

T.C
YÜZÜNCÜYIL YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTAÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLARI (FİZİK) EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ İLE ScS, ScSe, ScTe'NİN
ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Sezgin BAŞ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Fethi SOYALP

VAN-2012

T.C
YÜZÜNCÜYIL YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORTA ÖĞRETİM FEN VE MATEMATİK
ALANLARI (FİZİK) EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

**YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ İLE ScS, ScSe, ScTe'NİN
ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Sezgin BAŞ

VAN-2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları (Fizik) Eğitimi Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Fethi SOYALP danışmanlığında Sezgin BAŞ tarafından sunulan **“Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile ScS, ScSe ve ScTe'nin Elektronik, Elastik ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi”** isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Fethi SOYALP

İmza:

Üye: Doç. Dr. Bahattin ERDİNÇ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Serhat KOCAKAYA

İmza:

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

Bu çalışma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2011-FBE-YL012 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

Enstitü Müdürü

ÖZET

YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ İLE ScS, ScSe VE ScTe'NİN ELEKTRONİK, ELASTİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

Baş, Sezgin

Yüksek Lisans Tezi, Orta Öğretim Fen ve Matematik

Alanları (Fizik) Eğitimi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fethi SOYALP

Mayıs 2012, 79 sayfa

Bu çalışmada, B1(NaCl) yapıdaki ScS, ScSe ve ScTe intermetalik bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin hesaplamaları, yoğunluk fonksiyonu teorisine dayanan pseudo-potansiyel düzlem dalga yaklaşımı kullanılarak, genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) içinde yapılmıştır. B1(NaCl) yapıdaki ScS, ScSe ve ScTe için optimize edilmiş örgü sabitleri, bağımsız elastik sabitleri, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevleri rapor edilmiş ve mevcut teorik hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları, dengedeki örgü sabiti kullanılarak toplam ve parçalı elektronik durum yoğunlukları hesaplandı. Sonra, yoğunluk fonksiyonu teorisine (YFT) dayanan doğrusal-tepki yaklaşımı; fonon dispersiyon eğrileri, parçalı ve toplam fonon durum yoğunluğunu elde etmek için kullanıldı. ScS için Γ ve X simetri noktalarındaki atomik yer değiştirmeler gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: ScS, ScSe, ScTe, elektronik yapı, elastik özellikler ve fononlar.

ABSTRACT

THEORETICAL INVESTIGATION OF ELECTRONIC, ELASTIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF ScS, ScSe AND ScTe WITH DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Baş, Sezgin

Msc Thesis, Department of Secondary School Science and
Mathematics (Physics Branches) Education

Supervisor: Assoc. Prof. Fethi SOYALP

May 2012, 79 pages

In this study, first principles calculations of structural, electronic, elastic, and phonon properties of the intermetallic compounds ScS, ScSe ve ScTe in the B1(NaCl) structure are investigated, using the pseudopotential plane-wave approach based on density functional theory, within the General Gradient Approximation (GGA). The optimized lattice constants, independent elastic constants, bulk modulus, and first-order pressure derivative of the bulk modulus are reported for the B1(NaCl) structure and compared with earlier theoretical calculations. The electronic band structures, total and partial density of states at the equilibrium lattice constant for these compounds have been calculated. A linear-response approach to density functional theory is used to derive the phonon dispersion curves, and the vibrational partial and total density of states. Atomic displacement patterns for ScS at the Γ ve X symmetry points are presented.

Key words: ScS, ScSe, ScTe electronic structure, elastic properties and phonons.

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans eğitimine başladığım günden beri, dostluğu, bilgisi, kararlılığı ve çalışma azmi ile bana destek ve örnek olan değerli hocam sayın Doç. Dr. Fethi SOYALP'a çok teşekkür ederim.

Tezime katkılarından çok kıymetli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hanife Can ŞEN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitim süresince bana verdiği destekten dolayı çok değerli eşime teşekkür ederim.

Tezime olan katkılarından dolayı tez jürimdeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma ve Proje Başkanlığı (Proje No: 2011-FBE-YL012) tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Proje Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Sezgin BAŞ

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ	2
2.1. Kristal Yapılar	2
2.1.1. Basit Kristal Yapılar	7
2.1.2. Sodyum Klorür Yapı	7
2.1.3. Sezyum Klorür Yapı	8
2.1.4. Brillouin Bölgesi	9
2.1.5. Ters Örgü	10
2.2. Temel Özellikler	13
2.2.1. Hacim Modülü	13
2.2.2. Elastik Sabitleri	14
2.2.3. Kohesif Enerji	19
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	20
2.3.1. Çok Cisim Problemi	22
2.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	23
2.3.3. Khon-Sham Denklemleri	25
2.3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı	28
2.3.5. Genel Eğim Yaklaşımı	30
2.3.6 . Pseudo Potansiyel Metodu	31

2.4. Katıların Elektronik Bant Yapısı	35
2.5. İki Atomlu Yapıda Örgü Titreşimleri	36
2.5.1. Üç Boyutlu Örgü Dinamiği	39
2.5.2. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği	42
2.5.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki	45
2.5.4. Fononların Durum Yoğunluğu	47
2.5.5. Heilmen-Feyman Teorisi	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM	51
3.1. Materyal	51
3.1.1. ScS, ScSe ve ScTe Bileşikleri	51
3.2. Yöntem	51
3.2.1. Quantum-ESPRESSO Programı	51
3.2.2. Quantum-ESPRESSO Programının Çalıştırılması	53
4. BULGULAR	57
4.1. Giriş	57
4.2. ScS, ScSe ve ScTe Bileşiklerinin Yapısal ve Elastik Özelliklerinin Hesaplanması	58
4.3. ScS, ScSe ve ScTe Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri	63
4.4. ScS, ScSe ve ScTe Bileşiklerinin Fonon Özelliklerinin Hesaplanması	68
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	75
KAYNAKLAR	77
ÖZ GEÇMİŞ	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

	sayfa
Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi	4
Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları.	4
Şekil 2.3. Basit kübik örgü (sol) ve hegzagonal Bravais örgüleri (sağ)	5
Şekil 2.4. Soldaki şekil cisim merkezli kübik örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin orta dikmeleri yolu ile oluşturulan Brillouin bölgesidir.	6
Şekil 2.5. Soldaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. Sağdaki şekil ise, aynı yapının Wigner- Seitz hücresidir; ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir.	7
Şekil 2.6. Sodyum klorür yapı.	8
Şekil 2.7. NaCl yapının koordinasyon geometrisini gösteren yapı.	8
Şekil 2.8. NaCl kristalinin doğal görüntüsü.	8
Şekil 2.9. Sezyum klorür yapı.	9
Şekil 2.10. CsCl yapının kristal geometrisi ve koordinasyon yapısı.	9
Şekil 2.11. Birinci Brillouin bölgesi.	10
Şekil 2.12. Bir kristalin toplam enerjisini kendinin doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.	28
Şekil 2.13. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.	32
Şekil 2.14. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu.	34
Şekil 2.15. Katıların bant oluşumu.	35
Şekil 2.16. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması.	36
Şekil 2.17. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.	37
Şekil 2.18. İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi.	38

Şekil 4.1. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiği için farklı k-noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin gösterimi.	58
Şekil 4.2. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiği için GEY'deki toplam enerji kesme enerjisi eğrisi.	59
Şekil 4.3. B1(NaCl) yapıda ScS bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi.	60
Şekil 4.4. B1(NaCl) yapıda ScSe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık gelen kristalin enerjisi.	61
Şekil 4.5. B1(NaCl) yapıda ScTe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık gelen kristalin enerjisi.	62
Şekil 4.6. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin elektronik bant yapısı.	65
Şekil 4.7. B1(NaCl) yapıdaki ScS için toplam ve parçalı durum yoğunluğu.	65
Şekil 4.8. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScSe bileşiğinin elektronik bant yapısı.	66
Şekil 4.9. B1(NaCl) yapıdaki ScSe için toplam ve parçalı durum yoğunluğu.	66
Şekil 4.10. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScTe bileşiğinin elektronik bant yapısı.	67
Şekil 4.11. B1(NaCl) yapıdaki ScTe için toplam ve parçalı durum yoğunluğu.	67
Şekil 4.12. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.	70
Şekil 4.13. B1(NaCl) yapıdaki ScSe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.	71
Şekil 4.14. B1(NaCl) yapıdaki ScTe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.	72
Şekil 4.15. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin Γ noktasındaki fonon modlarının şematik gösterimi.	73

Şekil 4.16. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin X noktasındaki LA, TA, LO ve TO fonon modlarının şematik gösterimi.

74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Vong bağlantıları	16
Çizelge 4.1. Hesaplanan örgü sabitleri (A°), hacim modülleri B (GPa), hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi dB/dP, C_{11} , C_{12} , C_{44} elastik sabitleri, ScS, ScSe ve ScTe için Γ noktasındaki fonon frekansları (THz.)	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$\vec{R}_L$	Örgü vektörü
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\{\vec{a}_1\}$	Baz vektörü
E_g	Yasak enerji aralığı
ε	Toplam etkin potansiyel enerji
$C_{ai,\beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$	Atomlar arası kuvvet sabitleri
$\vec{q}$	Dalga vektörü
$\check{D}_{i,j}(\vec{q})$	Dinamik matris
M	İyonik kütle
Z_I	Çekirdeklerin kütle numarası
N	Birim hücrelerin sayısı
$V_{\vec{\lambda}}$	Yerel bir dış potansiyel
$V_{ext}(r)$	Dış potansiyel
$\vec{\lambda}$	Dış parametre
$\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}$	Elektron temel durum enerjisi
$n_{\vec{\lambda}}$	Elektron yoğunluğunun dağılımı
$\partial n / \partial u_{ai\vec{q}}$	Elektron yoğunluğunun değişimi
$V_{iyon}(\vec{r})$	İyonik potansiyel
$\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial U_{ai\vec{q}}$	İyonik potansiyelin örgü bozulmasına göre lineer değişimi
H^{elek}	Elektronik Hamiltonyen
$E_{xc}[n]$	Değiş-tokuş korelasyon (bağlanma) enerjisi
V_{SCF}	Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyeli
$f_{RL}(\vec{r}_R)$	Küresel tek elektron potansiyeli
Ω	Birim hücrenin hacmi
$G(\varepsilon)$	Green fonksiyonu
$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$	Elektronik dalga fonksiyonu
m	Elektronun kütlesi
φ	Debye sıcaklığı

Kısaltmalar

GMS	Geçiş metal silikatları
QMC	Kuantum Monte Carlo

CMOS	Tamamlayıcı metal oksit yarıiletken
AKY	Atomik küre yaklaşımı
CI	Konfigürasyon etkileşmesi
YFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
GW	Green fonksiyonu metotları
E_{cut}	Kesme kinetik enerjisi
HFG	Hızlı Fourier geçişi
FLAPW	Full-potansiyel lineer Augmented düzlem dalga
GEY	Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı
K-S	Khon-Sham
YYY	Yerel yoğunluk yaklaşımı
PP	Pseudo-potansiyel
PW	Düzlem dalga
PWSCF	Düzlem dalga öz-uyum alanı
ESPRESSO	Open source package for research in electronic structure, simulation, and optimization
SCF	Öz-uyum alanı
LO	Boyuna optik mod
LA	Boyuna akustik mod
TO	Enine optik mod
TA	Enine akustik mod
RBS	Rutherford geri saçılma spektroskopisi
XRD	X-ray difraksiyonu
IR	Kızılötesi
BIS	Bremsstrahlung isokromat spektroskopisi
Laser-PES	Morötesi lazer fotoemiyon spektroskopisi
ARPES	Yüksek çözünürlükteki açısai kararlı fotoemiyon spektroskopisi
LAPW	Lineer arttırılmış düzlem dalgalar
TB	Tight-Binding yöntemi

1. GİRİŞ

Geçiş metal kalgonit bileşikleri son yıllarda deneysel ve teorik çalışan bilim adamlarının ilgi odağı olmuştur. Bunun nedeni bu bileşiklerin teknolojiye çok kullanılan III-V bileşiklerine benzemesidir. Şimdiye kadar Y ve Sc antimonitlerin yapısal faz geçişleri ve elastik özellikleri teorik olarak araştırıldı (Varshney ve ark., 2006). 1996'da Klastır ve Genişletilmiş Hückel hesaplamaları ile B1(NaCl) yapısındaki ScS'nin yapısal özellikleri araştırıldı (Peiris ve ark., 1996). Yapılan bu çalışmada Suhitti ve arkadaşları ScS'nin hacim modülünün basınca göre değişimini sıkı-bağlanma (tight-binding) ve Ab-initio hesabıyla araştırdılar. 1995 yılında Burdett ve arkadaşları (Burdett ve ark., 1995) ScS'nin durum yoğunluğu eğrilerini hesapladılar.

Bu çalışmanın amacı ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin B1(NaCl) yapıdaki yapısal ve elektronik özelliklerinin araştırılmasıdır. Bunun için yoğunluk fonksiyonu teorisi altında genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) kullanıldı (Perdew ve Wang, 1992). Düzlem dalga setleri 40 Ryd'lik kesme enerjisine kadar genişletildi. Tüm hesaplamalar için Quantum-ESPRESSO (Baroni ve ark., 2001) paket programı kullanıldı.

2. LİTERATÜR BİLDİRİŞLERİ

Bu bölümde kristal yapılar, ters örgü ve brillouin bölgesi hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. Kristal Yapılar

Katıhal fiziğinin amacı katı maddelerin özelliklerini açıklamaktır. Bu özelliklerin, elektrostatik kuvvetler yoluyla etkileşen atomik çekirdekler ve elektronlar için Schrödinger denkleminde elde edilmesi beklenir. Bu sebeple, katıların temel davranışlarını belirleyen temel yasalar bilinmekte ve iyice test edilmektedir. Bu temel yasalara bilimde, astrofizikte ve yüksek enerji fiziğinde hala şüphe ile bakılmaktadır. Kristal yapıları katılar düzgün tekrarlanan bir deseni temel alan bir atomik yapıya sahiptirler. Hesaplamaları daha kolay olduğundan, kristal yapıları malzemelerin özelliklerini anlamada kristal yapıları olmayanlara göre daha fazla ilerleme sağlanmıştır. Bu düzende atomların yerleri kolay bir şekilde belirlenebilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve çoğu zaman kristal yapıları gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır. Bir çok katı cam, plastik, tahta, kemik atomik ölçülerde öyle yüksek düzeyde bir düzene sahip değildirler. Bu sebeple böyle yapıları kristal yapıları değildirler. Ancak son zamanlarda kristal yapıları olmayan katı maddeleri anlamada ilerlemeler kaydedilmiştir. Sadece kristal yapıları katılar da bir çok farklı davranışlar ortaya çıkmaktadır. Yalıtkanlar, yarıiletkenler, metaller ve süperiletkenler farklı makroskobik yasalara uyarlar. Katılar, saydam veya donuk, sert veya yumuşak, kırılkan veya biçimlenebilir, magnetik veya magnetik olmayan özelliklere sahip olabilirler (Kittel, 1986).

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Buna göre $\vec{r}$ konumlu bir yerdeki atomdan baktığımızda kristalin görünümü nasıl ise, $\vec{r}'$ konumlu bir yerde de aynı olur ve konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

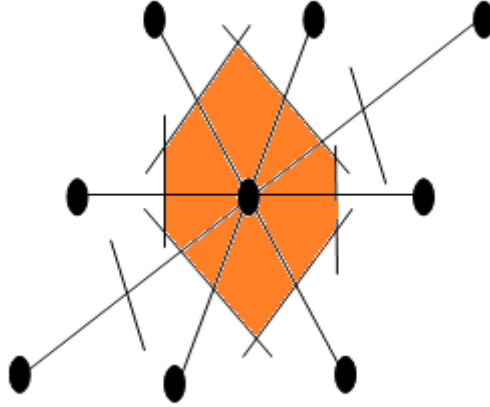
şeklinde verilir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir (Kittel, 1986). Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre, bu ilkel örgü vektörleri ile oluşturulur. Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti (takımı) uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki herhangi bir ötelenme, ilkel vektörlerin tam-katları olarak,

$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ ilkel öteleme vektörleriyle tanımlanan prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur (Kittel, 1986). Bu hücre aynı zamanda en-küçük hacimli hücredir ve bu hacim

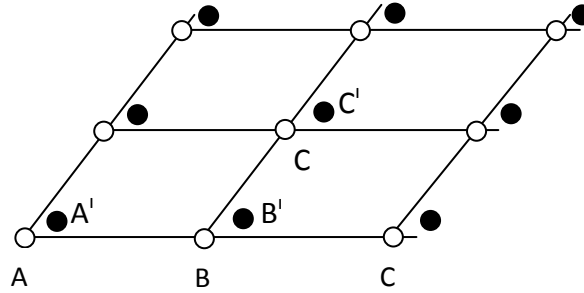
$$v = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Başka bir ilkel hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orijine göre simetrik ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın özdeş örgü noktalarına bir çizgi çizilir. Bunu takiben her çizginin orta dikmeleri çizilir. Bu doğruların kapattığı bölge Şekil 2.1'deki Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak bilinir.



Şekil 2.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi.

İlkel birim hücredeki atomların konumlarına ve tiplerine baz denir. Bazın tekrarlanmasıyla oluşan periyodik öteleme işlemleri, Şekil 2.2'deki Bravais örgüsü denilen noktalar dizisini oluşturur.



Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları.

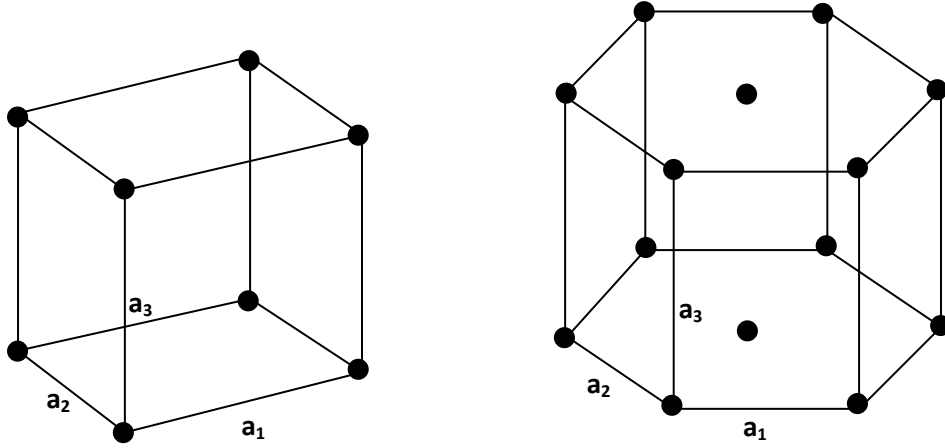
Bir Bravais örgüde bütün örgü noktaları eşdeğerdir ve bunun sonucu olarak da kristaldeki bütün atomların aynı cins olması gerekir. Bravais olmayan örgüde, örgü noktalarının bazıları eşdeğer, bazıları da eşdeğer değildir. Bu durum şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekildeki A, B, C,.. örgü noktaları birbirine eşdeğerdir. Aynı şekilde A', B', C',.. örgü noktaları da kendi aralarında eşdeğerdir. Bunun yanında A ve A', B ve B' gibi noktalar eşdeğer değildirler. A dan A' ne giden bir öteleme altında örgü değişmez kalmaz. Bu durum A ve A' atomları ister aynı cins ister farklı cins olsun hep aynıdır. Bir kristal için,

Kristal yapı = Örgü + Baz

şeklinde belirtilir. Dönme, yansıma ve inversiyon gibi, kristali değişmemiş bırakabilecek başka nokta işlemleri de bulunabilir. Bunlar da,

Uzay grubu = ötelenme grubu + nokta grubu

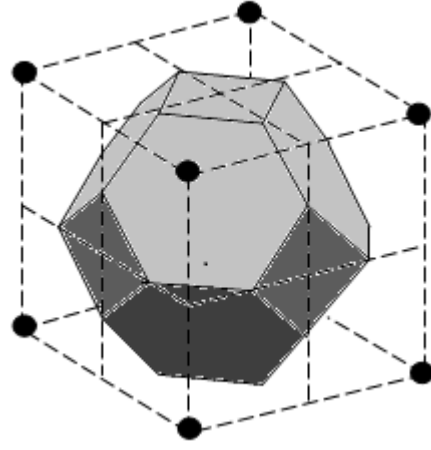
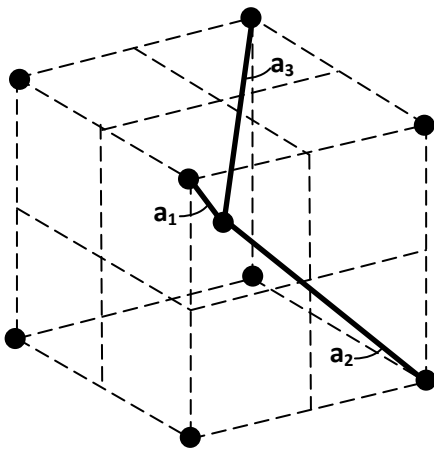
olarak özetlenebilir. Bir simetri işlemi sonunda her örgü noktası, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır (Martin, 2004). Her iki-boyutta ilkel vektörler arasındaki açılar 90° ya da 60° olduğunda, örgü ilave simetrilere sahip olur ve örgünün seçimi daha da özel olur.



Şekil 2.3. Basit kübik örgü (sol) ve hegzagonal Bravais Örgüleri (sağ).

Şekil 2.1, 2.2 ve 2.3'de, bir çok kristalde meydana gelen üç-boyutlu örgü örneklerini göstermektedir. Basit kübik (sc), basit hexagonal, yüzey merkezli kübik (fcc) ve cisim merkezli kübik (bcc) örgüler için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir:

	Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc	
a_1	(1,0,0)	(1,0,0)	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	(2.4)
a_2	(0,1,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	
a_3	(0,0,1)	$(0,0,\frac{c}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	

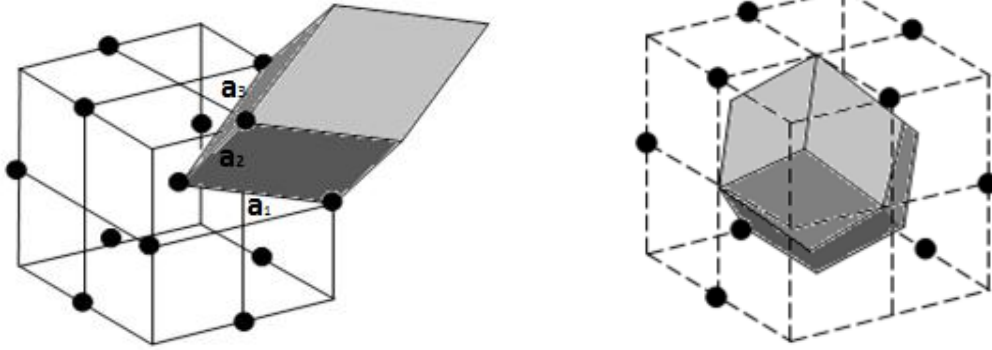


Şekil 2.4. Soldaki şekil cisim merkezli kübik örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin orta dikmeleri yolu ile oluşturulan Brillouin bölgesidir.

Şekil 2.4'de cisim merkezli kübik ve Şekil 2.5'te ise yüzey merkezli kübik örgüler gösterilmiştir. Klasik kübik hücreler, merkezleri ile birlikte kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Merkeze en-yakın komşu sayısı bcc için 8, fcc örgü için 12 tanedir. Her biri için ilkel vektörlerin bir seçimi gösterilmiştir; fakat başka türlü ama buna özdeş (denk) vektörler de seçilebilir. Fcc durumunda, Şekil 2.5'in sol tarafı, ilkel vektörlerle oluşmuş paralelyüzlü bir ilkel hücreyi göstermektedir. Bu oluşturulması en kolay hücredir. Fakat bu hücre kübik simetriye sahip değil ve ilkel vektörlerin farklı seçilişi farklı hücreler oluşturur.

Her bir Bravais örgünün Wigner-Seitz hücresi, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiş ve bu hücre, merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgedir. Bu hücre hesaplamalarda çok yararlı olur. Çünkü bu hücre, bir merkezi örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu tek

hücredir. İlkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahiptir.



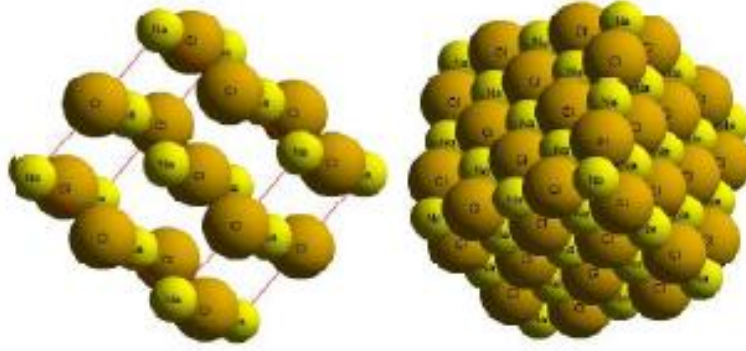
Şekil 2.5. Soldaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücresinin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. Sağdaki şekil ise, aynı yapının Wigner- Seitz hücresidir; ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir.

2.1.1. Basit Kristal Yapılar

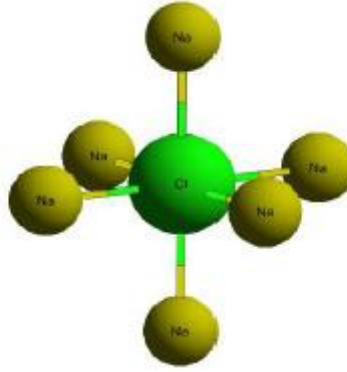
2.1.2. Sodyum Klorür Yapı

Uzay grubu $Fm\bar{3}m$ (225) olup; AgCl, BaS, MgO, NaBr ve CeSe bu yapıya örnek bileşiklerdir.

Örgü yüzey merkezli kübik olup, atomik koordinatlar Cl (0 0 0, 0.5 0.5 0, 0.5 0 0.5, 0 0.5 0.5), Na (0.5 0.5 0.5, 0 0 0.5, 0 0.5 0, 0.5 0) şeklindedir. Şekil 2.6, Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Sodyum klorür yapı.



Şekil 2.7. NaCl yapının koordinasyon geometrisini gösteren yapı.

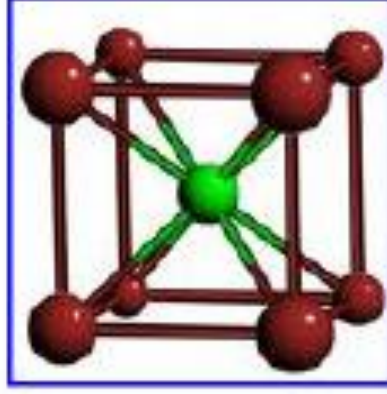


Şekil 2.8. NaCl kristalinin doğal görüntüsü.

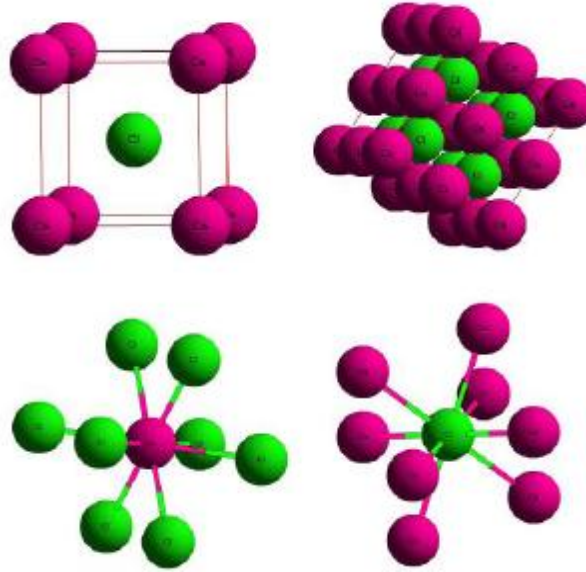
2.1.3. Sezyum Klorür Yapı

Uzay grubu $Pm\bar{3}m$ (221) olup; CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl ve SrTi bu yapıya örnek bileşiklerdir.

Uzay örgüsü basit kübik olup, atomik koordinatlar Cs (0.00, 0.00, 0.00) Cl (0.50, 0.50, 0.50) şeklindedir. Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Sezyum klorür yapısı.



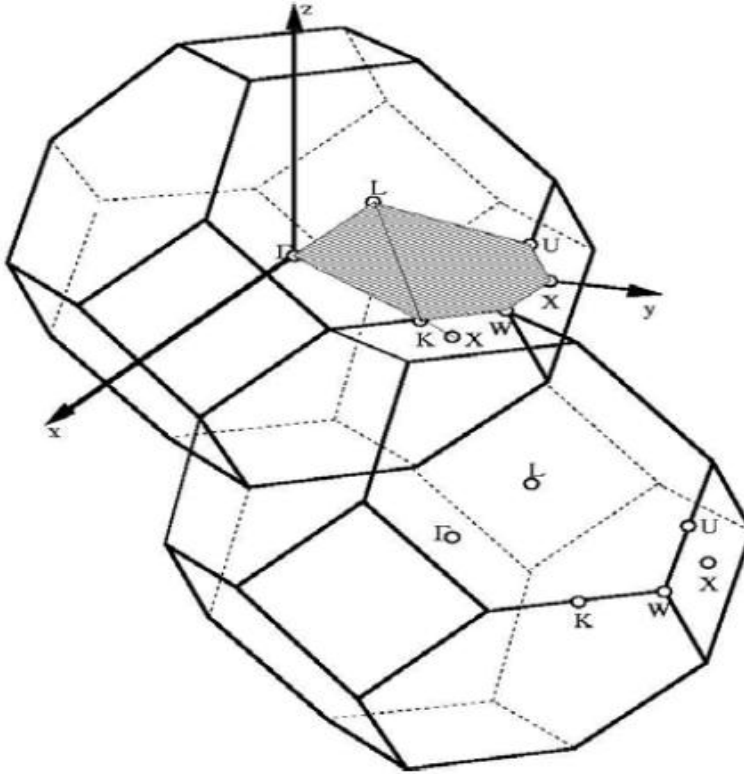
Şekil 2.10. CsCl yapının kristal geometrisi ve koordinasyon yapısı.

2.1.4. Brillouin Bölgesi

Katıhal fiziğinde en çok kullanılan kırınım koşulu Brillouin tarafından ifade edilmiştir. Bu koşul elektronların bant teorisi ve diğer elemanter uyarılmalar için çok yararlıdır. Brillouin bölgesi ters uzayda Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır.

Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijinininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Lineer örgünün bölge sınırları $k = \pm\pi/a$ 'da oluşur.

Yüzey merkezli örgü için Birinci Brillouin bölgesi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Buradaki taralı bölge Birinci Brillouin bölgesinin 1/48'i olan indirgenmiş Birinci Brillouin bölgesini gösterir (Srivastava, 1990). Bu bölgenin sadece 1/48'i farklı noktalar içerir. Birinci Brillouin bölgesinin tamamı bu taralı bölge ile doldurulabilir. Bölge içinde yer alan diğer noktaların simetrik olarak eşdeğerleri bu 1/48'lik kısımda vardır (Kittel, 1986).



Şekil 2.11. Birinci Brillouin bölgesi.

2.1.5. Ters Örgü

Bir kristaldeki elektronların hareketi genellikle hem gerçek uzayda hem de k-uzayında (ters örgüde) tanımlanır. Bravais örgüsü, gerçek uzayda öteleme simetrisine

sahip olan bir örgüdür. Ters örgü, işlemleri kolaylaştırmak için tanımlanan ve çok sık kullanılan bir kavramdır. Yarı iletkenlerin ve metallerin önemli birçok fiziksel, elektriksel ve optik özellikleri ters örgü kavramı kullanılarak anlaşılabilir .

Ters örgü kırınım desenlerinin anlaşılması ve yorumlanması konusunda önemli bir kavramdır. Gerçek örgü ile ters örgü arasındaki ilişki periyot ve frekans arasındaki ilişkiye benzer $(T = \frac{1}{f})$. Gerçek uzaydaki örgü vektörleri “uzunluk” boyutunda iken, ters örgüde bu birimler “1/uzunluk” boyutundadır. $\vec{G}$, ters örgü vektörü; $\vec{T}$, gerçek örgü vektörü olmak üzere $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1$ ilişkisi vardır.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleri ile belirlenmiş bir normal kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir ters örgü ile gösterebiliriz. Katıhal fiziğinde ters örgü bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelememiz için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar. Ters örgü vektörü noktaları için en genel öteleme vektörü

$$\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \quad (2.5)$$

olup n_1, n_2, n_3 tamsayılarıdır. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek hacmi

$$V_c = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.6)$$

şeklinde iken ters hacim,

$$V'_c = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.7)$$

şeklindedir. ifade de yer alan $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.8)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad (2.9)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.10)$$

eşitlikleri elde edilmektedir. Yüzey merkezli kübik yapının ters örgüsünün temel örgü vektörlerini birim vektörler ve örgü sabiti cinsinden,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a} (-i + j + k) \quad (2.11)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{2\pi}{a} (i - j + k) \quad (2.12)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{a} (i + j - k) \quad (2.13)$$

yazılabilir.

Gerçek örgülerde olduğu gibi ters örgüde de birim hücreler vardır. Bir Brillouin bölgesi ters uzayda Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Ters örgünün tersi gerçek örgüyü verir. Her bir bölge içinde kırınım gerçekleşmez. Sadece bölge sınırlarında kırınım gerçekleşir.

2.2. Temel Özellikler

2.2.1. Hacim Modülü

Hacim modülü, bir malzemenin hidrostatik basınç altında sıkıştırılması halinde onun hacminde oluşacak değişime karşı gösterdiği direnci tanımlayan bir özelliktir. Başka bir deyişle bir deformasyon oluşturmak için gerekli enerjinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle hem teorik hem de deneysel açıdan, bir malzemenin (özellikle kübik kristallerin) sertliğini temsil eden temel malzeme özelliği sayılır. Bir katı maddenin hacim modülü,

$$B = -V \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right] \varphi = \frac{1}{\chi} \quad (2.14)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burda χ sıkıştırılabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sıfır olduğundan ve termodinamik eşitliğinden yararlanarak,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\partial^2 \varphi / \partial V^2 \quad (2.15)$$

$$B = V \partial^2 \varphi / \partial V^2 \quad (2.16)$$

elde edilir. φ , Debye sıcaklığıdır. Hacim modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Hacim modülünün basınçla değişimi hacime (V) bağlı olarak,

$$\left[\frac{\partial B}{\partial p} \right] \varphi = \frac{\partial V}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir.

Hacim modülü katıların hal-denklemleri için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denkleminde

(Murnaghan, 1994) fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Ayrıca Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi,

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp \left[\left(\frac{3}{2} B' - 1 \right) (1 - X) \right] \quad (2.18)$$

şeklindedir. B hacim modülü B' hacim modülünün birinci türevi, X ise $(\frac{V}{V_0})^{\frac{1}{3}}$ şeklindedir. Literatürde farklı şekilde Murnaghan hal denklemlerini görmek mümkündür. Örneğin (2.18) denklemi,

$$P = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

2.2.2. Elastik Sabitler

Esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanması kristalin makroskopik, mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemlidir. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin harmonik yapısı, katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır. Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle doğru orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile, katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır. Tersinir bir deformasyon olayında, uygulanan bir zorun yaptığı iş, iç enerji artışına eşit olmalıdır. Einstein'ın "toplam kuralı" na göre bu ifadenin matematik ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} = dU \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} d\varepsilon_{ij} \quad (2.20)$$

buradan da

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.21)$$

olacağı anlaşılır. Esnekliğin lineer (doğrusal) olduğu varsayılırsa, zor tensörü (σ) ile zorlanma tensörü (ε) arasındaki ilişki

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki σ_{ij} de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır. Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Kristaldeki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde $\vec{r}' = \vec{r} + u$ kadar hareket eder. Denklem (2.21)'de verilen ifadeyi ε_{kl} 'ye göre difarensiyelleyip (2.22) denkleminde elde edilen σ_{ij} yerine konursa

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (2.23)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan C esneklik tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda C'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Dahası, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece zorun fonksiyonu olduğundan ve yerdeğiştirmeden bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \quad (2.24)$$

yazılabilir. Bu sonuç denklem (2.25) ile beraber düşünüldüğünde $C_{ijkl} = C_{jikl}$ olacağı anlamına gelir. Bu da bağımsız C sayısını 21'e düşürür. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Örneğin C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkiler kullanıldığında (2.24) denkleminde;

Çizelge 2.1. $C_{\alpha\beta}$ ile C_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Vong bağıntıları

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

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 (\beta - 1) c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (2.25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, & \beta \in [1,2,3]; \\ 2\varepsilon_{kl}, & \beta \in [4,5,6]. \end{cases} \quad (2.27)$$

bağıntıları geçerlidir.

$$\begin{aligned} C_{11} &\equiv C_{22} \equiv C_{33} \\ C_{12} &\equiv C_{13} \equiv C_{23} \\ C_{44} &\equiv C_{55} \equiv C_{66} \end{aligned} \quad (2.28)$$

diğerleri için $C_{\alpha\beta} \equiv 0$ olur. Bu nedenle kübik kristaller için C_{11} , C_{12} ve C_{44} esneklik özelliklerini belirlemede yeterli olur. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriterleri olarak bilinen bu tanıma göre,

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44} \quad (2.29)$$

olmalıdır. Ayrıca;

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (2.30)$$

olmalıdır.

Günümüzde, bir katının elastik özelliklerini, kuantum mekaniksel yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplamak mümkündür. Bir malzemenin, bilinen kristal yapılarından yola çıkarak ab-initio toplam enerji yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak için metotlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir zor uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Yaptığımız bu çalışmada bileşiklerin elastik sabitlerinin hesaplanmasında kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir zor uygulanmış ve enerjideki değişimden yararlanarak elastik sabitler hesaplanmıştır. Aşağıda bu yöntem kısaca özetlenmiştir.

Bir zor altındaki kristalin elastik enerjisi,

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=0}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir (Mehl, 1993; Wang ve Ye, 2003). Burada birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi, C elastik sabitleri matrisi, ΔE ise

$e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ zordan kaynaklanan enerji değişimidir. Kübik sistemler C_{11}, C_{12}, C_{44} olmak üzere üç tane bağımsız elastik sabit vardır. Eğer yapı hegzagonal ise bunlara C_{13} ve C_{33} ilave edilir.

Örneğin fcc yapı için ilkel hücre vektörleri,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

matrisi ile tanımlanır. Burada a örgü sabitini ifade eder. İlkel hücre vektörleri $\mathbf{a}_i$ (1,...,3) bir zor altında

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} \times (I + \varepsilon) \quad (2.35)$$

şeklinde olan $\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2$ ve $\mathbf{a}'_3$ vektörleri ile yer değiştirir. Burada I birim matrisi, ε ise

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_1 & \frac{e_6}{2} & \frac{e_5}{2} \\ \frac{e_6}{2} & \mathbf{e}_2 & \frac{e_4}{2} \\ \frac{e_5}{2} & \frac{e_4}{2} & \mathbf{e}_3 \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilen zor matrisini gösterir. Kesme modülü, $C' = (C_{11} - C_{12})$ olmak üzere, ortorombik bir zor $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığı zaman

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \quad (2.37)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlik ile beraber $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$ eşitliğide kullanılarak C_{11}, C_{12} hesaplanır. Benzer bir şekilde bir tri-axial shear straini $e = (\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması kullanılarak

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2}C_{44}\delta^2 \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir ve buradanda C_{44} hesaplanır. Hidrostatik basınç altında hacim modülü (B) için $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ zorlanması kullanılarak

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (2.39)$$

eşitliğinden elde edilir. Aynı zamanda C_{11} ve C_{12}

$$C_{11} = \frac{3B-4C'}{3} \quad (2.40)$$

$$C_{12} = \frac{3B-2C'}{3} \quad (2.41)$$

eşitliklerinden de hesaplanabilir. Literatürde (Mehl, 1993) hacmi koruyan farklı zor matrisleri görmek mümkündür. Elastik sabitlerini hesaplamak için, farklı zorlamalara karşılık gelen $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi hesaplanır. Bu değişimin δ^2 'ye göre grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak elastik sabitleri hesaplanır.

2.2.3. Kohesif Enerji

Bir kristalin kohesif enerjisi, kristali oluşturan atomları, sonsuz uzakta, nötr, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjidir. Ya da denge konumunda, bir potansiyel enerji çukurundaki enerji minimumunun derinliği olup, bu değer, kararlı haldeki bir kristaldeki herhangi bir atomu söküp uzaklaştırmak için yapılması gereken iştir. AB şeklinde bir bileşiğin kohesif enerji,

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B - E_{top}^{AB}] \quad (2.42)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada E_{top}^{AB} sistemin toplam enerjisi E_{atom}^A ve E_{atom}^B ise sistemi oluşturan atomların tek başına oldukları zamanki enerjidir. Kohesif enerjiyi doğru bir şekilde hesaplamak için, atomların enerjileri hesaplanırken spin etkileşmelerini de dikkate almak gerekir.

2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için N_e tane elektron ele alalım. Bu elektronların bir dış $v(\vec{r})$ potansiyelinde hareket ettiğini düşünelim.

Birinci Hohenberg-Kohn teoreminde (Hohenberg ve Khon, 1964) dış $v(\vec{r})$ potansiyeli $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ile belirlenir. $n(\vec{r})$ 'yi ise elektronların sayısı belirler. Ayrıca $n(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir. $E_v[n]$, toplam enerji fonksiyonu

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.43)$$

ile verilir. (2.43) denklemindeki $F_{HK}[n]$;

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.44)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki $T[n]$ kinetik enerji ve $E_{ee}[n]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F_{HK}[n]$, dış $v(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız olarak tanımlanır ve evrensel bir fonksiyondur. İkinci Hohenberg-Kohn teoreminde ise doğru taban durum elektron yoğunluğunu, toplam enerji fonksiyonu

$$E_v[n] = T[n] + E_{ext}[n] = F_{HK}[n] + E_{ext}[n] \quad (2.45)$$

minimize eder. Denklem (2.45)'teki $E_{ext}[n]$, dış $v(\vec{r})$ potansiyelinden kaynaklanan enerjidir. Eğer biz $E_v[n_0]$ 'i taban durum enerjisi ve $n_0(\vec{r})$ 'yi taban durum elektron

durum yoğunluğu gibi yazabilirsek ikinci Hohenberg-Kohn teoremi varyasyonel prensibini sağlamış olur. Bir deneme $n_0(\vec{r})$ elektron yoğunluğu için $n_0(\vec{r}) \geq 0$ ve $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$ olmak üzere

$$E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \geq E_v[n_0] \quad (2.46)$$

$$\int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n_0(\vec{r})] = E_v[n_0] \quad (2.47)$$

şeklindedir. $E_v[n]$ 'in diferansiyeli alınırsa varyasyonel prensibi;

$$\delta \{ E_v[n] - \mu \left| \int n(\vec{r}) d\vec{r} - N_e \right| \} = 0 \quad (2.48)$$

Euler Lagrange denklemini,

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.49)$$

ile verilir. μ Lagrange çarpanıdır. Eğer $F_{HK}[n]$ 'nin kesin formu bilinirse taban durum elektron yoğunluğu (2.48) denklemi doğru olur. $F_{HK}[n]$ 'nin açık bir formu (yaklaşım veya tam doğru) elde edilir. Bu metodu bazı sistemlere uygulayabiliriz. YFT'nin bu önerisinden sonra Kohn ve Sham (2.48) denkleminin varyasyonel prensibine uygulamak için bir yöntem önerdiler.

2.3.1. Çok Cisim Problemi

Kristaldeki elektronların ve iyonların davranışları gözönünde bulundurularak N_e tane elektron ve N_i tane çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|}\end{aligned}\quad (2.50)$$

şeklinde verilir. Burada M_I kütle, Z_I çekirdeklerin atom numarası $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_j$ elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Birinci ve ikinci terimler; sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim; çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim; elektronlar arasındaki ve beşinci terim ise çekirdekler arasındaki Coulomb itme terimidir. Yukarıda tanımlanan sistemin taban durum özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.51)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. denklem (2.50)'nin karmaşıklığından dolayı çözümü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımla elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir.

2.3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinden çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok yavaş olur. Bu yaklaşıklıkta N_e tane elektronun, hareket etmeyen (sabitlenen) N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım içinde denklem (2.50)'de ikinci ve en son terim ihmal edilebilir. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})\chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (2.52)$$

şeklinde alınır. $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonu ve $\chi(\{\vec{R}_I\})$ çekirdeğe ait dalga fonksiyonudur.

$\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder. Böylece hamiltoniyeni

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.53)$$

N_e tane elektron, N_i tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlar. Burada elektronik hamiltoniyeni de içine alan Schrödinger denkleminin çözümü,

$$H_e \Psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \Psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (2.54)$$

şeklindedir. Denklem. (2.54)'deki $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur. Ortalama bir elektron alanında hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nuc} = & -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \langle \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rangle + \\ & \sum_{I=1}^i \sum_{j>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (2.55)$$

$$\begin{aligned} = & -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ = & \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{tot}(\vec{R}_I) \end{aligned} \quad (2.56)$$

şeklindedir. Toplam enerji $E_{tot}(\vec{R}_I)$, nükleer itmeyi de içine alan

$$E_{tot}(\vec{R}_I) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{I=1}^i \sum_{j>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_j}{|\vec{R}_I - \vec{R}_j|} \quad (2.57)$$

bir ifadedir. Bu fonksiyon potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Çekirdek Born-Oppenheimer yaklaşımın da elektronik problemin çözülmesi ile bulunan bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder. Nükleer Schrödinger denkleminin çözümleri, dönme, titreşim ve çekirdeklerin dönüşümlerini tanımlar. Nükleer Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_{nuc} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\vec{R}_I) \quad (2.58)$$

ile verilir. Burada E elektronik, titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen $10^{13} s^{-1}$ den az olduğu varsayılarak uygulanır. Elektronların tepki zamanını belirlerken yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji onun temel bant aralığına eşittir. Örneğin bant aralığını 1 eV alırsak, yarıiletkenlerde elektronik hareketin frekansı $10^{15} s^{-1}$ mertebesinde (Yu ve Cardona, 1996).

Sonuç olarak, elektronlar iyonların hareketine aniden tepki gösterebilirler, bu da iyonların hareketinin neredeyse durgun olduğu anlamına gelir. Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket eder ki, elektron bu hareketi aynı anda farkedemez (Yu ve Cardona, 1996). Denklem (2.55)'de tanımlanan elektronik yapı çözümü için bir çok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin kuantum kimyasında çok yaygın yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır.

Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu gözönüne almaz. Korelasyon hesabı için çok gerçekçi bir metot Configuration Interaction (CI) (Fulde, 1991) yöntemidir. Bu metotta Hartree-Fock dalga fonksiyonu ve taban enerji durumu ve uyarılmış durumları içeren Slater determinantlarının bir birleşimini düşünerek sistematik bir iyileştirme sağlar. Buna rağmen çok fazla konfigürasyon olmasından dolayı bu metot çok güç ve uygulanabilirliği bir kaç elektronlu sistemlerle sınırlıdır (Jones ve Gunnerson, 1989). Quantum Monte Carlo (QMC) metodu ise istatistiksel bir metottur. QMC taban durum enerjileri üzerine zor üst bağlar sağlayan ve elektron korelasyonunu dışarıda sağlayan

çok cisim metodudur. Bu metot sistemin büyüklüğüne ve kullanılan gelişmiş bilgisayar sistemlerine bağlı olarak çok gerçekçi sonuçlarıyla güvenilirdir. Güçlü olmasına rağmen QMC'nin kullanımı son yirmi yıl yeterli ve güçlü bilgisayarların olmayışı nedeniyle sınırlı kalmıştır. Son on yıldır bu metodu geliştirmek için yeni yeni çabalar sarfedilmeye başlanmıştır (Umrigar ve ark., 1993).

2.3.3. Khon-Sham Denklemi

Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyoneli minimize eden eşitlikler,

$$E_v[n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.59)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.60)$$

şeklindedir. Hesaplamaları basitleştirmek için Kohn ve Sham (Hohenberg ve Khon, 1964) kinetik enerji fonksiyonu $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok iyi bilinmiyordu, bu fonksiyonel

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.61)$$

şeklindedir. $J[n]$ elektrostatik itme terimidir ve denklem (2.61)'de

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.62)$$

ile verilir. $T_s[n]$ bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi ve $E_{xc}[n]$ ise değiş-tokuş-korelasyon enerjisidir. Böylece $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli;

$$\begin{aligned}
E_v[n] &= T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\
&= \sum_i^{N_{occ}} \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}
\end{aligned} \tag{2.63}$$

olur. Burada $\Psi_i(\vec{r})$ Kohn-Sham orbitalleridir ve bütün dolu durumlar üzerinden toplanır. Kohn-Sham formalizmine göre Kohn-Sham orbitallerinin ortonormal olmaları

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \tag{2.64}$$

gerekir. Şimdi $\Omega[\{\Psi_i\}]$ fonksiyonelini N_{occ} orbitalleri ile

$$\Omega[\{\Psi_i\}] = E_v[n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.65}$$

tanımlayalım. Burada ε_{ij} , denklem (2.64) denklemini kurmak için Lagrange çarpanıdır. $E_v[n]$ minimum olması için,

$$\delta\Omega[\{\Psi_i\}] = 0 \tag{2.66}$$

olması gerekir. Bu da

$$v_{\text{eff}}(\vec{r})\Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \Psi_j(\vec{r}) \tag{2.67}$$

eşitliğini sağlar. Denklem (2.67)'deki $v_{\text{eff}}(\vec{r})$;

$$\begin{aligned}
v_{\text{eff}}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \\
&= v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r})
\end{aligned}$$

$$= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.68)$$

şeklinde verilir. $v_{xc}(\vec{r})$ 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Bu yüzden verilen bir $v_{eff}(\vec{r})$ için tek elektron denklemlerinin

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.69)$$

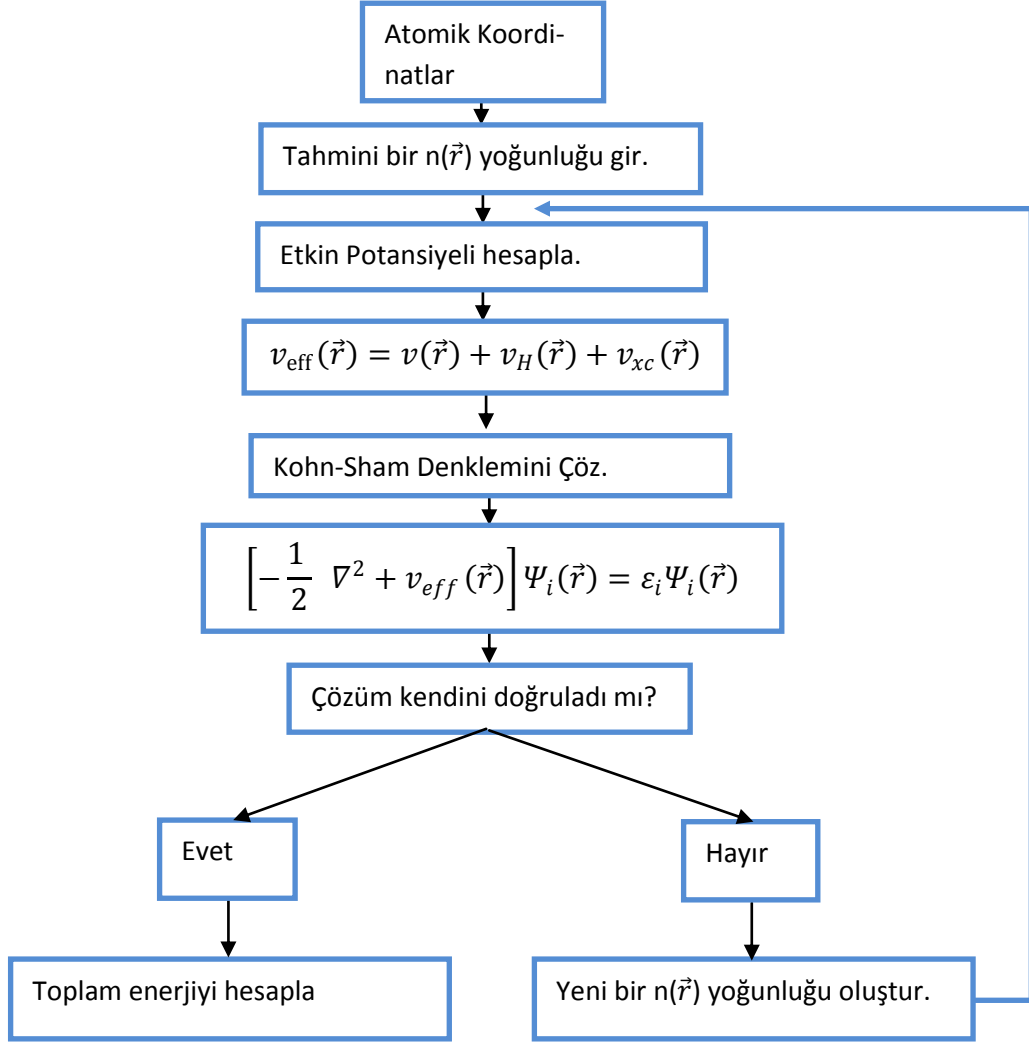
çözölmesiyle (2.49)'u sağlayan $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.70)$$

bulunur. Yukarıdaki (2.68), (2.69) ve (2.70) denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir (Kohn ve Sham, 1965). Denklem (2.69)'daki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni (H_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu doğrulama işlemi aşağıdaki algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir. Bu tezde bilgisayarla yapılan hesaplamalarda Şekil 2.12'de görölen algoritma diyagramı kullanılmıştır (Li, 1994; Payne vı ark., 1992). Kullanılan program, verilen $n(\vec{r})$ yoğunluklarını kullanarak enerjinin minimum değerini aldığı değeri bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren $n(\vec{r})$ fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözümlmesi gerekir. Bundan sonra toplam enerji,

$$E_e = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_j \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.71)$$

eşitliğinden hesaplanır.



Şekil 2.12. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.

Kohn-Sham denklemleri, değiş-tokuş fonksiyoneli $F_{HK}[n]$ 'yi geliştirmeye açıktır. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok başarılı bir şekilde iyileştiren bir yaklaşım yoktur. Sonraki iki bölümde $F_{HK}[n]$ 'yi tanımlayan çeşitli yaklaşımlar anlatılacaktır.

2.3.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemleri, $T_s[n]$ kinetik enerjiyi doğru bir şekilde içine aldığı anda bile $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyonu hala belirsizdir. YFT'de değiş-tokuş korelasyon

terimini belirlemek için en yaygın kullanılan yaklaşım YYY'dır. Bu yaklaşımda uzayın her noktasında değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gazı ile yer değiştirilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{YYY}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.72)$$

şeklindedir. Bu yüzden potansiyel

$$v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{YYY}[n]}{\partial n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) + \frac{n(\vec{r}) \partial \varepsilon_{xc}^{hom}}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.73)$$

şeklinde verilir. Burada $\varepsilon_{xc}^{hom} n(\vec{r})$, $n(\vec{r})$ yoğunluğundaki bir homojen elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş enerjisidir. Böylece Kohn-Sham denklemleri YYY içinde

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2.74)$$

formuna dönüşür. $\varepsilon_{xc}^{hom} n(\vec{r})$ fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere

$$\varepsilon_{xc}^{hom} n(\vec{r}) = \varepsilon_x^{hom} n(\vec{r}) + \varepsilon_c^{hom} n(\vec{r}) \quad (2.75)$$

iki kısma ayrılır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verildi. Bu fonksiyonel (Perdew ve Zunger, 1981)

$$\varepsilon_x^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.76)$$

şeklindedir. $\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$, korelasyon kısmı için tam değerler mevcuttur ve QMC hesaplamalarında (Ceperly ve ark., 1980; Becke, 1988) tarafından verilmiştir. Bu değerler $\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$ için analitik bir form elde etmek için interpolate edilir. Spini polarize olmayan sistemler için Perdew ve Zunger (Perdew ve Zunger, 1981) in parametrizasyonu

$$\begin{aligned}\varepsilon_c^{hom} &= -0.1423(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^{-1} \quad r_s \geq 1 \\ &= -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad 0 \leq r_s \ll 1\end{aligned}\quad (2.77)$$

şeklindedir. Burada $r_s = \left[\frac{4\pi n(\vec{r})}{3} \right]^{\frac{1}{3}}$, Wigner-Seitz yarıçapıdır.

2.3.5. Genel Eğim Yaklaşımı

Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı, elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağıllığını ifade eder. Yeni bir fonksiyonel yazılır ve bu fonksiyonel yerel yoğunluğun bu yaklaşımda üzerine, yoğunluğun gradyenti $|\nabla n(\vec{r})|$ eklenerek belirlenir. Bu yaklaşımın genel formu,

$$E_{xc}^{GEY}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.78)$$

şeklindedir. Denklem (2.78)'deki F_{xc} fonksiyonelinin çeşitli formları bir çok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Lee (Lee ve ark., 1988), Lee-Yang-Parr (Ceperley ve ark., 1980), Perdew ve Wang (Perdev ve Wang, 1992) ve Perdew-Burke ve Ernzerhof Perdew (Perdew ve ark., 1996) (PBE) örnek olarak gösterilebilir. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü YYY üzerine eklenerek

$$E_{xc}^{GEY}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (2.79)$$

genişletildi. Eşitlikte $s(r) = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$ boyutsuz yoğunluk gradiyentidir. $k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$ ve $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ şeklindedir. PBE parametrizasyonunda $F_x(s)$ değiş-tokuş terimi

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

$$\mu = \beta \left[\frac{\pi^2}{3} \right] \quad (2.80)$$

şekilde verilir. Burada $k = 0.804$ ve $\beta \cong 0.066725$ dir. Düzeltilen kısım F_c ise

$$F_c^{PBE}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] = \int n(\vec{r}) [\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r} \quad (2.81)$$

ile ifade edilir. Denklem (2.81)'deki ifade,

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.82)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\varepsilon_c^{hom}/\gamma} - 1} \quad (2.83)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \quad (2.84)$$

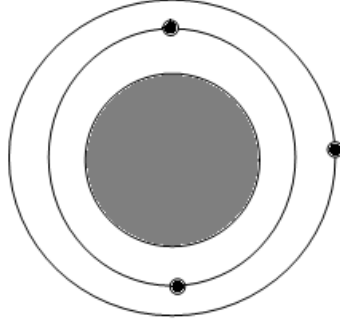
şeklinde tanımlanır ve ayrıca,

$$t = \frac{\nabla n}{2k_s n} \quad (2.85)$$

ise diğer boyutsuz bir yoğunluk gradiyentidir.

2.3.6. Pseudo Potansiyel Metodu (PP)

Bu metodun temel unsurları 1966'da Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır (Harrison, 1966). Bu kısımda, bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir (Srivastava, 1990; Burns, 1925).



Şekil 2.13. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.

Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir. Bir atom çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ elektronik dizilimine sahip skandiyum atomunda, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ yörüngelerindeki elektronlar, kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir.

Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 2.13'deki gibi bir yapı düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olduğunu varsayalım. Pseudo potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiç bir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için (2.51)'de verilen Schrödinger denkleminde yararlanabiliriz. (2.51)'de yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir $\emptyset$ fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan $\emptyset_c$ fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir (Srivastava, 1990; Burns, 1925).

$$\Psi = \emptyset + \sum_c b_c \emptyset_c \quad (2.86)$$

Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile $\emptyset_c$ 'nin,

$$\langle \Psi | \emptyset_c \rangle = 0 \quad (2.87)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece (2.86) ve (2.87)'den yararlanarak (2.51)'de yeniden yazılırsa,

$$\hat{H}\phi + \sum(\varepsilon - E_c|\phi_c\rangle\langle\phi_c|\phi = \varepsilon\phi \quad (2.88)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulduğumuz son eşitlikten aşağıdaki gibi iki eşitlik

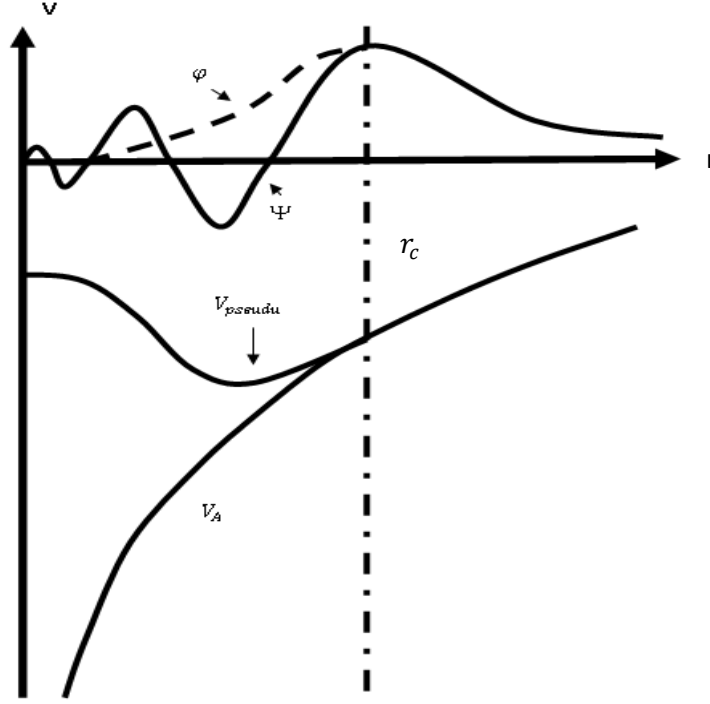
$$(\hat{H} + \hat{V}_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (2.89)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (2.90)$$

yazılabilir. (2.89)'daki V_R , itici bir potansiyel operatörüdür ve (2.88) denkleminde belirlenir. (2.90)'daki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ile onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür (Phillips ve Kleinman, 1959)

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V}_A + \hat{V}_R \quad (2.91)$$

Bu potansiyel V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudo potansiyel ve ϕ 'ya da pseudo dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyeldir ve Şekil 2.14'den de görüldüğü gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Ayrıca Şekil 2.14'deki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır. Şekil 2.14 Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Ayrıca şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır.



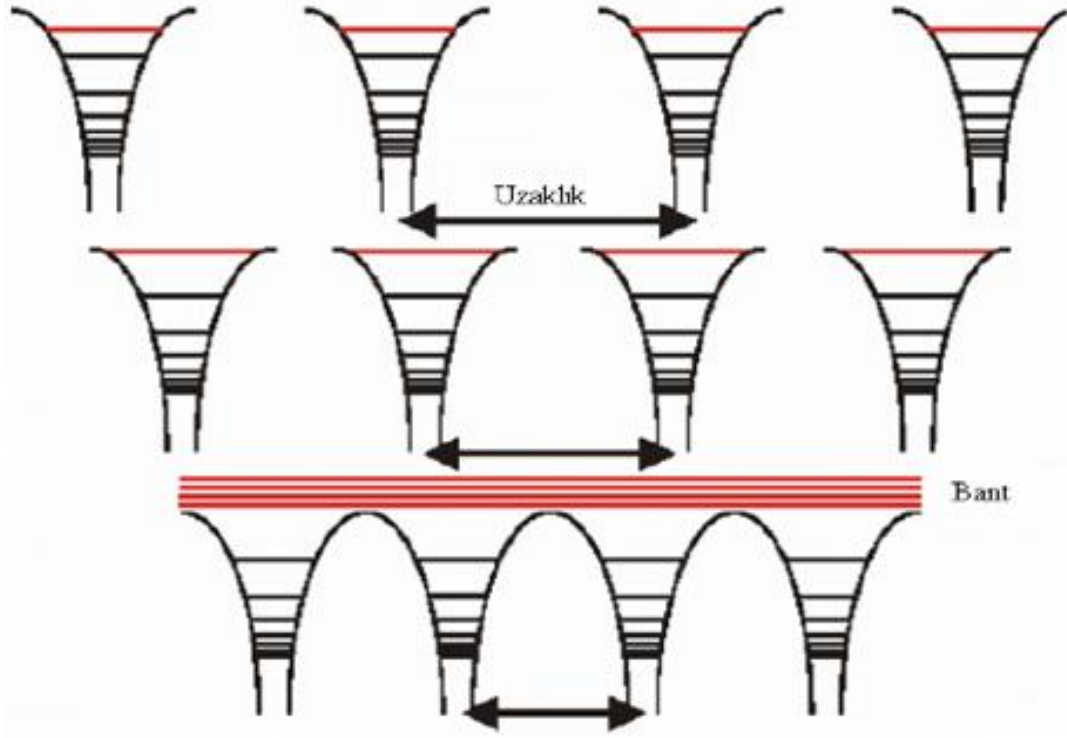
Şekil 2.14. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu.

2.4. Katıların Elektronik Bant Yapısı

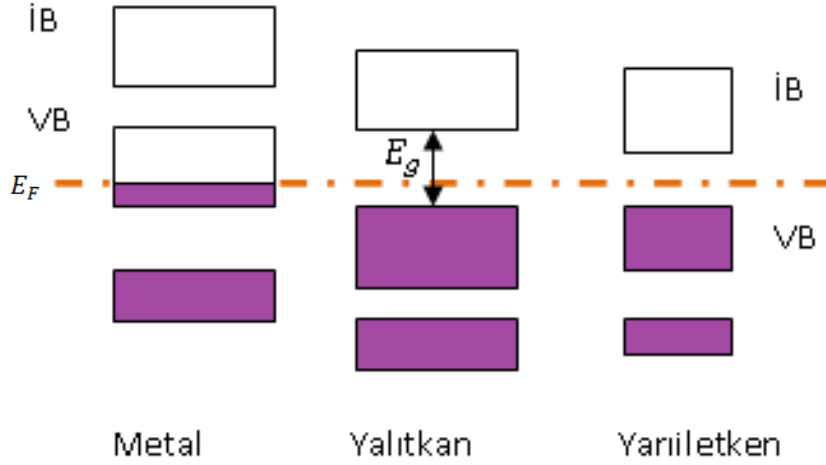
Bir kristaldeki bant yapısı kor elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki etkileşme ile açıklanır. İki atomun bir araya gelip bir molekül oluşturduğunu varsayalım. Atomlar birbirlerinden uzaktayken bir atoma ait elektron (1s,2s,...) düzeylerinden sadece birinde bulunur. Elektron her iki atomda da bu düzeyde olabileceği için bu düzeye iki kez katlı yani aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur. Atomlar birbirlerine yaklaşıp elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu katlılık ortadan kalkar ve enerjileri farklı iki düzey oluşur.

Şimdi ise birbirinden uzakta üç atom ele alalım. Bu durumda her atomik düzey üç kez katlı yani elektronun üç farklı atoma ait oluşunu temsil eden, aynı enerjili üç dalga fonksiyonu olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığında bu üç kez katlı düzeyler ayrışır ve enerjileri farklı üç durum elde edilir. Bunu genelleştirirsek birbirinden uzakta N atomlu sistemin her bir elektron düzeyi N kez katlı olsun, atomlar birbirlerine

yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Şekil 2.15'deki gibi atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik düzey enerjileri farklı N sayıda düzeye ayrışacaktır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji düzeyi kümesine enerji bandı denir.



Şekil 2.15. Katılarda bant oluşumu.



Şekil 2.16. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması.

Şekil 2.16'da görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F), valans bandı ile iletkenlik bandını ayırır. Metallerde yasak enerji bant aralığı bulunmaz. Yalıtkanlarda ise valans bandı elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş, iletkenlik bandı tamamen boştur. Yalıtkanlarda yasak enerji bant aralığı bulunur. Fermi enerjisi bu yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise bir çok izinli durum bulunduğundan metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında bir çok izinli enerji seviyesi bulduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur.

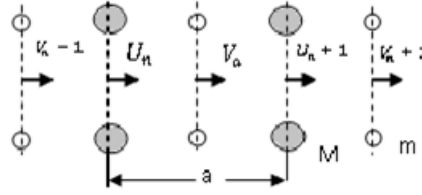
2.5. İki Atomlu Yapıda Örgü Titreşimleri

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı sığası, ısı iletimi, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgalarındaki fotona benzer olarak fonon adı verilir. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir.

Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Fononların ortalama dolum sayısı olarak adlandırılan $\langle n(q, k) \rangle$ da; $\vec{k}$ modundaki $\vec{q}$ alga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde gösterilmektedir. Buna göre;

$$\langle n(q, k) \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar \omega / k_B T)] - 1} \quad (2.92)$$

şeklinde ifade edilir. Bir fononun enerjisi; ω açısal frekanslı elastik bir titreşim modu için $\hbar \omega$, momentumu ise $\hbar k$ 'dir. Bu $\hbar k$ momentumuna fononun kristal momentumu denir (Kittel, 1986). Şimdi bir örgüde örgü dalgalarının oluşumunu inceleyelim, Şekil 2.17'de iki atomlu bir örgü gösterilmiştir.



Şekil 2.17. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.

Her düzlemin sadece en yakın komşusu ile etkileştiği ve kuvvet sabitlerinin aynı olduğunu kabul edecek olursak, M ve m kütleli atomların oluşturduğu düzlemdeki atomlar üzerinde oluşan toplam kuvvetler şu şekilde kabul edilir.

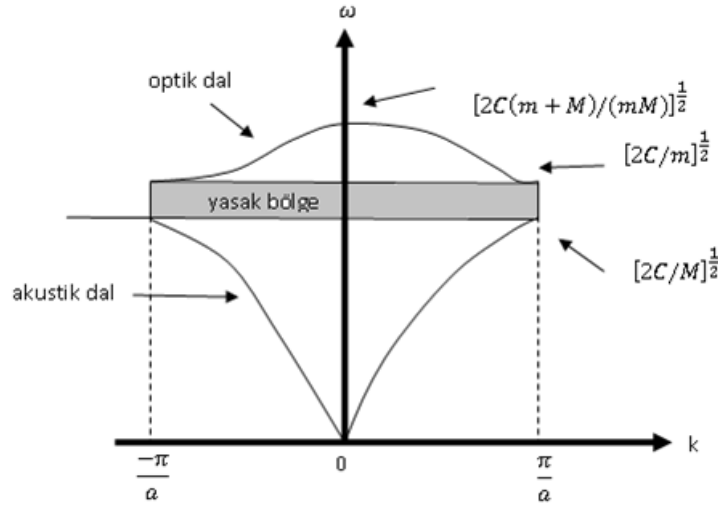
$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - v_n - v_{n-1})$$

$$m \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -C(2v_n - u_{n+1} - u_n) \quad (2.93)$$

Bu iki denklem birbirine bağlıdır. Onun için denklem sistemi olarak adlandırılır. Burada C, en yakın komşu atomlar arası kuvvet sabitidir, u ile v ise atomların denge konumlarından yer değiştirmeleridir. Bu iki denklemin birlikte çözülmesi ile bir boyutlu iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \pm C \left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.94)$$

Görüldüğü gibi dispersiyon bağıntısı, aradaki işaretin (+) veya (-) olmasına göre iki kısma ayrılabilir. Aradaki işaretin negatif olması, frekansı azaltma eğiliminde olan bir moda yol açar ve bu mod akustik mod olarak adlandırılır. Aradaki işaret pozitif ise, frekans artma eğilimi gösterir ve oluşan yeni moda optik mod denir. Optik modlar, atomların birbiriyle zıt etkileşimlerinden meydana gelir. Akustik modlarda ise atomlar beraber yani birbirlerine paralel hareket ederler. Genel olarak optik modların enerjileri, akustik modların enerjilerine göre daha büyüktür.



Şekil 2.18. İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi.

Şekil 2.18'deki dispersiyon grafiğinde de görüldüğü gibi optik modlar ile akustik modlar arasında yasak frekans aralığı vardır. Örgü dalgalarının enerjileri kuantumludur. Örgü dalgalarının enerjileri sürekli olsaydı bu enerji aralığı oluşmazdı. (2.94)'de $k \rightarrow 0$ giderken optik ve akustik modlar için ifadeler;

$$\omega^2 = \left[\frac{2C(M+m)}{mM} \right] \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.95)$$

$$\omega^2 = \left[\frac{c}{2(m+M)} \right] k^2 a^2 \quad (\text{Akustik dal}) \quad (2.96)$$

şekline dönüşür. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarında ($k = \pm\pi/a$);

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{m} \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.97)$$

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M} \quad (\text{Akustik dal})$$

olur. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarında optik dal minimum ve akustik dal maksimumdur. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi akustik ve optik dallar arasındaki fark ($k=0$) civarında net bir şekilde görülmektedir (Kittel, 1986).

2.6.1. Üç Boyutlu Örgü Dinamiği

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücrede n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i .atomun konumu (2.98)'e benzer şekilde

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{r}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.98)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre; $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. $l = (0,0,0)$ orjin olmak üzere, örgü vektörü $\vec{R}_L$, $(\{\vec{a}_l\})$ baz vektörleri cinsinden (2.98)'deki gibi

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L = \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.99)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_l 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i . atomun konumu ise

$$\vec{r}_i = x_1^i \cdot \vec{a}_1 + x_2^i \cdot \vec{a}_2 + x_3^i \cdot \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_l^i < 1 \quad (2.100)$$

dir. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yerdeğiştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.101)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınır,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{LL'} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{ij}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad (2.102)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$ katsayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{d\varepsilon}{du_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.103)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_{L'})} \right|_0 \quad (2.104)$$

eşitliği ile verilir. (2.104)'deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. (2.102)'de $\partial u_{\alpha i}(\vec{R})$ 'ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = -\sum_{R'j} c_{ij}(\vec{R}, \vec{R}') u_j(\vec{R}') + \sigma(u^2) \quad (2.105)$$

(2.104) ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R'j} c_{ij}(\vec{R}, \vec{R}') = 0 \quad (2.106)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. (2.105)'e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = - \sum_{R'j} c_{ij}(\vec{R}, \vec{R}') u_j(\vec{R}') \quad (2.107)$$

şeklindedir. (2.107)'in çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q}\vec{R} - i\omega t} \quad (2.108)$$

formunda yazılabilir ve $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. (2.107)'de, (2.108) kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = - \sum_{R'j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_j \quad (2.109)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R c_{ij}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (2.110)$$

$3n \times 3n$ boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir. Bu matris aynı zamanda

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^*)^T \quad (2.111)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.112)$$

hermitik özellik gösterir (Böttger, 1962). (2.108)'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m = 1, 2 \dots n$ 'dir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir.

$\omega = \omega_m(\vec{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\vec{q}}^m$, özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını,

$$\sum_i (u_{i,\vec{q}}^m)^* u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.113)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i, \vec{q}}^m)^* \alpha' j, \vec{q} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.114)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.6.2. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği.

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin (De Cicco ve Johnson, 1969; Pick ve ark., 1970) basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir (Gonze ve Vigneron, 1989). Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$),

$\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (2.115)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler (2.115)'den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left\{ n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right\} d\vec{r} + \sigma(\vec{\lambda}^2) \quad (2.116)$$

yukarıdaki denklemdeki türevlerin hepsi $\vec{\lambda}=0$ 'da hesaplanarak, integralinin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left\{ \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right\} d\vec{r} \quad (2.117)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{ai}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')} = C_{ai,bj}(\vec{R} - \vec{R}') = C_{ai,bj}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}') + C_{ai,bj}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') \quad (2.118)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{ai,bj}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')} \quad (2.119)$$

eşittir. Burada, son yazdığımız denklemdeki $\varepsilon_{iyon-iyon}$ terimi

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{ij} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \vec{\tau}_i + \vec{R}' - \vec{\tau}_j|} \quad (2.120)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\varepsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için (2.120)'nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\varepsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{ai,\beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left\{ \frac{\partial n(\vec{r}) \partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right\} d\vec{r} \quad (2.121)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ elektronlar üzerine etkiyen pseudo (iyonik)

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R},i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (2.122)$$

potansiyeldir. (2.121)'deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R})}$ 'deki birim hücre içinde bulunan i . iyonun " α " yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{ai,\beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{R}\vec{q}} C_{ai,\beta j}(\vec{q}) \quad (2.123)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ai,\beta j}^{iyon}(\vec{q}) &= \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q} + \vec{G})^2/4\eta}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G})(\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) - \\ &\frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{-e^{\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left\{ Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G}(\tau_i - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right\} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.124)$$

eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$C_{ai,\beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left[\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{q}}} \right]^* \left[\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i\vec{q}}} \right] d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left[n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{q}=0} \partial u_{\beta i\vec{q}=0}} \right] d\vec{r} + \delta_{ij} \quad (2.125)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\partial V_{iyon}(\vec{r})/\partial u_{ai\vec{q}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{ai}(\vec{R}) = u_{ai\vec{q}} e^{i\vec{R}\vec{q}} \quad (2.126)$$

olmak üzere; $\frac{\partial n}{\partial u_{ai\vec{q}}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Denklem (2.124) örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{ij}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{ij}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.127)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütledir.

2.6.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki

$V_{iyon}(\vec{r})$ iyonik bir potansiyel ile karakterize edilmiş kristal için Kohn-Sham denklemlerinin çözüldüğünü düşünelim. $V_{iyon}(\vec{r})$ periyodik bir $\vec{q}$ ile verilen $\Delta V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r})$ pertürbasyon terimine eklenir. Öz-uyum potansiyeli $V_{SCF} \rightarrow V_{SCF} + \Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ şeklinde verilebilir. Bu durum eğer $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$ bilinirse Δn elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle

$$\Delta n(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.128)$$

elde edilir. Burada $\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bandları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir ifadeyle eğer Δn bilinirse ΔV_{SCF} (2.126)'nın lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{XC}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (2.129)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. (2.128) ve (2.129) bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir. Verilen $\vec{q}$ 'nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\vec{q} + \vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için (2.128)'in iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla (2.128) tekrar düzenlenirse

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\varepsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad (2.130)$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$ ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda (2.130),

$$\Delta\tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c \left| \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right. \right. \right\rangle \quad (2.131)$$

şekline dönüşür. Burada $\Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}}$ lineer sistemin çözümüdür.

$$(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}) \left| \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right\rangle = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \left| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad (2.132)$$

(2.131) ile verilen lineer sistem, $|\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF}|$, ε determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir.

2.6.4. Fononların Durum Yoğunluğu

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir Daha sonra

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.133)$$

denklemini kullanılarak durum yoğunluğu hesaplanır. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω_c ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklem ile fonon dağılımından durum yoğunluğunu hesaplayabilmek için aşağıdaki şekilde bir deneme fonksiyonunu kullanmak uygundur.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.134)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta = 1$ olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0.005 THz$ olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

2.6.5. Hellmann-Feynman Teorisi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.135)$$

verilir. Buradaki x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. Biz E toplam enerjisini

$$E = \langle \Psi | H_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.136)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Yukarıdaki eşitlikte görülen HKS daha önce tanımladığımız Kohn-Sham hamiltoniyenidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | H_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.137)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| H_{KS} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| H_{KS} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.138)$$

şeklinde yazılabilir. Bununla birlikte H_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur. $H_{KS} \Psi = E \Psi$ eşitliğinden yararlanarak (2.138)'i basitleştirebiliriz.

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \right] \quad (2.139)$$

Eşitliğin ilk iki terimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E = \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.140)$$

Son eşitlikteki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabit olacaktır. Bu nedenle türevinden sıfır gelecektir. Böylece enerjinin birinci türevi, hamiltoniyeinin beklenen değerin birinci türevi olur (Pavone, 1990).

$$F_i = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.141)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir (Hellmann, 1937; Feynman, 1939). Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeininden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. ScS, ScSe ve ScTe Bileşikleri

Scandium kalgogenides bileşikleri çok az çalışılan ve hakkında çok az bilgi bulunan bileşiklerdir. Bu malzemelerin bilinen özellikleri kristal yapıları, yapısal özellikleri ve B1(NaCl) yapısında süperiletkenlik özelliği gösterdiğiidir.

3.2. Yöntem

3.2.1 Quantum-ESPRESSO Programı

Quantum-ESPRESSO, pek çok kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların yoğunluk fonksiyonu teorisi içerisinde düzlem dalga baz setlerini ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplayan bir programdır. Program, S. Baroni ve arkadaşları (Baroni ve ark., 2001) tarafından geliştirilmiştir. Bu program;

- i) Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerini,
- ii) Atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemede,
- iii) Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları,
- iv) Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- v) Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada,
- vi) Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,
- vii) Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- viii) Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında, çok başarılı sonuçlar vermektedir.

Bu program hem klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) pseudo potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır. Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgüsabitleri, hacim modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir. Hesaplamalarda kullanılan GEY, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-inito* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \int \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. PWSCF kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için (2.76)'yı kullanarak (2.75)'i çözer. Bunlar için (3.1)'e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin $\Psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (3.2)$$

$\Psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denkleminin özdeğstir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine

bağılıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \right] \Psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\Psi_i^n(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$V_{cik}^n(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Bu çözümlerden yeni (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{gir} = V_{cik}$ potansiyeline denktir. En basit V_{gir}^{n+1} 'in V_{cik}^n 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$V_{gir}^{n+1} = (1 - \beta)V_{gir}^{(n)} + \beta V_{cik}^n \quad (3.6)$$

karışımıdır. Burada β , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0.7$). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir. Bu çalışmada Sc, S, Se ve Te atomları için sırasıyla Sc.pbe-nsp-van.UPF, S.pbe-van_bm.UPF, Se.pbe-van.UPF, Te.pbe-rrkj.UPF pseudo potansiyelleri kullanıldı. Bu potansiyellerin atomik konfigürasyonları Sc atomu için $4s^2 3d^1$, S atomu için $3s^2 3p^4$, Se atomu için $3d^{10} 4p^4$ ve Te atomu için $4d^{10} 5p^4$ valans elektronları dikkate alınarak hesaplamalar yapıldı.

3.2.2. Quantum-ESPRESSO Programının Çalıştırılması

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için özuyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde

çözölmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürölebilir. Quantum-ESPRESSO kodları arasında sayılan, *ntyp*: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, *nat*: brim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω : birim hücre hacmini ve $\vec{R}$ örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir. Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$ -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Bölüm (2.3.6)'da anlatıldığı gibi dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir.

Kesme kinetik enerjisi (*Ecut*) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$ şeklindedir. Burada *Ecut*, dalga fonksiyonunun sayısını sınırlar. Verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. *Ecut*, $\vec{k}$ 'dan bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla npw, $\vec{k}$ 'nın bir fonksiyonudur. Bölüm (2.3.6)'da anlatıldığı gibi PP matris elemanın içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağılıdır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniğı olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_V \omega_{\vec{k}} |\Psi_v(\vec{r}, \vec{k})|^2 \quad (3.7)$$

eşitliğı ile belirtilen anti simetrik yük yoğunluğıdur. Burada $\omega_{\vec{k}}$, Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemleri yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n((s^m)^{-1}\vec{r} - f^m) \quad (3.8)$$

eşitliğı elde edilir. Burada $(s^m|f^m)$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamann etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için $\vec{G}$ uzayında

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (3.10)$$

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\sigma_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; Bölüm (2.1)'de tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve

$$m_1 = 1, \dots, N_1; m_2 = 1, \dots, N_2; m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (3.12)$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f(l_1, l_2, l_3) e^{\frac{2\pi i l_1 m_1}{N_1}} e^{\frac{2\pi i l_2 m_2}{N_2}} e^{\frac{2\pi i l_3 m_3}{N_3}} \quad (3.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\Psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\Psi_{\vec{k}, v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır. Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, $\vec{k}$ vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltanyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü,

potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iterativi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bundan sonra $H\Psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağrılır. Son olarak; özuyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir.

Bu tezde bilgisayarla yapılan hesaplamalarda Şekil 2.12'de görülen algoritma diyagramı kullanılmıştır (Li, 1994; Payne ve ark., 1992) Literatür bildirişlerinde anlatılan daha önceki çalışmalara göre B1(NaCl) yapıdaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin yapısal, elektronik, fonon ve elastik hesaplamaları bulgular bölümünde gösterilmiştir.

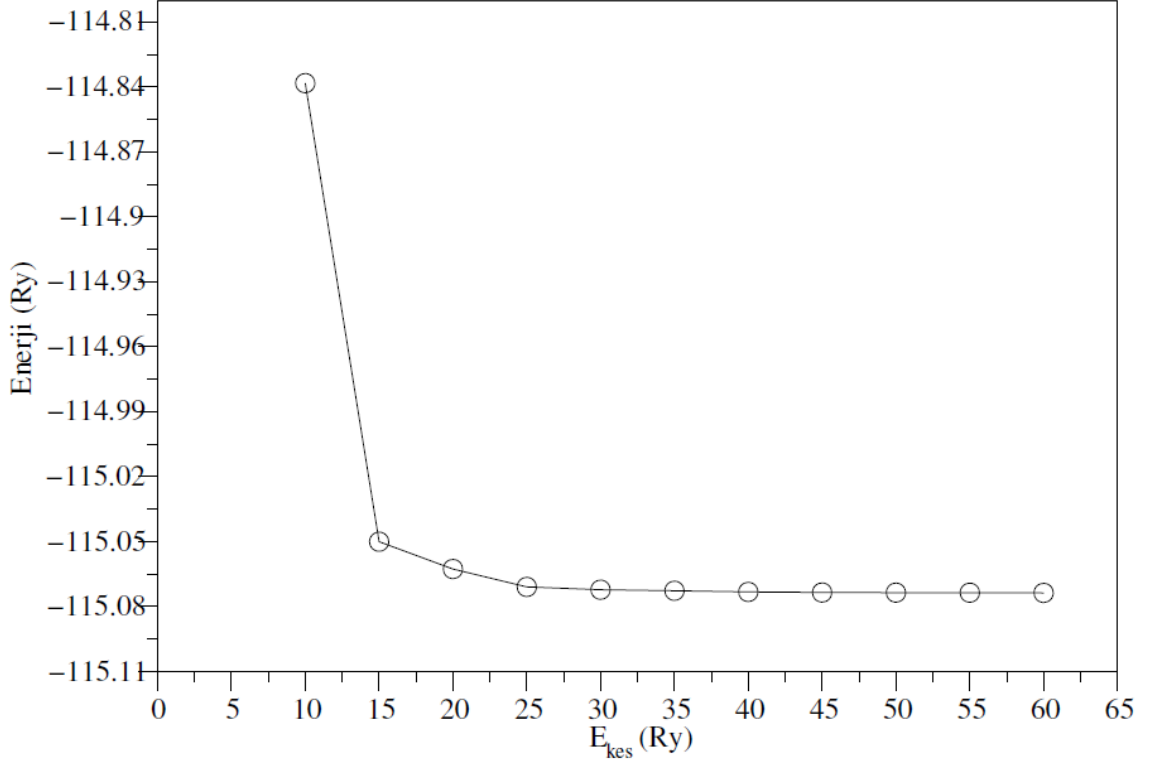
4. BULGULAR

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında NaCl (B1) yapısındaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin yapısal, elastik, elektronik ve dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi ile Pseudo Potansiyel (PP) yaklaşımı ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) kullanılarak hesaplandı. Bu bileşiklerin örgü sabitleri, hacim modülleri, hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu fiziksel büyüklükler daha önce hesaplanmış çalışmalar ile Çizelge 4.1'de karşılaştırıldı. Yoğunluk fonksiyonu pertürbasyon teorisine dayalı lineer tepki yaklaşımı içinde hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak elektronik bant yapıları ve fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı. Daha sonra atomik titreşimlerin yerdeğiştirme vektörleri ScS bileşiği için Γ ve X simetrik noktalarında bazı fonon modları için detaylı bir şekilde çizildi.

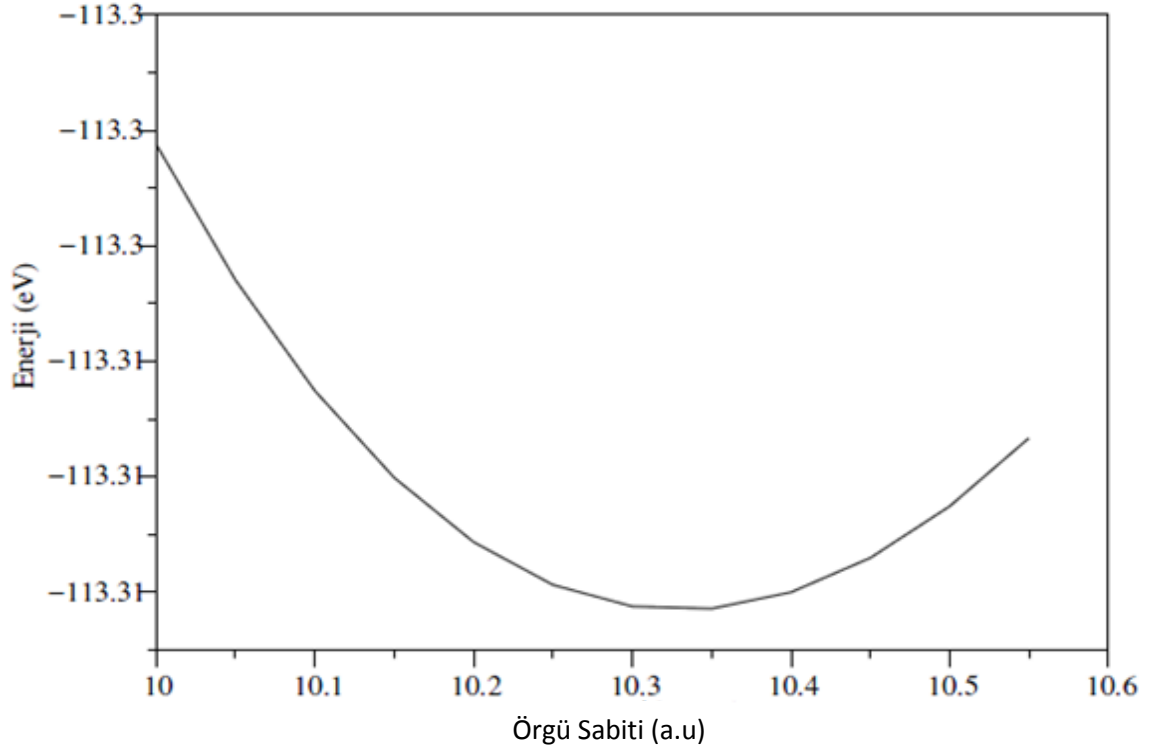
NaCl (B1) yapısındaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin hesaplamaları (Wang ve Ye, 2003) tarafından önerilen şema kullanılarak Quantum-ESPRESSO paket programı kullanılarak genelleştirilmiş eğim yaklaşımı uygulanarak yapıldı. Khon-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Khon-Sham denklemlerinin öz uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde özel $\vec{k}$ -noktaları kullanılarak 40 Ryd'lik kesme enerjisine kadar hesaplandı. Elektronik yük yoğunluğu 480 Ryd olarak alınmıştır. Bu hesaplama Fermi yüzeyine kadar Smearing tekniği (Methfessel ve Paxton, 1989) ile yapıldı. Smearing parametresi $\sigma = 0.05$ Ryd alındı. $\vec{k}$ -uzayında integraller hesaplanırken 8x8x8 Chadi Cohen tipi (Chadi ve Cohen, 1973) 40 tane $\vec{k}$ -noktası üzerinde toplama işlemi uygulandı.

Şekil 4.1. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiği için farklı $\vec{k}$ -noktalarına karşılık gelen enerji değerlerinin gösterimi.

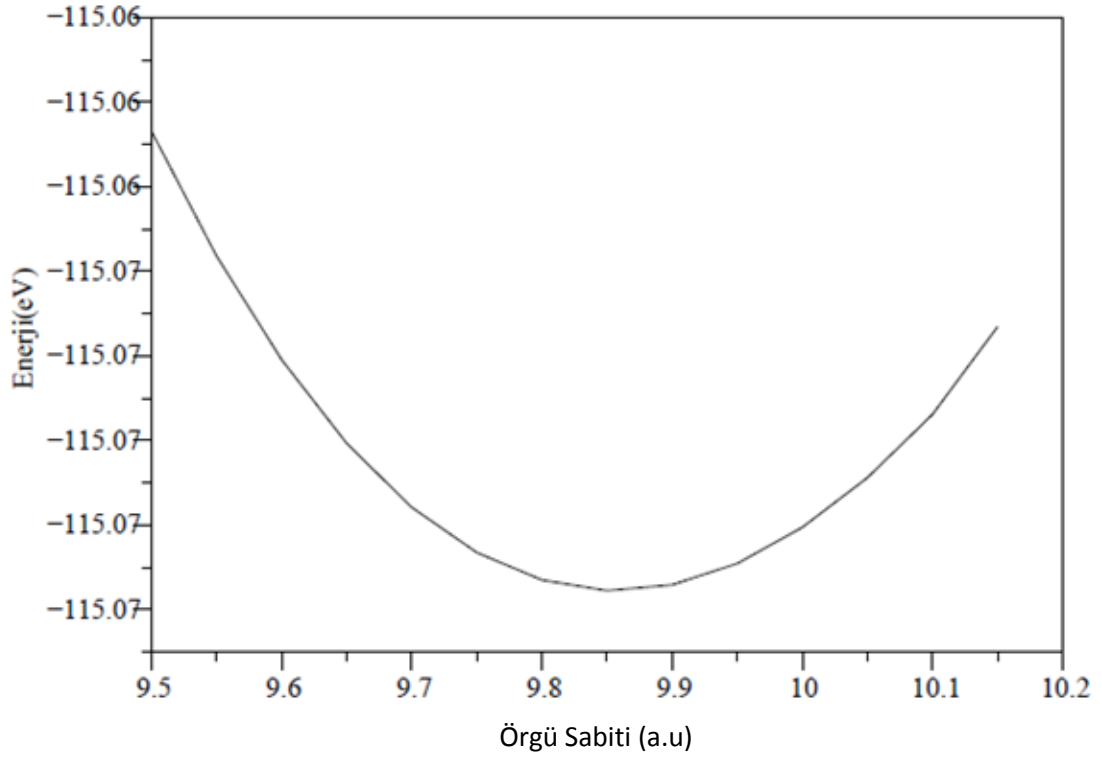


Şekil 4.2. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiği için GEY'deki toplam enerji-kesme enerjisi eğrisi.

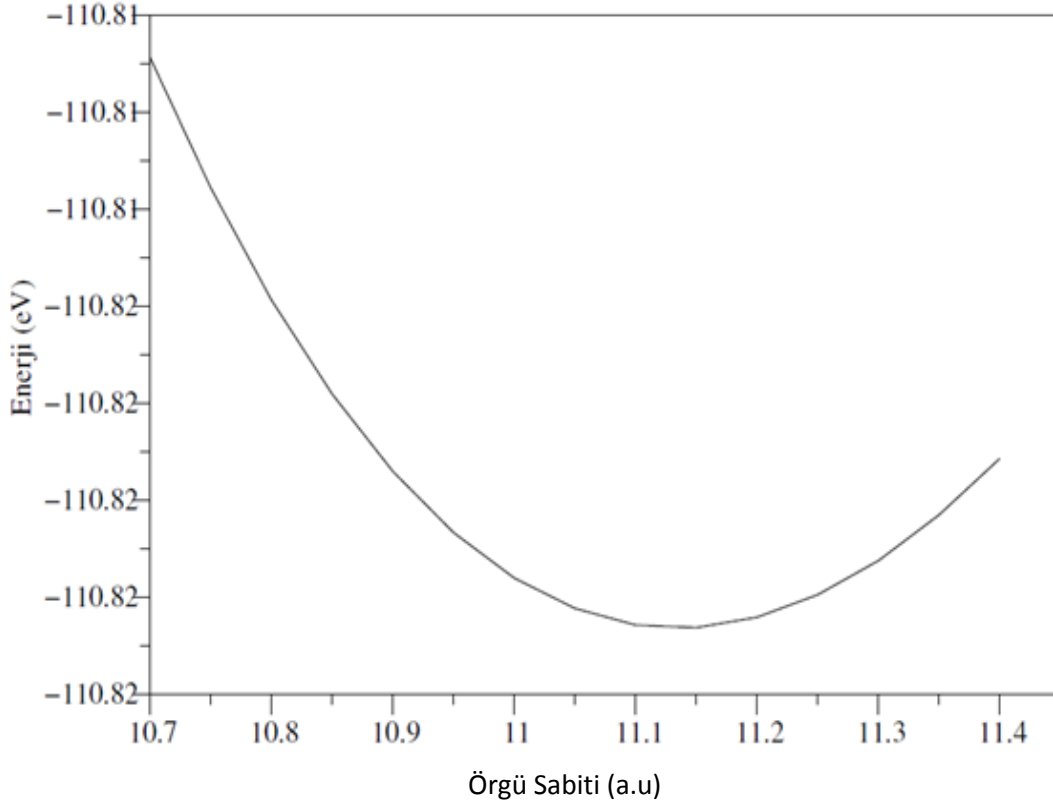
NaCl (B1) yapısındaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini belirlemek için kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplandı. Bu enerji değerlerinde Murnaghan denklemleri (Murnaghan, 1944) yardımıyla örgü sabiti α , hacim modülü B ve hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi B' hesaplandı. Bu hesaplamalar daha teorik sonuçlar ile birlikte Çizelge 4.1'de verildi. Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de her üç kristalin 40 Ryd'lik kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. ScS ve ScSe için hesaplanan örgü sabitleri 5.217 Å ve 5.466 Å 'dur. Bu değerler teorik olarak hesaplanan değerler ile çok iyi uyum göstermektedir. ScTe için hesaplanan örgü sabiti 5.893 Å 'dır. ScTe için literatürde örgü sabiti bulunmadığı için karşılaştırılamadı.



Şekil 4.3. B1(NaCl) yapısında ScS bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.



Şekil 4.4. B1(NaCl) yapısında ScSe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.



Şekil 4.5. B1(NaCl) yapıda ScTe bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin toplam enerjisi.

ScS ve ScSe için hesaplanan B , C_{11} , C_{12} ve C_{44} değerler Çizelge 4.1'de verildi. Hesaplanan bu literatürdeki değerlerle karşılaştırıldı. Bu karşılaştırmaya göre C_{11} ve C_{12} değerleri literatürdeki değerler ile uyumlu iken, C_{44} değerleri farklı bulunmuştur. Bunun sebebi literatürde hesaplanan C_{44} değeri farklı bir yöntemle hesaplanmış olmasından kaynaklanıyor. ScTe için hesaplanan elastik sabitleride yine bu çizelgede gösterilmiştir. Ancak literatürde bu sonuçlar olmadığı için karşılaştırılamamıştır.

Çizelge 4.1. Hesaplanan örgü sabitleri ($\text{\AA}$), hacim modülleri (GPa), hacim modülünün basınca göre birinci dereceden türevi, ikinci mertebeden elastik sabitleri (GPa) ve B1 yapındaki ScS, ScSe ve ScTe için Γ noktasındaki fonon frekansları (THz)

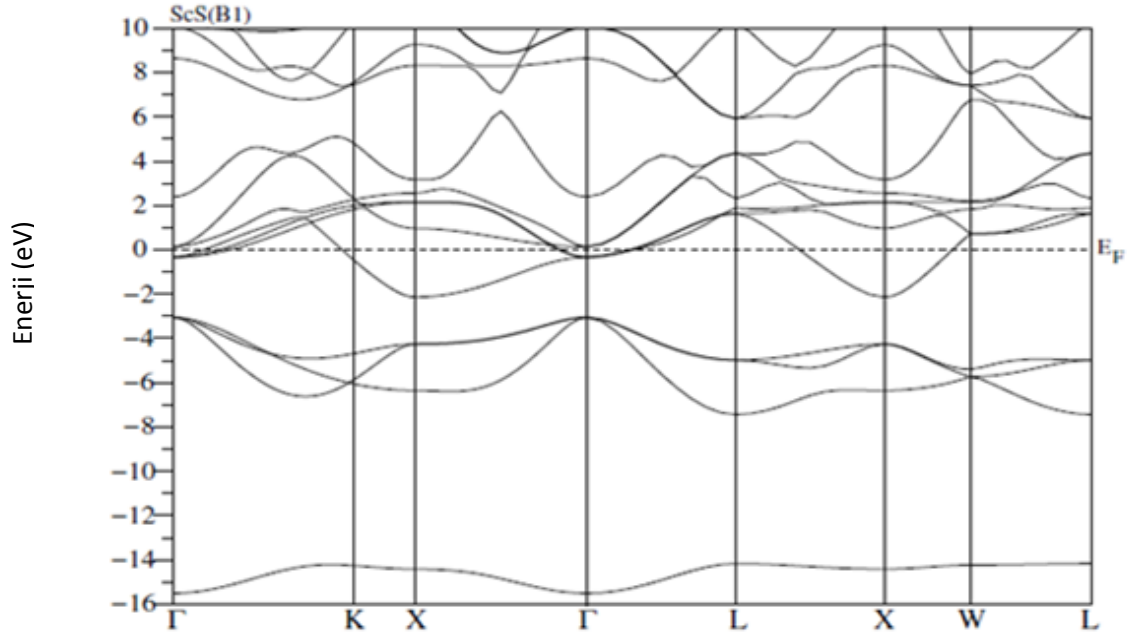
Malzeme	Referans	$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	dB/dP	C_{11}	C_{12}	C_{44}
ScS	GEY (Bu Çalışma)	5.217	102.8	3.37	239.81	32.06	38.61
	Teori (Maachou ve ark., 2011)	5.199	103 ± 11	3.51	287.07	29.46	126.83
ScSe	GEY (Bu Çalışma)	5.466	84.0	4.33	200.36	26.12	27.02
	Teori (Maachou ve ark., 2011)	5.385	95.92	3.64	239.76	23.99	104.50
ScTe	GEY (Bu Çalışma)	5.893	63.5	4.27	173.03	19.38	14.55

4.3. ScS, ScSe ve ScTe Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

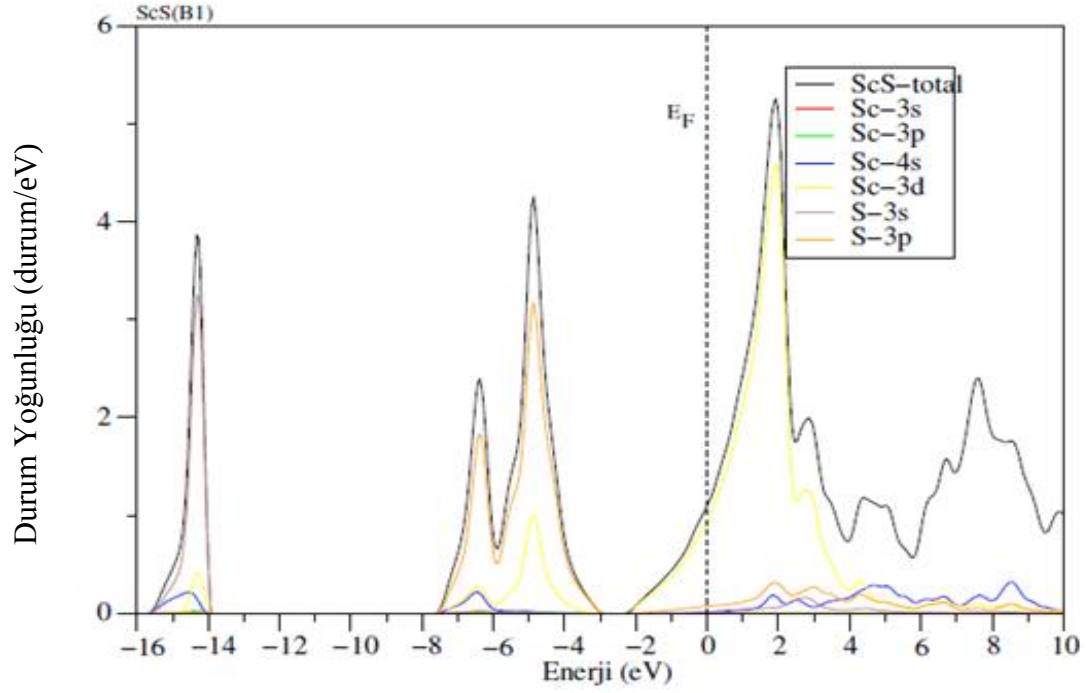
B1(NaCl) yapındaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin elektronik bant yapıları toplam ve parçalı durum yoğunlukları hesaplandı. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları hesaplanırken daha önce denge durumunda belirlenen örgü sabitleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Brilluon bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca aşağıda Şekil 4.6, Şekil 4.8 ve Şekil 4.10'da gösterildi. Her üç bileşiğin elektronik bant yapıları birbirine benzemektedir. ScS için Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, valans bandı ile iletkenlik bandı arasında yasak enerji aralığı bulunmamaktadır. Valans ve iletkenlik bantlarının iç içe geçtiği bir çok noktada fermi seviyesini kestiği görülmektedir. Dolayısıyla ScS bileşiği metalik karakter göstermektedir.

Şekil 4.7'de ScS bileşiğinin tam ve parçalı elektronik durum yoğunlukları verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi durum yoğunluğu üç kısımdan oluşmaktadır. Düşük valans bant bölgesi -16 ve -14 eV aralığındadır. Bu bantların büyük çoğunluğu S-3s bandından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında az bir miktar Sc-4s ve Sc-3d bandından gelmektedir. Valans bandının ikinci bölgesi hemen fermi seviyesinin aşağısında -7.5 ile -3 eV aralığındadır. Bu bantların büyük çoğunluğu S-3p az bir miktar Sc-3d ve Sc-4s bantlarından gelmektedir. Fermi seviyesi civarında ise baskın olan bant Sc-3d bandıdır. Bunun yanında az bir miktar S-3p bandı katkıda bulunmaktadır. ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin fermi seviyesindeki durum yoğunlukları sırasıyla 1.08, 1.27 ve 1.62 durum/eV olarak bulunmuştur. Bu bileşikler için fermi seviyesindeki elektron durum yoğunluğu büyük çoğunluğu ScS için Sc-3d ve S-3p bandından ScSe için Sc-3d ve Se-

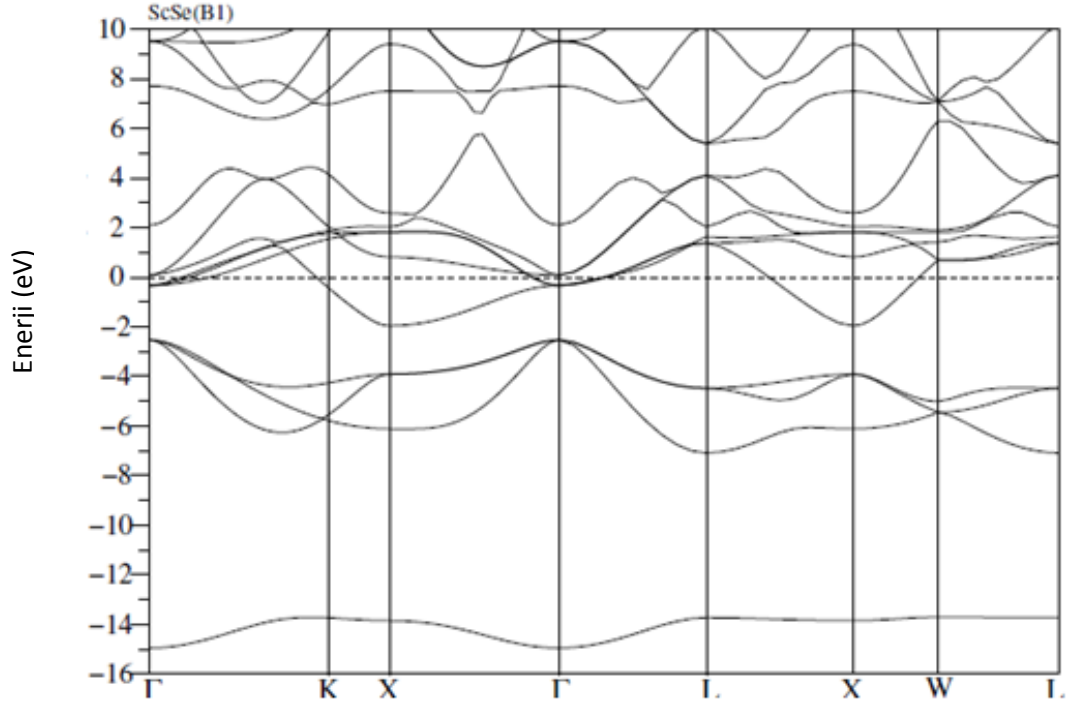
4p bandından ve ScTe için Sc-3d ve Te-5p bandından gelmektedir. Bu üç malzemeninde metalik karakterde olduğu anlaşılmaktadır.



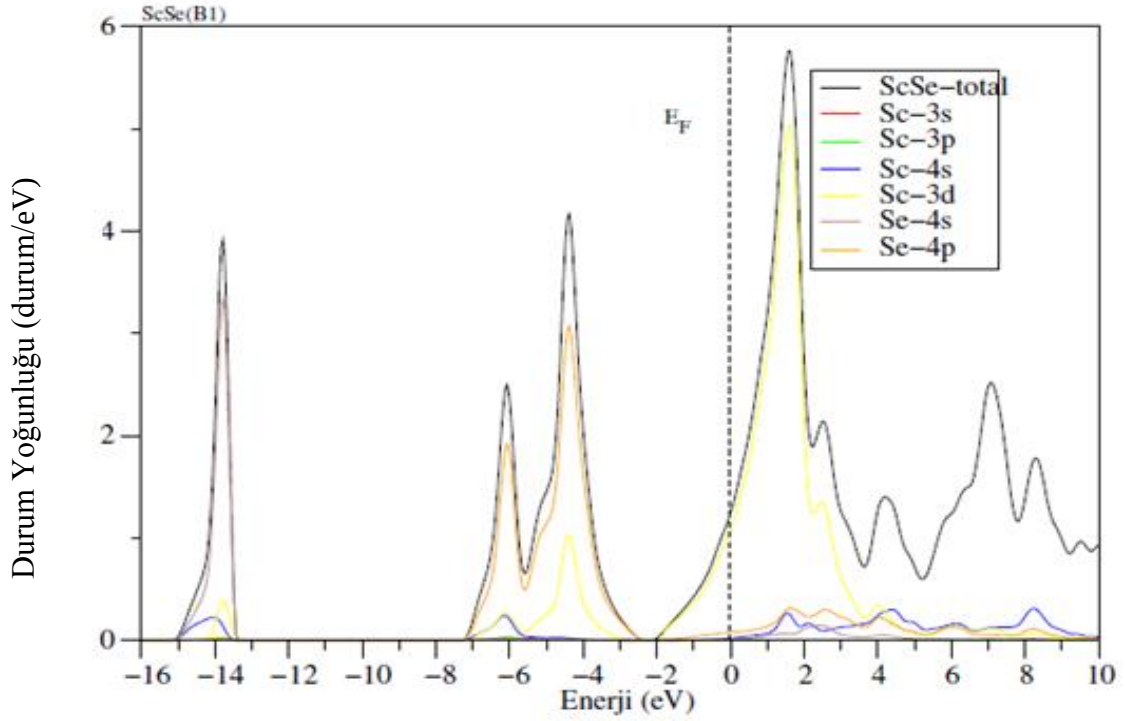
Şekil 4.6. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin elektronik bant yapısı.



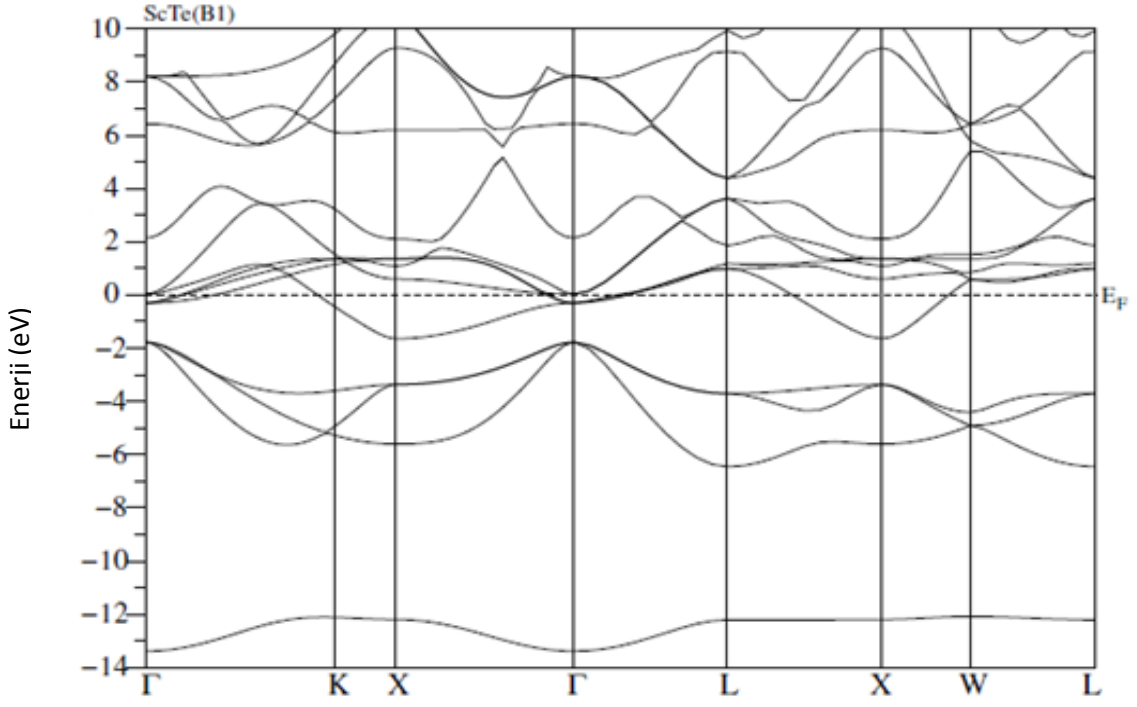
Şekil 4.7. B1(NaCl) yapıdaki ScS için toplam ve parçalı durum yoğunluğu.



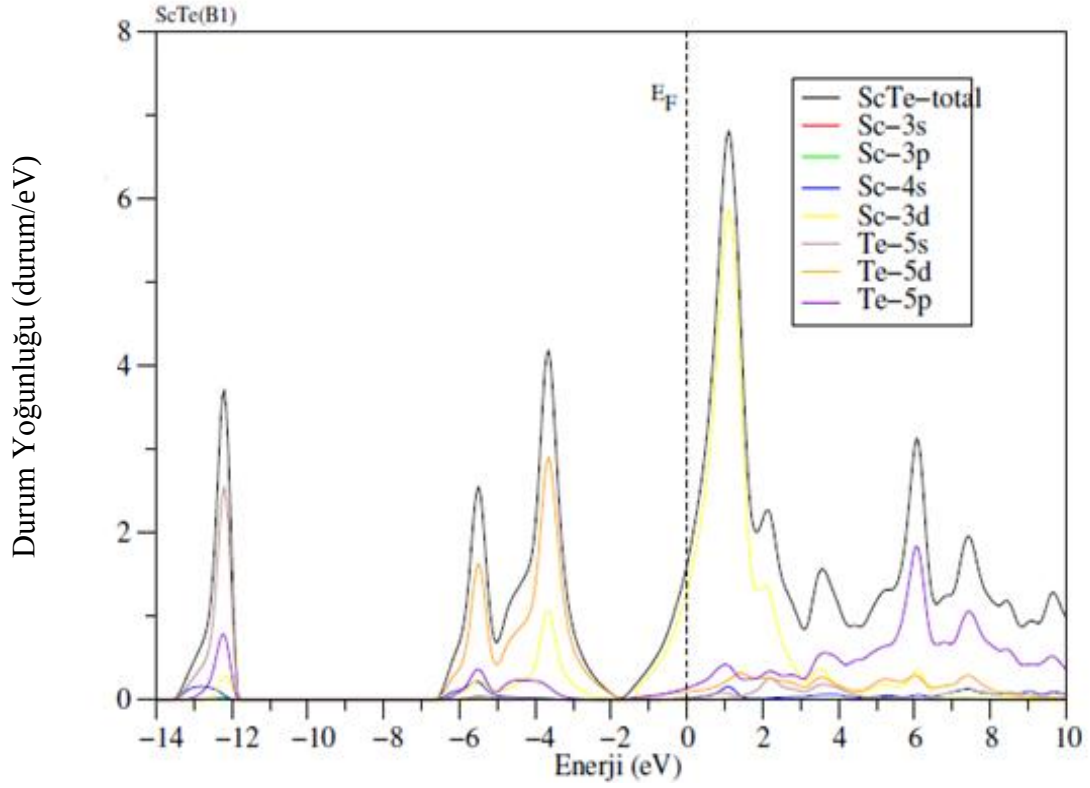
Şekil 4.8. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScSe bileşiğinin elektronik bant yapısı.



Şekil 4.9. B1(NaCl) yapıdaki ScSe için toplam ve parçalı durum yoğunluğu.



Şekil 4.10. Yüksek simetri yönleri boyunca B1(NaCl) yapıdaki ScTe bileşiğinin elektronik bant yapısı.



Şekil 4.11. B1(NaCl) yapıdaki ScTe çin toplam ve parçalı durum yoğunluğu.

4.4. ScS, ScSe ve ScTe Bileşiklerinin Fonon Özelliklerinin Hesaplanması

B1(NaCl) yapısındaki ScS, ScSe, ScTe bileşiklerinin birim hücresinde iki tane atom vardır. Her atom üç serbestlik derecesine sahip olduğu için üçü akustik, üçü optik olmak üzere toplam 6 tane fonon frekans değeri bulunmaktadır. Γ , X ve Γ , L yüksek simetri yönlerinde enine akustik (TA) ve enine optik (TO) fonon modları (frekansları) ikili dejeneredir. Dolayısıyla dörde düştüğü görülmektedir. Bu malzemelerin üçüde metalik olduğu için enine optik ile boyuna optik fonon modları Brillouin bölgesi merkezinde üçlü dejeneredir. Bu bileşiklerin NaCl yapısında fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca aşağıda Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de çizilmiştir.

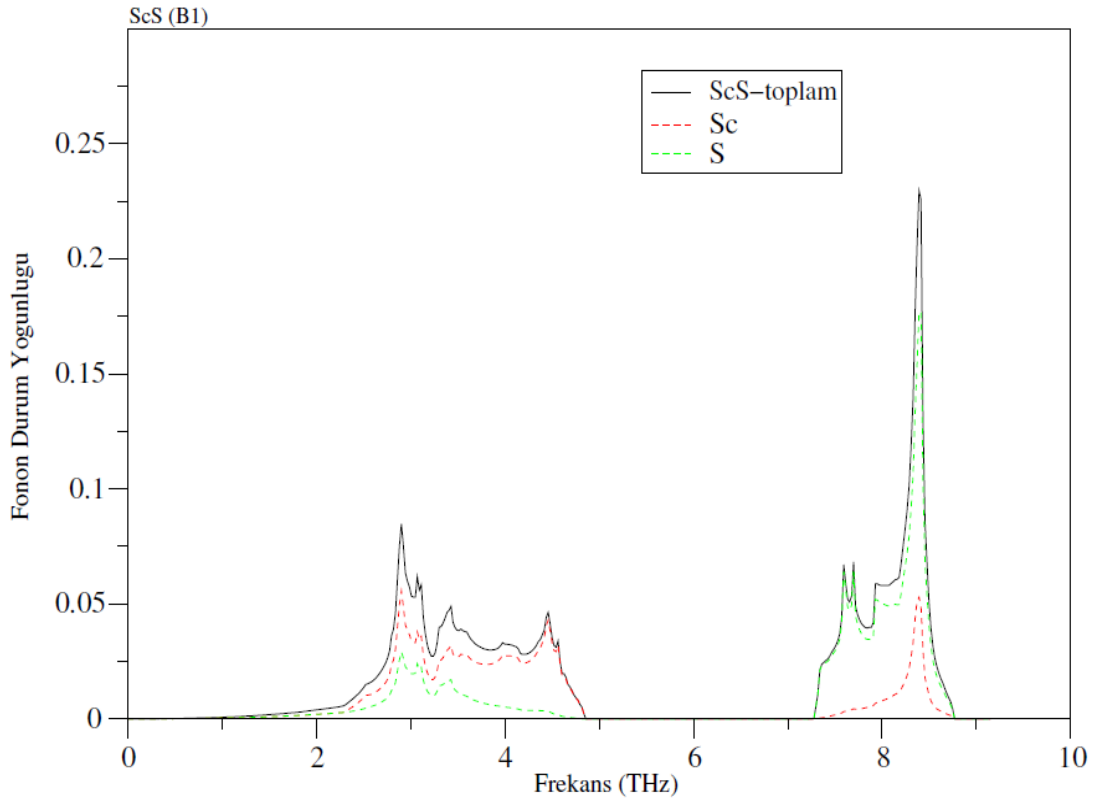
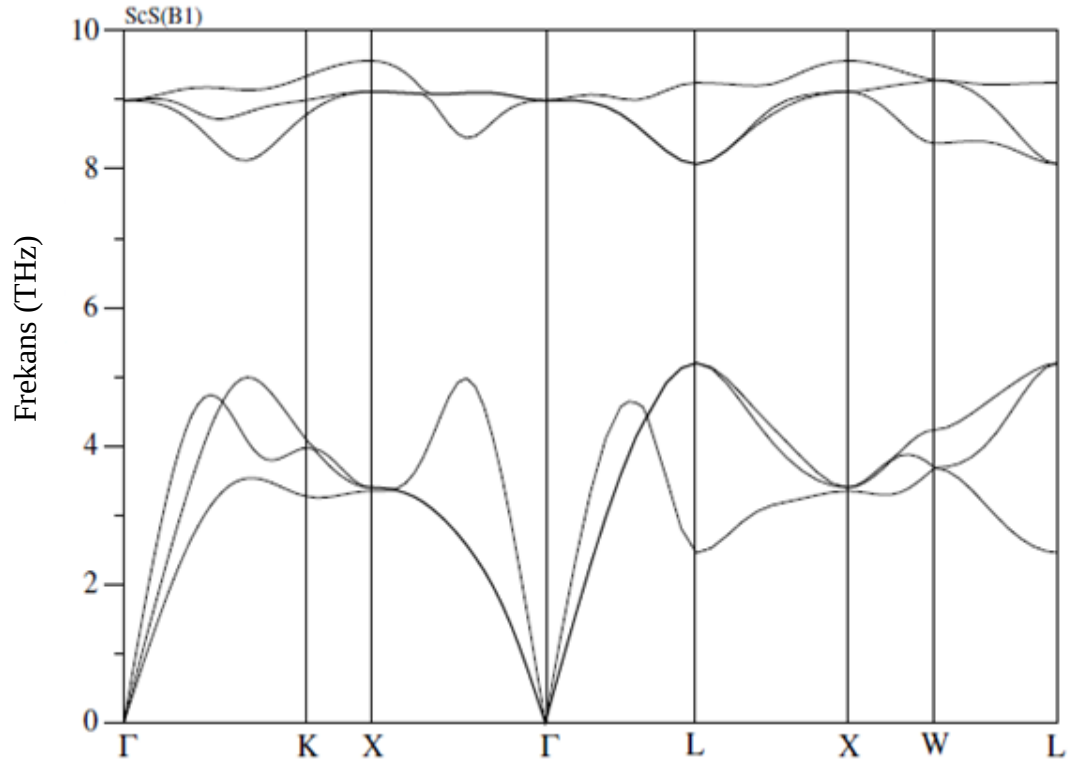
ScS ve ScSe bileşiklerinin Γ noktasındaki optik fonon modları sırasıyla 8.99 ve 6.77 THz olarak hesaplandı. ScS için X noktası titreşim frekansları, 3.34, 3.39, 9.11 ve 9.5 THz olarak hesaplandı. ScS için L noktası titreşim frekansları, 2.45, 5.19, 8.07 ve 9.24 THz olarak hesaplandı. ScSe için X noktası titreşim frekansları, 1.47, 2.07, 6.47 ve 6.77 THz olarak hesaplandı. ScSe için L noktası titreşim frekansları, 2.45, 5.19 8.07 ve 9.24 THz olarak hesaplandı. ScS için Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' de Γ ve X noktalarındaki bu fonon modlarının yerdeğiştirme vektörleri verildi. Sc ve S için atomik titreşim yönleri oklarla gösterildi.

ScS bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi bir çok ilginç özellik göstermektedir. ScS bileşiği için fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü gibi, akustik fonon modları ile optik fonon modları arasında 2.54 THz lik bir bant aralığı vardır. Γ -L boyunca LA fonon modu, TA fonon modlarını keserek geçmektedir. Diğer yandan Γ -X yönü boyunca, orta noktaya yakın LA fonon modu bir tepe oluşturmuşken, LO modu bir dip oluşturmaktadır. Şekil 4.12'de ScS'nin fonon durum yoğunluğu eğrisinde görüldüğü gibi fonon durum yoğunluğu iki bölgeden oluşmaktadır. Akustik fonon bölgesi, 0 ile 5.21 THz aralığındadır. Optik fonon bölgesi 7.75 ile 9.37 THz aralığındadır. Akustik fonon bölgesinde ağır atom daha çok titreşirken, optik fonon bölgesinde hafif atom daha çok titreşir. Optik fonon bölgesinde maksimum pik LO fonon modunun yatay olmasından kaynaklanmaktadır.

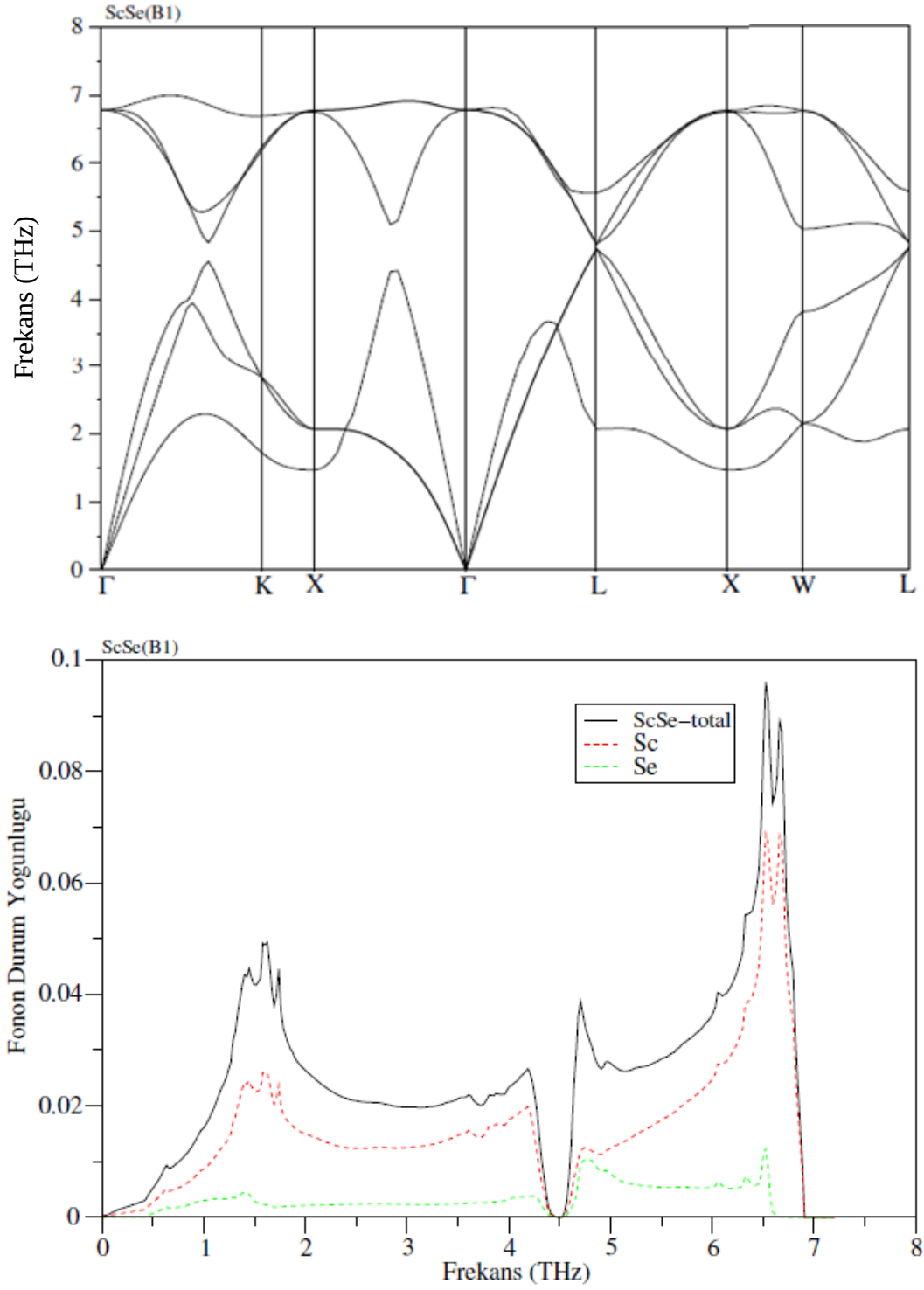
ScSe bileşiği için fonon dispersiyon eğrileri tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. ScSe nin akustik fonon modları ile optik fonon

modları arasında 0.1 THz lik bir enerji aralığı vardır. ScS den farklı olarak, ScSe'nin optik fonon modları dalga vektörüne göre daha çok dispersiyon göstermektedir. ScS'ye benzer olarak ScSe de Γ -X yönü boyunca LA fonon modu $q = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0.5)$ 'te bir tepe (dönüm noktası) oluşmuştur. Durum yoğunluğu eğrisinde görüldüğü gibi optik fonon bölgesinde hafif atomun titreşimleri daha baskındır.

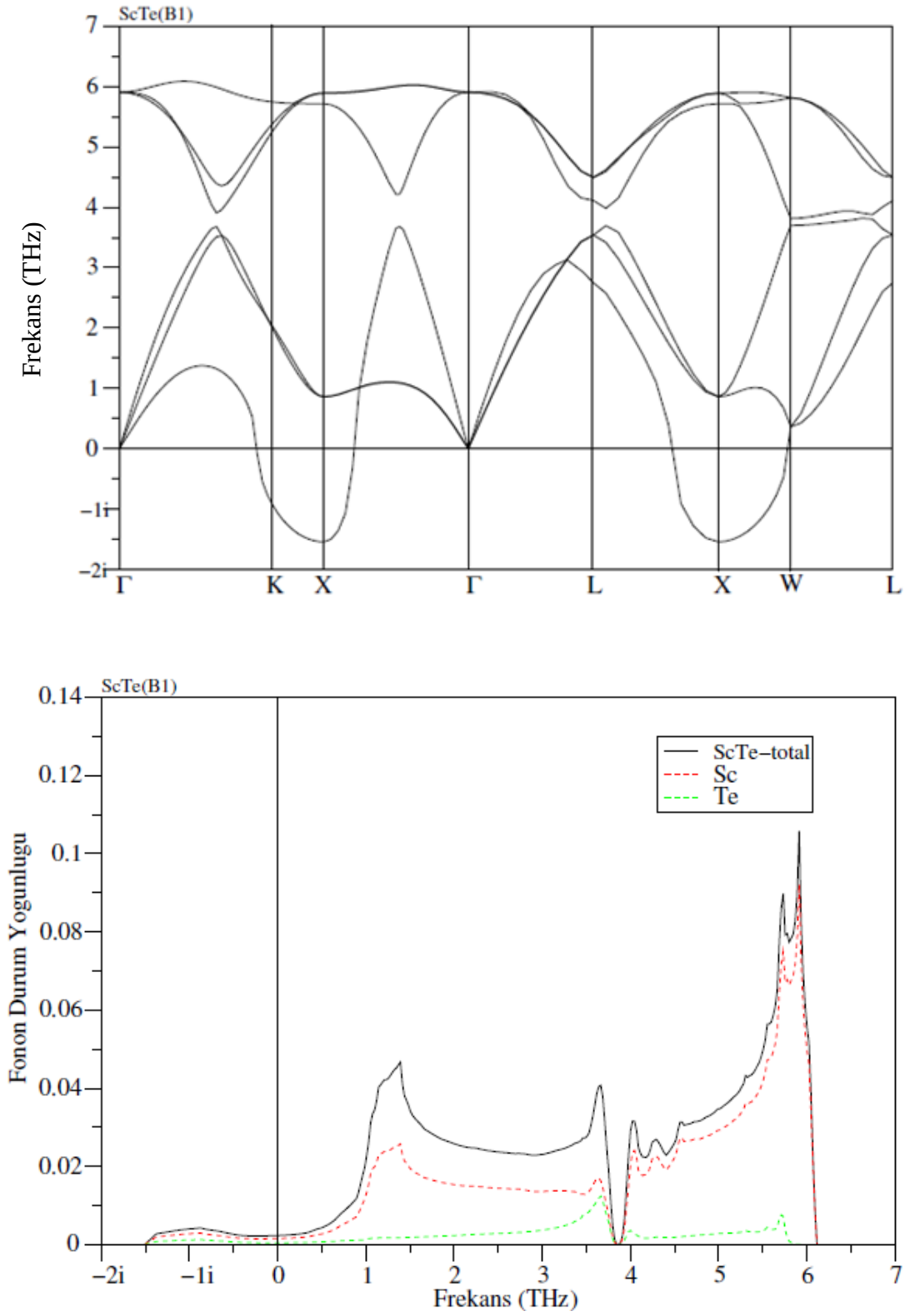
ScTe için hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi, tam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.14'de verildi. Fonon dispersiyon eğrisinden görüldüğü gibi X noktasındaki LA fonon modu imajiner frekans almaktadır. Bu imajiner frekanslar tam ve parçalı durum yoğunluğu grafiğinde -1.5 THz'e kadar düşmektedir.



Şekil 4.12. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.



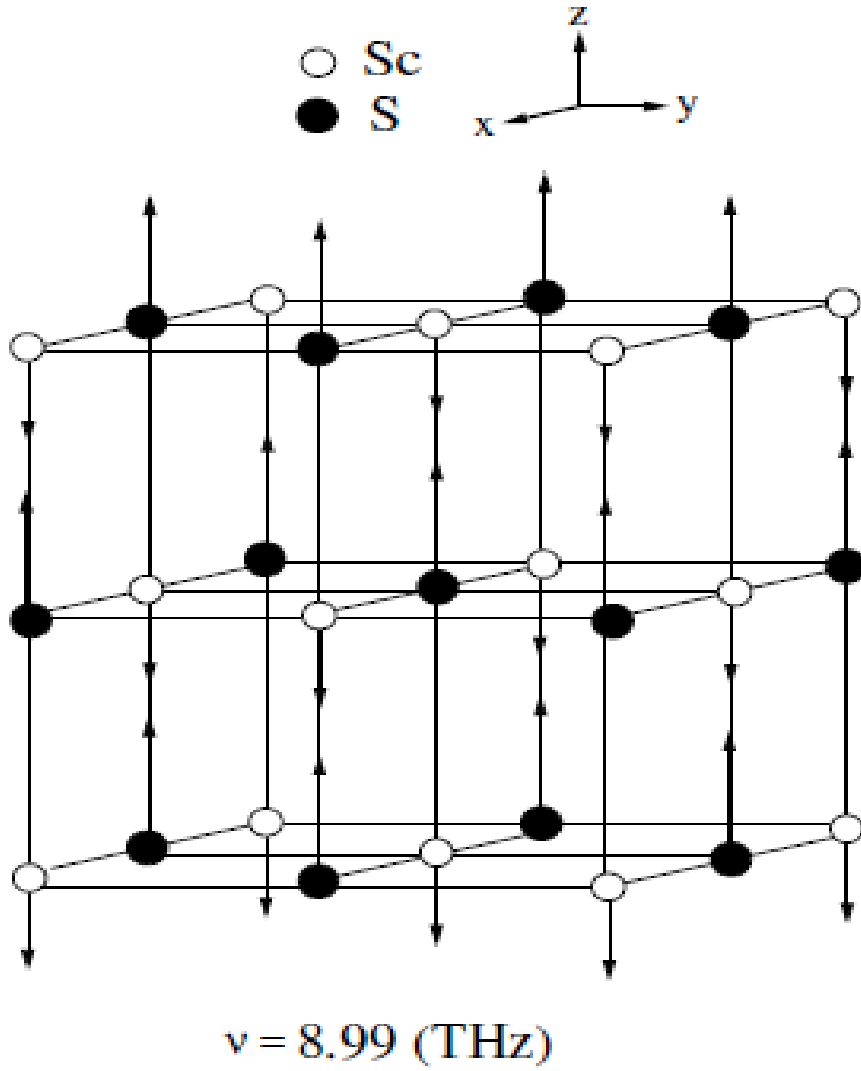
Şekik 4.13. B1(NaCl) yapıdaki ScSe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.14. B1(NaCl) yapıdaki ScTe bileşiğinin yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon dispersiyon ve fonon parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

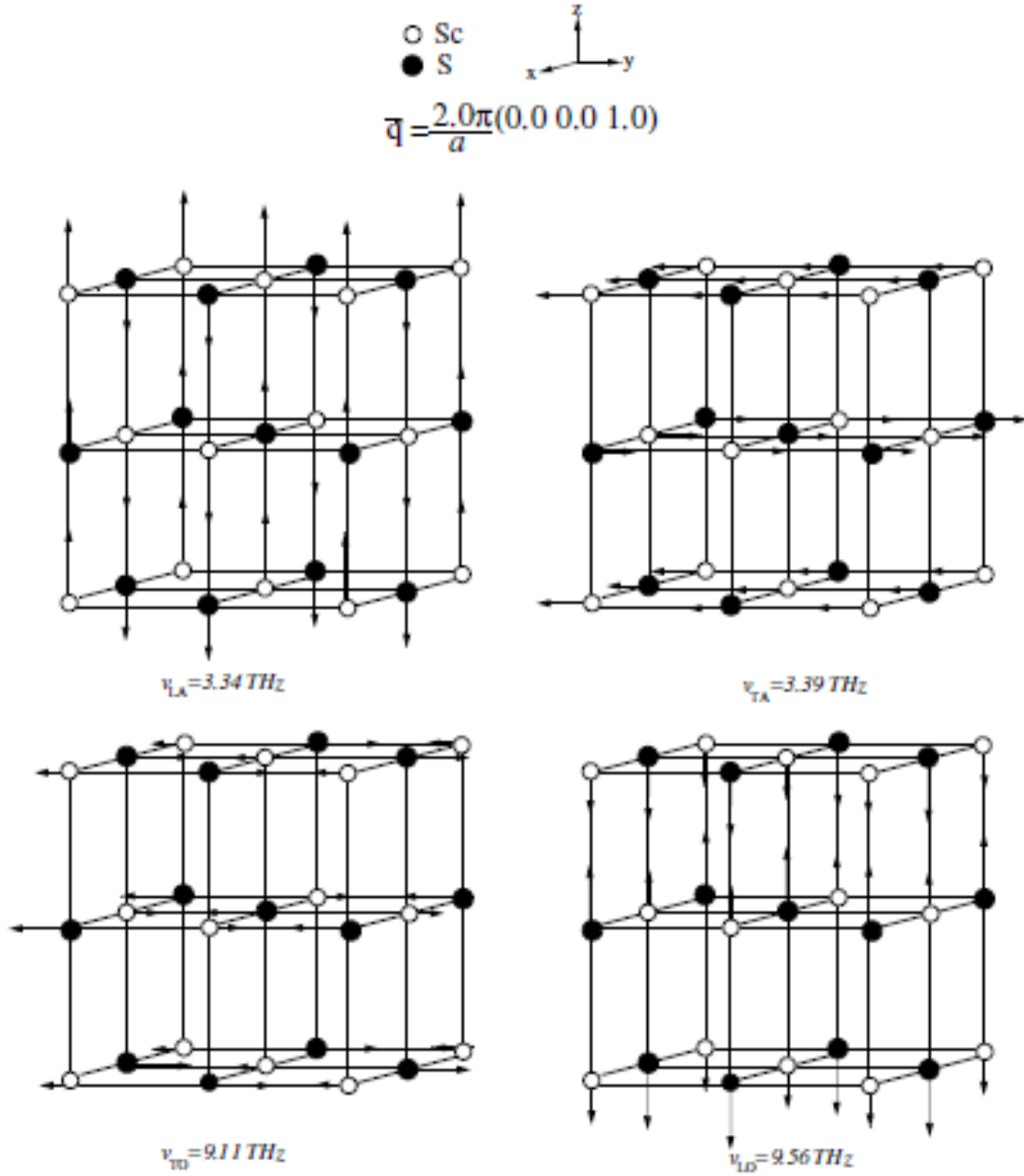
Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da ScS için atomik titreşim yönleri vektörlerle gösterilmiştir. Bu yer değiştirme vektörlerinin büyüklüğü söz konusu atomun titreşime olan katkısı ile orantılıdır.

Bu şekilde ScS bileşiğinin Γ noktasındaki titreşimleri z-ekseni doğrultusunda Sc ve S atomlarının zıt yönlü titreşimlerini içerir.



Şekil 4.15. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin Γ noktasındaki fonon modlarının şematik gösterimi.

Şekil 4.16'da ScS'nin X noktasındaki LA, TA, LO ve TO fonon modlarının yerdeğiştirme vektörleri çizilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi akustik fonon modlarında Sc atomunun titreşimleri büyük iken, optik fonon modlarında S atomunun titreşimleri daha büyüktür.



Şekil 4.16. B1(NaCl) yapıdaki ScS bileşiğinin X noktasındaki LA, TA, LO ve TO fonon modlarının şematik gösterimi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada B1(NaCl) yapıdaki ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin yoğunluk fonksiyonel teorisini temel alan Quantum-ESPRESSO programı yardımıyla yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri incelendi.

Bu bileşiklerin örgü sabitlerinin değerleri, ScS için 5.217 Å , ScSe için 5.466 Å ve ScTe için 5.893 Å olarak hesaplandı. ScS ve ScSe için hesaplanan örgü sabitlerinin değerlerinin teorik sonuçlarla çok iyi uyum gösterdiği Çizelge 4.1'de görülmektedir. ScTe için deneysel sonuç bulunmadığı için kıyaslanamamıştır. Farklı örgü sabiti değerleri için elde edilen toplam enerjilerden yararlanılarak hacim modülleri B ve hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri ($\frac{dB}{dp}$) hesaplandı. ScS ve ScSe için hesaplanan hacim modülleri ve hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri ($\frac{dB}{dp}$)'de literatürdeki değerlerle karşılaştırıldı ve iyi bir uyum gösterdiği Çizelge 4.1'de görülmektedir. B1(NaCl) yapısındaki ScTe için literatür verilerindeki yetersizliklerden dolayı karşılaştırma yapılamamıştır.

Yapısal özelliklerin yanı sıra ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin B1(NaCl) yapıdaki elektronik bant eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplanarak şekli çizilmiştir (Şekil 4.6- Şekil 4.8- Şekil 4.10). Bunun yanında elektronik katkının daha iyi bir şekilde görülebilmesi için parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.7, Şekil 4.9 ve Şekil 4.11'de çizilmiştir. ScS, ScSe ve ScTe'nin elektronik bant eğrilerinden görüldüğü gibi Fermi enerji seviyesini kestiği, valans ve iletkenlik bantları iç içe geçtiği için metalik olduğu anlaşılmaktadır. Bulunan elektronik durum yoğunluğu sonuçları Fermi seviyesindeki durum yoğunluğunun büyük çoğunluğu ScS için Sc-3d ve S-3p bandından, ScSe için Sc-3d ve Se-4p bandından ve ScTe için Sc-3d ve Te-5p bandından gelmektedir. Bu üç malzemede iletkenlik.

ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin Fermi seviyesindeki durum yoğunlukları sırasıyla 1.08, 1.27 ve 1.62 durum/eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan elektronik özellikler de literatürdeki Maachou ve arkadaşlarının yaptığı çalışma ile karşılaştırıldı. Maachou ve arkadaşları ScS için 1 durum/eV ve ScSe için 1.12 durum/eV olarak

hesaplamış (Maachou ve ark., 2011). Karşılaştırma sonucu hesaplanan değerlerin uyumlu olduğu görülmektedir.

ScS, ScSe ve ScTe bileşiklerinin B1(NaCl) yapısındaki titreşim özellikleri fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri yüksek simetri yönleri boyunca hesaplandı. Hesaplanan sonuçlar Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de çizilerek gösterildi. Ayrıca ScS için yüksek simetri noktalarında (Γ ve X) bazı akustik ve optik fonon frekanslarının yer değiştirme vektörleri ayrıntılı bir şekilde Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da çizildi. Ayrıca ScS ve ScSe'nin bütün fonon modlarının pozitif olduğu gözlenmiş, ancak ScTe için X noktasında LA fonon modu imajiner frekans değeri almıştır. Bundan dolayı bu bileşiğin dinamik olarak kararsız olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., Giannozzi, P., 2001. Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory. **Rev. Mod. Phys.**, **73**:515-562
- Becke, A. D., 1988. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. **Phys. Rev.**, **A38**: 3098-3100.
- Böttger, H., 1962. **Principles of The Theory of Lattice Dynamics**. Akademie-Verlag, Berlin.
- Burdett, J. K., Sevov, S., ve Mryasov, O. N., **J. Phys. Chem.** 1995.99.2696-2700
- Burns, G., 1925. **Solid State Physics**. Academic Press, New York. 140-165.
- Ceperley, D. M., Alder, B. I., Alder, J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.**, **45p**. 566.
- Chadi, D. J. and Cohen, M. L. “Special Points in the Brillouin Zone”, **Phys. Rev. B**, **8**: 5747-5753 (1973).
- De Cicco, P.D., Johnson, F. A., 1969. The Quantum Theory of Lattice Dynamics. IV. **Proc. R. Soc. London Ser. A.**, 310: 111.
- Feynman, R.P., 1939. Forces in Molecules. **Phys. Rev.**, **56**: 340-343.
- Fulde, P. 1991. **Electron Correlations in Molecules and Solids**. Springer-Verlag, Berlin. 240-300.
- Gonze, X., Vigneron, J.P., 1989. Density-Functional Approach to Non Linear Response Coefficients of Solids. **Phys. Rev. B.**, **39**: 13120-13128.
- Harrison A. H., “**Electronic Structure and the Properties of Solids**”, *Freeman*, 407-425 (1966).
- Hellmann, H., 1937. Einführung in die Quantenchemie. **Deticke, Leipzig**, **78**: 75-155.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, **136**: B864-B867.
- Jones, R. O., Gunnarsson, O., 1989. The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. **Rev. Mod. Phys.**, **61**: 689-746.
- Kittel, C., 1986. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley Sons, Inc., 63-65.

- Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**: A1133 - A1138.
- Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G., "Develonpent of the Colle-Salvetti correlation formula into a fonctional on the electron density", *Phys. Rev. B*, **37**: 785-789 (1988)
- Li, M. F., 1994. *Modern Semiconductor Quantum Physics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 75-76.
- Maachou, A., Aboura, H., Amrani, B., Khenata, R., Omran, B. S., Dinesh Varshney. Structural stabilities, elastic and thermodynamic properites of Scandium Chalcogenides via first-principles calculations. *Elsevier*. **50** (2011).
- Mehl M. J., "Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Licompounds", *Phys. Rev .B*, **47**: 2493-2500 (1993).
- Martin, R. M., "*Electronic Structure*", *Cambridge University Press*, Cambridge, 73-85 (2004).
- Methfessel, M., Paxton A. T., 1989. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Phys. Rev. B*, **40p**. 3616.
- Murnaghan, F. D., 1994. The compressibility of media under extreme pressure. *Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **50**: 697.
- Pavone, P., 1990. *Lattice Dynamics of Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory* (Ph.D. Thesis). SISSA, Trieste, 16-18.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. , Joannopoulos, J.D., 1992. Iterative Minimization Techniques for Ab-Ïnitio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64** (4): 1052-1056.
- Peiris M. S., Green M. T., Heinz D. L., and Burdett K., 1996. Department of chemistry, Department of Geophysical Sciences, and The James Franck Institue, The Universty of Chicago, Illionis 60637. *Inorg. Chem.*, **35**: 6933-6936
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzenhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865-3868.
- Perdew, J. P., Wang, Y., 1992. Accurate and Simple Anatytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, **45**: 13244-13249.
- Perdew, J. P., Zunger, A., 1981. Self-Ïnteraction Correction to Density Functional Approximations for Many-Electron Systems. *Phys. Rev. B*, **23**: 5048–5079.

- Phillips, J.C., Kleinman L., 1959. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. ***Phys. Rev. B.***, **116**:287-294.
- Pick, R., Cohen, M.H., Martin, R.M., 1970. Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation. ***Phys. Rev. B.***, **1**: 910-920.
- Srivastava, G. P., 1990. ***The Physics of Phonon***. Adam Hilger, Bristol.
- Umrigar, C., Nightingale, M. P. and Runge, K. J., “A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors”, ***J. Chem. Phys.***, **99**:2865-2890 (1993).
- Varshney, D. Kaurav, Sharma, U. R K Singh ***Journal oh Alloys and Compounds***, 2006.
- Wang, S. Q., Ye, H. Q., 2003. First-Principle Study on Elastic Property and Phase Stability of III-V Compounds. ***Phys. Stat. Sol (b)***, **240**: 45.
- Yu, P. Y. and Cardona, M., "***Fundamentals of Semiconductors 1rd ed.***", Springer-Verlag, Berlin, 175-180 (1996).

ÖZ GEÇMİŞ

1979 yılında BAYBURT'da doğdum. İlkokulu Bayburt'da, orta ve lise eğitimini KOCAELİ'de tamamladım. Lisans eğitimini" Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi'nde" tamamladım. 2009 yılında "Van YYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda" yüksek lisans eğitimine başladım.