

**BAZI İKİLİ (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, TERMODİNAMİK VE TİTREŞİMSSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ**

Engin DELİGÖZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2007
ANKARA**

Engin DELİGÖZ tarafından hazırlanan BAZI İKİLİ (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) BİLEŞİKLERİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, TERMODİNAMİK, VE TİTREŞİMSEL ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Haluk MUTLU

Üye : Prof. Dr. Necati YALÇIN

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK

Tarih : 09/07/2007

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

TEZ BİLDİRİMİ

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

Engin DELİGÖZ

**BAZI İKİLİ (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) BİLEŞİKLERİN YAPISAL,
ELEKTRONİK, ELASTİK, TERMODİNAMİK VE TİTREŞİMSSEL
ÖZELLİKLERİNİN AB INITIO YÖNTEMLE İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Engin DELİGÖZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2007**

ÖZET

Bu çalışmada bazı ikili bileşiklerin (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi ve BBi) yapısal, elektronik, elastik, termodinamik ve titreşimsel özellikleri norm-conserving pseudopotansiyel ve yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan ab initio metodla hesaplandı. Bileşiklerin örgü parametreleri, bant yapıları, elastik sabitleri, Debye sıcaklıkları, erime sıcaklıkları, ses hızları, Zener anizotropi faktörü, Young ve Shear modülleri, Poisson oranları, fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar mevcut deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Ayrıca, bant aralığının, elastik ve termodinamik özelliklerin basınçla değişimi incelendi. Kullandığımız metodun bileşiklerin özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin ettiği görüldü.

Bilim Kodu : 202.1.147
Anahtar Kelimeler : Ab initio yöntem, CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, BBi, AlBi, pseudopotansiyel, elastik özellikler, örgü dinamiği, bant yapısı
Sayfa Adedi : 155
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

**THE INVESTIGATION THE STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC,
THERMODYNAMICS, AND VIBRATIONAL PROPERTIES SOME OF
BINARY (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, BBi) COMPOUNDS
BY AB INITIO METHOD
(Ph. D. Thesis)**

Engin DELİGÖZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
July 2007**

ABSTRACT

In this work, the structural, electronic, elastic, thermodynamics, and vibrational properties of some binary (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi, and BBi) compounds are calculated by using ab initio calculations within norm-conserving pseudopotentials and density functional theory. For these compounds, the lattice parameters, band structures, elastic constants, Debye temperatures, melting temperatures, sound velocities, Zener anisotropy factors, Poisson ratios, Young and Shear moduli, phonon dispersion curves, and density of state are calculated. The obtained results are compared with the available experimental and theoretical data. Furthermore the pressure-dependence of band gaps, elastic and thermodynamic properties are also investigated. It is found that the method used presented the properties of these compounds quite well.

Science Code : 202.1.147

**Key Words : Ab initio method, CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, BBi, AlBi,
pseudopotential, elastic properties, lattice dynamics, electronic
structure**

Page Number: 155

Adviser : Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Kemal ÇOLAKOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, sorunlarıma çözüm bulan, çalışmalarımı daha verimli bir şekilde tamamlamamı sağlayan, Doç. Dr. Mehmet ÇAKMAK ve Hacı ÖZİŞİK'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar bana maddi ve manevi her konuda destek vererek sabırlarını esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvi
1.GİRİŞ	1
2. TEMEL TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Kristal Yapılar.....	4
2.2. Basit Kristal Yapılar.....	9
2.2.1. Sodyum klorür yapı	9
2.2.2. Sezyum klorür yapı.....	10
2.2.3. Zinc-Blende yapı	10
2.2.4. Florit yapı.....	11
2.3. Ters Örgü Vektörleri	12
2.4. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	15
2.5. Yüksek Simetri Noktaları	16
3. TEMEL ÖZELLİKLER	18
3.1. Bulk Modülü	18
3.2. Elastik Sabitler	19

Sayfa

3.3. Tetragonal Shear Modülü	26
3.4. Trigonal Shear Modülü	26
3.5. Poisson Oranı.....	27
3.6. Young Modülü.....	28
3.7. Zener Anizotropi Faktörü	28
3.8. Debye Sıcaklığı.....	29
3.9. Yapısal Faz Geçişleri	30
3.10. Kohesif Enerji	33
4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	34
4.1. Çok Cisim Problemi	34
4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	35
4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları	36
4.3.1. Hartree yaklaşımı.....	36
4.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı.....	37
4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları	39
4.4.1. Thomas Fermi teorisi.....	39
4.4.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....	39
4.4.3. Hohenberg-Kohn teoremleri	43
4.4.4. Kohn-Sham eşitlikleri	47
4.4.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	50
4.4.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)	52
4.4.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırlılıkları	54
4.5. Pseudopotansiyel Metot.....	55

	Sayfa
4.5.1.Pseudopotansiyellerin oluşturulması	58
4.6. Siesta Metot	61
5. BANT YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	64
5.1 Bant Yapısı	64
5.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu	65
5.3. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu	68
5.4. Lineer Muffin-tin Orbital (LMTO) Metodu.....	71
6. FONON DİSPERSİYON EĞRİLERİ	74
6.1. Örgü Dinamiğinin Temel Formülasyonu	74
6.2. Durum Yoğunluğu	78
6.3. Hellmann-Feynman Kuvvetleri	78
6.4. Phonon Programı ve Direct Metot	79
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	83
7.1. Yapısal Özellikler.....	83
7.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülü türevinin hesaplanması.....	83
7.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması	90
7.2. Elektronik Özellikler	91
7.2.1. Bant yapılarının hesaplanması	91
7.2.2. Enerji bant aralığının basınçla değişimi	99
7.3. Dinamiksel Özellikler	102
7.3.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu	103
7.4. Mekaniksel Özellikler	108
7.4.1. Elastik sabitler	108

Sayfa

7.4.2. Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi	110
7.4.3. Young modülü, Shear modülü, Zener Anizotropi faktörü ve Poisson oranının hesaplanması.....	114
7.4.4. Young modülü, Shear modülü, Zener Anizotropi faktörü ve Poisson oranının basınçla değişimi	115
7.5. Termodinamik Özellikler	117
7.5.1. Debye ve erime sıcaklıkları ve ses hızlarının hesaplanması.....	117
7.5.1. Debye sıcaklığı ve ses hızlarının basınçla değişimi	118
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	120
KAYNAKLAR.....	125
EKLER.....	136
EK-1 Pseudopotansiyel oluşturmak için input dosyası ve açıklamaları.....	137
EK-2 Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları	139
EK-3 Vibra Programı ve Açıklamaları	146
ÖZGEÇMİŞ.....	151

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. $c_{\alpha\beta}$ ve c_{ijkl} 'nin indisleri arasındaki Voig bağıntıları	21
Çizelge 7.1. CdS, CdSe ve CdTe bileşiklerinin ZB yapısı için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar	87
Çizelge 7.2. CdF ₂ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, kohesif enerji ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar.	88
Çizelge 7.3. AlBi bileşiğinin ZB yapısı için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi ve diğer teorik çalışmalar	88
Çizelge 7.4. BBi bileşiğinin ZB ve NaCl yapıları için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, kohesif enerji ve diğer teorik çalışmalar.....	89
Çizelge 7.5. BBi bileşiği için hesaplanan faz geçiş basıncı	90
Çizelge 7.6. CdS, CdSe, CdTe bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralıkları ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar.....	93
Çizelge 7.7. CdF ₂ bileşiği için hesaplanan enerji bant aralığı ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar	95
Çizelge 7.8. AlBi ve BBi bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralığı ve diğer teorik çalışmalar	97
Çizelge 7.9. CdS, CdSe, CdTe bileşikleri için hesaplanan yüksek simetri noktalarındaki enerji değerleri (eV) ve teorik çalışma	98
Çizelge 7.10. BBi bileşiği için hesaplanan yüksek simetri noktalarındaki enerji değerleri (eV) ve teorik çalışma	98
Çizelge 7.11. CdS, CdSe, CdTe, CdF ₂ bileşikleri için hesaplanan basınç katsayıları ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar.....	100
Çizelge 7.12. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktaları için hesaplanan basınç katsayıları ve teorik çalışma.....	102

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.13. CdS, CdSe, CdTe için bazı yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon frekans değerleri (THz) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar	107
Çizelge 7.14. CdF ₂ için hesaplanan maksimum boyuna ve enine optik modlar (cm ⁻¹) ve diğer deneysel çalışma	107
Çizelge 7.15. BBi için bazı yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon frekans değerleri (cm ⁻¹)	107
Çizelge 7.16. CdS, CdSe, CdTe için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar	109
Çizelge 7.17. CdF ₂ için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar	109
Çizelge 7.18. AlBi ve BBi için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ve diğer teorik çalışmalar	110
Çizelge 7.19. CdS, CdSe, CdTe ve CdF ₂ için hesaplanan Zener anizotropi faktörü(A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y)	114
Çizelge 7.20. AlBi ve BBi için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y), Shear modülü (C') ile diğer teorik çalışma	115
Çizelge 7.21. AlBi, BBi için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, Debye sıcaklığı (θ_D) ve erime sıcaklığı (T_m)	117

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Wigner–Seitz ilkel hücresi.....	5
Şekil 2.2 İki boyutlu kristalin örgü noktaları	6
Şekil 2.3. Basit kübik ve hexagonal Bravais örgüleri.....	7
Şekil 2.4. Cisim merkezli kübik örgü	8
Şekil 2.5. Yüzey merkez kübik örgü.....	9
Şekil 2.6. Sodyum klorür yapı.....	10
Şekil 2.7. Sezyum klorür yapı	10
Şekil 2.8. Zinc-Blende yapı.....	11
Şekil 2.9. Florit yapı	11
Şekil 2.10. Basit kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	16
Şekil 2.11. Cisim merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	16
Şekil 2.12. Yüzey merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.....	17
Şekil 3.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi	32
Şekil 4.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.....	58
Şekil 4.2. Gümüşün $5s$, $5p$ ve $5d$ seviyelerine ait “gerçek” ve pseudo dalga fonksiyonları	59
Şekil 4.3. Gümüşün $5s$, $5p$ ve $4d$ seviyelerinin pseudopotansiyelleri	61
Şekil 7.1. CdS, CdSe ve CdTe bileşiklerinin ZB yapısı için enerji-hacim eğrileri	84
Şekil 7.2. CdF ₂ bileşiğinin florit yapısı için enerji-örgü sabiti eğrisi	85
Şekil 7.3. AlBi bileşiğinin ZB yapısı için enerji-hacim eğrisi	85

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. BBi bileşiğinin ZB ve NaCl yapısı için enerji-hacim eğrisi.....	86
Şekil 7.5. BBi bileşiği için entalpi-basınç eğrisi	90
Şekil 7.6. ZB yapıdaki CdS, CdSe ve CdTe için bant yapısı	92
Şekil 7.7. CdF ₂ için bant yapısı	94
Şekil 7.8. AlBi için bant yapısı.....	95
Şekil 7.9. BBi için bant yapısı.....	96
Şekil 7.10. CdS, CdSe ve CdTe için enerji bant aralığının basınç altında değişimi.....	99
Şekil 7.11. CdF ₂ için enerji bant aralığının basınç altında değişimi.....	100
Şekil 7.12. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktalarının basınç altında değişimi.....	101
Şekil 7.13. CdS, CdSe, CdTe için fonon dispersiyon ve durum yoğunlukları eğrileri.....	104
Şekil 7.14. CdF ₂ için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	105
Şekil 7.15. BBi için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi.....	106
Şekil 7.16. CdS, CdSe, CdTe için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi	112
Şekil 7.17. CdF ₂ için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi	112
Şekil 7.18. AlBi için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi	113
Şekil 7.19. BBi için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi	113
Şekil 7.20. BBi için Zener anizotropi faktörü ve Poisson oranının basınç altında değişimi	116
Şekil 7.21. BBi için Young ve Shear modüllerinin basınç altında değişimi.....	116
Şekil 7.22. BBi için Debye sıcaklığının basınç altında değişimi	118

Şekil**Sayfa**

Şekil 7.23. BBi için boyuna, enine ve ortalama ses hızlarının basınç altında değişimi.....	118
--	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ν	Poisson Oranı
B	Bulk Modülü
A	Zener Anizotropi Faktörü
Y	Young Modülü
θ_D	Debye Sıcaklığı
C	Elastik Sabiti
a_0	Örgü Sabiti
P_T	Geçiş Basıncı
C'	Shear Modülü
V	Hacim
B'	Bulk Modülünün Birinci Türevi
T_m	Erime Sıcaklığı
Kısaltmalar	Açıklama
SIESTA	The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
BZ	Brillouin Bölgesi
IBZ	İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
OPW	Ortogonalize Düzlem Dalgalar
LCAO	Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi

Kısaltmalar**Açıklama****LMTO**

Lineer Muffin-tin Orbital Metodu

HF

Hellmann-Feynman

DOS

Durum Yoğunluğu

EOS

Equation of State

ZB

Zinc Blende Yapı

RS

Sodyum Klorür Yapı

NaCl

Sodyum Klorür Yapı

bcc

Cisim Merkezli Kübik Örgü

fcc

Yüzey Merkezli Kübik Örgü

1. GİRİŞ

CdS, CdSe ve CdTe bileşikler II-VI grubu yarı iletkenlerdir. Bu grup yarıiletkenlerin direk bir bant geçişine ve büyük bir bant aralığına sahip olmaları bu bileşiklere teknolojik bir önem kazandırmıştır. Özellikle son yıllarda mavi-yeşil lazer diyotların yapımında kullanılmalarından dolayı fiziksel özelliklerine olan ilgi artmıştır. Mavi yeşil lazer diyotlarının yapımında kullanılmasının sebebi mavi-yeşil ışığa karşılık gelen bant aralığı enerjisine sahip olmalarından kaynaklanır. Bu bileşikler üzerine deneysel [1-5] ve teoriksel [6-17] olmak üzere bir çok çalışma yapılmıştır. Ab initio temelli çalışmalarda ise yapısal [6-14], elektronik [10,16], elastik [7,9,12], termodinamik [5, 8, 17] ve dinamiksel [2, 9, 13, 15] özellikleri incelenmiştir.

CdTe bileşiğinin doğal yapısı çinko sülfür (Zinc-Blende (ZB)), CdS ve CdSe bileşiklerinin ise wurtzite yapıdır. Ancak molecular-beam epitaxy (MBE) tekniği ile CdS ve CdSe [4,10] bileşiklerinin ZB yapıda ince filmlerini üretmek mümkündür. Bu çalışmada ise her üç bileşiğinde ZB yapısı incelenmiştir. ZB yapının uzay grubu 216/F-43m olup, Cd atomları (0, 0, 0) koordinatına S, Se ve Te atomları ise (0,25, 0,25, 0,25) koordinatlarına yerleşir.

CdF₂ florit yapıda iyonik bir kristal olup, yalıtkanlar gibi geniş bir bant (7.8 eV) aralığına sahiptir. Katkılama ile yarıiletken özelliği kazanabilmesi ve ısısal özelliklerinden dolayı deneysel ve teorik olarak ilgi artmıştır. Deneysel çalışmalarda yapısal [18-20], elektronik [21-27], elastik [28-30] ve titreşimsel [31] özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra teoriksel olarak yapısal ve elektronik [32-40] özellikleri farklı metotlar ile incelenmiştir. Eisenberger ve arkadaşları [31] Raman ölçümleri ve katı-iyon model ile örgü dinamiği üzerine bir çalışma yapmışlardır. Örgü dinamiği ve elastik özellikler üzerine ab initio temelli hiçbir çalışma yapılmamıştır. CdF₂'nin uzay grubu O_h^5 (Fm-3m) olup, kristal yapısı CaF₂ ile benzerlik gösterir. Birim hücrede üç atom bulunur. Cd atomu (0, 0, 0), F atomları ise (1/4, 1/4, 1/4) ve (3/4, 3/4, 3/4) koordinatlarına yerleşir.

BBi ve AlBi bileşikleri III-V grubu yarıiletkenlerinden olup, henüz sentezlenmemiş bileşiklerdir. Ancak düşük iyoniklik [41,42], kısa bağ uzunlukları [43] , yüksek erime noktasına [44] sahip olmalarından dolayı optoelektronik aletlerin yapımında uygulama alanları bulması ve büyük ilgi görmesi beklenmektedir. Boron bileşikleri (BN, BP, BAs, BSb) üzerine bir çok çalışma [46-65] yapılmış olmasına rağmen BBi üzerine nispeten daha az çalışma yapılmıştır. Ferhat ve arkadaşları [58-60], Wang ve Ye [47,48], Carrier ve arkadaşları [50] farklı ab initio hesaplama teknikleri kullanarak BBi bileşiğinin yapısal ve elektronik özelliklerini araştırmış ve bu bileşiğin ZB yapıda kararlılık gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Ayrıca Wang ve arkadaşları [48] ile Ferhat ve arkadaşları [59] “hacmi koruyan” bir yöntemle bu bileşiğin elastik sabitlerini ZB ve wurtzite yapı için hesaplamışlardır. Ancak bazı fiziksel özellikleri şu ana kadar hiç çalışılmamıştır. Örneğin dinamiksel özellikler üzerine literatürde hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

AlBi bileşiğinin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri üzerine ise çok az sayıda çalışma [47,48,59,60] yapılmıştır. Bileşiğin yapısal, elektronik ve elastik özellikleri Ferhat ve Zaoui [59,60] ile Wang ve Ye [47,48] tarafından, incelenmiştir. Carrier ve Wei [50] ise yapısal özelliklerini incelemiştir.

Bu çalışmada CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi ve BBi bileşiklerinin bazı yapısal, termodinamik, elastik, elektronik ve dinamiksel özellikleri SIESTA (The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [66-68] metodu ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar mevcut teoriksel hesaplamalarla ve deneysel bulgularla karşılaştırılmıştır. İncelediğimiz özelliklerin gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilebilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

Bu çalışmanın 2. ve 3. bölümlerinde katıhal fiziğinin bazı temel kavramları kısaca özetlendi. 4. bölümde hesaplamalarımızın temeli olan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin tarihçesi ve dayandığı temel ilkeler açıklandı. 5. Bölümde bant yapılarının incelenmesinde, 6. bölümde ise fonon dispersiyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan metotlar özetlendi. 7. bölümde elde edilen sonuçlar açıklandı. 8. bölümde ise sonuçlar tartışıldı. EK-1’de ise örnek bir pseudopotansiyel dosyası ve

açıklamaları verildi. EK-2’de Siesta metot için örnek bir input dosyası ile açıklamaları ve Siesta metotta bir sistemin optimizasyonunun nasıl yapılacağı açıklandı. EK-3’de ise fonon dispersiyon eğrilerini elde etmek için kullanılan “Vibra” programı hakkında bilgi verildi.

2. TEMEL TEORİK BİLGİLER

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

2.1. Kristal Yapılar

Bir katı, dışarıdan bakıldığında sürekli ve sert bir cisim olarak görünse de, deneyler katıların atomlar veya atom gruplarının oluşturduğu temel birimlerin düzenli tekrarı ile oluştuğunu göstermektedir. Bu temel birimler, katının içerisinde rastgele değil, birbirlerine göre oldukça düzenli konumlarda bulunurlar. Atom veya atom gruplarının böyle bir düzen içinde yerleştiği katı cisimlere *kristal* denir. Kısaca kristal, atomların üç boyutlu ve periyodik dizilişidir [69]. Bir kristal yapıda atomların denge konumları, kristal boyunca aynı desen tekrar edecek şekilde düzenlenir. Bu düzende atomların yerleri kolay bir şekilde belirlenebilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir ve çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır.

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

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

şeklinde verilir. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir [71]. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre, bu ilkel örgü vektörleri ile oluşturulur.

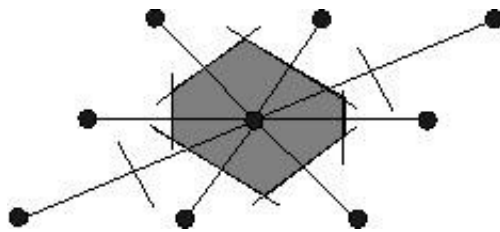
Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti (takımı) uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki herhangi bir ötelenme, ilkel vektörlerin tam-katları olarak,

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

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörlerle birbirine ötelenebilir. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ ilkel eksenleriyle tanımlanan prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur [71]. Bu hücre aynı zamanda en-küçük hacimli hücredir ve bu hacim

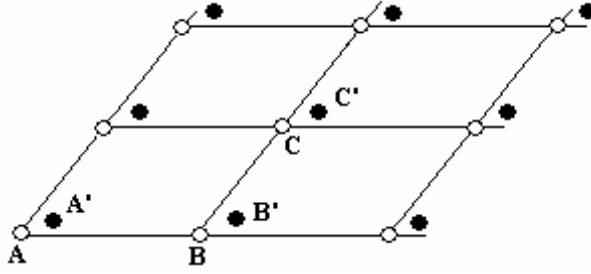
$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.3)$$

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



Şekil 2.1. Wigner–Seitz ilkel hücresi [71]

İlkel birim hücredeki atomların konumlarına ve tiplerine *temel (motif)* denir. Motifi tekrarlayarak periyodik kristali tümü ile oluşturan ötelenme (translations) işlemlerinin cümlesi (seti), Bravais örgüsü denilen bir noktalar dizisi oluşturur.



Şekil 2.2. İki boyutlu kristalin örgü noktaları [70]

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

Kristal yapı = Bravais örgü + temel

şeklinde belirtilir [72].

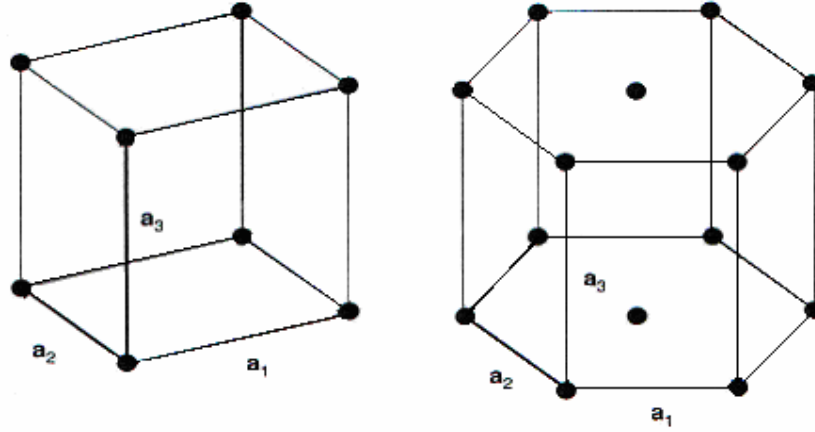
“Dönme”, “yansıma” ve “inversiyon” gibi, kristali değişmemiş (invariant) bırakabilecek başka nokta işlemleri de bulunabilir. Bunlar da,

Uzay grubu = ötelenme grubu + nokta grubu

olarak özetlenebilir. Bir simetri işlemi sonunda her örgü noktası, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır [72].

Her iki-boyutta ilkel vektörler arasındaki açılar 90^0 ya da 60^0 olduğunda, örgü ilave simetrilere sahip olur ve örgünün seçimi daha da özel olur. a uzunluk boyutunda olmak üzere, öteleme vektörleri aşağıdaki gibi olur:

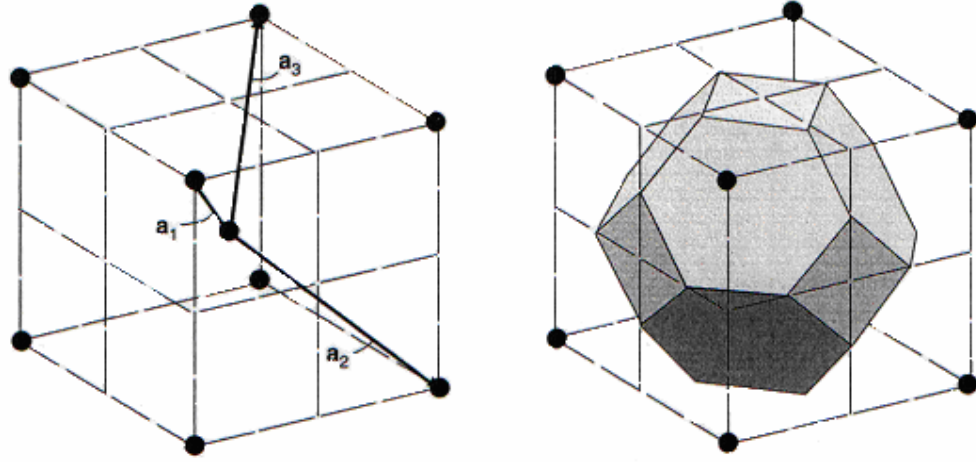
$$\begin{aligned}
 a_1 &= (1, 0) & (1, 0) & (1, 0) \\
 a_2 &= (0, 1) & (0, \frac{b}{a}) & (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})
 \end{aligned} \tag{2.4}$$



Şekil 2.3. (Sol) Basit kübik ve (sağ) hexagonal Bravais Örgüleri. Basit kübik halde çizilen hücre bir Wigner-Seitz hücresidir ve Brillouin bölgesi de aynı şekle sahip olur. Hexagonal durumda, gösterilen hacimde üç atom bulunur; Wigner-Seitz hücresi de hexagonaldır, fakat 90° dönmüş ve hacmi de $1/3$ 'e düşmüştür. Ters örgüsü de 90° dönmüş bir hexagonaldır [72]

Şekil 2.3, 2.4 ve 2.5’de, bir çok kristalde meydana gelen üç-boyutlu örgü örneklerini göstermektedir. Basit kübik (sc), basit hexagonal, yüzey merkezli kübik (fcc) ve cisim merkezli kübik (bcc) örgüler için ilkel vektörler sırası ile aşağıdaki şekilde seçilebilir (a biriminde):

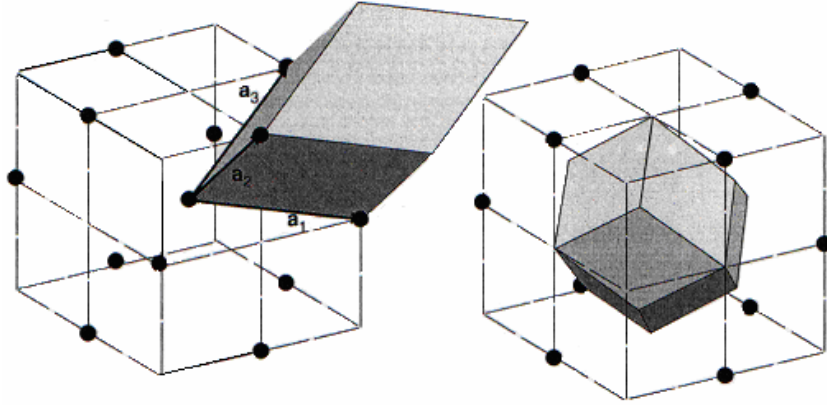
Basit kübik	Basit Hex.	fcc	bcc	
$a_1 = (1, 0, 0)$	$(1, 0, 0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$a_2 = (0, 1, 0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$a_3 = (0, 0, 1)$	$\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$	(2.5)



Şekil 2.4. Cisim merkezli kübik örgü, örgü vektörlerinin çeşitli seçimlerinden biri. Klasik kübik hücrenin merkezi atomunun en-yakın sekiz komşu atomu ve bunların $\sqrt{3/2}a$ mesafeleri (a mesafesine 6 tane ikinci en-yakın komşuları bulunmaktadır). Sağdaki şekilde, örgü vektörlerinin ortadikmeleri yolu ile oluşturulan Wigner-Seitz hücresi görülmektedir (bu ayrıca fcc örgünün Brillouin bölgesidir.) [72]

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

Her bir Bravais örgünün Wigner-Seitz hücresi, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’te gösterilmiştir ve bu hücre, merkezi noktadan itibaren çizilen öteleme vektörlerinin orta dikme düzlemlerinin kapattığı bölgedir. Bu hücre hesaplamalarda çok yararlı olur. Çünkü bu hücre, bir merkezi örgü noktasına en yakın noktaların oluşturduğu çok özel ve tek hücredir ve ilkel ötelemelerin seçiminden bağımsız olup Bravais örgünün tüm simetri özelliklerine sahiptir.



Şekil 2.5. Merkezi bir konuma göre sıkı-paket yapı 12 komşunun yüzey merkezli kübik (fcc) örgü. Sağdaki şekil, ilkel örgü vektörleri ve paralelyüzlü ilkel birim hücrenin çeşitli seçilişlerinden sadece biridir; bunun simetrisi örgünün simetrisinden daha azdır. Sağdaki şekil ise, aynı yapının Wigner-Seitz hücresidir; ki bu aynı zamanda bcc örgünün Brillouin bölgesidir [72].

Özellikle bilgisayar programları için formal bağıntılar türetmek açısından, ilkel vektörlerin setini “ $a_{ij} = (\mathbf{a}_i)_j$ ” şeklinde bir kare matrisle ifade etmek yararlıdır; burada j kartezyen bileşeni, i ilkel vektörü gösterir [72].

2.2. Basit Kristal Yapılar

Bu kısımda bazı basit kristal yapılar özetlenmiştir.

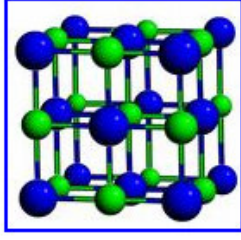
2.2.1. Sodyum klorür yapı

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

Na 0.00 0.00 0.00

Cl 0.50 0.50 0.50

şeklindedir [73].



Şekil 2.6. Sodyum klorür yapı [73]

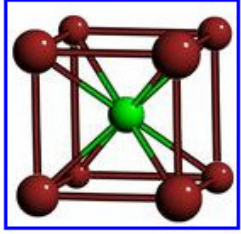
2.2.2. Sezyum klorür yapı

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

Cs 0.00 0.00 0.00

Cl 0.50 0.50 0.50

şeklindedir [73].



Şekil 2.7. Sezyum klorür yapı [73]

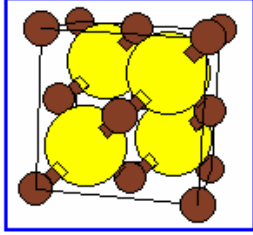
2.2.3. Zinc-Blende yapı

Uzay grubu $F\bar{4}3m$ (216) olup; ZnS, BeS, BeSe, BeTe, BAs, BN, BP, GaAs ve GaP bu yapıya örnek bileşiklerdir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik olup, atomik koordinatlar

Zn 0.00 0.00 0.00

S 0.25 0.25 0.25

şeklindedir [73].



Şekil 2.8. Zinc-Blende yapı [73]

2.2.4. Florit yapı

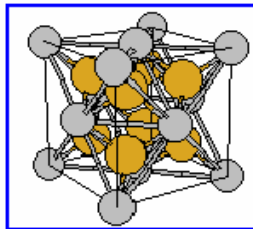
Uzay grubu $F43m$ (216) olup; BaF_2 , CaF_2 , ZrO_2 ve $PtAl_2$ bu yapıya örnek bileşiklerdir. Uzay örgüsü yüzey merkezli kübik olup, atomik koordinatlar

Ca 0.00 0.00 0.00

F 0.25 0.25 0.25

F 0.75 0.75 0.75

şeklindedir [73].



Şekil 2.9. Florit yapı [73]

2.3. Ters Örgü Vektörleri

Her birim hücreindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir fonksiyon $f(\mathbf{r})$ olsun. $f(\mathbf{r})$ fonksiyonu,

$$f(\mathbf{r} + T(n_1, n_2, \dots)) = f(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılır ve ilginç özelliklere sahiptir. Burada $\mathbf{T}$ bir ötelenmeyi tanımlar. Böyle bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlanan $\mathbf{q}$ dalga vektörlü Fourier bileşenleri yardımı ile Fourier dönüşümü ile temsil edilebilir. Fourier bileşenleri, periyodik Ω_{kristal} kristali $N_{\text{hücre}} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerinden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller çok basitleşir. O zaman her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir:

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) \dots = 1 \quad (2.7)$$

Böylece $\mathbf{q}$, her bir ilkel $\mathbf{a}_i$ vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{m}{N_i}$ 'i sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Kristal hacmi (V_{kristal}) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur.

Fourier dönüşümü,

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \int_{\Omega_{\text{kristal}}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.8)$$

şekilde ifade edilirse periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılabilir:

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \\
&= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam, bütün $\mathbf{T}$ ötelemeleri için, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times \text{tam}$ dışındaki tüm $\mathbf{q}$ 'lar için sıfır olur. $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$, $\mathbf{a}_i$ ilkel ötelemelerinin tam katları olduğundan, $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \times \text{tam}$ yazılabilir. $\mathbf{q}$ 'nün bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti “ters örgü” oluşturur. İlkel öteleme vektörleri ($\mathbf{a}_i$) nin ters vektörleri $\mathbf{b}_i$ olarak alındığında ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{2.10}$$

şartını sağlar. Ancak $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ sağlar. Burada $\mathbf{G}$, ters örgü uzayının “örgü vektörüdür”:

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \tag{2.11}$$

burada $m_i, i = 1, d$ tamsayılarıdır. Her bir $\mathbf{G}$ için, periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tag{2.12}$$

olarak yazılabilir. Bir kare matris $b_{ij} = (\mathbf{b}_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa (aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi), ilkel vektörler birbirine aşağıdaki gibi bağlı olur:

$$b^T a = 2\pi \mathbf{1} \rightarrow b = 2\pi (a^T)^{-1} \text{ veya } a = 2\pi (b^T)^{-1} \tag{2.13}$$

$\mathbf{a}_i$ ve $\mathbf{b}_i$ vektörlerinin birbiri arasında daha yaygın olarak kullanılan bağıntılar da vardır. Bu bağıntılar $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ ve $\mathbf{b}_3$ için

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_c ,

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

şeklinde ifade edilen hacim ifadesidir. $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Ters örgünün hacmi ise

$$V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (2.15)$$

şeklinde verilir. Bir kare örgünün (basit kübik) ters örgüsü de, bir kenarı $2\pi/a$ olan basit kübik bir kare örgü olur. bcc ve fcc örgüleri biri diğerine göre birbirinin ters örgüsüdür. Eş. 2.5'deki üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerinin ilkel vektörleri, $2\pi/a$ birimleri ile,

Basit kübik	b.hex.	fcc	bcc
$b_1 = (1,0,0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,1,-1)$	$(0,1,1),$
$b_2 = (0,1,0)$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,-1,1)$	$(1,0,1),$
$b_3 = (0,0,1)$	$\left(0,0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1,1,1)$	$(1,1,0).$

(2.16)

şeklinde verilir.

2.4. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

Birinci Brillouin bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresidir. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır.

BZ üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamalar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(\mathbf{k}) \quad (2.17)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(\mathbf{k}) \quad (2.18)$$

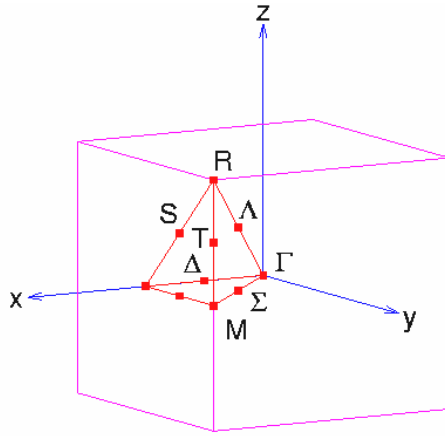
formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_n} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (2.19)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri kullanılarak hesaplamalar basitleştirilebilmektedir. İyi bir örnek, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh”leridir; burada 48 simetri işlemi vardır, öyle ki IBZ, toplam BZ’un 1/48’i olur. $N_i=2$ ile tanımlanan bir setin BZ’u içinde $2^3 = 8$ tane nokta vardır. Bu IBZ’u içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde $N_i = 4$ için $4^3 = 64$ nokta olur. Bu da IBZ içinde 2’ye inecektir. $N_i = 6$ için $6^3 = 216$ ve BZ’undaki nokta sayısı IBZ’unda 10 olacaktır. Örnek olarak, fcc için 2-nokta seti $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür [72].

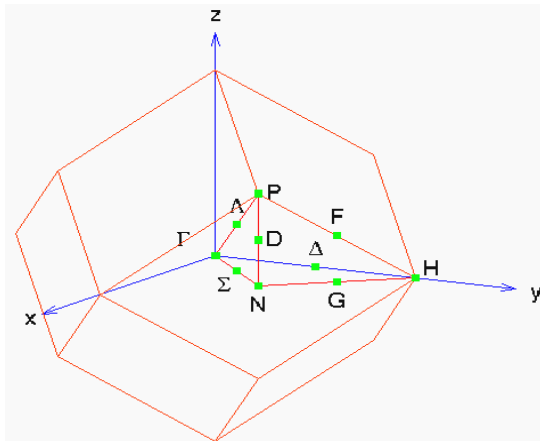
2.5. Yüksek Simetri Noktaları

Şekil 2.10'daki basit küp için yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde Γ (0,0,0) X (1/2,0,0) M (1/2,1/2,0) R (1/2,1/2,1/2) Δ (1/4,0,0) Σ (1/4,1/4,0) şeklindedir [75].



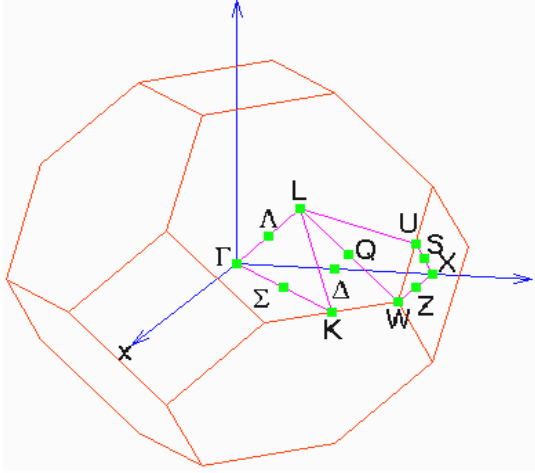
Şekil 2.10. Basit kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi [75]

Şekil 2.11'de cisim merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde Γ (0,0,0), H (1/2,-1/2,1/2), P (1/4,1/4,1/4) N (0,0,1/2) Δ (1/4,-1/4,1/4) şeklindedir [75].



Şekil 2.11. Cisim merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi [75]

Şekil 2.12’de yüzey merkezli kübik örgü için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde $\Gamma (0,0,0)$, X $(1/2,1/2,0)$, L $(1/2,1/2,1/2)$ W $(3/4,1/2,1/4)$ $\Delta (1/4,1/4,0)$ $\Sigma (1/4,1/4,1/4)$ şeklindedir [75].



Şekil 2.12. Yüzey merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi. Bu aynı zamanda cisim merkezli kübik örgünün Wigner-Seitz hücresidir [75]

3. TEMEL ÖZELLİKLER

Bu bölümde çalışmada incelenen özellikler hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

3.1. Bulk Modülü

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

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{X} \quad (3.1)$$

ifadesi ile tanımlanır. Burada X sıkıştırılabilirliktir. Mutlak sıfırda entropi sabit olduğundan ve

$$\partial \phi = -P \partial V \quad (3.2)$$

termodinamik eşitliğinden yararlanarak

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

$$B = V \frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \quad (3.4)$$

elde edilir. Bulk modülü, kristal yapının sertliği ile doğrudan ilişkili olduğu için basınç ile değişimi önemlidir. Bulk modülünün basınç ile değişimi hacime (V) bağlı olarak,

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial V}{\partial P} \frac{\partial B}{\partial V} \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Bulk modülü katıların hal-denklemleri (EOS) için de önemli bir parametredir. Bunun için incelenen yapı optimize edilir ve farklı hacimlere karşı gelen toplam enerji değerleri hesaplanır. Hesaplanan toplam enerji ve hacim değerleri Murnaghan hal denkleminin [76] fit edilir. Elde edilen hacim-enerji eğrisinin minimumu teorik örgü sabitini verir. Ayrıca Bulk modülü ve Bulk modülünün birinci türevi hesaplanır. Murnaghan hal denkleminin analitik bir ifadesi

$$P = \frac{3B(1-X)}{X^2} \exp\left[\left(\frac{3}{2}B' - 1\right)(1-X)\right] \quad (3.6)$$

şeklinde dir. Burada B bulk modülü, B' bulk modülünün birinci türevi, X ise $\left(\frac{V}{V_o}\right)^{1/3}$ şeklindedir. Literatürde farklı şekilde ifade edilen Murnaghan hal denklemlerini görmek mümkündür. Örneğin Eş. 3.6,

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (3.7)$$

şeklinde de ifade edilmektedir.

3.2. Elastik Sabitler

Esneklik uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkiyi temsil eder ve en yakın komşu atomlar arasındaki bağ şiddetleri hakkında çok önemli bilgiler verir. Bu yüzden, esneklik sabitlerinin doğru bir şekilde hesaplanmasından elde

edilen bilgiler, katının makroskopik mekaniksel özelliklerinin anlaşılmasında ve sert malzeme tasarımında çok önemli rol oynar. Küçük atomik yer değiştirmeler için atom içi kuvvetlerin harmonik tabiatı, katıların makroskopik davranışına da bir anlam kazandırır.

Bir katının sıkışması veya gerilmesi, esneklik sınırı aşılmadıkça katının yüzeyine uygulanan kuvvetle orantılıdır. Birim alan başına uygulanan kuvvet zor (stres) tensörü ile, katının şeklinde oluşan değişme zorlanma (strain) tensörü ile ifade edilir. Bu iki matris birbiri ile orantılıdır ve orantı katsayısına esneklik sabiti denir. Katının önemli mekanik özellikleri bu sabitlere bağlıdır.

Tersinir bir deformasyon olayında, uygulanan bir zorun yaptığı iş, iç enerji artışına eşit olmalıdır. Einstein'ın "toplam kuralı"na göre bu ifadenin matematik ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$dW = \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = dU \equiv \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} d\epsilon_{ij} \quad (3.8)$$

buradan da

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (3.9)$$

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

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir. Zor tensöründeki σ_{ij} 'de ilk indis kuvvetin yönünü, ikinci indis ise uygulandığı yüzeyi gösterir. Zorun büyüklüğü kuvvetin yüzey alanına oranıdır.

Zor tensörünün diagonal elemanları numuneyi germe eğiliminde ise pozitif, sıkıştırma eğiliminde ise negatif olur. Negatif bir diagonal eleman basıncı temsil eder. Katıdaki deformasyonlar zorlanma matrisi ile tasvir edilir. Numune zorlandığında madde $r' = r + u$ kadar hareket eder. Eş. 3.10 verilen ifadeyi ϵ_{kl} 'ye göre diferansiyelleyip Eş. 3.9'den elde edilen σ_{ij} yerine konursa

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.11)$$

elde edilir. Eşitlikte yer alan c esneklik (elastisite) tensörü olup 81 elemanlıdır. Fakat zor ve zorlanma tensörleri simetrik olduğundan $c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk}$ yazılabilir. Bu durumda c 'nin bağımsız eleman sayısı 36'ya düşer. Dahası, elastik deformasyon sırasında yapılan iş, sadece strain'in fonksiyonu olduğundan ve "yol /path" dan bağımsız olduğundan,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{kl} \partial \epsilon_{ij}} \quad (3.12)$$

yazılabilir. Bu sonuç Eş. 3.11 ile birlikte düşünüldüğünde $c_{ijkl} = c_{klij}$ olacağı anlamına gelir. Bu da c 'nin bağımsız eleman sayısını 21'e düşürür. Bu elemanlarda çoğu kez kısaca 6x6'lık $c_{\alpha\beta}$ matrisi şeklinde gösterilir. $c_{\alpha\beta}$ ile c_{ijkl} arasındaki ilişkiler Çizelge 3.1'de özetlenmiştir:

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

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

Örneğin C_{1112} yerine C_{16} alınabilir. Bu ilişkiler kullanıldığında Eş. 3.10;

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta=1}^6 c_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$\sigma_{\alpha} = \sigma_{ij} \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_{\beta} = \begin{cases} \varepsilon_{kl}, & \beta \in \{1,2,3\}; \\ 2\varepsilon_{kl}, & \beta \in \{4,5,6\}. \end{cases} \quad (3.15)$$

bağıntıları geçerlidir. Sistemin simetrisine bağlı olarak, $c_{\alpha\beta}$ 'nın bağımsız eleman sayısı azalır. Mesela kübik kristaller için sadece üç tane bağımsız elastik sabiti olabilir [77].

$$\begin{aligned} c_{11} &\equiv c_{22} \equiv c_{33}, \\ c_{12} &\equiv c_{13} \equiv c_{23}, \\ c_{44} &\equiv c_{55} \equiv c_{66}, \\ \text{diğerleri için } c_{\alpha\beta} &\equiv 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Bu nedenle kübik kristaller için üç elastik sabiti (c_{11} , c_{12} , c_{44}), onların esneklik özelliklerini belirlemede yeterli olur. Bu simetriye göre $c_{\alpha\beta}$ matrisinin özdeğerleri

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= c_{11} + 2c_{12}, \\ \lambda_2 &= c_{11} - c_{12}, \\ \lambda_3 &= c_{44} \end{aligned} \quad (3.17)$$

özvektörleri de;

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= (\varepsilon_1, \varepsilon_1, \varepsilon_1, 0, 0, 0), \\ \mathbf{e}_2 &= (\varepsilon_2, \varepsilon_3, -\varepsilon_2 - \varepsilon_3, 0, 0), \\ \mathbf{e}_3 &= (0, 0, 0, 2\varepsilon_4, 2\varepsilon_5, 2\varepsilon_6). \end{aligned} \quad (3.18)$$

şeklinde olur. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerinin pozitif olması gerekir. Born kararlılık kriteri olarak bilinen bu tanıma göre,

$$C_{11} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > C_{44} \quad (3.19)$$

olmalıdır. Ayrıca

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ ve } C_{11} - C_{12} > 0, \quad (3.20)$$

olmalıdır [78].

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

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

Bir strain altındaki katının elastik enerjisi

$$\Delta E = E_{top} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir[48,79]. Burada V birim hücrenin deformasyona uğramamış durumdaki hacmi, C elastik sabitleri matrisi, ΔE ise $e=(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ strainden kaynaklanan enerji değişimidir. Kübik sistemler C_{11} , C_{12} , C_{44} olmak üzere üç tane bağımsız elastik sabit vardır. Eğer yapı hexagonal ise bunlara C_{13} ve C_{33} ilave edilir. Örneğin fcc yapı için ilkel hücre vektörleri,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

matrisi ile tanımlanır. Burada a örgü sabitini ifade eder. İlkel hücre vektörleri $a_i(1, \dots, 3)$ bir strain altında

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} * (I + \varepsilon) \quad (3.23)$$

şeklinde olan a'_1, a'_2, a'_3 vektörleri ile yer değiştirir. Burada I birim matrisi, ε ise

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

şeklinde ifade edilen strain matrisini gösterir. Shear modülü $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

olmak üzere, ortorombik bir strain $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^{-2} - 1, 0, 0, 0)$ uygulandığı zaman

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \quad (3.25)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3.26)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (3.27)$$

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

$$C_{11} = \frac{3B - 4C'}{3} \quad (3.28)$$

$$C_{12} = \frac{3B - 2C'}{3} \quad (3.29)$$

eşitliklerinde de hesaplanabilir. Literatürde [79,80] hacmi koruyan farklı strain matrislerini görmek mümkündür.

Elastik sabitleri hesaplamak için, farklı strainlere (δ) (0,01, 0,02, 0,03) karşılık gelen $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi hesaplanır. Bu değişimin δ^2 göre grafiği çizilir. Elde edilen doğrunun eğimi ve yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak elastik sabitler hesaplanır.

3.3. Tetragonal Shear Modülü

Hacmi koruyan tetragonal shear zorlanması altında kristalin gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Örneğin ZrN veya ZrC bileşikleri için metal –N veya –C bağlarının gerilmesini ve metal-metal bağlarının bükülmesini temsil eder.

$$\varepsilon = (-\gamma_2 / 2, -\gamma_2 / 2, \gamma_2, 0, 0, 0), \quad (3.30)$$

şeklinde bir strain (zorlanma) seçip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_2^2} = \frac{C_{11} - C_{12}}{6} = \frac{C'}{3}, \quad (3.31)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki $C' = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12})$ ifadesine tetragonal kayma modülü denir.

3.4. Trigonal Shear Modülü

Sertlik ölçüsünü belirleyen en önemli parametre olup, bir malzemenin sertliği, onun yüzeyi üzerine başka bir malzemenin gerginliğine karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

$$\varepsilon = (0, 0, 0, 2\gamma_3, 0, 0), \quad (3.32)$$

şeklinde bir strain seçilip yukarıdakilere benzer işlemler yapılırsa

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4c_{44}, \quad (3.33)$$

elde edilir. Buradaki $G=c_{44}$ 'e de trigonal kayma modülü denir.

Hesaplamaları kolaylaştırmak için, hacmi koruyan (volume-conserving) bir deformasyondan elde edilen

$$\varepsilon = \left(0, 0, \frac{\gamma_3^2}{1-\gamma_3^2}, 2\gamma_3, 0, 0 \right), \quad (3.34)$$

strain kullanılabilir. Bu deformasyon, birim hacim başına iç enerjide

$$U = 2\gamma_3^2 c_{44} + \frac{\gamma_3^4}{(1-\gamma_3^2)^2} c_{11}, \quad (3.35)$$

olarak verilen bir artış meydana getirir; ve bunun da γ_3 'e göre ikinci türevi

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} = 4c_{44} + c_{11} O(\gamma_3^2), \quad (3.36)$$

şeklindedir. Buradan da c_{44} için

$$c_{44} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma_3^2} \bigg|_{\gamma_3=0} \quad (3.37)$$

elde edilir. G ; [010] yönündeki (100) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. C' ; [1,-1,0] yönündeki (110) düzleminin kayma deformasyonuna karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

3.5. Poisson Oranı

Poisson oranı serbest yanal yüzeye sahip bir numunenin, tek-yönlü (tek-eksenli) bir stress altında iken kesit çapındaki azalma olarak tanımlanır. Poisson oranı 0.5 değerine yaklaştıkça, hacim modülü rijitlik modülünden çok büyük hale gelir ve

malzeme sıkıştırılmaz olarak nitelendirilir. Poisson oranı -1 değerine yaklaştıkça malzeme son derece sıkıştırılabilir olurken, kesme gerilmeleri altında şekil değişikliğine karşı direnci aşırı bir şekilde artar. Poisson oranı,

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{(B - \frac{2}{3}G)}{(B + \frac{1}{3}G)} \right] \quad (3.38)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada B bulk modülü, G ise trigonal shear modülüdür.

3.6. Young Modülü

Young modülü, malzemeye bir gerilme kuvveti uygulanması halinde oluşan *zor/zorlanma* (stres/strain) oranı olarak tanımlanır Bulk modülü ve Poisson oranının hesaplanan değerlerinden ($Y = 3B (1 - 2 \nu)$) hesaplanabileceği gibi

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (3.39)$$

eşitliği ile de hesaplanabilir.

3.7. Zener Anizotropi Faktörü

Elastik anizotropluk derecesinin bir ölçüsüdür. Madde elastik olarak izotrop ise Zener Anizotropi faktörünün değeri 1, değilse birden farklı olur. Kübik bir yapı için elastik sabitleri cinsinden

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.40)$$

şeklinde ifade edilir.

3.8. Debye Sıcaklığı

Debye sıcaklığı; öz ısı, elastik sabitler ve erime sıcaklığı ile ilişkili olan temel bir fiziksel özelliktir. Katıların yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerini ayırmak için kullanılır. Eğer $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğunu, eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğu söylenir [81]. Yani Debye sıcaklığının üzerinde fononların dalga boyları küçük, altında ise büyüktür. Titreşimsel uyarılma düşük sıcaklıklarda sadece akustik titreşimlerden dolayı oluşur ve düşük sıcaklıklardaki Debye sıcaklığı elastik sabitlerden yararlanılarak hesaplanabilir. Bu durumda Debye sıcaklığının hesaplanması için yaygın kullanılan bir ifadesi [82]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3.41)$$

eşitliği ile verilir. Burada, h Planck sabiti, k Boltzmann sabiti, N_A Avogadro sayısı, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk, n moleküldeki atom sayısı, v_m ise ortalama ses hızı olmaktadır. Ortalama ses hızı ise yaklaşık olarak

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3.42)$$

eşitliği ile verilir. Burada, v_l ve v_t boyuna ve enine dalga hızları olup Navier denkleminde [83] elde edilir ve

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (3.43)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.44)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Eşitliklerde yer alan G kayma modülü olup,

$$G = \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{11} - C_{12}) + C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (3.45)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlik

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (3.46)$$

şeklinde de tanımlanabilir. Bu durumda, G_V Voigt's shear modülleri olup G değerlerinin üst sınırına karşılık gelir. G_R ise Reuss's shear modülleri olup, G değerlerinin alt sınırına karşılık gelir ve

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (3.47)$$

$$5/G_R = 4/(C_{11} - C_{12}) + 3/C_{44} \quad (3.48)$$

eşitlikleri ile ifade edilir.

3.9. Yapısal Faz Geçişleri

Sabit basınç ve sıcaklık altında bir sistemin kararlılığı *serbest entalpi fonksiyonu* ile belirlenir. Bu durumda meydana gelen evrensel entropi değişimi dikkate alındığında

$$-TdS_{evr} = dH - T dS \quad (3.49)$$

eşitliği yazılabilir. Burada H entalpi, T mutlak sıcaklık, S ise entropidir. Sabit sıcaklıkta ($dT=0$),

$$d(TS) = T dS + S dT = T dS \quad (3.50)$$

ve

$$-T dS_{evr} = dH - d(TS) = d(H - TS) \quad (P, T \text{ sabit}) \quad (3.51)$$

şeklindedir. Bu durumda evrendeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $H-TS$ niceliği yazılabilir. Bu nicelik, Gibbs tarafından tanımlandığı için Gibbs serbest enerjisi olarak bilinmektedir ve

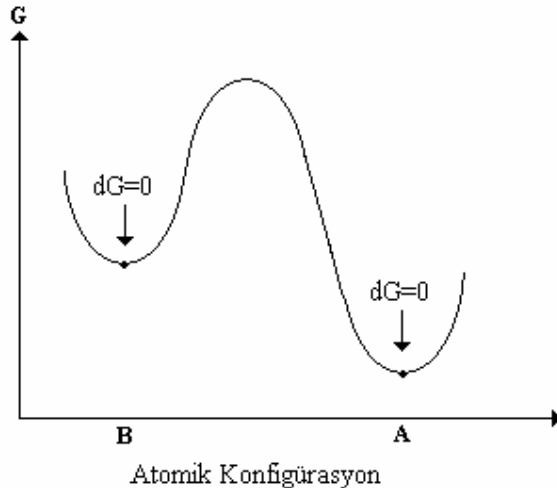
$$G = H - TS \quad (3.52)$$

şeklinde ifade edilir [84]. Entalpi, $H = E + PV$ ile verilip E sistemin iç enerjisini, P basıncı, V ise hacmi gösterir. İç enerji, sistem içerisindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamıdır. Katı veya sıvılarda kinetik enerji, atomik öteleme ve dönme hareketleri sonucu ortaya çıkarken, potansiyel enerjinin kaynağı, sistem içerisindeki atomlar arası bağlar ve çeşitli elektronik etkileşimlerdir. Eğer bir faz dönüşümü veya reaksiyon meydana gelirse, ısı soğurulmasına veya atılmasına bağlı olarak sistemin iç enerjisi değişir. Bu durum, sistemin hacim değişimine bağlı olarak bir PV terimine bağlı olarak açıklanır. $G = H - TS$ fonksiyonundaki diğer bir nicelik entropi olup, sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür [85].

Eğer sistem olası en düşük Gibbs serbest enerjisi değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahiptir ve bu sistem dengede kalır. Bu durum, $dG=0$ şeklinde ifade edilir. Eş. 3.52’te yüksek entropi ve düşük entalpi değerleri arasında en yüksek denge durumu gözlenebilir. Böylece, düşük sıcaklıklarda katı fazlar en iyi kararlı duruma gelirler ve atomlar kuvvetlice bağlanırlar, dolayısıyla iç enerjileri oldukça düşüktür. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda $-TS$ terimi etkili olur ve atomik hareket serbestliği büyük olan fazlar (sıvılar ve gazlar) daha kararlı duruma ulaşırlar [84,85].

Bir fazın denge durumu $dG=0$ şeklinde tanımlanır. Eğer belirli bir sistem için serbest enerji konfigürasyonları değerlendirilirse, sistemin kararlı denge konfigürasyonu en düşük serbest enerjiye sahip olur. Şekil 3. 1’deki farklı atomik konfigürasyonlar için

Gibbs serbest enerjisinin değişimi gösterilmiştir. Şekil 3.1’de yer alan A, konfigürasyonu kararlı denge durumunda olup, bu noktada atom konumlarının küçük değişimleri G serbest enerjisini önemli ölçüde etkilemez. B konfigürasyonu bölgesel minimum enerjiye sahiptir, fakat en düşük değere sahip değildir [84].



Şekil 3.1. Atomik düzenlenmeye bağlı olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi [84]

Ara durumlar için $dG \neq 0$ olduğunda sistem kararsızdır. Eğer sıcaklık ve basınç değiştirilirse, sistem kararlıdan kararsız duruma geçme eğiliminde olabilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir dönüşüm sonucunda Gibbs serbest enerjisinde muhtemel bir azalma olur. Bu nedenle herhangi bir faz dönüşümü için,

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (3.53)$$

şeklinde bir kriter tanımlanabilir. Burada G_1 ve G_2 sırası ile Gibbs serbest enerjilerinin başlangıç ve son değerleridir. Bu tür bir dönüşüm doğrudan kararlı denge durumlarına gidemez, fakat bir ara kararsız durumlar serisinden geçerek kararlı denge durumuna ulaşabilir [71].

Yapısal faz geçişleri, $G = E_0 + PV + TS$ ifadesi ile verilen Gibbs serbest enerjisini her iki faz için ayrı ayrı hesaplayarak elde edilir. Teorik hesaplamalar $T = 0$ K

civarında yapıldığından, Gibbs serbest enerjisi $H = E_0 + PV$ şeklinde entalpi olarak alınabilir. Her iki faz için, entalpilerin basınca göre değişimlerinin kesim noktası yapısal geçiş basıncı olur. Sıfırın üstünde herhangi bir basınç için kristalin kararlı yapısı, entalpisinin en düşük olduğu durumudur. Dolayısı ile enerji-hacim eğrilerinde çizilecek ortak teğetin eğimi faz geçişi basıncını verir. Ya da iki fazın ΔG enerji farklarının basınca göre çizilecek grafiğinin P (basınç) eksenini kestiği nokta geçiş basıncını verir.

3.10. Kohesif Enerji

Bir kristalin kohesif enerjisi, kristali oluşturan atomları, sonsuz uzakta, nötr, durgun ve serbest atomlar haline getirebilmek için kristale verilmesi gereken enerjidir. Ya da, denge konumunda (r_0), bir potansiyel enerji çukurundaki enerji minimumunun derinliği olup, bu değer, kararlı haldeki bir kristaldeki herhangi bir atomu kristalden söküp uzaklaştırmak için yapılması gereken iş'tir. Kohesif enerji,

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B - E_{top}^{AB}] \quad (3.54)$$

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

4. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT)'nin temeli, 1927 yıllarda Thomas ve Fermi [86-88] tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [89] ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremlerine dayanmaktadır [90]. Teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu olan $\rho(\vec{r})$ 'yi temel değişken kabul eder. Bu bölümde öncelikle çok cisim problemi ve Born-Oppenheimer yaklaşımı açıklanmış ve daha sonra dalga fonksiyonu ve yoğunluk fonksiyoneli yaklaşımları farklı kaynaklardan [72, 91-94] yararlanarak özetlenmiştir.

4.1. Çok Cisim Problemi

Elektronlardan ve çekirdekten oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

şeklinde. Burada Ψ dalga fonksiyonu, E ise sistemin toplam enerjisidir. H ise Hamiltonyen operatörü olup, atomik birim sisteminde

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_I} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_I} \sum_{J>I}^{N_I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada M_I kütle, Z_I atom sayısı $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ ise elektron ve çekirdeğin koordinatlarıdır. Eş. 4.2'de verilen birinci terim elektronun ikinci terim ise çekirdeğin kinetik enerjisidir. Üçüncü terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb çekim alanıdır. Dördüncü terim elektronlar arasında meydana gelen, beşinci terim çekirdekler arasında meydana gelen Coulomb itme etkileşimidir.

Bu sistemin taban durumu özellikleri zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüyle belirlenir.

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}). \quad (4.3)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Eş. 4.2'in karmaşıklığından dolayı çözümü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom ve molekül fiziğinde sık kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

4.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımında [95] elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir. Elektron ve çekirdeğin kütlelerini karşılaştırdığımızda elektronun kütlesi çekirdeğin kütlesine göre çok daha hafiftir $\left(\frac{M}{m} = 1836,1\right)$. Bu nedenle çekirdeğin sabit olduğu bir alanda elektronları hareket halinde düşünebiliriz. Bu yaklaşımı dikkate aldığımızda Eş. 4.2'de verilen çekirdeğin kinetik enerjisi (2. terim) ihmal edilebilir. Ayrıca çekirdekler arasındaki Coulomb itme etkileşmesi sabit düşünülebilir (son terim). Bu durumda,

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.4)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik N_e tane elektronun, N_I tane çekirdeğin alanında hareketini tanımlayan elektronik Hamiltonyen ifadesidir.

$$\Psi_e = \Psi_e(r, R) \quad (4.5)$$

$$\mathcal{E}_e = \mathcal{E}_e(R) \quad (4.6)$$

Eş. 4.5 elektronların hareketini, Eş. 4.6 ise elektronların enerjisini gösterir. Buradan toplam enerji, nükleer itme ile beraber

$$\mathcal{E}_{tot}(R) = \mathcal{E}_e(R) + \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta>\alpha}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Çekirdek Born-Oppenheimer yaklaşımında elektronik problemin çözülmesi ile bulunan bir potansiyel enerji yüzeyinde hareket eder.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir.

4.3. Dalga Fonksiyonu Yaklaşımları

4.3.1. Hartree yaklaşımı

Hartree yaklaşımında [94, 96] çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır. Bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod \quad (4.8)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (4.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (4.10)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Eş. 4.8'den yararlanarak V_{iyon} ve $V_{Hartree}$ potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}|}, \quad V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.11)$$

şeklinde elde edilir. i. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (4.12)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (4.13)$$

şeklinde ifade edilen hamiltoniye'nin Eş. 4.9 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.14)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 4.14, orbitaller için öz uyumlu çözüldüğünde Eş. 4.9 ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Hartree yaklaşımında değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır.

4.3.2. Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı [94,97] etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan bir yaklaşımdır. Sistemin dalga

fonksiyonu, antisimetri özelliğini sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (4.15)$$

antisimetrik olmalıdır. Eş. 4.15'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı [98] ile verilir ve

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 4.14'e benzer olan Hartree Fock denklemi de enerji beklenen değerini en küçük yapan Eş. 4.16'daki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\Psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değıştokuş terimidir ve σ_i ile σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır.

Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) gözönüne almaz. Ayrıca değıştokuş terimi yerel olmadığından Hartree Fock denkleminin çözümü oldukça zordur ve hesaplanması da yoğunluk fonksiyonel teorisine göre oldukça uzundur.

4.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Yaklaşımları

4.4.1. Thomas Fermi teorisi

L. Thomas ve E. Fermi tarafından 1927’de öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır [86-88]. Thomas ve Fermi atomun kinetik enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil etmek sureti ile bir atomun enerjisini hesaplamışlar ve bunu çekirdek-elektron ve elektron-elektron etkileşmelerine ait klasik ifadelerle birleştirmişlerdir. Bu iki etkileşmede elektron yoğunluğu cinsinden ifade edilebilir ve sistemin enerjisi,

$$E[n] = A_s \int d^3r n^{5/3}(r) + \int d^3r V_{dış}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte yer alan A_s katsayı olup $A_s = \left(\frac{3}{10}\right) (3\pi^2)^{2/3}$ şeklindedir. Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisince öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. Değiş-tokuş enerjisi 1928’de *Dirac* tarafından eklenmiş ama yine de teori pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermiştir. Bunun en önemli nedeni kinetik enerjinin temsilinden kaynaklanmakta olup, ayrıca değiş-tokuş enerjisinden ve elektron korelasyonu’nun tümünden ihmal edilişi bunun nedenleri arasındadır.

4.4.2. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli Teorisi (DFT); atom, molekül ve katıların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teodir. Temel kuantum mekanik yasalarından yararlanarak malzeme özelliklerini nicel olarak anlamayı amaçlar. Geleneksel elektronik yapı metotları, atom çekirdeklerince oluşturulan elektrostatik potansiyel gibi bir dış potansiyel alanında hareket eden N tane elektronun Schrödinger denklemini yaklaşık olarak çözmeye çalışır. Fakat bu yaklaşımların çok ciddi

sınırlamaları vardır. Örneğin N sayısı çok küçük olsa bile problem hala açık seçik olmaz, bileşke dalga fonksiyonları da karma karışık olur. Ya da hesaplama süresi N arttıkça çok hızlı bir şekilde artar, dolayısı ile büyük bir N 'ye sahip sistemlerin çözümü iyice zorlaşır.

DFT'nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-cisim dalga fonksiyonu yerine, tek cisim yoğunluğu kullanılır. $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu sadece üç tane uzaysal koordinatın (dalga fonksiyonunun ya da N tane koordinatının değil) fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir. Çekirdek ve sistemdeki tüm diğer elektronlarla etkileşim halinde olan bireysel elektronların etkileşmelerini ele alarak başlayan Hartree-Fock teorisine, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde bütün elektron sistemi göz önüne alınır.

Çok cisimli bir sisteme sahip olduğumuzu düşünelim. Bu sistemde r noktasına yerleşmiş $V_{dış}(r)$ olarak tanımlanan bir potansiyele sahip N tane elektron olsun. Schrödinger denklemi kullanılarak bu sistemin özellikleri hesaplanabilir. N elektronlu sistem için Hamiltonyen

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{dış}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.19)$$

şeklinde verilir. Hamiltonyeni Eş. 4.19 ile verilen N elektronlu sistem için yazılan Schrodinger denklemi, N tane tek elektron Schrodinger denkleminde indirgenildiğinde

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.20)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki $\Psi_i(\vec{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(\vec{r})$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir. Potansiyel terimi

$$V(\vec{r}) = V_{dış}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (4.21)$$

şeklinde ifade edilir ve buradaki ilk terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi, üçüncü terim ise değiş tokuş ve korelasyon etkileşimini gösterir.

Hohenberg ve Kohn [89] homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için DFT'yi geliştirmişlerdir. Böyle bir sistem için parçacık yoğunluğu

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\Psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots \vec{r}_N \quad (4.22)$$

ile verilir. Burada Ψ_o sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Hohenberg ve Kohn sistemin taban durum enerjisinin yoğunluğun fonksiyoneli olarak verilebileceği ve enerji fonksiyonelinin, iyonlarla etkileşim ile ilgili olan terimi dışındaki kısmının $(F[\rho])$ evrensel olduğu gösterilmiştir. Verilen $V_{dış}(\vec{r})$ ile belirlenen yoğunluk sistemi tek olarak betimlenir; yani yoğunluğun sistemi betimlemek için dalga fonksiyonu yerine kullanılabilir. Ayrıca $F[\rho]$ minimum değerini ancak ve ancak taban durumu yoğunluğunda alır.

Kohn ve Sham [88], Hohenberg ve Kohn [89] teoremlerini kullanarak bu gün Kohn Sham denklemleri olarak bilinen ve enerji fonksiyonelinin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denklemleri

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{dış}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.23)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{dış}(\vec{r}) \quad (4.24)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.25)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.26)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem öz uyumlu çözümlenmelidir. Bunun için verilen başlangıç yoğunluğundan (Eş. 4.24 ile) V_{etk} hesaplanır.

V_{etk} 4.26'da yazılarak Ψ_i 'ler elde edilir. Bulunan Ψ_i 'ler ile Eş. 4.24'den yeni yoğunluk elde edilir. Hesaplamalar tamamlandığında elde edilen yoğunluk Eş. 4.22'de yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilmiş olacaktır.

Eş. 4.23'de verilen E_{xc} teriminin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Bunun için iki yaklaşım kullanılmaktadır. Bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımı (*local density approximation*, LDA) diğeri ise genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıdır (*generalized gradient approximation*, GGA).

DFT için aşağıdaki özellikler söylenebilir:

- Orijinal DFT, bir *taban durum* teorisidir.
- DFT, uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir.
- DFT, açık-kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir.
- Hybrid DFT / Hartree-Fock metodları bulunmaktadır.
- DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT ile Hartree-Fock metodunun ortak bir noktası da vardır. DFT’de, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir-elektron yoğunluğuna sahip olan tek-elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu durumda tek elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. Moleküler sistemler için DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındakine benzer moleküler orbital (MO) tasvire götürür. Hartree-Fock veya LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir. Aslında, Hartree-Fock yaklaşımının LDA’ya göre uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlı olur. Bu etkileşmeler, atomlar arası mesafenin birçok katı kadarsa, o zaman Hartree Fock tasviri daha iyi sonuçlar vermektedir.

Çok cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir ki bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa-erişimli (belki atomlar arası mesafeden daha küçük) karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı çok daha uygun olmaktadır. Bu durumda da, moleküler orbitaller gibi böyle kısa-erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır.

Deneyimler, metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta inorganik bileşikler için LDA yönteminin, özellikle yapısal özelliklerin incelenmesine çok uygun olduğunu göstermiştir.

4.4.3. Hohenberg-Kohn teoremleri

Öncelikle, bir fonksiyonla *fonksiyonel* arasındaki fark iyi bilinmelidir. *Bir fonksiyonel, bir fonksiyonu, reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılardır ve genellikle köşeli parantezlerle yazılır. Yani;*

$$F[f] = \int g(f(r)) dr \quad (4.27)$$

ifadesinde, $g(x)$ fonksiyonu çok iyi tanımlanmış bir fonksiyondur. Bir fonksiyonel için en basit örnek, bir $f^2(r)$ fonksiyonuna ait eğrinin altında kalan alan (a 'dan b 'ye) olabilir:

$$F[f(r)] = \int_a^b f^2(r) dr \quad (4.28)$$

Bir fonksiyonelin diferansiyeli, df 'ye lineer olarak bağlı olan $F[f+df] - F[f]$ farkının bir parçasıdır:

$$\delta F = \int \frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} \delta f(x) dx \quad (4.29)$$

Buradaki $\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)}$ niceliği, x noktasında f 'ye göre F 'nin fonksiyonel türevidir.

Pratikte fonksiyonelin türevi aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\frac{\partial F[f]}{\partial f(x)} = \int \frac{\delta g(f(x'))}{\delta f} \delta(x-x') dx' \quad (4.30)$$

Örneğin, eğer $T[f] = \int f^n(x') dx'$ ise, o zaman

$$\frac{\delta T[f]}{\delta f(x)} = n f^{n-1}(x) \quad (4.31)$$

olur. Başka bir örnek,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad \text{ise,} \quad \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = \int \frac{\rho(r_1)}{|r_1-r|} dr_1 \quad (4.32)$$

olabilir.

Kuantum mekaniksel bir sistemin tüm temel özellikleri bir dış potansiyel ile belirlenir. İlk defa Hohenberg-Kohn [89], bir sistemin temel fonksiyonlar ile tanımlanmasının yetersiz olduğunu ve bir potansiyel ya da dalga fonksiyonları yerine yoğunluğun kullanılabileceğini göstermiştir. Bir başka deyişle DFT'nin temelleri atılmıştır.

Temelde iki teorem vardır. Bu teoremleri açıklamadan önce elektronik sistemin (sabit iyon alanında) Hamiltonyen'in

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) + \sum_{i=1}^N V_{du}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.33)$$

şeklinde olduğu hatırlanmalıdır. Burada

$$V_{du}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4.34)$$

i. elektrona etkiyen dış potansiyeldir. Potansiyel, çekirdeğin Z_{α} yükünden kaynaklanır. Taban durum enerjisi ve dalga fonksiyonu, enerji fonksiyoneli $E(\Psi)$ minimize ederek belirlenir:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (4.35)$$

N elektronlu bir sistemi için dışsal potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$, Hamiltonyeni tamamen sabit hale getirir; o zaman N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ taban-durumlarının bütün özelliklerini belirleyebilmektedir. $\rho(\mathbf{r})$ ve N birbirine

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.36)$$

şeklinde ifade edilen normalizasyon şartı ile bağlıdır. Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, bu ifade yerine N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ yerine elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'yi temel değişken olarak kullanır ve

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

şeklinde ifade edilir. Bu sabit hiç bir şeyi değiştirmemektedir. Çünkü Hamiltonyeni H olan Schrödinger denklemi ile, Hamiltonyeni “ $H + \text{sabit}$ ” olan denklem tam olarak aynı öz fonksiyonları verir ve bütün enerji özdeğerleri sadece bir sabit kadar kaymış olurlar. Bu teorem başka bir değişle;

“Kararlı bir kuantum mekanik sisteminin her bir gözlenebilir (enerji dahil), ilke olarak taban-durum yoğunluğundan hesaplanabilir; yani her gözlenebilir, taban-durumu yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir”

şeklinde ifade edilebilir. O halde; $\rho(\mathbf{r})$, N ve $V_{dış}(\mathbf{r})$ tayin edebilmektedir. Dolayısı ile de taban durumun kinetik enerjisi $T[\rho(\mathbf{r})]$, potansiyel enerjisi $V[\rho(\mathbf{r})] = U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{du}[\rho(\mathbf{r})]$ ' dir. Burada U_{ee} elektron-elektron etkileşmesi anlamındadır ve toplam enerji $E[\rho(\mathbf{r})]$;

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

ile belirlenebilmektedir. Buna göre fonksiyoneller gruplandırıldığında toplam enerji için kısaca,

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{du}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{du}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (4.38)$$

yazılabilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli F_{HK} sadece yoğunluk üzerine etkimektedir ve evrenseldir; yani, F_{HK} 'nin biçimi (formu), incelenen belirli bir sisteme bağlı

değildir. Elektronların sayısı, Eş. 4.36'dan, yoğunluğun kendisinden kolaylıkla elde edilebilir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, enerjinin varyasyonel prensibini verir ve

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

şeklinde ifade edilir. Burada $E[\tilde{\rho}]$, enerji fonksiyoneli dir. Başka bir deyişle, eğer bir yoğunluk elektron sayısını (N) doğru olarak temsil edebiliyorsa, bu yoğunluktan hesaplanan toplam enerji, temel-seviyenin (taban-durum) gerçek enerjisinden daha az olamaz; ve taban duruma ait yoğunluk ilke olarak sadece yoğunluk içeren varyasyonel metod kullanılarak hesaplanabilir. Yani temel seviyenin enerjisi önceki nicelikler cinsinden

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

olmaktadır.

4.4.4. Kohn-Sham eşitlikleri

Birbiri ile etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen ifadesi

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

şeklinde yazılabilir. Eş.4.40'da yer alan dalga fonksiyonunu

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

şeklindedir. Bir parçacık için Schrödinger denklemi ise

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

şeklinde ifade edilir. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerini düşünürsek, sistem için kesin sonuçlar Ψ dalga fonksiyonundan oluşan Slater determinantı ile belirlenecektir. Bu durumda elektron yoğunluğu

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

şeklinde yazılabilir. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için

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

notasyonunu yazılabilir. Burada $T_s[n]$ etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı sistemin kinetik enerjisidir. $T_s[n]$ fonksiyonu bir sistemin toplam enerjisini tanımlamak için kullanılabilir. Bu durumda enerji

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

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği Euler denklemini kullanarak yeniden yazıldığında

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

eşitliği elde edilir. Burada μ maddenin elektro kimyasal potansiyelini temsil eder. Bu denklem taban durum yoğunluğu elde etmek için kullanıldığında, tüm taban

durum özellikleri hesaplanabilir. Yukarıda bahsettiğimiz sistem için Schrödinger denklemini

$$H = T + U + V_{dis} \quad (4.47)$$

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

şeklinde yazılabilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s[n]$ fonksiyonu ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Notasyon kullanıldığında

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

şeklinde ifade edilir. Yukarıdaki Euler denklemi

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

şeklinde yazılabilir. Eş. 4.48 ve Eş. 4.50 karşılaştırılabilir ve Eş. 4.50'in sonuçları

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

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\Psi_i(r)$ diferansiyel denklemini sağlamalıdır. Bu durumda

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

şeklinde yazılır. Eş. 4.49, 4.51 ve 4.52 Kohr-Sham eşitlikleri olarak isimlendirilir. Bu eşitliklerden yararlanarak taban durumundaki etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğunu çözülebilir. Eş. 52’de yer alan V_{etk} etkin potansiyel olarak isimlendirilir. Bu potansiyel *Değiş-tokuş* ve *Korelasyon* enerji E_{xc} cinsinden

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

şeklinde yazılır. Burada E_{xc}

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

şeklindeydir. Eşitlikte sadece $V_{\text{dış}}[n]$ fonksiyonu bilinmez. Değiş-tokuş ve Korelasyon enerjisini çözenin bir çok yolu vardır. Yerel yoğunluk (LDA) ve *Genelleştirilmiş Gradyent* (GGA) yaklaşımı bunların en önemlileridir.

4.4.5. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı (*Local Density Approximation (LDA)*) değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{xc}) sabit yoğunluklu (“homojen elektron gazı”) elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. Yaklaşımın hem hesaplama kolaylığı hem de şaşırtıcı derece doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu öteki elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. O zaman tüm moleküllerin veya bir katı maddenin *toplam değiş-tokuş korelasyon enerjisi*, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. LDA’da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

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

şekilde verilir. Buradaki $e_{xc}^{unif}(n)$, uzaysal olarak düzgün bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerji Monte-Carlo hesaplamalarından elde edilebilir ve basit parametrizasyonları literatürde mevcuttur. Bu enerjinin pek çok defa kuruluşu ile, uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaştırma (approximation) olması beklenir. Bu şart, gerçek elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmamasına rağmen, LDA'nın pek çok sistemler için dikkate değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür.

Her bir hacim elemanından gelen katkı, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak farklı olabilir. Eş. 4.55'te yer alan E_{xc} 'yi hesaplamak için literatürde farklı yöntemler mevcuttur. Bunlar arasında en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder [99] yaklaşımıdır. E_{xc} ikiye ayrıldığında

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

şeklinde yazılabilir. Burada E_x ve E_c Hartree biriminde

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

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

şeklinde dir. Eşitliklerde yer alan τ_s yoğunlukla ilişkili olup, bu ilişki

$\rho^{-1} = \frac{4\pi}{3} \tau_s^3$ şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise

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

şeklinde ifade edilir.

4.4.6. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (GGA)

Yerel yaklaşımların yanı sıra, çok sayıda yerel-olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Bunun nedeni, bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük değerlere sahip olmasıdır. Fakat gradyent çok küçük olmasa bile LDA çoğu zaman iyi sonuçlar vermektedir. Yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlara genellikle *Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları* (GGA) denilmektedir.

GGA, her tür sistemlerde LDA'dan daha iyi sonuçlar üretmez, fakat pek çok sistem için özellikle bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi daha iyi tahmin ettiği gösterilmiştir. Daha da geliştirilmiş fonksiyoneller araştırmalarında önemli bir ilerleme, genelleştirilmiş gradyent yaklaştırması sayesinde olabilmektedir. GGA'da spin polarizesiz sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi:

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

şeklinde verilir. LDA'da e_{xc}^{unif} inputu “tek /unique” olmasına rağmen, GGA'da f fonksiyonu “tek” değildir, ve pek çok farklı form önerilmiştir. GGA'yı kurarken, tam fonksiyonelin bilinen bir çok özelliği, yaklaştırmının tahditli fonksiyoneline katmaya, ona dahil etmeye çalışılır.

Son yıllarda GGA doğrultusundaki gelişmeler devam etmektedir; hatta yeni bir sınıf olan “meta-GGA” fonksiyonelleri önerilmiştir. meta-GGA fonksiyonelleri, yoğunluk ve birinci mertebeden gradyente bağlılığın yanında,

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

şeklinde ifade edilen Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğuna da bağlıdır. Bu durumda meta-GGA fonksiyoneli,

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

şeklinde olmaktadır. Yeni bir değişkenin tanımlanması ile fonksiyonel formda kazanılan ilave esneklik, yaklaştırmaya daha fazla özelliğin dahil edilmesine olanak verir. Bu yolla, diğer sonuçları kötüleştirmeksizin, bazı fiziksel özellikler için GGA'nın doğruluğunu artırmak mümkün olabilmektedir.

LDA ve GGA açıkça yoğunluğun fonksiyoneli olmasına karşın, meta-GGA'lar açıkça Kohn-Sham orbitallerine de bağlı olur. Bu hali ile hala DFT bölgesi içinde bulunduğumuzu belirtmek önemlidir; çünkü Kohn-Sham denkleminde orbitaller Kohn-Sham potansiyelinin fonksiyonelleridir ve Hohenberg-Kohn teoremi nedeni ile de ayrıca yoğunluğun fonksiyonelleridir.

Bu tür orbital fonksiyonelleri veya gerçek yoğunluk fonksiyonelleri aktif ve yoğun araştırma alanlarıdır. Belki de en iyi bilinen orbital fonksiyoneli aşağıdaki “tam değiş-tokuş enerjisi” fonksiyoneli

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

Burada, Hartree-Fock teorisi ile olan benzerlik ve farklılıklardan bahsetmenin sırasıdır. Değiş-tokuş fonksiyoneli [75] kullanılıp korelasyon ihmal edilirse, oluşacak toplam enerji fonksiyoneli tam olarak Hartree-Fock fonksiyoneli olmuş olur. Fakat tam değiş-tokuş, Hartree-Fock orbitallerinden ziyade Kohn-Sham denklemi ile hesaplanır. Dahası, Hartree-Fock orbitalleri, bir sınırlama olmaksızın (ortonormalite hariç) minimizasyondan elde edilir. Bu orbitaller bizi yerel olmayan Hartree-Fock potansiyeline götürür. Öte yandan tam-değiş-tokuş Kohn-Sham orbitalleri, ek sınırlamalara tabi tutarak aynı fonksiyoneli minimize ederek elde edilir ve bu

durumda tek-parçacık orbitalleri yerel potansiyelden gelir. Bu nedenle, toplam Hartree-Fock enerjisi daima, tam değiştokuş toplam enerjisinden daha azdır fakat bu fark çok azdır. Ancak orbitalleri ve orbital özdeğerleri gibi tek-parçacık özellikleri her iki yaklaşımda da oldukça farklıdır. Örneğin, Kohn-Sham tam enerji spektrumları, deneye Hartree-Fock spektrumlarından daha yakındır. Bu da tam değiş tokuş DFT'nin korelasyonu dahil etmek açısından Hartree-Fock spektrumundan daha iyi bir çıkış noktası olduğu anlamındadır.

4.4.7. LDA ve GGA yaklaşımlarının sınırlılıkları

DFT, elektronik yapı hesaplamaları için olgun bir teori haline gelmiştir. DFT'nin başarısı, değiştokuş-korelasyon enerjisinin doğruluk derecesine bağlıdır. Daha doğru yaklaştırma elde etme çalışmaları aralıksız sürmektedir. Katıhal fiziği açısından DFT, "ilk-prensipier/first-principles" den yola çıkarak malzeme özelliklerini hesaplamak için seçilen bir yöntemdir. Geleneksel statik DFT hesaplamaları, örgü parametreleri gibi yapısal taban-durumu özellikleri üzerine yoğunlaşmışken, zamana bağlı yoğunluk-fonksiyoneli teorisi (TDDFT), soğurma spektrumları gibi uyarılmış durum özelliklerini de hesaplama olanağı verir. şimdilerde DFT, gelişmiş bilgisayarlar sayesinde binlerce atomlu biyolojik sistemlere de başarı ile uygulanabilmektedir.

LDA yaklaşımında bağ enerji değerleri ve bulk modülü deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. Ayrıca LDA yüzey ve arayüzey hesaplamalarında ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntısı hesaplamalarında iyi sonuçlar vermektedir [100,101] Bunun yanında dielektrik sabitleri ve buna bağlı büyüklüklerin hesaplamalarında, ayrıca zayıf bağlarda ve özellikle Hidrojen bağlarında [102] çok iyi sonuçlar vermemektedir. Ayrıca, sabit elektron yoğunluğuna sahip olduklarından saf metaller için kesin-doğru sonuçlar verdiği halde, değişen elektron yoğunluğuna sahip olan sistemlerde daha az doğru sonuçlar vermektedir.

Katılarda ve moleküllerde GGA hesaplarında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel sonuçlardan büyük, bulk modülü ise küçük çıkmaktadır. GGA'nın en iyi başarısı demirin manyetik momenti üzerinde olmuştur. GGA, bcc demirin taban-durumunu ferromanyetik olarak önerdiği halde, LDA taban-durumu fcc ve nonmanyetik olarak önerir. Ayrıca GGA yaklaşımı özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında iyi sonuçlar vermiştir [103]. Yüzey enerji hesaplamalarında ise LDA'dan daha düşük sonuçlar vermektedir. Bunun sebebi muhtemelen GGA'nın zayıf bağlar öngörmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca kohesif enerji hesaplamalarındaki doğruluk GGA'da LDA'dan biraz daha iyidir.

LDA ve GGA basit metallerin bant yapılarını deneylere çok yakın bulmasına rağmen, yarıiletkenlerde hem LDA, hem de GGA uygulandığında bant aralığı deneysel değerden düşük hesaplanmaktadır. Bunun sebebinin DFT'nin kendisinde olduğu iddia edilmesine rağmen DFT'nin tam çözümünün yapılabileceği de açık bir sorudur. Eğer tam çözüm yapılabilirse daha doğru sonuçlar verecektir. Bant aralığı hesaplamalarında, tam değişim ve zamana bağlı DFT (ZB-DFT) ve Green Fonksiyonu (GW) metodları daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu metodlar uygulama aşamasında pahalı bilgisayar sistemlerini gerektirmektedir. Bu eksiklik, meta-GGA veya hibrid fonksiyoneller gibi “tam-değiştokuş fonksiyoneli” kullanarak iyileştirilebilir.

Unutulmamalıdır ki literatürde, birçok GGA, meta-GGA veya hibrid fonksiyonel önerilmiştir.

4.5. Pseudopotansiyel Metot

Bir atomda yer alan elektronlar değerlik ve kor elektronları olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin, Silisyumun atom numarası 14'dür ve elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ şeklindedir. Burada $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları olup genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler ve tüm tabakaları doldururlar. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. $3s^2 3p^2$ yörüngelerinde bulunan elektronlar ise değerlik elektronlarıdır. Bu elektronlar

çekirdeğe uzak olup tabakaları tam olarak doldurmamışlardır. Katıda kor elektronları atomun içerisine lokalize olmuşlardır. Değerlik elektronları ise bağa katılırlar. Bu nedenle bir materyalin özellikleri değerlik elektronları tarafından belirlenir ve yapılan hesaplamalarda kor elektronları açıkça düşünülmez. Bunu yapmak için Coulomb iyonik potansiyelin yerine geçen pseudopotansiyel olarak bilinen bir potansiyel kullanılır. Bu potansiyel iyonik potansiyelin ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eder. Pseudopotansiyel yaklaşımına göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Pseudopotansiyel hesaplamalarında kor elektronları çekirdeğin potansiyeli içerisine dahil edilir. Pseudopotansiyel adının verilmesi, kendisinden çok şeyler beklenmesindendir. Çünkü bunların türetilişlerinde birçok değer “yaklaşık olarak doğru” kabul edilir, fakat arkalarındaki temel düşünce çok sağlamdır.

Eş. 4.3'te verilen Schrödinger denkleminde yer alan Ψ dalga fonksiyonu, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazıldığında

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

eşitliği elde edilir [104,105]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayısı Ψ ile ϕ_c 'nin ortogonal olmalarını sağlayan ve

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

şeklinde ifade edilen normalizasyon sabitidir. Böylece Eş. 4.64 ve Eş. 4.65'den yararlanarak Eş. 4.3 yeniden yazılırsa,

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

eşitliği elde edilir. Eş. 4.66'da yer alan E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bu eşitlikten yararlanarak

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

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

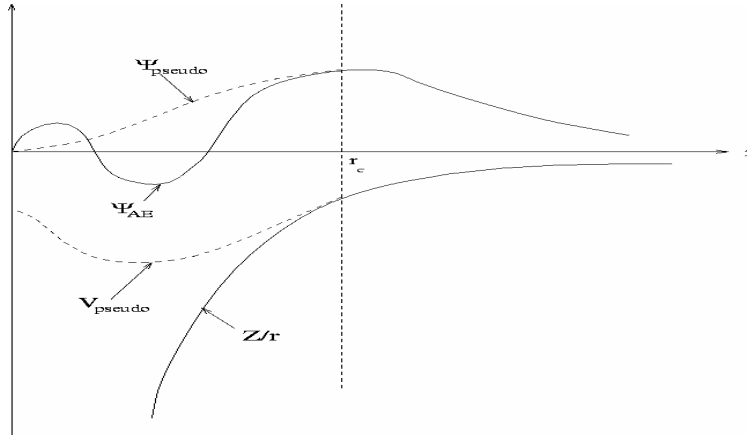
eşitlikleri yazılabilir.

Eş. 4.67'de yer alan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. Bu operatör Phillips ve Kleinman [106] tarafından

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

şeklinde tanımlanmıştır. Eş. 4.68'de yer alan V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudopotansiyel ve ϕ 'ye ise pseudo dalga fonksiyonu denir.

Bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyeldir ve Şekil 4.1'den de görüleceği gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır.



Şekil 4.1. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu

4.5.1. Pseudopotansiyellerin oluşturulması

Pseudopotansiyeller aşağıda verilen üç aşamada ilerlerler.

1. Önce bir atom seçilir, sonra ona ait Kohn-Sham denklemleri yazılır.
 $n(\vec{r}) = \sum |\Psi_i(\vec{r})|^2$ elektron yoğunluğunun çekirdek çevresinde küresel simetrik olduğu yaklaşıklığı yapılır.

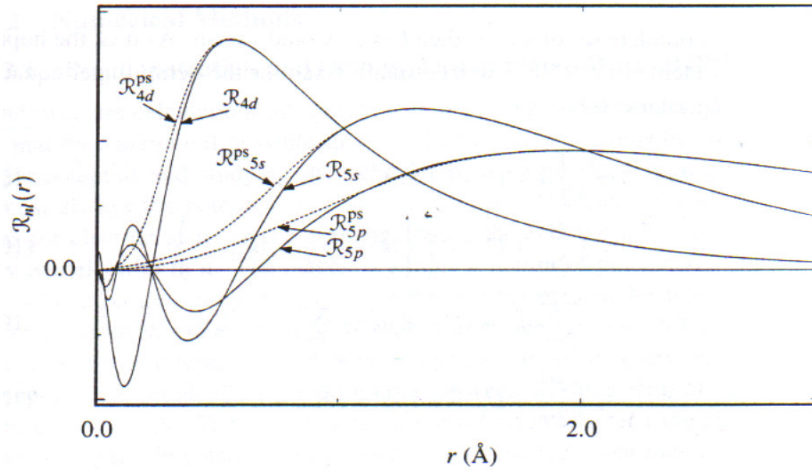
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_\ell(\vec{r}) + \left[U(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \left(\frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{1/3} \right] \Psi_\ell(\vec{r}) = \epsilon_\ell(\vec{r}) \quad (4.70)$$

denklemleri küresel simetrik olmaya zorlanınca, tüm çözümler $R_{nl}(r)Y_{lm}$ biçiminde olur. Burada Y_{lm} küresel harmonik, R_{nl} radyal dalga fonksiyonudur. Radyal fonksiyonun denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl} + \left[\int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n} - \epsilon_{nl} \right] R_{nl}(r) = 0 \quad (4.71)$$

şeklinde olur. Bu denklem atomun bütün elektronları için çözülür, ve seviyelerin enerjileri ϵ_{nl} ile gösterilir.

2. Kısmen dolu olan bütün en dış s , p , d ve f seviyeleri ele alınır. Bunlar, molekül ve katılardaki atomlar arasındaki bağlanmalara katkıda bulunan seviyelerdir. Gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının biçimi Gümüş için Şek.4.2’de gösterilmiştir. Şekildeki özellikleri gösteren herhangi bir fonksiyon, gümüşünkü gibi uygun bir pseudo dalga fonksiyonu üretebilir.



Şekil 4.2. Gümüşün $5s$, $5p$ ve $5d$ seviyelerine ait “gerçek” ve pseudo dalga fonksiyonları. Taban-durumunda gümüşün $5p$ seviyesi tam olarak dolu değildir, fakat gene de pseudopotansiyele dahil edilebilir

3. Son olarak orjinal Coulomb potansiyeli ($\hat{U}$) pseudopotansiyele ($\hat{U}^{ps}$) değiştirilip Kohn-Sham denklemleri R^{ps} bulunacak şekilde (R değil) çözülür. Bu da doğrudan Eş. 4.71’den elde edilir. Buna göre radyal dalga fonksiyonlarına ait denklem aşağıdaki gibi olur:

$$U_l^{ps}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r R_{nl}^{ps}} \frac{\partial^2 r R_{nl}^{ps}}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \left[\int \frac{e^2 n^{ps}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n^{ps}} - \epsilon_{nl} \right] \quad (4.72)$$

Başka bir deyişle, çözüm olarak istenen R_{nl} , zorlayarak da olsa $U_l^{ps}(r)$ ’den elde edilebilir. Gümüş için bu yolla oluşturulan potansiyeller Şek.4.3’te gösterilmiştir. Her bir açılal momentum seviyesi için farklı pseudopotansiyeller var

olabileceğinden, Pseudopotansiyel, keyfi bir $\Psi(r)$ fonksiyonuna uygulanarak, açısal momentumun,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_{lm}(r) \quad \psi_{lm}(r) = \int d\theta d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) \psi(\vec{r}) \quad (4.73)$$

gibi iki bileşenine ayrılabilir. Sonra, Hamiltoniyeni oluşturmak üzere $\Psi_{lm}(r)$, $U_l^{ps}(r)$ ile çarpılır. Bu integrallere ihtiyaç duyulması, pseudopotansiyelin “yerel olmayan” olduğu anlamına gelir.

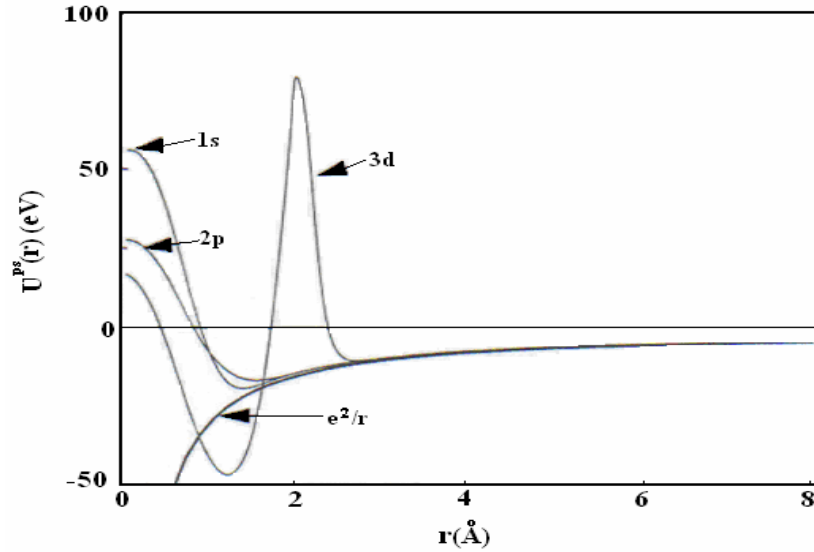
Pseudopotansiyelin biçimi daha iyileştirmek üzere analitik sonuçlar da kullanılabilir. Hartree-Fock yaklaşımı, çok-elektronlu perdeleme olayını hesaba katmaz, dolayısı ile Fermi yüzeyi civarındaki elektronlar için doğru sonuçlar üretmez. Her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar, Coulomb potansiyelini perdelemelidir, fakat Hartree-Fock ve ondan türeyen yaklaşımlar bu olayı tam doğru olarak vermezler. Perdelenmemiş Coulomb potansiyeli (Ze^2/r)’nin Fourier dönüşümü $4\pi Ze^2/q^2$ ’dir ve perdelemenin ana etkisi $q=0$ ’deki singüleriteyi yok ederek aşağıdaki pseudopotansiyeli oluşturmaktır:

$$U^{ps} = \frac{4\pi Z e^2}{q^2 + \kappa^2} \quad (4.74)$$

Buradaki κ perdeleme mesafesidir. Bir elektron bulutu yalın (bare) bir çekirdeği sardığında pseudopotansiyel için

$$\frac{1}{\Omega} U^{ps}(q=0) = -\frac{2}{3} \epsilon_F \quad (4.75)$$

eşitliği türetilenmektedir. Bu eşitlik, pseudopotansiyeller üzerinde bir sınırlama olarak kullanılabilir.



Şekil 4.3. Gümüşün 5s, 5p ve 4d seviyelerinin pseudopotansiyelleri

4.6. Siesta Metot

Siesta [66-68] (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir *ab initio* metottur. Program, yerel yoğunluk (LDA–LSD) veya genelleştirilmiş gradient (GGA) yaklaşımındaki standart *Kohn-Sham* öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemini, norm-conserving pseudopotansiyeller ve çok genel sayısal atomik orbitallerin lineer birleşimi ile kullanır. Hartree ve değiş tokuş korelasyon potansiyelleri ve bunların matris elemanları gerçek uzayda yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Programda bir sistem için, toplam ve kısmi enerjiler, bant yapısı, durum yoğunluğu (PDOS ve DOS), atomik kuvvet, stress, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan populasyonu gibi hesaplamalar yapılabilir. Aynı zamanda basınca ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesaplamalarda yapılabilmektedir. Atomik konumlar, süperhücre, örgü sabitleri, atomik pozisyonlar, ve *ab initio* simülasyonlarının diğer şartları *.fdf (flexible data format) dosyasından okunur. Temel özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Elektronik Hamiltonyen: Kohn-Sham denklemleri için,

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l \hat{V}_l^{yrel}(r) + \sum_l V_l^{KB} + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (4.76)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen ifadesi çözülür. $V_l^{NA}(r)$ Kleinman Bylander formunda olan pseudopotansiyelin yerel kısmı, V_l^{KB} ise yerel olmayan kısmıdır. Eşitlik 4.76'da yer alan hamiltonyen ifadesi, pseudopotansiyelin yerel olmayan kısmı ayrıldıktan sonra

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_l \hat{V}_l^{KB} + \sum_l V_l^{NA}(r) + \delta V^H(r) + V^{xc}(r) \quad (4.77)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $V_l^{NA}(r)$ nötr atom potansiyeli, $\delta V^H(r)$ ise toplam atomik yük yoğunluğu ve öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelidir.

Eş. 4.77'de yer alan ilk iki terim olan $\hat{T}$ ve $\hat{V}^{KB}$ ters uzayda hesaplanır. Son üç terim ise potansiyel içeren matris elementleridir. Bunlar gerçek uzay grid'inde sayısal olarak hesaplanır. Grid-cutoff, grid üzerinde temsil edilebilen dalgalarların maksimum kinetik enerjileri tarafından ayarlanır. Kohn-Sham denklemleri diagonalization (standart method) veya Order-N (linear scaling method) olmak üzere iki farklı yöntem ile çözülebilir.

Pseudopotansiyel: İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşme Kleinman Bylander formundaki norm conserving pseudopotansiyeller ile tanımlanır. Pseudopotansiyeller, Siesta paket içerisinde yer alan Atom programı kullanılarak bileşiği oluşturan her element için oluşturulur. Program, farklı değiş tokuş fonksiyonları, relativistik ya da relativistik olmayan durumlar için pseudopotansiyel oluşturma imkanı verir. Atom programı Troullier-Martins [111] tipi pseudopotansiyel kullanılır. Oluşturulan bir pseudopotansiyel test edildikten sonra kullanılmalıdır.

Basis Set: Basis setler düzlem dalgalarından farklı olarak ortogonal değildir. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller (NAO's) yerleştirilir. Sayısal atomik orbitaller, pseudoatom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözülerek bulunur. SZ ve DZ olmak üzere iki tip orbital vardır. Basis seti program otomatik olarak üretebileceği gibi kullanıcı tarafından da oluşturulabilir. Kullanılan basit setler ne kadar iyiye, elde edilecek sonuçlarda o kadar doğru olacaktır.

XC Fonksiyonu: LDA ve ya GGA yaklaşımları kullanılabilir.

XC authors: XC Fonksiyonunun parametizasyonun için LDA yaklaşımlarında CA (Ceperley-Alder) [99] PW92 (Perdew-Wang-92) [108] GGA yaklaşımlarında ise PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [109] ve LYP [110] kullanılır.

Kuvvetler: Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

Moleküler Dinamik (MD): Yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir. Bunlar:

- ✓ CG (Koordinat optimizasyonu)
- ✓ Nose (Sıcaklık kontrolü)
- ✓ ParrinelloRahman (Basınç Kontrolü)
- ✓ NoseParrinelloRahman (Sıcaklık ve Basınç kontrolü)
- ✓ Anneal (İstenilen sıcaklık ve basınca ulaşma)

şeklindedir.

5. BANT YAPISI HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Katıların bant yapılarını hesaplamak amacı ile çok sayıda sayısal hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Bunların bazıları

- Düzlem dalga (plane wave) metodu
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metodlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli

şeklinde. Bu bölümde öncelikle katıların bant yapısı hakkında özet bilgi verilmiş daha sonrada sık kullanılan bant yapısı hesaplama yöntemlerinden Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW), Atomik Orbitallerin Lineer Bileşimi (LCAO) ve Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu [111]'den yararlanarak açıklanmıştır.

5.1. Bant Yapısı

Durgun bir serbest-atomun elektronları atomik orbitalleri doldurur ve bu orbitaller kesikli enerji seviyelerini oluştururlar. Birçok atom bir araya gelirse, bunların atomik orbitalleri yarılarak atomların sayıları ile orantılı olacak şekilde moleküler orbitaller oluştururlar. Bu durumda üst üste örtüşen dalga fonksiyonu oluşur. Çok sayıdaki atom (10^{20} mertebesinde veya daha fazla) bir katı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde ise orbitallerin sayısı çok çok büyük değerlere ulaşır ve bunların enerjileri arasındaki fark çok çok küçülür. Fakat bazı enerji aralıkları, atom sayısı ne olursa olsun orbitaller içermez. Bu enerji seviyeleri, ayırt edilemeyecek kadar çok olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık, atomik titreşimlerin (fononların) enerjileri

düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde olur. Ayrıca bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeni ile enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerde olur. Bir katı, aynen bir atomun sonsuz sayıda enerji seviyelerine sahip olması gibi çok sayıda bantlara sahip olur. Bir katının elektronik bant yapısı bir takım “yasak “ ve “izinli “ enerji bantları ihtiva eder.

Yalıtkanlarda bantlar elektronlar tarafından tamamiyle doldurulmuş olup bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur. Her iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. Fermi enerjisi (E_F) yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise E_F izinli bir bant içinde bulunur. Metaller için birçok izinli durum bulunduğundan elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında birçok izinli enerji seviyesi bulunduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur.

Bir kristalin bant yapısı, o malzemenin

- Elektronik iletkenlik
- Optik özellikler (renkler dahil)
- Elektronik özelliklerden kaynaklanan yapısal distorsiyonlar (bozulmalar)
- Mekanik ve manyetik özellikler

gibi elektronik, optik ve başka bir çok özelliğinin belirlenmesine yardımcı olur.

5.2. Ortogonalize Düzlem Dalgalar (OPW) Metodu

Bant yapısı hesaplamalarının hemen hemen tamamı “tek-elektron sistemi” kavramı üzerine kurulur. Yani katıların pek çok özelliği, bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden bir tek elektronun davranışını incelenerek

anlaşılabileceği varsayımına dayanır. Hemen hemen her zaman potansiyel, bu potansiyel içindeki elektron seviyelerinin çözümlerine “öz-uyumlu” olarak bağlı alınır ve sonuçta problem tek bir elektron için çözülür. Hesaplamaların boyutu parçacık sayısının kuvveti (üssü) şeklinde oluşur. Yani N tane parçacık ihtiva eden M tane örgü konumlarına sahipsek, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N tane değişkenli değil, $M \times N$ değişkenli olmaktadır. Konu, periyodik tek-elektron problemine indirgendikten sonra bile Schrödinger denkleminin çözümü o kadar kolay olmaz. Mesela atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşmek üzere boş bir kutuya konduğu düşünülürse, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından “perdelenecek”tir. Bu etki hesaplamalara “*pseudopotansiyel*” kavramı yolu ile dahil edilmektedir.

Aslında pseudopotansiyeller, aynı anda iki farklı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların “Hemen hemen serbest elektron modelini”nin doğrulanmasını sağlar ve iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirerek daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Öte yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde artıran bir araç görevi yapar.

Bu fikrin en iyi temsili, pratiği çok kolay olmamakla birlikte *ortogonalize (dikleştirilmiş) düzlem Dalga (OPW)* yapılabilir. Burada, periyodik bir katı içindeki elektronların, kor seviyeleri ve iletkenlik seviyeleri olmak üzere iki gruba ayrılabilceği kabul edilir. Kor seviyeleri, belirli bir atomik konumda lokalize olurlar. Bunlar bilinenler olarak alınır ve $|\Psi_c\rangle$ şeklinde gösterilir $\vec{k}$ indisi ile belirlenen bir ortogonalize düzlem dalga

$$|\vec{k}_{ps}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \vec{k} \rangle \quad (5.1)$$

olarak tanımlanır. “ps” alt indisi, bunun bir pseudo $\vec{k}$ seviyesi (durumu) olduğunu gösterir. Buradaki toplam, dolu kor seviyeleri üzerindendir. Bu seviyeler üzerine değeri (valans) Z olan bir atomun Coulomb potansiyeli $\hat{U} = Z/\hat{R}$ nin etkisi

$$\hat{U} |\vec{k}_{ps}\rangle = \hat{U} |\vec{k}\rangle - \sum_c \hat{U} \langle \Psi_c | \vec{k} \rangle |\Psi_c\rangle \quad (5.2)$$

olarak alınabilir. $|\Psi_c\rangle$, seviyelerin komple (tam) bir seti olsaydı, o zaman $\hat{U} |\vec{k}_{ps}\rangle$ bulunmayacaktı. Çünkü muhtemelen $\hat{U} |\vec{k}_{ps}\rangle$, in bütün matris elemanları çok küçük olacaktı. $\vec{k}_{ps}$ seviyeleri için Schrödinger denklemi;

$$(H - \varepsilon) |\vec{k}_{ps}\rangle = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) |\vec{k}_{ps}\rangle \quad (5.3)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} - \varepsilon \right) \left\{ |\vec{k}\rangle - \sum_c \langle \Psi_c | \vec{k} \rangle |\Psi_c\rangle \right\} \quad (5.4)$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |\vec{k}\rangle + (\hat{U} - \varepsilon) |\vec{k}\rangle - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \vec{k} \rangle \quad (5.5)$$

$$= \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}_{ps} - \varepsilon \right) |\vec{k}\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) |\vec{k}\rangle \quad (5.6)$$

biçimlerinde olabilirdi. Burada,

$$\hat{U}_{ps} = \hat{U} - \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon) |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (5.7)$$

dir. Eş. 5.3- Eş. 5.7'nin kısa bir yazılışı;

$$(\hat{H} - \varepsilon) \left| \vec{k}_{ps} \right\rangle = (\hat{H}_{ps} - \varepsilon) \left| \vec{k} \right\rangle \quad (5.8)$$

şeklindedir. O halde Schrödinger denlemi $\vec{k}_{ps}$ seviyeleri vasıtası ile tasvir edildiğinde, $\hat{U}$ potansiyelli problem, daha az singüleritesi olan $\hat{U}_{ps}$ pseudopotansiyelli özdeş bir probleme dönüşmektedir. Bu basitleştirmenin bedeli, $\hat{U}_{ps}$ pseudopotansiyelinin yerel olmayışıdır; yani bunun genel bir Ψ seviyesi (durumu) üzerindeki etkisini hesaplamak için integraller alınmalıdır. Ayrıca, U_{ps} bilinmeyen bir enerji özdeğerine (ε) bağlı olur; dolayısı ile ciddi bir *özdeğer problemi* çözme sorunu ortaya çıkar.

5.3. Atomik Orbitalerin Lineer Bileşimi (LCAO) Metodu

Yaptığımız hesaplamalarda kullandığımız SIESTA paket programı, atomik orbitalerin lineer bileşimi yöntemini kullanır. Yöntemde atomların bir örgü üzerinde uygun bir şekilde yerleştirildiği ve bunların pseudopotansiyellerinin bilindiğini varsayılır. Bundan sonraki iş, uygun “basis” fonksiyonları seçerek Schrödinger denkleminin ilgili çözümünü bulmak olarak görülür.

Tarihsel olarak, Schrödinger denkleminin gerçekçi çözümlerini elde etmek için kullanılan metodlardan biri, yalıtılmış atomların özfonksiyonlarını “basis” fonksiyonları olarak kullandığından *atomik orbitalerin lineer bileşimi (LCAO)* adı verilmiştir. Hesaplamalar, Winnier fonksiyonlarında yapılanlara benzer, fakat onlardan daha pratiktir.

Atomlar birbirinden epeyce ayrıken bunların elektronları birbiri ile zayıfca etkileşirler ve olaya $a_l^{at}(r)$ atomik orbitalleri ile katılırlar; bu orbitallere, U^{at} pseudopotansiyellerin özfonksiyonları olarak bakılır. Atomlar katıyı oluşturduğunda bile, bu atomların civarında onların dalga fonksiyonları hemen hemen değişmez. Bu fikri uygulanabilir bir plana dönüştürmek için Schrödinger denklemini varyasyonel ilkedden türetilir ve bütün enerji seviyeleri Hamiltonyenin beklenen değerinin

ekstremleri olarak elde edilebilir. Atomik orbital yaklaşımının lineer kombinasyonu yaklaşımı, $\Psi_k(\mathbf{r})$ 'yi aşağıdaki gibi seçme imkanı verir:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}, l} b_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} a_l^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.9)$$

buradaki b_l 'ler bilinmeyen katsayılar, a_l^{at} 'ler atomik dalga fonksiyonlarıdır. Eş. 5.9'daki dalga fonksiyonu, Bloch teoremini otomatik olarak sağlayan bir fonksiyon üretir. b_l 'ler,

$$\langle \Psi | \hat{H} - \varepsilon | \Psi \rangle \quad (5.10)$$

eşitliğini maksimize, edecek şekilde seçilir. Genel süreçte, Eş.5.9, Eş.5.10'da yerine konur ve b_l katsayılarına göre türevlerin sıfır olması istenir. Böylece bilinmeyenleri b_l 'ler olan çok sayıda denklem elde edilir. Mesela 5 tane atomik dalga fonksiyonu ile çalışılıyorsa, 5 tane b_l bilinmeyen ve 5 tane çözülmesi gereken denklem olacaktır. Bu da 5×5 tane özdeğer probleminin varlığını ve her $\vec{k}$ değeri için 5 tane çözüme sahip olduğu anlamına gelir; bunlar da 5 tane banda karşılık gelir.

Bir tek b , bir tek atomik orbital (a^{at})'in varlığı farzedilerek s orbitali için, Eş.5.10'i hesaplamak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$\langle \psi | \varepsilon | \psi \rangle = \varepsilon \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.11)$$

$$= b^2 \varepsilon \left(1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) \quad (5.12)$$

buradaki α

$$\alpha = \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) a^{at}(\vec{r} + \vec{\delta}) \quad (5.13)$$

dır. Buradaki atomik dalga fonksiyonları normalize olmasına rağmen ortogonal (dik) değildir.

Bundan sonraki iş, Hamiltonyenin matris elemanlarını hesaplamaktır. Hamiltonyende görülen potansiyel enerji (U), katıdaki atomların pseudopotansiyellerinin toplamı olur. Her hangi bir R örgü noktası civarındaki potansiyel, öteki örgü noktalarındaki pseudopotansiyellerden (U^a) gelen katkıları içerir. Bu durumda Hamiltonian için aşağıdaki yazılabilir:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{\vec{R}} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.14)$$

$$= \sum_{\vec{R}} \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \right\} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2 \quad (5.15)$$

$$= \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} \frac{\epsilon^{at} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) a^{at}(\vec{r} - \vec{R}')}{N} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} b^2 \quad (5.16)$$

$$+ \int d\vec{r} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} a^{at}(\vec{r} - \vec{R}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r} - \vec{R}')] a^{at}(\vec{r} - \vec{R}') \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')}}{N} b^2$$

R ve R' en-yakın komşular olarak alınıp, Eş.5.16'daki overlap integral bırakılarak, Eş. 5.12'yi Eş. 5.16'dan çıkartıp b 'ye göre varyasyon sıfıra eşitlenirse aşağıdaki denklemler elde edilebilir:

$$\epsilon \left(1 + \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \right) = \epsilon^{at} \sum_{\vec{\delta}} \alpha e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} + U + (t - \alpha \epsilon^{at}) \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.17)$$

burada

$$U = \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r}) \quad (5.18)$$

ve

$$t = \alpha \varepsilon^{at} + \int d\vec{r} a^{at}(\vec{r}) [U(\vec{r}) - U^{at}(\vec{r})] a^{at}(\vec{r} + \delta) \quad (5.19)$$

Bir takım düzenlemelerden sonra enerji için nihai olarak şu ifade elde edilebilir:

$$\varepsilon = U + t \sum_{\delta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}} \quad (5.20)$$

Buradaki U parametresi, elektronu bir atomik konuma yerleştirmek için gerekli olan enerji anlamına gelir, t ise elektronu bir konumdan komşu bir konuma getirmek için gerekli enerjidir.

5.4. Lineer Muffin-tin Orbital (LMTO) Metodu

Lineer Muffin-tin orbital (LMTO) teori çok daha fazla yaklaşıklıklar kullanır. Muffin-tin (MT) potansiyelin, ilkel hücre içine bir kürenin çizildiği ve atomik potansiyelin ($V(r)$) küresel simetrik olduğu ve ara bölgede $V(r)$ 'nin sabit olduğunu farzeder. LMTO'da MT atomik küre yaklaşımı (Atomic Sphere Approximation (ASA)) ile daha basitleşir. Bu küre içindeki küresel potansiyel, net arayer hacmini sıfır yapacak şekilde tüm atomik hacmi kapsar.

Atomik küre içinde, bütün komşu dalga fonksiyonları birbirinin etkisini yok etmesi gerektiğinden sisteme Bloch şartı yüklenir. Lineer muffin-tin orbital metodundaki L temel fonksiyonların enerjiden bağımsız olduğu yaklaşımını gösterir ki böylelikle özfonksiyonların tek bir diagonalizasyon adımıyla elde edilmesi mümkündür.

Bu yaklaşımın hesaplama hızın 100 kat kadar arttırır ki buda metodun önemli bir başarısıdır. LMTO büyük açıl momentumlu (l) ağır elementler için özellikle

uygundur ve ASA toplam basıncın l 'ye bağı kısımlarda bulunmamasını sağlar ki bu durum periyodik cetveldeki trendlerin analizinde yararlı olur. LMTO'nun önemli bir sıkıntısı, ASA'nın yüklediği yüksek simetrikli kristal yapılar gerektirmesidir.

Ab initio pseudopotansiyel teoride valans elektronu-iyon etkileşmesi, serbest atomun enerji seviyelerine “fit” edilen l 'ye bağı pseudopotansiyellerle temsil edilir. Schrödinger denkleminin momentum değişkenleri yeniden düzenlenir ve dalga fonksiyonları Bloch şartını otomatik olarak sağlayacak şekilde düzlem dalgalarda seriye açılır. Muffin-tin veya başka bir şekil yaklaşıklığı kullanılmaz.

sp elektron bağı-katılarda bu metot çok doğru sonuçlar verir. Hatta kovalent bağı ve metalik katıları da iyi temsil eder. Daha çok lokalize olan d ve f orbitalleri için karmaşık bir temel set ve daha yoğun hesaplamalar gerekir. Ayrıca iyon korlalarının overlap olduğu yerlerde pseudopotansiyel geçersiz olur.

Elektronların relativistik hareketleri yüzünden ortaya çıkan etkiler, hafif atomlarda çok küçük olur. Fakat yaklaşık olarak Z^2 ile artar. Bu etkilerde ağır element hesaplamalarında dahil edilmelidir. Full Relativistik Dirac denkleminin çözümü çok karmaşık oldundan çoğu kez Schrödinger denklemine relativistik düzeltme terimi eklenir. Relativistik düzeltmeler, spin-orbit yarılmaları ve elektron kütlelerinin hız teriminde artışlar getirir. Kütle-hız etkisi, daralmalara ve sp orbitallerinin enerjistik stabilizasyonuna, sonuçta d ve f orbitallerinin kararsız olmalarına yol açar. Spin-orbit yarılmaları da sp hibritleşme enerjisinin artmasına sebep olur. Bu etkiler ağır elementlerin kararlı kristal yapıları üzerinde önemli değişikliklere yol açar.

Maddenin denge durumu hesaplamalarında kullanılan daha genel bir metot Car-Parinello'nun Kuantum Moleküler Dinamik yöntemidir. Bu yöntemde LDA dalga fonksiyonu, keyfi bir katı veya sıvı konfigürasyonundaki az sayıdaki çekirdek için çözülür ve her bir çekirdek üzerindeki net kuvveti bulmak üzere Hellman-Feynman teoremi kullanılır. O zaman çekirdekler Newton dinamiğine uygun olarak hareket ederler ve LDA hesaplamaları çekirdeklerin yeni konfigürasyonları için tekrarlanır.

Bu yöntem $T>0$ için bant yapılarının tayininde ve katı ve sıvıların “bağlanma” detaylarının hesaplanmalarında özellikle başarılı olmuştur.

6. FONON DISPERSİYON EĞRİLERİ

Katıların dinamik ve termodinamik özellikleri örgü titreşimlerine bağlıdır. Örgü titreşimleri, kristallerin içinde yayılan esnek dalgalardır. Kuantize olmuş esnek dalgalara fonon denir. Elektromanyetik titreşimlerin kuantum birimi fotonlarsa, bir örgüdeki atomik titreşimlerin kuantum birimi de fononlardır. Fononlar bir kristaldeki termal titreşimleri termal (ısı) olarak uyarırlar. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Fononların karakteristiklerini bilmek kristalin belli bir sıcaklıkta termodinamik, mekanik, dinamik gibi özelliklerini tanımlamak için gereklidir.

Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi kuantum-mekaniksel yaklaşım diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır [113]. Fonon frekanslarını elde etmek için kuantum mekaniksel yaklaşımda en yaygın olarak “linear response”, sonlu farklar (finite differences) ve Direct metodu [114] kullanılmaktadır. Bu çalışmada fonon frekansları, bazı bileşikler için Phonon paket [115] programının kullandığı Direct metod ile bazıları için ise Siesta Paket programının bir “arayüz” programı olan VIBRA’da kullanılan “Sonlu farklar” yöntemi yardımı ile hesaplanmıştır. Bu bölümde öncelikle örgü dinamiğinin temel formülasyonu [116] özetlenmiş, daha sonra da durum yoğunluğu, Hellmann-Feynman kuvvetleri, Phonon Programı ve Direct Metod açıklanmıştır.

6.1. Örgü Dinamiğinin Temel Formülasyonu

Örgü dinamiğinin temel problemi kristaldeki titreşiminin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği, fonon enerjilerini veya ω frekanslarını $\vec{k}$ dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. ω ve $\vec{k}$ arasındaki bağıntıya dispersiyon (dağılım) bağıntısı denir. Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumunda bulunan atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur.

Birim hücresinde n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, l . ilkel hücredeki k . atomun konumu

$$X(lk) = X(l) + x(k) \quad (6.1)$$

şeklinde verilir. Burada $X(l)$, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ baz vektörleri cinsinden

$$X(l) = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \quad (6.2)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte yer alan l_1 , l_2 ve l_3 tamsayıdır. Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu nedenle kristalin potansiyel enerji yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. $u_\alpha(lk)$ l . ilkel hücredeki k . atomun α kartezyen doğrultusundaki yer değiştirmesi olmak üzere kristalin potansiyel enerjisi Taylor serisine açıldığında,

$$\begin{aligned} \Phi = & \Phi_o + \sum_{lk\alpha} \Phi_\alpha(lk) u_\alpha(lk) + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\alpha'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k') + \dots \\ & \frac{1}{6} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\alpha'} \sum_{l''k''\alpha''} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') u_\alpha(lk) u_\beta(l'k') u_\gamma(l''k'') + \dots \end{aligned} \quad (6.3)$$

elde edilir. Burada Φ_o durgun haldeki potansiyel enerjidir. $\Phi_\alpha(lk)$ katsayısına birinci, $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$ katsayısına ikinci ve $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'')$ katsayısına üçüncü atomik kuvvet sabiti denir ve

$$\Phi_\alpha(lk) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lk)} \right|_0 \quad (6.4)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k')} \right|_0 \quad (6.5)$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(lk, l'k', l''k'') = \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(lk) \partial u_\beta(l'k') \partial u_\gamma(l''k'')} \right|_0 \quad (6.6)$$

eşitlikleri ile verilir. Eş. 6.5'de ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 6.3'ün $\partial u_\alpha(lk)$ 'ye göre türevi, lk konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir. Bu kuvvet,

$$F(lk) = - \sum_{l'k'\beta'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\beta(l'k') \quad (6.7)$$

şeklinde yazılabilir. Newton'un 2. yasasından yararlanarak Eş. 6.7, M_k kütle olmak üzere

$$M_k \ddot{u}_\alpha(lk) = - \sum_{l'k'\beta'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') u_\beta(l'k') \quad (6.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin çözümü periyodik sınır şartlarına göre yapılır. Bu şartlar kullanıldığında

$$u_\alpha(lk) = M_k^{-1/2} e_\alpha(k) \exp(ik \cdot x(l) - i\omega t) \quad (6.9)$$

elde edilir. Burada $e_\alpha(k)$ katsayısı

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}(kk', k) e_\beta(k') \quad (6.10)$$

şeklinde dir. Kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $x(l) - x(l')$ farkına bağlıdır. Eş. 6.10'da yer alan $D_{\alpha\beta}(kk', k)$ dinamik matris olarak isimlendirilir. Bu matris $3n \times 3n$ boyutunda olup,

$$D_{\alpha\beta}(kk', k) = D_{\beta\alpha}(k'k, k) \quad (6.11)$$

$$D_{\alpha\beta}(kk', -k) = D_{\alpha\beta}^*(kk', k) \quad (6.12)$$

hermitik özelliklerini gösterir. Eş. 6.10 farklı bir Fourier transformu ile

$$D_{\alpha\beta}(kk', k) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp(-ik[x(l) - x(l')]) \quad (6.13)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki toplam; yüzeylerdeki, kenarlardaki ve köşelerdeki atomlar da dahil olmak üzere bütün atomlar üzerinden alınır Eş. 6.10'un özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{k}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{k})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega^2(\vec{k})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{k})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. Fonon dispersiyon eğrileri kristalin ters örgü uzayını seçilen belirli doğrultularında ($[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$ gibi) hesaplanır ve genellikle THz ($1\text{THz}=10^{-12}\text{ s}^{-1}$) birimleriyle ifade edilir.

Eğer kristalin birim hücresinde sadece bir atom varsa matris 3×3 boyutundadır. Bu durumda sadece akustik modlar elde edilir. Akustik modlar uzun dalga boyu sınırında kristal içinde yayılan ses dalgalarının frekansını verir. Eğer kristalde birden fazla atom varsa (örneğin NaCl) dinamik matris 6×6 boyutunda olur ve optik modlar elde edilir. Optik modlar, $k \rightarrow 0$ giderken frekansı sıfırdan farklı olan modlardır. Bunlar infrared soğurmasında ve $k \rightarrow 0$ sınırında ışık saçılma deneylerinde gözlemlenirler.

Bir kristal için seçilen her k değerinde 6 tane fonon frekans değeri bulunur. Bunların 3 tanesi akustik, 3 tanesi de optik fonon frekanslarını oluşturur. Sonuç olarak bir genelleme yapılırsa p atomlu bir kristalde $3p$ modunun $3p-3$ tanesi optik, 3 tanesi de akustik olur.

6.2. Durum Yoğunluğu

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi (DOS) gösterir. Durum yoğunluğu

$$g(\omega) = \frac{1}{n d \Delta\omega} \sum_{kj} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (6.14)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & \text{eger } \frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \text{ ise} \\ 0 & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (6.15)$$

şeklinde. $\omega(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon modu, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

6.3. Hellmann-Feynman Kuvvetleri

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir. Bu durumda bir i iyonu üzerindeki kuvvet

$$F_i = \frac{\partial E_{tot}}{\partial R_i} \quad (6.16)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte yer alan R_i konumu gösterir. Hamiltonyen ifadesi kullanılarak Eş. 6.16

$$= \frac{\partial}{\partial R_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \frac{\partial E_{iyon}}{\partial R_i} \quad (6.17)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada E_{iyon} iyonlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Eğer Ψ , H 'nin bir özfonksiyonu ise Hellmann-Feynman teoremi

$$\frac{\partial}{\partial R_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \Psi \rangle \quad (6.18)$$

şeklinde ifade edilir. Eş. 6.16'yı bu eşitliğe uygularsak

$$F_i = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \Psi \rangle + \frac{\partial E_{iyon}}{\partial R_i} \quad (6.19)$$

eşitliği elde edilir. Elektron dağılımı yeteri kadar durgun hale getirilse (relax), orbitaller özfonksiyonlara yaklaşır ve iyonlar üzerindeki kuvvetler etkili bir biçimde hesaplanabilir.

6.4. “Phonon” Programı ve “Direct” Metot

PHONON [115], fonon dispersiyon eğrilerini ve kristallerin fonon yoğunluk spektrumlarını, ya kuvvet sabitleri yolu ile ya da *ab initio* programları ile hesaplanan kuvvetleri kullanarak hesaplayan bir yazılımdır. Yazılım, 230 adet kristalografik uzay grubundan birini kullanarak kristal yapıyı kurar, komşuluk listesini ve kuvvet sabitlerinin matrisini bulur ve dinamik matrisi kurar. Fonon frekanslarını ve fonon simetrilerini (Γ noktasında) ve fonon durumlar yoğunluğunu üretir. Bu tür hesaplamalar, ya her hangi sayıda koordinasyon kabukları içinde ya da periyodik sınır şartları uygulanmış herhangi bir paralelkenar şekilli süper hücre içindeki komşuluk listesi için yapılabilir. Bir veya birçok atom denge konumlarından ayrıldıklarında

ortaya çıkan kuvvet sabitleri bir *ab initio* programı ile oluşturulan Hellmann-Feynman kuvvetlerinden hesaplanabilir.

PHONON, bazı fonon frekanslarını, değişik şekle sahip süper hücrelerden, “linear response” hesaplamalarından veya deneyden elde edilen değerlere fit ederek kuvvet sabitlerini iyileştirebilir. Polar (kutuplu) kristaller için etkin yükler ve elektronik dielektrik sabiti bilinirse, dış makroskopik alanın sebep olduğu optik mod yarılmasını da hesaplayabilir. Program, serbestlik dereceleri azaltılmış ve/veya rigid atomlardan oluşan modeller için de fononları hesaplayabilir. PHONON, süper hücre yaklaşımı ve bir *ab initio* programı kullanarak, bulk kristallerin, yüzeylerin, ince filmlerin, boşluklara sahip kristallerin, arayer safsızlıklarının fononlarını hesaplayabilir. Aynı zamanda, “harmonik yaklaşım”ı kullanarak termodinamik fonksiyonu, iç enerjiyi, entropiyi ve ısı kapasitesini de hesaplar. Hatta yerdeğştirmelerin karelerinin ortalamasını temsil eden Debye-Waller çarpanlarını, koherent nötron saçılmasının yapı faktörünü vs. de hesaplayabilir.

Direct methot’ta Hellmann–Feynman kuvvetleri, süper hücredeki atomlar arasında oluşan süper hücrenin kuvvet sabitlerini hesaplamak amacı ile kullanılır. Süper hücre kuvvet sabitleri, klasik kuvvet sabitlerinden farklıdır. Çünkü bunlar süper hücrenin periyodik sınır şartlarını hesaba katar. Hellman-Feynman kuvvetlerini birçok *ab initio* programı hesaplar. CASTEP /MSI, VASP, SIESTA, WIEN2k, FHI96MD ve ABINIT bunlardan bazılarıdır. Bu programların tamamı periyodik sınır şartlarını kullanırlar. Direct metot [115] aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Taban durum enerjisi E (0 K’de) atomik yerdeğştirmelerin $R(n, \mu)$ bir fonksiyonudur. Burada n indislenen birim hücreyi, μ ise indislenen atomu göstermektedir. $R(n, \mu)$ tüm küçük yerdeğştirmeler cinsinden

$$E(R(n, \mu), \dots, R(m, v), \dots) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{n, \mu, m, v} \Phi(n, \mu, m, v) U(n, \mu) U(m, v) \quad (6.20)$$

şeklinde yazılır. Burada $\Phi(n, \mu, m, v)$ kuvvet matrisini göstermekte olup,

$$\Phi_{i,j}(n, \mu, m, v) = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i(n, \mu) \partial R_j(m, v)} \Big|_0 \quad (6.21)$$

şeklindedir. Dinamik matris ise

$$D(k; \mu, v) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_v}} \sum_m \Phi(0, \mu; m, v) \exp\{-2\pi i k [R(0, \mu) - R(m, v)]\} \quad (6.22)$$

şeklinde ifade edilir. Burada m , kristalde yer alan tüm atomlar üzerinden toplam olup, M_μ, M_v atomların kütleleri k ise dalga vektörüdür. Dinamik matrisin özdeğeri

$$\omega^2(k, j)e(k, j) = D(k)e(k, j) \quad (6.23)$$

fonon frekanslarını $\omega^2(k, j)$ ve polarizasyon vektörünü $e(k, j)$ verir. Atomik yerdeğiştirmeler ($U(m, v)$) tüm atomlar için

$$F(n, \mu) = -\frac{\partial E}{\partial R(n, \mu)} \quad (6.24)$$

HF kuvvetlerini oluşturur. Eş. 6.20'de yer alan ifade kullanılarak Eş. 6.24'i genişletirsek

$$F_i(n, \mu) = -\sum_{m,v,j} \Phi_{i,j}(n, \mu, m, v) U_j(m, v) \quad (6.25)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik atomik yerdeğiştirmeler ve kuvvet sabitleri matrisi ile oluşturan kuvvetler ile ilgilidir. Titreşimsel özelliklerin hesaplanması atomik koordinatlar ve örgü sabitini kullanarak kristalin toplam enerjisinin minimize edilmesi ile başlar. Minimize edilmiş bir durumda HF kuvvetlerinin tamamı yok

olmalı ve denge konumundaki tek bir atomun yer değiştirmesi ile oluşan konfigürasyon ile hesaplanmalıdır. HF kuvvetleri periyodik sınır şartlarındaki süper hücreden hesaplanır. Yerdeğiştirmiş bir atom ve bir süper hücre düşünelim. Periyodik sınır şartlarındaki bu yerdeğiştirmeden dolayı süper hücredeki tüm atomlarda $(m + L, \nu)$ aynı yerdeğiştirmeye uğrar. Burada $L = (L_a, L_b, L_c)$ süper hücredeki örgü sabitlerini gösterir. Böylece, Eş. 6.25 ile uyumlu olarak süper hücredeki tek bir atomun yer değiştirmesi net bir kuvvet üretir ve

$$F_i(n, \mu) = - \sum_L \Phi_{i,j}(n, \mu, m + L, \nu) U_j(m, \nu) \quad (6.26)$$

şeklinde ifade edilir. Kuvvet sabitleri yeniden tanımlanırsa

$$\Phi_{i,j}^{(\sum)}(n, \mu, m, \nu) = \sum_L \Phi_{i,j}(n, \mu, m + L, \nu) \quad (6.27)$$

eşitliği elde edilir. Burada L süper hücrede yer alan tüm atomlar üzerinden toplamı gösterir. Eş. 6.26'nın çözümü direct metot'un [117,118] temelini oluşturur ve PHONON programı Eş. 6.26'yı kuvvet sabitlerine göre çözer. Dalga vektörleri için süper hücre ile orantılı olan Eş. 6.22'de kristaldeki tüm atomlar üzerinden toplamı bir dinamik matris oluşturur. Bu doğru dinamik matrisi dolayısıyla da fonon frekanslarını ve polarizasyon vektörlerini oluşturur. Dalga vektörleri ile orantılı olmayan fonon frekansları bazı belirsizlikler ortaya çıkarır. Eğer süper hücre çok büyükse o zaman tüm dalga vektörlerinin fononları düzgündür. Phonon programı kuvvet sabitlerinin kristalin uzay grubunun gerektirdiği doğru simetriye sahip olmasını sağlar.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

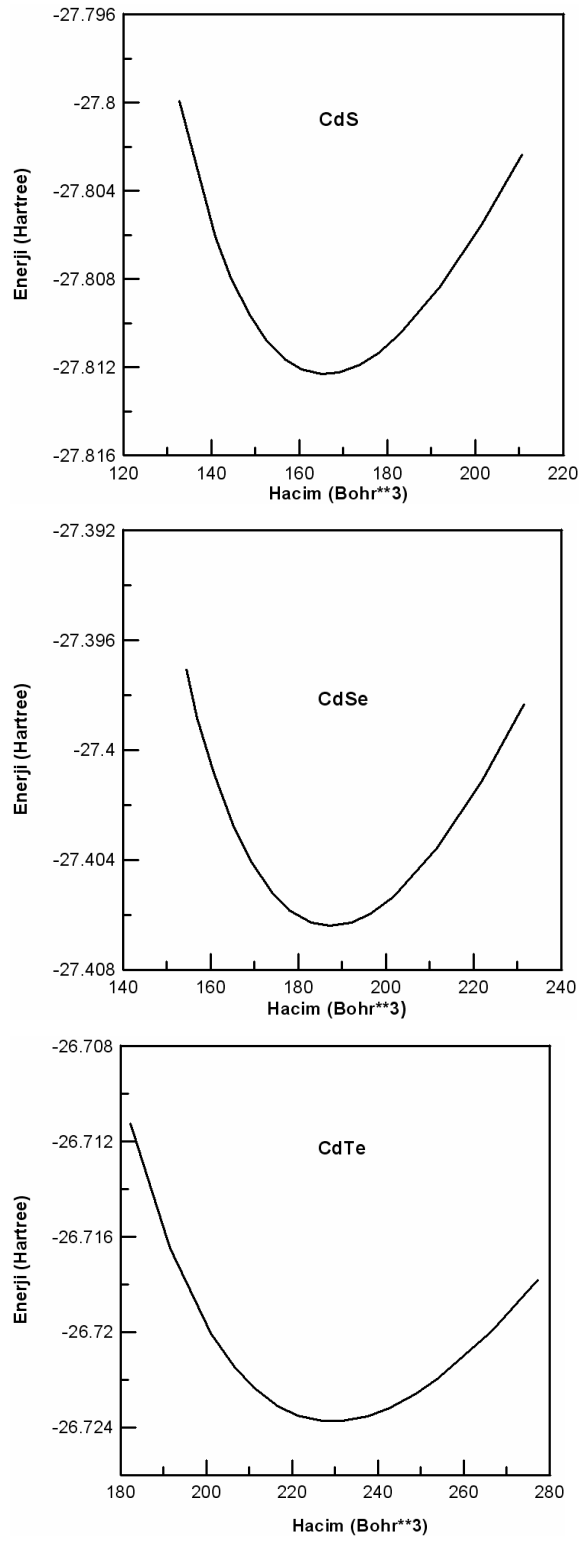
Bu tez çalışmasında, CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, BBi ve AlBi bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) ab initio metodu ile incelendi. Hesaplamalarda ab initio kod olarak SIESTA, yaklaşım olarak LDA kullanıldı. Pseudopotansiyeller için de Troullier-Martins'in norm conserving pseudopotansiyeli kullanıldı. Pseudopotansiyel üretirken elektron dağılımı Cd: 5s² 4d¹⁰, S: 3s² 3p⁴, Se: 4s² sp⁴, Te: 5s² 5p⁴, F: 2s² 2p⁵, B: 2s² 2p¹, Al: 3s² 3p¹ ve Bi: 6s² 6p³ şeklinde alındı. Kor yarıçapları s, p, d, ve f orbitalleri için Cd: 2,40 au, S:1,17 au, Se:1,85 au, Te:2,30 au, F: 1,20 au, B: 1,60 au, Al: 2,30 au, Bi: 2,70 au alındı. Optimizasyon esnasında CdS, CdSe ve CdTe için mesh-cut off değeri 100 Ry, CdF₂ için 150 Ry, AlBi için 200 ve BBi için ise 150 Ry yeterli görülmüştür. Ayrıca CdS, CdSe ve CdTe için 108 k-point, CdF₂ için 256 k-point, AlBi için 196 k-point ve BBi için 256 k-point yeterli görüldü. Kullanılan bu değerlerde toplam enerjideki değişim 1 meV/atom kadardır.

7.1. Yapısal Özellikler

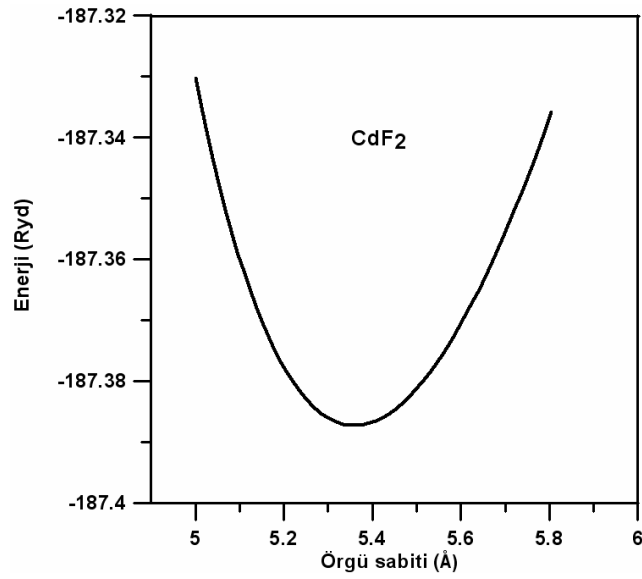
Çalışmada CdS, CdSe, CdTe, AlBi için ZB yapı, CdF₂ için Florit yapı, BBi için ise ZB ve NaCl yapılar incelendi.

7.1.1. Örgü sabiti, bulk modülü ve bulk modülünün türevinin hesaplanması

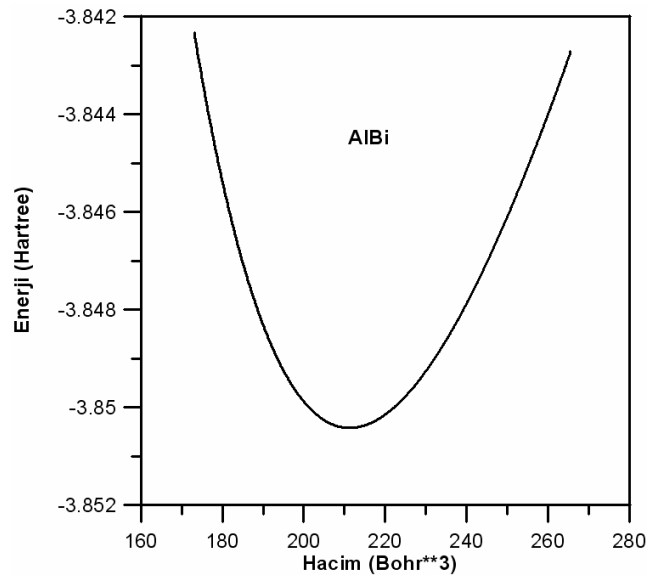
Bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan denkleminde [76] fit edilerek örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') belirlendi. CdS, CdSe, CdTe için Şekil 7.1'de, CdF₂ için Şekil 7.2'de, AlBi için Şekil 7.3'te ve BBi için Şekil 7.4'te hacimlere karşılık toplam enerji grafikleri verildi.



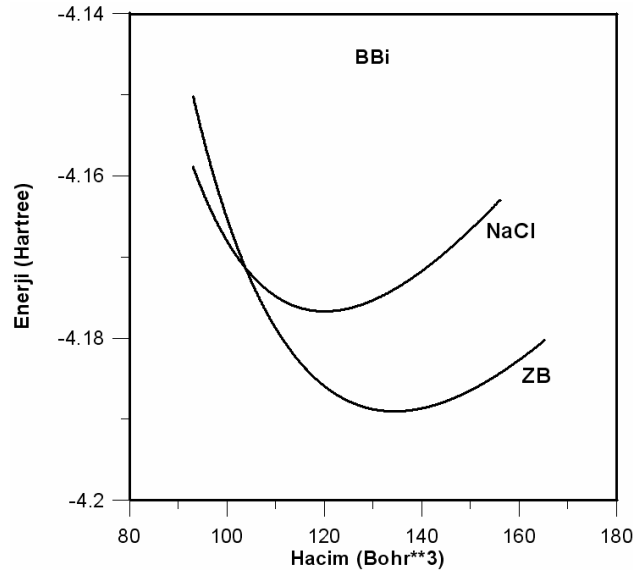
Şekil 7.1. CdS, CdSe ve CdTe bileşiklerinin ZB yapısı için enerji-hacim eğrileri



Şekil 7.2. CdF₂ bileşiğinin florit yapısı için enerji-örgü sabiti eğrisi



Şekil 7.3. AlBi bileşiğinin ZB yapısı için enerji-hacim eğrisi



Şekil 7.4. BBi bileşiğinin ZB ve NaCl yapısı için enerji-hacim eğrisi

Farklı iki yapısı incelenen BBi için Şekil 7.4’de bakıldığında ZB yapının RS yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü.

Hesaplanan örgü sabitleri (a), bulk modülleri (B) ve bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B') CdS, CdSe, CdTe için Çizelge 7.1’de, CdF₂ için Çizelge 7.2’de, AlBi için Çizelge 7.3’te, BBi için ise Çizelge 7.4’de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte sunuldu.

Çizelge 7.1. CdS, CdSe ve CdTe bileşiklerinin ZB yapısı için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar [6,7,9,14-17,118]

Madde	Referans	a (Å)	B(GPa)	B'
CdS	Bu çalışma	5,81	72,42	4,31
	Teori [16]	5,85	70,00	
	Teori [14]	5,81	69,44	4,57
	Teori [6]	5,80	70,30	
	Deney [118]	5,82	62,00	
CdSe	Bu çalışma	6,05	65,12	4,20
	Teori [17]	6,07	66,00	
	Teori [9]	6,05	57,20	
	Teori [15]	6,07	59,20	4,67
	Teori [7]	6,04	59,20	
	Deney [118]	6,05	53,00	
CdTe	Bu çalışma	6,48	48,94	4,47
	Teori [17]	6,40	52,00	
	Teori [9]	6,43	46,00	
	Teori [11]	-----	46,70	3,00
	Teori [7]	6,44	46,60	
	Deney [118]	6,48	44,50	

CdS, CdSe ve CdTe için elde edilen örgü sabitler 5,81, 6,05 ve 6,48 Å şeklindedir. Bu değerler deneysel değerler [118] ile uyum içindedir. Bulk modülleri ise deneysel değerlerden yaklaşık %10-15 büyük çıktı. Bu sonuç LDA çalışmalarında beklenen bir sonuçtur. Örgü sabiti CdS→CdTe doğru gidildikçe artmakta, bulk modülü ise azalmaktadır.

Çizelge 7.2. CdF₂ bileşiği için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, kohesif enerji ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar [19,26,29,32-34]

Madde	Referans	a_0 (Å)	B(GPa)	B'	Kohesif Enerji (eV/Atom)
CdF ₂	Bu çalışma	5,36	122	4,56	-14,77
	Teori [32]	5,35	121		
	Teori [32]	5,31	130		
	Teori [33]	5,35	127		
	Teori [34]	5,34	125		
	Teori [26]	5,47	96		
	Deney [19,29]	5,36 - 5,39			-22,10

CdF₂ için hesaplanan örgü sabiti 5,36 Å'dır. Literatürde [19,29] deneysel örgü sabiti 5,364 ve 5,395 Å değerleri arasındadır. Hesaplanan örgü sabiti deneysel değerler ile uyum içindedir. Bulk modülü ise Mattila ve arkadaşları [32] ile Pinto ve arkadaşlarının [34] yaptıkları çalışma ile uyum içindedir. CdF₂ için teorik olarak ilk defa bu çalışmada kohesif enerji hesaplandı. Kohesif enerji hesabı için Eş. 3.54 kullanıldı. Elde edilen sonuç deneysel değer ile birlikte Çizelge 7.2' de verildi.

Çizelge 7.3. AlBi bileşiğinin ZB yapısı için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi ve diğer teorik çalışmalar [47,50,59]

Madde	Referans	a_0 (Å)	B(GPa)	B'
AlBi (ZB)	Bu çalışma	6,30	47,88	4,29
	Teori [59]	6,31	45,58	4,23
	Teori [59] (GGA)	6,46	39,13	4,31
	Teori [47]	6,26	48,2	5,23
	Teori [50]	6,34		

AlBi bileşiğinin ZB yapısı için elde edilen örgü sabiti Ferhat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma [59] ile, bulk modülü ise Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma [47] ile uyum içindedir.

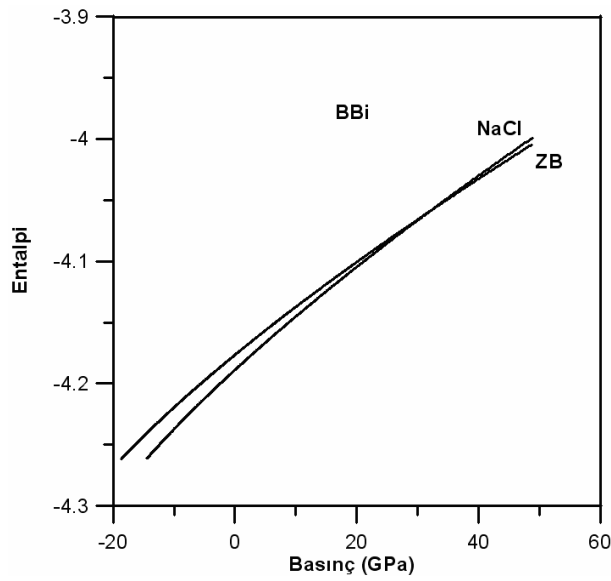
Çizelge 7.4. BBi bileşiğinin ZB ve NaCl yapıları için hesaplanan örgü sabiti, bulk modülü, bulk modülünün basınç türevi, kohesif enerji ve diğer teorik çalışmalar [47,49,51,54,56,57]

Madde	Referans	a_0 (Å)	B(GPa)	B'	Kohesif Enerji (eV/atom)
BBi (ZB)	Bu çalışma	5,21	110	4,07	11,97
	Teori [51]	5,20	116	4,16	
	Teori [56]	5,15	108	4,03	
	Teori [54]	5,12	115	5,28	
	Teori [47]	5,17	110	4,24	
	Teori [57]	5,20	109	4,00	
	Teori [51] (GGA)	5,27	100	4,40	
	Teori [49] (GGA)	5,25	103	3,62	
BBi (NaCl)	Bu çalışma	4,96	116	4,84	10,63
	Teori [51]	4,92	147	3,30	
	Teori [51] (GGA)	5,01	102	4,74	
	Teori [49] (GGA)	4,97	108	3,89	

BBi bileşiğinin ZB yapısı için hesaplanan örgü sabiti ve bulk modülü Meradji ve arkadaşları [51] ile Zaoui ve arkadaşları [57] tarafından yapılan çalışmalar uyum içindedir. NaCl yapı için ise hesaplanan örgü sabiti Meradji ve arkadaşları [51] tarafından yapılan çalışmadan %1 büyük, bulk modülü ise düşüktür. Ayrıca her iki yapı için ilk defa bu çalışmada kohesif enerji hesabı yapıldı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4'te verildi.

7.1.2. Faz geçişi basıncının hesaplanması

BBi bileşiğinin ZB ve NaCl yapıları için elde edilen entalpi basınç eğrileri Şekil 7.5'te verildi. Her iki eğrinin kesim noktası bize faz geçişi basıncını verir. Ayrıntılı bilgi Bölüm 3.9'da verildi. Hesaplanan ZB yapıdan NaCl yapıya geçişi basıncı Çizelge 7.5'de verildi. BBi için ise ilk defa bu çalışmada faz geçişi basıncı hesaplandı.



Şekil 7.5. BBi bileşiği için entalpi-basınç eğrisi

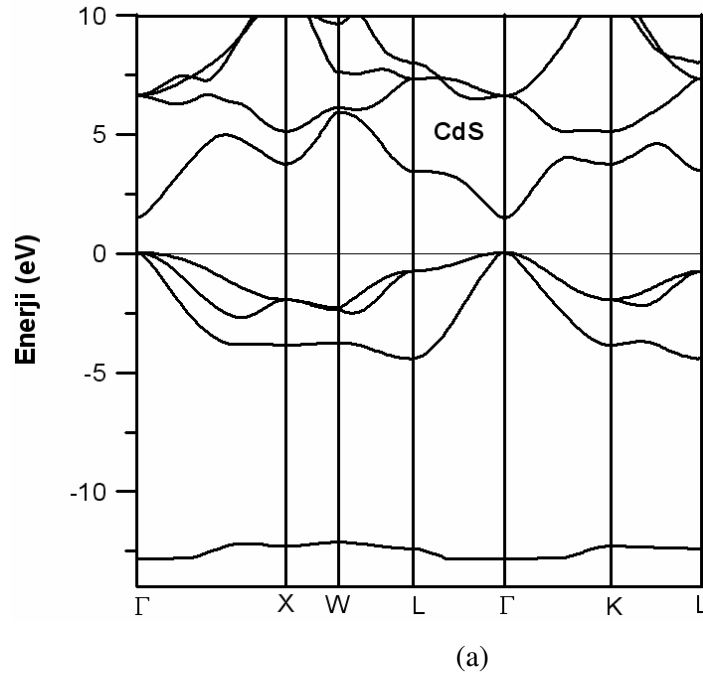
Çizelge 7.5. BBi bileşiği için hesaplanan faz geçişi basıncı

Madde	Referans	Geçişi Basıncı (GPa)
BBi	Bu alışma	31,74

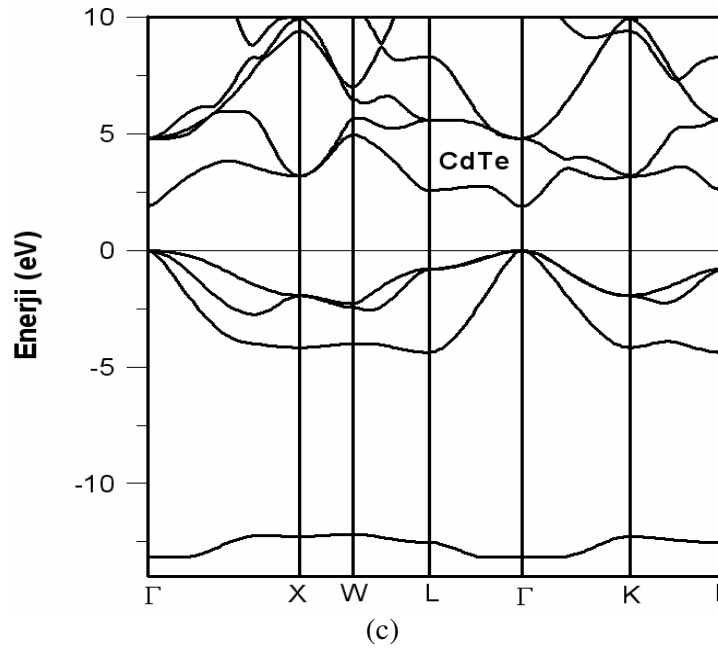
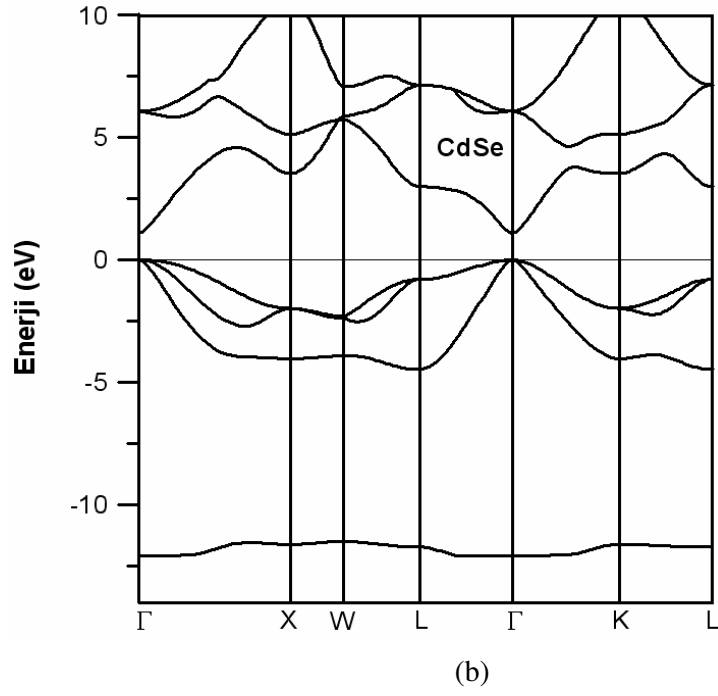
7.2. Elektronik Özellikler

7.2.1. Bant yapıların hesaplanması

Çalışılan bileşikler için denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak, yüksek simetri yönlerine karşılık gelen elektronik bant yapıları elde edildi. Çizilen bant yapıları CdS, CdSe, CdTe için Şekil 7.6'da, CdF₂ için Şekil 7.7'de, AlBi için Şekil 7.8'de BBi için Şekil 7.9'da verildi. CdS, CdSe, CdTe, AlBi ve BBi direk bir bant aralığına sahip iken, CdF₂ dolaylı bir bant aralığına sahip olduğu görüldü. Hesaplanan enerji bant aralıkları karşılaştırmalı olarak teorik ve deneysel değerler ile birlikte CdS, CdSe, CdTe için Çizelge 7.6'da, CdF₂ için Çizelge 7.7'de verildi.



Şekil 7.6. ZB yapıdaki CdS, CdSe ve CdTe için bant yapısı a) CdS b) CdSe c) CdTe

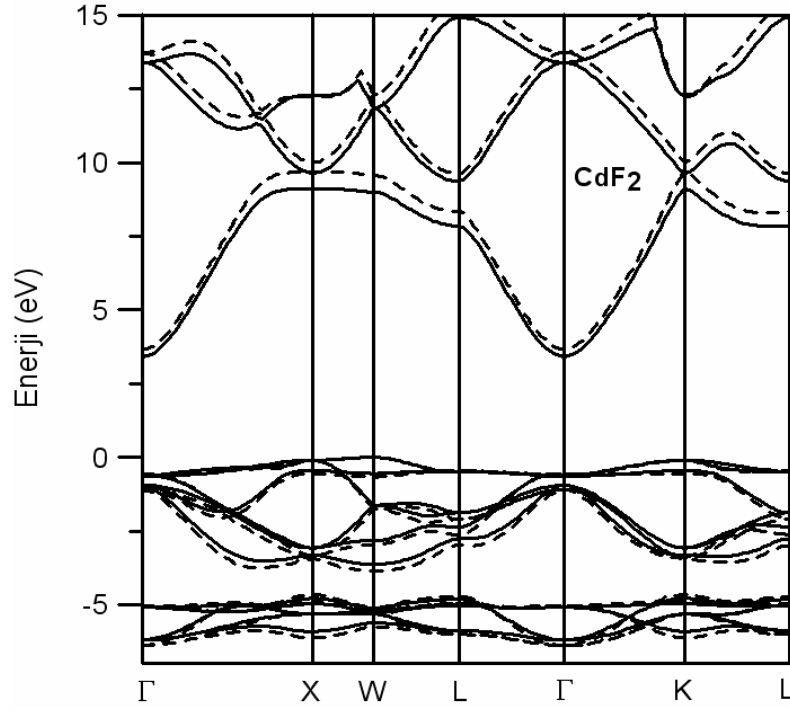


Şekil 7.6. (Devam) ZB yapıdaki CdS, CdSe ve CdTe için bant yapısı a) CdS b) CdSe c) CdTe

Çizelge 7.6. CdS, CdSe, CdTe bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralıkları ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar [16,118,120]

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı Direk (Γ, eV)
CdS	Bu çalışma	1,45
	Teori [16]	1,37- 2,83
	Teori [120]	2,61
	Deney [118]	2,55
CdSe	Bu çalışma	1,08
	Teori [16]	0,76-2,01
	Teori [120]	2,65
	Deney [118]	1,90
CdTe	Bu çalışma	1,88
	Teori [16]	0,80, 1,76
	Teori [120]	1,35
	Deney [118]	1,60, 2,55

Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlerden küçüktür. Bu sonuç LDA çalışmalarından beklenen bir sonuçtur.



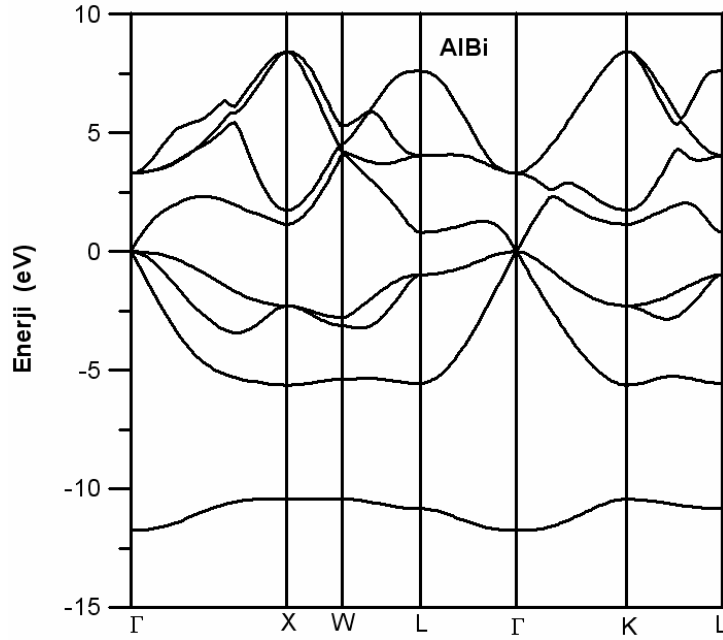
Şekil 7.7. CdF₂ için bant yapısı (Düz çizgiler basınç olmaksızın, kesikli çizgiler basınç altında)

Şekil 7.7’de -7 eV ile 0 eV arasında yer alan bantların ayrıntısını görmek için -7 eV altında yer alan valans bantları gösterilmedi. CdF₂ için valans bandının maksimumu W noktasında (Γ ’dan 0,64 eV yüksek), iletkenlik bandının minimumu ise Γ noktasında meydana geldi. Aynı zamanda 8 GPa’a kadar bant yapısının basınç altında değişimi incelendi. Basınç altında valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarı doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik gözlenmedi.

Çizelge 7.7. CdF_2 bileşiği için hesaplanan enerji bant aralığı ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar [32,34,35,38-40]

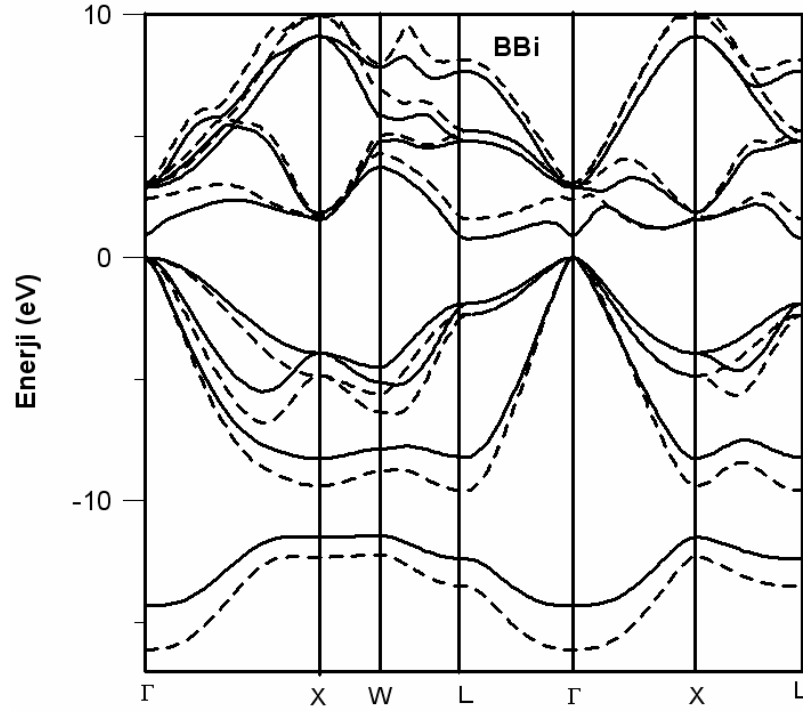
Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
CdF_2	Bu çalışma	3,42
	Teori [38]	4,20
	Teori [32]	2,80
	Teori [34]	2,89
	Teori [39]	3,50
	Teori [40] (GGA)	2,01
	Deney [35]	7,80

CdF_2 için hesaplanan enerji bant aralığı, Duan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma [39] ile uyum içinde, deneysel [35] değerden ise düşüktür. Deneysel değerlerden düşük olması LDA çalışmalarında beklenen bir sonuçtur.



Şekil 7.8. AlBi için bant yapısı

AlBi bileşiği için çizilen bant yapısı eğrisinde valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumu Γ noktasında meydana geldiği görüldü.



Şekil 7.9. BBi için bant yapısı (Düz çizgiler basınç olmaksızın, Kesikli çizgiler basınç altında)

BBi bileşiği için hesaplanan faz geçiş basıncına kadar bant yapılarının basınç altında değişimi incelendi. Basınç altında CdF_2 de olduğu gibi valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarı doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların görünüşünde bir değişiklik oluşmadığı görüldü. AlBi ve BBi bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralıkları teorik çalışmalar ile Çizelge 7.8’de karşılaştırmaları olarak verildi.

Çizelge 7.8. AlBi ve BBi bileşikleri için hesaplanan enerji bant aralığı ve diğer teorik çalışmalar [47,58]

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
AlBi	Bu çalışma	0.027
	Teori [47]	0.042
BBi	Bu çalışma	0,91
	Teori [58]	0,13
	Teori [47]	1,134

AlBi için Wang ve arkadaşları [47] enerji bant aralığını 0.042 eV hesaplamışlar ve direk bir bant aralığı öne sürmüşlerdir. Bu sonuç hesapladığımız enerji bant aralığı ile uyum içindedir. AlBi için hesaplanan bant aralığı çok küçük olduğu için enerji bant aralığı 0 eV denilebilir. BBi için hesaplanan enerji bant aralığı ise Madouri ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan [58] büyük, Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadan ise [47] küçüktür. Bu fark kullanılan kod ve yaklaşımdan kaynaklanmaktadır.

Yüksek simetri noktalarına karşılık gelen enerji değerleri CdS, CdSe ve CdTe bileşikleri için Çizelge 7.9'da, BBi bileşiği için ise Çizelge 7.10'da, diğer teorik çalışmalar ile karşılaştırmalı olarak verildi. Elde ettiğimiz sonuçları teorik çalışmalar ile karşılaştırdığımızda en yüksek dolu seviyelerde (highest occupied states) simetri noktalarının değerleri ile iyi uyum gösterdi, ama bu seviyelerin altında bulunan diğer simetri noktaları ile farklılıklar gösterdi.

Çizelge 7.9. CdS, CdSe, CdTe bileşikleri için hesaplanan yüksek simetri noktalarındaki enerji değerleri(eV) ve teorik çalışma [16]

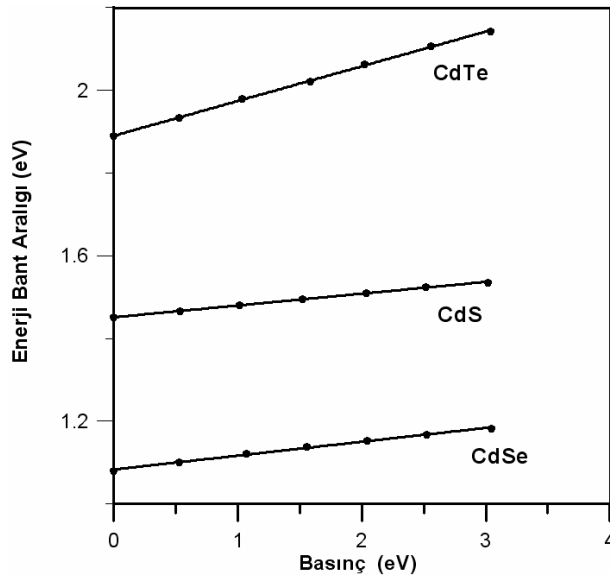
Madde	Referans	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1c}	Γ_{15c}	L_{1v}	L_{1v}	L_{3v}	L_{1c}	L_{3c}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}	X_{1c}	X_{3c}
CdS	Bu çalışma	-12,92	0,00	1,45	6,60	-12,39	-4,46	-0,78	3,42	7,30	-12,29	-3,88	-1,98	3,72	5,09
	Teori [16]	-11,95	0,00	1,37	6,87	-10,98	-4,14	-0,65	3,25	7,30	-10,66	-3,85	-1,66	3,64	4,58
	Teori [16]	-12,55	0,00	2,83	8,65	-11,66	-4,33	-0,68	4,82	9,02	-11,29	-4,05	-1,74	5,08	6,17
CdSe	Bu çalışma	-12,09	0,00	1,08	6,08	-11,74	-4,47	-0,79	2,79	7,15	-11,63	-4,03	-1,97	3,53	5,30
	Teori [16]	-12,36	0,00	0,76	6,18	-11,57	-4,22	-0,68	2,56	6,65	-11,30	-4,01	-1,70	3,17	3,92
	Teori [16]	-12,71	0,00	2,01	7,60	-11,91	-4,42	-0,71	3,87	8,04	-11,65	-4,22	-1,78	4,37	5,20
CdTe	Bu çalışma	-13,60	0,00	1,88	4,81	-12,53	-4,37	-0,79	2,58	5,59	-12,27	-4,16	-1,92	3,18	3,20
	Teori [16]	-11,00	0,00	0,80	4,82	-10,18	-4,24	-0,70	1,91	5,36	-9,88	-4,18	-1,72	2,63	2,77
	Teori [16]	-11,07	0,00	1,76	5,80	-10,25	-4,41	-0,73	2,84	6,33	-9,96	-4,36	-1,78	3,46	3,64

Çizelge 7.10. BBi bileşiği için hesaplanan yüksek simetri noktalarındaki enerji değerleri(eV) ve teorik çalışma [59]

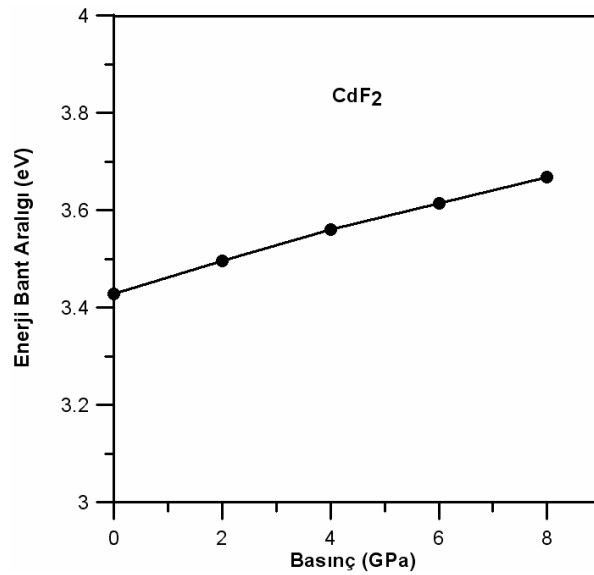
Madde	Referans	Γ_{1v}	Γ_{15v}	Γ_{1c}	Γ_{15c}	L_{1v}	L_{1v}	L_{3v}	L_{1c}	L_{3c}	X_{1v}	X_{3v}	X_{5v}	X_{1c}	X_{3c}
BBi	Bu çalışma	-14,28	0,00	0,91	2,90	-12,37	-8,19	-1,87	0,78	4,80	-11,48	-8,24	-3,90	1,86	1,57
	Teori [59]	-13,99	0,00	0,13	2,78	-11,99	-7,58	-1,57	0,34	4,13	-11,08	-7,73	-3,38	0,98	0,89

7.2.2. Enerji bant aralığının basınçla değişimi

Lineer basınç katsayısı, teknolojik aygıtların uygulama alanları ve temel araştırmalar için önemli bir niceliktir. Bir yarıiletkenine basınç uygulandığı zaman genellikle enerji bant aralığında artma meydana gelmesi beklenir. Enerji bant aralığının basınç altındaki değişim eğrisi, bir doğruya fit edilerek lineer basınç katsayısı hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada enerji bant aralığının basınç altındaki değişimleri bileşiklerin faz geçiş basınçlarına kadar incelendi. Enerji bant aralığının basınç altında değişimi CdS, CdSe ve CdTe için Şekil 7.10'da, CdF₂ için Şekil 7.11'de verildi. Bu bileşikler için hesaplanan lineer basınç katsayıları mevcut deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.11'de verildi.



Şekil 7.10. CdS, CdSe ve CdTe için enerji bant aralığının basınç altında değişimi



Şekil 7.11. CdF_2 için enerji bant aralığının basınç altında değişimi

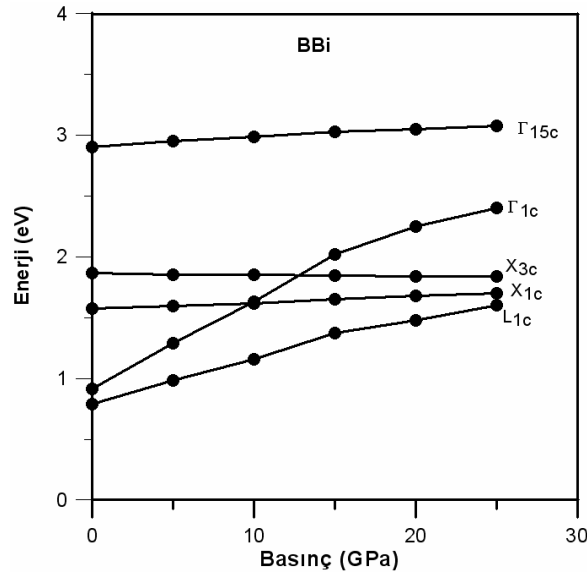
Çizelge 7.11. CdS , CdSe , CdTe , CdF_2 bileşikleri için hesaplanan basınç katsayıları ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar [119,121-123]

Madde	Referans	dE_g/dP (meV/GPa)
CdS	Bu çalışma	28,5
CdSe	Bu çalışma	33,5
	Deney [121]	27,5
CdTe	Bu çalışma	83,9
	Teori [122]	114
	Deney [123]	65
CdF_2	Bu çalışma	29,88
	Teori [119]	27,12

CdSe için hesaplanan basınç katsayısı hemen hemen deney ile uyum içindedir. CdTe için hesaplanan değer, deneysel değerden [123] büyük, teorik çalışmadan [122] ise küçüktür. Hesapladığımız basınç katsayısı, Dunstan ve arkadaşlarının [122] hesapladıkları basınç katsayısına göre deney ile daha iyi uyum içindedir. CdS için ise ilk defa bu çalışmada lineer basınç katsayısı hesabı yapıldı. Her üç bileşik için lineer basınç katsayıları karşılaştırıldığında da büyüklükleri $\text{CdS} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{CdTe}$ şeklinde artış göstermektedir. Buradan basınç katsayısının atomik kütle ile doğru orantılı olduğu

söylenbilir. Çünkü bu bileşikler için atomik kütle artışı $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ şeklindedir. CdF_2 için ise hesaplanan basınç katsayısı Wu ve arkadaşlarının [119] hesapladıkları değer ile uyum içindedir.

BBi bileşiği için ise bazı yüksek simetri noktalarının basınç altında değişimi incelenmiş ve değişim Şekil 7.12’de verildi.



Şekil 7.12. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktalarının basınç altında değişimi

Şekil 7.12'ten görüldüğü üzere, basınç altında Γ_{1c} , Γ_{15c} ve L_{1c} noktaları artış gösterirken X_{3c} ve X_{1c} noktaları ise azalış gösterdi. Γ_{1c} deki değişim (artış) diğerlerine göre daha fazladır. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktaları için hesaplanan basınç katsayıları Çizelge 7.12’de teorik çalışma ile beraber karşılaştırmalı olarak sunuldu. Elde edilen sonuçlar ile Madouri ve arkadaşlarının [58] hesapladıkları değerler arasında bazı farklılıklar mevcuttur. Bu durumun kullanılan yaklaşımdan kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Çizelge 7.12. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktaları için hesaplanan basınç katsayıları ve teorik çalışma [58]

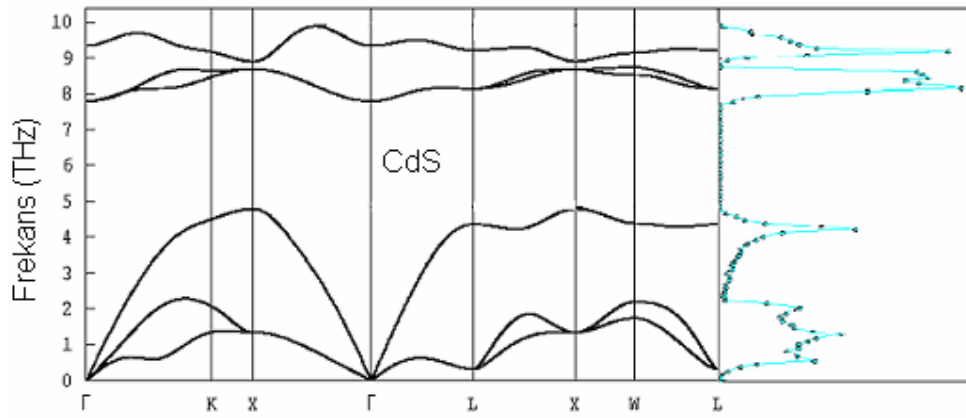
	Referans	dE/dP (eV/GPa)
Γ_{1c}	Bu çalışma	$11,5 \times 10^{-2}$
	Teori [58]	10×10^{-2}
Γ_{15c}	Bu çalışma	$1,6 \times 10^{-1}$
	Teori [58]	$1,8 \times 10^{-2}$
X_{3c}	Bu çalışma	$9,6 \times 10^{-4}$
	Teori [58]	$6,6 \times 10^{-3}$
X_{1c}	Bu çalışma	$9,1 \times 10^{-2}$
	Teori [58]	$0,5 \times 10^{-2}$
L_{1c}	Bu çalışma	$3,2 \times 10^{-2}$
	Teori [58]	$4,8 \times 10^{-2}$

7.3. Dinamiksel Özellikler

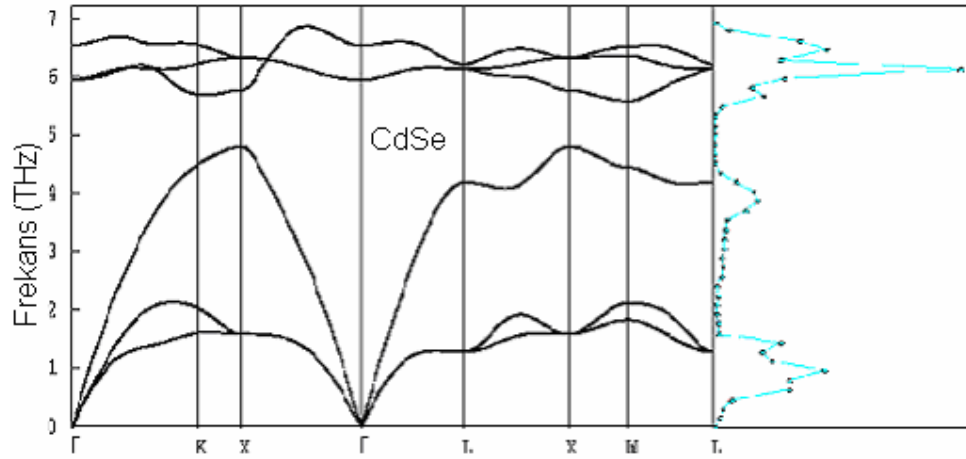
CdS, CdSe, CdTe bileşiklerinin ZB yapısı, CdF₂ bileşiğinin Florit yapısı için Phonon programı, BBi bileşiğinin ZB yapısı için Siesta paket içerisinde yer alan Vibra programı kullanılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi. Phonon programı için ayrıntılı bilgi Bölüm 6'da, Vibra programı için ise Ek-3'te açıklandı. CdS, CdSe ve CdTe için Phonon programında 2x2x2'lik kübik süper hücre (64 atom), CdF₂ için ise 2x2x2'lik kübik süper hücre (96 atom) kuruldu ve 0.03 Å'luk yerdeğiştirmelere izin verildi. Ayrıca x, y ve z yönlerinde pozitif ve negatif yer değiştirmeler dikkate alındı. BBi bileşiği için Vibra programında 1x1x1'lik süper hücre (54 atom) kuruldu ve 0.04 Bohr'luk yerdeğiştirmelere izin verildi.

7.3.1. Fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu

CdS, CdSe ve CdTe bileşikleri için fonon frekans ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 7.13'te, yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon frekansları ise teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.13'te verildi. Elde edilen sonuçların diğer çalışmalar ile uyum içinde olduğu gözlemlendi. ZB yapıdaki CdS için fonon frekans eğrileri ilk defa bu çalışmada elde edildi.

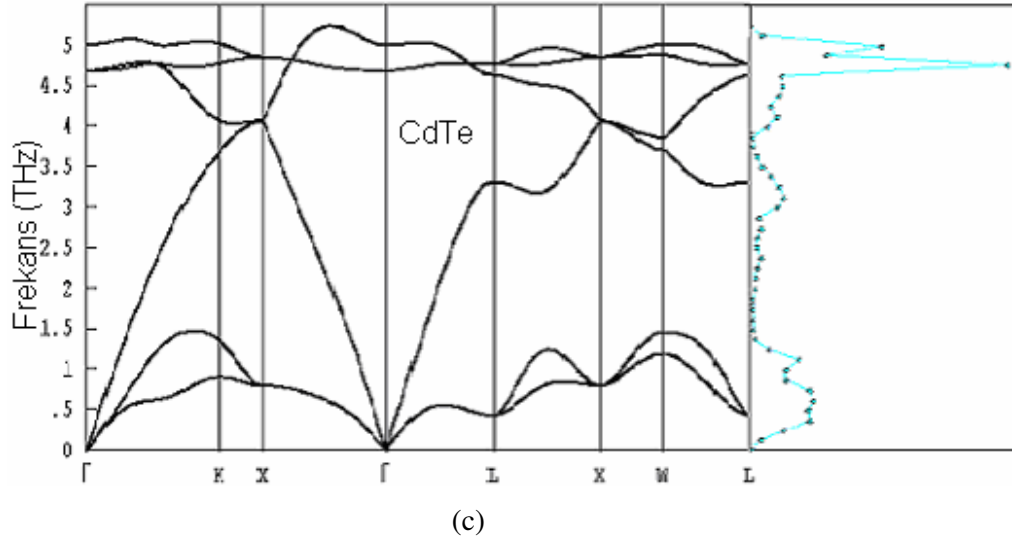


(a)



(b)

Şekil 7.13. CdS, CdSe, CdTe için fonon dispersiyon ve durum yoğunlukları eğrileri
a) CdS b) CdSe c) CdTe

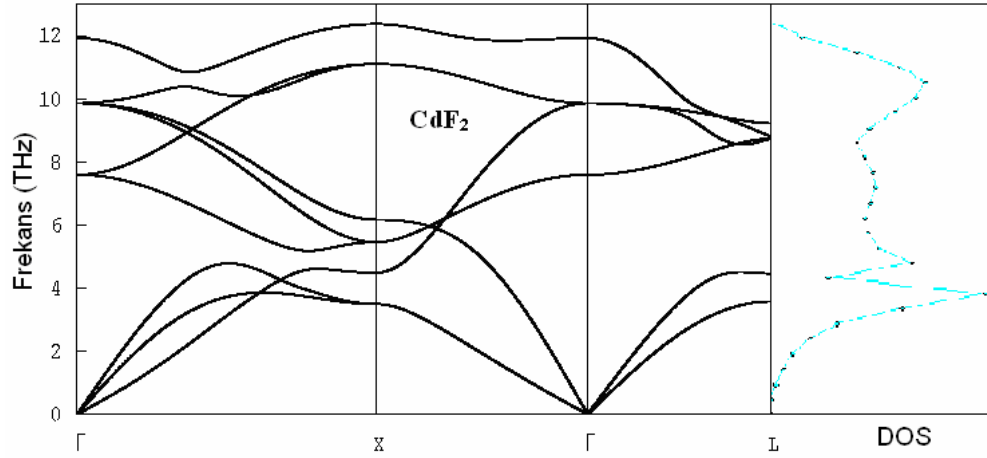


Şekil 7.13. (Devam) CdS, CdSe, CdTe için fonon dispersiyon ve durum yoğunlukları eğrileri a) CdS b) CdSe c) CdTe

CdTe bileşiği için optik ve akustik bölgeler X simetri noktasında üst üste geldi, CdS ve CdSe için ise bu bölgeler birbirinden ayrıldı. Ayrılma miktarı CdSe $\rightarrow$ CdS doğru gittikçe artmaktadır. LO ve TO dalları CdS bileşiğinde açık bir şekilde ayrıldı. CdSe bileşiğinde X ve Γ simetri noktaları arasında üst üste geldi. CdTe bileşiğinde ise X simetri noktasında üst üste geldi. Γ_{-X} simetri noktasın değeri enine optik dalda (TO) CdTe $\rightarrow$ CdSe $\rightarrow$ CdS doğru gidildikçe artmakta ancak boyuna optik dalda (LO) CdS $\rightarrow$ CdSe $\rightarrow$ CdTe doğru gidildikçe azalmaktadır. Γ_{-L} simetri noktası TO dalında CdS $\rightarrow$ CdSe $\rightarrow$ CdTe doğru gidildikçe aşağı kaymakta, TO dalında yukarı kaymaktadır. Bileşiklerin kütle oranlarına baktığımızda CdS: 0,29, CdSe: 0,70, CdTe: 1,14 şeklindedir. Buradan diyebiliriz ki optik ve akustik modların şekillenimi kütle oranları ile ilişkilidir. Benzer durum Srivastava ve arkadaşları [124] tarafından da gözlenmiştir.

CdF₂ için elde edilen fonon frekans ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 7.14'de, hesaplanan maksimum boyuna ve enine optik modlar ilgili deneysel değerler ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.14'te verildi. Deneysel veri olarak sadece maksimum boyuna ve enine optik modlar olduğu için karşılaştırmada bu sonuçlar kullanıldı. Hesaplanan maksimum boyuna optik mod 398 cm⁻¹, deneysel değer ise 403 cm⁻¹ dir.

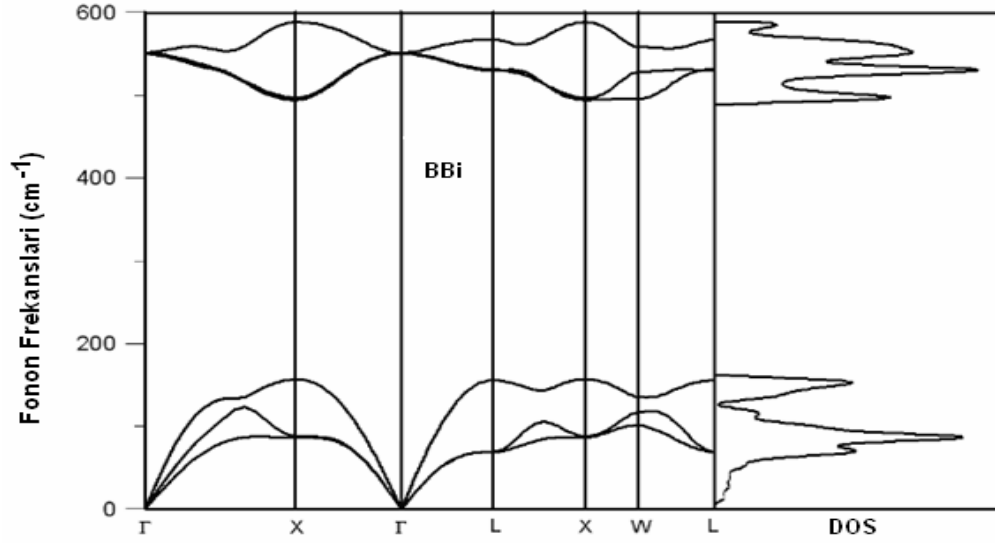
Hesaplanan maksimum enine optik mod 253 cm^{-1} , deneysel değer ise 224 cm^{-1} dir. Hesapladığımız maksimum boyuna optik mod ile deneysel optik mod uyum içinde iken, maksimum enine mod için daha düşük değer elde edildi.



Şekil 7.14. CdF_2 için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

Şekil 7.14'den görüldüğü üzere optik ve akustik modlar üst üste geldi. Benzer durum aynı yapıda kristalleşen CaF_2 de görülmüştür [125]. Kadmiyum bileşiğinin kütlesinin Kalsiyumuma göre büyük olmasından dolayı optik ve akustik fonon frekanslarının maksimum değerleri CaF_2 göre daha düşüktür.

BBi bileşiği için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 7.15'te, bazı yüksek simetri noktalarına karşılık gelen fonon frekans değerleri ise Çizelge 7.15'te verildi. ZB yapıdaki BBi bileşiğinin fonon frekans eğrileri ilk defa bu çalışmada incelendiği için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılamadı.



Şekil 7.15. BBi için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrisi

Şekil 7.15'den açık bir şekilde görüldüğü üzere, bileşiği oluşturan atomların kütle oranının ($m_{Bi}/m_B = 19.33$) yüksek olmasından dolayı optik ve akustik modlar arasında geniş boş bir bölge (338 cm^{-1}) oluşmuştur. Ayrıca boyuna ve enine optik dallar X simetri noktasında birbirinden ayrılmış, Γ simetri noktasında ise üst üste gelmişlerdir.

Çizelge 7.13. CdS, CdSe, CdTe için bazı yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon frekans değerleri (THz) ile diğer teorik ve deneysel çalışmalar [2,13]

Madde	Referans	TO(Γ)	LO(Γ)	TA(Γ)	LA(Γ)	TO(Γ)	LO(Γ)	TA(L)	LA(L)	TO(L)	LO(L)
CdS	Bu çalışma	7,87	9,44	1,33	4,80	8,69	8,93	0,36	4,43	8,18	9,31
CdSe	Bu çalışma	5,93	6,53	1,58	4,79	6,32	5,76	1,27	4,18	6,13	6,12
	Teori [13]	5,62	6,71	1,44	4,65	5,93	5,76	1,02	4,05	5,65	5,82
CdTe	Bu çalışma	4,68	5,08	0,79	4,06	4,84	4,06	0,43	3,30	4,76	4,63
	Teori [13]	4,57	5,30	1,24	4,08	4,20	4,63	0,99	3,38	4,52	4,52
	Deney [2]	4,20	5,08	1,05	-----	-----	4,44	0,88	3,25	4,33	4,33

Çizelge 7.14. CdF₂ için hesaplanan maksimum boyuna ve enine optik modlar (cm⁻¹) ve diğer deneysel çalışma [31]

Madde	Referans	ω_{LO}	ω_{TO}
CdF ₂	Bu çalışma	398	253
	Deney [31]	403	224

Çizelge 7.15. BBi için bazı yüksek simetri noktalarında hesaplanan fonon frekans değerleri (cm⁻¹)

Madde	Referans	LO (Γ)	TO (Γ)	LO(X)	LA(X)	TO(X)	TA(X)	LO (L)	LA (L)	TO (L)	TA (L)
BBi	Bu çalışma	552	551	589	157	495	87	567	155	531	69

7.4. Mekaniksel Özellikler

Katıların elastik sabitleri, kristalin mekaniksel ve dinamiksel davranışları arasında bağlantı kurar. Ayrıca katıdaki doğal kuvvetler ve malzemenin sertlik ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler verir. Elastik sabitlerinin teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması, kullanılan potansiyelin güvenilirliğinin testi için önemlidir. Bu yüzden hesaplanan elastik sabitlerinin doğruluğu mevcut metodun doğruluğu için de bir ölçüttür.

Materyalin, bilinen kristal yapılarından ve ab initio toplam enerji değerlerinden yararlanarak elastik sabitlerini hesaplamak için kullanılan popüler iki yöntem vardır. Bunlardan ilki, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük bir deformasyon uygulamak, diğeri de elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke Yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır. Bu çalışmada birinci yöntem kullanılmıştır. Birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde seçilen kübik ve tetragonal strain matrislerine çok küçük deformasyonlar uygulayarak elastik sabitleri hesaplanmıştır. Yöntemin ayrıntıları Bölüm 3.2’de verilmiştir. Elastik modülleri (Elastik sabiti, bulk modülü vs.) toplam enerjinin strainlere göre ikinci türevi olduğundan bu yöntem oldukça doğru sonuçlar vermektedir.

7.4.1. Elastik sabitler

CdS, CdSe ve CdTe için hesaplanan elastik sabitler Çizelge 7.16’da ilgili teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.16’da verildi. CdTe için C_{44} and C_{12} deneysel değerden %10, C_{11} ise %20 daha yüksektir. CdS ve CdSe için deneysel çalışma olmadığı için sonuçlar teorik çalışmalar ile karşılaştırmış ve sonuçlar %10-25 yüksektir. Hesaplanan elastik sabitler $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ve $C_{12} < B < C_{11}$ şeklinde ifade edilen mekanik denge koşullarını sağlamaktadır.

Çizelge 7.16. CdS, CdSe, CdTe için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar [7-9,11,12,127,128]

Madde	Referans	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CdS	Bu çalışma	97,8	59,7	30,6
	Teori [11]	75,2	55,0	
	Teori [9]	89,38	53,52	39,11
CdSe	Bu çalışma	88,1	53,6	27,4
	Teori [11]	65,0	49,0	
	Teori [126]	86,2	30,3	36,8
CdTe	Bu çalışma	68,1	39,3	22,1
	Teori [8]	50,3	37,6	12,1
	Teori [12]	53,2	36,0	31,8
	Teori [7]	56,5	32,1	19,2
	Deney [127]	53,5	36,5	19,9

CdF₂ için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ve ilgili deneysel ve teorik çalışma ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.17’de verildi. C_{11} deneysel değerden düşük, C_{12} ve C_{44} yüksektir. Ancak elastik sabitlerden C_{44} , Alterovitz and Gerlic’in [30] Shell-Model ve Rigid-ion-modelini kullanılarak hesapladıkları sonuçlara yakındır. Hesaplanan elastik sabitler mekaniksel kararlılık ilkesini sağlamaktadır.

Çizelge 7.17. CdF₂ için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer deneysel ve teorik çalışmalar [29,30]

Madde	Referans	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CdF ₂	Bu çalışma	151,81	106,38	50,65
	Deney [29]	197,90	72,94	24,90
	Teori [30]			63,90
	Teori [30]			54,80

AlBi ve BBi bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler ilgili teorik çalışmalar ile beraber Çizelge 7.18’de verilmiştir. AlBi için hesaplanan C_{11} ve C_{12} , Wang ve

arkadaşları [48] ile Ferhat ve arkadaşları [59] tarafından yapılan çalışmalar ile uyumludur. C_{44} ise Wang ve arkadaşlarının [48] yaptıkları çalışma ile uyumludur. BBi bileşiğinin ZB yapısı için hesaplanan elastik sabitlerden C_{11} ve C_{44} diğer teorik çalışmalar ile uyum içinde, C_{12} ise Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadan [48] biraz yüksek, Ferhat ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmadan ise [59] önemli ölçüde yüksektir. RS yapı için ise ilk defa bu çalışmada elastik sabitler hesaplandı.

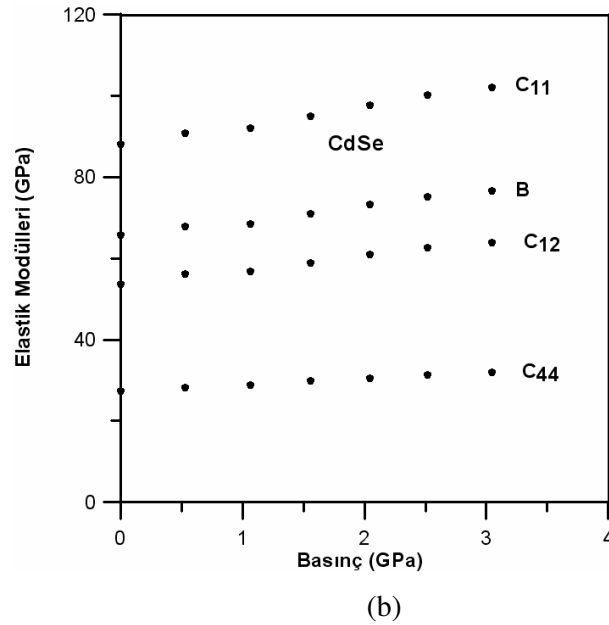
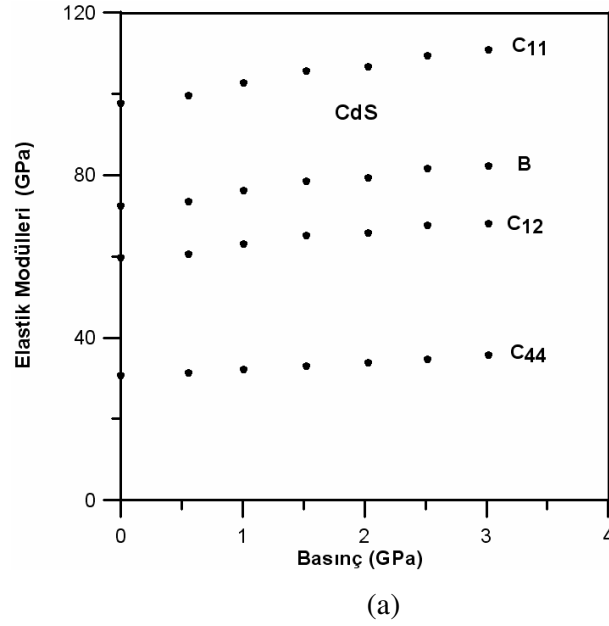
Çizelge 7.18. AlBi ve BBi için hesaplanan elastik sabitler (GPa) ile diğer teorik çalışmalar [48,59]

Madde	Yapı	Referans	C_{11}	C_{12}	C_{44}
AlBi	ZB	Bu çalışma	80,62	31,50	28,29
		Teori [59]	76,8	30,4	68,8
		Teori [48]	72,2	36,2	33,4
BBi	ZB	Bu çalışma	164,1	66,92	90,75
		Teori [48]	160,2	51,5	87,4
		Teori [59]	163,8	28,3	86,3
	RS	Bu çalışma	144,53	96,55	107,02

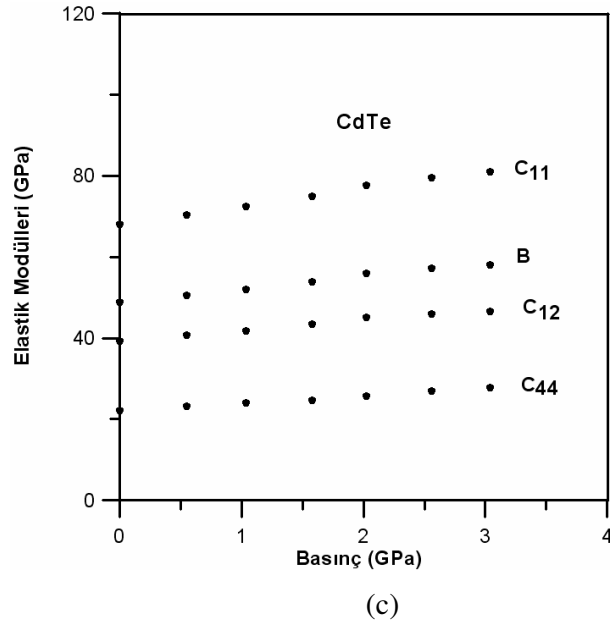
7.4.2. Elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınçla değişimi

Madde içerisindeki esnek dalgaların yayılmasında basınç etkisinin araştırılması, atomlar arası kuvvetlerin, mekanik kararlılığın, faz geçiş mekanizması ve malzeme mukavemeti gibi birçok özelliğin anlaşılmasında önemli olmaktadır. Buna karşın, günümüzde katıların yüksek basınç altında elastik davranışlara ait deneysel veriler oldukça sınırlı ve yetersiz kalmaktadır. Ultrasonik ölçümler genellikle birkaç GPa kadar yapılabilir. Son yıllarda “Diamond anvil-cell” ve “Brillouin spektroskopisi” deneyleri ile çok daha yüksek (25 GPa ve üzeri) basınç altında esneklik özellikleri incelenebilmektedir. Özellikle deneysel değerlerin bulunmadığı veya karşılaştırılması gerektiği durumlarda güvenilir yöntemler ile elde edilen teorik sonuçlar oldukça önemli olmaktadır.

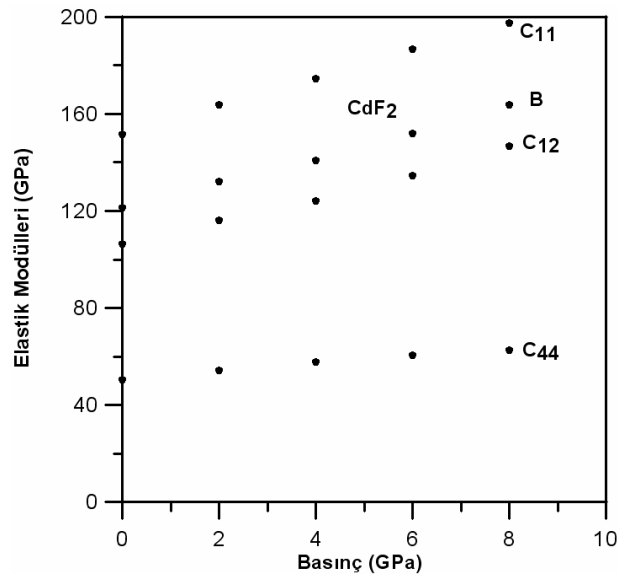
Bu nedenle CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi ve BBi bileşikleri için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altında değişimi incelendi. Elastik sabitlerin basınç altında değişimi CdS, CdSe ve CdTe için Şekil 7.16'da, CdF₂ için Şekil 7.17'de, AlBi için Şekil 7.18'de, BBi için ise Şekil 7.19'da verildi.



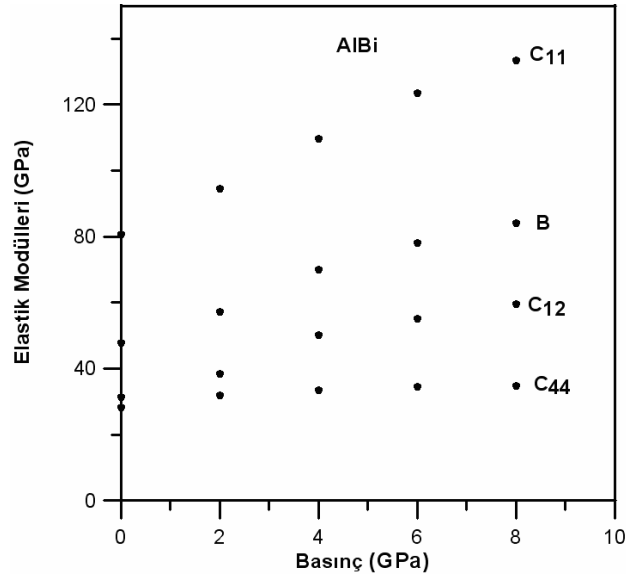
Şekil 7.16. CdS, CdSe, CdTe için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi a) CdS b) CdSe c) CdTe



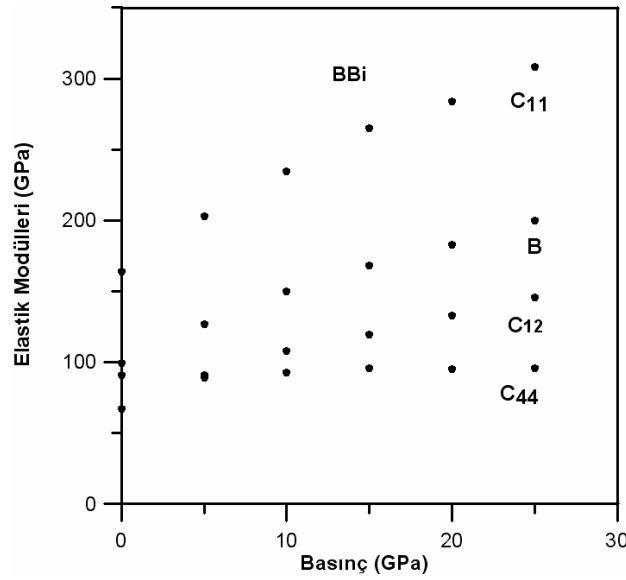
Şekil 7.16. (Devam) CdS, CdSe, CdTe için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi a) CdS b) CdSe c) CdTe



Şekil 7.17. CdF₂ için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi



Şekil 7.18. AlBi için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi



Şekil 7.19. BBi için hesaplanan elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altındaki değişimi

Beklenildiği gibi C_{11} , C_{12} ve bulk modülünün basınç altında değişimi C_{44} göre daha fazladır. C_{11} boyuna oluşan bir esnekliği temsil eder. Boyuna bir zorlanma şekli değiştirmeksizin hacimde bir değişmeye neden olur. Hacim değişimi de basınç ve sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Basınç altında hacim azalır, sıcaklık altında ise artar.

Dolayısı ile C_{11} 'nin basınç ile değişimi diğerlerine göre daha fazla olur. Öte yandan kaymaları ifade eden C_{12} ve C_{44} şekil esnekliği ile ilgilidir. Enine bir zorlanma veya kayma, hacimde bir değişme yaratmaksızın bir deformasyona neden olur. Bu nedenle C_{12} ve C_{44} , C_{11} 'e göre sıcaklık ve basınca daha az duyarlıdır. CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi ve BBi bileşiklerinin basınç altında değişimi ilk defa bu çalışmada yapıldığı için, elde edilen sonuçlar başka teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştıramadı.

7.4.3. Young modülü, Shear modülü, Zener Anizotropi faktörü ve Poisson oranının hesaplanması

Young (Y) ve Kayma (shear) (C') modülü, Zener anizotropi faktörü ve Poisson oranı özellikle, malzeme bilimi için önemli niceliklerdir. Bu nicelikler ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3.5-3.7'de verilmiş olup, Poisson oranının hesaplanmasında Eş. 3.38, Young modülünün hesaplanmasında Eş. 3.39, Zener anizotropi faktörünün hesaplanmasında ise Eş. 3.40 kullanıldı. Shear (kayma) modülünün hesabında ise $C'=(C_{11}-C_{12})/2$ eşitliği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar CdS, CdSe, CdTe ve CdF₂ için Çizelge 7.19'da, AlBi, BBi için Çizelge 7.20'de verildi.

Çizelge 7.19. CdS, CdSe, CdTe ve CdF₂ için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı (ν), Young modülü (Y)

Madde	Referans	A	ν	Y (GPa)
CdS	Bu çalışma	1,61	0,344	67,99
CdSe	Bu çalışma	1,59	0,345	61,20
CdTe	Bu çalışma	1,53	0,331	49,55
CdF ₂	Bu çalışma	2,23	0,363	100,09

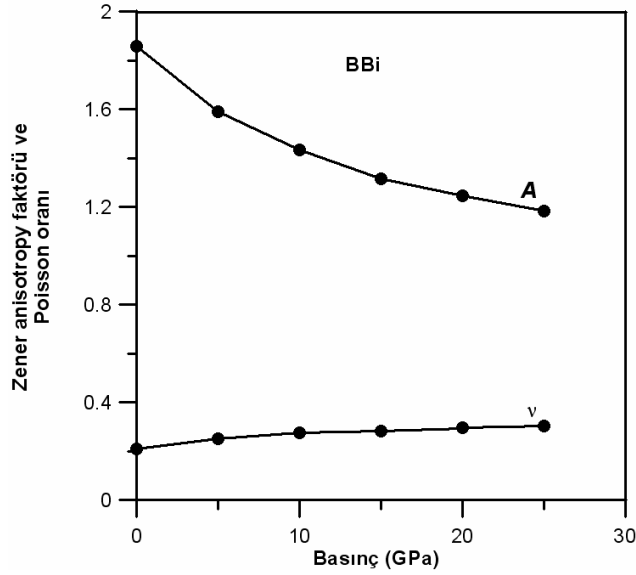
Çizelge 7.20. AlBi ve BBi için hesaplanan Zener anizotropi faktörü (A), Poisson oranı(ν), Young modülü (Y), Shear modülü (C') ile diğer teorik çalışma [48]

Madde	Referans	A	ν	Y (GPa)	C'
AlBi	Bu çalışma	1,156	0,260	67,61	24,56
	Teori [48]	1,856	0,334	48,00	18,00
BBi	Bu çalışma	1,840	0,211	171,99	48,57
	Teori [48]	1,608	0,243	135,10	54,30

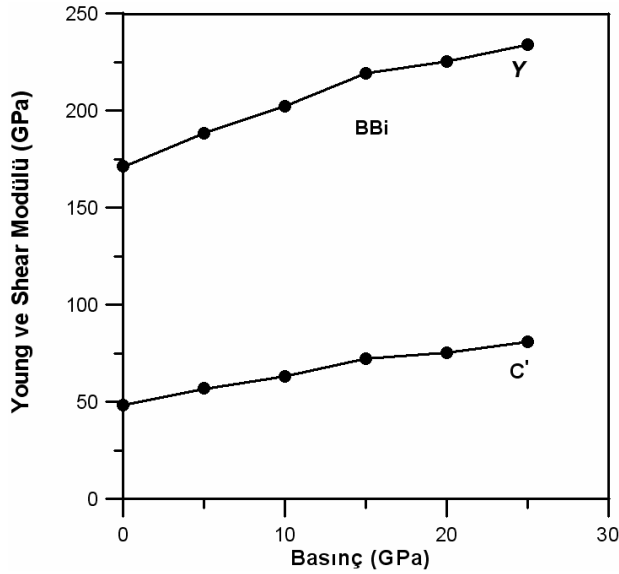
CdS, CdSe, CdTe ve CdF₂ için Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı ve Young modülü hesabı ilk defa bu çalışmada yapıldığı için elde edilen sonuçlar başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı. BBi için hesaplanan değerler Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma [48] ile karşılaştırıldığında, sonuçlar uyum içindedir. Ancak Young modülleri Wang ve arkadaşlarına [48] göre daha büyük hesaplandı. AlBi için hesaplanan değerler Wang ve arkadaşlarının [48] sonuçlarına göre düşüktür. BBi'da olduğu gibi AlBi içinde hesaplanan Young modülü yüksek hesaplandı.

7.4.4. Young modülü, Zener anizotropi faktörü, Poisson oranının ve Shear modülünün basınçla değişimi

BBi bileşiği için Young modülü, Zener anizotropi faktörü, Poisson oranını ve Shear modülünün basınç altında değişimi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de verildi.



Şekil 7.20. BBi için Zener anizotropi faktörü ve Poisson oranının baskınç altında değışimi



Şekil 7.21. BBi için Young ve Shear modüllerinin baskınç altında değışimi

Zener anizotropi faktörü ise Poisson oranına göre daha fazla değışim göstererek üstel olarak azalmaktı. Poisson oranı ise çok az değışim göstererek arttı. Young ve Shear modülleri baskınç altında artış gösterdi.

7.5. Termodinamik Özellikler

7.5.1. Debye ve erime sıcaklıkları, ses hızlarının hesaplanması

AlBi ve BBi için hesaplanan boyuna, enine, ortalama ses hızları, Debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı Çizelge 7.21’de verildi. Ses hızları için Eş. 3.42-3.44, Debye sıcaklığı için Eş. 3.41, erime sıcaklığının hesabı için ise [128], $T_m = 553 \text{ K} + (591/\text{Mbar})C_{11} \pm 300$ denklemi kullanıldı.

Çizelge 7.21. AlBi, BBi için hesaplanan boyuna (v_l), enine (v_t), ortalama (v_m) ses hızları, Debye sıcaklığı (θ_D) ve erime sıcaklığı (T_m)

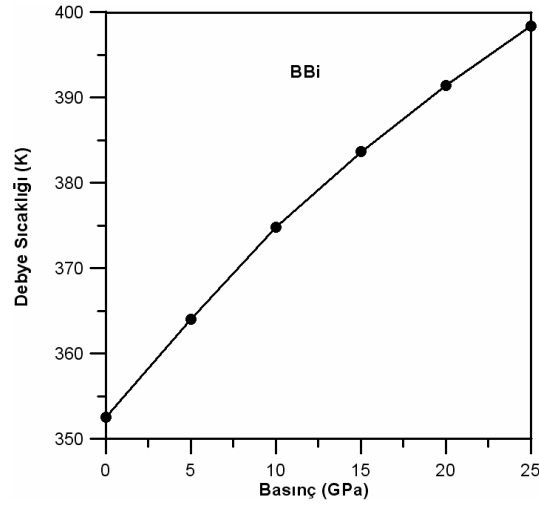
Madde	Referans	$v_l (m/s)$	$v_t (m/s)$	$v_m (m/s)$	$\theta_D (K)$	$T_m (K)$
AlBi	Bu çalışma	3651,62	2065,89	2297,51	217,11	1029 ± 300
BBi	Bu çalışma	4563,58	2841,25	3131,20	352,56	1522 ± 300

AlBi bileşiği için hesaplanan debye sıcaklığı (217 K) Al’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (394 K) yaklaşık olarak 2 kat düşük, Bi’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (120 K) ise 2 kat fazladır. BBi için için hesaplanan Debye sıcaklığı (352,56 K) Bi’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (211 K) yaklaşık olarak 3 kat fazla, B’nin atom halindeki Debye sıcaklığından (1250 K) ise 3 kat düşüktür.

AlBi için hesaplanan erime sıcaklığı ($1029 \pm 300 \text{ K}$) Al’un atom halindeki erime sıcaklığından (933 K) ve Bi’nun erime sıcaklığından (544 K) yüksektir. BBi için hesaplanan erime sıcaklığı ($1522 \pm 300 \text{ K}$) Bi’un atom halindeki erime sıcaklığından (544 K) çok yüksek, B’un erime sıcaklığından ise (2573 K) çok düşüktür. Erime sıcaklığı hesabı için kullandığımız denklemin sadece C_{11} ’e bağlı olmasından dolayı, sonuçlarımızın güvenilir olduğunu düşünmekteyiz. Erime sıcaklığının hesabı için kullandığımız denklem, AlBi ve BBi bileşikler gibi III-V grubu yarıiletkenlerden olan AlN [129] ve GaN [130] için kullanılmış ve deneysel değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir.

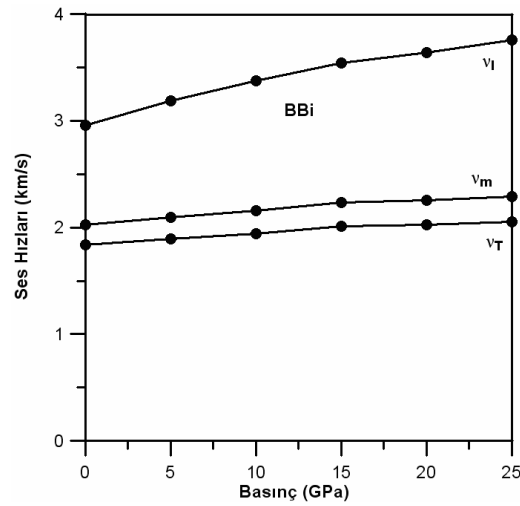
7.5.2. Debye sıcaklığı ve ses hızlarının basınçla değişimi

BBi bileşiği için boyuna, enine, ortalama ses hızları ve Debye sıcaklığının basınç altında değişimleri incelendi. Debye sıcaklığının basınç altında değişimi Şekil 7.22’de, ses hızlarının basınç altında değişimi ise Şekil 7.23’de verildi.



Şekil 7.22. BBi için Debye sıcaklığının basınç altında değişimi

Debye sıcaklığı basınç altında doğrusal olmayan bir artış gösterdi.



Şekil 7.23. BBi için boyuna, enine ve ortalama ses hızlarının basınç altında değişimi

Basınç altında ortalama ve enine ses hızları benzer değişim göstererek çok az arttı. Boyuna ses hızı diğer ses hızlarına göre daha fazla artış gösterdi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma da DFT kullanılarak CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AlBi ve BBi bileşiklerinin bazı yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özellikleri araştırıldı. Çalışmada CdS, CdSe, CdTe ve AlBi bileşiklerinin ZB yapısı, CdF₂ bileşiğinin Florit yapısı, BBi bileşiğinin ise ZB ve NaCl yapıları incelendi. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi.

Hesaplanan örgü sabitleri, bulk modülleri, bulk modüllerinin basınca göre birinci türevleri mevcut teorik ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldı ve genellikle uyumlu olduğu gözlemlendi. AlBi ve BBi bileşikleri henüz sentezlenmemiş bileşikler olduğu için elde edilen sonuçlar sadece teorik çalışmalar ile karşılaştırıldı. BBi bileşiği için ZB yapının NaCl yapıya göre daha kararlı olduğu görüldü.

CdS, CdSe ve CdTe bileşikleri için hesaplanan örgü sabiti CdS→CdTe doğru gidildikçe artmakta, bulk modülü ise azalmaktadır.

CdF₂ ve BBi bileşikleri için ilk kez bu çalışmada kohesif enerji hesabı yapıldı. CdF₂ için hesaplanan kohesif enerji deneysel değere göre daha düşük hesaplandı. BBi bileşiği için hesaplanan kohesif enerji, literatürde başka çalışma olmadığı için başka çalışmalar ile karşılaştırılmadı.

BBi bileşiği için ZB yapıdan NaCl yapıya geçiş basıncı hesaplandı.

Çalışılan bileşiklerin bant yapıları çizildi. Elde edilen bant eğrilerinin görünüşlerinin önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu görüldü.

CdS, CdSe, CdTe, AlBi ve BBi bileşikleri için direk bir bant aralığı, CdF₂ bileşiği için ise dolaylı bir bant aralığı elde edildi. Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlerden daha küçük bulundu. Bu sonuç LDA çalışmalarında beklenen bir durumdur. Ayrıca bu bileşiklerin yüksek simetri noktalarındaki enerji değerleri mevcut teorik çalışmalar ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçların valans bandından

iletkenlik bandına doğru gidildikçe yüksek simetri noktalarının diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

CdF_2 , BBi bileşiklerinin basınç altında bant yapılarının değişimi incelendi. Basınç altında CdF_2 ve BBi bileşiklerinin valans bantlarının aşağıya doğru, iletkenlik bantlarının ise yukarıya doğru kaydığı görüldü. Ancak bantların genel görünüşünde bir değişiklik meydana gelmedi.

CdS , CdSe , CdTe ve CdF_2 bileşiklerinin enerji bant aralığının basınç altında değişimi incelendi. Enerji bant aralığı basınç altında doğrusal bir değişim gösterdi. II-IV grubu yarıiletkenlerde enerji bant aralığının basınç altında doğrusal bir değişim göstermektedir denilebilir. CdS , CdSe ve CdTe bileşiklerinde değişimin artış oranı $\text{CdS} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{CdTe}$ şeklinde artmaktadır. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları ile ilişkilidir denilebilir.

Enerji bant aralığının basınç altında değişiminden basınç katsayıları elde edildi. Elde edilen sonuçların mevcut deneysel ve teorik çalışmalar ile uyum içinde olduğu görüldü. CdS bileşiği için ilk kez bu çalışmada basınç katsayısı hesabı yapıldı. BBi bileşiği için bazı yüksek simetri noktalarının basınç altında değişimi incelendi ve sonuçlar mevcut çalışmalar ile karşılaştırıldı.

ZB yapıdaki CdS , CdSe , CdTe bileşikleri ve Florit yapıdaki CdF_2 bileşiği için Phonon programı, ZB yapıdaki BBi bileşiği için Vibra programı kullanılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri elde edildi. CdS bileşiğinin ZB yapısı için fonon dispersiyon eğrileri ilk kez bu çalışmada çizildi. CdSe ve CdTe için hesaplanan yüksek simetri noktalarında ki frekans değerlerinin diğer çalışmalar ile uyum içinde olduğu görüldü.

CdTe bileşimde akustik ve optik modlar üst üste geldi. Ayrıca CdS , CdSe ve CdTe bileşikleri için optik ve akustik bölgeler arasında kalan bölgenin genişliği $\text{CdTe} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{CdS}$ doğru gittikçe artış göstermektedir. Yine optik modların maksimum

değerleri yine $\text{CdTe} \rightarrow \text{CdSe} \rightarrow \text{CdS}$ doğru gittikçe artış göstermektedir. Bu durumun bileşikler oluşturan elementlerin kütle oranları ile orantılı olduğu söylenebilir. Farklı bileşikler içinde benzer durum literatürde mevcuttur.

CdF_2 bileşiği için ilk kez bu çalışmada ab initio temelli fonon dispersiyon ve durum yoğunlu eğrileri çizildi. Deneysel veri olarak maksimum boyuna ve enine optik modlar olduğu için karşılaştırmada sadece bu sonuçlar kullanıldı ve sonuçların uyumlu olduğu gözlemlendi. CdF_2 bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisinde optik ve akustik modların üst üste geldiği gözlemlendi. Bu durum bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranları ile ilişkilidir. CdF_2 için çizilen fonon dispersiyon eğrisi aynı yapıda kristalleşen CaF_2 ile benzerlik göstermektedir.

ZB yapıdaki BBi bileşiği için fonon dispersiyon eğrisinde optik ve akustik modlar arasında geniş boş bir bölge oluşmuştur. Oluşan bölgenin genişliği bileşiği oluşturan elementlerin kütle oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. BBi bileşiği için fonon dispersiyon eğrisi ilk defa bu çalışmada çizildi. Fonon dispersiyon eğrisinde boyuna ve enine optik dallar Γ simetri noktasındasın da üst üste geldi.

CdS , CdSe , CdTe , CdF_2 , AlBi ve BBi bileşikler için elastik sabitler hesaplandı. Elastik sabitlerin hesabı için literatürde “hacmini koruyan” (volume-conserving) diye bilinen yöntem kullanıldı. Yöntemde uygulanan deformasyon ve strain (zorlanma) matrisleri ile kristalin birim hücresinin hacmi korunmaktadır. Uygulanan deformasyon %1-2 civarındadır.

CdS , CdSe ve CdTe için hesaplanan elastik sabitler diğer çalışmalardan %10-20 yüksektir. CdF_2 için hesaplanan elastik sabitler ile deneysel değerler arasında bazı farklılıklar gözlemlendi. Ancak hesaplanan C_{44} ’ün teorik çalışma ile uyumlu olduğu görüldü.

AlBi ile BBi için hesaplanan elastik sabitlerin diğer çalışmalar ile uyumlu olduğu görüldü. BBi bileşiğinin RS yapısı için ilk kez bu çalışmada elastik sabit hesabı

yapıldı. Çalıştırdığımız bileşikler için hesaplanan elastik sabitler teorik kararlılık kriterlerini sağlamaktadır.

Çalıştığımız tüm bileşikler için ilk kez elastik sabitlerin ve bulk modülünün basınç altında değişimi incelendi. Elastik sabitler ve bulk modülü basınç altında lineer olarak artmaktadır. Ancak C_{11} , C_{12} ve B 'nin değişimi oranın, C_{44} göre daha fazla olduğu görüldü.

Mekaniksel özelliklerden Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, Young modülü ve Shear modülü hesaplandı. CdS, CdSe, CdTe ve CdF₂ için bu özelliklerin hesabı ilk kez bu çalışmada yapıldı. AlBi ve BBi bileşikleri için elde edilen sonuçların diğer çalışmalar ile hemen hemen uyumlu olduğu görüldü.

CdS, CdSe ve CdTe bileşikleri için Zener anizotropi faktörü, Poisson oranı, Young modülü karşılaştırıldığında, CdS $\rightarrow$ CdSe $\rightarrow$ CdTe doğru gidildikçe azaldığı gözlemlendi.

BBi bileşiği için Young modülü, Zener anizotropi faktörü, Poisson oranını ve Shear modülünün basınç altında değişimi incelendi. Basınç altında Young ve Shear Modüllerinin basınç altında arttı. Zener anizotropi faktörü, Poisson oranına göre daha fazla değişim göstererek exporensiyel olarak azaldı. Poisson oranının ise çok az değişim göstererek arttığı gözlemlendi.

AlBi ve BBi bileşikleri için boyuna, enine ve ortalama ses hızları, debye sıcaklığı ve erime sıcaklığı ilk defa bu çalışmada hesaplandı.

BBi bileşiği için ses hızları ve debye sıcaklığının basınç altında değişimi incelendi. Debye sıcaklığı basınç altında doğrusal olmayan bir değişim gösterdi. Ayrıca basınç altında boyuna ses hızının artış oranı ortalama ve enine ses hızlarına göre daha fazladır.

Yapılan alışmalardan CdS, CdSe ve CdTe bileşiği ile ilgili alışmalar Physica B [131] dergisinde, CdF₂ bileşiği ile ilgili alışma Journal of Alloy and Compounds [132] dergisinde, BBi bileşiği ile ilgili alışma Computational Material Science [133] dergisinde, AlBi bileşiği ile ilgili çalışma ise AIP Conference Proceedings [134] yayınlandı. Ayrıca yapılan çalışmaların bir bölümü değişik ulusal ve uluslar arası kongre ve sempozyumlarda sunuldu.

CdS, CdSe ve CdTe bileşikleri üzerine yaptığımız çalışmaya uluslararası dergilerde şu ana kadar 4 kez [135-138] atıfda bulunuldu.

İncelediğimiz zelliklerin gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilebilir veriler oluşturacağını umuyoruz.

KAYNAKLAR

1. Chen A. B., Sher A., "Cpa Band Calculation For (Hg, Cd)Te", *J. Vacuum Sci. Technol.*, 21: 138-141 (1982).
2. Rowe J. M., Nicklow R. M., Price D. L., Zanio K., "Lattice dynamics of cadmium telluride", *Phys. Rev. B*, 10: 671-675 (1974).
3. Kayanuma Y., "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape", *Phys. Rev. B*, 38: 9797-9805 (1988).
4. Kim Y. D., Klein M. V., Ren S. F., Chen Y. C., Lou H., Samarth N., Furdyna J. K., "Optical properties of zinc-blende CdSe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ films grown on GaAs", *Phys. Rev. B*, 49: 7262-7270 (1994).
5. Tomasulo A., Ramakrishna M. V., "Quantum confinement effects in semiconductor clusters. II", *J. Chem. Phys.*, 105: 3612-3626 (1996).
6. Wei S. and Zhang S. B., "Structure stability and carrier localization in CdX (X=S, Se, Te) semiconductors", *Phys. Rev. B*, 62: 6944-6947 (2000).
7. Kitamura M., Muramatsu S., and Harrison W. A., "Elastic properties of semiconductors studied by extended Hückel theory", *Phys. Rev. B*, 46: 1351-1357 (1992).
8. Kanoun M. B., Sekkal W., Aourag H., Merad G., "Molecular-dynamics study of the structural, elastic and thermodynamic properties of cadmium telluride", *Phys. Letters A*, 272: 113-118 (2000).
9. Wright R., and Gale J., "Interatomic potentials for the simulation of the zinc-blende and wurtzite forms of ZnS and CdS: Bulk structure, properties, and phase stability", *Phys. Rev. B*, 70: 035211-035211-8 (2004).
10. Côté M., Zakharov O., Rubio A., and Cohen M. L., "Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four II-VI compounds", *Phys. Rev. B*, 55: 13025-13031 (1997).
11. Benkabou F., Aourag H. and Certier M., "Atomistic study of zinc-blende CdS, CdSe, ZnS, and ZnSe from molecular dynamics", *Mater. Chem. and Phys.*, 66: 10-16 (2000).
12. Agrawal B. K. and Agrawal S., "Ab initio calculation of the electronic, structural, and dynamical properties of AlAs and CdTe", *Phys. Rev. B*, 45: 8321-8327 (1992).

13. Corsa A. D., Baroni S., Resta R., Gironcoli S., “Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 47: 3588-3592 (1993).
14. Benkhetto N., Rached D., Soudini B., Driz M., “High-pressure stability and structural properties of CdS and CdSe”, *Phys. Stat. Solid (b)*, 241:101-107 (2004).
15. Rajput B. D., and Browne D. A., “Lattice dynamics of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model”, *Phys. Rev. B*, 53: 9052-9058 (1996).
16. Zakharov O., Rubio A., Blase X., Cohen M. L., Loui S. G., “Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, and CdTe” *Phys. Rev. B*, 50: 10780-10787 (1994).
17. Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R. J., “High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds”, *Reviews of Modern Phys.*, 75: 863-912 (2003).
18. Hayes W., “Crystals with the Fluorite Structure”, *Clarendon Press*, Oxford, 240-242 (1974).
19. Wyckoff W. G., “Crystal Structures”, *Interscience Publishers*, New York, 41-45 (1963).
20. Madelung O., Shulz M. and Weiss H., *Landolt-Börnstein Tables*, Springer, Berlin, 129-135 (1984).
21. Forman R. A., Hosler W. R., and Blunt R. F., “The bandgap of cadmium fluoride”, *Solid State Commun.*, 10: 19-24 (1972).
22. Lee T. H., Moser F., “Optical Properties and Donor States in Semiconducting CdF₂”, *Phys. Rev. B*, 3: 347-354 (1971).
23. Piekara U., Langer J. M., and Krukowska-Fulde B., “Shallow versus deep In donors in CdF₂ crystals”, *Solid State Commun.*, 23: 583-587 (1977).
24. Dmochowski J. E., Langer J. M., Kalinski Z., and Jantsch W., “CdF₂:In—A Critical Positive Test of the Toyozawa Model of Impurity Self-Trapping”, *Phys. Rev. Lett.*, 56: 1735-1737 (1986).
25. Shcheulin A. S., Ryskin A. I., Swiatek K., and Langer J. M., “Deep - Shallow transformation of bistable centers in semiconducting CdF₂ crystals”, *Phys. Lett. A*, 222: 107-112 (1996).
26. Kazanskii S. A., Ryskin A. I., and Romanov V. V., “Paramagnetic susceptibility of semiconducting CdF₂:In crystals: Direct evidence of the negative-*U* nature of the DX-like center”, *Appl. Phys. Lett.*, 70: 1272-1274 (1997).

27. Bourdillan J., Beaumant J. H., “The reflection spectra of SrCl_2 and CdF_2 ”, *J. Phys. C*, 9: L473-L477 (1976).
28. Hart S., “The elastic constants of cadmium fluoride”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 5: K95-K99 (1971).
29. Pederson D. O., Brewer J. A., “Elastic constants of cadmium fluoride from 4.2 to 295 K”, *Phys. Rev. B*, 13: 4546-4550 (1977).
30. Alterovitz S., Gerlic D., “Thermoelastic Properties of Cadmium Fluoride”, *Phys. Rev. B*, 1: 4136-4143 (1970).
31. Eisenberger P., Alderstein M. G., “Raman Study of Pure and Semiconducting CdF_2 . The Polaron Problem”, *Phys. Rev. B*, 1: 1787-1804 (1970).
32. Mattila T., Pöykkö S., Nieminen R. M., “Ab initio study of point defects in CdF_2 ”, *Phys. Rev. B*, 56: 15665-15671 (1997).
33. Park C. H., Chadi D. J., “First-Principles Study of Structural Bistability in Ga- and In-Doped CdF_2 ”, *Phys. Rev. Lett.*, 82: 113-116 (1999).
34. Pinto H., Nieminen R. M., “Density-functional study of impurity-related DX centers in CdF_2 ”, *Com. Mater. Sci.*, 25: 404-412 (2002).
35. Orlowski B. and Pleniewicz P., “Electronic Band Structure of CdF_2 Photoemission Experiment and Pseudopotential Calculations” *Phys. Stat. Sol. (b)*, 126:285-292 (1984).
36. Albert J. P., Jouanin C., Gout C., “Electronic energy bands in the fluorite structure: CaF_2 and CdF_2 ” *Phys. Rev. B*, 16: 4619-4629 (1977).
37. Kudrnovski J., Christensen N. E., “Electronic structure of fluorite-type compounds and mixed crystals”, *Phys. Rev. B*, 43 12597-12606 (1991).
38. Kalugin A. L. and Sobolev V. V., “Electronic structure of cadmium fluoride”, *Phys. Rev. B*, 71: 115112-115112-7 (2005).
39. Duan C., Mei W. N., Liu J., Yin W., Hardy J. R., Smith R.W., Mehl M. J., Boyer L. L., “Electronic properties of NaCdF_3 : A first-principles prediction”, *Phys. Rev. B*, 69: 33102-33102-4 (2004).
40. Ching W. Y., Gan F., and Huang M., “Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators”, *Phys. Rev. B*, 52: 1596-1611 (1995).
41. Wentzcovitch R. M., Chang K. J., and Cohen M. L., “Electronic and structural properties of BN and BP”, *Phys. Rev. B*, 34: 1071-1079 (1986).

42. Garcia A. and Cohen M. L., "First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state", *Phys. Rev. B*, 47: 4215-4220 (1993).
43. Wentzcovitch R. M., Cohen M. L., and Lam P. K., "Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures", *Phys. Rev. B*, 36: 6058-6068 (1987).
44. Golikova O. A., "Boron and boron-based semiconductors" *Phys. Status Solidi A*, 51: 11-40 (1979).
45. Lambrecht R. L. and Segall B., "Electronic structure and bonding at SiC/AlN and SiC/BP interfaces", *Phys. Rev. B*, 43: 7070-7085 (1991).
46. Huang L., Wang X. and Ao B., "Lattice dynamics and equilibrium properties of boron phosphide: a first-principles study" *J. Phys.: Condens. Matter*, 16: 7829-7836 (2004).
47. Wang S. Q. and Ye H. Q., "Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure", *Phys. Rev. B*, 66: 235111-235111-7 (2002).
48. Wang S. Q. and Ye H. Q., "First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds", *Phys. Status Solidi B*, 240: 45-54 (2003).
49. Zaoui A. and El Haj Hassan F., "Full potential linearized augmented plane wave calculations of structural and electronic properties of BN, BP, BAs and BSb", *J. Phys.: Condens. Matter*, 13: 253-262 (2001).
50. Carrier P. and Wei S. H., "Calculated spin-orbit splitting of all diamondlike and zinc-blende semiconductors: Effects of $p_{1/2}$ local orbitals and chemical trends", *Phys. Rev. B*, 70: 035212-035212-9 (2004).
51. Meradji H., Drablia S., Ghemid S., Belkhir H., Bouhafs B., and Tadjer A., "First-principles elastic constants and electronic structure of BP, BAs, and BSb", *Phys. Status Solidi B*, 241: 2881-2885 (2004).
52. Parlinski K., "Lattice dynamics of cubic BN" *Journal of Alloys and Compounds*, 328: 97-99 (2001).
53. Hassan F. E. H., Akbarzade H. and Zoaeter M., "Structural properties of boron compounds at high pressure", *J. Phys.: Condens. Matter*, 16: 293-301 (2004).
54. Ferhat M., Bouhafs B., Zaoui A., and Aourag H., "First-principles study of structural and electronic properties of BSb", *J. Phys.: Condens. Matter*, 10: 7995-8006 (1998).

55. Bouhafs B., Aourag H., Ferhat M., and Certier M., "Competition between the ionic and covalent character in the series of boron compounds BP, BAs, and BSb", *J. Phys.: Condens. Matter*, 11: 5781-5796 (1999).
56. Bouhafs B., Aourag H., Ferhat M., and Certier M., "Trends in band-gap pressure coefficients in boron compounds BP, BAs, and BSb", *J. Phys.: Condens. Matter*, 12: 5655-5668 (2000).
57. Zaoui A. and Ferhat M., "High-Pressure Structural Phase Transition of BSb", *Phys. Status Solidi B*, 225: 15-19 (2001).
58. Madouri D. and Ferhat M., "How do electronic properties of conventional III-V semiconductors hold for the III-V boron bismuth BBi compound?", *Phys. Status Solidi B*, 242: 2856-2863 (2005).
59. Ferhat M., and Zaoui A., "Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds", *Phys. Rev. B*, 73: 115107-115107-7 (2006).
60. Ferhat M., Zaoui A., "Do all III-V compounds have the zinc-blende or wurtzite ground state structure?", *Applied Physics Letter*, 88: 161902-161902-3 (2006).
61. Touat D., Ferhat M. and Zaoui A., "Dynamical behaviour in the boron III-V group: a first-principles study", *J. Phys.: Condens. Matter*, 18: 3647-3654 (2006).
62. Surh M. P., Louie S. G., and Cohen M. L., "Quasiparticle energies for cubic BN, BP, and BaAs", *Phys. Rev. B*, 43: 9126-9132 (1991).
63. Sanchez P. M., Pendas A. M., and Luana V., "Polarity inversion in the electron density of BP crystal", *Phys. Rev. B*, 63: 125103-125103-4 (2001).
64. Herrera-Cabrera M. J., Rodriguez-Hernandez P., Munoz A., "First-principles elastic properties of BAs", *Int. J. Quant. Chem.*, 91: 191-196 (2003).
65. Herrera-Cabrera M. J., Rodríguez-Hernández P., Muñoz A., "Theoretical Study of the Elastic Properties of III-P Compounds", *Phys. Status Solidi B*, 223: 411-415 (2001).
66. Internet: SIESTA "The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms" <http://www.uam.es/siesta> (2007).
67. Ordejón P., Artacho E., Soler J. M., "Self-consistent order-N density functional calculations for very large systems", *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, 53: R10441-R10444 (1996).

68. Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J.D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejon P. and Portal D.S., “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation”, *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2745- 2779 (2002).
69. Dikici, M., “Kristal yapılar”, Katıhal Fiziğine Giriş, *Ondokuz Mayıs Üniv.*, Samsun, 1-21 (1993).
70. Gezci, S., “Kristal Yapı”, Katıhal Fiziği, *İTÜ*, İstanbul, 1-25 (1991).
71. Kittel, C., “Introduction to Solid State Physics”, *John Wiley and Sons*, New York, 1-19 (1996).
72. Martin, R. M., “Electronic Structure”, *Cambridge University Press*, Cambridge, 73-85 (2004).
73. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory “Kristal yapılar”
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/spcgrp/index.html> (2007).
74. Ashcroft N. W., and Mermin N. D., “Solid State Physics”, *W.B. Saunders Company*, Philadelphia, 1-30 (1976).
75. İnternet: U.S. Naval Research Laboratory “Yüksek simetri noktaları”
<http://cst-www.nrl.navy.mil/~mehl/phonons/> (2007).
76. Murnaghan F. D., “The compressibility of media under extreme pressures”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 50:244-247 (1944).
77. Grimvall G., “Thermophysical Properties of Materials”, *North-Holland*, Amesterdam, 28, (1986).
78. Wang J., Yip S., Phillpot S. R. and Wolf D., “Crystal instabilities at finite strain”, *Phys. Rev. Lett.*, 71: 4182-4185 (1993).
79. Mehl M. J., “Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds”, *Phys. Rev. B*, 47: 2493-2500 (1993).
80. Gülseren O. and Cohen R. E., “High-pressure thermoelasticity of body-centered-cubic tantalum”, *Phys. Rev. B*, 65: 064103-64103-5 (2002).
81. Chrisman J. R., Fundamentals of Solid State Physics, *John Wiley & Sons*, New York, 217-218, (1988).
82. Johnston I., Keeler G., Rollins R., Spicklemire S., “Solid State Physics Simulations”, The Consortium for Upper-Level Physics Software, *John Wiley*, New York, 45-59, (1996).

83. Schreiber E., Anderson O. L., Soga N., "Elastic Constants and their Measurements", **McGraw-Hill**, New York, 1-34 (1973).
84. Porter, D., A., Easterling, K., E., "Phase Transformations in Metals and Alloys" **Chapman & Hall**, U.K., 140-142, (1992).
85. Haasen P., "Physical Metallurgy", **Cambridge University Pres**, U.K., 78, (1992).
86. Fermi E., "A statistical method for determining some properties of the atom", **Rend. Accad.**, 6: 602-7 (1927).
87. Thomas L. H., "The calculation of atomic fields", **Proc. Cam. Phil. Soc.**, 23: 542-550 (1927).
88. Fermi E., "A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements" **Z. Phys.**, 48: 73-79 (1928).
89. Hohenberg P. and Kohn W., "Inhomogeneous Electron Gas", **Phys. Rev.**, 136: B864-B871 (1964).
90. Kohn W. and Sham L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", **Phys. Rev.**, 140: A1133-A1138 (1965).
91. İnternet: University of Minesota "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" <http://webusers.physics.umn.edu/> (2007).
92. Kurth S., Marques M. A. L., Gross, E.K.U., Freie, "Density Functional Theori", **Int. Cond. Mat. Phys.**, (2005).
93. İnternet: Wikipedia Ansiklopedisi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory (2007).
94. İnternet: Dokuz Eylül Üniversitesi "Yoğunluk fonksiyoneli teorisi" <http://kisi.deu.edu.tr/umit.akinci/kmc/node1.html> (2007).
95. Born M. and Oppenheimer R., **Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Phys.**, 84: 457-460 (1927).
96. Hartree D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", **Proc. Cambridge Philos. Soc.**, 24: 89-110 (1928).
97. Fock V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", **Z. Phys.**, 61: 126-148 (1930).
98. Slater J. C., "Note on Hartree's Method", **Phys. Rev.**, 35: 210-211 (1930).

99. Ceperley D. M., Alder M. J., “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566-569 (1980).
100. Giannozzi P., Gironcoli S. D, Pavone P. and Baroni S., “Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 43:7231-7242 (1991).
101. Gonze, X., Allan, D. C. and Teter, M. P., “Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory”, *Phys. Rev. Lett.*, 68: 3603-3606 (1992).
102. Laasonen K., Csajka F. and Parrinello M., “Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory”, *Chemical Physics Letters*, 194:172-174 (1992).
103. Sprik M., Hutter J. and Parrinello M., “Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals”, *J. Chem. Phys.*, 105: 1142-115 (1996).
104. Srivastava, G. P., “The physics of phonons”, *Adam Hilger*, Bristol, 1-54 (1990).
105. Burns G., “Solid state physics”, *Academik Press*, New York, 54-75 (1925).
106. Phillips J.C. and Kleinman L., “New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules”, *Phys. Rev. B.*, 116:287-294 (1959).
107. Troullier N. and Martins J. L., “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Phys. Rev. B*, 43: 1993-2006 (1991).
108. Perdew J. P., and Wang Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev B*, 45:13244-13249 (1992).
109. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
110. Lee C., Yang W., Parr R. G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev B*, 37: 785-789 (1998).
111. Marder M. P., “Condensed Matter Physics”, *John Wiley&Sons*, NewYork, 229 (2000).
112. Young, D.A., “Phase Diagrams of Elements”, *University of California Press*, England, 96-100 (1991).

113. Hamann D. R., Schlüter M. and Chiang C., “Norm-conserving pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494-1428 (1979).
114. Parlinski K., “First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of solids”, *Materials Science-Poland*, 23: 357-363 (2005).
115. Internet: Department X web server Phonon software “Phonon Manual” <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/> (2007).
116. Parlinski K., Li Z. Q., Kawazoe Y., “First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, 78: 4063-4066 (1997).
117. Parlinski K., *Conference Proceedings* 479, “Neutrons and Numerical Methods–N2M”, Johnson M. R., Kearley G. J., Büttner H. G. (Eds.), *Am. Inst. Phys.*, 121 (1999).
118. Madelung O., Schulz M., Weiss H., “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, *Landolt-Borstein (Eds.)*, vol.: 17, Springer, Berlin, (1982).
119. Wu X., Wu Z., “Theoretical calculations of the high-pressure phases of ZnF₂ and CdF₂”, *Eur. Phys. J. B*, 50: 521-526 (2006).
120. Duan Y. and Jungen M., “Electronic structural and magnetic properties of cadmium chalcogenide beryllsilicate sodalites”, *Eur. Phys. J. B*, 2:183-190 (1998).
121. Li J., Li G. H., Xia J. B., Zhang J., Lin Y., Xiao X., “Optical spectra of CdSe nanocrystals under hydrostatic pressure”, *J. Phys.. Condens. Matter*, 13: 2033-2043 (2001).
122. Dunstan, Gil B., Homewood K. P., “Hydrostatic and uniaxial pressure coefficients of CdTe”, *Phys. Rev. B*, 38: 7862-7865 (1982).
123. Thomas D. G., “Excitons and Band Splitting Produced by Uniaxial Stress in CdTe”, *J. Appl. Phys.*, 32: 2298-2304 (1961).
124. Srivastava G. P., Tütüncü H. M., and Günhan N., “First-principles studies of structural, electronic, and dynamical properties of Be chalcogenides”, *Phys. Rev. B*, 70: 85206-85206-6 (2004).
125. Schmalzl K., Strauch D., and Schober H., “Lattice-dynamical and ground-state properties of CaF₂ studied by inelastic neutron scattering and density-functional methods”, *Phys. Rev. B*, 68: 144301-12 (2003).

126. Rabani E., "An interatomic pair potential for cadmium selenide", *J. Chem. Phys.*, 116: 258-262 (2002).
127. McSkimm H. J., Thomas D. G., "Elastic Moduli of Cadmium Telluride", *J. Appl. Phys.*, 33: 56-59 (1962).
128. Fine M. E., Brown L. D., "Elastic constants versus melting temperature in metals", *Marcus, Scr. Metall.*, 18: 951-956 (1984).
129. Goumri-Said S., Kanoun M. B., Merad A. E., Merad G., and Aourag H., "Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN: molecular dynamics simulation", *Chemical Physics*, 302: 135-141 (2004).
130. Moon W. H. and Hwang H. J., "Structural and thermodynamic properties of GaN: A molecular dynamics simulation", *Physics Letters A*, 315: 319-324(2003).
131. Deligoz E., Colakoglu K. ve Ciftci Y., "Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe", *Physica B: Condensed Matter.*, 373:124-130 (2006).
132. Deligoz E., Colakoglu K. and. Ciftci Y. O, "The elastic, electronic, and vibrational properties of pure CdF₂: A first-principles study", *Journal of Alloys and Compounds*, 438:66-71 (2007).
133. Deligoz E., Colakoglu K., Ciftci Y. O. and Ozisik H., "The first principles study on boron bismuth compound", *Computational Materials Science*, 39: 533-540 (2007).
134. Deligoz E., Colakoglu K., and Ciftci Y. O. "Ab-Initio Total Energy Calculations on the AlBi Compound" *AIP Conference Proceedings*, 899: 593-593 (2007).
135. Zhuravlev K. K., "PbSe vs. CdSe: Thermodynamic properties and pressure dependence of the band gap", *Physica B: Condensed Matter*, 394: 1-7 (2007).
136. S. Dalgic and M. Colakogullari, "The structural properties of the liquid CdTe based on Reverse Monte Carlo modeling", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353: 1936-1940 (2007).
137. Thangavel R., Prathiba G., Anto Naanci B., Rajagopalan M. and Kumar J. "First principle calculations of the ground state properties and structural phase transformation for ternary chalcogenide semiconductor under high pressure" *Computational Materials Science*, Baskıda (2007).

138. Zerroug S., Sahraoui F. A., and Bouarissa N., “Structural parameters and pressure coefficients for $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$:FP-LAPW calculations”, ***The EuropeanPhysical Journal B***, 57: 9-14 (2007).

EKLER

EK-1. Pseudopotansiyel oluşturmak için input dosyası ve açıklamaları

Çalışmaya başlamadan önce ilk olarak çalışılacak yapıyı oluşturan her bir element için pseudopotansiyel oluşturulur. Aşağıda silisyum için örnek bir pseudopotansiyel input dosyası ve açıklamaları verildi.

```
#
# Pseudopotential generation for Silicon
# pg: simple generation
#
pg      Silicon
      tm2      3.0      # PS flavor, logder R
n=Si c=car      # Symbol, XC flavor,{ |r|s}
      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
      3      4      # norbs_core, norbs_valence
      3      0      2.00      0.00      # 3s2
      3      1      2.00      0.00      # 3p2
      3      2      0.00      0.00      # 3d0
      4      3      0.00      0.00      # 4f0
      1.90      1.90      1.90      1.90      0.00      0.00
#
# Last line (above):
# rc(s)      rc(p)      rc(d)      rc(f)      rcore_flag      rcore
#
#23456789012345678901234567890123456789012345678901234567890
```

Açıklamalar

İlk satırda

Hesaplanan kod yazılır. (pg: pseudopotential generation)

- Elementin ismi yer alır.

İkinci satırda

- Pseudopotentialin tipi yer alır. (tm2: Troullier Martins tipi)

Üçüncü satırda

- Elementin sembolü yer alır. (Si)
- Değiş-tokuş (Exchange-correlation) tipi yer alır. (ca: Ceperley-Alder; LDA çalışmalarında kullanılır). (pbe: Perdew, Burke, and Ernzerhofzılır; GGA çalışmalarında kullanılır.) Siestanın input dosyasındaki “xc.functional” satırı ile “Exchange-correlation tipi” birbiri ile uyumlu olmalıdır.
- “ca” dan sonra r veya s konulabilir. Eğer r var ise: relativistik etkiler dikkate alınır.

EK-1. (Devam) Pseudopotansiyel oluşturmak için input dosyası ve açıklamaları

s var ise: spin polarize hesaplamaları, non relativistik

boş ise: polarizasyon ve relativistik hesaplamalar dikkate alınmaz.

Beşinci satırda

- İlk sayı elementin dolu yörünge sayısını gösterir. İkinci sayı kaç tane değerlik elektronun dikkate alındığı yazılır. Bu sayı ile devamında gelen satır sayısı birbiri ile uyumlu olmalıdır.

Altınca, yedinci, sekizinci ve dokuzuncu satırda,

- sıra ile dikkate alınan değerlik elektronlarının bulunduğu yörüngenin sayısı, açısal momentum değeri, bu yörüngede bulunan elektron sayısı yazılır. Örneğin Silisyum için ilk değerlik elektronu $3s^2$ dir. Bu durumda 3, 0 (s'nin açısal momentum değeri 0) ve 2 yazılır.

Son satır,

Sıra ile her yörüngenin kor yarıçapları yazılır.

EK-2. Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

Örnek input dosyası

```

SystemName  Sn
SystemLabel  Sn
NumberOfAtoms  2
NumberOfSpecies  1
%block ChemicalSpeciesLabel
  1 50 Sn
%endblock ChemicalSpeciesLabel
PAO.BasisType  split
PAO.BasisSize  DZP
PAO.EnergyShift  0.1 eV
PAO.SplitNorm  0.2000
%block PAO.Basis      # Define Basis set
Sn  2      # Species label, number of l-shells
n=5 0 2 P 1      # n, l, Nzeta, Polarization, NzetaPol
  3.000 2.000
  1.000 1.000
n=5 1 2 P 1      # n, l, Nzeta
  2.800 1.000
  1.000 1.000
%endblock PAO.Basis
LatticeConstant  5.8197 Ang
%block LatticeVectors
  0.5 0.5 0.0
  0.5 0.0 0.2728
  0.0 0.5 0.2728
%endblock LatticeVectors
MeshCutoff  150.0 Ry
kgrid_cutoff  12. Ang

```

EK-2. (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

```
# SCF options
MaxSCFIterations 200 # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight 0.3 # New DM amount for next SCF cycle
DM.Tolerance 1.d-4 # Tolerance in maximum difference
DM.NumberPulay 8 # Number of pulay mixing steps
DM.UseSaveDM false. # tells if already existing density matrix is to be used or not
WriteCoorXmol
WriteMullikenPop 1
WriteForces .true.
ElectronicTemperature 30 meV
xc.functional LDA
xc.authors CA
# WriteCoorStep .true.
#AtomCoorFormatOut Ang
SolutionMethod Diagon # OrderN or Diagon
AtomicCoordinatesFormat Fractional
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
0.0000 0.0000 0.0000 1
0.2500 0.2500 0.1364 1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
MD.TypeOfRun CG # Type of dynamics:
MD.NumCGsteps 180 # Number of CG steps for
MD.MaxCGDispl 0.4 Ang # Maximum atomic displacement
MD.MaxForceTol 0.01 eV/Ang # Tolerance in the maximum
MD.MaxStressTol 0.1 GPa
MD.VariableCell .true.
```

EK-2. (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

Açıklamalar

Aşağıda en sık kullanılan siesta komutları açıklanmıştır. Çalışmaya bağlı olarak input dosyasına farklı komutlar eklemek mümkündür. Ayrıntılı bilgi Siesta programının kullanıcı rehberinde bulunabilir.

işareti: Açıklama yapılacak satırın başına konur. # işareti ile başlayan satırı program dikkate almaz.

SystemName (zorunlu): Çalışılan sistemin ismini belirtir.

SystemLabel (zorunlu): Çalışılan sistemin sembol ile gösterimini belirtir.

NumberOfAtoms: Simulasyon için kullanılacak atom sayısı yazılır.

ChemicalSpeciesLabel (data blok): Sistemde yer alan atomun sırası, atom numarası ve sembolü yazılır.

PAO.BasisType: split, splitgauss, nodes yada nonodes olabilir.

LatticeConstant: Örgü sabiti yazılır.

LatticeVectors (data blok): Örgü vektörlerin değerleri (ör: fcc, bcc, sc gibi) yazılır.

AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies (data blok): Atomların koordinatları yazılır.

AtomicCoordinatesFormat (zorunlu): Girilen atomik koordinatların formatı yazılır.

- Bohr veya NotScaledCartesianBohr
- Ang veya NotScaledCartesianAng

EK-2. (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

- ScaledCartesian
- Fractional veya ScaledByLatticeVectors

Varsayılan: NotScaledCartesianBohr

PAO.Energy Shift: İdeal PAO.Energy shift değeri yazılır. Bu değerin değişimi ile PAO.Basis oluşturulur.

MeshCutoff: İdeal MeshCutoff değeri yazılır. Bu değer ne kadar yüksek olursa sonuçlar o kadar güvenlidir. Ancak bu değer arttıkça hesaplama süreleri de artış göstermektedir. Bu nedenle optimizasyon yapılarak ideal MeshCutoff değerini bulmak gerekir.

PAO.Basis (data blok): Bu blok ya kullanıcı tarafından girilir yada program girilen PAO.Energy shift değerine karşılık kendisi oluşturur. İyi sonuç almak için ideal PAO.Basis oluşturulmalıdır.

kgrid_cutoff: İdeal kgrid değeri, bu değer ne kadar yüksek olursa sonuçlar o kadar güvenlidir. Ancak bu değer arttıkça hesaplama süreleri de artış göstermektedir. Bu nedenle optimizasyon yapılarak ideal kgrid değerini bulmak gerekir.

SolutionMethod: diagon veya Order-N olabilir.

Varsayılan: 100 ve daha düşük atomlu birim hücreler için diagon, 100 den daha fazla atomlu birim hücreler için Order-N şeklindedir.

xc.functional: LDA veya GGA olabilir.

xc.authors:_LDA yaklaşımları için CA (Ceperley-Alder), PZ (Perdew-Zunger) veya PW92 (Perdew-Wang-92); GGA yaklaşımları için PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) yazılır.

Varsayılan: PZ

EK-2 (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

xc.functional ile *xc.authors* satırlarına girilen değişkenler birbiri ile uyumlu olmalıdır.

TypeOfRun: Moleküler dinamik (MD) için belirlenen tip yazılır.

- CG (Koordinat optimizasyonu)
- Verlet (Standart Verlet algoritması)
- Nose (MD ile Sıcaklık kontrolü)
- ParrinelloRahman (MD ile Basınç Kontrolü)
- NoseParrinelloRahman (MD ile Sıcaklık ve Basınç kontrolü)
- Anneal (Anneal ile istenilen sıcaklık ve basınca ulaşma)
- FC (Fonon hesaplamaları için kuvvet sabiti matrislerinin hesabı)
- Phonon (Belirlenen atomik yerdeğiştirmeler için kuvvetlerin hesaplanması, Bu komut PHONON programı için kullanılır.

Varsayılan: Verlet (Tek atomlar için CG)

ProjectedDensityOfStates (blok): Bandlar için toplam (DOS) ve kısmi (PDOS) durum yoğunluklarının hesabı için kullanılır. İlk değer hesaplanacak en düşük enerjiyi, ikinci değer hesaplanacak en yüksek enerjiyi, üçüncü değer pik genişliğini, son terim ise enerjinin birimini gösterir. Hesaplamalar sonucunda DOS için SystemLabel.DOS PDOS için ise SystemLabel. PDOS dosyası üretilir.

BandLinesScale (zorunlu): Eğer bant hesabı yapılacaksa bu satırı girmek zorunludur ve doğru band yapısını elde etmek için BandLines ile uyumlu olmalıdır.

- π/a (k-vektör koordinatı kartezyen koordinatlarda verilir ve birimi Π/a dir. Buradaki a örgü sabitini gösterir.
- ReciprocalLatticeVectors (k vektörleri ters uzayda girilir)

Varsayılan: π/a

BandLines (data blok) : Band yapılarını incelemek çalışılan sistem (fcc, bcc, sc gibi) için *BandLinesScale* ile uyumlu olarak temel simetri noktaları girilir. Sadece “SolutionMethod: diagon” ise kullanılır.

EK-2. (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

Ayrıca *WriteBands: true* satırını .fdf dosyasına eklemek gerekir. Hesaplamalar sonucunda *SystemLabel. bands* diye dosya

oluşur. Bu dosya Utıl dizini altında bulunan gnumbands.f dosyası ile grafik formatına dönüştürüldükten sonra herhangi bir grafik programında band eğrileri elde edilir.

Optimizasyon İşlemi

Çalışılan bir sistemin öncelikle optimizasyonu yapılmalıdır. Optimizasyon ne kadar iyiye el edilecek sonuçlar o kadar güvenli ve doğru olacaktır. Optimizasyon işleminde “*PAO.Energy shift*”, “*kgrid_cutoff*” ve “*MeshCutoff*” un ideal değerleri bulunur. Öncelikle PAO.Energy shift için ideal değer bulunur. Başlangıçta tahmini bir PAO.Energy shift değeri belirlenir. Bu değer kullanılarak, deneysel örgü sabiti civarında ($\pm 0,5$) toplam enerjiler hesaplanır. Hesaplanan bu enerji değerleri ve örgü sabitleri murnagan hal dekleminde fit edilir. Enerji-hacim (ya da örgü sabiti) eğrisinde enerjinin minimumuna karşı gelen örgü sabiti teorik örgü sabitidir.

Hesaplanan teorik örgü sabiti için toplam enerji hesabı yapılır. Oluşan out dosyasında, “Stress tensor” satırına bakılır. Bu satır

siesta: Stress tensor (static) (eV/Ang**3):

siesta: -0.000913 0.000000 0.000000

siesta: 0.000000 0.000098 0.000000

siesta: 0.000000 0.000000 -0.003789

şeklindedir. Bu tensorun diagonal elementleri a, b, ve c doğrultusundaki stressi göstermektedir. Negatif değerler, sistemin basınç altında olduğunu gösterir. Negatif değerlerin olmadığı ve 0.001 civarı kabul edilebilir bir stressir. Bu değer altındaki stres değerleri kullanılabilir.

EK-2. (Devam) Siesta programı için input dosyası ve açıklamaları

Out dosyasında “Atomic forces” satırındaki değerler “0” ya da olabildiğince “0”a yakın olmalıdır. Burada sıfırın üstündeki değerler sistemin basınç altında olduğunu gösterir.

Yukarıda anlatılan işlemler farklı “PAO.Energy shift” değerleri için yapılarak ideal değer bulunur. Hesaplanan örgü sabitinin toplam enerji değeri, farklı “kgrid_cutoff” (10, 11, 12...) karşı yeniden hesaplanır. “Enerji-kgridcutoff” grafiği çizilir. Enerji değişiminin çok az olduğu (hemen hemen değişmediği) değere, karşılık gelen kgrid_cutoff ideal değerdir. Benzer çalışma farklı “MeshCutoff” (100, 150, 200, 250, ...) karşı yapılır. Çizilen “Enerji-MeshCutoff” grafiğinde, enerjinin değişiminin çok az olduğu (hemen hemen değişmeyen) değere karşılık gelen MeshCutoff ideal değerdir.

EK-3. Vibra Programı ve Açıklamaları

Siesta Util dizini altında bulunan Vibra paketi atomik sistemlerin modlarını ve fonon frekanslarını hesaplamak için programlar içerir. Pakette iki adet program bulunur.

- **FCBUILD:** Dinamik matrisi hesaplamak için süper hücre oluşturur.
- **VIBRATOR:** Hesaplanan kuvvet sabitlerini okuyarak fonon frekanslarını oluşturur.

Bir sistemin fonon frekanslarını hesaplamak için bazı adımları yapmak zorunludur.

- İlk olarak gerçek uzayda kuvvet sabitleri matrisini hesaplamak için bir süper hücrenin oluşturulması gerekmektedir. Bu FCBUILD komutu ile yapılır.
- Süper hücrenin oluşturulmasından sonra kuvvet sabitlerinin hesaplanması gerekmektedir. Bu SIESTA paketi ile yapılır. SIESTA tarafından hesaplanan kuvvet sabitleri dosyası (SystemLabel. FC) ile VIBRA kullanarak fonon frekansları hesaplanır.

Programın Tanımlanması

Fcbuild: Kuvvet sabitleri matrisini hesaplamak için programdaki (SIESTA) kuvvet ve toplam enerjilere uygun süer hücrenin koordinatlarını hesaplar.

Program, düşünülen duruma uygun (örgü sabiti, örgü vektörü, atomik koordinatlar gibi) sistem için birim hücredeki bilgileri okur ve kullanıcı tarafından tanımlanan boyutlar ile süper hücre hazırlar.

FCBUILD, FDF formatında bir dosya üretir ve bu dosya SIESTA tarafından okunur.

Vibrator: fcbuild tarafından oluşturulan süper hücre bilgisini ve SIESTA programı tarafından oluşturulan kuvvet sabitleri matrisini okur. Bu bilgiler ile vibrator, fonon spektrumlarını ve frekanslarını oluşturur.

EK-3. (Devam) Vibra Programı ve Açıklamaları

Kuvvet sabitleri matrisi

Bu dosya VIBRATOR programı için gereklidir. SIESTA programı tarafından oluşturur ve kuvvet sabitleri matrisini içerir. SystemLabel.FC şeklinde etiketlenir.

Programların Çalıştırılması

si54 adlı bir sistem dosyamız var olsun. İlk olarak FCBUILD komutu çalıştırılmalıdır.

```
$ fcbuild < si54.fdf
```

Bu çalışma sonucunda FC.fdf dosyası oluşur. Bu dosya siesta için input dosyası oluşturmada kullanılır. Örnek bir si54.fdf dosyası aşağıda verilmiştir.

Not: Bu komut çalıştırılmadan önce mevcut olan FC.fdf dosyası silinmelidir.

İkinci aşamada

```
$ siesta < si54-siesta.fdf
```

komutu çalıştırılır. Bunun sonucunda si54.FC dosyası oluşur. Örnek bir si54-siesta.fdf aşağıda verilmiştir. Bu dosya içerisine

```
%include FC.fdf
```

satırı ile FC.fdf dosyası eklenir.

Son olarak

```
$ vibrator < si54.fdf
```

komutu çalıştırılır. Bu çalışma sırasında program siesta tarafından yazılan si54.FC dosyasındaki bilgileri okur ve si54.bands dosyasını oluşturur. Bu dosya siesta/util altındaki gnubands.f dosyası ile düzenlendikten sonra gnuplot gibi her hangi bir grafik programı ile sonuçlar çizilir.

EK-3. (Devam) Vibra Programı ve Açıklamaları

Dikkatedilmesi Gereken Noktalar

- Siestanın kullandığı fdf dosyası ile vibrator'ün kullandığı fdf dosyası arasında uyumsuzluk olmaması gerekmektedir. Örneğin süper hücreler birbiri ile uyumlu olmalıdır. Eğer bir uyumsuzluk var ise hata verir.
- Önce sadece birim hücreyi içeren bir fdf dosyası yazıp bunu fcbuild programından geçirdikten sonra elde edilecek olan FC.fdf dosyası, siesta için kullanılan fdf dosyasının içine dahil edilip, siestada hesaplamalar yapıldıktan sonra, yine ilk hazırlanan fdf dosyası vibrator programı ile beraber kullanılmalıdır.
- Ekte yer alan örneklerle bakar isek “si54.fdf” dosyası fcbuild ve vibrator komutu için input olurken, “si54-siesta.fdf” dosyası siesta komutu için input olmaktadır. Aynı zamanda si54-siesta.fdf içinde de FC.fdf dosyası dahil edilmektedir.
- Genellikle 2x2x2 şeklindeki bir süper hücre fonon dispersiyon eğrilerinin çizimi için yeterli olmaktadır.

Si54.fdf Dosyası

Sample FDF input file for fcbuild.f

Pablo Ordejon, August 98

SystemName si54

SystemLabel si54

NumberOfAtoms 2

LatticeConstant 5.43 Ang

%block LatticeVectors

0.0 0.5 0.5

0.5 0.0 0.5

0.5 0.5 0.0

EK-3. (Devam) Vibra Programı ve Açıklamaları

```
%endblock LatticeVectors
AtomicCoordinatesFormat ScaledCartesian
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
0.125 0.125 0.125 1 28.086
-0.125 -0.125 -0.125 1 28.086
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
SuperCell_1 1
SuperCell_2 1
SuperCell_3 1
AtomicDispl 0.04 Bohr
BandLinesScale pi/a
%block BandLines
1 2.000 2.000 2.000 \Gamma
15 2.000 0.000 0.000 X
25 0.000 0.000 0.000 \Gamma
20 1.000 1.000 1.000 L
20 2.000 0.000 0.000 X
15 2.000 1.000 0.000 W
20 1.000 1.000 1.000 L
%endblock BandLines
```

si54-siesta.fdf dosyası

```
Systemlabel si54
Systemname si54
NumberOfSpecies 1
%block chemicals-species-label
1 14 Si
%endblock chemicals-species-label
PAO.BasisSize SZ
```

EK-3. (Devam) Vibra Programı ve Açıklamaları

MeshCutoff 130.0 Ry

DM.MixingWeight 0.3

DM.NumberPulay 3

DM.Tolerance 1.0d-5

%include FC.fdf

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DELİGÖZ, Engin
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1976 Gümüşhacıköy/AMASYA
 Medeni hali : Evli
 e-mail : edeligoz@gazi.edu.tr, edeligoz@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2007
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Fizik Bölümü	2001
Lisans	Karadeniz Teknik Üniv./ Fizik Böl.	1997
Lise	Gümüşhacıköy Lisesi	1992

İş Deneyimleri

Tarih	Yer	Görev
1998 – 1999	Nevşehir Namık Kemal İ.Ö.O	Öğretmen
1999 – 2000	Ankara Akyurt Elecik İ.Ö.O	Öğretmen
2000 – 2003	MEB Fen Liseleri Bilim Danışma G.	Fizik Alan Uzm.
2003 – 2005	MEB T.T.K.B Fizik Programlarını Geliştirme Komisyonu	Fizik Alan Uzm.
2005 – 2006	Bala Lisesi	Fizik Öğr.
2006 -	Ankara Nefise Andıçen Lisesi	Fizik Öğr.

Yabancı Dil

İngilizce

YAYINLAR

- **SCI Dergilerde**

1. **Deligöz E.**, Çiftci Y. and Çolakoğlu K., “Lattice dynamical calculations for the bcc cerium”, *Materials Letters*, 59: 2166-2169 (2005).
2. **Deligoz E.**, Colakoglu K. and Ciftci Y., “Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe”, *Physica B: Condensed Matter*, 373 : 124-130 (2006).
3. **Deligoz E.**, Colakoglu K. and Ciftci Y., “The first principles study on the Boron antimony compound”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68: 482-489 (2007).
4. **Deligoz E.**, Colakoglu K. and Ciftci Y., “The first principles study on boron bismuth compound”, *Computational Materials Science*, 39: 533-540 (2007).
5. **Deligoz E.**, Colakoglu K. and Ciftci Y.O., “The elastic, electronic, and vibrational properties of pure CdF₂: A first-principles study”, *Journal of Alloys and Compounds*, 438: 66-71 (2007).
6. **Deligöz E.**, Çolakoğlu K, Çiftçi Y., Lattice dynamical calculations for the Ta–W alloys”, *Materials Letters*, (Baskıda).
7. **Deligoz E.**, Colakoglu K., Ciftci Y. O., “The Structural, Elastic, And Electronic Properties Of The Pyrite-Type Phase For SnO₂”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (Hakemlerde).
8. **Deligoz E.**, Colakoglu K., Ciftci Y.O., “The First Principles Study On Cubic IrO₂ Polymorph”, *The European Physical Journal B* (Hakemlerde)
9. Ciftci Y. O., **Deligoz E.**, Jochym P.T., Colakoglu K., “The First Principles Study On PtC Compound”, *Solid State Communications*, (Hakemlerde)
10. Bayrakci M., Colakoglu K., **Deligoz E.** , and. Ciftci Y.O., “A First-Principles Study on the Structural, Dynamical, and Elastic Properties of CaX (X =S, Se, and Te)”, *Computational Materials Science*, (Hakemlerde)
11. Tuncel E, Colakoglu K, **Deligöz E**, Çiftçi Y, “A First-Principles Study on the Structural, Vibrational, and Thermo dynamical Properties of BaX (X =S, Se, and Te)” *Physcis Letters A* (Hakemlerde)
12. Çiftçi Y.Ö., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**,and Ozisik H, “The First – Principles Study on the LaN” *Materials Chemistry and Physics* (Hakemlerde)

13. **E. Deligöz**, K. Çolakoğlu, Y. Çiftçi, H. Ozısık “Electronic, elastic, thermodynamical and, dynamical properties of the rock-salt LaAs and LaP” *Journal of Physics: Condens. Matter*. (Hakemlerde)
14. Y.O. Ciftci, K. Colakoglu, **E. Deligoz**, P.W.Jochym, “First – Principles Studies on TlX(x=P,As)” (Yayına Hazırlanıyor)

- **Diğer Uluslar arası Dergilerde**

1. Çiftci Y. Ö., Çolakoğlu K., and **Deligöz E.**, “Structural, elastic and electronic properties of AlN: A first principles study”, *Phys. stat. sol. (c)*, 4:234– 237 (2007).
2. **Deligoz E.**, Colakoglu K., Ciftci Y.O., “Ab-Initio Total Energy Calculations on the AlBi Compound”, *AIP Conference Proceedings*, 899:593-593 (2007).
3. Yüce G., Çolakoğlu K., **Deligoz E.**, Çiftci Y.O., “The First-Principles Calculations On The CuI Compound”, *AIP Conference Proceedings*, 899:674-674 (2007).
4. Arslan S., Çiftci Y. Ö., Çolakoğlu K., and **Deligöz E.**, “First-Principles Studies on Structural and Electronic Properties of ThN”, *AIP Conference Proceedings*, 899:578-578 (2007).

KONGRE TEBLİĞLERİ

- **Uluslar arası kongre sunumları**

1. Öztekin Ç. Y., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**, “First–Principles Studies of Structural and Electronic Properties of AlN” International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices, 30-04 Ağustos, İstanbul
2. **Deligoz E.**, Colakoglu K, Ciftci Y., “Ab-Initio Total Energy Calculations On The AlBi Compound”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY

3. Tunçel E., Çolakoğlu K., Çiftçi Y.O., and **E. Deligöz** “The Ab Initio Study On The BaSe Compound”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY
4. Yüce G., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**, Çiftçi Y.Ö., “The First-Principles Study On The CuI Compound”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY
5. Ünlü Y., Çiftçi Y.Ö., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**, “First-Principles Studies On Structural And Electronic Properties Of TiN”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY
6. Arslan S., Çiftçi Y.Ö., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**, “First Pirinciples Studies on Structural and Electronic Properties of ThP”, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006 Istanbul, TURKEY

• **Ulusal Kongre Sunumları**

1. Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K. and **Deligöz E.**, “The Lattice Dynamic and Mechanic Behaviour of $\text{Cu}_{0.715} \text{Pd}_{0.285}$ Alloy”, TFD-21 Türk Fizik Derneği 21. Fizik Kongresi, 11-14 Eylül 2002
2. **Deligöz E.**, Çolaoğlu K., Çiftçi Y. Ö., “Ta-W Alaşımlarının Örgü Dinamiği Hesaplamaları”, 9. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, Bilkent Üniversitesi, 20 Aralık 2002
3. **Deligöz E.**, Çolakoğlu K., Tunçer E., Yüce G., “First-Principles Studies Of Structural, Electronic, And Dynamical Properties Of Cd ChalcogenIdes”, TFD-23. Türk Fizik Derneği 23. Fizik Kongresi, 11-14 Eylül 2002
4. **Deligöz E.**, Çolakoğlu K., “CdS, CdSe, CdTe Bileşiklerinin, ab initio Yöntemi ile Bazı Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi”, XI. Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, 3 Aralık 2004, Gazi Üniversitesi, ANKARA
5. **Deligöz E.**, Çolakoğlu K., “CdF₂ Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 18 Kasım 2005

6. Tuncel E., Bayrakçı M., Yüce G., **Deligöz E.**, K. Çolakoğlu, “BaS Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 18 Kasım 2005
7. Yüce G., Tuncel E., Bayrakçı M., **Deligöz E.**, Çolakoğlu K. “CuCl Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 18 Kasım 2005
8. Bayrakçı M., Tuncel E., Yüce G., **Deligöz E.**, Çolakoğlu K., “CaSe Bileşiğinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin ab initio Yöntemi ile İncelenmesi”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 18 Kasım 2005
9. **Deligöz E.**, Çiftçi Y. Ö., ve. Çolakoğlu K, “PtC bileşiğinin ab initio yöntemi ile bazı yapısal, elektronik ve elastik özelliklerinin incelenmesi”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, ODTÜ, 3 Kasım 2006
10. Tunçel E., Çolakoğlu K., Çiftçi Y. Ö., and **Deligöz E.**, “The ab initio study on the BaTe compound”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, ODTÜ, 3 Kasım 2006
11. Ünlü Y., Çiftçi Y. Ö., Çolakoğlu K., **Deligöz E.**, and Arslan S., “First-principles studies on structural and electronic properties of TiN”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, ODTÜ, 3 Kasım 2006
12. Çiftçi Y. O., Çolakoğlu K., and **Deligöz E.**, “Structural, elastic and electronic properties of LaS: a first principles study”, 13. Yoğun Madde Fiziği - Ankara Toplantısı, ODTÜ, 3 Kasım 2006

Hobiler

Kitap, Bilgisayar, Basketbol