

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE BAZI BİLEŞİKLERİN
ELEKTRONİK YAPILARININ VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

Fethi SOYALP

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006
ANKARA**

Fethi SOYALP tarafından hazırlanan YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE
BAZI BİLEŞİKLERİN ELEKTRONİK YAPILARININ VE TİTREŞİM
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK OLARAK İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi
olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul
edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Mehmet ZENGİN

Üye : Prof. Dr. İrfan AKGÜN

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Prof. Dr. Bahtiyar SALAMOV

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR

Tarih :/...../.....

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

**YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE BAZI BİLEŞİKLERİN
ELEKTRONİK YAPILARININ VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN TEORİK
OLARAK İNCELENMESİ**

(Doktora Tezi)

Fethi SOYALP

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2006

ÖZET

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ve *ab-initio* pseudo potansiyel metodu ile NiSi_2 ve FeSi_2 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY), CoSi_2 için Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) kullanılarak kalsiyum florat yapısındaki MSi_2 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni ve Fe) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri araştırıldı. Bu üç bileşik için hesaplanan örgü sabiti ve hacim modülü değerleri mevcut deneysel ve diğer teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Hesaplanan örgü sabitleri ve bant yapısı kullanılarak Yoğunluk Fonksiyonu Pertürbasyon Teorisi üzerine kurulu lineer tepki yaklaşımında fonon frekansları hesaplandı. CoSi_2 için hesaplanan fonon frekansları mevcut deneysel değerlerle çok iyi uyum gösterdi. Γ , X ve L' deki bazı fonon modlarında CoSi_2 ve NiSi_2 için atomik yerdeğiştirme desenlerinin detaylı bir tartışması yapıldı.

Bilim Kodu :202.1.147

Anahtar Kelimeler : CoSi_2 , NiSi_2 , FeSi_2 , Yoğunluk fonksiyon teorisi, Elektronik yapı, Fononlar

Sayfa Adedi :72

Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR

**A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF THE ELECTRONIC
STRUCTURE AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF
SOME COMPOUNDS**

(Ph.D. Thesis)

Fethi SOYALP

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2006

ABSTRACT

We have investigated the structural, electronic and vibrational properties of MSi_2 ($\text{M}=\text{Co}$, Ni and Fe) in the calcium fluorite structure by using a General Gradient Approximation (GGA) for CoSi_2 , a Local Density Approximation (LDA) for NiSi_2 and FeSi_2 of the density functional theory and *ab-initio* pseudo potentials. The calculated lattice constants and bulk modulus of these three compounds are in good agreement with the available experimental and other theoretical results. The calculated lattice constants and electronic band structures have been used in the application of a linear response approach based on density functional perturbation theory for phonon studies. The calculated phonon spectra of CoSi_2 are in good agreement with available experimental data. A detailed discussion of atomic displacement pattern of CoSi_2 and NiSi_2 are provided corresponding to the some phonon modes at the Γ , X and L.

Science Code : 202.1.147

Key Words : CoSi_2 , NiSi_2 , FeSi_2 , Density-functional theory, Electronic structure, Phonons

Page Number :72

Adviser : Assist.Prof. Dr. Gökay UĞUR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen hem bilimsel hem de insani vasıflarından dolayı kendisini rehber edindiğim, beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gökay UĞUR'a, bilimsel çalışmalarındaki titizliği ve başarısı ile bana örnek olan ve her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ 'ye, yine çalışmalarımın her aşamasında beni destekleyen ve yardımcı olan Dr. Şule UĞUR 'a, Arş. Gör. Sıtkı DUMAN 'a, Arş. Gör. Sadık BAĞCI 'ya teşekkür ediyorum ve şükranlarımı sunuyorum.

DPT 2001 K 120590 nolu projenin yürütücüsü ve Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK 'e, proje kapsamında tez çalışmamın tamamlanmasını sağladığı için teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince ailemin bana gösterdiği ilgi ve verdiği destek için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ	3
2.1. Giriş	3
2.2. Çok Cisim Problemi	3
2.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı	4
2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT)	7
2.3.1. Kohn-Sham denklemleri	8
2.3.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)	12
2.3.3. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)	13
2.3.4. YYY-GEY sınırlılıkları	15
2.3.5. Pseudo potansiyel metodu (PP)	16
2.3.6. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması	18
2.4. Katıların Örgü Dinamiği	20
2.4.1. Ters örgü vektörleri	22
2.5. Kristallerin Elektronik Bant Yapısı	24

Sayfa

2.6. Fononlar ve İki Atomlu Örgüde Örgü Titreşimleri	26
2.7. Üç Boyutta Örgü Dinamiği	29
2.8. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği	32
2.9. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki	35
2.10. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu	37
2.11. Hellman-Feynman Teoremi	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM	40
3.1. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) Bileşikleri	40
3.2. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)	41
3.3. PWSCF Programının Çalıştırılması	44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
4.1. Giriş	47
4.2. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) Kristallerinin Yapısal Özellikleri	48
4.3. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe)' nin Elektronik Yapılarının Hesaplanması	51
4.4. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe)' nin Titreşim Özelliklerinin Hesaplanması	53
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	72

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) için örgü sabitleri, hacim modülleri (B) ve hacim modüllerinin türevi (B')	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.....	11
Şekil 2.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.....	16
Şekil 2.3. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu	18
Şekil 2.4. Wigner – Seitz ilkel hücresi.....	11
Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik için Birinci Brillouin bölgesi.....	23
Şekil 2.6. Katılarda bant oluşumu	25
Şekil 2.7. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması	26
Şekil 2.8. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri.....	27
Şekil 2.9. İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi	28
Şekil 3.1. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe)’nin kristal yapısı	41
Şekil 4.1. $CoSi_2$ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi	49
Şekil 4.2. $NiSi_2$ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi	50
Şekil 4.3. $FeSi_2$ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi	51
Şekil 4.4. Yüksek simetri yönleri boyunca $CoSi_2$ ’nin hesaplanan elektronik bant yapısı	52
Şekil 4.5. Yüksek simetri yönleri boyunca $NiSi_2$ ’nin hesaplanan elektronik bant yapısı	53
Şekil 4.6. Yüksek simetri yönleri boyunca $FeSi_2$ ’nin hesaplanan elektronik bant yapısı	53

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. CoSi ₂ için hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri	54
Şekil 4.8. CoSi ₂ ' nin bölge merkezindeki fonon modlarının şematik gösterimi.....	55
Şekil 4.9. CoSi ₂ ' nin X noktasındaki optik fonon modlarının şematik gösterimi.....	56
Şekil 4.10. CoSi ₂ ' nin L noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi.....	57
Şekil 4.11. NiSi ₂ ' nin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri	58
Şekil 4.12. NiSi ₂ ' nin bölge merkezindeki fonon modlarının şematik gösterimi.....	58
Şekil 4.13. NiSi ₂ ' nin X noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi	59
Şekil 4.14. NiSi ₂ ' nin L noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$\vec{R}_L$	Örgü vektörü
$\vec{G}$	Ters örgü vektörü
$\{\vec{a}_l\}$	Baz vektörü
E_g	Yasak enerji aralığı
ε	Toplam etkin potansiyel enerji
$C_{\alpha,\beta}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'})$	Atomlar arası kuvvet sabitleri
$\vec{q}$	Dalga vektörü
$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$	Dinamik matris
M	İyonik kütle
Z_I	Çekirdeklerin kütle numarası
N	Birim hücrelerin sayısı
$V_{\vec{\lambda}}$	Yerel bir dış potansiyel
$v_{ext}(\mathbf{r})$	Dış potansiyel
$\vec{\lambda}$	Dış parametre
$\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}$	Elektron temel durum enerjisi
$n_{\vec{\lambda}}$	Elektron yoğunluğunun dağılımı
$\partial n / \partial u_{\alpha\vec{q}}$	Elektron yoğunluğunun değişimi
$V_{iyon}(\vec{r})$	İyonik potansiyel

Simgeler**Açıklama**

$$\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial u_{\alpha i \bar{q}}$$

İyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre
lineer değişimi

$$H^{elek}$$

Elektronik Hamiltonyen

$$E_{xc}[n]$$

Değiş-tokuş bağlanma enerjisi

$$V_{SCF}$$

Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon
potansiyeli

$$f_{RL}(\vec{r}_R)$$

Küresel tek elektron potansiyeli

$$S_{RLR'L'}$$

Perdeleme yapı matrisi

$$\Omega$$

Birim hücrenin hacmi

$$G(\varepsilon)$$

Green fonksiyonu

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

Elektronik dalga fonksiyonu

$$m$$

Elektronun kütlesi

Kısaltmalar**Açıklama**

GMS

Geçiş metal silikatları

QMC

Kuantum Monte Carlo

CMOS

Tamamlayıcı metal oksit yarıiletken

AKY

Atomik küre yaklaşımı

CI

Konfigürasyon etkileşmesi

DFT

Yoğunluk fonksiyon teorisi

GW

Green fonksiyonu metotları

Ecut

Kesme kinetik enerjisi

HFG

Hızlı Fourier geçişi

FLAPW

Full-potansiyel lineer Augmented düzlem dalga

GEY

Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı

IBZ

Birinci brillouin bölgesi

K-S

Khon-Sham

Kısaltmalar**Açıklama****YYY**

Yerel yoğunluk yaklaşımı

PP

Pseudo-Potansiyel

PW

Düzlem dalga

PWSCF

Düzlem dalga öz-uyum alanı

SCF

Öz-uyum alanı

LO

Boyuna optik mod

LA

Boyuna akustik mod

TO

Enine optik mod

TA

Enine akustik mod

1. GİRİŞ

Yapısal ve elektronik özellikleri yüzünden son yıllarda bir çok araştırmacının dikkatini çeken geçiş-metal-silisyumlu bileşikler (GMS) ve GMS-Si kontaklar mikro-elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır [1-3]. Özellikle Schotky bariyerlerinde, entegre devreleri içindeki kontaklarda metalik malzeme olarak, kapı elektrotlarında omik kontak olarak, düz panel göstergelerde ve Complementary Metal-Oxide Semiconductor (CMOS) yapımında kullanımı çok yaygındır. Ayrıca CoSi_2 süperiletken davranış gösterdiği [4, 5] deneysel olarak araştırılmıştır. CoSi_2 ve NiSi_2 'nin örgü sabitleri silisyumun örgü sabitine oldukça yakındır [6, 7]. Özellikle β -fazdaki yarıiletken FeSi_2 yaklaşık 0.8 eV'luk bant aralığına sahip olduğundan fiber-optik cihazlarda kullanılmaktadır [8]. CaF_2 fazda metalik olan FeSi_2 ise bulk durumunda kararsızdır [9, 10]. CoSi_2 ve NiSi_2 'nin iletim bandında durum yoğunluğunun (DOS) yüksek olması iletken karakterli olduklarının bir göstergesidir [7, 11]. Ayrıca son zamanlarda silikon alttaş üzerine Molecular Beam Epitaxy (MBE) [12] ve Molecular Beam Allotaxy (MBA) [13] teknikleriyle yüksek kalitede CoSi_2 ve NiSi_2 ince filmler üretilmiştir. Bu malzemelerin ince filmlerinin elektronik yapısı hakkında teorik çalışmalar literatürde [14] mevcuttur. NiSi_2 'nin ince film ve hacim malzemelerde gösterdikleri elektronik özellikler birbirlerine göre oldukça farklıdır [15].

Elektronik ve mikro-elektronik aygıtların yapımında kullanılacak malzemelerin çeşitli fiziksel özelliklerinin belirlenebilmesi için bu malzemelerin elektronik özellikleri üzerine deneysel ve teorik araştırmalar yapılması gereklidir. GMS bileşiklerinden MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe)'nin yapısal ve elektronik özellikleri konusunda bir çok teorik araştırma [16-21] yapılmasına rağmen titreşim özellikleri konusunda yeterli sayıda inceleme yapılmamıştır. Sadece CoSi_2 'nin akustik fonon dispersiyon eğrileri bazı yüksek simetri yönleri boyunca ([100], [110] ve [111]) deneysel olarak ölçüldü [22]. Diğer yandan teorik olarak CoSi_2 için akustik fonon frekansları [100] yönü boyunca Vienna *ab-initio* moleküler-dinamik metodu kullanılarak hesaplandı [23]. Şimdiye kadar bu malzemelerin tam fonon dispersiyon eğrileri teorik veya deneysel olarak hiç araştırılmamıştır. Bu yüzden bu tez

alışmasında MSi_2 ($M=Co, Ni$ ve Fe)’nin yapısal, elektronik ve dinamik özellikleri gelecekte yapılacak araştırmalar için bir temel teşkil edecek şekilde Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT) kullanılarak araştırıldı. YFT’ yi kullanan *ab-initio* metotlarla fononların hesaplanması oldukça önemlidir. *Ab-initio* metotla titreşim frekanslarını elde etmek için ilk önce kristalin dengedeki yapısı bulunur, daha sonra kuvvet sabiti matrisi elde edilir. Bu metotla elde edilen kuvvet sabitleri gerçek atom-atom kuvvet sabitleri değildir. Bunlar bir atom ile diğer bütün periyodik sistemin etkileşimleri arasındaki kuvvetleri ifade eder [24, 25]. YFT son yıllarda malzemelerin dinamik, elektronik, optik, manyetik, ve termokimyasal özelliklerini hesaplamada başarılı ve doğru sonuçlar verdiği için pek çok teorik çalışan araştırmanın ilgi odağı olmuştur. Kristallerin titreşim özelliklerinin bilinmesi onların özısıları, faz geçişleri, elektronik olarak durulma işlemleri, radyasyon yayılması ve soğrulması gibi özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olur.

2. TEORİ

2.1. Giriş

1920’lerde Thomas ve Fermi’nin [26-29] çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [30] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri [31] Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT)’nin temelidir. Bu teorem, çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ ’yi temel değişken kabul eder. Bu tezde çalışılan MSi_2 ($M=\text{Co, Ni ve Fe}$) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerinin belirlenmesi problemi, aslında çok parçacıklı bir sistemin tanımlanıp çözümlenmesi esasına dayanır. Bu bölümde bu tür karmaşık sistemleri modelleyen metotlar tanımlanıp temel teoremlerden, elektronik enerji fonksiyonlarından ve örgü dinamiğinden bahsedilecektir.

2.2. Çok Cisim Problemi

Kristaldeki elektronların ve iyonların davranışları gözönünde bulundurarak N_e , elektron ve N_i , çekirdekten oluşan bir sistemin Hamiltoniyeni

$$H = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

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

$$H\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}). \quad (2.2)$$

Burada $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$, çok cisimli sistemin dalga fonksiyonu ve E sistemin enerjisidir. Eş. 2.1'in karmaşıklığından dolayı çözümü kolaylaştırmak için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi katıhal fiziği ve atom ve molekül fiziğinde çok kullanılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşımla elektron ve çekirdeklerin hareketleri ayrı ayrı incelenir.

2.2.1. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Born-Oppenheimer yaklaşımında çekirdek elektrondan çok daha ağır olduğu için çekirdeğin hareketi, elektronun hareketinden çok yavaş olur. Bu yaklaşıklıkta N_e tane elektronun, hareket etmeyen (sabitlenen) N_i tane çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bu yaklaşım içinde Eş 2.1' de ikinci terim ihmal edilebilir ve en son terim sabit alınır. Born-Oppenheimer yaklaşımında dalga fonksiyonu

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})\chi(\{\vec{R}_I\}) \quad (2.3)$$

şeklini alır. Burada $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonu ve $\chi(\{\vec{R}_I\})$ nükleer dalga fonksiyonudur. $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ parametrik bağımlılığı, çekirdeklerin tek düzen içinde sabitlenmiş ve taban durumda olan elektronların bu durağan potansiyel içinde hareket ettiğini ifade eder. Böylece hamiltoniyen;

$$H_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{\vec{r}_i - \vec{R}_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>1}^{N_i} \frac{1}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \quad (2.4)$$

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

$$H_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E_e(\{\vec{R}_I\}) \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}); \quad (2.5)$$

şeklindedir. Eş. 2.5' deki $\psi_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ elektronik dalga fonksiyonudur. Ortalama bir elektron alanında hareket eden bir çekirdeğin hamiltoniyeni

$$\begin{aligned}
 H_{nuc} &= -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_i} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \\
 &\quad + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\
 &= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_e(\{\vec{R}_I\}) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\
 &= -\sum_{I=1}^{N_i} \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + E_{tot}(\vec{R}_I)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

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

$$E_{tot}(\{\vec{R}_I\}) = E_e(\vec{R}_I) + \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J>I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \tag{2.7}$$

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

$$H_{nuc} \chi(\{\vec{R}_I\}) = E \chi(\{\vec{R}_I\}) \tag{2.8}$$

ile verilir. Burada E elektronik, titreşim, dönme ve geçiş enerjilerini içerir. Bu tezde titreşme-dönme problemi ile ilgilenilmeyip sadece elektronik problemi ile ilgilenilmiştir. Yarıiletkenlerde Born-Oppenheimer yaklaşımı, iyonik titreşim frekanslarının kısmen 10^{13} s^{-1} den az olduğu varsayılarak uygulanır. Elektronların tepki zamanını belirlerken yarıiletkenlerde uyarılmış elektronlar için gerekli enerji

onun temel bant aralığına eşittir. Örneğin bant aralığı 1 eV alırsak, yarıiletkenlerde elektronik hareketin frekansı 10^{15} s^{-1} mertebesinde [32]. Sonuç olarak elektronlar iyonların hareketine aniden tepki gösterebilirler, bu da iyonların hareketinin neredeyse durgun olduğu anlamına gelir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı yaygın bir şekilde kullanılmasına rağmen, her zaman geçerli olmayabilir. Bu yaklaşım elektron ile çekirdeğin hareketi birbirinden ayrılmadığında geçersizdir. Örneğin uyarılmış moleküllerde çekirdek o kadar hızlı hareket ederki, elektron bu hareketi aynı anda farkedemez [33]. Eş. 2.5’de tanımlanan elektronik yapı çözümü için bir çok farklı yaklaşım kullanılır. Örneğin Kuantum kimyasında çok yaygın yaklaşımlardan bir tanesi Hartree-Fock yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın avantajı tek elektron dalga fonksiyonunu içeren bir Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) gözönüne almaz.

Korelasyon hesabı için çok gerçekçi bir metot Configuration Interaction (CI) [34] yöntemidir. Bu metotta Hartree-Fock dalga fonksiyonu ve taban enerji durumu ve uyarılmış durumları içeren Slater determinantlarının bir birleşimini düşünerek sistematik bir iyileştirme sağlar. Buna rağmen çok fazla konfigürasyon olmasından dolayı bu metot çok güç ve uygulanabilirliği birkaç elektronlu sistemlerle sınırlıdır [35].

Quantum Monte Carlo (QMC) metodu ise istatistiksel bir metottur. QMC taban durum enerjileri üzerine zor üst bağlar sağlayan ve elektron korelasyonunu dışarıda sağlayan çok cisim metodudur. Bu metot sistemin büyüklüğüne ve kullanılan gelişmiş bilgisayar sistemlerine bağlı olarak çok gerçekçi sonuçlarıyla güvenilir. Güçlü olmasına rağmen QMC’nin kullanımı son yirmi yıl yeterli ve güçlü bilgisayarların olmayışı nedeniyle sınırlı kalmıştır. Son on yıldır bu metodu geliştirmek için yeni yeni çabalar sarfedilmeye başlanmıştır [36, 37].

2.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (YFT)

Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için N_e tane elektron ele alalım. Bu elektronların bir dış $v(\vec{r})$ potansiyelinde hareket ettiğini düşünelim. Birinci Hohenberg-Kohn teoreminde [30] dış $v(\vec{r})$ potansiyeli $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ile belirlenir. $n(\vec{r})$ 'yi ise elektronların sayısı belirler. Ayrıca $n(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir. $E_v[n]$, toplam enerji fonksiyonu

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.9)$$

ile verilir. Eş. 2.9' deki $F_{HK}[n]$;

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.10)$$

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

$$E_v[n] = T[n] + E_{ext}[n] + E_{ee}[n] = F_{HK}[n] + E_{ext}[n] \quad (2.11)$$

minimize eder. Eş 2.11'deki $E_{ext}[n]$, dış $v(\vec{r})$ potansiyelinden kaynaklanan enerjidir. Eğer biz $E_v[n_0]$ 'ı taban durum enerjisi ve $n_0(\vec{r})$ 'yi taban durum elektron yoğunluğu gibi yazabilirsek ikinci Hohenberg-Kohn teoremi varyasyonel prensibini sağlamış olur. Bir deneme $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu için $n(\vec{r}) \geq 0$ ve $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N_e$ olmak üzere

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \geq E_v[n_0] \quad (2.12)$$

$$\int v(\vec{r})n_0(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n_0(\vec{r})] = E_v[n_0] \quad (2.13)$$

şeklindedir. $E_v[n]$ 'nin diferansiyeli alınır, varyasyonel prensibi;

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \left[\int n(\vec{r})d\vec{r} - N_e \right] \right\} = 0 \quad (2.14)$$

Euler Lagrange denklemini,

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.15)$$

ile verir. Burada μ Lagrange çarpanıdır. Eğer $F_{HK}[n]$ kesin formu bilinirse Eş. 2.14 taban durum elektron yoğunluğu için doğru denklemdir. $F_{HK}[n]$ için açık bir form (yaklaşım veya tam doğru) elde edilir. Bu metodu bazı sistemlere uygulayabiliriz. YFT'nin bu önerisinden sonra Kohn ve Sham Eş. 2.14 denkleminin varyasyonel prensibine uygulamak için bir yöntem önerdiler.

2.3.1. Kohn-Sham denklemleri

Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyonelini minimize eden eşitlikler

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.16)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.17)$$

şeklindedir. Hesaplamaları basitleştirmek için Kohn ve Sham [31] kinetik enerji fonksiyonu $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok iyi bilinmiyordu, bu fonksiyonel

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] \quad (2.18)$$

şeklindedir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir ve Eş. 2.18'de

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

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

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \sum_i^{N_{occ}} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.20)$$

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

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.21)$$

gerekir. Şimdi $\Omega[\{\psi_i\}]$ fonksiyoneli N_{occ} orbitalleri ile

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E_v[n] - \sum_i^{N_{occ}} \sum_j^{N_{occ}} \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

tanımlayalım. Burada ε_{ij} , Eş. 2.21 denklemini kurmak için Lagrange çarpanıdır. $E_v[n]$ minimum olması için,

$$\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0 \quad (2.23)$$

olması gerekir. Bu da

$$h_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad (2.24)$$

eşitliğini sağlar. Eş. 2.24'deki $v_{eff}(\vec{r})$;

$$\begin{aligned} v_{eff}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \\ &= v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \\ &= v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

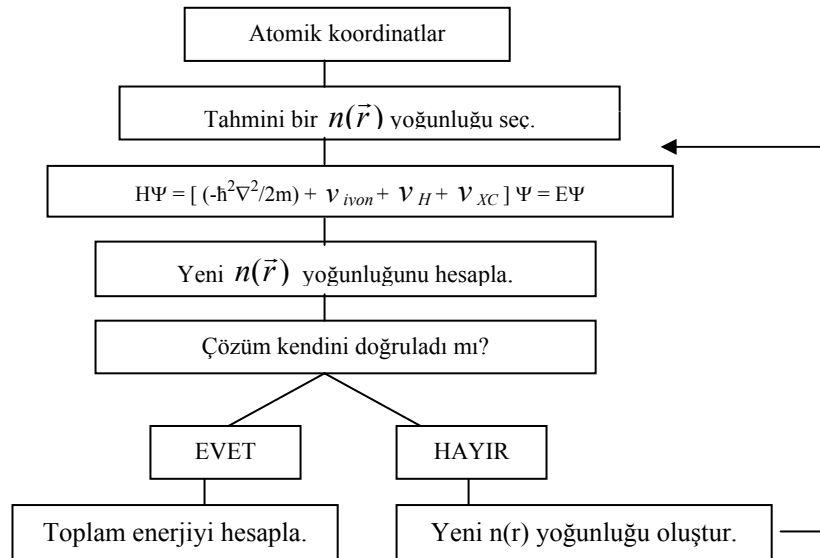
çözülmesiyle Eş. 2.15'i sağlayan $n(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

bulunur. Yukarıdaki Eş 2.25, Eş 2.26 ve Eş 2.27 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [31]. Eş 2.26'deki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni (H_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu doğrulama işlemi aşağıdaki algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir. Bu tezde bilgisayarla yapılan hesaplamalarda Şekil 2.1'de görülen algoritma diyagramı kullanılmıştır [38, 39]. Kullanılan program, verilen $n(\vec{r})$ yoğunluklarını kullanarak enerjinin minimum değerini aldığı değeri bulmaya çalışmaktadır. Enerjinin minimum değerini veren $n(\vec{r})$ fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur ve bundan sonraki işlemler bu değer esas alınarak yapılır. Bu denklemlerin öz-uyumlu olarak çözülmesi gerekir. Bundan sonra toplam enerji,

$$E_e = \sum_i^{N_{occ}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.28)$$

eşitliğinden hesaplanır.



Şekil 2.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı

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

2.3.2. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemleri, $T_s[n]$ kinetik enerjiyi doğru bir şekilde içine aldığı bile $E_{xc}[n]$ değiş-tokuş korelasyonu hala belirsizdir. YFT'de değiş-tokuş korelasyon terimini belirlemek için en yaygın kullanılan yaklaşım YYY'dır. Bu yaklaşımda uzayın her noktasında değiş-tokuş korelasyon enerjisi homojen elektron gazı ile yer değiştirilir. YYY'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{YYY}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.29)$$

şeklindedir. Bu yüzden potansiyel

$$v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{YYY}[n]}{\partial n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + \frac{n(\vec{r}) \partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}}{\partial n(\vec{r})} \quad (2.30)$$

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

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.31)$$

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

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}} n(\vec{r}) = \varepsilon_x^{\text{hom}} n(\vec{r}) + \varepsilon_c^{\text{hom}} n(\vec{r}) \quad (2.32)$$

iki kısma ayrılır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verildi. Bu fonksiyonel [40]

$$\varepsilon_x^{\text{hom}} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (2.33)$$

şeklindedir. $\varepsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur ve QMC hesaplamalarında Ceperly ve Alder [41] tarafından verilmiştir. Bu değerler $\varepsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r}))$ için analitik bir form elde etmek için interpolate edilir. En yaygın kullanılan yöntem Perdew ve Zunger [42] tarafından kuruldu ve bu tez çalışmasında da bu yöntem kullanıldı. Spini polarize olmayan sistemler için Perdew ve Zunger [42] in parametrizasyonu

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{\text{hom}} &= -0.1423 \left(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s \right)^{-1} & r_s \geq 1 \\ &= -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s & 0 \leq r_s < 1 \end{aligned} \quad (2.34)$$

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

2.3.3. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY)

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

$$E_{xc}^{GEY}[n] = \int F_{xc}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (2.35)$$

şeklindedir. Eş 2.35'deki F_{xc} fonksiyonelinin çeşitli formları bir çok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Becke [43], Perdew [44] (BP), Lee-Yang-Parr [45], Perdew ve Wang[46], Perdew ve Vosko [47] ve Perdew-Burke ve Ernzerhof [48, 49] (PBE) örnek olarak gösterilebilir. Genelleştirilmiş eğim yaklaşımında, değiş-tokuş korelasyon enerjisi bir F_{xc} faktörü YYY üzerine eklenerek

$$E_{xc}^{GEY}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}} F_{xc}(r_s, s) d\vec{r} \quad (2.36)$$

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

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (2.37)$$

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

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

$$F_c^{PBE}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] = \int n(\vec{r}) [\varepsilon_c^{\text{hom}}(n(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r} \quad (2.38)$$

ile ifade edilir. Eş 2.38'deki

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (2.39)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-e_c^{\text{hom}}/\gamma} - 1} \quad (2.40)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \quad (2.41)$$

şeklinde tanımlanır ve ayrıca $t = \frac{\nabla n}{2k_s n}$ ise diğer boyutsuz bir yoğunluk gradiyentidir.

2.3.4. YYY-GEY sınırlılıkları

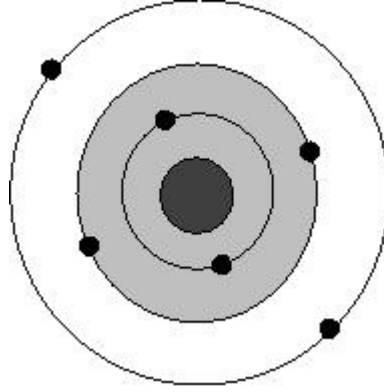
YYY'ı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi bir çok sistemin deneye yakın taban durum özelliklerini (bağ uzunlukları, kohesif enerjileri) belirleyebilmesindendir. Yapılan hesaplamalarda bağ enerji değerleri deneysel değerlerden büyük; örgü sabiti değerleri ise deneysel değerlerden küçük sonuçlar vermektedir. YYY, yüzey, arayüzey ve dinamik hesaplamalar için fonon dispersiyon bağıntısı hesaplamalarında iyi sonuçlar vermektedir [50-52]. Bunun yanında dielektrik sabitleri ve buna bağlı büyüklüklerin hesaplamalarında, ayrıca zayıf bağlarda ve özellikle Hidrojen bağlarında [53] çok iyi sonuçlar vermemektedir.

Yarıiletkenlerde hem YYY, hemde GEY uygulandığında bant aralığı düşük hesaplanmaktadır. Bunun sebebinin YFT'nin kendisinde olduğu iddia edilmesine rağmen YFT'nin tam çözümünün yapılabileceği de açık bir sorudur. Eğer tam çözüm yapılabilirse daha doğru sonuçlar verecektir. Bant aralığı hesaplamalarında, tam değişim ve zamana bağlı YFT (ZB-YFT) [54, 55] ve Green Fonksiyonu (GW) metodları daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu metotlar uygulama aşamasında pahalı bilgisayar sistemlerini gerektirir.

Son yıllarda gradiyent-düzeltilmeli fonksiyoneller kullanılmaya başlandı. Özellikle hidrojen bağlarının tanımlanmasında BLYP [45, 56] iyi sonuçlar vermiştir [57]. Katılarda ve moleküllerde GEY hesaplarında bağ uzunlukları deneysel sonuçlardan büyük, hacim modülü ise küçük çıkmaktadır. Reaksiyon bariyerleri hesaplarında GEY'de daha iyi sonuç verir [58, 59]. Yüzey enerji hesaplamalarında ise YYY'dan daha düşük sonuçlar vermektedir. Bunun sebebi muhtemelen GEY'nin zayıf bağlar öngörmesinden olabilir.

2.3.5. Pseudo potansiyel metodu (PP)

Bu metodun temel unsurları 1966'da Harrison tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır [60]. Bu kısımda, bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir [61, 62].



Şekil 2.2. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir

Bir atom çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar, kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir. Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 2.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olduğunu varsayalım. Pseudo potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiç bir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için Eş. 2.2'de verilen Schrödinger denkleminde yararlanabiliriz. Eş. 2.2'de yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile,

iyon korlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılabilir[61, 62].

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.42)$$

Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.43)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece Eş. 2.42 ve Eş. 2.43'den yararlanarak Eş. 2.2 yeniden yazılırsa,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \phi = \varepsilon \phi \quad (2.44)$$

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

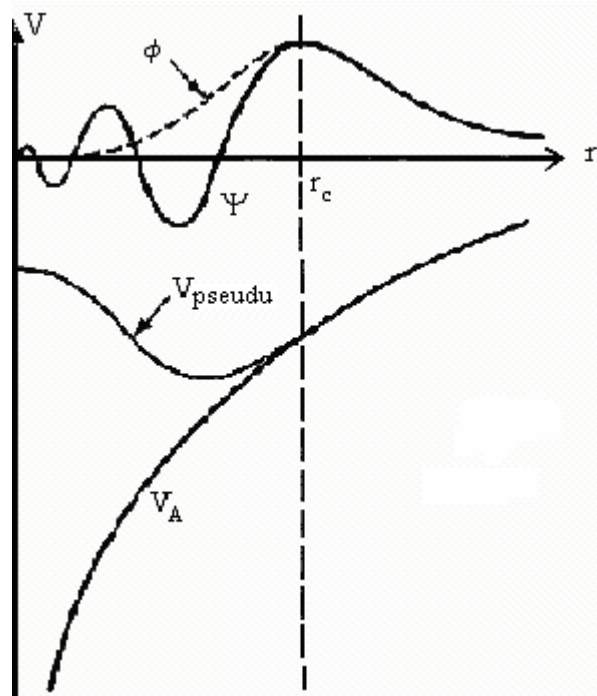
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon \phi \quad (2.45)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon \phi \quad (2.46)$$

yazılabilir. Eş. 2.45'deki V_R , itici bir potansiyel operatörüdür ve Eş. 2.44 denkleminde belirlenir. Eş. 2.46'deki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar ile onlardan bağımsız olarak Artencik tarafından yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [63].

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.47)$$

Bu potansiyel V_{ps} , itici bir potansiyel olan V_R ile etkin bir potansiyel olan V_A 'nın birbirleriyle yaptıkları etkileşmelerden oluşan zayıf etkili bir potansiyeldir. Bu şekilde tanımlanan V_{ps} potansiyeline pseudo potansiyel ve ϕ 'ye de pseudo dalga fonksiyonu denir. Bu potansiyel kısa menzilli bir potansiyeldir ve Şekil 2.3'den de görüldüğü gibi çabuk yakınsadığı için, dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir. Ayrıca şekildeki r_c kor bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse kor bölgesi dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynısıdır.



Şekil 2.3. Pseudo potansiyel ve dalga fonksiyonu

2.3.6. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

Momentum uzayında, Eş. 2.46

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\vec{r}) = \varepsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\vec{r}) \quad (2.48)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki $\vec{r}$, elektronların pozisyonunu; $\vec{q}$, 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} pseudo potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(\vec{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [64].

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.49)$$

Son denklemdaki $\vec{G}$, ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini pseudo potansiyellerle çözmek elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak alındı. Aradığımız pseudo potansiyele yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. n bandındaki, $\vec{q}$ dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0\Omega}} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.50)$$

Eşitlikte görülen $N_0\Omega$ ifadesi, kristalin hacmidir. Elektronik dalga vektörü $\vec{q}$, Brillouin bölgesi boyunca aynıdır. Seçtiğimiz düzlem dalgaların sayısı, kinetik enerjinin daha üzerinde bir durdurma enerjisini meydana getirecek şekilde olmalıdır.

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Eş. 2.49 ve Eş. 2.50'yi Eş. 2.48' de yerlerine yazıp düzenlersek,

$$\sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (2.51)$$

elde edilir. Eş. 2.51 bazı matematiksel işlemler sonunda

$$\sum_{\vec{G}} A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (2.52)$$

eşitliğine dönüşür. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [61, 62].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (2.53)$$

2.4. Katların Örgü Dinamiği

Bir kristal yapıda atomların denge konumları, kristal boyunca aynı desen tekrar edecek şekilde düzenlenir. Bu düzende atomların yerleri kolay bir şekilde belirlenebilir. Kristalin periyodikliği matematik tekniklerle incelikli bir şekilde tanımlanabilir. Pek çok kristalin atomik yapısı yüksek bir simetriye sahip olması ile karakterize edilebilir. Çoğu zaman kristal yapılar gösterdikleri simetriye göre sınıflandırılır. Üç boyutlu bir kristalde 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,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.54)$$

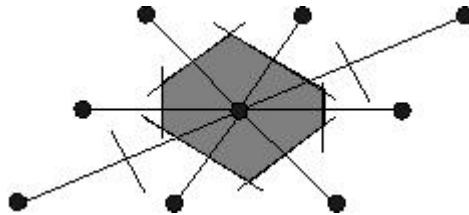
şeklinde. Buradaki n_1 , n_2 ve n_3 tamsayılarıdır. Herhangi iki $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{u_1, u_2, u_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Buna göre kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu vektörlerle oluşturulur. Bir örgü öteleme operasyonu,

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2.55)$$

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 paralel kenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre, kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. Bu hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir ve bu hacim aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\Omega = |\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.56)$$

Başka bir birim hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Wigner-Seitz hücresi, paralel yüzlü birim hücresinin bir alternatifi olarak pek sık kullanılır. Wigner-Seitz hücresinde örgü noktalarından biri hücrenin merkezinde bulunur ve hücredeki her bir noktanın merkeze uzaklığı, herhangi bir başka noktaya olan uzaklığından daha kısadır. 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. İki boyutta bu doğrular bir düzlem, üç boyutta ise ortadikme düzlemleri bir hacim (birim hücre) belirler. Paralelyüzlü birim hücre kübik ise, o zaman Wigner-Seitz hücreside kübiktir. Öteki hallerde, Wigner-Seitz hücresi paralelyüz hücresinden daha fazla yüzlere sahip olur, bu yüzden de çok karışık görünümlü olurlar.



Şekil 2.4. Wigner – Seitz ilkel hücresi

Kristallerin çoğu yüksek mertebeden simetriye sahiptirler. Bazı simetriler, bir kristalin periyodik örgüsünün tabiatında mevcuttur ve örgüler sahip oldukları simetrilere göre sınıflandırılırlar. Bir simetri işlemi sonunda her örgü noktası, aynı görünüm ve komşuluklara sahip olmalıdır. Öteleme simetrisi, dönme simetrisi ve ayna simetrisi simetri çeşitleri arasında sayılabilir.

2.4.1. Ters örgü vektörleri

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ vektörleri ile belirlenmiş bir normal kristal örgüyü, bütün geometrik özellikleri ile temsil edebilecek şekilde bir ters örgü ile gösterebiliriz. Katıhal fiziğinde ters örgü bir kristalin elektronik, titreşim özelliklerini incelememiz için gerekli olan dalga vektörlerinin bulunmasını sağlar [65]. Ters örgü vektörü $\vec{G}$,

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} n_j \vec{b}_j \quad (2.57)$$

ile ifade edilir. Burada n_j değerleri tamsayı değerlerdir, $\vec{b}_j$ değerleri ise, ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Birim hücrenin, gerçek ve ters örgüsünün hacimleri sırasıyla

$$V_C = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad V'_C = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.58)$$

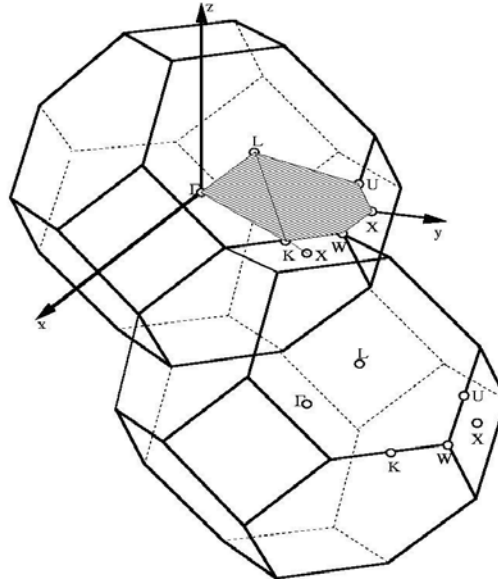
şeklinde verilir. İfadede yer alan $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ nicelikleri, bildiğimiz gerçek örgünün temel örgü vektörleridir. Bunları kullanarak ters örgü için temel örgü vektörleri $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ gerçek örgünün yer değiştirme vektörleri cinsinden yazılırsa

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_C} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.59)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu tezde çalışılan MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) bileşikleri yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir. Yüzey merkezli kübik yapının ters örgüsünün temel örgü vektörlerini birim vektörler ve örgü sabiti cinsinden aşağıdaki gibi

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{2\pi}{a}(-i + j + k) \\
\vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{2\pi}{a}(i - j + k) \\
\vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{V_C}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{a}(i + j - k)
\end{aligned} \tag{2.60}$$

yazılabilir. Birinci Brillouin bölgesi, ters örgünün orijininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacimdir. Birinci Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Yüzey merkezli örgü için Birinci Brillouin bölgesi Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Buradaki taralı bölge Birinci Brillouin bölgesinin 1/48’i olan indirgenmiş Birinci Brillouin bölgesini gösterir [61]. Bu bölgenin sadece 1/48’i farklı noktalar içerir. Birinci Brillouin bölgesinin tamamı bu taralı bölge ile doldurulabilir. Bölge içinde yer alan diğer noktaların simetrik olarak eşdeğerleri bu 1/48’lik kısımda vardır.



Şekil 2.5. Yüzey merkezli kübik için Birinci Brillouin bölgesi

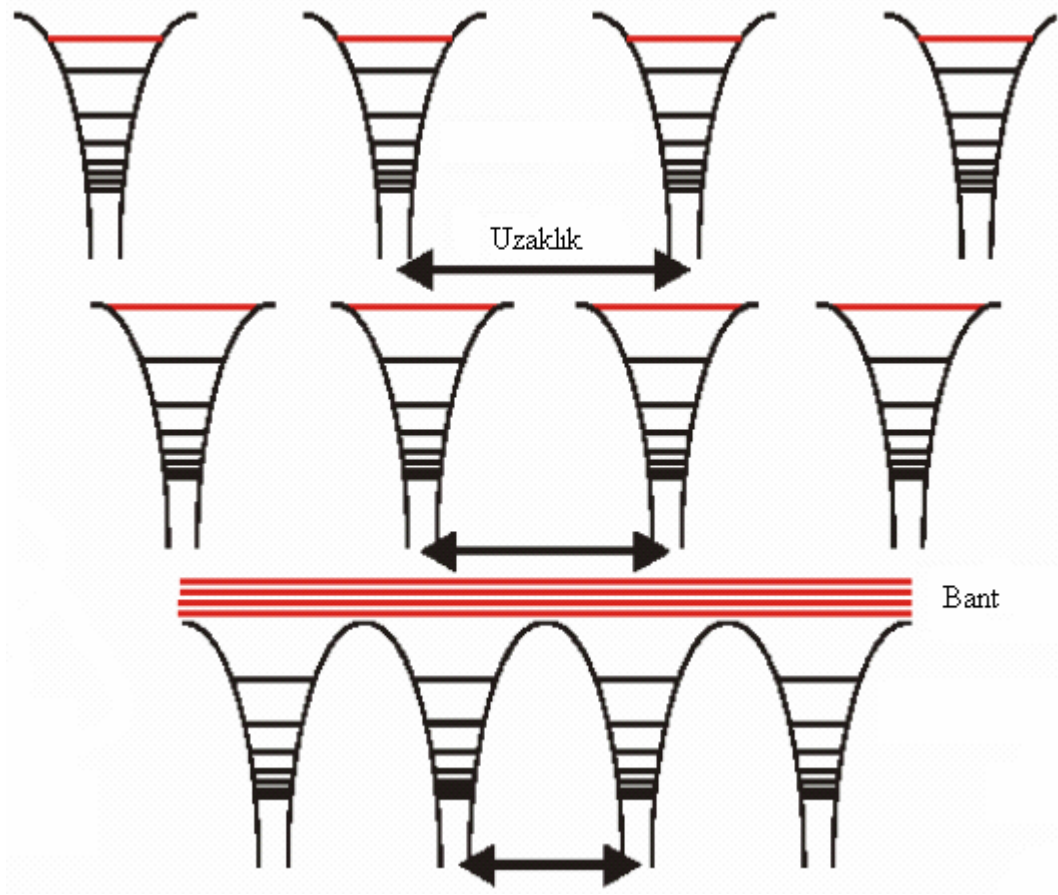
Şekil 2.5’deki Γ , L, K, X, W, U noktaları temel simetri noktaları olarak adlandırılır. Temel simetri yönlerinin gösterilişi

$$\begin{aligned}
\Delta &= \Gamma(0,0,0) - X(0, \frac{2\pi}{a}, 0) \\
\Sigma &= \Gamma(0,0,0) - K(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0) \\
\Lambda &= \Gamma(0,0,0) - L(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})
\end{aligned} \tag{2.61}$$

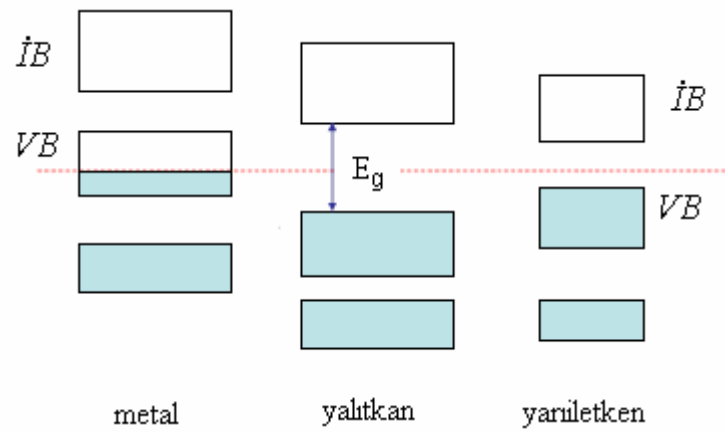
şeklindedir.

2.5. Kristallerin Elektronik Bant Yapısı

Bir kristaldeki bant yapısı bant elektronları ile periyodik iyon potansiyelleri arasındaki etkileşme ile açıklanır. İki atomun bir araya gelip bir molekül oluşturduğunu varsayalım. Atomlar birbirlerinden uzaktayken bir atoma ait elektron (1s, 2s,...) düzeylerinden sadece birinde bulunur. Elektron her iki atomda da bu düzeyde olabileceği için bu düzeye iki kez katlı yani aynı enerjiye sahip iki dalga fonksiyonu bulunur. Atomlar birbirlerine yaklaşp elektron dağılımları örtüşmeye başladığında bu katlılık ortadan kalkar ve enerjileri farklı iki düzey oluşur. Şimdi ise birbirinden uzakta üç atom ele alalım. Bu durumda her atomik düzey üç kez katlı yani elektronun üç farklı atoma ait oluşunu temsil eden, aynı enerjili üç dalga fonksiyonu olur. Atomlar birbirlerine yaklaştırıldığında bu üç kez katlı düzeyler ayrışır ve enerjileri farklı üç durum elde edilir. Bunu genelleştirirsek birbirinden uzakta N atomlu sistemin her bir elektron düzeyi N kez katlı olsun, atomlar birbirlerine yaklaştığında katlı enerjiler birbirinden ayrılarak sonlu bir enerji aralığına yayılır. Atomlar arası uzaklık büyükken N kez katlı olan bir atomik düzey enerjileri farklı N sayıda düzeye ayrışacaktır. Sık aralıklarla dizilmiş bu N sayıda enerji düzeyi kümesine enerji bandı denir. Şekil 2.6'da katıların bant oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Katılarda bant oluşumu



Şekil 2.7 Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi metallerde Fermi enerjisi (E_F) izinli bir bant içinde bulunur, yalıtkanlarda ise bantlar elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş olup

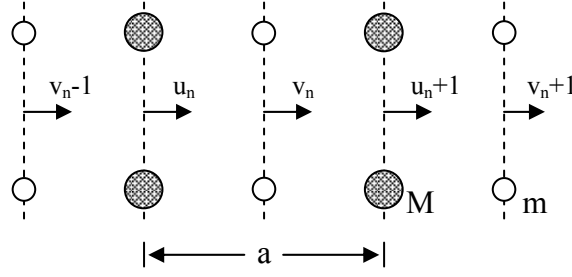
bunun üzerindeki bant ise tamamen boştur ve bu iki bant birbirinden uzun bir E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmıştır. E_F bu yasak enerji aralığında yer alır. Yalıtkanlarda bir elektronun yakınında geçebileceği izinli bir enerji düzeyi olmadığı için elektrik iletkenliği göstermezler. Metallerde ise bir çok izinli durum bulunduğundan metaller elektrik iletkenliği gösterirler. Bir yarıiletkenin bant yapısı yalıtkanın bant yapısıyla aynı olmasına rağmen yasak enerji aralığı daha azdır. Bu yüzden valans bandından iletkenlik bandına elektron geçebilir. Böylece elektron iletkenlik bandında bir çok izinli enerji seviyesi bulduğunda yarıiletken elektrikçe iletken olur.

2.6. Fononlar ve İki Atomlu Örgüde Örgü Titreşimleri

Fononların titreşim özelliklerinin ve enerjilerinin incelenmesi katıhal fiziği için son derece önemlidir. Isı ısıtması, ısı iletimi, ısısal genleşme ve elektron-fonon etkileşimi gibi özellikler fononlar ile doğrudan ilgilidir. Örgü titreşimlerinin enerji kuantumuna elektromanyetik dalgalarındaki fotona benzer olarak fonon adı verilir. Bir örgü dalgasının enerjisi $\hbar\omega$ ile ifade edilir. Fononların enerjileri $\hbar\omega$ katları şeklinde değişir. Kristallerdeki elastik dalgalar fononlardan oluşur. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklardır. Bu nedenle aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Fononların ortalama dolum sayısı olarak adlandırılan $\langle n(q, k) \rangle$ da; $\vec{k}$ modundaki $\vec{q}$ dalga vektörlü ortalama fonon sayısı şeklinde

gösterilmektedir. Buna göre; $\langle n(q, k) \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega/k_B T)] - 1}$ şeklinde ifade

edilir. Bir fononun enerjisi; ω açısal frekanslı elastik bir titreşim modu için $\hbar\omega$, momentumu ise $\hbar k$ 'dır. Bu $\hbar k$ momentumuna fononun kristal momentumu denir [66]. Şimdi bir örgüde örgü dalgalarının oluşumunu inceleyelim, Şekil 2.8'de iki atomlu bir örgü gösterilmiştir.



Şekil 2.8. İki atomlu kristal yapıdaki atomik düzlemlerin yer değiştirmeleri

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

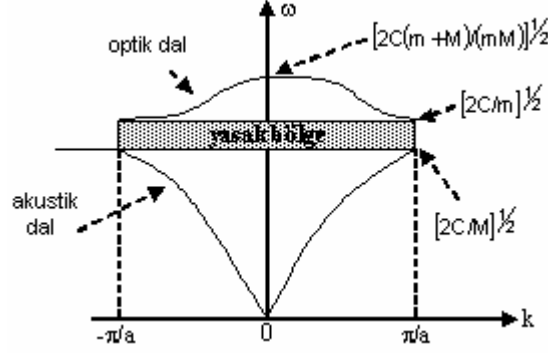
$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -C(2u_n - v_n - v_{n-1}) \quad (2.62)$$

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

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

$$\omega^2 = C\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right) \pm C\left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m}\right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm}\right]^{1/2} \quad (2.63)$$

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



Şekil 2.9 İki atomlu örgünün dispersiyon eğrisi

Şekil 2.9'daki dispersiyon grafiğinde de görüldüğü gibi optik modlar ile akustik modlar arasında boşluk vardır. Örgü dalgalarının enerjileri kuantumludur. Örgü dalgalarının enerjileri sürekli olsaydı bu enerji aralığı oluşmazdı. Eş. 2.63 'de $k \rightarrow 0$ giderken optik ve akustik modlar için ifadeler

$$\omega^2 = \left[\frac{2C(M+m)}{mM} \right] \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.64)$$

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

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

$$\omega^2 \approx \frac{2C}{m} \quad (\text{Optik dal}) \quad (2.65)$$

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

olur. Birinci Brillouin bölgesi sınırlarında optik dal minimum ve akustik dal maksimumdur. Şekil 2.9'da da görüldüğü gibi akustik ve optik dallar arasındaki fark ($k=0$) civarında net bir şekilde görülmektedir [66].

2.7. Üç Boyutta Örgü Dinamiği

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücrede n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu Eş 2.54'e benzer şekilde

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.66)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre; $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. $l=(0,0,0)$ orjin olmak üzere, örgü vektörü $\vec{R}_L$, ($\{\vec{a}_l\}$ baz vektörleri cinsinden). Eş. 2.55' deki gibi

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.67)$$

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

$$\vec{\tau}_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_l^i < 1 \quad (2.68)$$

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

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + \vec{u}_i(\vec{R}_L) \quad (2.69)$$

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{ij} \vec{u}_i(\vec{R}_L) \cdot C_{i,j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) \cdot \vec{u}_j(\vec{R}_{L'}) + \sigma(u^3) \quad (2.70)$$

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

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{d\varepsilon}{du_{\alpha i}(\vec{R}_L)} \right|_0 \quad (2.71)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}_{L'}) = \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}_L) \partial u_{\beta j}(\vec{R}_{L'})} \right|_0 \quad (2.72)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.72' deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.70' de $\partial u_{\alpha i}(\vec{R})$ ' ye göre türevi, $\vec{R}_i$ konumundaki bir atomun üzerine etkiyen kuvvete eşittir;

$$\vec{F}_i(\vec{R}) = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_i(\vec{R})} = - \sum_{R', j} C_{i,j}(\vec{R}, \vec{R}') \cdot u_j(\vec{R}') + \sigma(u^2) \quad (2.73)$$

Eş. 2.72 ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\vec{R} - \vec{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{R', j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') = 0 \quad (2.74)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 2.73' e göre klasik hareket denklemi,

$$M_i \ddot{u}(\vec{R}) = - \sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R} - \vec{R}') u_j(\vec{R}') \quad (2.75)$$

şeklindedir. Eş. 2.75' nin çözümü

$$u_i(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - i\omega t} \quad (2.76)$$

formunda yazılabilir ve $\vec{q}$ 'nun izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 2.75' de, Eş. 2.76 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = - \sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_j \quad (2.77)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.78)$$

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

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \left(\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \right)^T \quad (2.79)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.80)$$

hermitik özellik gösterir [67]. Eş. 2.77' in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde her bir $\vec{q}$ noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\vec{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega^2(\vec{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m(\vec{q})$

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

$$\sum_i \left(u_{i,\vec{q}}^m\right)^* u_{i,\vec{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.81)$$

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

sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.8. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [68, 69]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkiyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [70, 71] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [72].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkiyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$), $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r}. \quad (2.82)$$

Burada $\varepsilon_{\bar{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\bar{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 2.82' den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\bar{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + \sum_j \frac{\partial n_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\bar{\lambda}^2) \quad (2.83)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\bar{\lambda}} = \varepsilon_o + \sum_i \lambda_i \int n_o(\vec{r}) \frac{\partial V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \\ + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\bar{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.84)$$

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

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} = C_{ai, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}') = C_{ai, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}') + C_{ai, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') \quad (2.85)$$

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

$$C_{ai, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \quad (2.86)$$

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

$$\varepsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \vec{\tau}_i + \vec{R}' - \vec{\tau}_j|} \quad (2.87)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\varepsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 2.87' nin toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\varepsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (2.88)$$

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

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (2.89)$$

potansiyeldir. Eş.2.88' deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}$; $\vec{R}$ 'deki birim hücre içinde bulunan i .iyonun α -

yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisiidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (2.90)$$

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

$$\begin{aligned}\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{q}) = & \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q}+\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q}+\vec{G})^2/4\eta}}{(\vec{q}+\vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{G})(\tau_i-\tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \\ & - \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G}(\tau_i-\tau_l)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij}\end{aligned}\quad (2.91)$$

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

$$\tilde{C}_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta i \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_o(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta i \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (2.92)$$

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

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.93)$$

olmak üzere; $\partial n/\partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 2.91 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.94)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütledir.

2.9. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İçinde Lineer Tepki

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

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \frac{\langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} \rangle \langle \psi_{c,\vec{k}+\vec{q}} | \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle}{\mathcal{E}_{v,\vec{k}} - \mathcal{E}_{c,\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.95)$$

elde edilir. Burada $\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\Delta n(\vec{r})$ 'nin Fourier dönüşümü, Ω birim hücrenin hacmini, v ve c sırasıyla valans ve iletkenlik bandını ifade eder. Toplama ise birinci Brillouin bölgesindeki bütün $\vec{k}$ 'lar üzerindendir. Burada valans ve iletkenlik bandları bir yasak enerji aralığı ile birbirlerinden ayrılmıştır. Diğer bir değişle eğer Δn bilinirse ΔV_{SCF} Eş. 2.93' in lineerize edilmesiyle,

$$\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = V_{bare}^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \Delta n(\vec{r}) \left[\frac{dv_{XC}}{dn} \right]_{n=n_0(\vec{r})} \quad (2.96)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_0 pertürbe olmamış elektron yoğunluğudur. Eş. 2.95 ve Eş. 2.96 bir sistemin formudur ve iteratif olarak çözülebilir.

Verilen $\vec{q}$ 'nun pertürbasyonuna karşı lineer tepki sadece $\vec{q} + \vec{G}$ dalga vektörünün Fourier bileşenlerini içerir. Hesaplamalarda kolaylık için Eş. 2.95' in iletim bandları üzeri toplamından kaçınılmak istenir. Dolayısıyla Eş. 2.95 tekrar düzenlenirse

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_{c,v} \langle \psi_{v,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c G(\mathcal{E}_{v,\vec{k}}) P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} | \psi_{v,\vec{k}} \rangle \quad (2.97)$$

elde edilir. Burada P_c , iletkenlik durumu üzerindeki izdüşümdür. $G(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - H_{SCF}}$

ise pertürbe edilmemiş sistemin tek-elektron Green fonksiyonudur. $\Delta V_{SCF}^{\vec{q}}$ ifadesi yerel olmayan bir operatör olduğu durumlarda Eş. 2.97,

$$\Delta \tilde{n}(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{N\Omega} \sum_{\vec{k}} \sum_v \left\langle \psi_{v,\vec{k}} \left| e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} P_c \right| \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} \right\rangle \quad (2.98)$$

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

$$\left(\varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right) \Delta \psi_{v,\vec{k}+\vec{q}} = P_c \Delta V_{SCF}^{\vec{q}} \psi_{v,\vec{k}} \quad (2.99)$$

Eş. 2.98 ile verilen lineer sistem, $\left| \varepsilon_{v,\vec{k}} - H_{SCF} \right|$ determinantının yok olması nedeniyle sonsuz çözüm içerir.

2.10. Fonon Frekanslarının Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu

Durum yoğunluğu, bir kristal yapıda birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{q}$ dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu gösterir. Bu her frekansın durum yoğunluklarını gösteren eğrilerin bulunduğu bir grafikte ifade edilir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir [65]. Daha sonra

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.100)$$

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

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \theta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (2.101)$$

Bu ifadede hesaplanan frekans farkı $|\omega - \omega(\vec{q})| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\theta = 1$ olur; diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0.005 THz$ olarak alınır. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığı için uzun zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur. Bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir [65].

2.11. Hellman-Feynman Teoremi

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

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.102)$$

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

$$E = \langle \Psi | H_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.103)$$

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

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

$$F_i = - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| H_{KS} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \middle| H_{KS} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.104)$$

şeklinde yazılabilir. Bununla birlikte H_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur. $H_{KS} \Psi = E \Psi$ eşitliğinden yararlanarak Eş. 2.104'i basitleştirebiliriz.

$$F_i = - \left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \right] \quad (2.105)$$

Eşitliğin ilk iki terimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.106)$$

Son eşitlikteki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabit olacaktır. Bu nedenle türevinden sıfır gelecektir. Böylece enerjinin birinci türevi, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur [64].

$$F_i = - \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial H_{KS}}{\partial x_i} \middle| \Psi \right\rangle \quad (2.107)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [70, 71]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

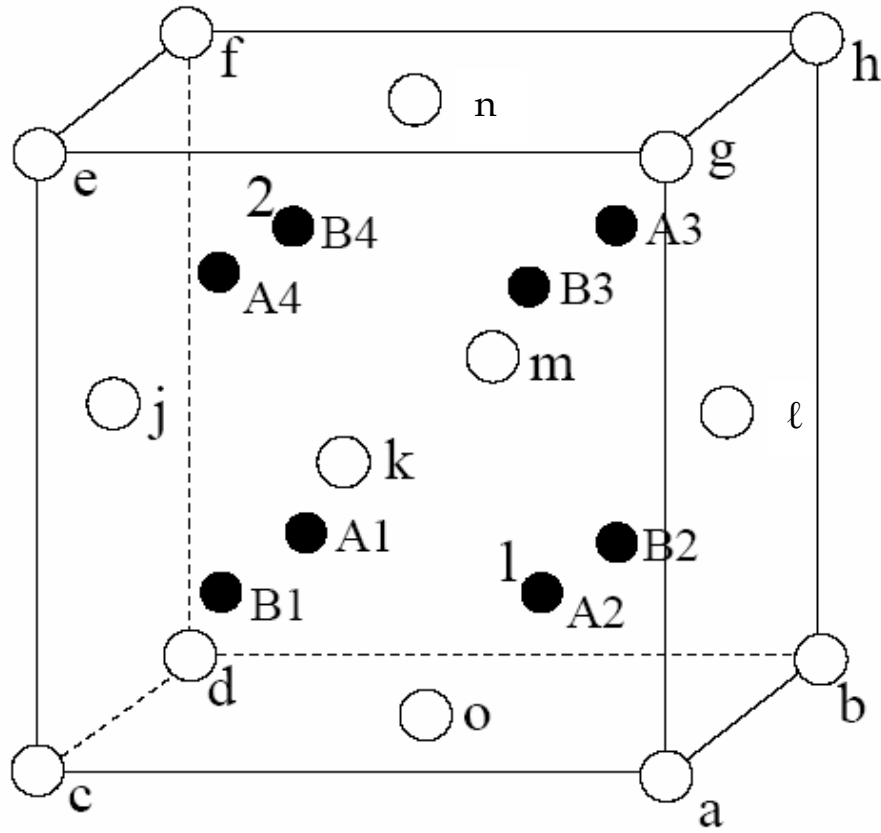
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) Bileşikleri

Geçiş-metal silikatlarının ilginçliği, iki önemli özelliği üzerine dayanır. Bunlar;

- i) Elektriksel dirençleri genellikle metalik davranış gösterir ve oda sıcaklığında öz direnç değerleri 15-150 $\mu\Omega$ -cm civarındadır.
- ii) Yüksek sıcaklıkta kararlılıklarını korurlar ve oksitlenmeye karşı dirençlidirler.

Bu iki özelliğinden dolayı ilk olarak, bu yüzyılın başında elektrik fırınları için ısıtma elemanı olarak kullanılmaya başlandı [73], daha sonra 1950'lerde bu malzemeler roket ve jet yapımında kullanıldı [74]. Oksidasyona karşı davranışının mükemmelliği, SiO_2 'nin koruyucu tabakasının oluşumu üzerine dayanıyordu. Periyodik tablonun ortasında yer alan geçiş metalleri ile oluşturulan bazı silikatlar, yarıiletken teknolojisinde de düşük sıcaklık katsayıları yüzünden çok sık tercih edilmektedir. 1970'lerde Si tabanlı entegre devrelerdeki ince filmlerde elektriksel iletkenlik için uygulama alanı bulan bu malzemeler cihaz boyutlarındaki küçülmeyi sağlamıştır [75]. Son yıllarda GMS ince filmler üzerine bir çok araştırma yapılmaya devam edilmektedir [76, 77]. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) bileşikleri çok iyi bilinen CaF_2 yapıdadır. Bu kristal yapı Şekil 3.1' de gösterildi. Burada a-o harfleri ile etiketlenen atomlar M (M=Co, Ni ve Fe) atomlarıdır. A1-A4 ile etiketlenen atomlar birinci Si atomlarıdır, B1-B4 ile etiketlenen atomlar ise ikinci Si atomlarıdır. 1 ve 2 ile etiketlenen atomlar sırasıyla (0.25,0.25,0.25) ve (0.75,0.75,0.75) koordinatlardaki Si atomlarıdır.



Şekil 3.1. MSi_2 ($M=Co, Ni$ ve Fe)’nin kristal yapısı

3.2. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)

PWSCF, pek çok kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların YFT ve YFPT içerisinde düzlem dalga baz setlerini ve pseudo potansiyelleri kullanarak hesaplayan bir programdır. Program, S. Baroni ve arkadaşları [78] tarafından geliştirilmiştir. Bu program;

- i) Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerini,
- ii) Atomik kuvvetleri, zorlanmaları, yapısal kararlı durumları belirlemede,
- iii) Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmaları,
- iv) Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- v) Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörleri hesaplamada,
- vi) Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,

vii) Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
viii) Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,
çok başarılı sonuçlar vermektedir. Bu program hem klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) pseudo potansiyeller hem de Ultrasoft (Vanderbilt) pseudo potansiyeller kullanarak, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle periyodik bir kristalin elektronik bant yapısını, yük yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplar. Program periyodik örgü korları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

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

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

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$, elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. PWSCF kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam

enerjiyi hesaplamak için Eş. 2.27 kullanarak Eş. 2.26' yi çözer. Bunlar için Eş. 3.1' e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

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

$\psi_i(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeşdir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^o(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

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

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

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

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

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

karışımıdır. Burada β , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0,7$). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda daha küçük bir değer alınabilir.

3.3. PWSCF Programının Çalıştırılması

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için öz-uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözülmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. PWSCF kodları arasında sayılan *ntyp*: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, *nat*: brim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω : birim hücre hacmini ve $\vec{R}$: örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü, $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir.

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki $\vec{k}$ -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Bölüm 2.3.5' de anlatıldığı gibi dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. *Npw*: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik enerjisi (*Ecut*) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki $\frac{1}{2}|k + G|^2 \leq E_c$ şeklindedir. Burada *Ecut*, dalga fonksiyonunun

büyükliğini sınırlar. Verilen bir $\vec{k}$ için K-S denkleminin çözümü, npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. *Ecut*, $\vec{k}$ ' dan bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla npw, $\vec{k}$ 'nın bir fonksiyonudur. Bölüm 2.6' da anlatıldığı gibi PP matris elemanının içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağlıdır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_k \left| \psi_v(\vec{r}; \vec{k}) \right|^2 \quad (3.7)$$

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

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

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

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

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

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

dir. Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

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

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; Bölüm 2' de tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve

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

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. $\vec{G}$ uzayında verilen bir fonksiyon

$f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

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

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\psi_{\vec{k},v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar. Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, $\vec{k}$ vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır. Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iteratifi köşegenleştirmek için *cegter* işlemini kullanır. Bundan sonra $H\psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemi çağrılır. Son olarak; öz-uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Giriş

Bu tez çalışmasında, MSi_2 ($M=Co, Ni$ ve Fe) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri YFT yardımıyla hesaplandı. $CoSi_2$ için Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı, $NiSi_2$ ve $FeSi_2$ için Yerel Yoğunluk Yaklaşımı yapıldı. Yoğunluk Fonksiyonu Pertürbasyon Teorisi'ne dayalı lineer-tepki yaklaşımı içinde, bizim hesapladığımız örgü sabitleri kullanılarak elektronik bant yapıları ve fonon frekansları hesaplandı. Atomik titreşimlerin yerdeğiştirme vektörleri $CoSi_2$ ve $NiSi_2$ için Γ , X ve L simetri noktalarında bazı fonon modları için detaylı bir şekilde çizildi.

Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonu Teorisine dayanan Pseudo-potansiyel metodu ile yapıldı. Co , Ni , Fe ve Si için kullanılan potansiyeller Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) tarafından önerilen yöntemle [79]; Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı, $CoSi_2$ için PP'ler Perdew-Burke-Ernzerhof metodu [49] ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ise $NiSi_2$ ve $FeSi_2$ için Perdew-Zunger metodu uygulanarak kullanıldı. Kohn-Sham tek parçacık fonksiyonları bir düzlem dalga seti içinde genişletildi. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyumlu çözümü indirgenemez Brillouin bölgesinde özel k -noktaları kullanılarak Bölüm 2'de anlatıldığı gibi 50 Ryd'lik kesme enerjisine kadar hesaplandı. k -uzayında integraller alınırken 120 tane Chadi-Cohen tipi [80] özel nokta üzerinde toplama işlemi uygulandı. Bu hesaplama Fermi yüzeyine kadar Smearing tekniği ile yapıldı. Smearing parametresi $\sigma=0.05$ Ryd alındı. Hesaplamalarda elde edilen sonuçlar diğer teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Yapısal parametreler için (a , B , B') elde edilen sonuçlar deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilenlerle tam uyuşmaktadır. $CoSi_2$ için hesaplanan bant yapısı deneysel değerlerle [111] yönü boyunca oldukça uyumludur [81]. Hesaplanan $NiSi_2$ 'nin bant yapısı [100] ve [111] yönleri boyunca deneysel [82] değerlerle uyumludur. $FeSi_2$ için deneysel bir çalışma olmadığı için karşılaştırılamamıştır. Her üç bileşik için birim hücrede 17 valans elektron olduğundan sistem metalik karakter gösterir.

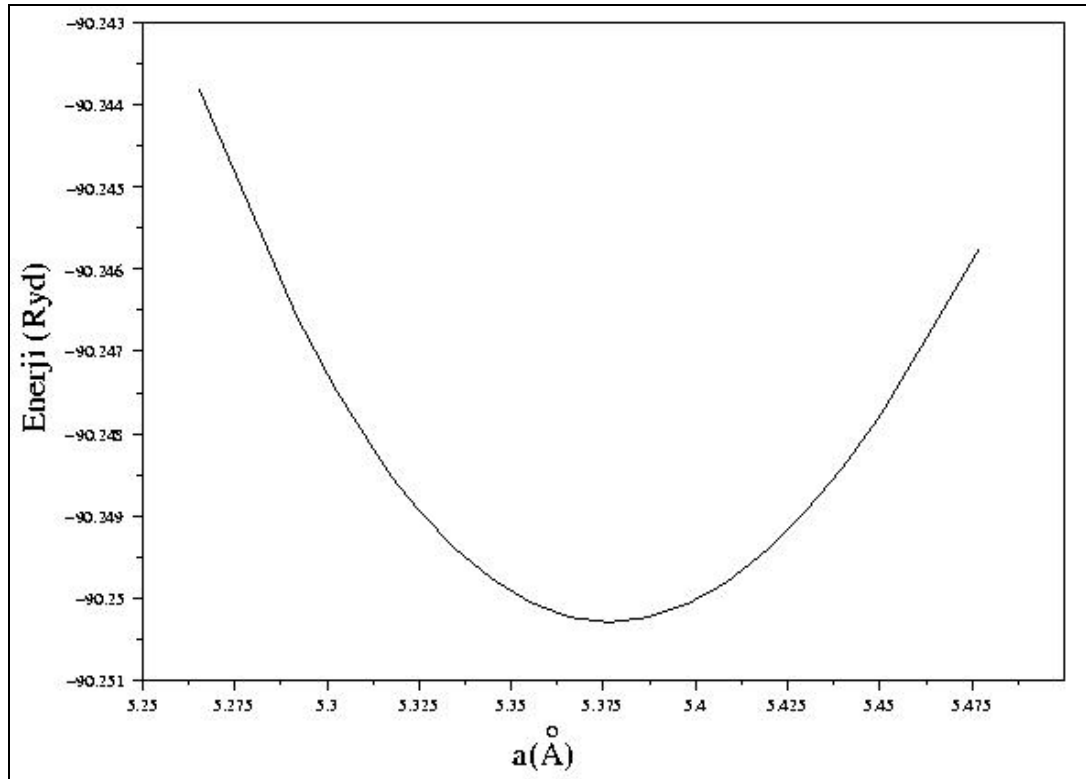
CoSi₂ ve NiSi₂'nin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak titreşim özellikleri için bilgiler elde edilmiştir. FeSi₂'nin kararsız yapısından dolayı [9, 10] fonon frekansları hesaplanamamıştır. Sadece CoSi₂ için nötron saçılma deney [22] sonuçları olduğu için bu malzeme detaylı olarak tartışılabilmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar ile deney sonuçları [22] arasında çok iyi bir uyum gözlemlendi. Özellikle Γ -L yönü boyunca akustik fonon dalı için mükemmel bir uyum vardır. Ayrıca Şekil 4.7' nin sağ yanına fonon durum yoğunluğu eğrisi çizildi. Bu şekilden enine akustik (TA) fonon dallarından dolayı 4 THz genişliğinde bir pikin olduğu açıkça görülmektedir.

4.2. MSi₂(M=Co, Ni ve Fe) Kristallerinin Yapısal Özellikleri

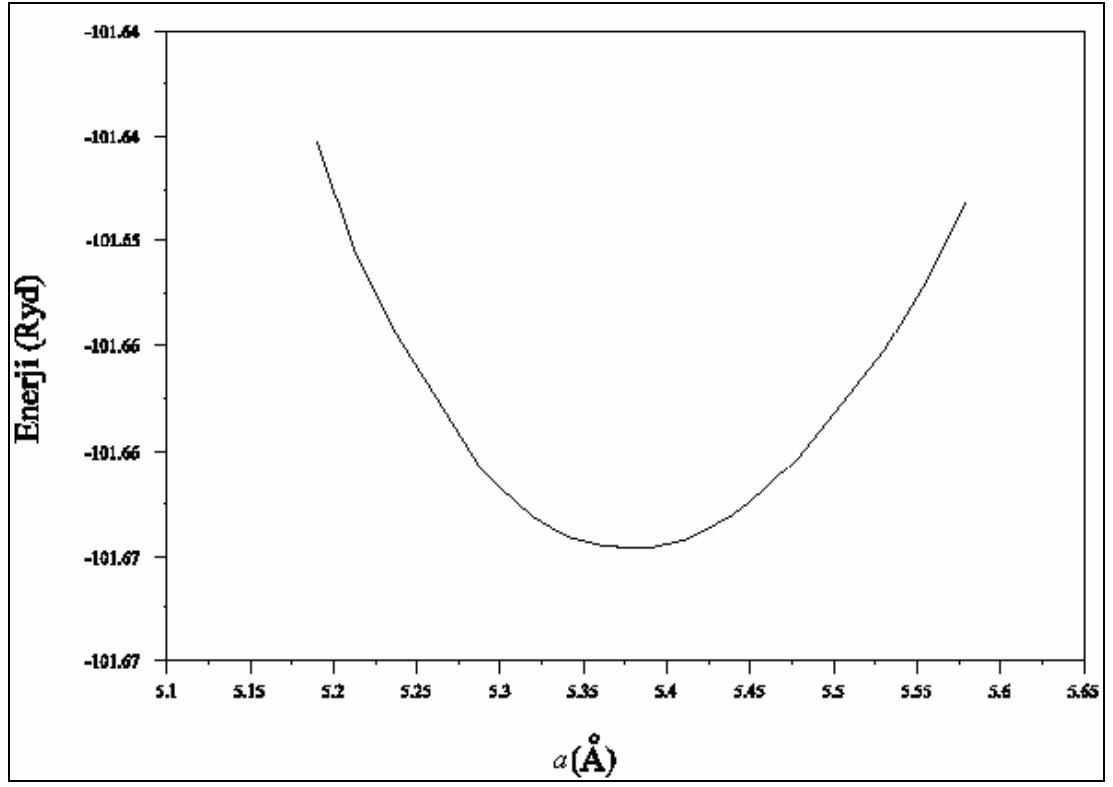
CaF₂ kristal yapısındaki CoSi₂, NiSi₂ ve FeSi₂ bileşiklerinin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabitlerinde hesaplandı. Daha sonra bu enerji değerleri Murnaghan denkleminde [83] fit edilerek örgü sabiti a , hacim modülü B ve hacim modülünün basınca göre birinci türevi B' belirlendi. Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' te her üç kristalin 50 Ryd kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. Hesaplanan örgü sabitleri, hacim modülleri (B) ve hacim modüllerinin basınca göre birinci türevleri (B') Çizelge 4.1' de diğer teorik ve deneysel çalışmalarla birlikte karşılaştırmalı olarak sunuldu.

Çizelge 4.1. MSi_2 (M=Co, Ni ve Fe) için örgü sabitleri, hacim modülleri (B) ve hacim modüllerinin türevi (B')

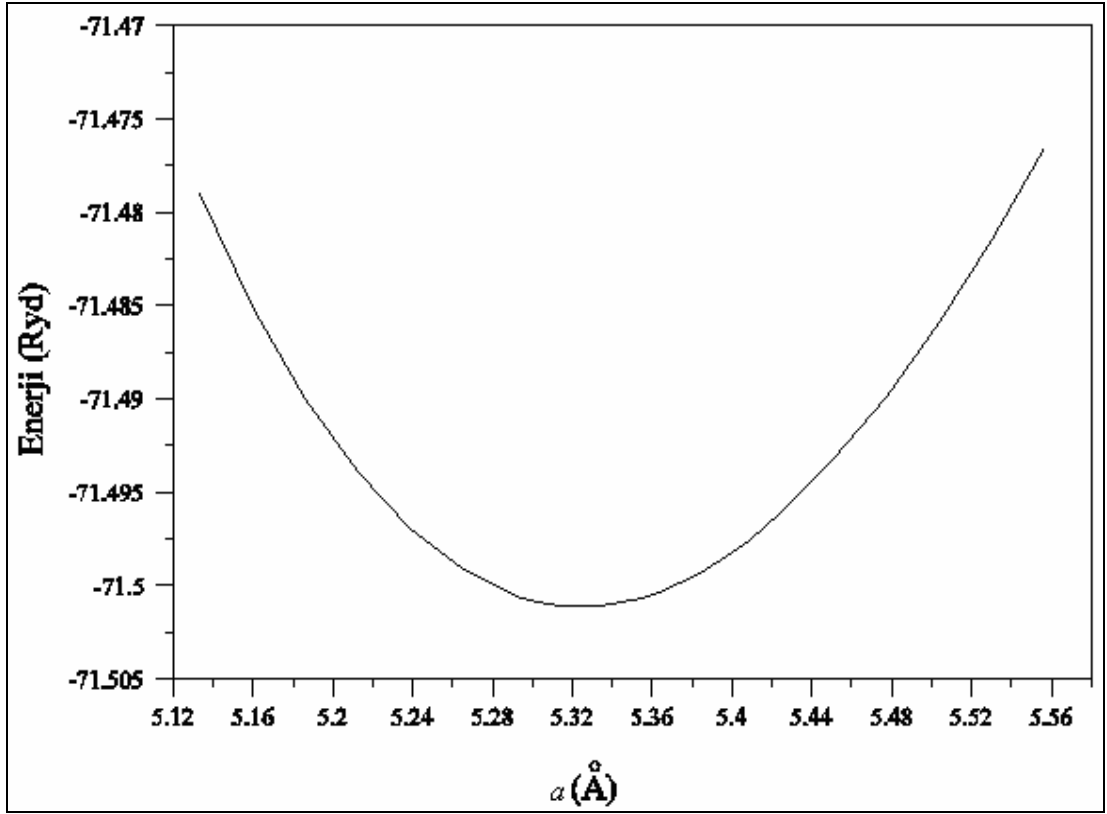
Malzeme	Metot	a (Å)	B(Mbar)	B'
CoSi ₂	Bu çalışma (GEY)	5.376	1.731	4.180
	Tight-Bonding [84]		1.900	
	Teorik (YYY) [85]	5.344	1.820	4.400
	Teorik (GEY) [23]	5.350	1.715	
	Teorik (YYY) [23]	5.292	2.018	
	Deneysel [22]		1.870	
	Deneysel [86]	5.365		
NiSi ₂	Bu çalışma (YYY)	5.381	1.617	4.650
	Teorik [87]	5.420	1.600	
	Deneysel [87]	5.410		
	Deneysel [88]	5.406	1.600	
FeSi ₂	Bu çalışma (YYY)	5.320	1.94	4.050
	Teorik [16]	5.320		
	Teorik [1]	5,387	2.06	



Şekil 4.1. CoSi₂ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi



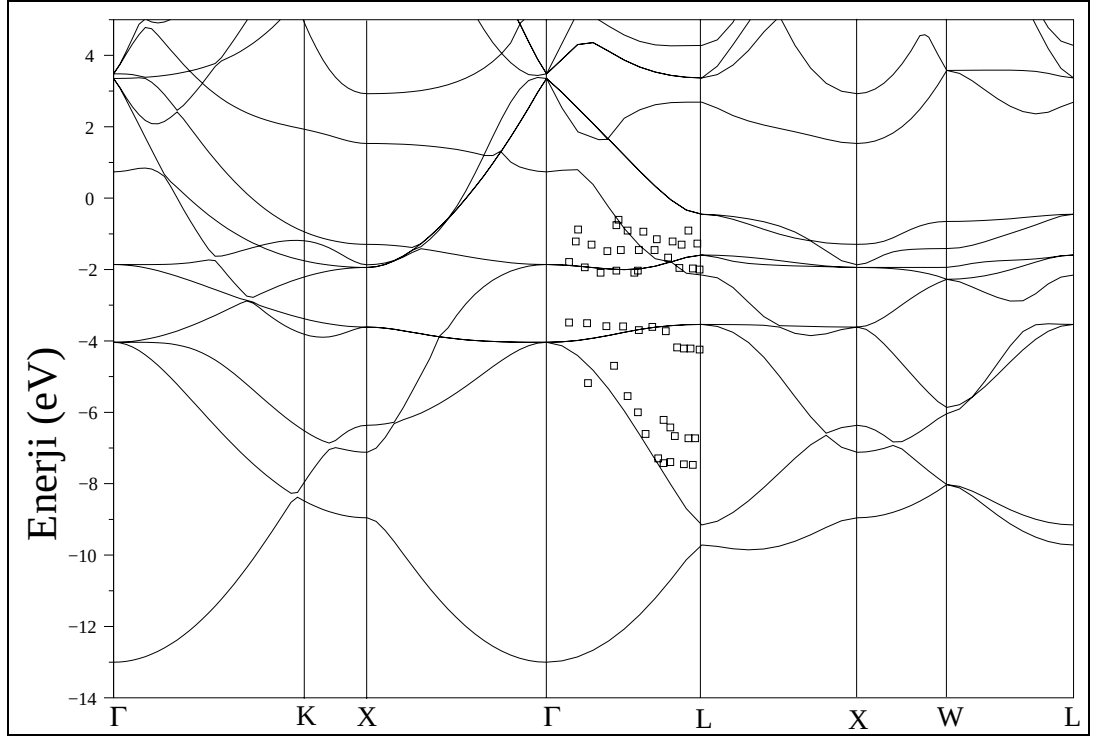
Şekil 4.2. NiSi_2 için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi



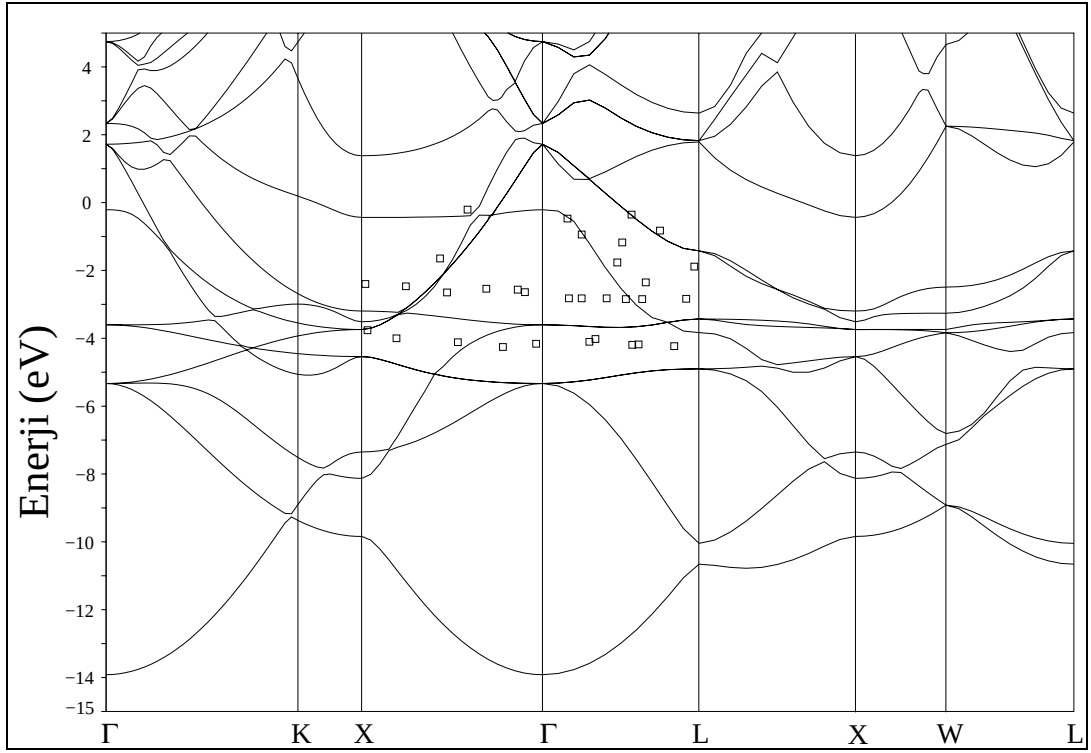
Şekil 4.3. FeSi₂ için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi

4.3. MSi₂(M=Co, Ni ve Fe)' nin Elektronik Yapılarının Hesaplanması

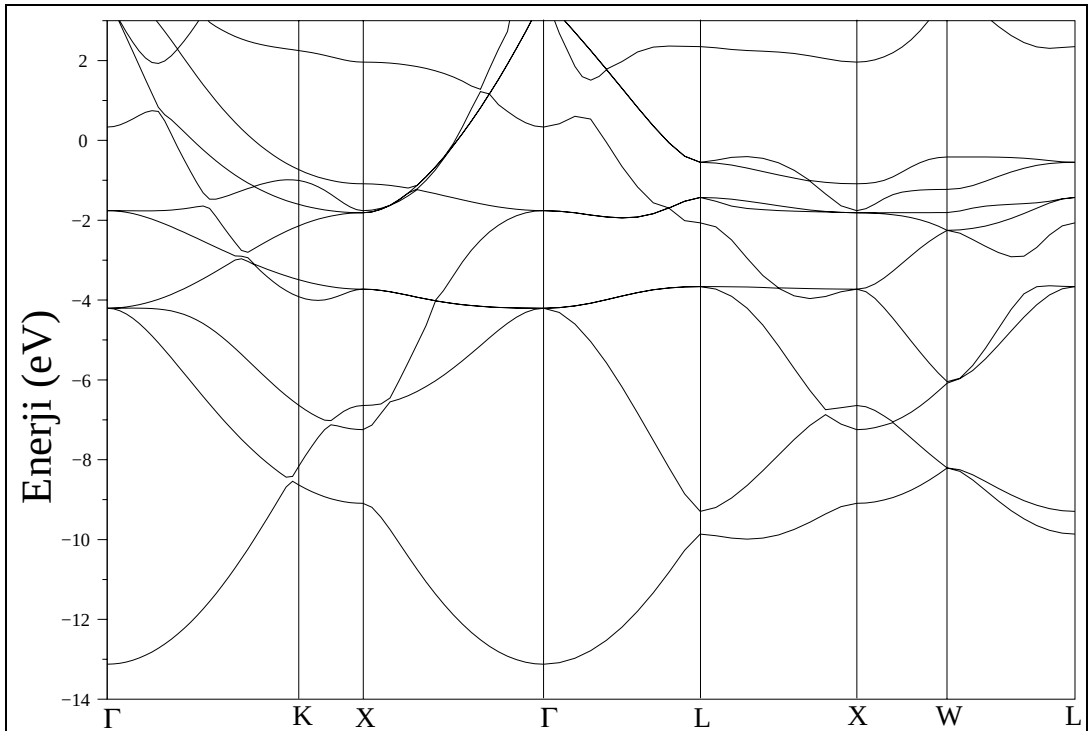
MSi₂(M=Co, Ni ve Fe) bileşikleri çok iyi bilinen CaF₂ yapıda kristalleşir. Bu yapının birim hücresinde Bölüm 3.1' de gösterildiği gibi üç tane atom bulunur. Şekil 3.1' den de görüldüğü gibi bu üç atomun koordinatları $\tau_M=(0,0,0)$, $\tau_{Si}=(0.25, 0.25, 0.25)$ ve $\tau_{Si}=(0.75, 0.75, 0.75)$ dir. CoSi₂, NiSi₂ ve FeSi₂'nin elektronik bant yapıları 50 Ryd'lik kesme enerjisinde ve kendi hesapladığımız örgü sabitleri kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan değerler yüksek simetri yönleri boyunca çizilerek Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da gösterildi.



Şekil 4.4. Yüksek simetri yönleri boyunca CoSi₂' nin hesaplanan elektronik bant yapısı (□'ler deneysel değerleri göstermektedir) [81]



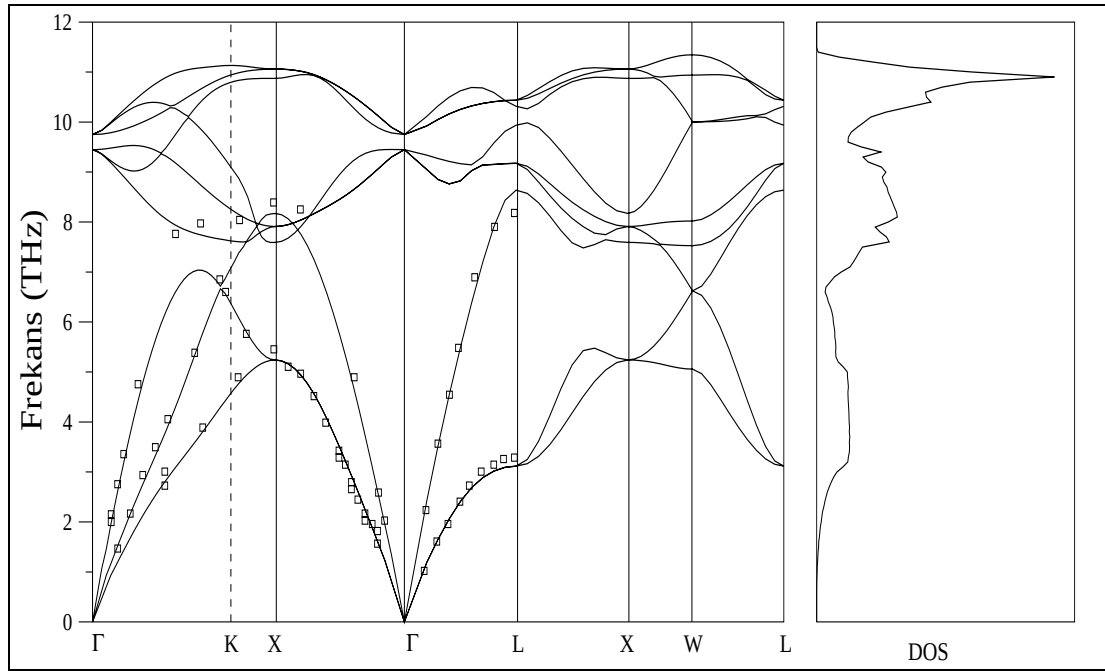
Şekil 4.5. Yüksek simetri yönleri boyunca NiSi₂'nin hesaplanan elektronik bant yapısı (□'ler deneysel değerleri göstermektedir) [82]



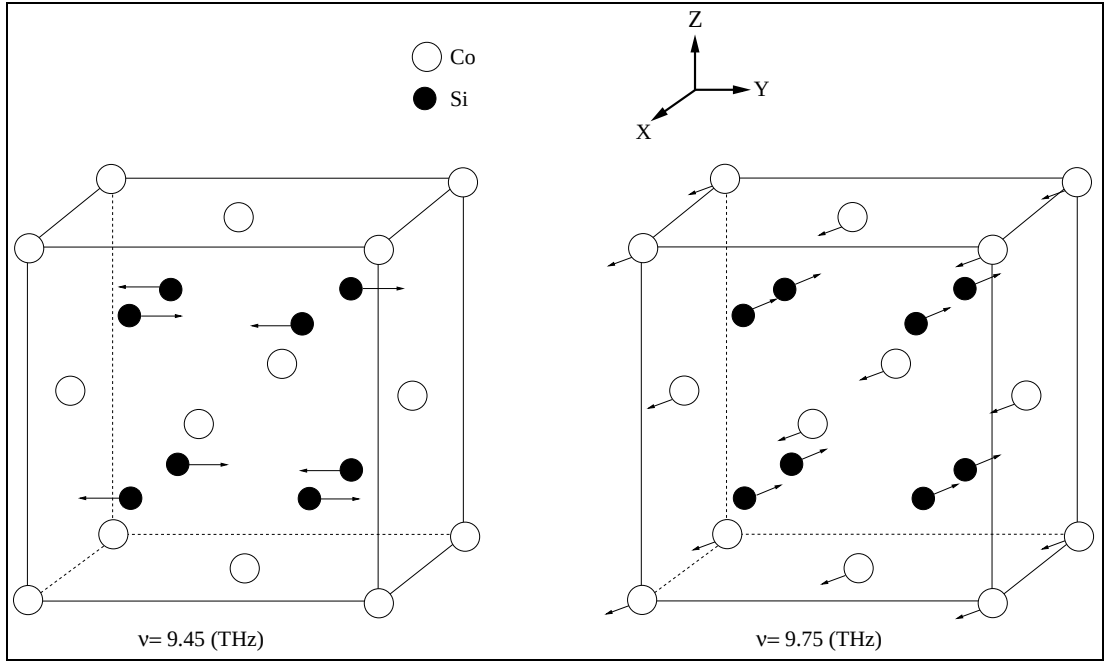
Şekil 4.6. Yüksek simetri yönleri boyunca FeSi₂'nin hesaplanan elektronik bant yapısı

4.3. MSi_2 (M=Co ve Ni) 'nin Titreşim Özelliklerinin Hesaplanması

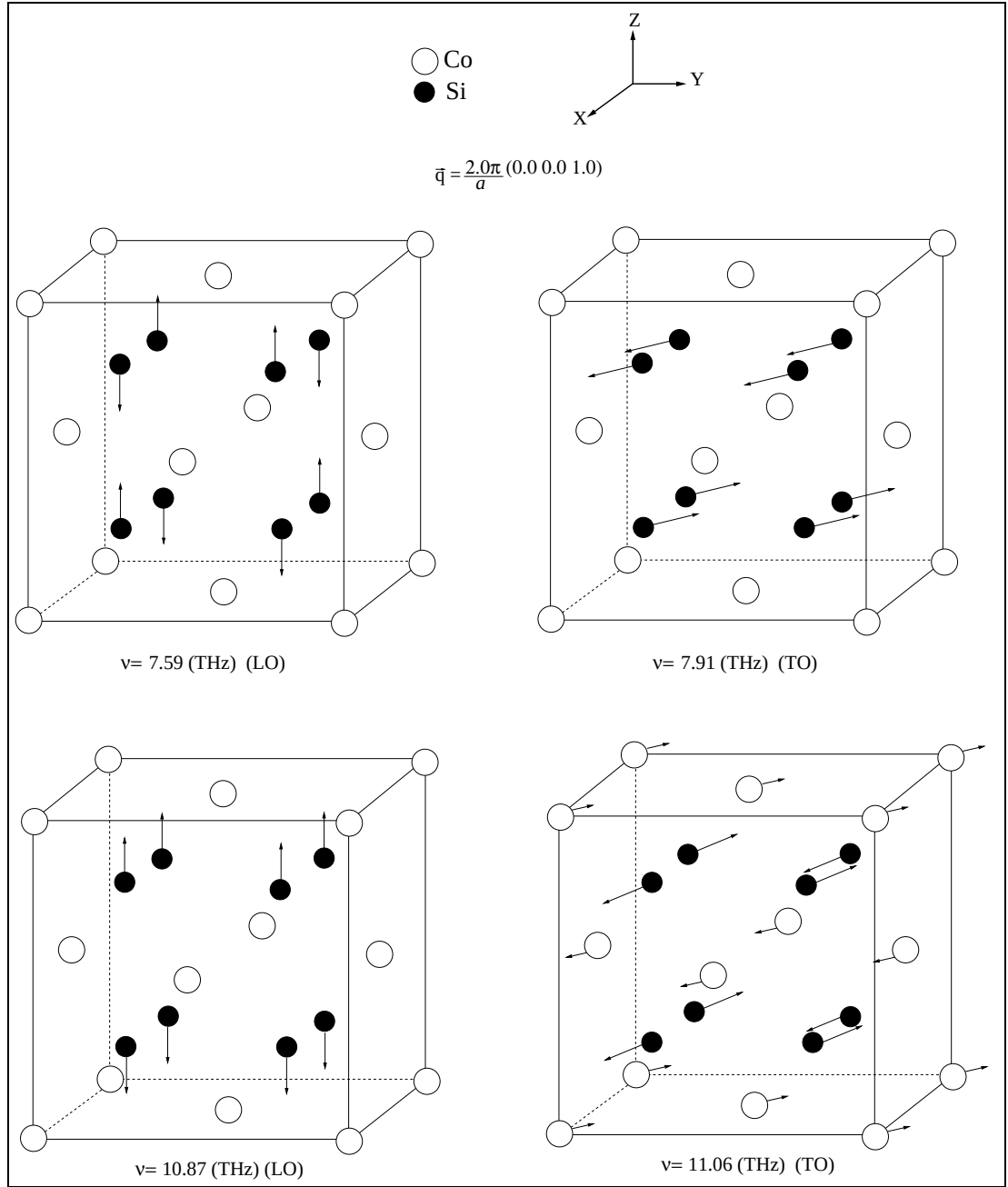
MSi_2 (M=Co, Ni) bileşiklerinin ilkel hücresinde üç tane atom mevcuttur. Her atomun üç tane serbestlik derecesi olduğundan herhangi bir dalga vektörü için dokuz tane frekans değeri bulunur. İlk önce CoSi_2 kristalinin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.7' de çizildi. Ayrıca Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında fonon frekanslarının yerdeğiştirme vektörleri şematik olarak sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da verildi.



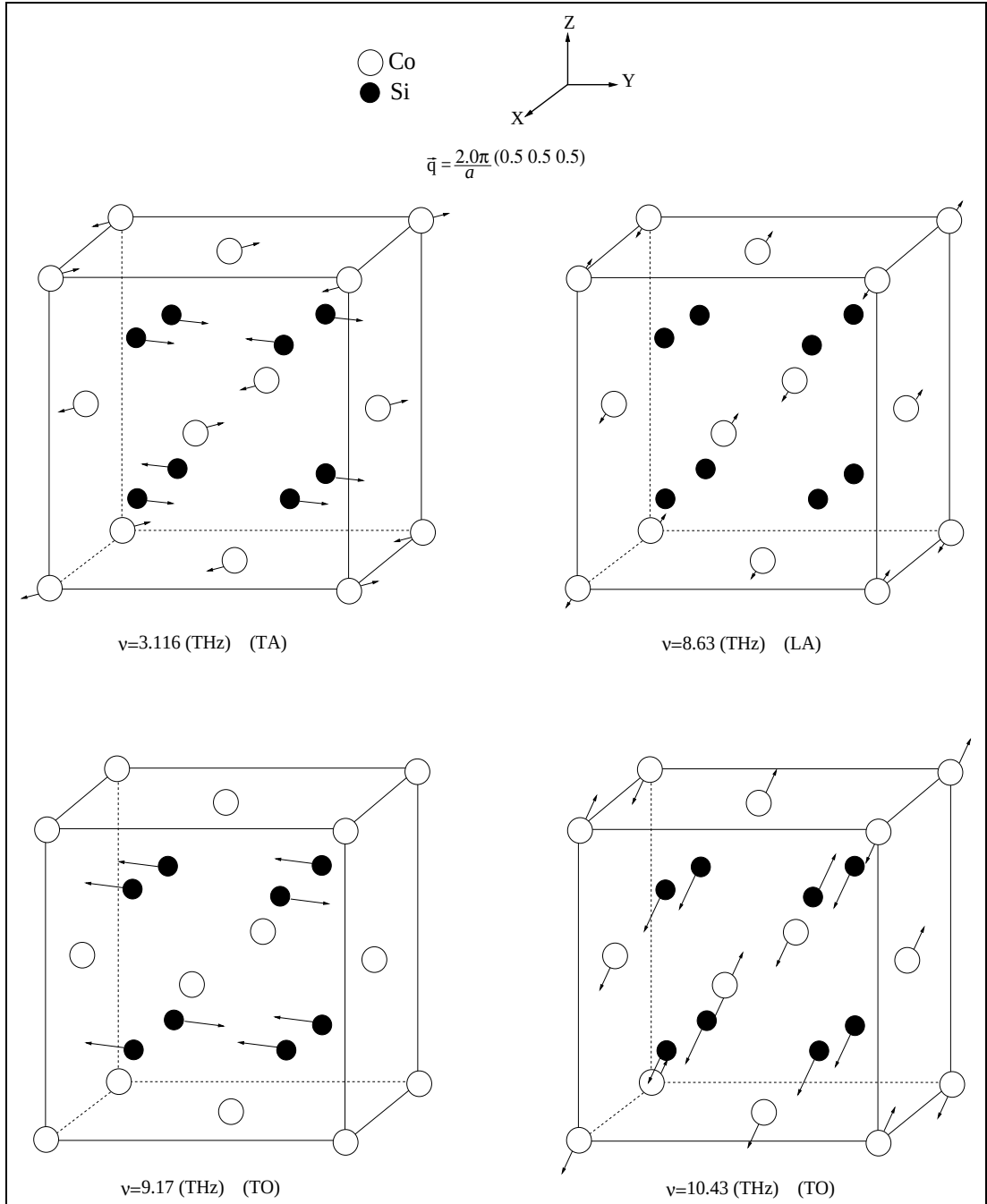
Şekil 4.7. CoSi_2 'nin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri ($\square$ 'ler deneysel değerleri göstermektedir) [22]



Şekil 4.8. CoSi₂' nin bölge merkezindeki fonon modlarının şematik gösterimi

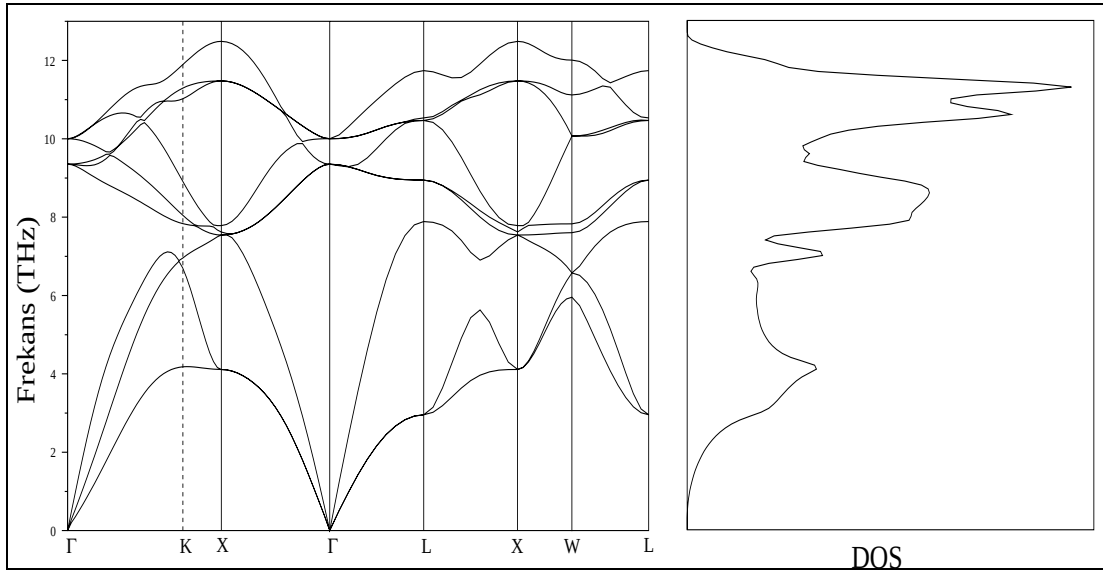


Şekil 4.9. CoSi₂' nin X noktasındaki optik fonon modlarının şematik gösterimi

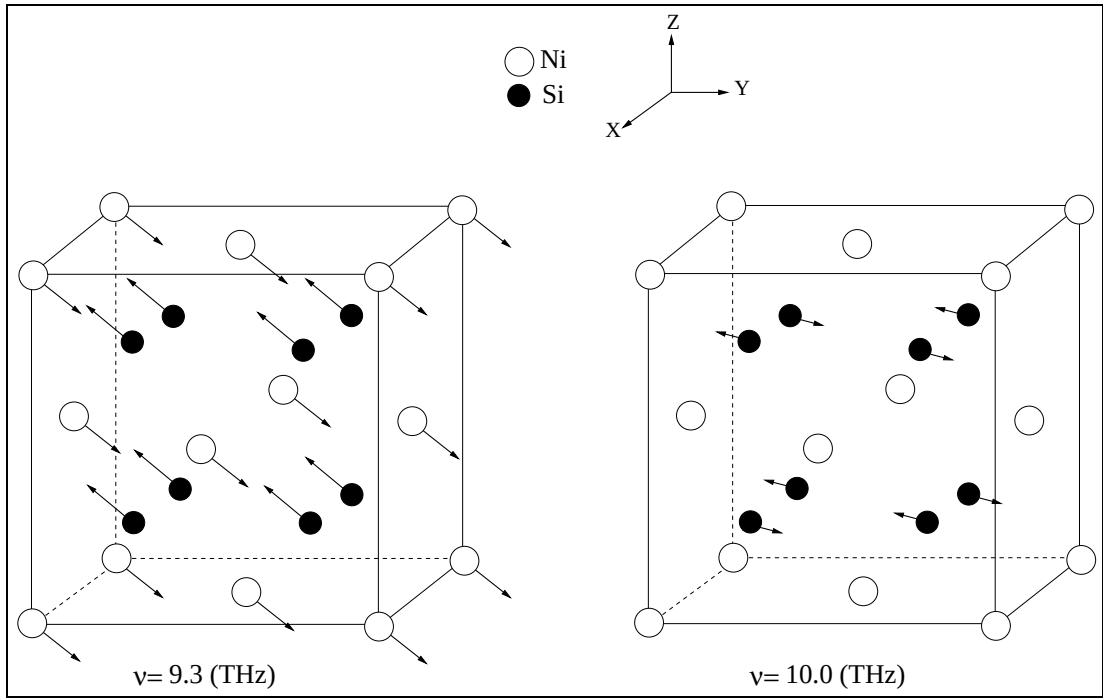


Şekil 4.10. CoSi₂' nin L noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi

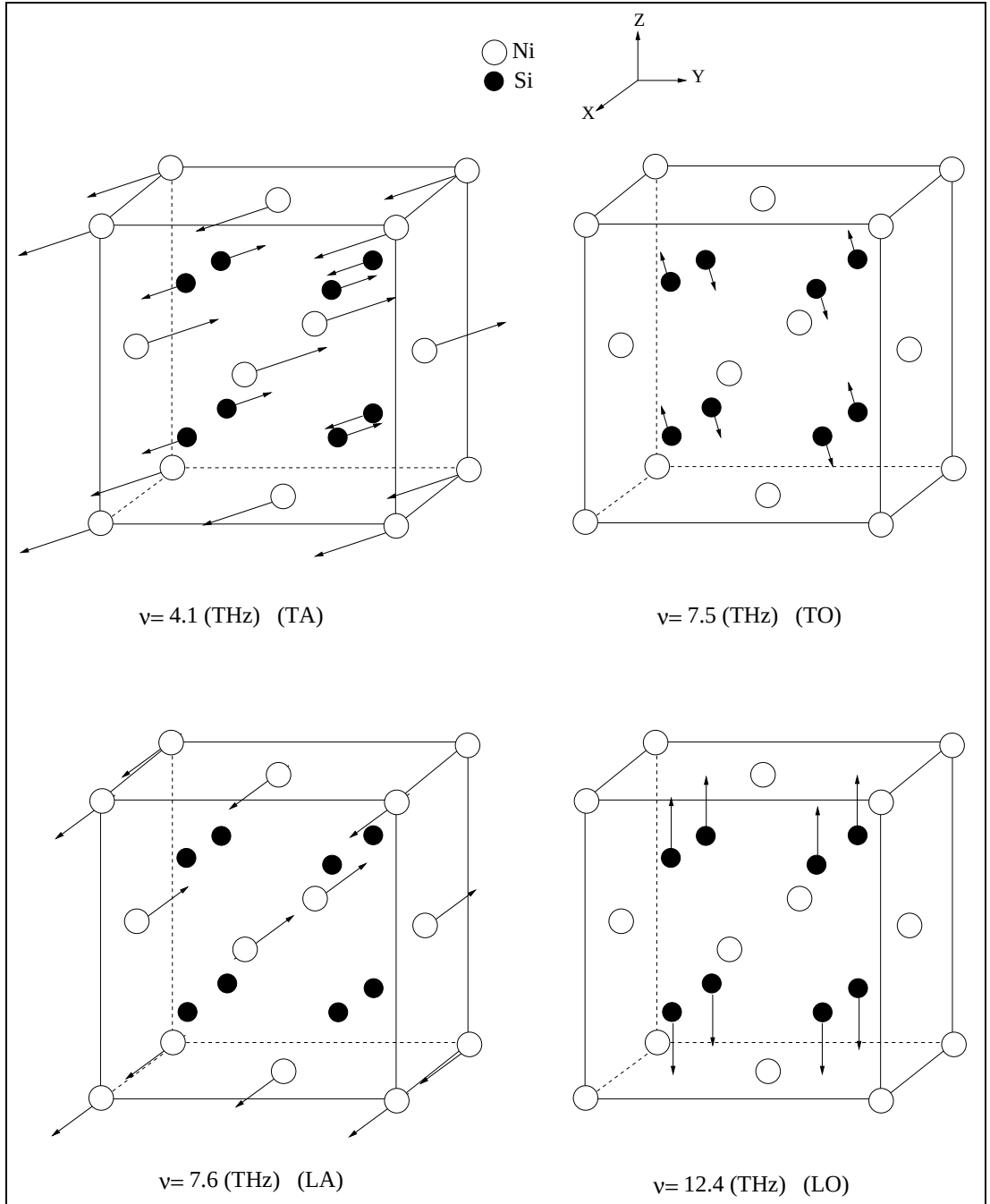
Daha sonra NiSi_2 'nin fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplandı ve Şekil 4.11'de çizildi. Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te ise Γ , X ve L noktalarındaki fonon frekanslarının yerdeğiştirme vektörleri ayrıntılı olarak verildi.



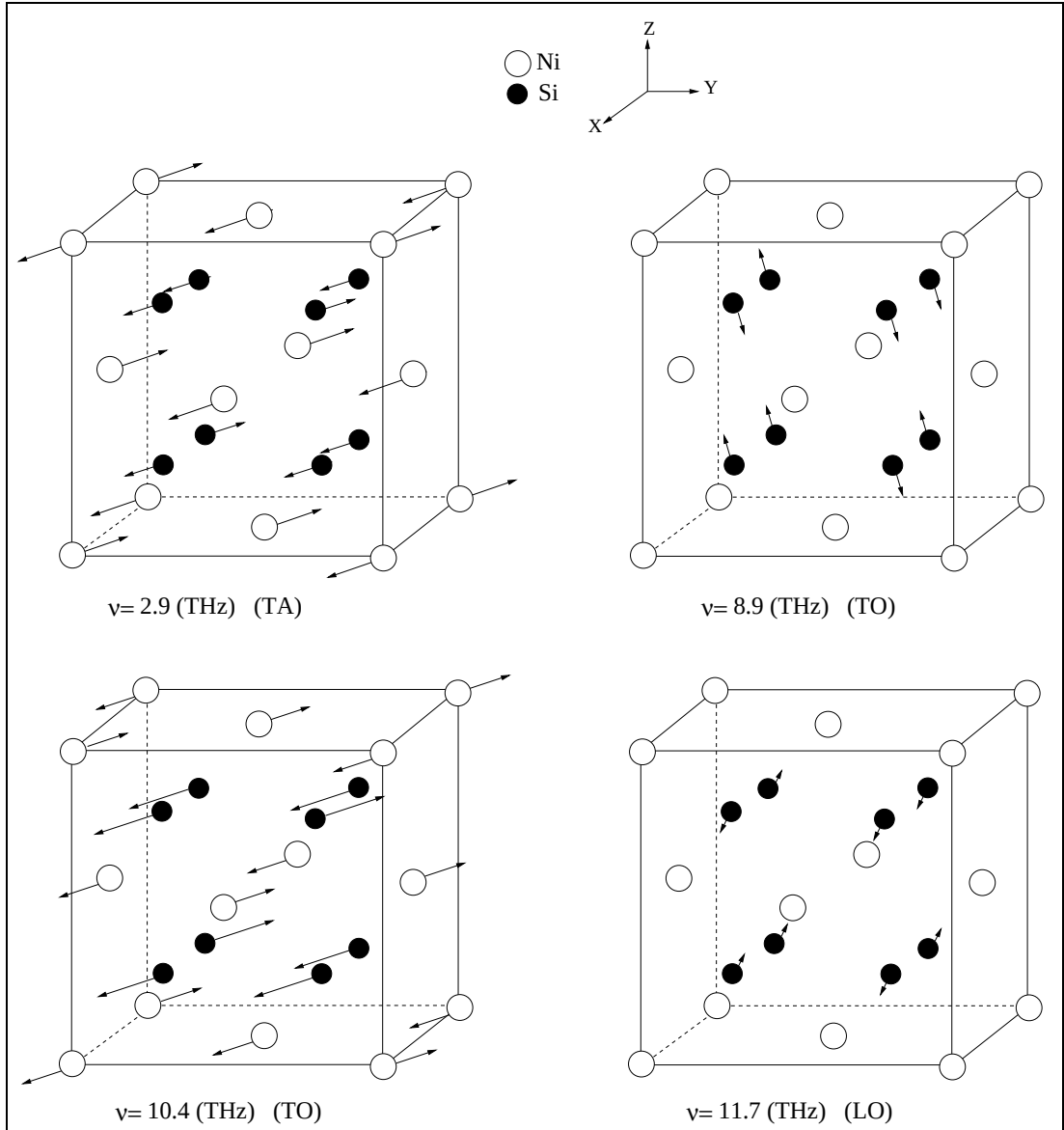
Şekil 4.11. NiSi_2 'nin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri



Şekil 4.12. NiSi_2 'nin bölge merkezindeki fonon modlarının şematik gösterimi



Şekil 4.13. NiSi_2 'nin X noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi



Şekil 4.14. NiSi₂' nin L noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının şematik gösterimi

MSi₂(M=Co ve Ni) bileşiklerinin Brillouin bölgesi merkezinde altı tane optik fonon modu iki tane üç katlı dejenere mod şeklindedir. Bu üçlü dejenere mod bu bileşiklerin iyonik olmamasından kaynaklanmaktadır [89]. CoSi₂ kristali için bu fonon frekansları 9.45 THz ve 9.75 THz olarak hesaplandı. Bu modlar Raman ve Kızıl-Ötesi aktif modlardır. Bu iki fonon moduna ait yerdeğiştirme karakteristikleri Şekil 4.7' de gösterildi. Raman aktif modu Si atomlarının birbirlerine zıt yönlü hareket

etmeleri ile karakterize edilir. Bu moddaki frekans değeri $\nu_R = \sqrt{2K_R / m_{Si}}$ şeklindedir. Kızıl-Ötesi aktif modda ise Si atomları aynı yönlü hareket ederken Co atomları bunlara zıt yönlü hareket eder. Bu moddaki frekans değeri ise $\nu_{IR} = \sqrt{K_{IR} \frac{2m_{Si} + m_{Co}}{2m_{Si}m_{Co}}}$ ile ifade edilir. Nümerik olarak hesapladığımız sonuçlara göre bu oran $K_{IR} / K_R = 2.18$ olarak belirlendi. Bu oran gösteriyor ki Kızıl-Ötesi moduna hakim olan etkin kuvvet sabiti Raman moduna hakim olan kuvvet sabitinin tam olarak iki kat büyüklüğündedir. CaF_2 kristalinde bölge merkezindeki optik fonon modlarının dejenere olması ve ayrılması bu yapıya eş olan $CoSi_2$ ve $NiSi_2$ kristallerinden farklıdır. Verstrate ve Gonze [90] tarafından yapılan çalışmada CaF_2 kristalinde bölge merkezinde altı tane optik fonon modu için iki tane üçlü dejenere mod yerine enerjisi daha az olan dejenere olmayan (T_{1u} -TO), üç katlı dejenere (T_{2g}) ve iki kat dejenere olan (T_{1u} -LO) modları şeklinde sınıflandırılmıştır. (T_{1u} -TO) ve (T_{1u} -LO) modları [90] arasındaki bu büyük farklılık bu malzemenin çok iyonik olmasından kaynaklanmaktadır [91].

Ana simetri yönleri boyunca ([100], [110] ve [111]), altı tane optik fonon modu büyük bir dispersiyon göstermektedir. Diğer yandan X bölgesine yakın (L-X yönü boyunca) ve W bölgesine yakın (X-W yönü boyunca) bazı düz optik fonon modları, fonon durum yoğunluğu eğrisinde 11 THz’de çok keskin bir pik meydana getirmiştir. Fonon dispersiyon eğrisinde göze çarpan başka bir özellik [100] yönü boyunca q dalga vektörü azalırken, yüksek LA fonon dalı frekansları, en düşük TO ve LO fonon dalından daha büyüktür. X noktasında hesaplanan fonon modları 5.24 THz (TA), 7.59 THz (LO_1), 7.91 THz (TO_1), 8.17 THz (LA), 10.87 THz (LO_2) ve 11.06 THz (TO_2) dir. Co ve Si atom ağırlıklarının birbirinden çok farklı olmasından dolayı, optik fonon modları hafif olan Si atomlarından dolayı büyük atomik titreşimler içerir. Şekil 4.8’de X noktasındaki bütün optik fonon modlarının yerdeğiştirme vektörleri şematik olarak gösterildi. Bu şekilden de görüldüğü gibi en yüksek optik fonon modunda hem Co hem de Si atomları aynı anda titreşmektedir. Diğer optik fonon modlarında ise sadece Si atomları titreşmektedir.

Ayrıca NiSi_2 içinde fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şekil 4.10'da diğer araştırmalara yol göstermesi için çizilmiştir. Bölge merkezinde fonon modları 9.35 THz ve 10.0 THz olarak bulunmuştur. Bu fonon modlarının yerdeğiştirme karakteristikleri Şekil 4.12' de gösterildi. X noktasında hesaplanan fonon modları 4.11 THz (TA), 7.61 THz (LA), 7.54 THz (TO_1), 7.78 THz (LO_1) 11.47 THz (TO_2) ve 12.48 THz (LO_2)' dir. Şekil 4.13' de X noktasındaki bazı akustik ve optik fonon modlarının yerdeğiştirme karakteristikleri şematik olarak gösterildi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada YFT kullanılarak CoSi_2 , NiSi_2 ve FeSi_2 bileşiklerinin taban durum özellikleri araştırıldı. Bu bileşiklerin örgü sabiti değerleri CoSi_2 için $5.376 \text{ \AA}$, NiSi_2 için $5.381 \text{ \AA}$ ve FeSi_2 için ise $5.320 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Hesaplanan örgü sabiti değerleri CoSi_2 için %0.2 hata ile deneysel değerden büyük, NiSi_2 için %0.5 deneysel değerden küçük ve FeSi_2 için %1.2 başka teorik sonuçlarından küçük bulundu.

Yapısal özelliklerin yanı sıra her üç bileşiğin elektronik bant yapısı temel simetri yönleri boyunca hesaplanarak Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da çizildi. Bu şekillerden her üç bileşiğin metalik olduğu görüldü. Ayrıca CoSi_2 ve NiSi_2 için hesaplanan elektronik bant yapısı mevcut deney sonuçları ile karşılaştırılarak uyumlu olduğu görüldü. FeSi_2 'nin deney sonuçları olmadığından dolayı karşılaştırılamadı.

Son olarak CaF_2 yapıdaki CoSi_2 ve NiSi_2 bileşiklerinin titreşim özellikleri incelendi. CoSi_2 ve NiSi_2 için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şekil 4.7 ve Şekil 4.11'de temel simetri yönleri boyunca çizilerek gösterildi. CoSi_2 bileşiğinin hesaplanan fonon frekansları deney sonuçları ile çok iyi bir uyum gösterdi. Her iki bileşik için de yüksek simetri noktalarında (Γ , X ve L) bazı akustik ve optik fonon frekanslarının yerdeğiştirme vektörleri ayrıntılı bir şekilde incelendi. FeSi_2 bileşiğinin CaF_2 yapıda kararsız olmasından dolayı fonon dispersiyon eğrileri çizilemedi.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kristallerin taban durum özellikleri hakkında doğru bilgiler verebilmektedir. Günümüzde elektronik aygıtların boyutlarının küçülmesi ve böylece yüzeydeki fiziksel olayların anlaşılması daha önemli hale gelmiştir. Bu yüzden gelecekte bu tezde çalışılan GMS bileşiklerinin yüzeyinde teorik olarak incelemeler hedef alınabilir.

Yapılan bu çalışmalardan CoSi_2 bileşiğı ile ilgili çalışmalar Journal of Physics:Condens. Matter [92] dergisinde yayınlanmış, yurtiçi [93] sempozyumda sunulmuştur. Ayrıca bundan başka NiSi_2 bileşiğı [94] ve FeSi_2 bileşiğı için [95] yapılan çalışmalarda çeşitli kongre ve sempozyumlarda sunulmuştur.

KAYNAKLAR

1. Murarka, S. P., "Elastic properties of NiSi₂, CoSi₂, and FeSi₂ by tight-binding calculations", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13: 117-125 (1983).
2. Calandra, C., Bisi, O. and Ottaviani, G., "Growth Summary Abstract: Surface composition of a thin Au film on Si surface", *Surf. Sci. Rep.*, 6(3): 1557-1558 (1984).
3. Chen, L. J. and Tu, K. N., "Epitaxial growth of transition-metal silicides on silicon", *Mater. Sci. Rep.* 6: 53-140 (1991).
4. Matthias, B. T. and Hulm, J. K., "Superconducting Properties of Cobalt Disilicide", *Phys. Rev.* 89: 439-441 (1953).
5. Matthias, B. T., "Superconducting in the Cobalt-Silicon System", *Phys. Rev.* 87: 380 (1952).
6. Zhu, D. H., Chen, Y. G. and Liu, B. X., "Formation of a CoSi₂ layer by Co ion implantation using a metal vapor vacuum arc ion source", *Nucl. Instrum. Meth. Phys Res. B* 101: 394-399 (1995).
7. Maex, K. and van Rossum M., "Properties of Metal Silicides 1st ed.", *Inspec Data Review Series*, London, 14: 189-204 (1995).
8. Bost, M. C. and Mahan, J. E., "Solution Growth and Optical Characterization of β -FeSi₂ Bulk Crystals", *J. Appl. Phys.*, 58(7): 2696-2703 (1985).
9. Giannini, C., Lagomasino, S., Scarinci, F. and Castrucci, P., "Nature of the band gap of polycrystalline β -FeSi₂ films", *Phys. Rev. B*, 45: 8822-8824 (1992).
10. Christensen, N. E., "Electronic structure of β -FeSi₂", *Phys. Rev. B*, 42: 7148-7153 (1990).
11. Hara, S. and Ohdomari I., "Chemical trend in silicide electronic structure and Schottky-barrier heights of silicide-silicon interfaces", *Phys. Rev. B*, 38: 7554-7557 (1998).
12. von Kanel H., "Growth and characterization of epitaxial Ni and Co silicides", *Mater. Sci. Rep.*, 8: 193-269 (1992).
13. Mantl, S. and Bay, H., "New method for epitaxial heterostructure layer growth", *Appl. Phys. Lett.*, 61: 267-269 (1992).

14. Pereslavl'tseva, N. S. and Kurganskii S. I., "Theoretical photoemission and X-ray emission spectra of nickel and cobalt disilicide films", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 114(116): 549-554 (2001).
15. Kurganskii, S. I. and Pereslavl'tseva, N.S., "Valence-Band Structure Features of Nickel Disilicide Films", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 218(2): 431 – 439 (2000).
16. Moroni, E. G., Wolf, W., Hafner, J. and Podloucky, R., "Cohesive, structural, and electronic properties of Fe-Si compounds", *Phys. Rev. B*, 59: 12860–12871 (1999).
17. Filonov, A.B., Borisenko, V.E., Henrion, W. and Lange, H., "Electronic and optical properties of semiconducting iron disilicide", *J. Lumin.*, 80: 479-487 (1999).
18. Bisi, O., Chiao, L. W. and Tu, K. N., "Electronic structure and properties of Ni-Si(001) and Ni-Si(111) reactive interfaces" *Phys. Rev. B*, 30: 4664-4674 (1984).
19. Chabal, Y. J., Hamann, D. R., Rowe, J. E. and Schlüter, M., "Photoemission and band-structure results for NiSi₂", *Phys. Rev. B*, 25: 7598-7602, (1982).
20. Bylander, D. M., Kleinman, L., Mednick, K. and Grise, W. R., "Self-consistent energy bands and bonding of NiSi₂", *Phys. Rev. B*, 26: 6379–6383 (1982).
21. Gupta, S. R. and Chatterjee, S., "Electronic and optical properties of CoSi₂" *J. Phys. F*, 16: 733-738 (1986).
22. Weiss, L., Rumyantsev, A. Y. and Ivanov, A. S., "Acoustic Phonon Dispersion of CoSi₂", *Phys. Stat. Sol. (b)* 128: K111-K116 (1985).
23. Stadler, R., Wolf, W., Podloucky, R., Kresse, G., Furthmüller, J. and Hafner, J., "Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi₂ by pseudopotential and all-electron techniques", *Phys. Rev. B*, 54: 1729-1734, (1996).
24. Wei, S. and Chou, M. Y., "Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions", *Phys. Rev. Lett.*, 69: 2799-2802 (1992).
25. Hsueh, H. C., Warren, M. C., Ackland, G. J., Clark, S. J. and Crain, J., "Vibrational properties of the layered semiconductor germanium sulfide under hydrostatic pressure: Theory and experiment", *Phys. Rev. B*, 53: 14806-14817 (1996).
26. Lundqvist, S. and March, N. H., "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", *Plenum Press*, New York, 115-142 (1983).

27. Fermi, E., "A statistical method for determining some properties of the atom. I", *Rend. Accad.*, 6: 602-7 (1927).
28. Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23: 542-550 (1927).
29. 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).
30. Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864 (1964).
31. Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133 (1965).
32. Yu, P.Y. and Cardona, M., "Fundamentals of Semiconductors 1st ed.", *Springer-Verlag*, Berlin, 175-180 (1996).
33. Szabo, A. and Ostlund, N. S., "Modern Quantum Chemistry 1st ed.", *McGraw-Hill*, New York, 231-258 (1989).
34. Fulde, P. "Electron Correlations in Molecules and Solids", *Springer-Verlag*, Berlin, 240-300 (1991).
35. Jones, R. O. and Gunnarson, O., "The density functional formalism, its applications and prospects", *Rev. Mod. Phys.*, 61: 689-746 (1989).
36. Umrigar, C., "Accelerated Metropolis method" *Phys. Rev. Lett.*, 71:408-411 (1993).
37. Umrigar, C., Nightingale, M. P. and Runge, K. J., "A diffusion Monte Carlo algorithm with very small time-step errors", *J. Chem. Phys.*, 99:2865-2890 (1993).
38. Li, M. F., "Modern Semiconductor Quantum Physics", *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, 75-76 (1994).
39. Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A. and Joannopoulos, J.D., "Iterative Minimization Techniques for Ab-initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients", *Rev. Mod. Phys.* 64: 1045-1097 (1992).
40. Perdew, J. P. and Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23: 5048-5079 (1981).

41. Becke, A. D., “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev.*, A38: 3098-3100 (1988).
42. Perdew J. P., “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas” *Phys. Rev. B*, 33: 8822-8824 (1986).
43. Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G., “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, 37: 785-789 (1988).
44. Perdew, J. P., Burke, K. and Wang, Y., “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system” *Phys. Rev. B*, 54: 16533–16539 (1996).
45. Ceperley, D. M. and Alder, B. I., “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Phys. Rev. Lett.*, 45: 566 (1980).
46. Perdew, J. P. and Wang, Y., “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, 45: 13244-13249 (1992).
47. Perdew, J. P., Shevay, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J. and Fiolhais, C., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, 46: 6671-6687 (1992).
48. Zhang, Y. and Yang, W., “Comment on: Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 80: 890 (1998).
49. Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzenhof M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868 (1996).
50. Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S., “*Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors”, *Phys. Rev. B*, 43: 7231-7242 (1991).
51. 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 (1992).
52. Wang, C. S., Klein, B. M. and Krakauer, H., “Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron”, *Phys. Rev. Lett.*, 54: 1852 (1985).
53. Laasonen, K., Csajka, F. and Parrinello, M., “Water dimer properties in the gradient-corrected density functional theory”, *Chem. Phys. Lett.*, 194: 172-174 (1992).

54. Gross, E. K. U. and Dreizler, K., "Density Functional Methods in Physics", *Plenum*, New York, 81-97 (1985).
55. Bartolotti, L. J., "The hydrodynamic formulation of time-dependent Kohn-Sham orbital density functional theory", *J. Chem Phys.*, 90:5518-5523 (1986).
56. Becke, A. D., "Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction", *J. Chem. Phys.*, 96: 2155-2160 (1992).
57. 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).
58. Hammer, B., Scheffler, M., Jacobsen, K. W. and Norskov, J. K. "Multidimensional Potential Energy Surface for H₂ Dissociation over Cu(111)", *Phys. Rev. Lett.*, 73: 1400-1403 (1994).
59. Johnson, B. G., Gonzalez, C. A., Gill, P. M. W. and Pople, J. A., "A density-functional study of the simplest hydrogen abstraction reaction - effect of self-interaction correction", *Chem. Phys. Lett.*, 221: 100-108 (1994).
60. Harrison A. H., "Electronic Structure and the Properties of Solids", *Freeman*, 407-425 (1966).
61. Srivastava, G. P., "The physics of phonons", *Adam Hilger*, Bristol, 382-387 (1990).
62. Burns G., "Solid State Physics", *Academic Press*, New York, 140-165 (1925).
63. Phillips, J.C. and Kleinman, L., "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules", *Phys. Rev. B.*, 116: 287-294 (1959).
64. Pavone, P., "Lattice dynamics of semiconductors from density-functional perturbation theory", Ph.D. Thesis, *SISSA*, Trieste, 16-18 (1990).
65. Duman S., 'III-N Tipi Yarı iletkenlerin Örgü Dinamiğinin Adyabatik Bağ Yüğü Modeli ile İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi*, 58-59 (2002).
66. Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", *John Wiley Sons, Inc.*, 63-65 (1986).
67. Böttger, H., "Principles of the Theory of Lattice Dynamics", *Akademie-Verlag*, Berlin, 159-175 (1993).

68. De Cicco, P.D. and Johnson, F. A., "The quantum theory of lattice dynamics. IV", *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 310: 111-140 (1969).
69. Pick, R., Cohen, M.H. and Martin, R.M., "Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation", *Phys. Rev. B.*, 1: 910-920 (1970).
70. Hellmann, H., "Einführung in die Quantenchemie" , *Deticke*, Leipzig, 78:75-115 (1937).
71. Feynman, R. P., " Forces in Molecules" *Phys. Rev.*, 56: 340-343 (1939).
72. Gonze, X. and Vigneron, J.P., "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids", *Phys. Rev. B.*, 39: 13120 (1989).
73. Moissan, H., "The electric furnace", *The Chemical Publishing Company*, London 4: 375-390 (1904).
74. Kieffer, R., Benesovsky, F. and Konopicky, K., "Siliades as. High-Temperature Materials of Construction", *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 31: 223-30 (1954).
75. Van Gum, G. J. "Semiconductor Sillicon", *Princeton*, 342 (1977).
76. Murarka, S. P., "Refractory silicides for integrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol*, 17: 775-92 (1980).
77. Nicolet, M. and Lau, S. S., "Formotion and Characterization of Transition-Metal Silicides in VLSI Elecwonics", *Academic*, New York 6: 50-65 (1983).
78. Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., "Green's-function approach to linear response in solids" , *Phys. Rev. Lett.*, 58: 1861-1864 (1987).
79. Rape, A. M., Rabe, K. M., Kaxiras, E. and Joannopoulos, J. D., "Optimized pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, 41: 1227-1230 (1990).
80. Chadi, D. J. and Cohen, M. L. "Special Points in the Brillouin Zone", *Phys. Rev. B*, 8: 5747-5753 (1973).
81. Gewinner, G., Pirri, C., Peruchetti, J. C., Bolmont, D., Derrien, J. and Thiry, P., "Energy-band structure of CoSi₂ epitaxially grown on Si(111)", *Phys. Rev. B* 38:1879-1884 (1988).
82. Chang, Y. J. and Erskine, J. L., "Electronic structure of NiSi₂", *Phys. Rev. B*, 26: 7031-7034 (1982).

83. Murnaghan, F. D., “The compressibility of media under extreme pressure” *Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 50: 697 (1944).
84. Malegori, G. and Miglio, L., “Elastic properties of NiSi₂, CoSi₂, and FeSi₂ by tight-binding calculations”, *Phys. Rev. B*, 48: 9223-9230 (1993).
85. Milman, V., Lee, M. H. and Payne, M. C., “Ground-state properties of CoSi₂ determined by a total-energy pseudopotential method”, *Phys. Rev. B* 49: 16300-16308 (1994).
86. Wyckoff, R. W. G. “Crystal Structures”, *Wiley*, New York, 300-301 (1965).
87. Lambrecht, R. L. W., Niels, E. C. and Peter, B., “Electronic structure and properties of NiSi₂ and CoSi₂ in the fluorite and adamantine structures”, *Phys. Rev. B*, 36: 2493-2503 (1987).
88. Pearson, W. B., “Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys” *Pergamon*, New York, 480-481 (1958).
89. Tersoff, J. and Hamann, D. R., “Bonding and structure of CoSi₂ and NiSi₂”, *Phys. Rev. B*, 28: 1168–1170 (1983).
90. Verstraete, M. and Gonze, X., “First-principles calculation of the electronic, dielectric, and dynamical properties of CaF₂”, *Phys. Rev. B*, 68: 195123-195130 (2003).
91. Levine, B. F., “Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures”, *J. Chem. Phys.*, 59: 1463-1486 (1973).
92. Uğur, G., Soyalt, F., Duman S., Tütüncü, H.M. and Srivastava G. P. “Ab initio calculation of the ground-state properties of CoSi₂”, *J. Phys-Condens. Mat.*, 17: 7127–7132 (2005).
93. Soyalt, F., Uğur, G., Tütüncü, H.M., “CoSi₂ Bileşiminin Elektronik ve Titreşimsel Özellikleri” *XI. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı*, Ankara, 41 (2004).
94. Soyalt, F., Arıkan, N., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M., “Yoğunluk fonksiyon teorisi ile NiSi₂ bileşiminin elektronik ve titreşim özelliklerinin incelenmesi” *Geleneksel Erzurum Fizik Günleri II*, Erzurum, 139 (2005).
95. Soyalt, F., Uğur, Ş., Arıkan, N., Uğur, G., ve Tütüncü, H.M. “FeSi₂ bileşiminin enerji band yapısı” *2005 Dünya Fizik Yılı-Türk Fizik Derneği 23. Uluslar arası Fizik Kongresi*, Muğla, 625 (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : SOYALP, Fethi
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 21.03.1976 Gevaş/Van
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 212 60 30
e-mail : fsoyalp@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	100.Yıl Üniversitesi /Fizik Bölümü	2002
Lisans	100.Yıl Üniversitesi/ Fizik Bölümü	1998
Lise	Van Atatürk Lisesi	1993

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1999-2002	100.Yıl Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2003-2006	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce