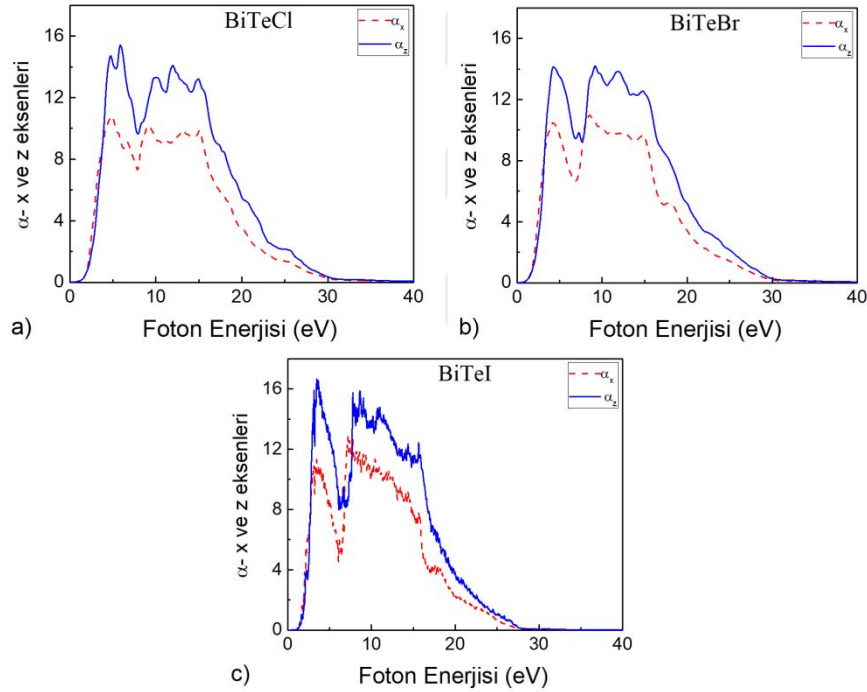
Şekil 5.24b grafiği incelendiğinde, çizilen 0-1 eV enerji aralığında BiTeBr'nin her iki eksen için sönüm katsayısı minimum seviyeye yakın olup gelen dalgaların çok az kısmı elektronlar ile etkileşime geçmekte, kristal geçirgen özellik arz etmektedir. Büyük soğurmalar x ve z eksenleri için sırasıyla 1-4.9 eV ve 1-5.5 eV değerleri arasında gerçekleşmekte, bu da optik sönüm grafiğinde ilk pik seviyeye doğru yükselişle kendini göstermektedir. Sonraki ikincil pikler yani x eksenini için 8.1, 14.5 ve 18.7 eV, z eksenini için ise 7.2, 8.57, 9.13, 11.66, 14.82 eV değerleri valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişlerinin ara ara devam etmekte olduğunu göstermektedir. 30 eV sonrasında malzeme fotonlara karşı tepkisiz kalmakta, eksenden bağımsız bir şekilde tamamen geçirgen davranmaktadır.

BiTeI için çizilen Şekil 5.24c grafiğine göre, 0-1.5 eV enerji aralığında her iki eksen için sönüm katsayısı düşük olup, gelen radyasyonun az bir kısmı BiTeI katmanlarındaki valans elektronları ile etkileşmekte, büyük çoğunluğu malzemeden geçip gitmekte olduğu görülmektedir. Yani BiTeI'ya ait dielektrik katsayıları fonksiyonlarında da görüldüğü olarak bu grafikte de 0-1.5 eV aralığı elektromanyetik dalgalara karşı geçirgendir. Soğurmalar x ekseninde 1.5 ile 5 eV, z ekseninde ise 1.5 ile 5.6 eV değerleri arasında gerçekleşmekte, bu değerler arasında optik sönüm grafiğinde genel olarak artış olmaktadır. Bu değerlerden sonra oluşan küçük pikler (x ekseninde 7.15, 9.33, 10.43, 14.13 eV, z ekseninde ise 6.58, 7.39, 7.78, 8.59, 9.03, 10.82, 14.4 ve

15.65 eV için) valans bandından iletkenlik bandına son geçişleri göstermektedir. 30 eV sonrasında ise hiçbir tepki olmaması, soğurmaların tamamen bittiğini, malzemenin elektromanyetik dalgalara karşı eksene bağlı olmaksızın tamamen geçirgen olduğu anlamına gelmektedir.

5.6.4. Optik soğrulma katsayısı

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan optik soğrulma katsayısı fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.25’de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



Şekil 5.25. Optik soğrulma katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.

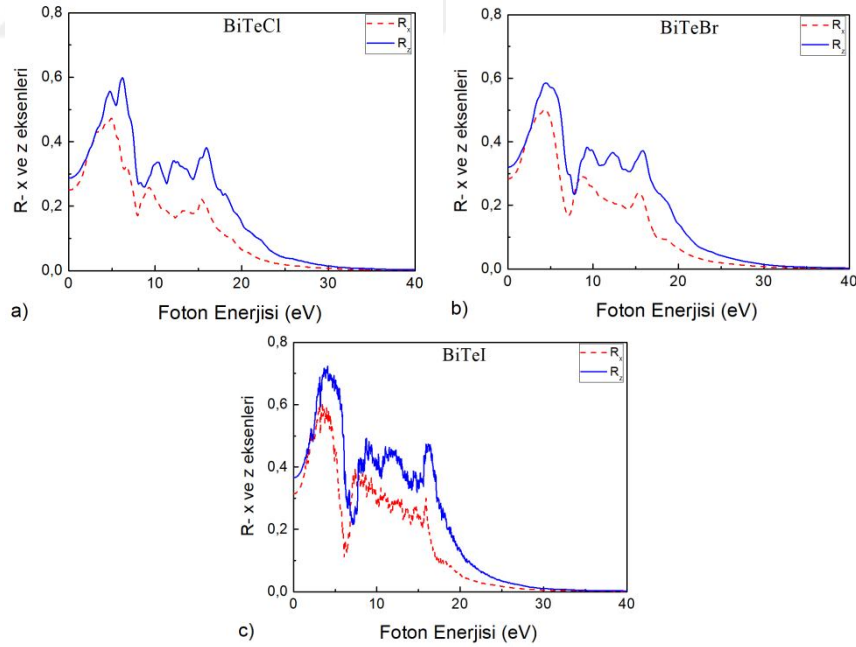
Şekil 25a grafiği incelendiğinde, BiTeCl kristalinde optik soğurmaların en çok 5-15 eV foton değerleri arasında olduğu, 30 eV ve ötesinde valans bandındaki tüm elektronlar iletkenlik bandına geçtiğinden neredeyse hiç soğrulma olmadığı, en yüksek soğrulma değerlerinin x ekseninde 4.92, 6.86, 9.23, 13.22 ve 15.09 eV, z ekseninde ise 4.70, 5.87, 10.11, 11.9 ve 14.94 eV değerlerine denk geldiği anlaşılmaktadır.

BiTeBr için çizilen Şekil 25b grafiğine göre, optik soğrulmaların büyük kısmı x ekseninde 5-15 eV, z ekseninde ise 5.5-17.7 eV foton değerleri arasında olup, her iki ekseninde de 30 eV sonrasında pek soğrulma olmadığı, en yüksek soğrulmaların x ekseninde 4.31, 8.57, 11.05, 12.05 ve 14.91 eV, z ekseninde ise 4.21, 7.29, 9.23, 11.85 ve 14.72 eV değerlerine denk geldiği anlaşılmaktadır.

Şekil 25c grafiğine göre, optik soğrulmaların en çok 5-17 eV foton değerleri arasında olduğu, 30 eV'tan yukarı değerlerde soğrulmanın neredeyse sıfırlandığı, en yüksek soğrulma değerlerine x ekseninde 3.45, 7.17, 9.33, 10.43, 12.07, 13.52, 14.38, ve 15.65 eV, z ekseninde ise 3.47, 6.58, 7.78, 8.59, 9.03, 10.73, 11.44, 13.35, 14.38 ve 15.62 eV değerlerinde rastlanıldığı görülmektedir.

5.6.5. Yansıtıcılık katsayısı

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan yansıtıcılık katsayısı fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.26'da her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



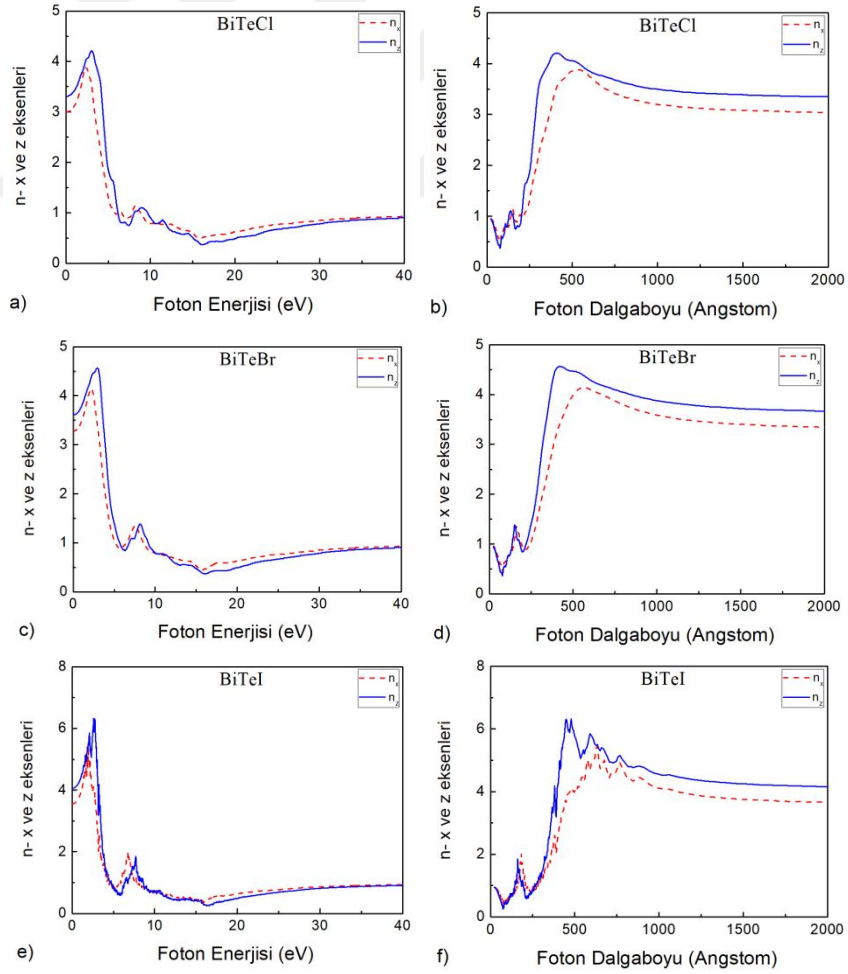
Şekil 5.26. Yansıtıcılık katsayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.

Şekil 26'da verilen BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI grafikleri detaylı incelendiğinde, yansıtıcılığın en yüksek olduğu bölgeler her üç malzeme için de plazma salınımlarının

olduğu, kristalin metal gibi davrandığı reel dielektrik katsayı grafiğinin sıfırın altında olduğu bölgelere denk gelmekte olduğu görülmektedir. İkinci dereceden yansımaların görüldüğü kısımlar genel olarak 17-20 eV foton enerjisi aralığındadır. Bu grafiklerde de 30 eV ve üzeri değerlerde yansımının sıfırlandığı yani malzemenin bu bölgede yansıtıcı değil, geçirgen olduğu görülmektedir. Maksimum yansıtıcılık değerleri sırasıyla BiTeCl için 4.32, 4.97, 6.80 eV (x ekseninde) ve 4.75, 6.24 eV (z ekseninde), BiTeBr için 4.31, 8.84 eV (x ekseninde) ve 4.45, 9.30 eV (z ekseninde), BiTeI için ortalama olarak 3 ile 4.2 eV aralığında (x ekseninde) ve 3.1 ve 4.77 eV aralığında (z ekseninde) olmaktadır.

5.6.6. Kırıcılık indisi

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan kırıcılık indisi fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.27’de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:

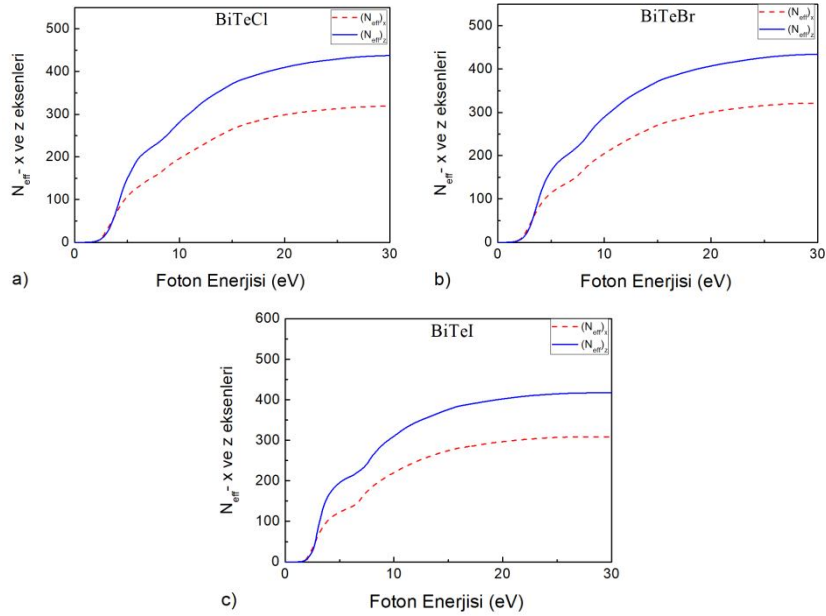


Şekil 5.27. Kırıcılık indisi fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için (Enerjiye göre), b) BiTeCl-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre), c) BiTeBr-x ve z ksenleri için (Enerjiye göre), d) BiTeBr-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre), e) BiTeI-x ve z eksenleri için (Enerjiye göre), f) BiTeI-x ve z eksenleri için (Dalgaboyuna göre).

Kırıcılık indislerinin statik değerleri, 0 eV değerine denk gelen sayı olup x ve z eksenleri için sırasıyla, BiTeCl kristalinde Şekil 5.27a'dan 3 ve 3.31, BiTeBr kristalinde Şekil 5.27b'den 3.28 ve 3.6, BiTeI kristalinde Şekil 5.27c'den 3.55 ve 4.05 oldukları anlaşılmaktadır. Normal dispersiyon bölgeleri, yani kırılma indisinin foton enerjisi ile orantılı olarak arttığı bölgeler x ve z eksenleri için BiTeCl'de sırasıyla 0-3.88 ve 0-4.21 eV aralığında, BiTeBr'de sırasıyla 0-4.15 ve 0-4.57 eV aralığında, BiTeI'da ise dalgalanmalar olmakla birlikte ortalama olarak sırasıyla 0-5.19 ve 0-6.32 eV foton enerjisi aralığında oluşmaktadır. Kırılma indislerinin fotonun dalgaboyuna bağlılığı grafiklerinde de görüleceği üzere 1000 Angstrom ve üzerinde kırılma indisleri sabit hale gelmektedir.

5.6.7. Valans elektronlarının etkin sayısı

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI kristallerinin her biri için hesaplanan valans elektronlarının etkin sayısı fonksiyonları için çizilen grafikler aşağıda Şekil 5.28'de her eksen için ayrı bir biçimde verilmiştir:



Şekil 5.28. Valans elektronlarının etkin sayısı fonksiyonları a) BiTeCl-x ve z eksenleri için, b) BiTeBr-x ve z eksenleri için, c) BiTeI-x ve z eksenleri için.

Her üç malzemede de valans elektronlarının etkin sayısı grafiğın yükselmeye ilk başladığı noktalara bakılarak anlaşılır ki bu da Şekil 5.28a'da BiTeCl için 1.13 eV, Şekil 5.28b'de BiTeBr için 0.94 eV, Şekil 5.28c'de BiTeI için 0.90 eV civarına denk gelmektedir. Bu değerler kristallerin yasak bant aralığına denk gelmekte olup, ancak o değerler ve üstünde uyarılmaların başladığı anlamına gelir. Bulunan bu yasak bant değerleri elektronik bant yapısı hesaplamalarından elde edilen sonuçlarla da örtüşmektedir. 20 eV ve üzeri değerlerde uyarılmalar iyice azalmakta, 30 eV ve üstünde ise tamamıyla doyuma ulaşmaktadır. Yani artık uyarılacak valans elektronu kalmamıştır.



6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışma kapsamında bizmut telluro halitlerden BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI'nın bahsi geçen fiziksel özellikleri incelendi. Yapısal optimizasyon çalışması esnasında bulunan indirgenmiş koordinatlar deneysel verilere Çizelge 5.5'te verildiği gibi çok yakın çıktı ki bu çalışmanın ileriki basamaklarındaki hesaplamaların sağlığı için gerekli bir şarttır. Yapısal otimizasyondan elde edilen sonuçlara göre örgü parametreleri BiTeCl için 7.981 ve 24.347 Bohr, BiTeBr için 8.066 ve 12.573 Bohr, BiTeI için 8.219 ve 13.195 Bohr olarak bulundu. Bu malzemeler için literatürde ulaşılan deneysel çalışma sonuçları sırasıyla BiTeCl için 8.017 ve 23.426 Bohr, BiTeBr için 8.062 ve 12.259 Bohr, BiTeI için 8.199 ve 12.952 Bohr olup hesaplamalardaki hata paylarının maksimum değerleri deneysel veriler baz alınırca sırasıyla % 3.93, % 2.56 ve % 1.87, minimum değerleri ise % -0.45, % 0.05 ve % 0.24 olarak bulundu (Sklyadneva ve ark., 2012). Literatürdeki hesaplamalı optimizasyon çalışmalarında rölativistik elektron ve spin-yörünge etkileşimleri hesaba katıldığında deneysel verilere daha yakın sonuçlar elde edilmiş (Sklyadneva ve ark., 2012). Bu çalışmada LDA yaklaşımı takip edildiğinden bulunan hata payları yerel yoğunluk yaklaşımının doğasından, kullanılan pseudopotansiyellerden kaynaklandığı ifade edilebilir, zaten genel olarak LDA sonuçları deneysel verilere göre daha fazla olmaktadır.

Elastik özelliklerin hesaplanması bağlamında elastik sertlik tensörünün bağımsız elemanları literatürdeki gibi BiTeCl için C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} ve C_{44} değerleri ile BiTeBr ve BiTeI C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{33} ve C_{44} değerleri olarak bulundu. Hesaplamalarda bulunan C_{66} terimi bağımsız eleman olmayıp C_{11} ve C_{12} terimlerine $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ şeklinde bağlıdır. Bu çalışmalarda bulunan elastik sertlik değerleri (Zhou ve ark., 2014)'teki GGA sonuçları ile karşılaştırıldığında mevcut çalışmada daha yüksek değerler bulunduğu görülmekte, çalışma LDA ile yapıldığından ve de örgü parametreleri deneysel verilere göre fazla olduğundan bu sonuç beklenen bir durum olmaktadır. Bu konuda asıl ölçüt kararlılık şartlarının sağlanıp sağlanmadığı olup BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için bulunan elastik sertlik tensörü elemanları kararlılık için gerekli ve yeterli şartlar olan Born-Huang kararlılık kriterleri olan hegzagonal yapı için $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{44} > 0$ ve $C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0$, rombohedral yapı için ise $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{44} > 0$, $C_{33}(C_{11} + C_{12})/2 > C_{13}^2$ ve $C_{44}(C_{11} - C_{12})/2 = C_{44}C_{66} > C_{14}^2$ ifadelerini sağlamaktadırlar. Yani

bu kristaller, veilen örgü parametreleri ile kararlı yapıdadırlar ve de sonraki basamaklardaki hesaplamalar sağlıklı sınırlar içerisinde ilerleyebilir.

Çalışma kapsamında bulk modülü, shear modülü, young modülü, lineer sıkıştırılabilirlik katsayısı, ortalama sıkıştırılabilirlik katsayısı, poisson oranı, mekanik olarak işlenebilirlik, esneklik oranı, anizotropi faktörü, shear anizotropi faktörü, evrenselanizotropi faktörü, boyuna ses dalgası hızı, enine ses dalgası hızı, ortalama ses hızı, Debye sıcaklığı hesaplandı. Çizelge 5.7’de bu çalışma boyunca hesaplanan elastik özellikler ve literatürde bulunan değerleri ile karşılaştırılmaları verilmiştir. Hesaplanan Young modülü değerleri her üç kristalin pek çok metalik yapı kadar sert olduğunu, kendi içlerinde ise BiTeBr’nin en sert olduğunu gösterir. Kaymaya karşı (shear) ise her üç kristalin de nispeten yumuşak olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca her üç kristal için bulk modülü değerlerinin shear modülü değerlerinden oldukça büyük çıktığı görülmektedir. Bu da çalışılan kristallerin yapısal kararlılığını shear modülünün sınırladığını göstermektedir. Bu karakter literatürdeki (Zhou ve ark., 2014) sonuçlarında da benzerdir.

BiTeCl için hesaplanan Pugh göstergesi (K) değerleri 3.39 olup 1.75’in üzerinde bir değer olduğu için malzemenin kovalent-metalik bağ karakterde olduğunu ve esneklik özelliği taşıyıp işlenebileceği anlamına gelir. BiTeBr ve BiTeI için ise bu değerler sırasıyla 0.52 ve 0.54 olup iyonik karaktere yakın durmakta ve bu malzemelerin kırılğan yapıda olduğuna işaret etmektedir. (Zhou ve ark., 2014) teorik çalışmanın sayısal verileri farklı olsa da genel bulunan karakterler mevcut çalışmamıza paraleldir. BiTeCl’de metalik bağ karakterinin BiTeBr ve BiTeI’ya göre daha ağır basmasının sebebi metalik Bi ile yarı-metalik Te atomlarının katman içi ve katmanlar arası katkılarının fazla olması (Zhou ve ark., 2014) ve Cl atomunun Br ve I’ya göre daha az elektron ilgisine sahip bulunmasıdır. İşlenebilirlik katsayısının BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için sırasıyla 1.63, 1.38 ve 1.30 şeklinde olması da BiTeCl’nin daha esnek olduğunu yani metalik bağların BiTeC’de etkilerini gösterdikleri şeklinde yorumlanabilir.

Kristaldeki bağların türü, kristalin sertliği, kaymaya direnci hakkında bilgiler verebilen Poisson oranı tabloda da görüldüğü gibi BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için 0.38, 0.27 ve 0.25 olarak hesaplandı. Bu değerler 0-0.50 aralığında olduğundan kaymaya (shear) karşı kararlı olduklarını gösterirken, öte yandan 0.38 değeri BiTeCl’de metalik

bağların katkısının ağır bastığını, 0.27 ve 0.25 değerleri ise iyonik bağların BiTeBr ve BiTeI için daha etkin olduklarına işaret eder. Ayrıca 0.25'ten düşük Poisson değerleri merkezi olmayan kuvvetleri gösterdiğinden bu çalışmada bulunan değerler ise kuvvetlerin daha çok merkezi karakterde olduğunu belirtir. BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI için C_{13}/C_{44} oranlarının sırasıyla 1.55, 0.92 ve 0.87, C_{12}/C_{66} değerlerinin ise sırasıyla 1.87, 0.88 ve 0.85 şeklinde bulunması, dolayısıyla 1'den çok uzak değerler olmaması da bağların daha çok merkezi karakter taşıdığını gösterir. BiTeCl için bu çalışmada Debye sıcaklığı bulunan değeri ile literatürdeki teorik çalışmanın değeri birbirine yakın iken BiTeBr ve BiTeI için bulunan değerler farklı çıktı.

Kayma (shear) anizotropi değerleri A_1 , A_2 ve A_3 1'den uzaklaştıkça, evrensel anizotropi değeri A^U ise sıfırdan uzaklaştıkça malzemenin izotropik (yöne bağıllık) özelliği artar. Bu çalışmada bahsi geçen değerler kristal yapıların üçünün de hayli anizotropik olduğunu gösterir ve bu anizotropikliğin temelinde katman içi ve katmanlar arası bağ yapılarının birbirinden farklı olması vardır. A_1 ve A_2 değerlerinin aynı olmasının sebebi hegzagonal yapılarda örgü parametrelerinden a ve b değerlerinin eşit olmasıdır.

Lineer sıkıştırılabilirlik katsayısı (f) değerinin BiTeCl için 3.44 çıkması katman içi bağların katmanlar arası bağlardan daha güçlü olduğunu ve BiTeCl'nin {100} düzlemlerinde sıkıştırılabilmelerinin {001} düzlemlerine göre daha zor olduğunu, oysa BiTeBr ve BiTeI için bulunan 0.66 ve 0.62 değerleri durumun tam tersi olduğunu göstermektedir.

Elektronik özellikler kapsamında durum yoğunlukları, durum yoğunluklarına orbital katkıları, elektronik bant yapısı hesaplamaları yapıldı ve ilgili grafikler ayrı ayrı çizildi. Şekil 5.12'deki grafiklerden anlaşılacağı üzere valans bandına yapılan elektron katkıları BiTeCl için çoğunlukla Bi atomunun 6p, Te atomunun 5p ve Cl atomunun 3p orbitallerinden gelmektedir. BiTeCl'de yine Bi atomunun 6p, Te atomunun 5p ve Cl atomunun 3p orbitalleri iletkenlik bandının da çoğunu oluşturmaktadırlar. BiTeBr rombohedrali incelendiğinde valans ve iletkenlik bandına yapılan elektron katkılarının çoğu Bi atomunun 6p, Te atomunun 5p ve Brom atomunun 4p orbitallerinden gelmektedir. BiTeI kristalinde de durum buna benzer olup valans ve iletkenlik bantlarına yerleşen elektronların çoğu Bi 6p, Te 5p ve I 5p orbitallerinden

sağlanmaktadır. Bu verileri karşılaştıracak deneysel veya hesaplamalı çalışmaya literatürde rastlanmadı.

Şekil 5.13 dikkatlice incelendiğinde BiTeCl kristalinin 18 adet valans bandına sahip olduğu görülmekte ve kristalin Γ yüksek simetri noktasında 1.132 eV'luk doğrudan bant aralığı olduğu anlaşılmaktadır. Bu değer literatürde spin-orbital etkileşimini dikkate alınmadan yapılan çalışmaya (Zhou ve ark., 2014) (1.2 eV) yakın olmakla birlikte, spin-orbital etkileşimini hesaba katan ve deneysel çalışmalardan bulunan (Akrap ve ark., 2014; Jacimovic ve ark., 2014; Zhiyong ve ark., 2013) büyük ölçüde farklılık arz etmektedir ki bu durum psüdotansiyel metodu ve yoğunluk fonksiyoneli teorisinin doğasına atfedilmektedir. Aynı biçimde Şekil 5.14 ve 5.15 incelendiğinde sırasıyla BiTeBr ve BiTeI için yasak bant aralıkları her iki kristal için A yüksek simetri noktasında ve doğrudan, 0.946 eV ve 0.906 eV değerlerini almaktadır ki bu değerler (Zhou ve ark., 2014) tarafından bulunan teorik çalışma sonucuna göre daha iyi (bakınız, Çizelge 5.10 ve 5.11) ancak deneysel (Akrap ve ark., 2014) sonuçlara göre daha uzak değerlerdir. Burada dikkat çekici bir nokta BiTeI kristali için yapılan deneysel çalışmada kristal kesim yüzeyinin bant aralığını etkilediğidir (Tournier-Colletta ve ark., 2014). Kesim yüzeyi iyot atomları ile bitiyorsa bant aralığı 0.6 eV (ki bu çoğu spin-orbital etkileşimi hesaplarına yakındır), tellür ile bitiyorsa 1.1 eV ki bu değer de bu çalışmada bulunan değerlere oldukça yakındır. BiTeI topolojik bir yarıiletken olduğundan, kesim yüzeyine göre p-tipi, n-tipi veya farklı bant aralıkları oluşması mümkündür ve aynı zamanda bu BiTeCl ve BiTeBr için dahi düşünülebilir. Yani kesim yüzeyleri dikkate alındığında bu çalışmanın bant aralığı sonuçları deneysel sonuçlar ile paralellik gösterir denilebilir.

Şekil 5.16'ya göre BiTeCl kristalinin Brillouin bölgesinde dejenerelik yani aynı enerji seviyesinin birkaç mod tarafından paylaşılması özellikle G-A, A-L, L-H ve H-A yüksek simetri noktaları arasında görülmekte, Γ -M ve Γ -K aralıklarındaki bant yapısı diğer aralıklara göre daha simetrik bir durum arz etmektedir. Akustik fonon dispersiyon eğrileri beklendiği gibi küçük k değerleri için k'ya lineer olarak bağlıdır. BZ merkezinde LO (Boyuna Optik) modlarının hesaplanan frekans değerleri 3.06, 3.44, ve 3.82 THz iken TO (Enine Optik) modları ise 3.96, 4.56, 4.66, 4.94 ve 6.08 THz olarak bulunmuştur. Akustik ve optik dallar arasında bir bant aralığı mevcut olup bu sebeple BiTeCl kristali fononik kristal olarak sınıflandırılır. Bu bant aralığı (PDOS)

fonon durum yoğunluğu grafiğinde de görülmektedir. Ayrıca, grafikten de anlaşılacağı üzere akustik ve optik modlar tüm simetri yönleri boyunca aynı şekilde etkileşmemektedirler. BiTeCl için elde edilen grafikler ile literatürde bulunan çalışma birbirine çok benzemektedirler (Sklyadneva ve ark., 2012).

BiTeBr kristalinin Brillouin bölgesinde dejenerelik özellikle G-A yüksek simetri noktaları arasında görülmekte ve akustik fonon dispersiyon eğrileri beklendiği gibi küçük k değerleri için k'ya doğrusal olarak bağlıdır. BZ merkezinde LO modlarının hesaplanan frekans değerleri 2.317, 3.17, ve 3.33 THz iken TO modları ise 3.60, 4.08, 5.05 THz olarak bulunmuştur. Fonon durum yoğunluğu grafiğinde görüldüğü gibi, akustik ve optik dalları arasında BiTeCl'deki gibi keskin olmasa da bir bant aralığı mevcut olup, kristal fononiktir. Bu da BiTeBr'nin BiTeCl gibi bazı ses frekanslarını engellemek için ses inhibitörü olarak kullanılabilmesi anlamına gelir. Literatürde karşılaştırma yapılabilecek çalışma bulunamadı.

Şekil 5.18'den görüleceği üzere, BiTeI kristalinin de Brillouin bölgesinde dejenereliği G-A yüksek simetri noktaları arasında görülmektedir. G-M ve G-K yönleri diğer yönlerle kıyasla daha simetriklerdir. Akustik fonon dispersiyon eğrileri beklendiği üzere küçük k değerleri için k'ya doğrusal olarak bağlıdır. BZ merkezinde LO modlarının hesaplanan frekans değerleri 1.98, 2.49, ve 2.90 THz iken TO modları ise 3.33, 3.90, 4.72 THz olarak bulunmuştur. Fonon durum yoğunluğu grafiğinde görüldüğü gibi, akustik ve optik dallar tüm simetri eksenleri boyunca ayırık olup aralarında arasında bir bant aralığı mevcuttur ve kristal fononiktir. Bu da BiTeI kristalinin sadece bant aralığı dışındaki ses frekanslarını geçireceği, diğerleri için ise ses inhibitörü olarak kullanılabilmesi anlamına gelir. Literatürde bulunan teorik çalışma grafikleri ile burada elde edilen BiTeI grafikleri ile birbirine çok benzemektedirler (Sklyadneva ve ark., 2012).

BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI'nin termodinamik özellikleri, fonon bant yapısı hesaplamaları kullanılarak bulundu ve entropi (S), sabit hacimde ısı sığası (C_V), Helmholtz serbest enerjisi (F) ve iç enerjinin (E) sıcaklığa bağlı değişimi incelendi. Çok düşük sıcaklıklarda titreşimler azaldığından bu üç kristal için iç enerjiye ve serbest enerjiye fonon katkıları azalmakta ancak sıfır Kelvin'de bu katkılar bitmemekte, BiTeCl için $E_0=F_0=11300$ J/mol, BiTeBr için $E_0=4564.7$ J/mol ve $F_0=4888.2$ J/mol, BiTeBr için $E_0=F_0=4265.2$ J/mol değerlerini almaktadırlar. Son iki kristalin sıfır nokta

salınımlarını gösteren fonon katkısı değerlerinin BiTeCl'ye göre az olmasının ana sebebi birim hücredeki atom sayısının sondakilerde ilkine göre yarı yarıya olmasıdır. Literatürde bunu karşılaştırabilecek veri bulunamadı.

BiTeCl kristali için ısı sığası 400 K'nin üzerinde 147.81 J/mol.K değerine ulaşarak bu kristal için bulunan ve Dulong-Petit limiti olan ve $C_V=3nR = 149.66$ J/mol.K limit değerine yaklaşmakta, BiTeBr ve BiTeI için ise bu durum 570 K civarında 74.675 J/mol.K ve 500 K civarında 74.23 J/mol.K değerlerinde gerçekleşmektedir (ki son iki kristal için Dulong-Petit limiti 74.826 J/mol.K'dir). Bu durum çalışmanın sonuçlarının genel literatür ile tutarlı olduğu sonucunu gösterir. Her üç kristalde de çok düşük sıcaklıklarda ısı sığasının sıcaklık ile değişimi incelendiğinde grafiklerin kübik olarak değiştiği görülmekte, bu da çok düşük sıcaklıklar için ısı sığasının T^3 ile doğru orantılı olarak artması gerektiği ifade eden "T³ yasası" ile tutarlı sonuçlar elde edildiğini gösterir.

Mevcut çalışmada optik özellikler ile ilgili olarak çizilen Şekil 5.22'deki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımlarına ait grafikler dikkatle incelendiğinde elektromanyetik dalgalara karşı eksenlere göre ufak farklılıklar göstermekle birlikte genel olarak BiTeCl, BiTeBr ve BiTeI sırasıyla 0-1.5 eV, 0-1 eV ve 0-1.5 eV enerji değerleri arasında daha çok saydam özellik (1. Saydam bölge-1. transmisyon bölgesi), 1.5-5.8 eV, 1-5.5 eV ve 1.5-5.6 eV enerji değerleri arasında daha çok soğurucu özellik (absorpsiyon bölgesi), 5.8-20 eV, 5.5-20 eV ve 5.6-19 eV enerji değerleri arasında daha çok yansıtıcı özellik (refleksiyon bölgesi), 20 eV, 20 eV ve 19 eV ve üzeri enerji değerlerinde de yine daha çok saydam özellik (2. saydam bölge-2. transmisyon bölgesi) göstermektedirler.

BiTeBr, BiTeCl ve BiTeI ile ilgili yapılan optik özellikler ile ilgili çalışmalar incelendiğinde parçalı olarak farklı özelliklere bakıldığı, burada çalışılan özelliklerin verilen enerji aralıkları üzerinde incelenmediği görülmüş, karşılaştırma için yeterli veri bulunamamıştır.

KAYNAKLAR

- Abinit, 2022. Abinit. <https://www.abinit.org/>. Erişim tarihi: 09.12.2022.
- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Akkuş, H., Çabuk, S., Mamedov, A. M., 2010. Linear and nonlinear optical susceptibilities in some ferroelectrics: Ab-initio calculation. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, **3**: 53-67.
- Akkuş, H., Mamedov, A. M., 2012. Band Structure and Optical Properties of BiOCl: Density Functional Calculation. *Gazi University Journal of Science*, **25** (1): 9-17.
- Akrap, A., Teyssier J., Magrez, A., Bugnon, P., Berger, H., Kuzmenko, A. B., Marel, D., 2014. Optical properties of BiTeBr and BiTeCl. *Physical Review B*, **90**: 035201.
- Aydoğan, S., 2014. Klasik Açından İlerleme Olayı, 2. Bölüm. *Katıların Optik Özellikleri*, (Translated from Optical Properties of Solids, *Fox M. 1972, 1. Ed.*). 29.
- Bannikov, V. V., Shein, I. R., Ivanovskii, A. L., 2011. Elastic and electronic properties of hexagonal rhenium sub-nitrides Re₃N and Re₂N in comparison with hcp-Re and wurtzite-like rhenium mononitride ReN. *Physica Status Solidi B*, **248** (6): 1369-1374.
- Becke, A. D., 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, **98**: 5648-5652.
- Bingöl, S., Erdinc, B., Akkuş, H., 2015. Electronic band structure, optical, dynamical and thermodynamic properties of cesium chloride (CsCl) from first-principles. *International Journal for Simulation and Multidisciplinary Design Optimization*, **6**: A7.
- Çabuk, S., Akkuş, H., Mamedov, E., 2007. Electronic and optical properties of KTaO₃: Ab-initio calculation. *Physica B*, **394**: 81-85.
- Deligöz, E., Çolakoğlu, K., Çiftçi, Y., 2006. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe and CdTe. *Physica B*, **373**: 124-130.
- Erdinc, B., 2006. *Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi*(doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Eremeev, S. V., Nechaev, I. A., Koroteev, Y. M., Echenique, P. M., Chulkov, E.V., 2012. Ideal two-dimensional electron systems with a giant Rashba-type spin splitting in real materials: surfaces of bismuth tellurohalides. *Physical Review Letters*, **108**: 246802.
- Fatuzzo, E., Harbeke, G., Merz, W. I., Nitsche, R., Roetschi, H., Ruppel, W., 1962. Ferroelectricity in SbSI. *Physical Review*, **127**: 2036-2037.
- Gonze, X., Charlier, J. C., Allan, D., Teter, M., 1994. Interatomic force constants from first principles: The case of α-quartz, *Physical Review B*, **50** (17): 13035-13038.
- Green D. J., 1998. *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Online Edition. Explicit relations between the stiffness and compliance constants for selected crystal classes. Cambridge University Press, Cambridge. 325.
- Güler-Kılıç, S., Kılıç, Ç., 2019. BiTeI kristalinde spin-orbital yarılmasının gerinim ile değişimi. *Bitlis Eren University Journal of Science*, **8** (1): 19-25.

- Harrison, N. M., 2001. An Introduction to Density Functional Theory. https://www.imperial.ac.uk/media/imperial-college/research-centres-and-groups/computational-materials-science/teaching/DFT_NATO.pdf. Erişim tarihi: 09.12.2022.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, **136**: 864-871.
- Horak, J., 1970. Propriétés optiques du semiconducteur BiTeI. *Journal De Physique*, **31**: 121-123.
- Hou, H. J., Kong, F. J., Yang, J. W., Wan, S. Q., Yang, S. X., 2013. Ab-initio calculations of physical properties of alkali chloride XCl (X= K, Rb and Li) under pressure. *Physica B*, **428**: 5-9.
- Ishizaka, K., Bahramy, M., Murakawa, H., Sakano, M., Shimojima, T., Sonobe, T., Koizumi, K., Shin, S., Miyahara, H., Kimura, A., Miyamoto, K., Okuda, T., Namatame, H., Taniguchi, M., Arita, R., Nagaosa, N., Kobayashi, K., Murakami, R., Kumai, Y., Kaneko, Y., Onose Y., Tokura Y., 2011. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI. *Nature Materials*, **10**: 521-526.
- Jacimovic, J., Mettan, X., Pisoni, A., Gaal, R., Katrych, S., Demko, L., Akrap, A., Forro, L., Berger, H., Bugnon P., Magrez, A., 2014. Enhanced low-temperature thermoelectrical properties of BiTeCl grown by topotactic method. *Scripta Materialia*, **76**: 69-72.
- Koçak, B., Cifçi, B. O., Çolakoğlu, K., Deligöz, E., 2012. A first-principle study of the structural, elastic, lattice dynamical and thermodynamic properties of PrX (X=P, As). *Physica B*, **407** (3): 316-323.
- Kohanoff, J., Gidopoulos, N. I., 2003. The Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, Volume 2, Chapter 5. *Density Functional Theory: Basics, New Trends and Applications*. (Editör: S. Wilson), Durham University, John Wiley and Sons, Chichester. 532-568.
- Kohn W., Sham L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140**: A1133.
- Kozinsky, 2018. Atomistic Modeling of Materials. Chapter 6. *DFT Applications*. Harvard SEAS, Harvard: 275.
- Kulbachinskii, V. A., Kytin, V. G., Kudryashov, A. A., Shevelkov, A. V., 2011. Thermoelectric properties of BiTeBr and BiTeI Single crystals and composites of BiTeI with BiI₃, CuI and superstoichiometric Bi. *9th European Conference on Thermoelectrics. AIP Conference Proceedings*. 28-30 Eylül 2011, Thessaloniki Greece. 358-361.
- Kulbachinskii, V. A., Kytin, V. G., Kudryashov, A. A., Kuznetsov, A. N., Shevelkov, A. V., 2012. On the electronic structure and thermoelectric properties of BiTeBr and BiTeI single crystals and of BiTeI with the addition of BiI₃ and CuI. *Journal of Solid State Chemistry*, **193**: 154-160.
- Landolt, G., Ereemeev, S. V., Tereshchenko, O. E., Muff S., Slomski, B., Kokh, K. A., Kobayashi, M., Schmitt, T., Strocov, V. N., Osterwalder, J., 2013. Bulk and surface Rashba splitting in single termination BiTeCl. *New Journal of Physics*, **15**: 085022.
- Lavine, M. S., 2016. A comparison of DFT methods. *Science*, **351**(6280): 1411-1413.
- Lebedev, A. I., 2009. Ab initio calculations of phonon spectra in ATiO₃ perovskite crystals (A= Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Zn, Mg, Ge, Sn, Pb). *Physics of the Solid State*, **51**: 362-372.

- Lee, C., Gonze, X., 1995. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ alpha -quartz and stishovite. *Physical Review B*, **51**: 8610-8613.
- Lines, M. E., Glass, A. M., 1977. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Online edition. Ferroelectric Semiconductors, Clarendon Pres, Oxford. 503-524.
- Lostak, P., Horak, J., Vasko, A., Dich, N. T., 1980. Optical properties of BiTeI crystals. *Physica Status Solidi A*, **59**: 311.
- Matthias, B. T., 1949. New ferroelectric crystals. *Physical Review*, **75**: 1771.
- Matthias, B. T., and Remeika, J. P., 1949. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Physical Review*, **76**: 1886.
- Mouhat, F., Coudert, F. X., 2014. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, **90**: 224104.
- Nan-Xi, M., Chun-Ying, P., Chao-Zheng, H., Fei-Wu, Z., Cheng, L., Zhi-Wen, L., Da-Wei, Z., 2014. Mechanical and thermodynamic properties of the monoclinic and orthorhombic phases of SiC₂N₄ under high pressure from first principles. *Physical Review B*, **23 (12)**: 127101.
- Nielsen, H., Martin, R. M., 1983. First-Principles Calculation of Stress. *Physical Review Letters*, **50**: 697-700.
- Nitsche, R., Roetschi, H., Wild, P., 1964. New ferroelectric V-VI-VII compounds of the SbSI Type. *Applied Physics Letters*, **4**: 210-211.
- Nye J. F., 1976. Elasticity, Fourth-Rank Tensors, Chapter 8. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Press, Oxford. 147.
- Ouendadji, S., Ghemid, S., Meradji, H., Hassan, F. H., 2011. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. *Computational Material Science*, **50**: 1460-1466.
- Perdew, J. P., Parr, R. G., Levy, M., and Balduz, J. L. Jr., 1982. Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy. *Physical Review Letters*, **49**: 1691.
- Qi-Jun, L., Ning-Chao, Z., Fu-Sheng, L., Zheng-Tang, L., 2014. Structural, electronic, optical, elastic properties and Born effective charges of monoclinic HfO₂ from first-principles calculations. *Chinese Physics B*, **23 (4)**: 047101.
- Ranganathan, S.I., Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal elastic anisotropy index, *Physical Review Letters*, **101**: 055504.
- Ravindran, P., Fast L., Korzhavyi, P.A. Johansson, B., 1998. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂. *Journal of Applied Physics*, **84**: 4891-4904.
- Rusinov, I. P., Nechaev, I. A., Eremeev, S. V., Friedrich, C., Blügel, S. Chulkov, E. V., 2013. Many-body effects on the Rashba-type spin splitting in bulk bismuth tellurohalides. *Physical Review B*, **87**: 205103.
- Sakano, M., Bahramy, M. S., Katayama, A., Shimojima, T., Murakawa, H., Kaneko, Y., Malaeb, W., Shin, S., Ono, K., Kumigashira, H., Arita, R., Nagaosa, N., Hwang, H. Y., Tokura, Y., Ishizaka, K., 2013. Strongly spin-orbit coupled two-dimensional electron gas emerging near the surface of polar semiconductors. *Physical Review Letters*, **110**: 107204.
- Seçuk, M. N., Aycibin, M., Erdiñç, B., Gülebağlan, S.E., Doğan, E. K. Akkuş, H., 2014. Ab-initio calculations of structural, electronic, optical, dynamic and

- thermodynamic properties of HgTe and HgSe. *American Journal of Condensed Matter Physics*, **4(1)**: 13-19.
- Sharp, R. T., Horton, G. K., 1953. A variational approach to the unipotential many electron problem. *Physical Review*, **89**: 885.
- Shein, I. R., Ivanovskii, A. L., 2011. Elastic properties of superconducting MAX phases from first-principles calculations. *Physica Status Solidi B2*, **48(1)**: 228-232.
- Shevelkov, A. V., Dikarev, E. V., Shpanchenko, R. V., Popovkin, B.A., 1995. Crystal structures of bismuth tellurohalides BiTeX (X = Cl, Br, I) from X-ray powder diffraction data. *Journal of Solid State Chemistry*, **114**: 379-384.
- Shirai, K., 1997. Central and noncentral forces on the lattice dynamics of boron-rich solids. *Journal of Solid State Chemistry*, **133(1)**: 215-223.
- Shirane, G., Hoshino, S., Suzuki, K., 1957. X-ray study of the phasetransition in lead titanate. *Physical Review*, **80**: 1105-1106.
- Scott, J. F., Araujo, C. A., Mcmillan L. D., 1989. Ferroelectric Memory Applications. *IEEE 1989 Ultrasonics Symposium Proceedings*. 3-6 Ekim 1989, Montreal. 299-308.
- Sklyadneva, I. Y., Heid, R., Bohnen, K. P., Chis, V., Volodin, V. A., Kokh, K. A., Tereshchenko, O. E., Echenique P. M., Chulkov, E. V., 2012. Lattice dynamics of bismuth tellurohalides, *Physical Review B*, **86**: 094302.
- Sobolev, V. V., Pesterev, E. V., Sobolev, V. V., 2004. Dielectric permittivity of BiTeI. *Inorganic Materials*, **40**: 128-129.
- Soyalp, F., 2006. *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi*(doktora tezi). GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Stadler, R. , Wolf, W., Podloucky, R., Kresse, G., Furthmuller J., Hafner, J., 1996. Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi₂ by pseudopotential and all-electron techniques. *Physical Review B*, **54**: 1729-1734.
- Tournier-Colletta, C., Autès, G., Kierren, B., Bugnon, P., Berger, H., Fagot-Revurat Y., Yazyev, O. V., Grioni, M., Malterre, D., 2014. Atomic and electronic structure of a Rashba p-n junction at the BiTeI surface. *Physical Review B*, **89**: 085402.
- Uchino, K., 2000. General View of Ferroelectrics, Chapter 1. *Ferroelectric Devices*. Marcel Dekker, New York. 1-20.
- Vajeeston, P., Ravindran, P., Haubackb, B. C., Fjellvag, H., 2011. Prediction of crystal structure, lattice dynamical, and mechanical properties of CaB₂H₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36 (16)**: 10149-10158.
- Wang, Z. M., 2014. MoS₂: Materials, Physics, and Devices. Cahpter 21. *Lecture Notes in Nanoscale and Technology*. USA. 58.
- Wang, P., Jiang, Z., Zhang X., Lin, Y., 2015. A first principles study of orthorhombic Ca(BH₄)₂. *Science Journal of Northwest University*, **Online 13 (1)**, 1-10.
- Wikipedia, 2022. Brillouin zone. https://en.wikipedia.org/wiki/Brillouin_zone. Erişim tarihi: 09.12.2022.
- Wooten, F., 1972. Absorption and Dispersion, Chapter 3. *Optical Properties of Solids*. Academic Press Inc., Londra. 44- 47.
- Wu Z., Er-jun, Z., Hong-ping, X., Xian-feng, H., Xiao-juan L.,Meng J., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles. *Physical Review B*, **76**: 054115.

- Wul, B. M., Goldman, I. M., 1945. Dielectric constant of barium titanate as a function of strength of an alternating field. *Academy of Science of Soviet Union*, **46**: 177-179.
- Zhang, X., Ying, C., Ma, H., Shi, G., Li, Z., 2013. First principles study on lattice dynamics, thermodynamics and elastic properties of Na₂Te under high pressure. *Physica Scripta*, **88**: 035602.
- Zhang, M., Ya, H., Wei, Q., Huang, D., 2013. Elastic and thermodynamic properties of Re₂N at high pressure and high temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**: 3714-3721.
- Zhao, X., Vanderbilt, D., 2002. Phonons and lattice dielectric properties of zirconia. *Physical Review B*, **65**: 075105, 1-10.
- Zhiyong, Z., Yingchun, C., Schwingenschlögl, U., 2013. Orbital-dependent Rashba coupling in bulk BiTeCl and BiTeI. *New Journal of Physics*, **15**: 023010.
- Zhou, S., Long, J., Huang, W., 2014. Theoretical prediction of the fundamental properties of ternary bismuth tellurohalides. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **27**: 605-610.
- Zhou, W., Jiating, L., Xiang, G., Ruan, S., 2017. Vibrational properties of layered BiTeCl single crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, **48**: 1783-1788.



ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet Nurullah SEÇUK

Eğitim Bilgileri

Lisans :
Üniversite : Boğaziçi Üniversitesi
Fakülte : Eğitim Fakültesi
Bölüm : Fizik Öğretmenliği
Mezuniyet Yılı : 1998

Yüksek Lisans :
Üniversite : Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı : Fizik-Yoğun Madde
Mezuniyet Yılı : 2011

Akademik Yayınlar

Seçuk M. N. , Akkuş H., 2016. Physical properties of honeycomb BiTeCl. ***1. International Physics Conference at the Anatolian Peak.*** 25 - 27 Şubat 2016, Erzurum. Cilt 1: 63.

(Thales, International Journal of Thales Natural Sciences (IJTNS),ISSN (print): 2149-5297)

Seçuk M. N. , Akkuş H., Erdiñ B., Gülebagan S. E. , Aycibin M., Doğan E., 2015. Structural, dynamic and optical properties of double-layer hexagonal BiTeCl crystal. ***International Conference on Pure and Applied Mathematic.*** 25 - 28 Ağustos 2015, Van. 159.

Seçuk M. N., Akkuş H., 2016. Electronic, optic and dynamic properties of rhombohedral BiTeBr. ***1. International Physics Conference at the Anatolian Peak.*** 25 - 27 Şubat 2016, Erzurum. Cilt 1: 63.

(Thales, International Journal of Thales Natural Sciences (IJTNS),ISSN (print): 2149-5297)

Seçuk M. N. , Biçer R. E. , Akkuş H., Erdiñ B., Aycibin M., Doğan E., 2015. Structural, elastic and thermodynamic properties of hexagonal BiTeBr crystal. ***International Conference on Pure and Applied Mathematic.*** 25 - 28 Ağustos 2015, Van. 160.

Seçuk M. N. , Akkuş H., 2016. Optic, dynamic and thermodynamic properties of rhombohedral BiTeI. ***1. International Physics Conference at the Anatolian Peak.*** 25 - 27 Şubat 2016, Erzurum. Cilt 1: 229.

(Thales, International Journal of Thales Natural Sciences (IJTNS),ISSN (print): 2149-5297)

Seçuk M. N. , Biçer R. E. , Akkuş H., Erdiñ B., Aycibin M., Doğan E., 2015.
Structural, elastic properties of BiTeI crystal. *International Conference on Pure
and Applied Mathematic.* 25 - 28 Ağustos 2015, Van. 161.



