

**Al<sub>11</sub>Al<sub>2</sub> BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK YAPISININ VE TİTREŞİM  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ**

**Halit ALTUNTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
(FİZİK)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

155 712

**Ağustos 2004  
ANKARA**

Halit ALTUNTAŞ tarafından hazırlanan  $\text{AuAl}_2$  BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK YAPISININ VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR  
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından .....FİZİK..... Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

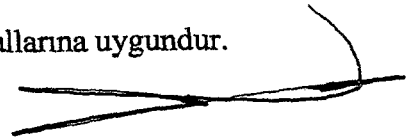
Başkan: : Prof. Dr. Süleyman ÖZCELİK

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



## İÇİNDEKİLER

|                                                              | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                    | i     |
| ABSTRACT.....                                                | ii    |
| TEŞEKKÜR.....                                                | iii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                    | iv    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                      | v     |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                 | vi    |
| 1. GİRİŞ.....                                                | 1     |
| 2. KURAMSAL TEMELLER.....                                    | 2     |
| 2.1. Katılarda Bant Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği..... | 2     |
| 2.1.1. Fonon kavramı.....                                    | 4     |
| 2.1.2. Kuantum mekaniksel yaklaşım.....                      | 5     |
| 2.1.3. Yarı-klasik yaklaşım.....                             | 5     |
| 2.1.4. Kristal titreşimlerinin normal modları.....           | 6     |
| 2.1.5. Akustik fononlar.....                                 | 7     |
| 2.1.6. Optik fononlar.....                                   | 9     |
| 2.2. Lineer Tepki ve Üç Boyutta Örgü Dinamiği.....           | 10    |
| 2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....                         | 15    |
| 2.3.1. Çok-cisim problemi.....                               | 16    |
| 2.3.2. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı.....                | 17    |
| 2.3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı.....                       | 19    |
| 2.3.4. Kohn-Sham (K-S) denklemleri.....                      | 20    |
| 2.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY).....                   | 23    |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.6. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY).....                                | 24 |
| 2.3.7. Lineer-Muffin-Thin-Orbital metodu.....                                    | 25 |
| 2.3.8. Full-Potansiyel Lineer Augmented düzlem dalga metodu.....                 | 26 |
| 2.4. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki.....                         | 28 |
| 2.5. Düzlem Dalga Pseudo-Potansiyel Metodu.....                                  | 29 |
| 2.5.1. Düzlem dalga gösterimi.....                                               | 29 |
| 2.5.2. Pseudo-potansiyel metodu.....                                             | 31 |
| 2.6. Elektron-İyon Etkileşimleri İçin Yerel Olmayan Potansiyel<br>Kullanımı..... | 33 |
| 2.7. Dielektrik Tensörünün Hesaplanması.....                                     | 35 |
| 2.8. Born Etkin Yükünün Hesaplanması.....                                        | 36 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                       | 38 |
| 3.1. Metallerde Rengin Oluşumu.....                                              | 38 |
| 3.2. Ara-metalik Bileşikler (Mor Renkli).....                                    | 39 |
| 3.3. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF).....                             | 41 |
| 3.4. PWSCF Programının Kod Yapısı.....                                           | 43 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....                                          | 49 |
| 4.1. AuAl <sub>2</sub> 'nin Örgü Sabitinin Hesaplanması.....                     | 49 |
| 4.2. AuAl <sub>2</sub> 'nin Elektronik Yapısının Hesaplanması.....               | 55 |
| 4.3. AuAl <sub>2</sub> 'nin Dinamiksel Özelliklerinin Hesaplanması.....          | 58 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                     | 62 |
| KAYNAKLAR.....                                                                   | 63 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                    | 67 |

**AuAl<sub>2</sub> BİLEŞİĞİNİN ELEKTRONİK YAPISININ VE TİTREŞİM  
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE  
İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Halit ALTUNTAŞ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağustos 2004**

**ÖZET**

Bu çalışma, AuAl<sub>2</sub>' nin yapısal ve elektronik özelliklerinin yerel yoğunluk yaklaşımı içinde ab initio psödopotansiyel çalışmasıdır. Hesaplanan örgü sabiti ve elektronik yapı son deneysel sonuçlarla iyi uyum içindedir. Yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi kullanılarak bu materyalin fonon spektrumu ve fonon durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Bölge merkezinde en yüksek optik fonon modu, Raman saçılması verisiyle oldukça iyi uyum içindedir. Ayrıca simetri noktalarında seçilen akustik ve optik fonon modlarının atomik yerdeğiştirme şekilleri de analiz edilmiştir.

**Bilim Kodu :404.05.01**  
**Anahtar Kelimeler :Yoğunluk fonksiyon teorisi, Pseudo-potansiyel, fonon, AuAl<sub>2</sub>**  
**Sayfa Adedi :67**  
**Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR**

**INVESTIGATION OF ELECTRONIC STRUCTURE AND VIBRATIONAL  
PROPERTIES OF THE  $\text{AuAl}_2$  COMPOUND WITHIN THE DENSITY  
FUNCTIONAL THEORY  
(M.Sc. Thesis)**

**Halit ALTUNTAŞ**

**GAZI UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
August 2004**

**ABSTRACT**

In this study present an ab initio pseudopotential study within the local density functional approximation of the structural and electronic properties of  $\text{AuAl}_2$ . The calculated lattice constant and electronic structure are in good agreement with recent experimental results. Using the density-functional perturbation theory, the phonon spectrum and density of states for this material are also calculated. The highest optical phonon mode compares very well with a Raman scattering data at the zone-center. We have also analyzed the atomic displacement patterns of selected acoustic and optical phonon mode at the symmetry points.

**Science Code :404.05.01**

**Key Words :Density functional theory, Pseudo-potential, Phonon,  
 $\text{AuAl}_2$**

**Page Number:67**

**Adviser :Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR**

## TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana her konuda yardımcı olan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR' a, hocalarıma, Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekan Yardımcısı Prof. Dr. Süleyman Özçelik' e ve Sakarya Üniversitesi' nden Doç. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ ve Araş. Gör. Sadık BAĞCI' ya, bana sürekli destek olan arkadaşlarıma, hayatımın her anında sevgisiyle ve desteğiyle yanımda olan Araş. Gör. Özge TÜZÜN'e ve TÜZÜN ailesine ve bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

| <b>Çizelge</b>                                                                               | <b>Sayfa</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 3.1. PWSCF programının kod yapısı.....                                               | 46           |
| Çizelge 3.2. Programda kullanılan bazı parametreler.....                                     | 47           |
| Çizelge 3.3. Programda kullanıcı tarafından girilen giriş listesindeki<br>Değişkenler.....   | 47           |
| Çizelge 3.4. Programda isteğe bağlı olarak değer alan giriş listesindeki<br>Değişkenler..... | 48           |
| Çizelge 4.1. s-bandı için $\Gamma$ noktasında enerji değerleri .....                         | 56           |
| Çizelge 4.2. Temel simetri yönlerindeki titreşim frekansları .....                           | 57           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                           | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Katılarda enerji bantları.....                                       | 3     |
| Şekil 2.2. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması.....              | 3     |
| Şekil 2.3. Boyuna akustik mod.....                                              | 6     |
| Şekil 2.4. Enine akustik mod.....                                               | 6     |
| Şekil 2.5. İki atomlu zincir için enine optik mod.....                          | 7     |
| Şekil 2.6. İki atomlu zincir için enine akustik mod.....                        | 7     |
| Şekil 2.7. Akustik fonon dispersiyon eğrisi.....                                | 8     |
| Şekil 2.8. Duran dalgalar.....                                                  | 8     |
| Şekil 2.9. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri.....                      | 9     |
| Şekil 2.10. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi.....            | 10    |
| Şekil 3.1. Görünür bölge ışık tayfı.....                                        | 38    |
| Şekil 3.2. AuAl <sub>2</sub> materyalinin görünümü.....                         | 39    |
| Şekil 3.3. 25% Al içeren mor altının elektron taraması altındaki görüntüsü..... | 40    |
| Şekil 3.4. CaF <sub>2</sub> kübik yapı.....                                     | 40    |
| Şekil 3.5. AuAl <sub>2</sub> 'nin faz diyagramı.....                            | 41    |
| Şekil 4.1. Ecut=10 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 50    |
| Şekil 4.2. Ecut=15 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 50    |
| Şekil 4.3. Ecut=20 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 51    |
| Şekil 4.4. Ecut=25 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 51    |
| Şekil 4.5. Ecut=30 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 52    |
| Şekil 4.6. Ecut=35 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 52    |
| Şekil 4.7. Ecut=40 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....           | 53    |

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.8. $E_{cut}=45$ Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....                          | 53 |
| Şekil 4.9. $E_{cut}=50$ Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.....                          | 54 |
| Şekil 4.10. $AuAl_2$ 'nin ilkel hücresindeki atomlar.....                                           | 55 |
| Şekil 4.11. $AuAl_2$ 'nin bant yapısı.....                                                          | 56 |
| Şekil 4.12. Temel simetri yönlerinde $AuAl_2$ 'nin fonon frekansları ve durum yoğunluğu eğrisi..... | 58 |
| Şekil 4.13. $\Gamma$ -L simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.....         | 59 |
| Şekil 4.14. $\Gamma$ simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.....            | 60 |
| Şekil 4.15. $\Gamma$ -X simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.....         | 61 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

| Simgeler                                              | Açıklama                                                   |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\vec{R}_L$                                           | Örgü vektörü                                               |
| $\vec{G}$                                             | Ters örgü vektörü                                          |
| $\{\vec{a}_i\}$                                       | Baz vektörü                                                |
| $\varepsilon$                                         | Toplam etkin potansiyel enerji                             |
| $C_{ai,bj}(\vec{R}_L, \vec{R}_L')$                    | Atomlar arası kuvvet sabitleri                             |
| $\vec{q}$                                             | Dalga vektörü                                              |
| $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$                            | Dinamik matris                                             |
| $M$                                                   | İyonik kütle                                               |
| $N$                                                   | Birim hücrelerin sayısı                                    |
| $V_{\vec{\lambda}}$                                   | Yerel bir dış potansiyel                                   |
| $v_{ext}(\vec{r})$                                    | 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 bağlanma enerjisi                              |

|                                    |                                              |
|------------------------------------|----------------------------------------------|
| $V_{SCF}$                          | Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyeli |
| $f_{RL}(\vec{r}_R)$                | Küresel tek elektron potansiyeli             |
| $S_{RLR'L'}$                       | Perdeleme yapı matrisi                       |
| $\Omega$                           | Birim hücrenin hacmi                         |
| $G(\varepsilon)$                   | Green fonksiyonu                             |
| $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$        | Elektronik dalga fonksiyonu                  |
| $P_l$                              | Legendre polinomları                         |
| $Z_{i,\alpha\beta}^*$              | Born etkin yük tensörü                       |
| $\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty$ | Statik dielektrik tensörü                    |
| $\vec{p}$                          | Momentum operatörü                           |
| $m$                                | Elektronun kütlesi                           |
| $E$                                | Elektrik alan                                |
| $E_0$                              | Sabit elektrik alan                          |

**Kısaltmalar****Açıklama**

|              |                                               |
|--------------|-----------------------------------------------|
| <b>DFT</b>   | Yoğunluk fonksiyon teorisi                    |
| <b>ESS</b>   | Elektrik sınır şartları                       |
| <b>Ecut</b>  | Kesme kinetik enerjisi                        |
| <b>HFG</b>   | Hızlı Fourier geçişi                          |
| <b>FLAPW</b> | Full-potansiyel lineer Augmented düzlem dalga |
| <b>GEY</b>   | Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı               |
| <b>IBZ</b>   | Birinci brillouin bölgesi                     |
| <b>K-S</b>   | Khon-Sham                                     |
| <b>YYY</b>   | Yerel yoğunluk yaklaşımı                      |
| <b>LMTO</b>  | Lineer-Muffin-Tin yörünge                     |
| <b>LO</b>    | Boyuna optik fononlar                         |
| <b>PP</b>    | Pseudo-Potansiyel                             |

| <b>Kısaltmalar</b> | <b>Açıklama</b>            |
|--------------------|----------------------------|
| <b>PW</b>          | Düzlem dalga               |
| <b>PWSCF</b>       | Düzlem dalga öz-uyum alanı |
| <b>SC</b>          | Öz-uyum                    |
| <b>SCF</b>         | Öz-uyum alanı              |
| <b>LO</b>          | Boyuna optik               |
| <b>LA</b>          | Boyuna akustik             |
| <b>TO</b>          | Enine optik                |
| <b>TA</b>          | Enine akustik              |



## 1. GİRİŞ

Bir soy metal ile bir grup-III elementi içeren ikili ara-metalik bileşiklerin, teorik ve deneysel olarak ilginç özellikler göstermesinden dolayı son yıllardaki bir çok araştırma bu bileşiklerin bant yapılarının hesaplanması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu bileşiklerde grup-III elementinin valans bandına (VB) sadece s-p durumlarıyla katkıda bulunması nedeniyle, ara-metalik bileşikteki soy metal d-bantlarının çalışılması kolay hale gelmektedir. Bu katkı, bileşikteki sp-d hibritleşmesinin etkilerini ve yük transferinin incelenmesini mümkün kılar. Ara-metalik bileşiklerin en önemlilerinden birisi kendine has mor renge sahip olan  $\text{AuAl}_2$  bileşiğidir. Bu bileşiğinin renk özelliği araştırmacıları bant yapısını incelenmeye yönlendirmiştir. Otuz yıldan bu yana  $\text{AuAl}_2$  'nin bant yapısı bir çok araştırmacı tarafından deneysel ve teorik olarak hesaplanmıştır (1-4). Ancak bugüne kadar bu bileşiğin titreşim özellikleri ile ilgili literatürde teorik olarak hiçbir çalışma olmadığı gibi, sadece  $\Gamma$  noktasında ölçülen iki farklı deneysel çalışma bulunmaktadır (5,6).

$\text{AuAl}_2$  'nin mor rengi, yeşili (2,2 eV civarında) minimum derecede yansıtmasından ileri gelmektedir.  $\text{AuAl}_2$  'nin kararlı optiksel özellikleri ve yüksek metalik iletkenliği ( $\sigma > 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) bu materyalin radyasyona hassas olan devrelerde kullanılmasını mümkün kılar. Ayrıca  $\text{AuAl}_2$  teknolojide, güneş ışınlarını seçici malzeme ve GaAs bileşiğine termodinamiksel olarak kararlı iletim kontağı yapmak için sık olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak *ab initio* pseudopotansiyel (PP) metodu kullanılarak  $\text{AuAl}_2$  'nin örgü sabiti hesaplandı ve daha önceki teorik sonuçlarla karşılaştırıldı (1,4). Daha sonra hesaplanan bu örgü sabiti, düzlem dalga öz-uyum alanı (PWSCF) bilgisayar programında  $\text{AuAl}_2$  'nin elektronik bant yapısını, fonon frekanslarını ve fonon durum yoğunluğunu hesaplamak için kullanıldı. Bu program, yerel yoğunluk fonksiyonu ve pseudopotansiyel (PP) metodu üzerine kurulan lineer-tepki yaklaşımını kullanır.  $\text{AuAl}_2$  'nin hesaplanan band yapısı ve temel simetri yönlerindeki fonon frekansları daha önceki deneysel değerlerle karşılaştırıldı (1-6).

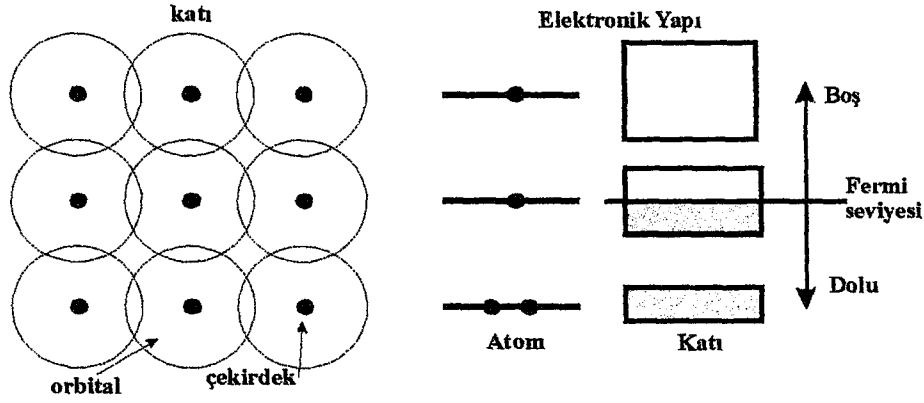
## 2. KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda katıların bant yapısı ve titreşimsel özelliklerinin açıklanmasında modern katıhal fiziği çok önemli başarılar elde etmiştir. Örgü dinamiğinde kullanılan bazı model teorileri, deneysel değerleri kullanarak parametrize etme yöntemi kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda deneysel parametre içermeyen yaklaşımlarda çok yaygın şekilde uygulama alanı bulmuştur. Bu bölümde; sözü edilen yaklaşımların teorilerinden bahsedilerek, birbirlerine göre kıyaslamaları yapılmıştır. Ayrıca katıların bant yapıları ve fononlar hakkında kavramsal temeller verilmiştir. Son olarak bu tez çalışmasının hesaplamalarında kullanılan, yerel yoğunluk fonksiyonu ve PP metodu üzerine kurulan lineer-tepki yaklaşımının teorileri açıklanmıştır.

### 2.1. Katılarda Bant Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği

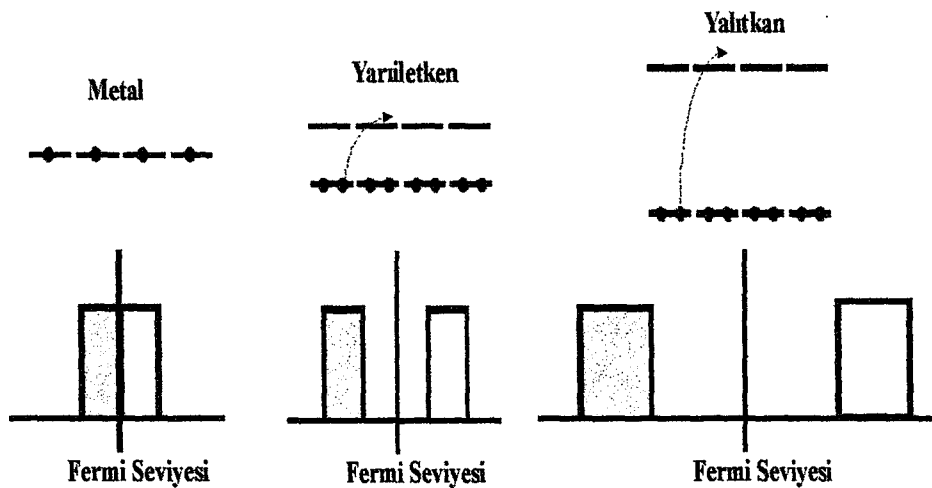
Bütün maddeler atomların birleşmesinden meydana gelmiştir. Atomlar oldukça küçük olan parçacıklardır ve pozitif yüklü çekirdek ile onu çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşur. Elektronlar çekirdek tarafından çekilirler ve orbital denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar Coulomb kanununa göre bağlanırlar ve bu şekilde daha düşük bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Buna karşın elektronların hızı çekirdeğin yakınında daha fazladır ve bu şekilde elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Elektronlar çekirdek üzerine düşmezler. Çünkü çekirdeğe yaklaşan elektron potansiyel enerji kaybedip kinetik enerji kazanacaktır ve belirli bir mesafede dengelenecektir. Bu kararlı olan yörüngedir. Genellikle çekirdeğe yakın elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum mekaniğinde orbitaller en fazla iki elektron içerirler ve bu elektronlar zıt yönlü spinlere sahiptirler. Bu ifade Pauli prensibi olarak bilinir. Atomlar, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Buna atomun elektronik yapısı veya bant yapısı denir.

Katılarda atomlar genelde sıkı paketli yapıya sahip olup düzenli örgü biçiminde dizilmişlerdir. Atomların bu kadar sıkı paketlenmesi komşu atomların en dış kabuklarıyla etkileşme veya örtüşme olayını doğurmaktadır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Katılarda enerji bantları

Metallerde, elektronlar bir atomdan diğerine sıçrama yapabilirler ve katı boyunca çok veya az serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Atomik orbitallerin enerji seviyeleri metaller için Şekil 2.1.' de gösterildiği gibi enerji bantları denilen kısımlara ayrılırlar. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi seviyesi denir. Bu seviye dolu ve boş durumları ayırır. Katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesine yakın bantlardaki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Enerji bantlarının doluluğuna bağlı olarak bir katıya metal, yarıiletken veya yalıtkan denilir (Şekil. 2.2).



Şekil 2.2. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması

Metallerde Fermi seviyesi bir enerji bandının içindedir. Bu sayede küçük bir enerjiyle bir elektron, aynı bant içinde daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilir. Bu olay bir metali karakterize eder ve elektronların bir atomdan diğer bir atoma sıçrama yapabileceği anlamını verir. Yani metalin tümü boyunca atomlar yerleşmemiştir. Eğer Fermi seviyesi, tamamen dolu (valans) bant ile boş (iletkenlik) bant arasında bir yerde ise elektron valans bandından iletkenlik bandına sonlu bir enerji ile geçiş yapabilir. Bu durumda elektronlar daha az yerleşmiştir. Yani elektron bir atomdan diğerine kolayca sıçrama yapamaz. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji oldukça büyük ise katıya yalıtkan denir. Enerjinin küçük olması durumunda ise katı, yarıiletken olarak adlandırılır. Yukarıda belirtildiği üzere katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesindeki elektronların dinamiği ile açıklanmaktadır. Genel bir örnek katının elektromagnetik alana karşı gösterdiği hassasiyettir. Böyle bir alan, bir elektronu daha yüksek enerjili bir banda veya seviyeye geçirmek için gerekli olan enerjiyi sağlar. Geçen elektron arkasında bir deşik (hole) bırakır. Uyarılmış elektron ve deşiğin her ikisi de serbest hareket ederler. Bu yüzden katının elektrik alana tepkisi elektron-deşik çiftinin oluşumuna dayanır. Bu olay katı içinde elektriksel akımın akışına neden olur. Metallerde elektronlar oldukça uzak mesafelere akabilirler ve metal uygulanan alanı tamamıyla perdeleyebilir. Ancak optik frekanslarda perdeleme elektronların hareketlerinin kısıtlı olmasından dolayı kısmileşir. Yalıtkanlarda bu perdeleme elektronların bu maddelerde uzak mesafelere kadar akamamasından dolayı kısıtlanır. O zaman yük yoğunluğu sadece katılarda polarizasyon denilen kutuplanmayla değişir.

### 2.1.1. Fonon kavramı

Örgü dinamiği, kristal içinde hareket edebilen sonlu kütleyle sahip atomların dizilimiyle ilgilenir. Atomların bu hareketi rastgele olmayıp onların komşu atomlarıyla etkileşimleri nedeniyle denge durumları civarındaki titreşimlerinin bir süper pozisyonudur. Kristaldeki atomların titreşimlerinin ortak bir formu izinli bir dalga boyu ve büyüklüğe sahip dalga şeklindedir.

Işık, foton denilen parçacıkların bileşkesinden oluşan bir dalga hareketidir. Bir katı içindeki titreşimin normal modlarını parçacık benzeri düşünebiliriz. Benzer yaklaşım altında örgü titreşimlerinin kuantalanmasına fonon denir.

Örgü dinamiğinin temel problemi, kristaldeki titreşimin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği, fonon enerjilerini veya  $\omega$  frekanslarını  $\vec{k}$  dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar.  $\omega$  ve  $\vec{k}$  arasındaki bağıntıya dispersiyon veya dağılım bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi Kuantum-mekaniksel yaklaşım, diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır.

### 2.1.2. Kuantum-mekaniksel yaklaşım

Fononların dispersiyon bağıntıları kuantum-mekaniksel yaklaşımın kullanılmasıyla doğrudan elde edilebilir. Burada problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümünü bulmaktır. Normal modlar için yaratılma ve yok etme operatörleri fonon hamiltonyeninde kullanılır. Bu operatörlerin isimleri fononları yaratma ve yok etme etkilerinden dolayı gelmiştir. Kısaca kuantum-mekaniksel yaklaşımların bazı sonuçları şunlardır;

- Kristal içindeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket ederler.
- Örgü titreşimlerin kuantum enerjisi  $\hbar\omega$  ile verilir.
- Titreşimin normal modlarının enerjisi  $\hbar\omega$ 'nın tam katlarıyla değişir.
- Atom titreşimlerinin genlikleri kuantize edilir ve  $\sqrt{\hbar\omega}$  biriminin katlarıyla değişebilir.

### 2.1.3. Yarı-klasik yaklaşım

Herhangi bir atomun klasik hareketi Newton kanunlarıyla açıklanabilir. Formal olarak  $t$  zamanında atomun konumu  $r(t)$  ise, herhangi bir  $t$  anında

$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla \varphi(r, t) \quad [2.1]$$

dır. Burada  $m$ , atomik kütle ve  $\varphi(r,t)$ , atomun ani potansiyel enerjisidir. Bu potansiyel enerji atomun kristal içindeki diğer atomlarla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yarı-klasik yaklaşım harmonik yaklaşımla sınırlandırılmıştır. Bu durumda  $\varphi(r,t)$  potansiyel enerjisinin Taylor serisine açılımında dördüncü kuvvetler ihmal edilmiştir. Hooke kanununa göre atom üzerine etkiyen kuvvet denge konumundaki yer değiştirmesiyle doğru orantılı olacaktır. Ayrıca yarı-klasik yaklaşım, kuantum mekaniğinde kullandığı örgü titreşimlerinin kuantize olması postülasını da kullanır.

#### 2.1.4. Kristal titreşimlerinin normal modları

Kristal içindeki atomların titreşim modları boyuna ve enine olmak üzere iki türdür. Boyuna mod durumunda atomların denge konumlarından yer değiştirmeleri dalganın yönüyle paralelken, enine mod durumunda dikey yönündedir.



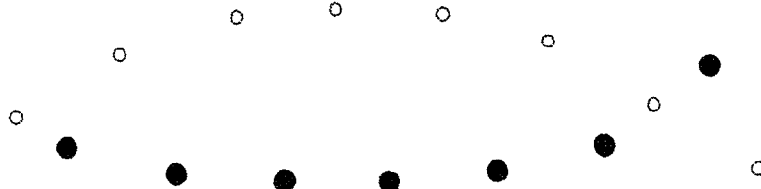
Şekil 2.3. Boyuna akustik mod



Şekil 2.4. Enine akustik mod

Birim hücrede tek atom olması durumunda fonon dispersiyon eğrileri sadece akustik dallarla tanımlanır. Ancak birim hücrede birden fazla atom varsa ek olarak optik dallar görünür. Akustik ve optik dallar arasındaki fark birim hücredeki atomların daha fazla titreşim seçeneklerine sahip olmasından kaynaklanır. Örneğin iki atomlu hücrede bulunan A ve B atomları aynı fazda hareket edebilirler (akustik dal) veya zıt fazda hareket edebilirler (optik dal).

→  $\vec{k}$



Şekil 2.5. İki atomlu zincir için enine optik mod

→  $\vec{k}$



Şekil 2.6. İki atomlu zincir için enine akustik mod

Genellikle birim hücrede  $N$  atom varsa 3 tane akustik dal (birisi boyuna ve ikisi enine) ve  $3N-3$  tane optik dal ( $N-1$  tane boyuna ve  $2N-2$  tane enine) bulunur.

### 2.1.5. Akustik fononlar

$M$  kütleli özdeş atomların  $a$  uzunluğundaki aralıklarla birbirlerine Hooke kanununda olduğu gibi yaylarla bağlanıp lineer bir zincir oluşturduğunu düşünelim. Sadelik için atomların yerdeğiştirmelerinin zincire paralel olduğunu farzedelim.  $U_n = n$ ,  $U_{n-1} = (n-1)$ , ve  $U_{n+1} = (n+1)$ , atomun denge konumundan yerdeğiştirmesi ise  $n$ . atoma etkiyen kuvvet kendisinin ve en yakın komşu atomlarının yerdeğiştirmesiyle

$$F_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad [2.2]$$

verilir. Hareket denklemi

$$M \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad [2.3]$$

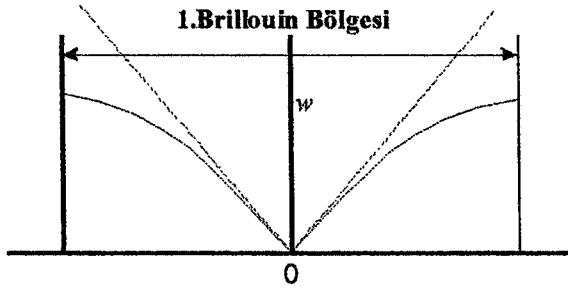
şeklinde. Burada  $\beta$  yay sabitidir. [2.3] denkleminin çözümü için

$$U_n = U_{n0} \exp[i(kna \pm \omega t)] \quad [2.4]$$

şeklinde ilerleyen bir dalga çözümü önerilir. Burada  $U_{n0} = U_0$  olarak alınır. Eğer dalga çözümü hareket denkleminde yerine yazılırsa tek atomlu lineer bir zincirin

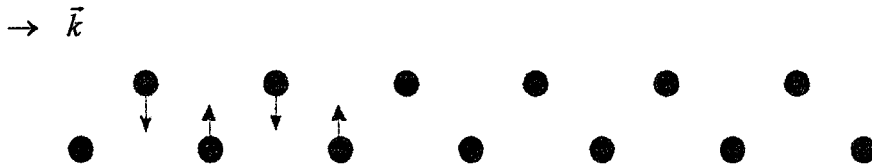
$$w = \pm \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} \quad [2.5]$$

şeklinde fonon dispersiyon bağıntısı bulunur. [2.5] denkleminde elde edilen dispersiyon eğrisi Şekil 2.7. verilmiştir.



Şekil 2.7. Akustik fonon dispersiyon eğrisi

Dispersiyon eğrisinin önemli özelliğinden birisi periyodik bir fonksiyon oluşudur.  $a$  uzunluklu birim hücre için tekrarlama periyodu  $\frac{2\pi}{a}$  dır. Bu ters örgüde birim hücre uzunluğuna eşittir. Bu yüzden  $-\frac{\pi}{a} < \vec{k} < \frac{\pi}{a}$  arasında uzayan dalga vektörleri yararlı bilgiler içerir. Dalga vektörlerinin bu sıralamasına birinci Brillouin bölgesi denir. Brillouin bölge sınırlarında zincirin en yakın komşu atomları zıt yönde titreşirler ve dalga duran dalga haline gelirler (Şekil 2.8.).

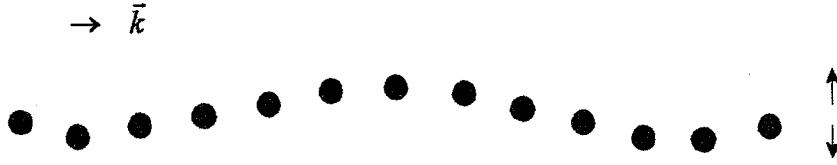


Şekil 2.8. Duran dalgalar

$\vec{k}$  sifra yaklaşırken (uzun dalga boyu limiti)  $\sin(x) \rightarrow x$  olur. Bu durumda

$$w = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \frac{\vec{k}a}{2} = v_0 \vec{k} \quad [2.6]$$

olur. Burada  $v_0$  faz hızıdır ve kristal içindeki sesin hızına eşittir. Küçük  $\vec{k}$  limitinde fonon frekansları sıfıra yaklaşır ve bunlar akustik fononlar olarak adlandırılır. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri ise Şekil 2.9. da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri

#### 2.1.6. Optik fononlar

İlkel hücresi iki atomlu baza sahip olan bir örgü ele alalım. Bu atomlar iki çeşit olsun. Dolayısıyla  $m$  ve  $M$  kütlelerinin yerdeğştirmeleri için iki çözüm yazılması gerekir. Hareket denklemleri:

$$m \frac{\partial^2 U_{2n}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}) \quad [2.7]$$

$$M \frac{\partial^2 U_{2n+1}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) \quad [2.8]$$

şeklindedir. [2.7] ve [2.8] denklemlerinin çözümleri

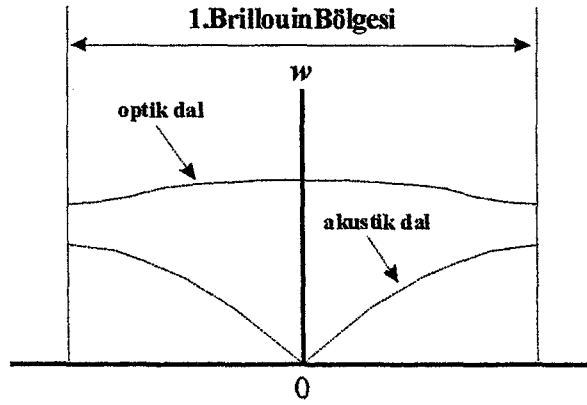
$$U_{2n} = A \exp[i(2nka \pm \omega t)] \quad [2.9]$$

$$U_{2n+1} = B \exp[i(2(n+1)ka \pm \omega t)] \quad [2.10]$$

şekilde farzedilir. Burada  $A$  ve  $B$  sırasıyla  $m$  ve  $M$  kütleli atomların titreşimlerinin büyüklükleridir. Diatomik durumda dispersiyon bağıntısının

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}} \quad [2.11]$$

şeklinde iki çözümü vardır. Bu çözümler Şekil 2.10. da çizilmiştir.



Şekil 2.10. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi.

Yayılan dalganın izinli frekansları, optik fonon olarak bilinen en üstteki dal ve akustik fonon olarak bilinen en düşük dal olmak üzere ayrılırlar. Burada iki dal arasında yayınının olamayacağı bir frekans bandı vardır. Bu yasak bandın genişliği kütleler arasındaki farka bağlıdır. Eğer iki kütle eşitse iki dal  $\frac{\pi}{2a}$  da birleşir. Başka bir deyişle dejenere olur. Birinci Brillouin bölgesi  $\vec{k} = -\frac{\pi}{a}$  dan,  $\vec{k} = \frac{\pi}{a}$  ya doğru uzanır. Burada  $a$ , örgü sabitidir. Akustik dal tek atomik örgü için benzerdir. Fakat optik dal farklı dalga hareketi formu gösterir.

Optik dalda (uzun dalga boyu limiti), birim hücre içindeki iki atom birbirlerine göre zıt yönde hareket eder ve hafif kütleli atom daha büyük genlikle hareket eder. Akustik dalda (uzun dalga boyu limitinde) her iki atomun yer değiştirmeleri aynı büyüklükte, yönde ve fazdadır. Bu anlatım akustik ve optik dallar arasındaki farkı açıklar.

## 2.2. Lineer Tepki ve Üç Boyutta Örgü Dinamiği

Birim hücresinde  $n$  atom bulunan,  $N$  tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki  $i$ . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad [2.12]$$

olarak verilir. Örgü vektörü  $\vec{R}_L$ ,  $\{\vec{a}_i\}$  baz vektörleri cinsinden

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad [2.13]$$

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

$$\vec{r}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_i^i < 1 \quad [2.14]$$

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad [2.15]$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad [2.16]$$

elde edilir. Burada  $C_{ai,bj}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$  kat sayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir ve

$$C_{ai,bj}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}_L) \partial u_{bj}(\vec{R}_{L'})} \right|_0 \quad [2.17]$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik [2.17]'daki ikinci türevler denge konumunda hesaplanır. Eşitlik [2.16]'ın  $\partial u_{ai}(\vec{R})$ 'ye göre türevi,  $\vec{R}_i$  konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}, \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') + \sigma(u^2). \quad [2.18]$$

Eşitlik [2.17] 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,

$$\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad [2.19]$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eşitlik [2.18]'ye göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}_i(\vec{R}) = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') \quad [2.20]$$

şeklinde. [2.20] eşitliğinin çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad [2.21]$$

formunda yazılabilir ve  $\vec{q}$  'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eşitlik [2.20]' da, eşitlik [2.21] kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = - \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_j \quad [2.22]$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad [2.23]$$

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

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = (\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}))^* \quad [2.24]$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad [2.25]$$

hermitik özellik gösterir (7).

Eşitlik [2.22]'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir  $\vec{q}$  noktasındaki  $\omega^2$  için,  $3n$  çözüme sahiptir ve  $\omega_m^2(\vec{q})$  ile gösterilir. Burada  $m=1,2,\dots,n$  'dir ve

$\omega^2(\vec{q})$  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

$$\begin{aligned} \sum_i (u_{i,\vec{q}}^m)^* u_{i,\vec{q}}^{m'} &= \delta_{mm'} \\ \sum_m (u_{\alpha i,\vec{q}}^m)^* u_{\alpha' j,\vec{q}}^m &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \end{aligned} \quad [2.26]$$

sağlayacak olanlardan seçilirler.

De Cicco, Johnson (8) ve Pick, Cohen ve Martin (9) çalışmalarından bu yana; 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 (10) basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir (11).

Elektron üzerine etkiyen yerel bir dış potansiyel  $V_{\vec{\lambda}}$ , bazı parametrelerin ( $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ ) sürekli bir fonksiyonudur. Hellmann-Feynman teoremi,  $\vec{\lambda}$  dış parametresinin değişimine bağlı kuvvetin,  $V_{\vec{\lambda}}$  'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} . \quad [2.27]$$

Burada  $\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}$  verilen bir  $\vec{\lambda}$  parametresiyle ilişkili olan elektron temel durum enerjisidir.  $n_{\vec{\lambda}}$  ise, elektron yoğunluğunun dağılımına karşılık gelir. Toplam enerjideki değişimler eşitlik [2.27]'dan elde edilir. Enerji değişimlerini doğru bulmak için  $\vec{\lambda}$  'nın 2. derecesine kadar açılım yapıldığında,

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left( n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + o(\vec{\lambda}^2) \quad [2.28]$$

eşitliği bulunur. Türevlerin hepsi  $\vec{\lambda} = 0$  'da hesaplanır ve yukarıdaki eşitliğin integralinin alınması sonucunda

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \int n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left( \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad [2.29]$$

bulunur.  $\vec{\lambda}$  parametrelerinin iyon yer değiştirmeleri  $u_{ai}(\vec{R})$  ile tanımlanırsa,  $\varepsilon$  enerjisinin ikinci türevleri

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{bj}(\vec{R}')} = C_{ai,bj}(\vec{R} - \vec{R}') = C_{ai,bj}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}') + C_{ai,bj}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') \quad [2.30]$$

kuvvet sabitlerinin matrisiyle ilgili olur. Eşitlik [2.30] daki ilk terim kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{ai,\beta j}^{iyon}(\vec{R}-\vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad [2.31]$$

eşittir. Burada

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R},\vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \vec{\tau}_i + \vec{R}' - \vec{\tau}_j|} \quad [2.32]$$

eşitliği ile 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 eşitlik [2.32] 'in 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,

$$C_{ai,\beta j}^{elektron}(\vec{R}-\vec{R}') = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad [2.33]$$

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

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R},i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad [2.34]$$

potansiyeldir. Eşitlik [2.33]'deki  $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai}(\vec{R})}$ ;  $\vec{R}$ 'deki birim hücre içinde bulunan  $i$ .iyonun  $\alpha$ -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisi. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{ai,\beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{ai,\beta j}(\vec{q}) \quad [2.35]$$

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

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{ai, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q} + \vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q} + \vec{G})^2 / 4\eta}}{(\vec{q} + \vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q} + \vec{G})(\tau_i - \tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \\ & - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2 / 4\eta}}{\vec{G}^2} \left[ Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G}(\tau_l - \tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij}\end{aligned}\quad [2.36]$$

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

$$\tilde{C}_{ai, \beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left( \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{q}}} \right)^* \left( \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i\vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left( n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{ai\vec{q}=0} \partial u_{\beta i\vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad [2.37]$$

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

$$u_{ai}(\vec{R}) = u_{ai\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad [2.38]$$

olmak üzere;  $\partial n / \partial u_{ai\vec{q}}$  ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eşitlik [2.37] örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad [2.39]$$

elde edilir. Burada  $M$  iyonik kütledir.

### 2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT)

Dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metot tanımlanmak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesinin büyüklüğünden dolayı bu denklemin çözümü oldukça zordur. Yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT); herhangi bir Schrödinger denkleminin çözümü dışında, temel durum özelliklerini açıklamak için teorik bir çerçevedir. Bu kesimde yoğun madde fiziğinin en zor problemlerinden biri olan çok-cisim probleminin, YFT ile nasıl başarılı bir şekilde çözüldüğü gösterildi.

### 2.3.1. Çok-cisim problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton' un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dahil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Küreler yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir aksi durumda ise durum çok cisim probleminin doğru bir halidir. Böylece tek-parçacık yaklaşımı, verilen çok-cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır.

Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyon korlarıyla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedirler. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket etmediği düşünülürse, elektron-iyon korları etkileşimi sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle birbirlerine oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşimlerin uzun erişimli doğası tek-parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metot, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur.

### 2.3.2. Hartree ve Hartree-Fock yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha güçlü etkileşimler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda  $10^{23}$  civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree (12) tarafından atılmıştır. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree (12) değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti.  $N$ -elektronlu sistem için,  $N$  tane denklem vardır.  $N$  tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkan verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özelliklerde hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer.

Pauli dışarlama ilkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuş sırasında antisimetrik olan dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemi sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları antisimetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli dışarlama ilkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı (12) ise antisimetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek-elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli dışarlama ilkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin

başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Yukarıdaki iki metot katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (self consistent field) olarak bilinir (12). Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

- 1) sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
- 2) Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
- 3) Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
- 4) İşlem sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.
- 5) Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
- 6) İşlemler orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

### 2.3.3. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Birden fazla elektron içeren büyük bir sistemin Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşımlara gereksinim vardır. Born-Oppenheimer (13) yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımların birisidir. Bu yaklaşımın ana fikri, çekirdeğin kütlesinin elektron kütlesinden oldukça fazla olması nedeniyle çekirdeğin sabitlenmiş bir parçacık olarak alınması temeline dayanır. Elektronlar

çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemi

$$H = T^{elek}(r) + T^{çekirdek}(R) + V^{çekirdek-elek}(R, r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \quad [2.40]$$

şeklinde verilir. Elektronik Hamiltonyen için ise

$$H^{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_j^{çek} \left( \frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j < i}^{elek} \left( \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_i^{çek} \sum_{j < i}^{çek} \left( \frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \right) \quad [2.41]$$

eşitliği kullanılır. Burada çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltonyen

$$H^{elek} \psi^{elek}(r, R) = E^{eff}(R) \psi^{elek}(r, R) \quad [2.42]$$

eşitliği ile verilir. Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak üretecektir.

$$H^{çek} = T^{çek}(R) + E^{eff}(R) \quad [2.43]$$

$E^{eff}$ , nükleer Hamiltonyen için potansiyel olarak kullanılır. Bu Hamiltonyen, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve öteleme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

#### 2.3.4. Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Önceki kesimde verilen metotların her ikisi de aslında değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (14), çok-elektron dalga fonksiyonu problemini çözmek için değişim yaklaşımı içinde, temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Bunun anlamı; sistemin temel durumu, toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca onlar, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak

gösterdiler. Bu durumda eğer temel durum elektron yoğunluğu bilinirse, diğer tüm temel özellikleri hesaplanabilir.

1965 yılında, Kohn ve Sham (15) değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır yoğunluk fonksiyon teorisi katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak değişimsel yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olmasıyla tanımlanabilir (16). Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham (15) denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan  $v_{ext}(r)$  dış potansiyeliyle açıklanır. Problemin en temel yaklaşımı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümünü elde etmektir. Yoğunluk fonksiyonu teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi (14), temel durum elektron yoğunluğu  $n(r)$  ve  $v_{ext}(r)$  arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında (13), bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemiyle

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi \quad [2.44]$$

$$\left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad [2.45]$$

verilir. Burada  $\vec{r}_i$  parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak

$$E[n] = \min \left( F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad [2.46]$$

yazılabilir. Burada  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$  toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir.  $F[n]$ ,  $V_{ext}(\vec{r})$  potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur.  $n(\vec{r})$  yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan  $T_0[n]$  terimi cinsinden,  $F[n]$  ifade edilecek olursa;

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad [2.47]$$

yazılabilir. Burada  $E_{xc}[n]$ 'ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti,  $E[n]$  toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir (15):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad [2.48]$$

Burada  $V_{SCF}$ , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{yon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad [2.49]$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki  $n(\vec{r})$  ve  $v_{xc}(\vec{r})$ 'nin açık ifadeleri

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad [2.50]$$

olarak verilir. [2.48-50] eşitlikleri Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

Formal olarak K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasını imkan verir.

### 2.3.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Eşitlik [2.50]'da  $v_{xc}(\vec{r})$  bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisinin bilinmemesi nedeniyle Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (YYY) (15). Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi,  $n(\vec{r})$  yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad [2.51]$$

eşittir. Burada  $\epsilon_{xc}$ ,  $n$  homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Böylece eşitlik [2.50] yeniden düzenlenirse

$$v_{xc}(\vec{r}) = \mu_{xc}(n(\vec{r})), \quad \mu_{xc}(n) = \frac{d}{dn}[n\epsilon_{xc}(n)] \quad [2.52]$$

şeklinde yazılabilir.

YYY, bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır (17). Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nun performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır ;

- 1) uyarılmış enerji durumları, yarıiletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak bant aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum seviyesini baz alır.
- 2) Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşım olarak %3 kadardır.

- 3) Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve antiferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.
- 4) Vander-Waals etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini(bağlanma enerjisini) YYY kullanarak elde edebiliriz. Bu metot temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

### 2.3.6. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)

Elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GEY yaklaşımı denir. GEY açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GEY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur. Perdew ve arkadaşları tarafından (18-22), katıhal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY' nın eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GEY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı. Ferromanyetik Cr ve Mn için (23-25) temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve  $\text{N}_2$  kristalleri GEY' ya göre sınırlı değillerdir. Moleküller, homojen elektron gazı değillerdir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını yavaşlatabiliriz. Böylece korelasyon enerjisi,

$$E_c = \sum_i F(\rho(\vec{r}_i) \nabla \rho(\vec{r}_i)) \quad [2.53]$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce YYY yaklaşımında elektron yoğunluğunun yavaş değişmesini bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GEY yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır. GEY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri, temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir. Genellikle kullanılan GEY fonksiyonları arasında;

- i) Perdew ve Wang' ın 1986 fonksiyonları ( PW86 deneysel parametre içermez)
- ii) Becke' nin 1988 fonksiyonu ( B88 1 deneysel parametre içerir)
- iii) Perdew ve Wang' ın 1991 fonksiyonu (PW91)
- iv) Ortak olarak kullanılan GCCF (gradient-corrected-correlation functionals)
- v) Perdew'in 1986 fonksiyonu(P86, deneysel parametre içermez)
- vi) Becke'nin 1996 fonksiyonu (B96)
- vii) Perdew ve Wang' ın 1991 parametresiz korelasyon fonksiyonu (PW91)
- viii) Lee-Yang-Parr fonksiyonu (LYP)

sayılabilir.

### 2.3.7. Lineer-Muffin-Tin-Orbital metodu

Bu metotta; atomik küre yaklaşımı (AKY) kullanılır ve Wigner-Seitz hücresinin hacmiyle, aynı hacimdeki küreler yer değiştirir. Yaklaşım özellikle düzensiz sistemler için oldukça başarılıdır.

YFT'nin yerel yoğunluk yaklaşımına (YYY) dayanan, LMTO (26) metodunda Wigner-Seitz hücresi  $S_{ws}$  yarıçaplı küreyle doldurulur. Kürenin yarıçap değeri  $\sum_i S_i^3 = NS_{ws}^3$  şartıyla belirlenir. Burada hücre içindeki  $N$  atom üzerinden toplam alınır. Atomik küre yaklaşımında küreler uzayı bütünüyle doldururlar. LMTO tek elektron Schrödinger denkleminin çözümüyle tanımlanır ve

$$c(r_R) = f_{RL}(\vec{r}_R) + \sum f_{RL}^*(\vec{r}_R) h_{RLR'L} \quad [2.54]$$

şeklindedir. Burada  $f_{RL}(\vec{r}_R)$  küresel tek elektron potansiyeli  $V(\vec{r})$  için radyal Schrödinger denkleminin çözümüdür.  $f_{RL}^*(\vec{r}_R)$  ise  $s = E_{VRL}$  için enerjinin türev fonksiyonudur. Matris elemanları  $C$  parametresiyle tanımlanır ve perdeleme yapı matrisi  $S$  olmak üzere,

$$h_{RLR'L} = (C_{RL} - E_{VRL})\delta_{RR'}\delta_{LL'} + \Delta_{RL}^2 S_{RLR'L} \Delta_{R'L}^2 \quad [2.55]$$

şeklindedir.  $C_{RL}$  potansiyel parametreleri ve bantın ortası olan  $E_{VRL}$  ile tanımlanır. Perdeleme yapı matrisi  $S_{RLR'L}$  atomların dağılımı hakkında tüm bilgileri içerir. Kristal için dalga fonksiyonu kısmi dalga fonksiyonların lineer kombinasyonu olarak

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum \chi(\epsilon_j, \vec{r}_R) u_{RL,j} \quad [2.56]$$

yazılabilir. Karakteristik denklem ise

$$\sum [P_{R'L}(\epsilon)\delta_{R'L} - \delta_{RLR'L}] u_{RL,j} \quad [2.57]$$

formundadır.

Metallerin ve alaşımların elektronik bant yapıları son yıllarda farklı ab-initio metotlarıyla çalışıldı. Düzenli sistemlerin bant yapısı hesabı için en çok kullanılan metotlardan birisidir (27,28). Çok hızlı ve formalizmi basit olan LMTO metodu, farklı tipteki bilgisayarlar tarafından hiç bir problemle karşılaşmaksızın hesaplanabilir. Her bir hücreinde çok atom bulunan sistemler için ise daha hızlı bilgisayarlar kullanılabilir. Bu metot Heusler tipi alaşımlar ve magnetik olmayan sistemler için daha kullanışlıdır.

### 2.3.8. Full-Potansiyel Lineer Augmented düzlem dalga metodu

Kohn-Sham denklemleri çok-cisim probleminin çözümü için uygun bir formalizm sağlar. Bununla birlikte bazı özel nümeriksel metotlar denklemleri çözmek için gereklidir. Bunlardan birisi olan bu metot, matris denklemleri üzerinde diferansiyel denklemlerin yeniden formüle edilmesinde baz setlerini kullanır. Prensipte herhangi bir fonksiyonu, fonksiyonların baz setlerinin lineer kombinasyonu olarak yazabiliriz. Kohn-Sham orbitalleri,

$$\psi = \sum C_G \phi_G \quad [2.58]$$

şeklinde seriye açılabilirler.  $\phi_G$ , baz fonksiyonlarının katkısıyla Kohn-Sham denklemleri genelleştirilmiş bir öz değer problemi

$$H_{G,G}C = eS_{G,G}C \quad [2.59]$$

olarak formüle edilebilir. Burada  $H_{G,G} = \langle \phi_G | H | \phi_G \rangle$ , Hamiltonyen matrisi,  $S_{G,G} = \langle \phi_G | \phi_G \rangle$  örtüşme matrisi, ve  $C$  de  $C_G$  seri kat sayılarının vektörüdür. Burada önemli olan konu baz fonksiyonlarının seçimidir. Çünkü bu seçim hızlı ve verimli bir hesaplama için oldukça önemlidir (29-31).

Düzlem dalgalar,  $(e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}})$ ,  $\vec{G}$  ters örgü vektörü) Kohn-Sham denklemlerinin sabit bir potansiyelde çözümleridir ve Bloch formuna sahiptirler. Düzlem dalgalar analitik olarak basittir ve hesaplamalar hızlı Fourier dönüşümleri yardımıyla verimli bir şekilde elde edilir. Bu yüzden uygun bir baz olarak seçilirler. Ancak, etkin potansiyel güçlü Coulomb potansiyelini içerir ki bu potansiyel çekirdek yakınında dalga fonksiyonlarını güçlü bir şekilde değiştirmektedir. Bu nedenle Kohn-Sham orbitallerini doğru olarak açıklamak için çok sayıda düzlem dalgalar kullanılmalıdır.

FLAPW metodu 1980 yılında Arthur J. Freeman (29) tarafından geliştirilmiştir. Yerel yoğunluk fonksiyonu tabanlı FLAPW metodu, materyallerin elektronik yapılarının ve magnetik özelliklerinin hesaplanması için oldukça kesin sonuçlar verir. FLAPW yönteminin anahtar rolü, 3 boyutta Poisson denkleminin çözümü için olan becerisidir. Poisson denklemi bir materyalin elektrostatik potansiyelinin elektron dağılımına olan bağlılığını ifade eder. FLAPW yöntemiyle 3 boyutlu potansiyel etkileşimi, uygun hesaplamalarla tek boyuta indirgenebilir.

FLAPW çalışmalarıyla süper örgülerin özellikleri açıklanabilmektedir. Bunların arasında metalik, yarıiletken ve yalıtkan katmanların özellikleri de vardır.

1987 yılından önce Freeman ve arkadaşları kompleks bir yapıya sahip olan yitrium-barium-copper-oxide (yitrium-baryum-bakır-oksit) tipi süperiletken maddelerin birtakım özelliklerini açıkladılar. Freeman ve grubu bu yeni süperiletken maddeleri açıklamak için FLAPW simülasyonunu geliştirerek, kristal yapısının nasıl olduğunu,

kimyasal ve fiziksel özellikleri ve elektronik yapılarını açıkladılar. Freeman ve grubu bütün bu işlemleri FLAPW program paketleriyle yaptılar. Bunlardan bir tanesi “Dmol” paketidir. Bu paket program YYY bazlı çalışmalar yapar. Moleküllerin, bileşiklerin ve bunların toplamalarını içeren sistemleri açıklar.

#### 2.4. 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 durumda eğer  $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$  bilinirse  $\Delta n$  elektron yoğunluğunun lineer değişimi birinci dereceden pertürbasyon teorisiyle

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad [2.60]$$

elde edilir. Burada  $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$  ifadesi  $\Delta n(\vec{r})$ ’nin Fourier dönüşümü,  $\Omega$  birim hücrenin hacmini,  $v$  ve  $c$  sırasıyla valans ve iletkenlik bantını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün  $\vec{k}$  ‘lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bantları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir deyişle eğer  $\Delta n$  bilinirse  $\Delta V_{SCF}$  eşitlik [2.49]’ün lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[ \frac{dv_{xc}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad [2.61]$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $n_0$  pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eşitlik [2.60] ve [2.61] 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 eşitlik [2.60]’ nin iletim bantları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla eşitlik [2.60] tekrar düzenlenirse

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\varepsilon_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad [2.62]$$

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 eşitlik [2.62],

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c \left| \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right. \right. \right\rangle \quad [2.63]$$

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

$$\left( \varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right) \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \left| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad [2.64]$$

[2.64] eşitliği ile verilen lineer sistem,  $\left| \varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right|$  determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir.

## 2.5. Düzlem Dalga Pseudo-Potansiyel Metodu

### 2.5.1. Düzlem dalga gösterimi

Elektronik dalga fonksiyonu baz fonksiyon terimleriyle gösterilebilir. Bu işlem için mevcut olan 3 muhtemel durum şunlardır:

- 1) Yerelleşmiş baz setleri doğrudan olarak bir fiziksel anlama sahiptir ve bunlar atomik orbitallerden elde edilebilir. Sıklıkla küresel harmoniklerle kombine edilmiş radyal Gaussian bu amaç için kullanılır.
- 2) Düzlem dalgalar periyodik katıların hesapları için idealdir. Ayrıca düzlem dalgalar iyonlarla etkileşme içinde değildir. Elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için, düzlem dalgalar normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidirler. Bu işlem hızlı Fourier dönüşümleri kullanılarak oldukça verimli bir şekilde elde edilebilir.
- 3) Çekirdeğe yakın bölgelerde düzlem dalga baz fonksiyonlarını kullanmak avantajdır. Çünkü ara bölgeleri incelemek zordur.

Ab-initio kodlarında düzlem dalgalar baz setleri olarak kullanılır. Bunların sakıncalarından birisi ters uzaydaki büyük titreşimlerin, kolaylıkla tarif edilmemesidir. Bununla birlikte Pseudo-potansiyel yaklaşımı periyodik sınır koşulları altında verimli bir doğruluk oluşturur. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu Bloch teoremine göre,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n,\vec{k}}(r) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad [2.65]$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\vec{k}$  dalga vektörü,  $n$  bant indisi ve  $\varphi_{n,\vec{k}}$ , uzayda ilkel hücrenin periyodikliğine sahip olan

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad [2.66]$$

bir fonksiyondur. Bu formüller herhangi bir  $\vec{R}$  vektörü içindir. Düzlem dalga gösteriminde, bu periyodik fonksiyon

$$\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k},\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad [2.67]$$

seri olarak açılabilir. Burada  $\Omega$  ilkel hücrenin hacmi ve  $\vec{G}$  ters-örgü uzay vektörüdür. Bu vektörler,

$$\frac{1}{2\pi} |\vec{G} \cdot \vec{R}| \in \mathbb{N} \quad [2.68]$$

özellikliğini sağlar. Burada  $\mathbb{N}$  tamsayı setlerini göstermektedir,  $\vec{R}$  ise herhangi bir örgü vektörüdür. Bu şekilde Bloch teoremi otomatik olarak sağlanır. Dolayısıyla eşitlik [2.67],  $\varphi_{n,\vec{k}}$  dalga fonksiyonunun farklı karmaşık Fourier setleridir. Kat sayılar ters dönüşüm yardımıyla

$$C_{n,\vec{k},\vec{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} d^3\vec{r} \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad [2.69]$$

elde edilebilir. Pratikte  $\varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  dalga fonksiyonu uzaydaki tüm  $\vec{r}$  noktalarında bilinmez. Fakat sonlu bir örgüde bu işlem daha kolaydır. Bu şekilde eşitlik [2.69]'ın integrali farklı bir toplam üzerinden alınmalıdır. Ters uzayda bir orbitalin kinetik enerjisinin gösterimi,

$$\begin{aligned}
T_n &= -\frac{1}{2} \langle \varphi_{n,k} | \nabla^2 | \varphi_{n,k} \rangle \\
&= \frac{1}{2\Omega} \sum_G |k + G|^2 |C_{n,k}|^2
\end{aligned}
\tag{2.70}$$

şeklindedir. Hesaplamaların doğruluğu eşitlik [2.67]'da gösterilen seri içindeki, düzlem dalgaların sayısıyla belirlenir. Pratikte bu kontrol eşitlik [2.70] ile belirtilen kinetik enerjiye olan katkının maksimumu olan ve  $E_c$  (cut-off) enerjisi denilen terimle yapılır. Baz setlerinin boyutları  $E_c$  (cut-off) enerjisiyle tanımlanır ve bu

$$\frac{1}{2} |k + G|^2 \leq E_c
\tag{2.71}$$

şartını sağlar. Büyük ve düzensiz metalik olmayan sistemlerin hesabı için bu şart, sıklıkla dalga vektörünün özel değerleri için kullanılır. Bu özel değer  $\vec{k} = 0$  olan Gama noktasıdır. Bu durumda orbitaller sadece bant indisi olan  $n$  ile etiketlenir.

### 2.5.2. Pseudo-potansiyel metodu

Periyodik sınır şartı kullanıldığı zaman düzlem dalga baz setleri kullanıldığı bir önceki kesimde anlatıldı. Kohn-Sham denklemleri bilinen baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik bir sistem tanımlanacağı zaman düzlem dalgalar nümerik çözümler sağlarlar ve kavramsal olarak açıktırlar. Düzlem dalgalar, Hartree potansiyelinin hesaplanması için Poisson denkleminin integrasyonuna izin verirler ve kinetik enerjinin hesaplanmasını da mümkün kılarlar. Atomların civarında kor orbitallerinin büyük titreşimleri nedeniyle düzlem dalgalar Kohn-Sham formalizminde doğrudan kullanılamazlar. Bu titreşimlere uygun bir çözüm elde edebilmek için, büyük baz setlerine gerek vardır. Ancak, kor orbitalleriyle bağlı toplam enerjiler, valans bantı dalga fonksiyonlarına bağlı enerjiden birkaç kat daha büyüktür.

Ayrıca kimyasal reaksiyonlar çekirdekten oldukça uzakta olan valans elektronlarını da içerir. Bu sonuca göre, kor elektronları kimyasal bağlanma durumunda hemen hemen etkisiz kalmaktadır. Onlar kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınırlar. Bu yaklaşım Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde

kullanılan bir kavramdır ve kor orbitalleriyle ilgili serbestlik derecelerinin tümüyle ihmal edilmesiyle oluşturulur. Eşitlik [2.48]' nin dışında kor elektronlarının haritasını çıkarma işlemi, Pseudo-potansiyelin temelidir. Hamiltonyende çekirdek potansiyeli, tüm elektron hesaplamalarında valans elektronlarının enerjilerine karşılık gelen en düşük enerjilerine sahip yeni bir potansiyelle yer değiştirilir. Ek olarak, bu Pseudo-potansiyelle çekirdekten uzaktaki bölgelerde, valans dalga fonksiyonlarının şeklini üretmeye ihtiyaç vardır.

Çekirdeğe yakın bölge içinde güçlü potansiyelin neden olduğu hızlı dalga fonksiyonu titreşimleri ve farklı durumlar arasındaki ortogonalite şartı büyük bir (cut-off) enerjisi anlamına gelir ki bu şart bazı setlerini kullanmayı gerekli kılar. Fizik ve kimya çalışmaları, kor elektronlarının atomlardan hemen hemen bağımsız olduğunu ve sadece valans elektronlarının atomlarla güçlü etkileşimler gerçekleştirdiğini göstermiştir. Böylece kor elektronlarının durumları sabitlenmiş olarak kabul edilir ve çekirdek ile kor elektronlarını her bir atomik tür için hesaba katan bir Pseudo-potansiyel türetilir. Bu modifiye potansiyelle bağlı Pseudo-dalga fonksiyonları doğru dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları gibi davranmaz. Onların gösterimi için düzlem dalgaların sayısının azaltılmasına ihtiyaç vardır. Hesaplamalar o zaman sadece valans elektronları kavramını içermektedir.

Bir potansiyel verilen bir kor yarıçapının dışındaki doğru potansiyelle denkleştirilerek yapılır. Benzer şekilde, her bir Pseudo-dalga fonksiyonu bu uzaklığın ötesindeki dalga fonksiyonuna denkleştirilmelidir. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu şart norm-korunumu olarak bilinir. Elementin atomik özellikleri faz kaymaları içerecek şekilde korunmalıdır. Faz kaymaları kor yönündeki saçılmalarındandır. Bu faz kaymaları farklı açıl momentum durumları için farklı olacaktır. Bu yüzden genel olarak bir Pseudo-potansiyel farklı açıl bileşenleri için izdüşümleri yerel olmamalıdır. Pseudo-potansiyel için genel form yarı yerel

$$v_i(\vec{r}, \vec{r}') = v_{i,loc}(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') + \sum_l v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') \quad [2.72]$$

bir ifadedir (32). Burada

$$v_{i,l}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{2l+1}{4\pi} v_{i,l}(r) P_l(\hat{r} \cdot \hat{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad [2.73]$$

şeklindedir.  $P_l$  ise  $l$ . dereceden Legendre polinomları ve farklı açısal momentum durumlarının öz-fonksiyonları üzerine, elektronik dalga fonksiyonlarının iz düşümüdür.  $v_{i,loc}(\vec{r})$  potansiyelinin seçimi keyfidir.

Pseudo-potansiyeller ab-initio hesaplamalarıyla elde edilirler (33-35). Doğru dalga fonksiyonu tüm-elektron YFT yaklaşımı kullanılarak yalıtılmış atom için hesaplanır. Valans dalga fonksiyonlarının sonuçlanmasıyla, norm korunumu izin verdiği müddetçe salınımları ortadan kaldırmak için kor bölgesinde değişim yapılır. Bu işlem çok değişkenli sistemler arasında geçişi sağlayan bir Pseudo-potansiyel üretir.

## 2.6. Elektron-İyon Etkileşmeleri İçin Yerel Olmayan Potansiyel Kullanımı

Eğer elektron-iyon etkileşmesi yerel olmayan bir potansiyelle tanımlanırsa eşitlik [2.27] ve [2.29]' de genel bir tanımlama yapılmalıdır. Bu,

$$\frac{\partial \varepsilon_\lambda}{\partial \lambda_i} = \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_i} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \quad [2.74]$$

ve

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_\lambda}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \sum_{\vec{k}} \sum_v \left( \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_\lambda}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial \lambda_i} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_j} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle + \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda_j} \right| \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial \lambda_i} \right\rangle \right) \quad [2.75]$$

şeklindedir. Eşitlik [2.75]' deki ilk terim köşegen terimdir ve sistemin tepkisinin bilinmesine gerek kalmadan hesaplanabilir. Sonraki iki terimde ise sistemin lineer tepkisinin bilinmesine gerek vardır.  $\vec{q}$  - uzayında, iki katkının formları

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{ai,\beta j}^{(1)}(\vec{q}) &= \frac{2}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_{iyon}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \\ &= \delta_{ij} \frac{2}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| \frac{\partial^2 V_{iyon}}{\partial u_{ai\vec{q}=0} \partial u_{\beta i\vec{q}=0}} \right| \psi_{v,\vec{k}} \right\rangle \end{aligned} \quad [2.76]$$

ve

$$\begin{aligned}
\tilde{C}_{ai, \beta j}^{(2)}(\vec{q}) &= \frac{4}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \frac{\partial \psi_{v, \vec{k}}}{\partial u_{ai}(\vec{R})} \left| \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right| \psi_{v, \vec{k}} \right\rangle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \\
&= \frac{4}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \frac{\partial \psi_{v, \vec{k}}}{\partial u_{ai\vec{q}}} \left| \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j\vec{q}}} \right| \psi_{v, \vec{k}} \right\rangle \quad [2.77]
\end{aligned}$$

şeklindedir. Spin toplamından 2 çarpanı gelir. Birinci terim  $\vec{q}$  ' ya bağlı değildir. Bu yüzden sadece bir kez hesaplanır. Polar yarıiletkenlerde Coulomb kuvvetlerinin uzun erişim karakteri,  $\vec{q} \rightarrow 0$  limitinde boyuna optik fononlar için (LO) makroskopik elektrik alana neden olur. Uzun dalga boyu limitinde makroskopik elektrik alan  $E$  örgü bozulmasına eşlik eder. Çünkü elektronik potansiyel  $\Phi(\vec{r}) = -E\vec{r}$  ' dir. Lineer tepki teorisinde, elektrik alanlar iyonik yer değiştirmelere karşı yoğunluk tepkisini belirlemek için yapılan öz-uyum işleminin yapılması sırasında bahsedilebilir (36). Polar yarıiletkenler içindeki uzun dalga boyu titreşimler için daha uygun bir yol dinamik matristen yararlanmaktır. Uzun dalga boyu limitinde kuvvet sabitlerinin matris ifadesi analitik ve analitik olmayan katkılarının toplamı olarak

$$\tilde{C}_{ai, \beta j} = \tilde{C}_{ai, \beta j}^{an} + \tilde{C}_{ai, \beta j}^{na} \quad [2.78]$$

yazılabilir (37,38). Burada analitik parça olan  $\tilde{C}^{an}$  bir merkezi bölge fononuna olan tepkiden elde edilen matristir ve sıfır makroskopik elektrik alana uyan Elektrik Sınır Şartları, (ESS) ile hesaplanır. Sıfır ESS, elektronik dalga fonksiyonları için periyodik sınır şartlarıyla herhangi bir elektronik yapı hesaplamalarını tamamıyla varsaymaktır. Analitik olmayan kısmın genel formu

$$\tilde{C}_{ai, \beta j}^{na} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_{\gamma} Z_{i, \gamma\alpha}^* q_{\gamma} \sum_v Z_{j, v\beta}^* q_v}{\sum_{\gamma, v} q_{\gamma} \epsilon_{\gamma v}^{\infty} q_v} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{(\vec{q} \cdot \vec{Z}_i^*)_{\alpha} (\vec{q} \cdot \vec{Z}_j^*)_{\beta}}{\vec{q} \cdot \epsilon^{\infty} \cdot \vec{q}} \quad [2.79]$$

şeklindedir (38). Burada  $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$  yüksek frekanslı statik dielektrik tensörüdür.  $Z_{i, \alpha\beta}^*$  ise birim hücre içindeki  $i$ . atom için Born etkin yük tensörüdür. Eşitlik [2.79] dinamik matrisin analitik olmayan kısmının, sistemin makroskopik dielektrik sabitini ve  $Z^*$  Born etkin yükünü içerdiğini buna karşın analitik olan kısmın ise fononla ilişkili olan makroskopik polarizasyonun ihmal edilmesiyle hesaplanabileceğini göstermektedir.

## 2.7. Dielektrik Tensörünün Hesaplanması

Dielektrik tensörü perdelenmiş elektrik alan  $E$  ile  $E_0$  sabit elektrik alan arasındaki orantıdır ( $E_0 = \epsilon^\infty E$ ). Sabit elektrostatik potansiyel olan  $\Phi_0(\vec{r}) = -E_0 \cdot \vec{r}$  'nin matris elemanları periyodik sınır koşuluyla, sonsuz bir katı içinde eksik olarak tanımlanır. Sınır şartı aranmadan

$$\langle \psi_{v,\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{c,\vec{k}} \rangle = \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | [H_{SCF}, \vec{r}] | \psi_{c,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}}} \quad [2.80]$$

şeklinde bir bakış açısı geliştirilebilir (39,40). Burada

$$[H_{SCF}, \vec{r}] = \frac{-i\hbar\vec{p}}{m} + [V_{iyon}, \vec{r}] \quad [2.81]$$

dir.  $\vec{p}$  momentum operatörü,  $m$  ise elektronun kütlesidir  $[V_{iyon}, \vec{r}]$  komütasyonu elektron-iyon etkileşimleri yerel olmayan bir potansiyel tarafından tanımlanırsa sıfır değildir. Dolayısıyla yerel olmayan Pseudo-potansiyelin matris elemanlarının düzlem dalgalar arasında  $[H_{SCF}, \vec{r}]$  'ye katkısı,

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1 | [V_{i,l}, r_\alpha] | \vec{k}_2 \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') (r'_\alpha - r_\alpha) e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= -i \left( \frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &= -i \left( \frac{\partial}{\partial k_{1\alpha}} + \frac{\partial}{\partial k_{2\alpha}} \right) \tilde{v}_{i,l}(\vec{k}_1, \vec{k}_2) \end{aligned} \quad [2.82]$$

şeklindedir. Pratik amaçlar için yardımcı fonksiyonlar bir kez hesaplandığında

$$|\phi_{v,\vec{k}}^\alpha\rangle = P_c r_\alpha |\psi_{v,\vec{k}}\rangle = \sum_c |\psi_{c,\vec{k}}\rangle \frac{\langle \psi_{c,\vec{k}} | [H, r_\alpha] | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{c,\vec{k}} - \epsilon_{v,\vec{k}}} = P_c G_0(\epsilon_{v,\vec{k}}) P_c [H, r_\alpha] |\psi_{v,\vec{k}}\rangle \quad [2.83]$$

bulunur. Dış bir elektrik alan uygulandığı zaman sabit pertürbe potansiyeli sadece bir makroskopik ( $G=0$ ) bileşenine sahipken, perdelenmiş potansiyel hem makroskopik hem de mikroskopik ( $G \neq 0$ ) bileşenlerine sahiptir. Son ifade eşitlik [2.61] ve [2.62] tarafından verilir. Önceki durumlar her bir birim hücrede makroskopik kutuplanmaya olan katkı  $P^{el}$

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_a} = -\frac{e}{N\Omega} \int \vec{r} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial E_a} d\vec{r} \quad [2.84]$$

doğru orantılıdır (41). Bu ifade düzenlenirse,

$$\frac{\partial P^{el}}{\partial E_a} = \frac{4e}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | \vec{r} | \psi_{c,\vec{k}} \rangle \left( \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_a} \right) | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_{v,\vec{k}} - \epsilon_{c,\vec{k}}} \quad [2.85]$$

bulunur (41,42). Bu sonuç sonlu dalga vektörü  $\vec{q}$ ' nun pertürbasyonuna karşı yoğunluğun tepkisi ile elde edilene denktir. [2.85] eşitliği öz-uyum işleminin her bir iterasyonunda,  $E = E_0 - 4\pi P^{el}$  perdelenmiş elektrik alanını elde etmek için kullanılabilir. Buna karşın hesaplamalarda, öz-uyum işlemi sırasında perdelenmiş elektrik alanının değerinin sabit tutulması ve sadece potansiyel değişiminin makroskopik bileşeninin alınması amaçlanır. Makroskopik polarizasyon eşitlik [2.85]' den elde edilebilir. Uygulanan bir perdelenmiş elektrik alanına karşı,  $|\psi_{v,\vec{k}}\rangle$

dalga fonksiyonunun tepkisini göstermek için,

$$\left| \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial E_\beta} \right\rangle = P_c G_0 (\epsilon_{v,\vec{k}}) P \frac{\partial V_{SCF}}{\partial E_\beta} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad [2.86]$$

eşitliği yazılabilir. Buradan dielektrik tensörü,

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} + \frac{16\pi e}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \phi_{v,\vec{k}}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial E_\beta} \right\rangle \right\rangle \quad [2.87]$$

şeklinde verilir.

## 2.8. Born Etkin Yükünün Hesaplanması

Born etkin yükleri basitçe toplam makroskopik polarizasyon (iyonik+elektronik)  $P^{tot}$  ile sıfır ESS' li merkezi bölge fononu arasındaki bağıntıdan

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_{\alpha}^{tot}}{\partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \quad [2.88]$$

elde edilebilir (42,43). Burada  $u_{\beta i \vec{q}=0}$  eşitlik [2.38] ile tanımlanan brillouin bölgesindeki fononun büyüklüğüdür. Polarizasyona iyonik katkı önemsizdir.

Buna karşın elektronik katkı, eşitlik [2.85] deki gibi brillouin bölgesi fononuna olan lineer tepkiden

$$Z_{i,\alpha\beta}^* = Z_i + \frac{4}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \phi_{v,\vec{k}}^\alpha \left| \frac{\partial \psi_{v,\vec{k}}}{\partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \right. \right\rangle \quad [2.89]$$

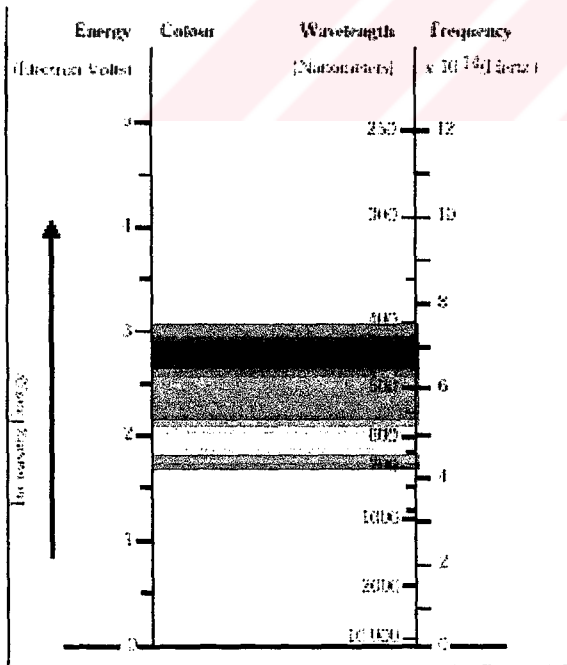
elde edilebilir. Burada  $Z_i$  ,  $i$ . iyon için iyonik (Pseudo) yüküdür ve  $\frac{\partial \psi}{\partial u}$  örgü bozulmaları üzerinde elektronik dalga fonksiyonunun lineer değişimidir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Metallerde Rengin Oluşumu

Beyaz ışığın farklı dalga boylarının maddeler tarafından emilmesi, kırılması, yansımaları veya saçılmasıyla rengi algılayabiliriz. Görünür ışığın dalga boyu 380-780 nm arasındadır. Şekil 3.1 görünür bölge spektrumunu göstermektedir.

Metalik elementlerin ve alaşımların renk oluşumları bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Metal ve ışık etkileştiği zaman elektronlar metal yüzeyinden fermi seviyesinin altına veya üstüne foton soğurarak yerleşir. Bu durumda Fermi yüzeyinin üzerinde uyarılmış durumda olur. Işığın emilimi ve yayınımları enerji bant merkezli atomik orbitallere bağlıdır. Altın ve bakırda spektrumun bitimindeki mavi bölgede yansımaların minimum olması nedeniyle sarı ve kırmızımsı bir renk görünümü olur.



Şekil 3.1. Görünür bölge ışık tayfi

### 3.2. Ara-metalik Bileşikler (Mor Renk)

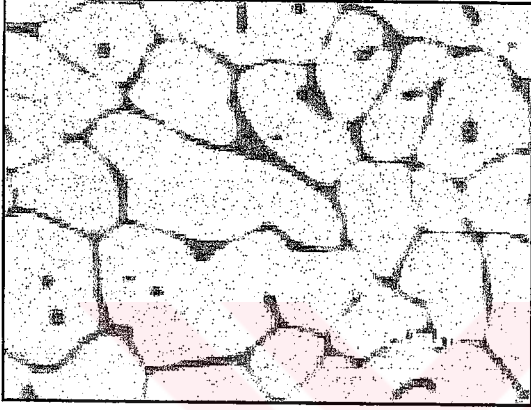
Ara-metalik bileşikler, metallerde oldukça farklı özelliklere sahip olan özel bir gruptur. Bu bileşikler genellikle parlaktır ve mücevher yapımında kullanılırlar (Şekil 3.2.).

Bu bileşikler içinde en iyi bilinenlerinden biri  $\text{AuAl}_2$  bileşiğidir. Genel bir oran 79% Au ve 21% Al 'dur.  $\text{AuAl}_2$  kendisini oluşturan elementlerden daha yüksek bir erime noktasına sahiptir ve bu özellik bileşiğin termodinamiksel olarak kararlılık göstermesini sağlar. Bileşik göze çarpan mor rengi ile bilinir. Mor altın bileşikleri mikroelektronik endüstrisinde büyük öneme sahiptir. Eğer elektronik devre içerisindeki altın ve alüminyum arasındaki bağlar  $250\text{ C}^0$  'nin üzerine ısıtılırsa, altın-alüminyum ara-metalik bileşiklerinin 5 tipi ( $\text{Au}_4\text{Al}$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Al}$ ,  $\text{AuAl}$ ,  $\text{AuAl}_2$ ) oluşur. Mor altın bileşiği parlak bir yapıya sahiptir ve ısı işlemlere karşı karardır.



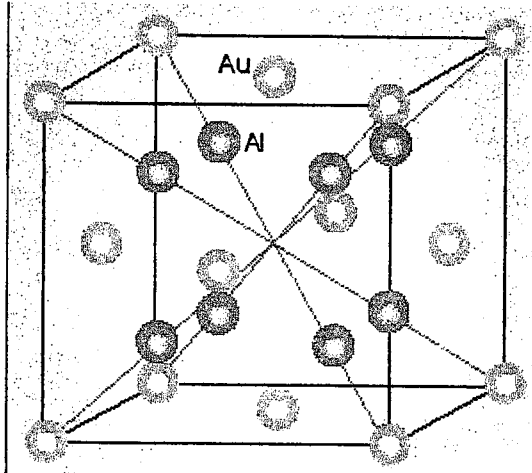
Şekil 3.2.  $\text{AuAl}_2$  materyalinin görünümü

18 karat mor altın alaşımının mikroyapısı Şekil 3.3.' te gösterilmiştir (25% Al). Burada açık gri faz mor rengi göstermektedir.  $\text{AuAl}_2$  ' de alüminyum içeriğinin fazla olduğu kısımlarda renk değişmeye başlar. Mor renk alüminyum içeriğinin 15%' e azalmasına kadar devam eder.



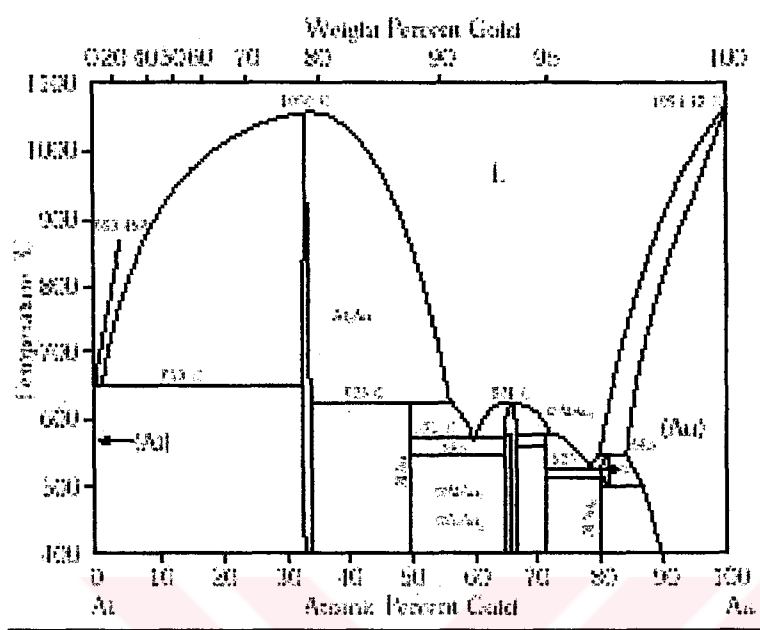
Şekil 3.3. 25% Al içeren mor altının elektron taraması altındaki görüntüsü

$\text{AuAl}_2$ 'nin kristal yapısı 1934 yılında Şekil 3.4.'te gösterildiği gibi  $\text{CaF}_2$  kübik yapı olarak tanımlandı.



Şekil 3.4.  $\text{CaF}_2$  kübik yapı

$\text{AuAl}_2$ 'nin faz diyagramı da Şekil 3.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. AuAl<sub>2</sub>'nin faz diyagramı

### 3.3. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)

Bu tez çalışmasında kullanılan PWSCF programı, S. Baroni ve arkadaşları (36) tarafından geliştirilmiş bir bilgisayar programıdır. Bu program, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Algoritma, önceki bölümde anlatılan yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) içeren yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) üzerine kurulmuştur. 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 enerjisi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirir. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, bulk modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-initio* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel  $V_{ext}(\vec{r})$  olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

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

şeklinde verilir. Burada  $n(\vec{r})$ , elektronik yük yoğunluğudur.  $\varepsilon_{xc}$  ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. PWSCF kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için [2.50] eşitliğini kullanarak [2.45] eşitliğini çözer. Bunlar için [3.1] denklemine 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 denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir  $V_{gir}^o(\vec{r})$  iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

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

$$n^n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad [3.4]$$

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

Bu çözümlerden yeni bir  $(V_{gir}^{n+1})$  başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel  $V_{SCF}$  ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade  $V_{gir} = V_{cik}$  potansiyeline denktir. En

basit iterasyon  $V_{gir}^{n+1}$  '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  $\beta$ , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ( $\cong 0,7$ ). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir.

### 3.4. PWSCF Programının Kod Yapısı

Her bir hücre başına  $n$  tane elektron içeren  $N$  hücreli periyodik bir sistem için öz-uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. PWSCF kodları arasında sayılan *Ntyp*: farklı tipteki atomların sayısını, *Nat*: atom sayısını,  $\Omega$ : birim hücre hacminin  $i$  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. Kesim 2.5 'te anlatıldığı gibi dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. *Npw*: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (*Ecut*) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki eşitlik [2.71] ile verilir. Burada *Ecut*, dalga fonksiyonunun büyüklüğünü 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. Kesim 2.6'da anlatıldığı gibi PP matris elemanının içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağlıdır. Program, [2.72] ve [2.73] eşitliklerinde görüldüğü gibi yarı yerel bir PP tipini kullanır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu  $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi (IBZ) içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \in IBZ} \sum_v \omega_{\vec{k}} |\psi_v(\vec{r}; \vec{k})|^2 \quad [3.7]$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada  $\omega_{\vec{k}}$ , Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

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

eşitliği elde edilir. Burada  $(s^m | f^m)$ , kristalin örgü grubunun  $Ns$  simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamının etkili bir yolu hızlı fourier geçişi (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,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad [3.11]$$

şeklinde tanımlar. Burada  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ; 2. bölümde 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)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \sum_{\ell_3} f(\ell_1, \ell_2, \ell_3) e^{i 2\pi \ell_1 m_1 / N_1} e^{i 2\pi \ell_2 m_2 / N_2} e^{i 2\pi \ell_3 m_3 / N_3} \quad [3.13]$$

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. Bu işlemler için kullanılan PWSCF programının kod yapısı Çizelge 3.1.' de verildi.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler,  $k$  vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, 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* işlemini çağrılır. Son olarak; öz-uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir. Programda kullanılan bazı parametrelerin anlamları Çizelge 3.2.' de verildi.

Giriş listesindeki değişkenler iki tipe ayrılır. Bunlardan birincisi herhangi bir beklenen değere sahip olmayan ve kullanıcı tarafından girilen değerlerdir. Örneğin: İlk *celldem(1)*,  $a_0$  örgü parametresidir. İbrav ve *celldm(i)*,  $i > 2$  programın başlangıcında açıklanır. Bu değişkenlerin tamamı Çizelge 3.3.' de verildi.

Çizelge 3.1. PWSCF programının kod yapısı.

| Adı      | Çağırılması | Açıklama                                                                                        |
|----------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reodin   |             | giriş verilerini ve PP ifadesini okur.                                                          |
| Setup    |             | Değişkenleri parafize eder.                                                                     |
|          | latgen      | $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörleriyle $\Omega'$ yı hesaplar                           |
|          | recips      | $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ 'leri üretir.                                                 |
|          | Ggen        | $\vec{G}$ vektörlerini ve HFG düzlemlerini üretir.                                              |
|          | Cubicsym    | Simetri işlemlerini üretir                                                                      |
|          | sgama       | Özel örgü noktaları, atomik pozisyonlar ve nokta grup simetrisi boyunca uyumluluğu kontrol eder |
| Openfile |             | Gerekli dosyaları açar                                                                          |
| Summary  |             | Giriş değerleri ve iç değişkenler üzerindeki bilgileri yazar                                    |
|          | setlocal    | PP'nin yerel bölümünü hesaplar                                                                  |
|          | setab       | BHS, PP için hesap yapar                                                                        |
|          | setripot    | Hamiltonyen içine BHS PP koyar ve $\vec{k} + \vec{G}$ 'leri hesaplar                            |
|          | sumatom     | Atomik yükler toplanırken yükü hesaplar                                                         |
| Wfcnit   |             | Dalga fonksiyonunu başlangıç pozisyonuna döndürür                                               |
|          | h-fill      | küçük bir matrisle hamiltoniyeni doldurur                                                       |
|          | Cdiagd      | EISPACK ile köşegenleştirir                                                                     |
| Pwscf    |             | Öz-uyum döngüsünü kontrol eder                                                                  |
|          | c-bands     | Dalga fonksiyonlarını hesaplar                                                                  |
|          | Sum-band    | Yük yoğunluğunu hesaplar                                                                        |
|          | v-of-rho    | Yeni potansiyeli hesaplar                                                                       |
|          | Delta-e     | Toplam enerjinin bazı terimlerini hesaplar                                                      |
|          | Dmixp       | Yeni giriş potansiyelini hesaplar                                                               |
| Punch    |             | Sonuçları diske kaydeder                                                                        |
| Closfil  |             | Bütün dosyaları kapatır                                                                         |

Çizelge 3.2. Programda kullanılan bazı parametreler.

|                  |                                                                                                                |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MXHC             | Düzlem dalgaların maksimum sayısı( $MXHC \geq N_{pw}$ )                                                        |
| MXVC             | Bantların sayısı (Nb) orantılı olan bir sayı<br>$MXVC \geq 4Nb$ (iyi bir yaklaşım için $MXVC \approx 7-8 Nb$ ) |
| MXHO             | Başlangıç hamiltonyenin maksimum boyutu                                                                        |
| NAX              | Birim hücre içindeki maksimum atom sayısı<br>( $NAX \geq N_{at}$ )                                             |
| NTYPX            | Atomların farklı tipteki olanlarının sayısı<br>( $NTYPX \geq N_{typ}$ )                                        |
| NPSX             | Farklı PP'lerin maksimum sayısı                                                                                |
| LCORX            | Yerel olmayan PP s içindeki maksimum $\ell$                                                                    |
| NRX1, NRX2, NRX3 | YFT içindeki $N_1, N_2, N_3$ 'lerin maksimum değerleri                                                         |
| MAXTER           | Öz-uyum iterasyonlarının maksimum sayısı                                                                       |
| NPK              | IBZ üzerindeki toplam için k noktalarının maksimum sayısı ( $NPK \geq N_2$ )                                   |
| QMAX             | $\vec{k} + \vec{G}$ vektörlerinin a.u cinsinden maksimum uzunluğu $Q_{MAX} >  \vec{k} + \vec{G} $              |
| DQ               | Yerel olmayan PP için adım miktarı                                                                             |

Çizelge 3.3. Programda kullanıcı tarafından girilen giriş listesindeki değişkenler.

|                        |                                                                 |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| ibrav                  | Bravais örgüsünün tipidir                                       |
| İndpg                  | Nokta grubunun tipidir                                          |
| Celldm(i)              | Örgünün parametreleridir                                        |
| Nat                    | Birim hücre içindeki atom sayısıdır, $N_{at}$                   |
| Ntyp                   | Farklı atom çeşidinin sayısıdır, $N_{typ}$                      |
| Zpsx(i), $i=1, N_{ps}$ | PP lerin sayısıdır                                              |
| nr1, nr2, nr3          | HFG dönüşümünde $N_1, N_2, N_3$ değerleri                       |
| Ecut(0)                | Cubff $E_{cut}$ , Rydberg olarak başlangıç köşegenleştirme için |
| Ecut (i)               | cutoff $E_{cut}$ , Rydberg olarak takip eden iterasyonlar için  |

İkinci tip değişkenler isteğe bağlı olarak değer alan değişkenlerdir ve anlamları Çizelge 3.4.' de verildi.

Çizelge 3.4. Programda isteğe bağlı olarak değer alan giriş listesindeki değişkenler.

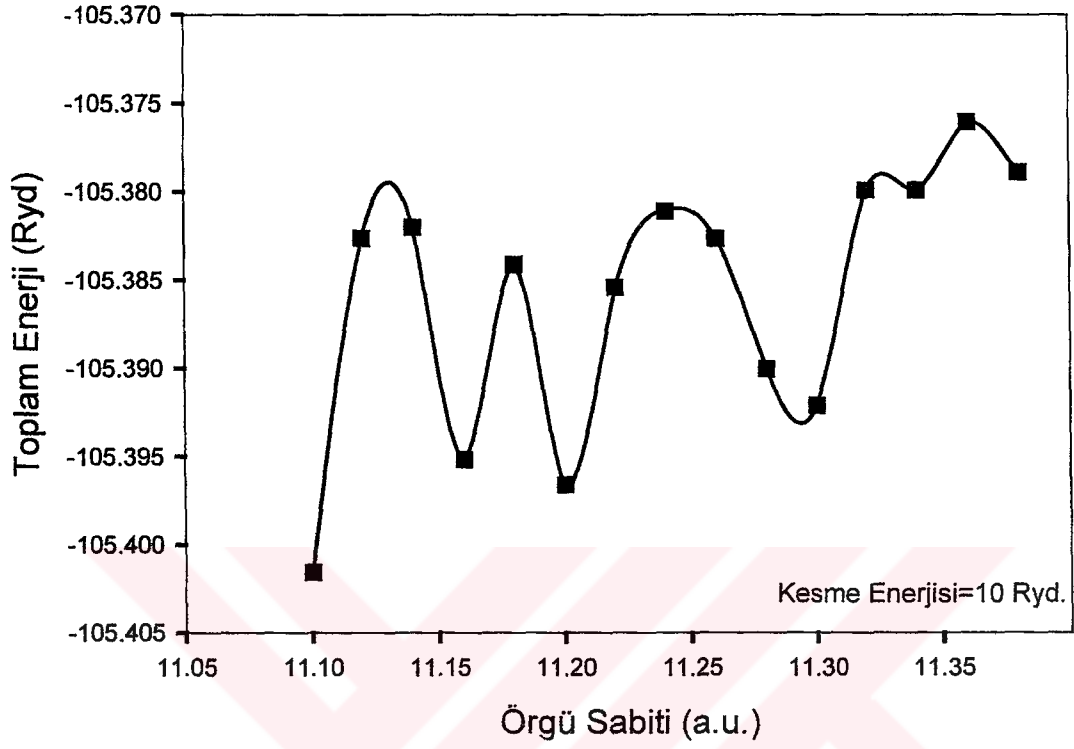
|            |                                                                                                                                                  |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| npsev      | PP'lerin sayısı $N_{ps}$ . Beklenen değeri npsev=ntyp                                                                                            |
| ngauss     | Metaller için Gaussian broadening içinde verilmiştir. Ngauss=0 (varsayılan) normal gaussian dağılımıdır.                                         |
| dgauss     | Gaussien dağılımının Rydberg cinsinden değeri                                                                                                    |
| niter      | İterasyon sayısının maksimum değeri, varsayılan 20                                                                                               |
| beta       | Anderson algoritmasında karma faktörü, varsayılan değeri:0.7                                                                                     |
| İd         | Anderson algoritmasının tipi, id:1 Basit karma, id=2 önceki iterasyonun sonuçlarını kullanır. İd=3, önceki iki iterasyonun sonuçlarını kullanır. |
| Tr2        | Öz-uyumluluğun hassasiyeti varsayılan değeri: $10^{-12}$                                                                                         |
| nbnd       | Bant sayılarının hesabı için, yarıiletkenler için varsayılan değer doldurulmuş bantların sayısıdır. Metaller için ise bantların 2 katı kadardır. |
| sumat      | True: varsayılan başlama potansiyeli atomun yük yoğunlarının toplamından elde edilir<br>False: başlangıç potansiyeli sıfır anlamındadır.         |
| İscf       | True: varsayılan öz-uyum nedeniyle hesaplama yapılır<br>False: bant hesaplamaları sabit bir potansiyelde yapılır.                                |
| İnput-pot  | Öz-uyum potansiyeli içeren dosyanın ismidir. Varsayılan: hiç dosya olmaması                                                                      |
| Output-pot | SCF potansiyelinin yazıldığı dosyanın ismidir. Varsayılan: potansiyelin yazılı olmaması                                                          |
| Filpun     | Diğer niceliklerin kaydedildiği dosyadır. Varsayılan: yazılan niceliğin olmaması                                                                 |
| filpsd     | PP'nin parametreleriyle ilgili dosyadır. Varsayılan: pseudop.dat                                                                                 |

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

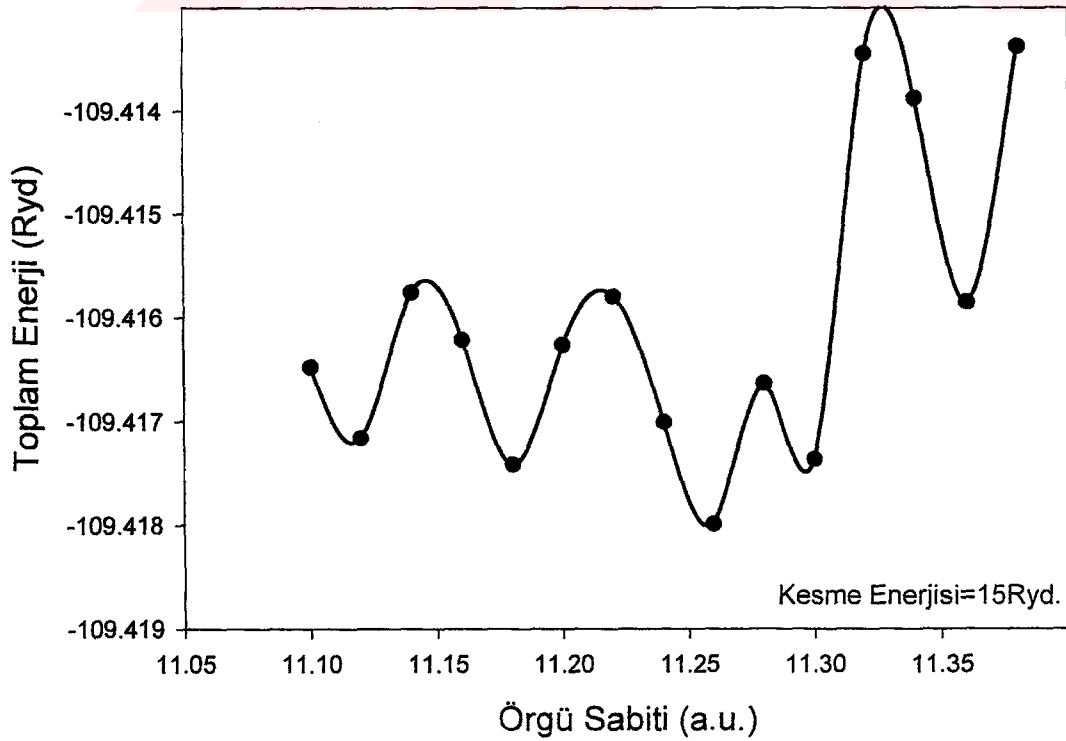
### 4.1. AuAl<sub>2</sub>'nin Örgü Sabitinin Hesaplanması

Bu tez çalışmasındaki hesaplamalarda elektron-elektron etkileşmesi için yerel yoğunluk yaklaşımında (YYY), genelleştirilmiş eğim düzeltilmesi yapılarak yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT) kullanıldı (22). Au ve Al için pseudo potansiyeller (PP) için (44) nolu referans kullanıldı. Elektronik dalga fonksiyonları 40 Ryd.'lik bir kinetik kesme enerjisiyle ( $E_{cut}$ ), bir düzlem dalga seti kullanılarak genişletildi. Atomik ve elektronik serbestlik derecesinin durulması, Bölüm 2'de anlatıldığı gibi Kohn-Sham (K-S) denklemleri çözülerek elde edildi.

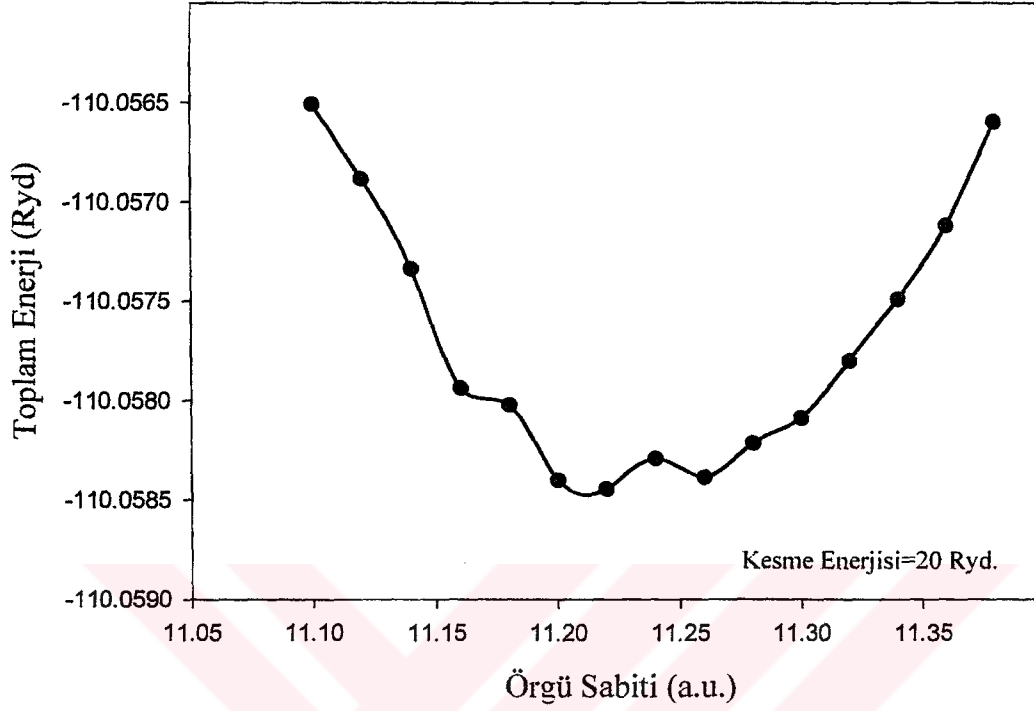
Denge durumunda örgü sabitini belirleyebilmek için farklı kesme enerjilerinde örgü sabitlerini değiştirerek kristalin enerjileri hesaplandı. Bu hesaplamalar, örgü sabitlerine karşılık, kristalin enerji grafiği çizilerek gösterildi. Şekil 4.1-9.' dan görüldüğü gibi kesme enerjisinin 10 Ryd. ve 15 Ryd. değerlerinde grafik tam olarak parabolik değildir. Bu durum bu kesme enerjilerinin hesaplamalar için yeterli ya da uygun olmadığı anlamına gelmektedir. Ancak kesme enerjisinin 20-50 Ryd. değerlerinde grafiklerin parabolik olduğunu ve ayrıca kesme enerjisi değerinin artmasıyla daha düşük enerji değerleri bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.3-9). Bu kesme enerjisi değerlerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti 11,22 (a.u.) olarak bulunmuştur. 1 (a.u.)=0,529177249 Å<sup>0</sup> olduğu hatırlanırsa kristalin örgü sabiti 5,94 Å<sup>0</sup> olarak bulunmaktadır. Bu değer deneysel değer olan 5,99 Å<sup>0</sup> ile uyum içindedir(1).



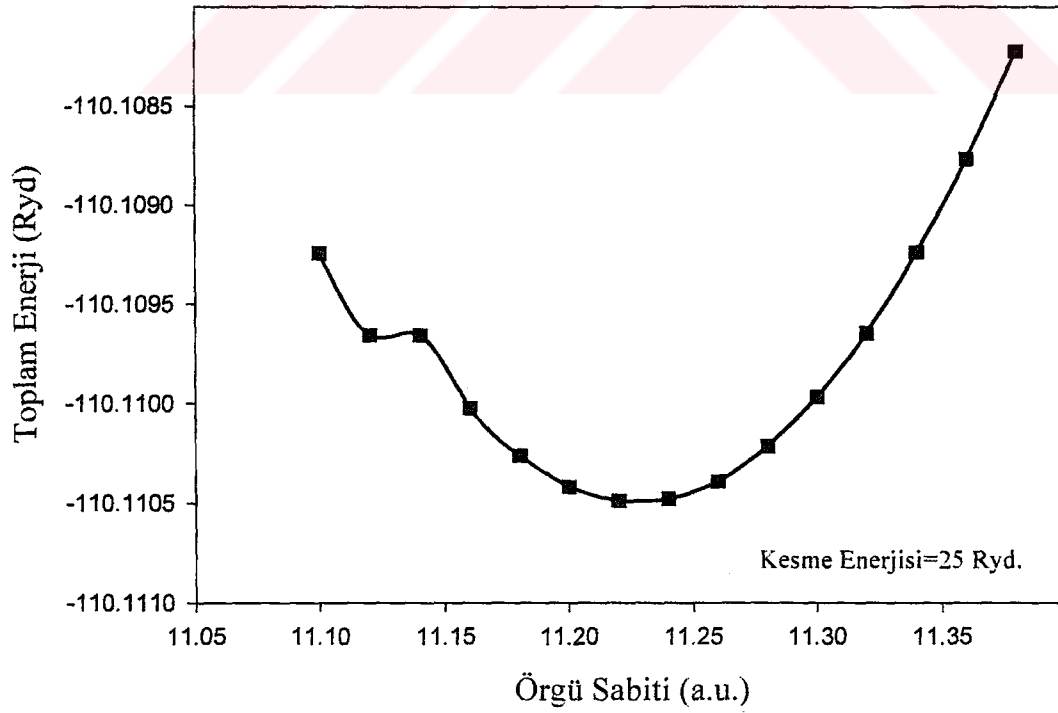
Şekil 4.1.  $E_{\text{cut}} = 10$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



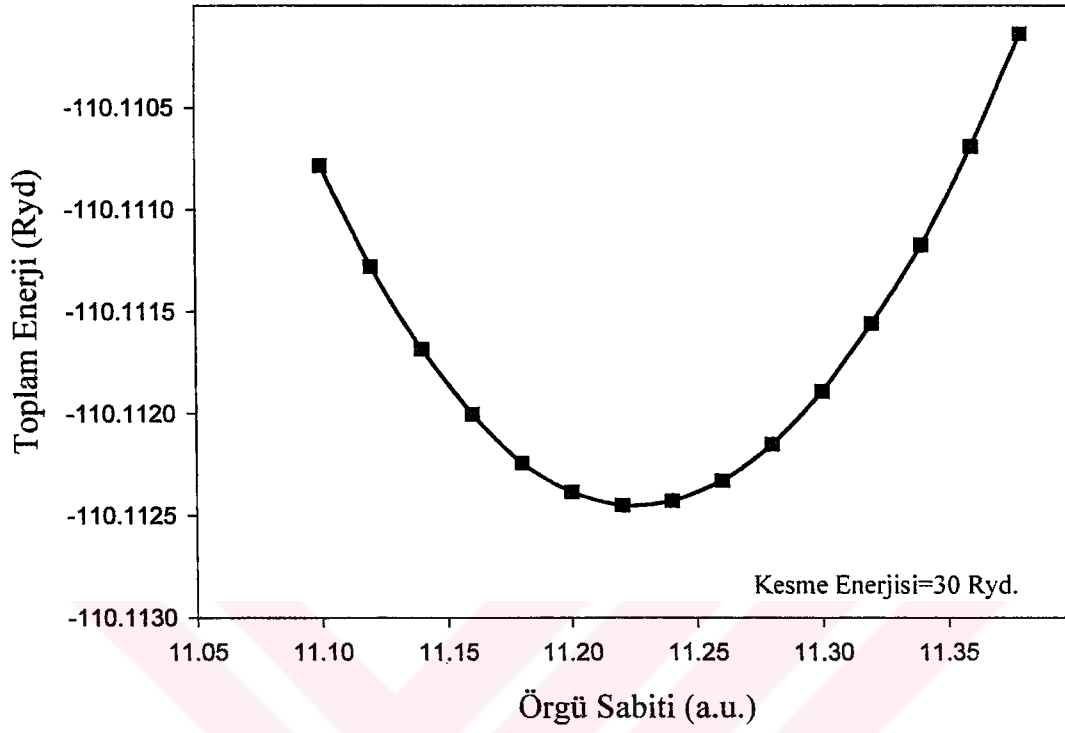
Şekil 4.2.  $E_{\text{cut}} = 15$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



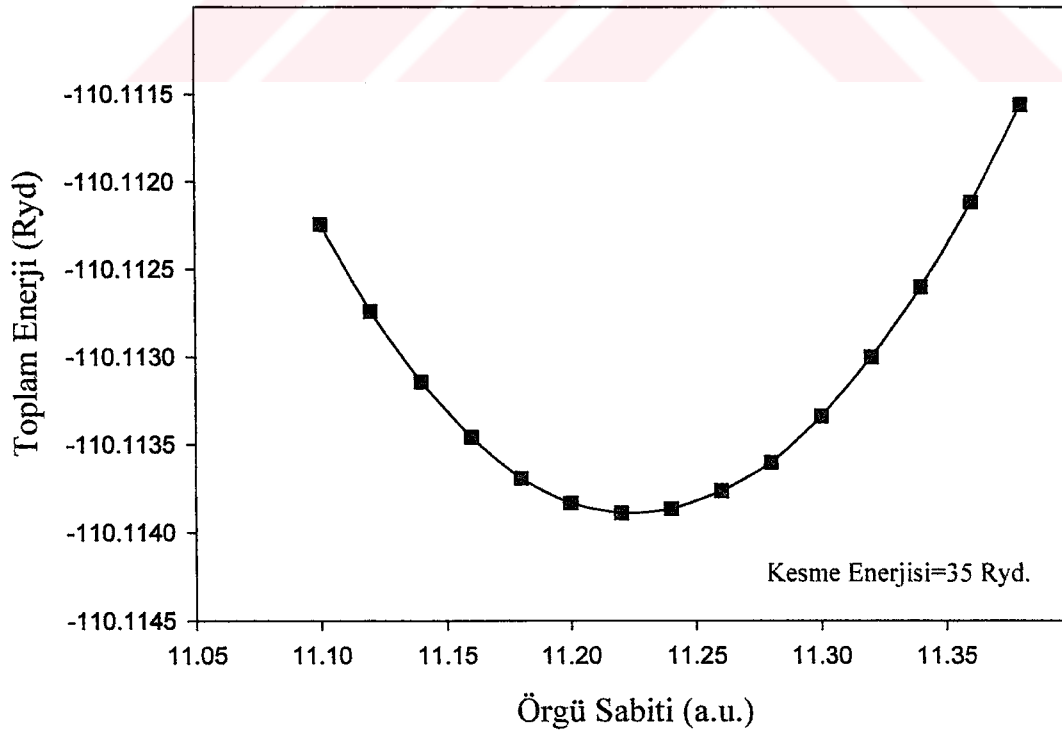
Şekil 4.3.  $E_{\text{cut}}=20$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



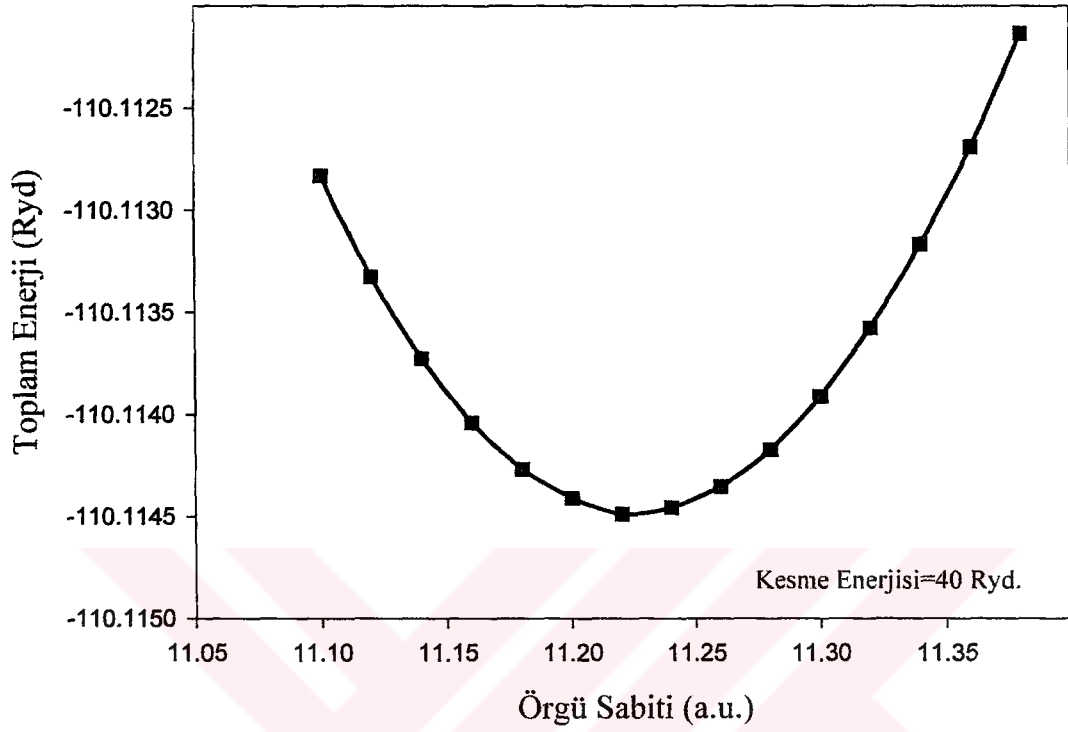
Şekil 4.4.  $E_{\text{cut}}=25$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerji



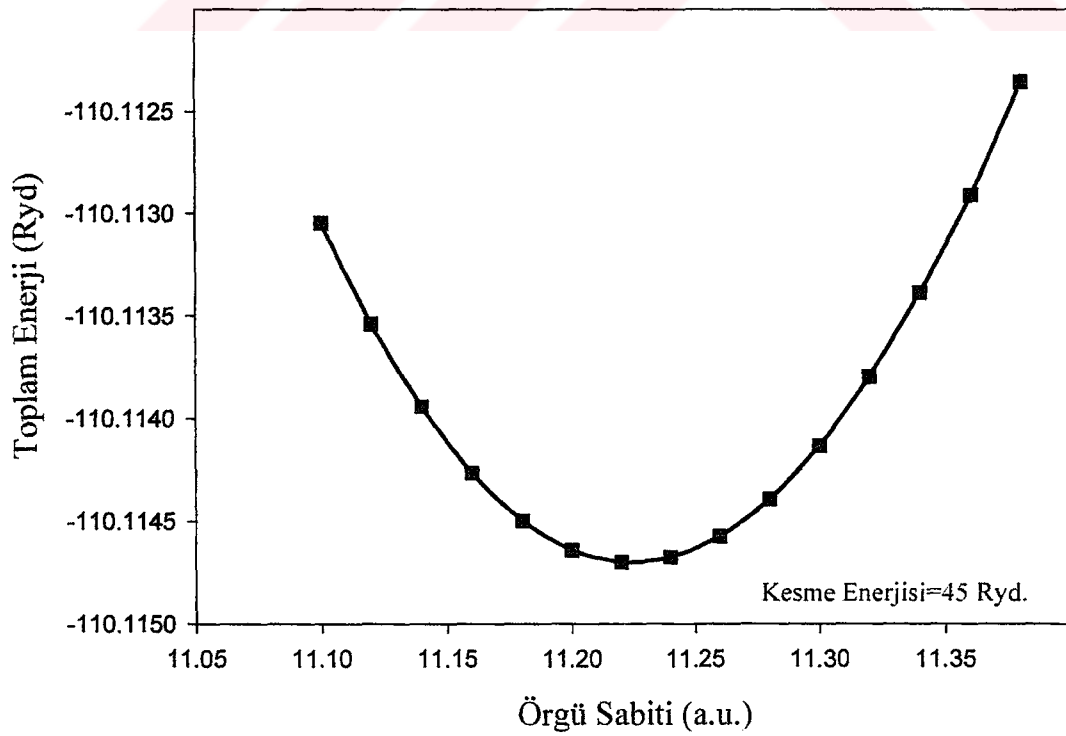
Şekil 4.5. Ecut=30 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



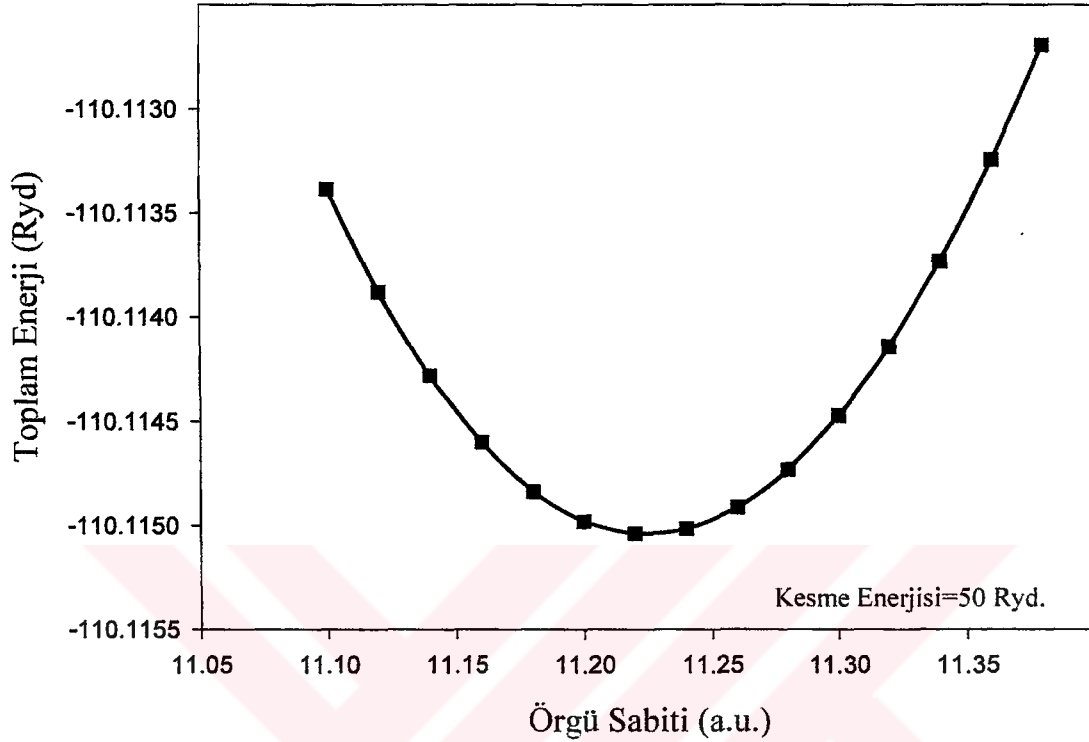
Şekil 4.6. Ecut=35 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



Şekil 4.7.  $E_{cut}=40$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



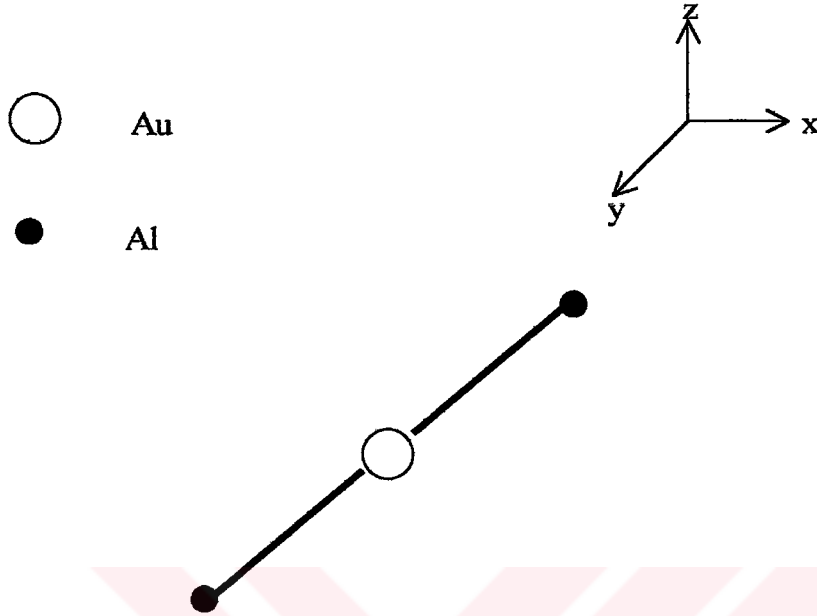
Şekil 4.8.  $E_{cut}=45$  Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler



Şekil 4.9. Ecut=50 Ryd. için örgü sabitine göre toplam enerjiler.

#### 4.2. AuAl<sub>2</sub> 'nin Elektronik Yapısının Hesaplanması

Şekil 3.4.'tende görüleceği gibi Au atomları yüzey merkezli kübik örgüye yerleşirken, Al atomları dörtyüzlü olacak şekilde yerleşirler. Bu bileşiğin ilkel hücresinde 3 tane atom vardır (Şekil 4.10). Bunlardan birisi Au atomu, diğer ikisi ise Al atomlarıdır. Au atomundan 11 tane valans elektronu gelirken, her birinden üçer tane olmak üzere Al atomlarından da 6 tane valans elektronu gelir. Böylece toplam elektron sayısı 17 olacaktır. Bu sayının tek olması bileşiğin metalik olduğunun göstergesidir.

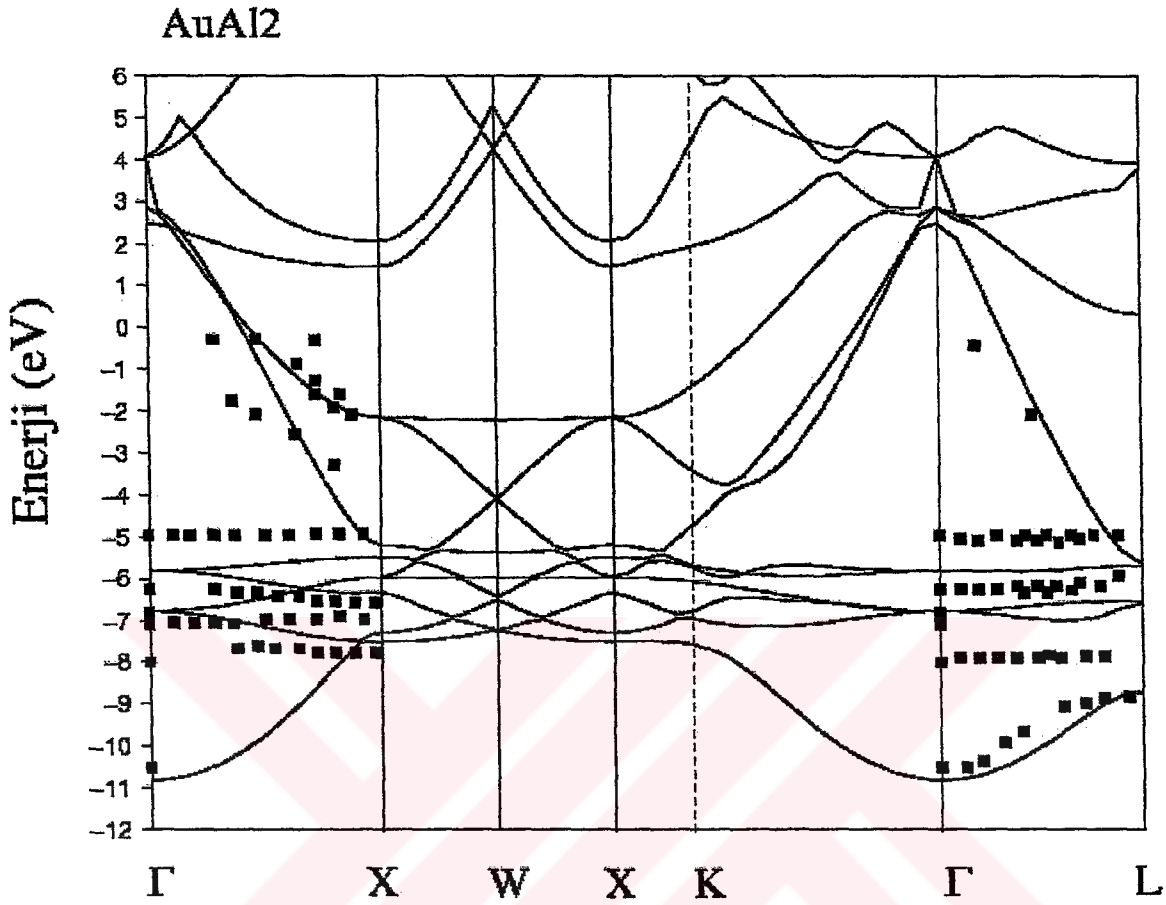


Şekil 4.10.  $\text{AuAl}_2$  'nin ilkel hücresindeki atomlar

$\text{AuAl}_2$  için hesaplanan bant yapısı Şekil 4.11.' de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere elde ettiğimiz sonuçlarla deneysel sonuçlar uyum içindedir. En düşük enerjili bant s- bandıdır.  $\Gamma$  noktasında bu bandın enerji değeri için hesapladığımız değer ile deneysel değer ve diğer teorilerin hesapladığı değerler Çizelge 4.1.' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. s-bandı için  $\Gamma$  noktasında enerji değerleri

| <i>Enerji (eV)</i> | <i>Referans</i> |
|--------------------|-----------------|
| 10,83              | Hesaplanan      |
| 10,43              | Deneysel(1)     |
| 10,57              | Teori (1)       |
| 12,27              | Teori (2)       |
| 10,16              | Teori (3)       |



Şekil 4.11. AuAl<sub>2</sub> 'nin bant yapısı (Sürekli çizgiler hesaplanan, (■) ise deneysel (1) değerleri göstermektedir)

#### 4.3. AuAl<sub>2</sub> ' nin Dinamik Özelliklerinin Hesaplanması

Daha öncede bahsedildiği gibi AuAl<sub>2</sub> bileşiğinin ilkel hücresinde 3 tane atom mevcuttur. Her atomun 3 tane serbestlik derecesi olduğundan bir dalga vektörü için 9 tane frekans değeri hesaplandı. Bu frekanslardan 3 tanesi akustik, 6 tanesi ise optik daldır. Akustik frekanslardan iki tanesi enine, bir tanesi boyuna titreşimlere karşılık gelir. Optik frekanslarda ise iki tanesi boyuna, dört tanesi enine titreşimlere karşılık gelir. Fonon dispersiyon eğrisi yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi çerçevesinde elde edildi(36). Dinamik matrisler, Brillioin bölge sınırının indirgenemez kısmında 4x4x4 q ağında oluşturuldu. Daha sonra Fourier dönüşümü yapılarak fonon dispersiyon eğrileri elde edildi. Temel simetri yönlerinde hesaplanan fonon frekansları ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. [100] yönünde akustik frekanslar çift dejeneredir. Optik frekanslar ise dört kat dejeneredir. Bu

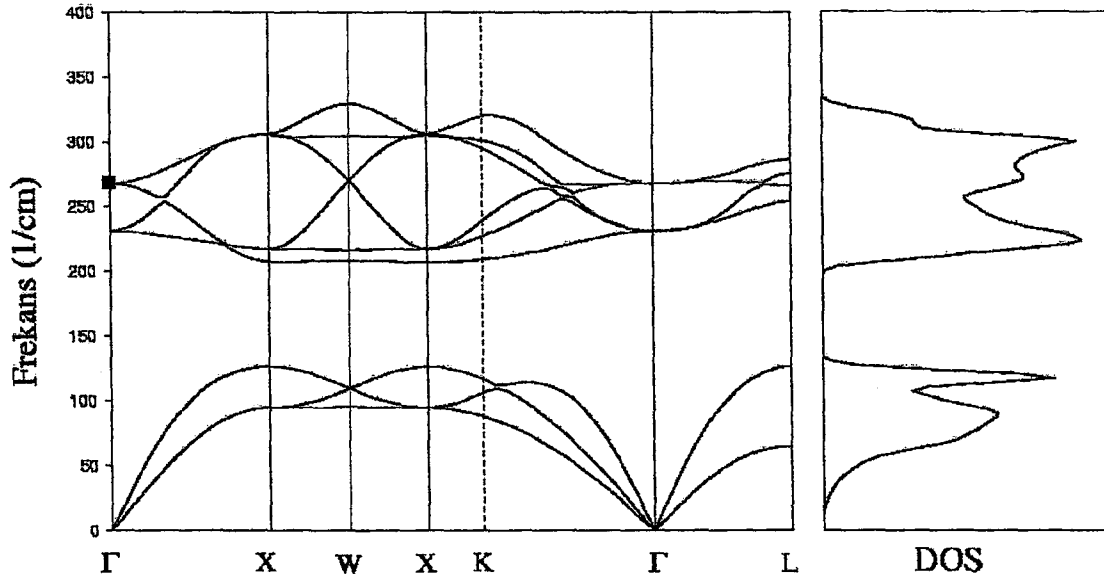
yüzden bu yönde altı tane titreşim frekansı bulunmaktadır. Aynı durum [111] yönünde de geçerlidir. Ancak [100] yönünde TO(X) frekansı  $306.08 \text{ cm}^{-1}$  ve LO(X) frekansı  $305.35 \text{ cm}^{-1}$  dir. Bu iki değer birbirine çok yakın olduğu için Şekil 4.12.'de açıkça ayrık olarak görülmemektedir.

Au atomunun kütlesi Al atomunun kütlesinden çok büyük olduğu için akustik ve optik modlar arasında büyük bir boşluk vardır.  $\text{AuAl}_2$  materyali için deneysel fonon değeri sadece Raman saçılması ile  $\Gamma$  noktasında elde edilmiştir. Bu deneysel değer(6) ile elde ettiğimiz değer mükemmel uyum içindedir. Çizelge 4.2.'de elde ettiğimiz sonuçlarla deneysel değer verilmiştir.

Çizelge 4.2. Temel simetri yönlerindeki titreşim frekasları ( $\text{cm}^{-1}$  biriminde)

|              | $\Gamma(0,0,0)$ | $X(1,0,0)$ | $L(0.5,0.5,0.5)$ |
|--------------|-----------------|------------|------------------|
| LA           |                 | 126        | 126              |
| TA           |                 | 94         | 64               |
| TO           | 238             | 216,306    | 253,265          |
| LO           | 267             | 207,305    | 275,286          |
| <b>Raman</b> | 267             |            |                  |
| <b>(6)</b>   |                 |            |                  |

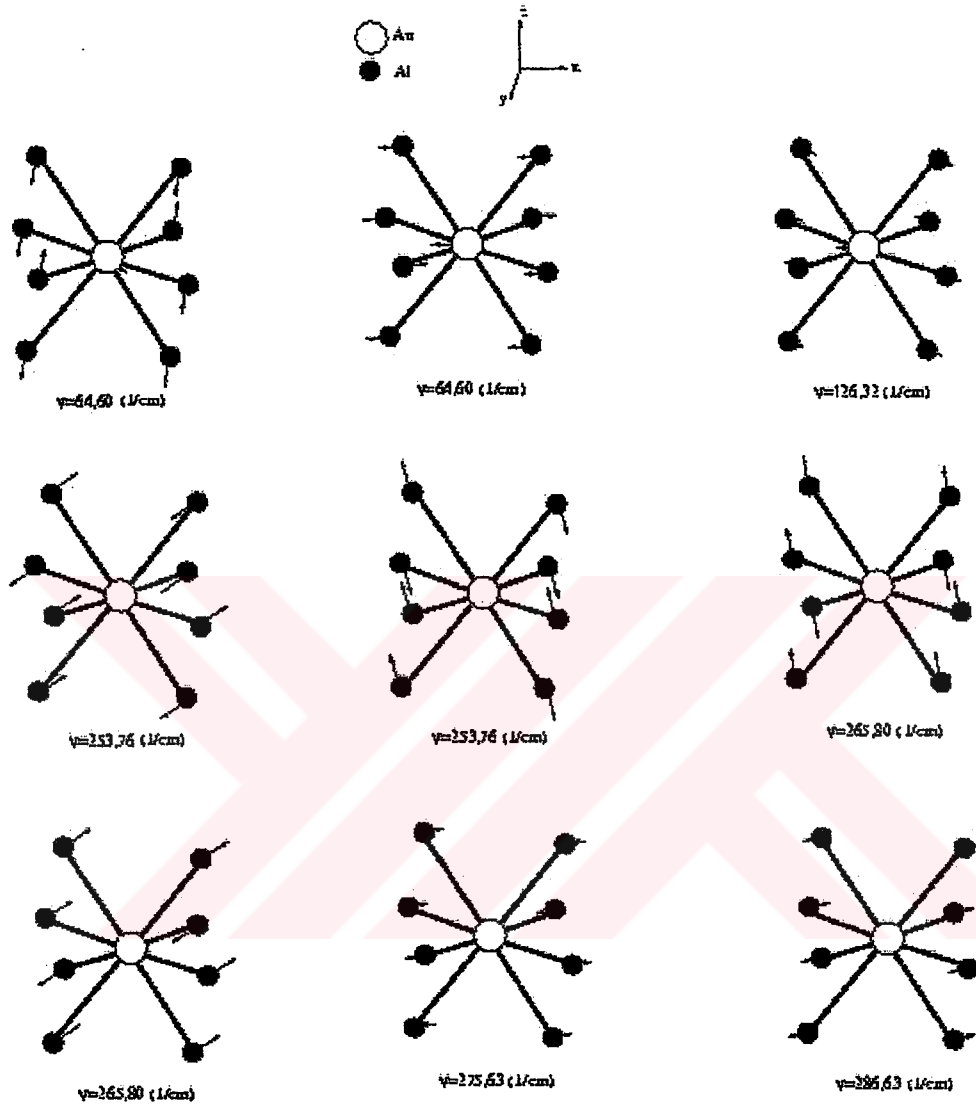
Şekil 4.12.'den görüleceği üzere LO frekansı  $\Gamma X$  yönünde ciddi bir değişim göstermektedir. Şekil 4.13.'de  $\text{AuAl}_2$  'nin X simetri noktasında LA, TA, TO, LO fonon modları için atomların titreşim yönleri gösterilmiştir. LA modu için sadece kütlesi büyük olan Au atomu titreşmektedir. Titreşim yönü mod boyunca olduğundan x- yönündedir. LO modu ise hafif kütleli atomların yani Al atomlarının x- yönünde titreşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle enerji, LA modundan daha büyük olmaktadır. TO modu ise x- yönüne dik bir titreşim içermekte ve böylece atomlar y,z- düzleminde titreşmektedirler.



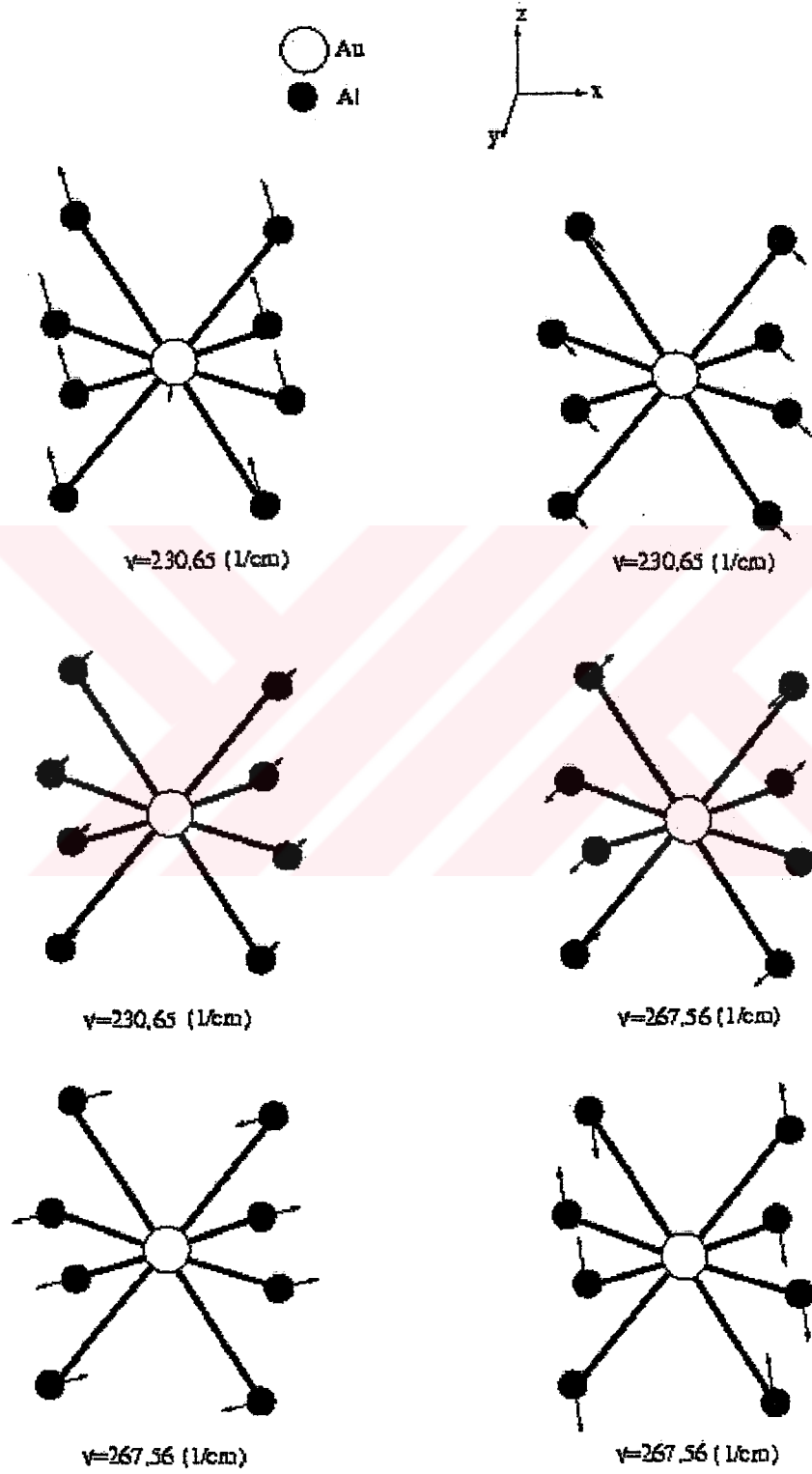
Şekil 4.12. Temel simetri yönlerinde  $\text{AuAl}_2$  'nin fonon frekansları ve durum yoğunluğu eğrisi. (Sürekli çizgiler hesaplanan, (■) ise deneysel (6) değeri göstermektedir.)

[110] ( $\Gamma$ -K) simetri yönünde fonon dalları dejenere değildirler. Dokuz fonon dalının tümü bu yönde görülebilmektedir. X-W yönelimi boyunca en düşük TA dalı hemen hemen düzdür ve durum yoğunluğu eğrisinde  $89 \text{ cm}^{-1}$  değeri civarında bir pik vermektedir. Ek olarak bu simetri boyunca birinci ve ikinci fonon dalları daha düzdür ve fonon durum yoğunluğu eğrisinde  $222 \text{ cm}^{-1}$  civarında bir pike sahiptir.

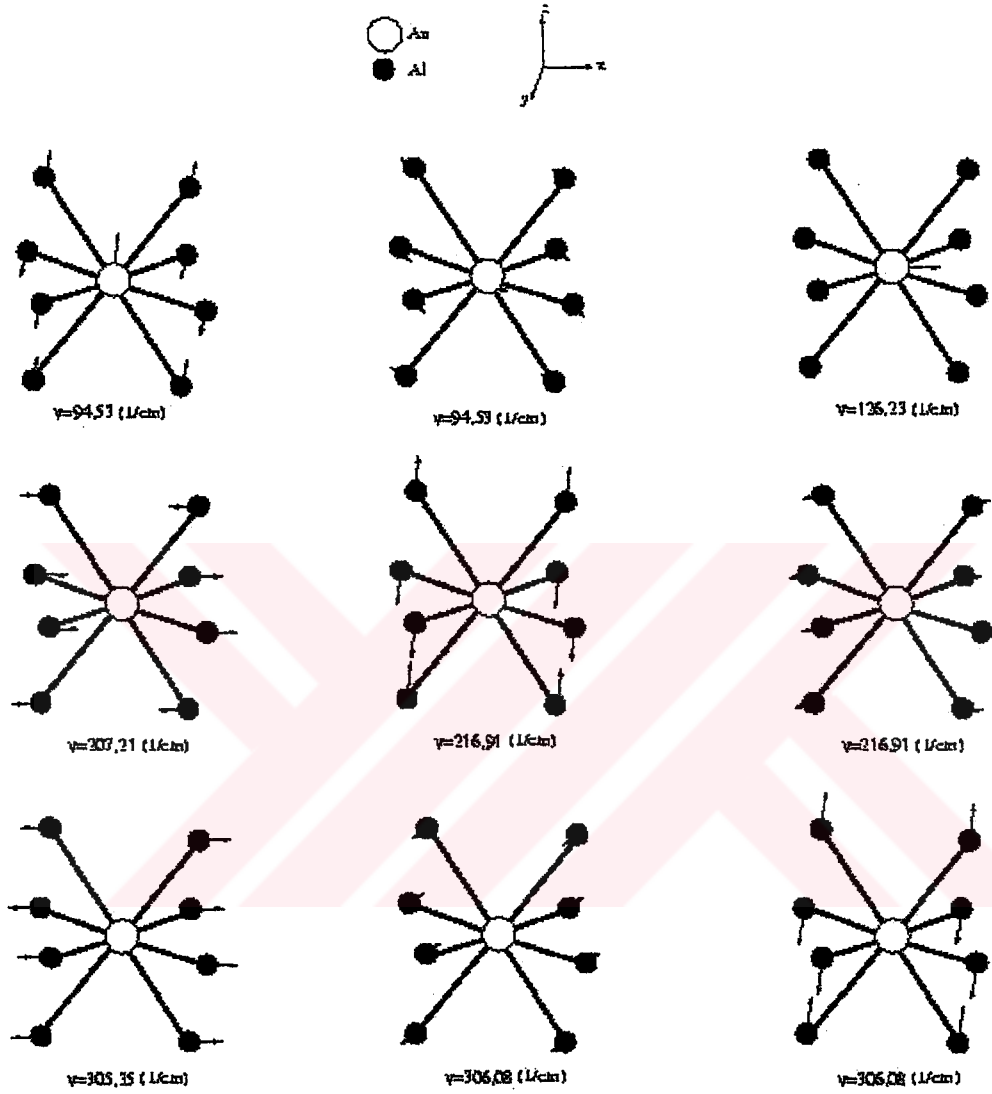
Ayrıca  $\text{AuAl}_2$  'nin  $\Gamma$  simetri noktaları için Şekil 4.14 ve  $\Gamma$ L simetri noktaları için de Şekil 4.15 'te atomların titreşim yönleri gösterilmiştir.



Şekil 4.13.  $\Gamma$ -L simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.



Şekil 4.14.  $\Gamma$  simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.



Şekil 4.15.  $\Gamma$ -X simetri noktasında fonon modlarının titreşim karakteristikleri.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,  $\text{AuAl}_2$  materyalinin yapısal özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. Bu materyal için elde edilen örgü sabiti deneysel değerlerle oldukça uyum içindedir. Elde edilen teorik örgü sabiti kullanılarak, Kohn-Sham metodu ile Schrodinger denklemi çözülmüş ve elektronik bant yapısı yüksek simetri yönlerinde çizilmiştir. Deneysel değerlerle bizim değerlerimiz oldukça uyum içindedir. Bu uyum yoğunluk fonksiyon teorisinin başarısını ortaya koymuştur.

Ayrıca ilk defa yoğunluk fonksiyon teorisi ile materyalin dinamik özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda yine teorik örgü sabiti değerleri kullanılmıştır. Fonon dispersiyon eğrisi ve temel simetri yönlerindeki titreşim karakteristikleri incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

- i) Al atomunun, Au atomundan çok daha küçük bir kütleye sahip olması nedeniyle akustik ve optik modlar arasında büyük bir boşluk yani yasak aralık vardır.
- ii) X simetri noktasında LA modda sadece ağır kütlesinden dolayı Au atomunun titreştiği bulunmuştur.
- iii) LO modu için X simetri noktasında sadece hafif olan Al atomunun titreştiği bulunmuştur.
- iv) Fonon dispersiyon eğrisinden görüleceği üzere en yüksek fonon enerjisi W simetri noktasında  $329 \text{ cm}^{-1}$  veya  $9.8 \text{ THz}$  olarak bulunmuştur. Dolayısıyla en yüksek optik fonon hafif olan Al atomlarının hareketiyle belirlenirken en düşük akustik fononlar Au atomlarının büyük atomik titreşimleriyle karakterize edilir (45).

## KAYNAKLAR

1. Hsu, L.S., Guo G. Y., Denlinger, J. D., Allen, J. W., "Experimental and theoretical study of the electronic structure of AuAl<sub>2</sub>", *Journal of Phys. And Chemst. of Solids*, 62: 1047-1054 (2001).
2. Kim, S., Nelson J. G., Williams, R. S., "Mixed-basis band-structure interpolation scheme applied to the fluorite-structure compounds NiSi<sub>2</sub>, AuAl<sub>2</sub>, AuGa<sub>2</sub>, and AuIn<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* 31: 3460 (1985).
3. Hufner, S., Wernick, J.H., West, K.W., "The Density of States of AuAl<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub>, and AuGa<sub>2</sub>", *Solid State Commun*, 10: 1013 (1972).
4. Gupta, A., Gupta, R.S., "Electronic and Optical Properties of AuAl<sub>2</sub> and Pt Al<sub>2</sub>", *Phys. Stat. Sol. (b)* 168: 455 (1991).
5. Visnubhatla, S. S., Jan, J. P., "Experimental and theoritical studies of the elec. Structures of AuAl<sub>2</sub> and PtGa<sub>2</sub>" *Surf. Rev. Lett.* 9(2): 1251 (2002).
6. Brya, W. J., "Raman Scattering in the Intermetallic compounds AuAl<sub>2</sub>, AuGa<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub>", *Solid State Commun.*, 9: 2271 (1971).
7. Böttger, H., "Principles of the Theory of Lattice Dynamics", *Akademie-Verlag*, Berlin, 159 (1993).
8. De Cicco, P.D. and Johnson, F.A., "The quantum theory of lattice dynamics. IV" *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 310: 111 (1969).
9. Pick, R., Cohen, M.H. and Martin, R.M., "Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation", *Phys. Rev. B.*, 1: 910 (1970).
10. Hellmann, H., "Einführung in die Quantenchemie", *Deitcke*, Leipzig, (1937) and Feynman, R.P., *Phys. Rev.*, 56: 340 (1939).
11. Gonze, X. and Vigneron, J.P., "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids", *Phys. Rev. B.*, 39: 13120 (1989).
12. Haug, A., "Theoretical Solid State Physics", *Pergamon*, New York, 20 (1972).
13. Oppenheimer, J.R., Born, M., "Zur Quantentheorie der Molekeln" *Ann Phys.*, 84: 457 (1927).
14. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864 (1964).

15. Kohn, W. and Sham, L.J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133 (1965).
16. Kohn, W., "Electronic structure of matter-wave functions and density functionals", *Rev. Mod. Phys.*, 71: 1253 (1999).
17. Ceperley, D. M. and Alder, B. J., "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566 (1980).
18. Perdew, J. P., "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.*, B33: 8822 (1986).
19. Becke, A. D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev.*, A38: 3098 (1988).
20. Perdew, J. P., Chevary, A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pedersen, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev.*, B46: 6671 (1992).
21. Perdew, J. P. and Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev.*, B45: 13244 (1992).
22. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865 (1996).
23. Asada, T. and Terakura, K., "Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn", *Phys. Rev.*, B47: 15992 (1993).
24. Eder, M., Moroni, E. G. and Hafner, J., "Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films", *Surf. Sci. Lett.*, 243: 244 (1999).
25. Eder, M., Moroni, E. G. and Hafner, J., "Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films", *Phys. Rev. B*, (17):1492 (2000).
26. Andersen, O.K., and Wooley, R.G., "Muffin-tin orbitals and molecular calculations: General formalism", *Mol. Phys.*, 26: 905 (1973).
27. Andersen, O.K., Jepsen, O., and Sob, M., "Linearized Band Structure Methods", *Electronic structure and Its Application*, 2:2 (1987).
28. Kudmovsky, J. and Drchal, V., "Electronic structure of random alloys by the linear band-structure methods", *Phys. Rev. B*, 41: 7515 (1990).
29. Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A. J., "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the

- electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule", *Phys. Rev. B*, 24: 864 (1981).
30. Wimmer, E., Weinert, M., Freeman, A. J., "Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces", *Phys. Rev. B*, 26: 4571 (1982).
  31. Singh, D., "Planewaves, Pseudo-potentials and LAPW method" *Kluwer Academic Publishers*, New York, (1994).
  32. Bachelet, G.B. and Christensen, N.E., "Relativistic and core-relaxation effects on the energy bands of gallium arsenide and germanium", *Phys. Rev. B*, 31: 879 (1985).
  33. Bachelet, G.B., Hamann, D.R. and Schlüter, M., "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Phys. Rev. B*, 26: 4199 (1982).
  34. Hamann, D.R., Schlüter, M. and Chiang, C., "Norm-Conserving Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, 43: 1494 (1979).
  35. Von Barth, U., "Local-density theory of multiplet structure", *Phys. Rev. A*, 20:1693 (1979).
  36. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., "Green's-function approach to linear response in solids", *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861 (1987).
  37. Born, M. and Huang, K. ., "Dynamical Theory of Crystal Lattice", *Oxford University Press*, Oxford, (1954).
  38. Cochran, W. and Cowley, R.A., "Dielectric constants and lattice vibrations", *J. Chem. Phys. Solids*, 23: 447 (1962).
  39. Baroni, S. and Resta, R., "Ab initio calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon", *Phys. Rev. B*, 33: 7017 (1986).
  40. Hybertsen, M.S. and Louie, S.G., "Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. I. Formulation and application to semiconductors and insulators", *Phys. Rev. B*, 35: 5585 (1987).
  41. Giannozzi, P., de Giraicoli, S. and Resta, R., "in Proceedings of the Third International Conference on PHONON PHYSICS", *World Scientific Publishing Co.*, Singapore, 205 (1990).
  42. Littlewood, P.B., "On the calculation of the macroscopic polarisation induced by an optic phonon", *J. Phys. C*, 13: 4893 (1980).

43. Vogl, P., “ Dynamical effective charges in semiconductors: A pseudopotential approach”, *J. Phys. C*, 11: 251 (1978).
44. Troullier, N. and Martins, J.L., “ Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Phys. Rev. B.*, 43: 1993 (1991).
45. Tütüncü, H. M, Altuntaş, H., Srivastava, G. P and Uğur, G., “First-principles study of electronic and dynamical properties of AuAl<sub>2</sub> “, *PHONONS 2004, 11 th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHONON SCATTERING IN CONDENSED MATTER*.



## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Malatya iline bağlı Hekimhan ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini burada tamamladı. 2001 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı yüksek lisans programına girdi. Halen Gazi Üniversitesi Yarıiletken İleri Araştırma Laboratuvarında eğitimini sürdürmektedir.

