

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KMgF₃ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK VETİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bahadır SALMANKURT

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK
Enstitü Bilim Dalı : FİZİK
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Aralık 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KMgF₃ KRİSTALİNİN YAPISAL, ELASTİK,
ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

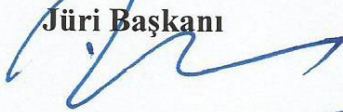
BAHADIR SALMANKURT

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 30 /12 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Selky DUMAN

Jüri Başkanı



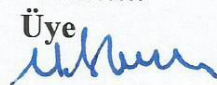
Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Üye



Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN

Üye



TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmam boyunca bana gerek bilimsel çalıőmalarımda, gerekse sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, kullandığımız bilgisayar programını öğrenmeme yardımcı olan ve her zaman destek olan değerli hocam Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya, teşekkür ederim.

Bu tezi hazırlarken kullandığımız PWSCF kodunun hazırlanmasında emeiği geçen tüm bilim adamlarına saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalıőmalarım süresince göstermiő oldukları sabır ve vermiő oldukları manevi destekten dolayı anneme, babama, kardeőime ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kristal Yapı.....	2
1.3. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi.....	3
BÖLÜM 2.	
TEORİ.....	5
2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	5
2.1.1. Giriş.....	5
2.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	5
2.1.3. Enerji dönüşüm Prensibi.....	6
2.1.4. Elektronik Enerji Fonksiyonu.....	7
2.1.5. Kendi Kendini Doğrulayabilen Kohn ve Sham Eşitlikleri.....	8
2.1.6. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	11
2.1.7. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı.....	14
2.1.8. Yapay Pseudo Potansiyel Metodu.....	17

2.1.9. Kohn-Sham Eşitliklerinin Momentum Uzayına Taşınması.....	20
2.2. Katıların Örgü Dinamiği.....	21
2.2.1. Giriş.....	21
2.2.2. Örgü Dinamiği ve Kuvvet Sabitleri.....	22
2.2.3. Örgü Dinamiğinde Lineer Bağımlılık.....	25
2.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	27
2.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu	29
2.5. Kübik Kristallerdeki Elastik Sabitleri ve Dayanıklılık Şartları.....	30
2.6. Kübik Kristallerde Elastik Dalgalar.....	35
2.7. Elastik Sabitlerin Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İle Hesaplanması.....	40
2.7.1.Elastik Teori.....	40
2.8. Elastik Teorinin Uygulanış.....	43
BÖLÜM 3.	
YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİ	45
3.1. Giriş.....	45
3.2. KMgF_3 Kristalinin Yapısal Özellikleri.....	45
3.3. KMgF_3 Kristalinin Elastik Özellikleri.....	47
BÖLÜM 4.	
ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ	51
4.1. Giriş.....	51
4.2. KMgF_3 Kristalinin Elektronik Özellikleri.....	51
4.3. KMgF_3 Kristalinin Titreşim Özellikleri.....	54
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü sabiti
\vec{a}_i (i=tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
$\rho(\omega)$: Durum yoğunluğu
N_0	: Kristaldeki birim hücre sayısı
ω	: Frekans
\vec{R}	: Örgü vektörü
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{b}_i (i=tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
\vec{q}	: Dalga vektörü
α	: Atomik kuvvet sabiti
u_i	: i. atomun yer değiştirmesi
Ω	: Kristal hacmi
F	: Kuvvet
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
V_{ee}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
V_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
V_R	: İtici potansiyel
V_A	: Gerçek potansiyel
V_{ps}	: Pseudo potansiyel
V_{den}	: Deneme potansiyeli

V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
ϕ	: Pseudo dalga fonksiyonu
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
E	: Toplam enerji
E_{dt}	: Değiş-tokuş enerjisi
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$C_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
B_0	: Hacim modülü
B'_0	: Hacim modülünün basınca göre birinci türevi
C_{mn}	: Elastik sertlik sabitleri
S_{mn}	: Elastik durum sabitleri
e_{xx}	: Gerilme bileşeni
X_x	: Sıkışma bileşeni
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	KMgF ₃ kristalinin ilkel birim hücresi.....	3
Şekil 1.2.	Basit kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	3
Şekil 2.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.....	11
Şekil 2.2.	Çekirdek, öz(kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	17
Şekil 2.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu.....	19
Şekil 2.4.	Enerjinin atomlar arası uzaklığa bağlılığı.....	30
Şekil 2.5.	Boyuna genişleyen ve sıkışan dalganın yayılımı.....	36
Şekil 2.6.	Kayma zorlanmasında dalganın dağılımı.....	37
Şekil 2.7.	Elastik dalgalar için dispersiyon grafiği.....	40
Şekil 3.1.	KMgF ₃ kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği.....	46
Şekil 4.1.	KMgF ₃ kristalinin elektronik bant yapısı grafiği.....	52
Şekil 4.2.	KMgF ₃ kristalinin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu grafiği.....	53
Şekil 4.3.	KMgF ₃ kristalinin fonon dispersiyonu grafiği.....	54
Şekil 4.4.	KMgF ₃ kristalinin durum yoğunluğu eğrileri.....	56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Elastik dalgaların, elastik sabitler ve dalga vektörü yönüne bağımlılığı.....	39
Tablo 3.1. KMgF ₃ kristalinin yapısal parametreleri.....	47
Tablo 3.2. KMgF ₃ kristalinin hesaplanan elastik sabitleri.....	48
Tablo 3.3. KMgF ₃ kristalinin hacim modülü (B), kayma modülü (G), ve poisson oranları (ν).....	49
Tablo 4.1. KMgF ₃ kristalinin Γ noktası fonon modları.....	55

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, yapısal özellikler, elastik sabitler, elektronik bant yapısı, titreşim özellikleri

Bu tezde KMgF_3 kristalinin, yapısal, elastik, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerin özel k noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, tezin amacı açıklanmış ve incelenen materyal üzerine yapılan önceki çalışmalar verilmiştir. İkinci bölümde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi ve lineer tepki metodu özetlenmiş ve yoğunluk fonksiyon teorisinin nasıl uygulandığı açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde incelenen materyalin yapısal ve elastik özellikleri için elde edilen sonuçlar daha önceki teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırılarak sunulmuştur. Kristalin elektronik ve fonon özellikleri dördüncü bölümde verilmiştir. Tezin son bölümünde ise elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Bununla birlikte ileride incelenebilecek diğer malzemeler de verilmiştir.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELASTIC, ELECTRONIC AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF KMgF_3

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, structural properties, elastic constants, electronic band structure, vibrational properties

In this thesis, we have investigated structural, elastic, electronic and vibrational properties of KMgF_3 using the density functional theory. The density functional theory has been implemented within a generalised gradient approximation, using the Perdew-Burke-Ernzerhof method. The Kohn-Sham single-particle functions were expanded in a basis of plane waves. Self-consistent solutions of Kohn-Sham equations were obtained by sampling the irreducible part of the Brillouin zone by employing special k points. A kinetic energy cut off of 60 Ryd is used.

In the introduction of this thesis, we have explained the goal of this thesis and previous studies on this material has been cited. In the second chapter, the plane-wave pseudopotential method, density functional theory and linear response technique are summarized. Then, the application of density functional theory to this material has been explained.

In the third chapter, we have presented our structural and elastic results for this material. These results are also compared with corresponding previous theoretical and experimental studies in this chapter. Electronic and dynamical results for this crystal are presented in the chapter four. In the last chapter of this thesis, our results have been discussed. However, possible future works have been given other materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Peroksit kristal yapıları malzemeler basit yapıları ve elektronik ve dielektrik özelliklerinin teknolojik kullanıma uygun olmasından dolayı oldukça ilgi çekici materyallerdir. Son yıllarda peroksit yapıları malzemelere bilimsel ve teknolojik ilginin arttığı görülmektedir. Bu tez çalışmasında ele alınan KMgF_3 kristali de bu ailenin bir üyesidir. Malzeme ultraviyole bölgede geçirgen bir kristal olması dolayısıyla elektro-optik ve litografik uygulamalarında, geniş bant aralığı dolayısıyla veri depolama uygulamalarında kullanılmaktadır[1-7]. Kristal ilk olarak van Arkel tarafından sentezlenmiş ve oda sıcaklığında ise basit kübik peroksit yapıda kristalleştiği belirlenmiştir[8]. KMgF_3 50 GPa basınca ve 1223 K sıcaklık değerine kadar yapılan ölçümlerde faz değiştirmemekte, kristal yapısını korumaktadır. Bu durum X ışını ölçümleriyle ortaya konulmuştur[9]. Bu da malzemenin farklı şartlar altında kullanımına imkan sağlamaktadır.

Malzemenin diğer özelliklerinin incelenmesinde temel teşkil eden atomik özellikler üzerine pek çok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır [10-14]. Kristalin elastik özellikleri de deneysel[15-17] ve teorik[10,11,18,19] olarak araştırılmıştır. Kristalin elektronik bant yapısı üzerine yapılmış deneysel[20,21] ve teorik[10,11,18] çalışmalar da mevcuttur. Materyalin yapısal, elastik ve elektronik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar mevcut olmasına rağmen termal iletkenlik, termal genleşme gibi özelliklerin ortaya çıkmasında temel rol oynayan fononlar detaylı bir biçimde araştırılmamıştır. Kristalin fonon modları oda sıcaklığında nötron spektrumu ile ölçülmüştür[22]. Ayrıca İnfared spektrumu ile Brillouin bölge merkezi fonon modları belirlenmiştir[23]. Titreşim özellikleri teorik olarak ise rijit-iyon modeli ile

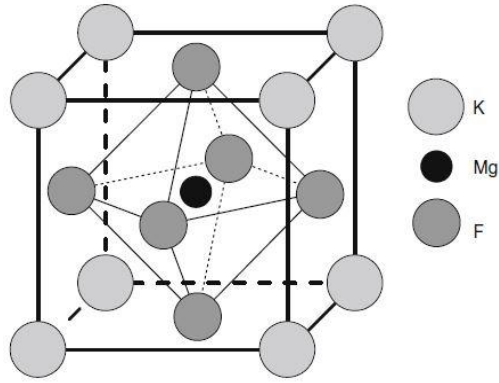
çalışılmıştır[22].Bununla birlikte kristalin dinamik özellikleri Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile detaylı bir biçimde incelenmemiştir.

Bu tez çalışmasının amaçları (i) incelenen yarıiletkenin yapısal parametreleri belirleyerek, elastik özelliklerini araştırmak, (ii) kristalin elektronik spektrumunu elde ederek bant yapısını detaylı bir biçimde tartışmak, (iii) incelenen yarıiletkenlerin fonon spektrumunu tayin ederek titreşim özelliklerini detaylı bir biçimde açıklamaktır.

Tezin ilk bölümünde malzemenin önemi ve kristal yapısı ele alınmıştır. İkinci bölümde ise Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ve elastik teori açıklanmıştır. Üçüncü bölümde ise kristalin yapısal ve elastik özellikleri hesaplama sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmış ve malzemenin elastik karakteri belirlenmiştir. Dördüncü bölümde ise ilk olarak yarıiletkenin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu sonuçları verilmiş, malzemenin elektronik özellikleri açıklanarak bant yapısı tartışılmıştır. İkinci olarak da kristalin fonon spektumu sonuçları fonon durum yoğunluğu ile verilmiş ve daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Tezin son bölümünde ise sonuçlar bir bütün halinde ele alınmış, tartışılmış ve devamında yapılabilecek çalışmalardan bahsedilmiştir.

1.2. Kristal Yapı

KMgF₃ kristalinin ilkel birim hücresi Şekil 1.1'de görülmektedir. Burada alkali Mg atomu hacim merkezinde, diğer alkali K atomu basit kübik örgü noktalarında, F atomu ise yüzey merkezlerinde konumlanmışlardır. Hücrede 1 K atomu, 1 Mg atomu ve 3 adet F atomu bulunmaktadır. Malzemenin uzay grubu $Pm\bar{3}m$ ve örgüsü ise basit kübik örgüdür.



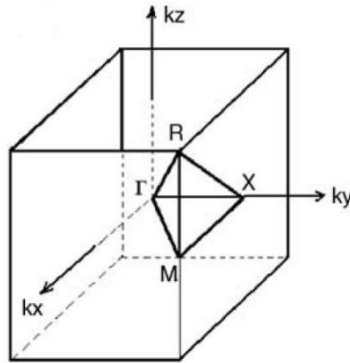
Şekil 1.1. KMgF_3 kristalinin ilkel birim hücresi

1.3. Basit Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Basit kübik örgünün ters örgü vektörleri,

$$\bar{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0) \quad \bar{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0) \quad \bar{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$$

şeklinde verilir. Bu vektörlerin sınırladığı basit kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi ve indirgenmiş Brillouin bölgesi Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Basit kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

İndirgenmiş bölge, Γ , R, M ve X olmak üzere dört simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$$

$$X = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$R = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$M = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir.

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki simetri yönleri ise,

$$\Delta: (0, v, 0) \quad 0 < v < 1/2$$

$$T: (1/2, 1/2, w) \quad 0 < w < 1/2$$

$$\Lambda: (w, w, w) \quad 0 < w < 1/2$$

$$\Sigma: (u, u, 0) \quad 0 < u < 1/2,$$

$$S: (u, 1/2, u) \quad 0 < u < 1/2$$

$$Z: (u, 1/2, 0) \quad 0 < u < 1/2$$

olarak verilir.

BÖLÜM 2. TEORİ VE UYGULANIŞI

2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

2.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn[25] ve Kohn-Sham[26] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

2.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

N elektronlu bir sistem dejenere olmamış temel hal dalga fonksiyonları, taban durumu elektronik yük yoğunluğu $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu olarak,

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir[28]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözümlmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar[28,26]:

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Buradaki T ve V_{e-e} sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F[n]$, özel bir sisteme veya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır[26]:

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (2.3)$$

2.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır[28,29]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

Bu teoremin ispatı oldukça basittir. Ψ dalga fonksiyonunu dejenere olmamış kabul etmiştik. Bu nedenle Ψ , aşağıdaki ifadeden bulunacak olan diğer Ψ' dalga fonksiyonlarına göre daha düşük enerjili, taban durumu dalga fonksiyonudur. Ψ' dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerji,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H \Psi') \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir[30]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (2.5)$$

Bu ifadeden açıkça,

$$E_{el}[V_{dış},n] > E_{el}[V_{dış},\rho] \quad (2.6)$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış},\rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir[31,32].

2.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

Yoğunluk fonksiyon teorisinin temel aldığı iki önemli teoremi bu şekilde açıkladıktan sonra, $F[\rho]$ fonksiyonunu aşağıdaki şekilde açık bir biçimde yazabiliriz:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (2.7)$$

Böylece denklem 2.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu;

$$E_{el}[V_{dış},\rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (2.8)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[29].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dr-e}[\rho] \quad (2.9)$$

Bu denklemdeki $T_0[\rho]$, $\rho(r)$ yoğunluklu birbirleriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemin kinetik enerjisidir. $E_{dr-e}[\rho]$ ise, hala tam olarak bilinmemekle

beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 2.8 ve denklem 2.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (2.10)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır[31]:

- 1) E_{el} değerini minimum yapan $\rho(r)$ temel hal elektronik yük yoğunluğunu tanımlamak için bir metot gereklidir.
- 2) Dalga fonksiyonu ile ilgili bilgi olmadığından sadece verilen $\rho(r)$ yoğunluğu ile $T_0[\rho]$ değeri tam olarak belirlenemez.
- 3) Birkaç basit sistem dışında hakkında hiçbir bilgiye sahip olmadığımız $E_{dt-e}[\rho]$ fonksiyonu için bazı yaklaşımlar yapmak gerekir.

2.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında denklem 2.11'de çözümlenmiştir[31].

Bu kısımda denklem 2.10 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.11)$$

şeklini alır. Öncelikle aşağıdaki gibi tanımlanan bir $n(r)$ elektron yoğunluğuna bağlı bir V_{den} tek parçacık deneme potansiyeli tanımlayalım.

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.12)$$

Buradaki toplam, dolu durumlar ($j=1,2,3,\dots,N$) üzerinden yapılmaktadır. $\phi_j(r)$ ise, aşağıdaki gibi bir Schrödinger eşitliğini sağlayan, birbirleriyle etkileşmediğini kabul ettiğimiz elektronların dalga fonksiyonlarıdır:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (2.13)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r) \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 2.11 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(r) n(r) + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (2.15)$$

Bu ifadeyi, $n(r)$ 'yi V_{den} 'in bir fonksiyonu kabul edip, V_{den} 'e bağlı olarak; ya da V_{den} 'i, $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip, $n(r)$ 'ye bağlı olarak minimum hale

getirmemiz gerekir. Biz $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü alarak, $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + \text{sabit} = V_{KS}(r) + \text{sabit} \quad (2.16)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[29]:

$$V_{KS}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \quad (2.17)$$

Burada V_H coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan,

$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (2.18)$$

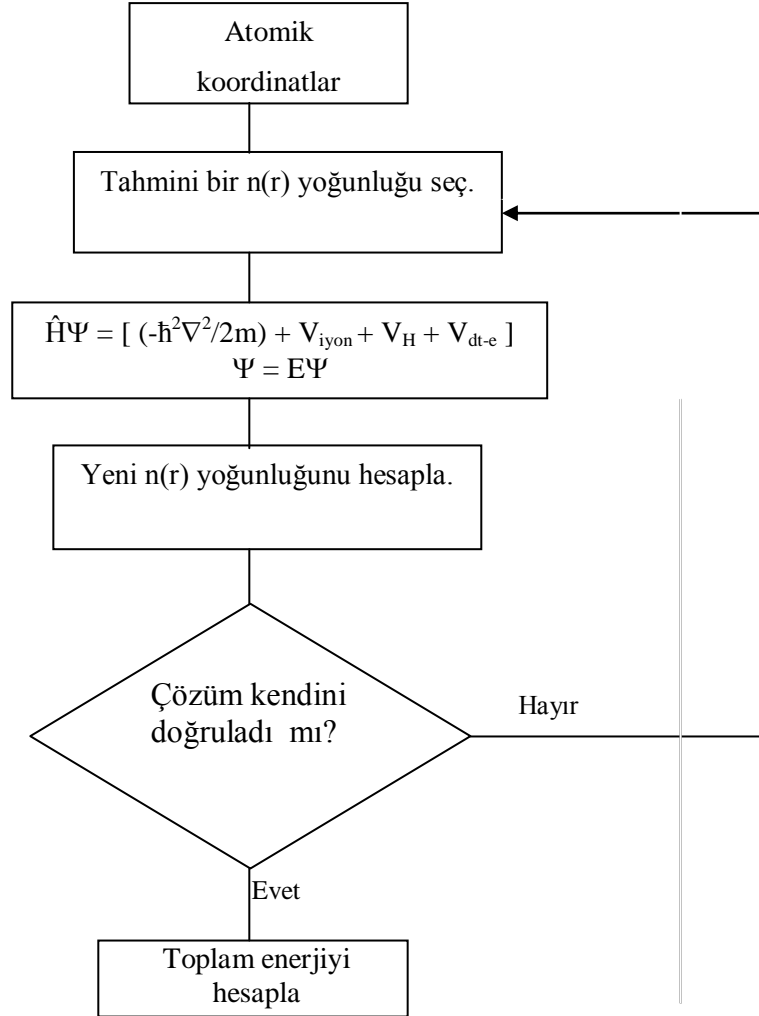
ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık denklem 2.12 ve 2.13 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (2.19)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (2.20)$$

olarak yazılabilir. Denklem 2.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham hamiltoniyeni (\hat{H}_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak

çözölebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler[29]. Bu doğrulama işlemi Şekil 2.1'de verilen akış diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[32,33].



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

2.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 2.1.4'de bahsedilen üçüncü zorluk, yani $E_{dt-e}[\rho]$ değerinin belirlenmesi yerel yoğunluk yaklaşımı(local density approximation)(LDA) kullanılarak aşılmıştır. Bu yaklaşımda, sistem homojen bir elektron gazı olarak düşünülür ve elektronik yük yoğunluğu bu sisteme göre belirlenir[30,31,34]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \equiv \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \equiv \int dr \rho(r) \{ \varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e[\rho(r)] \} \quad (2.21)$$

Buradaki $\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)]$, elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisidir. $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, değiş-tokuş etkileşimlerini gösterirken; $\varepsilon_e[\rho(r)]$ ise karşılıklı etkileşmeleri ifade eder. Yukarıdaki eşitliğe uygun gelen değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyeli ise,

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \} \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. $\mu_{dt-e}[\rho]$, bu düzenli sistemin kimyasal potansiyeline değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim katkısıdır. Elektronlar arası ortalama uzaklığı r_s olarak alırsak, ρ^3 yu,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (2.23)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 2.22'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (2.24)$$

Sonuç olarak denklem 2.10, 2.17, 2.21 ve 2.22'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \{ \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \} \rho(r) \quad (2.25)$$

Bu eşitlikten de açıkça görüleceği gibi enerji ifadesindeki bütün terimler yük yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilmektedir. Zaten yoğunluk fonksiyon teorisinin de getirdiği en büyük yenilik, Kohn-Sham eşitliklerinden bulunabilen $\rho(r)$ yük yoğunluğu sayesinde enerji ifadesindeki bütün terimlerin bilinmesi ve böylece toplam enerjinin rahatlıkla belirlenmesini sağlamasıdır.

ε_{dt-e} için uygun olan bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Wigner (1938)(Ryd biriminde)[35]

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (2.26)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder[36], Perdew ve Zunger[37] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.9529\sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (2.27)$$

Bu tez çalışmasında, son denklemde verdiğimiz Ceperley ve Alder'in sonuçları kullanılmıştır.

2.1.7. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, bir adım daha gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (generalized gradient approximation = GGA) oluşmasına imkan sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 2.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir [38].

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt}[\rho(r)] F_{dt-e}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (2.28)$$

Burada $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir. F_{dt-e} ise elektronik yük yoğunluğunun yanı sıra onun gradyanını da içeren bir düzeltme fonksiyonudur. Bu düzeltme fonksiyonu da değiş-tokuş etkileşimleri ve karşılıklı etkileşmeler için iki kısma ayrılabilir. Değiş-tokuş etkileşmelerini içeren düzeltme fonksiyonu $F_{dt}(\rho, \nabla\rho)$ şeklinde ifade edilebilir. Bu fonksiyonun anlaşılabilmesi için yük yoğunluğunun m . dereceden gradyanını tanımlamak yararlı olacaktır.

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{(2k_F)^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (\rho)^{(1+m/3)}} \quad (2.29)$$

Burada $k_F = 3(2\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ olarak tanımlanır. Bu tanımlamadan anlaşılacağı gibi yoğunluğun m . dereceden değişimini ifade eden s_m , elektronların ortalama uzaklığı r_s ile orantılıdır. Bu durumda birinci dereceden gradyan için aşağıdaki tanımlama yapılabilir.

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla\rho|}{(2k_F)\rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (2.30)$$

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [39,40].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.31)$$

Buna benzer olarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [38,40,41]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır[42]. Bu formda F_x aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (\mu s^2 / \kappa)} \quad (2.32)$$

Burada $\kappa=0.804$ şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırlamasını doğrulamaktadır. Diğer $\mu=0.21951$ sabiti ise yerel yoğunluk yaklaşımında karşılıklı etkileşme ihmal edilerek elde edilmiştir.

Karşılıklı etkileşme için düzeltme fonksiyonu ise yüksek yoğunlukta, düşük dereceli gradyanlar için Ma ve Brueckner tarafından aşağıdaki gibi tanımlanmıştır[43].

$$F_c = \frac{\varepsilon_c^{LDA}(\rho)}{\varepsilon_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots) \quad (2.33)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

Sonuç olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi,

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \nabla \right] \rho(r) \quad (3.34)$$

olarak verilir. Buna karşılık gelen potansiyel ise köşeli parantez içindeki ifadedir ve aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$V_{dt-e}(r) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} - \nabla \left(\rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right) \right] \quad (2.35)$$

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır[43]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır[44]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi,

$$E_{dt-e}[\rho(r)] = \sum \int dr \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(r)} \right] \rho(r) + \sum \iint dr dr' \rho(r) \left[\frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(r)} \right] \frac{\nabla \rho(r')}{\rho(r)} \rho(r) \quad (2.36)$$

olarak yazılabilir. Burada $\nabla \rho(r_m) = \sum_{m'} C_{m-m'} \rho(r_{m'})$ şeklinde tanımlıdır. Bu tanımlamadan yararlanarak potansiyel ifadesi,

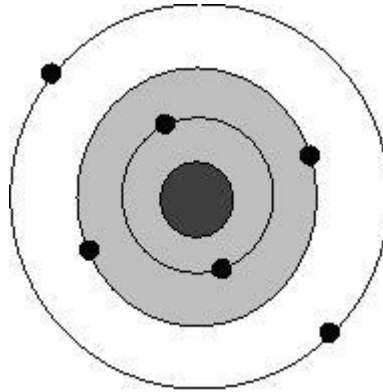
$$V_{dt-e}(r_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m} \quad (2.37)$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır[43].

2.1.8. Yapay(Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[45] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[46] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, öz elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir[28]. Öz elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar öz elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle öz elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon özü (koru) denir.



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

Öz elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 2.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile öz elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahirî potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon özleri(korları) hiçbir rol oynamaz. Böyle

bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (2.38)$$

Burada H hamiltoniyeni, T kinetik enerjisi ile öz elektronlarından kaynaklanan V_A etkin potansiyelinin toplamıdır. Denkleminde yer alan Ψ dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir ϕ fonksiyonu ile, iyon özlerinden(korlarından) kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.39)$$

olarak yazılabilir[28]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.40)$$

Şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 2.39 ve 2.40'dan yararlanarak denklem 2.38'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) \langle \phi_c | \phi \rangle \phi_c = \varepsilon\phi \quad (2.41)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, öz bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir[28]:

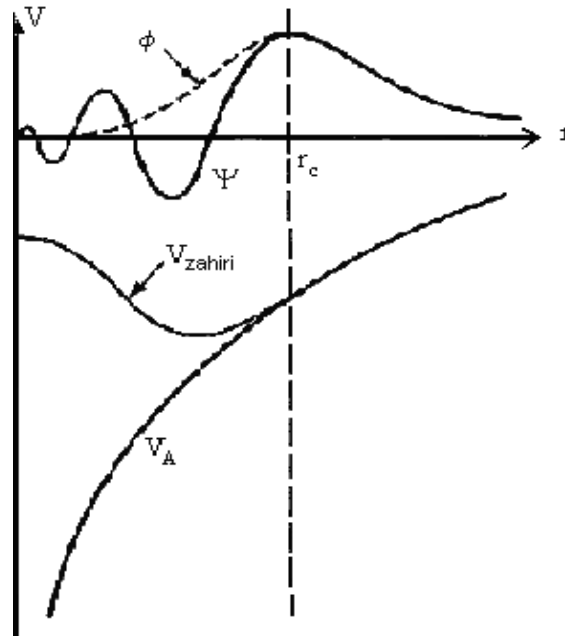
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (2.42)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (2.43)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatördür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[47]ile, onlardan bağımsız olarak Antoncic tarafından yapılan çalışmalar[48]sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[28]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.44)$$

Bu potansiyel 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 yapay potansiyel ve ϕ 'ye de yapay dalga fonksiyonu denir.



Şekil 2.3. Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonu. r_c , öz bölgesinin yarıçapıdır.

Bu potansiyel Şekil 2.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.

2.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

Momentum uzayında, $(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi$ eşitliği

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (2.45)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki r , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(r)$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir[36,49]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.46)$$

Son denklemdaki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek, elektron dalga fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Zahiri potansiyelde istenen 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:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})e^{i(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.47)$$

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

$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{\text{kesme}} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$ ifadesi $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 2.46 ve 2.47 eşitlikleri, denklem 2.45'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (2.48)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (2.49)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir[34,49].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (2.50)$$

2.2. Katıların Örgü Dinamiği

2.2.1. Giriş

Katıların ısısal genleşmesi, ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda yıllarca birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle süperiletkenlik olayının bulunmasından sonra bu çalışmalar çok büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan *ab*

initio metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı.

Her kristal için yeterince deneysel veri bulunmadığı için yıllarca birçok kristalin titreşim özellikleri incelenememiştir. Bu nedenle *ab initio* metodunun bulunması, çalışmaların hızlanmasını sağlaması açısından büyük önem taşımaktadır. Bu kısımda *ab initio* metodu yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiğinden bahsedilecektir.

2.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

Bir örgü, örgü geçiş vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ile belirlenir. Genel bir geçiş vektörü,

$$\vec{x}_1 = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \quad (2.51)$$

şeklinde gösterilir [28]. Buradaki ℓ_1, ℓ_2 ve ℓ_3 katsayıları, sıfır ile, negatif ve pozitif tamsayı değerleri alırlar. Eğer birim hücrede sadece bir atom varsa, bu denklem atomik pozisyonu da belirtir. Eğer birim hücrede p atom varsa, birim hücredeki her atomun konumu $\vec{x}(b)$ vektörleri ile verilir. Burada b birim hücredeki farklı cins atomları belirtir ve 1,2,...,p gibi değerler alır. Böylece ℓ . birim hücredeki b. atomun pozisyonu,

$$\mathbf{x}(b) = \mathbf{x}(\ell) + \mathbf{x}(b) \quad (2.52)$$

olarak verilir. Atom denge konumundan $\vec{u}(\ell b)$ kadar uzaklaştığında kristalin potansiyel enerjisi,

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l b \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell b) u_{\alpha}(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (2.53)$$

şeklinde yazılabilir[28].Burada Φ_0 , atomların hepsi denge durumunda iken kristalin potansiyel enerjisini ifade eder ve bu örgü dinamiği için önemsizdir. Çünkü, potansiyelin konuma göre türevi kuvveti verir ve denge durumunda kuvvet sıfır olacaktır. $\Phi_\alpha(\ell b)$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b; \ell' b')$ ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(\ell b) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b) \partial u_\beta(\ell' b')} \right|_0 \quad (2.54)$$

olarak verilir. Bu iki ifade kristalin denge durumunu ifade eder. $\Phi_\alpha(\ell b)$, kristalin kararlı olması için denge durumunda sıfır olmalıdır. Kristal için hamiltonyen harmonik yaklaşımı kullanarak,

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell b \alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\alpha(\ell b) u_\beta(\ell' b') \quad (2.55)$$

şeklinde yazılabilir. ℓ . birim hücredeki b . atomun hareket denklemi ise,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\ell b)} = - \sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.56)$$

olarak verilir. $\Phi_{\alpha\beta}(\ell b; \ell' b')$ 'ne atomik kuvvet sabiti denir ve bu sabit $(\ell' b')$ atomu β yönünde yer değiştirdiğinde, (ℓb) atomuna etki eden α yönündeki kuvvetin negatif değerini verir. Kuvvet sabiti matrisi, iki önemli simetri koşulunu sağlar. Bunlar geçiş simetrisinden kaynaklanan koşullardır.

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell b, \ell' b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (\ell' - \ell)b') \quad (2.57)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur[28,49].

$$\left. \begin{aligned}
 \sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') &= 0 \\
 \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= 0 \\
 \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= - \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}')
 \end{aligned} \right\} \quad (2.58)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}; \ell\mathbf{b})$ kuvvet sabitine, öz-terim denir. Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell\mathbf{b}) = - \sum_{\ell'\mathbf{b}'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') u_\beta(\ell'\mathbf{b}') \quad (2.59)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(\ell\mathbf{b}, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(\mathbf{b}, q) e^{i[qx(\ell) - \omega t]} \quad (2.60)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Burada \vec{q} dalga vektörüdür ve $u_\alpha(\mathbf{b}, q)$, ℓ 'den bağımsızdır. Bu ifadeyi hareket denkleminde yerine yazarsak hareket denklemi,

$$\omega^2 u_\alpha(q, \mathbf{b}) = \sum D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', q) u_\beta(q, \mathbf{b}') \quad (2.61)$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir[28]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[q \cdot x(l')]} \quad (2.62)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (2.63)$$

determinantı çözülerek elde edilir. Bazen de hareket denklemine,

$$u_{\alpha}(\ell b, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_{\alpha}(b, q) e^{i[q \cdot x(\ell b) - \omega t]} \quad (2.64)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 2.59'da yerine yazılırsa,

$$\omega^2 \dot{u}_{\alpha}(q, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \dot{u}_{\beta}(b', q) \quad (2.65)$$

çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(bb'; q)$ ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir[28].

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell'b') e^{-iq \cdot [x(0b) - x(\ell'b')]} \quad (2.66)$$

2.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

Bir kristal yapı içinde elektronlara etki eden dış potansiyel $\lambda = \{\lambda_i\}$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak düşünülürse, bu parametrelere bağlı olarak kuvvet,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.67)$$

olarak yazılabilir[30,34,49]. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (2.68)$$

olur. Bu seride $\lambda = 0$ civarında türevler hesaplanırsa enerji ifadesi,

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (2.69)$$

olarak yazılabilir. Burada kullanılan λ parametreleri, $u_{ai}(R)$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece enerjinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisleri ile ilişkilidir ve bu ilişki,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} = \Phi_{ai,bj}(R-R') = \Phi_{ai,bj}^{iyon}(R-R') + \Phi_{ai,bj}^{elektron}(R-R') \quad (2.70)$$

$$\Phi_{ai,bj}^{iyon}(R-R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{bj}(R)} \quad (2.71)$$

denklemleri ile verilir. Son yazdığımız denklemdeki $E_{iyon-iyon}$ terimi,

$$E_{iyon-iyon} = \sum_i \sum_j \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.72)$$

şeklindedir. Bu eşitlikteki toplam sonsuz bir kristalde yakınsamaz, bu nedenle bu toplama işlemi ters örgü uzayında yapılmıştır. Son olarak elektronik kuvvet sabiti de,

$$\Phi_{ai,\beta j}^{elektron}(R-R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{ai}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{ai}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (2.73)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.71 ve 2.73'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 2.61'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 2.73'ün çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

2.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.74)$$

Buradaki x_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. İfadedeki E toplam enerjisi,

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.75)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce kısım 2.1.5'de tanımlanan Kohn-Sham hamiltoniyenidir.

Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi,

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.76)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.77)$$

şeklini alır[28]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.78)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 2.77,

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (2.79)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.80)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdeki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur[30].

$$F_i = -\left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \quad (2.81)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir[50,51]. 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.

2.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu

Durum yoğunluğu, kristal yapıda indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi içindeki seçilen \mathbf{q} dalga vektörlerinin hangi frekans değerlerinde ne kadar yoğunlukta bulunduğunu gösterir. Hesaplamalarda öncelikle mümkün olduğu kadar çok sayıda fonon frekansının belirlenmesi gerekir. Durum yoğunluğu ifadesi,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(q)) \quad (2.82)$$

denklemleri ile verilir[47]. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemlerden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

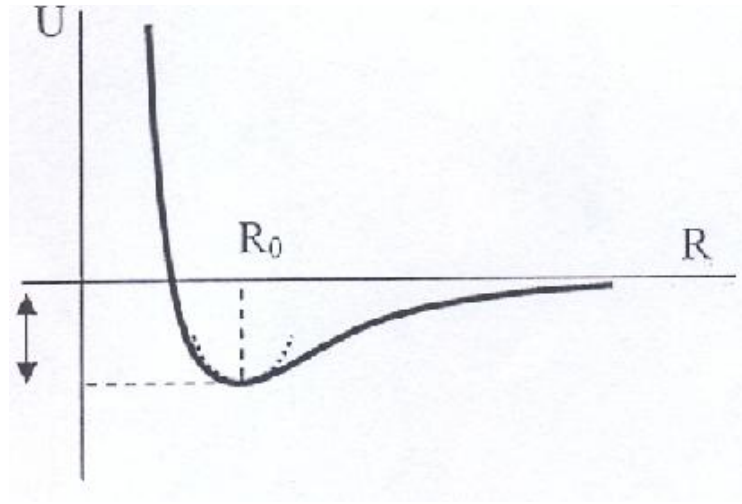
$$\rho(\omega) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{İBB}} \Theta(\omega - \omega(q)) \quad (2.83)$$

eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir.

Eşitlikte frekans farkı $|\omega - \omega(q)| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0.005 \text{ THz}$ olarak alınır. Durum yoğunluğu sonuçlarını daha kesin kılmak için indirgenmiş Brillouin bölgesinde çok sayıda (genellikle 2000 ve daha fazla) \mathbf{q} dalga vektörü almak gerekir. Bu hesaplama her bir frekans değeri için yapıldığından uzun bir zaman alır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda bir pik oluşur.

2.5. Kübik Kristallerdeki Elastik Sabitleri ve Dayanıklılık Şartları

Katıların elastik özellikleri, atomlar denge durumlarından yer değiştirdikleri (ayrıldıkları) zaman atomlar üzerine etki eden atomlar arası kuvvetler ile belirlenir. Küçük deformasyonlarda bu kuvvetler, atomların yer değiştirmeleri ile orantılıdır. Örneğin, bir boyutlu bir katı düşünelim. Tipik bir bağlanma eğrisi, atomlar arası denge mesafesi R_0 'da bir minimum vardır.



Şekil 2.4. Enerjinin atomlar arası uzaklığa bağlılığı

Minimum enerjii Taylor serisine açarak,

$$U(R) = U_0 + \left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (2.84)$$

ifadesini buluruz.

Dengede (denge noktasında bir minimum olduğundan) $\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} = 0$ 'dır. Böylece

$$U(R) = U_0 + \frac{1}{2}ku^2 \quad (2.85)$$

Burada biz,

$$k = \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R_0} \quad (2.86)$$

olarak belirledik ve $u = R - R_0$, R_0 denge konumundan bir atomun yer değiştirmesidir. Denklem (2.85)'in türevini alırsak, $F = -\frac{dU}{dR}$ bir atom üzerine etki eden F kuvvetini elde ederiz:

$$F = -ku \quad (2.87)$$

k sabiti atomlar arası kuvvet sabitidir. Denklem (2.87) bir atoma üzerine etki eden F kuvvetinin u yer değiştirmesi ile orantılı olduğunu gösteren Hooke kanununun en basit ifadesini gösterir. Bu kanun sadece küçük yer değiştirmeler için geçerlidir ve geri çağırıcı kuvvetin atomların yer değiştirmesine göre doğrusal olan bir doğrusal bölgeyi tanımlar.

Elastik özellikler bir kristalde atomların periyodik dizilimi yerine homojen sürekli bir ortam olarak düşünülmesi ile açıklanır. Genellikle problem aşağıdaki gibi formülize edilir.

1. σ zoru cinsinden ifade edilen kuvvetler uygulanır ve ε zorlanması cinsinden ifade edilen atomların yer değiştirmesi belirlenir.
2. Zor terimi σ ve zorlanma ε ilişkisi ile C elastik sabitleri belirlenir. Böylece $\sigma = C \cdot \varepsilon$ dur.

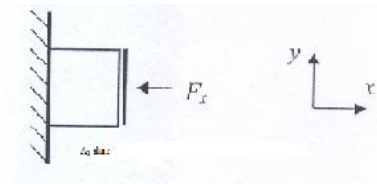
Örnek: 1 boyutlu durumda $F = -ku$, burada u uygulanan F kuvveti altında kristal uzunluğundaki değişimdir. Bu nedenle

$$\sigma = \frac{F}{A} = -k \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{u}{L} = C\varepsilon \quad (2.88)$$

İfadesi yazılabilir. A kesit alanı ve L bir boyutlu kristalin denge uzunluğudur. Zor terimi σ birim alana uygulanan kuvvet olarak tanımlanır ve zorlanma ε yer değiştirmeye bağlı olarak tanımlanan boyutsuz sabittir (bozulma). Genel de üç boyutlu bir kristalin zor ve zorlanma tensörleri aşağıdaki gibi tanımlanır.

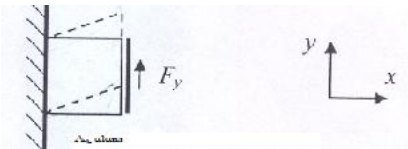
Zor uygulanan kısmi basınç anlamındadır. σ_{ij} bileşenleri, kuvvetin üç i yönü ve üç j yönü boyunca uygulanabileceğini gösterir. Zor bölgesel olarak tanımlanır.

Böylece $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(\mathbf{r})$ dir. Sıkıştırma zoru ($\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$):



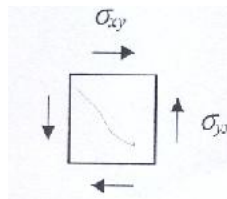
$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x} \quad (2.89)$$

Kayma zoru ($\sigma_{xy}, \sigma_{yx}, \sigma_{xz}, \sigma_{zx}, \sigma_{yz}, \sigma_{zy}$)



$$\sigma_{yx} = \frac{F_y}{A_x} \quad (2.90)$$

Kayma kuvvetleri kristal içinde açılma ivmeyi korumak için çiftler halinde olmalıdır.



Bu zor tensörü köşegen olduğundan,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (2.91)$$

Zorlanma bağıl atomik yer değiştirmeye belirlenir.

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{du_i}{dx_j} \quad (2.92)$$

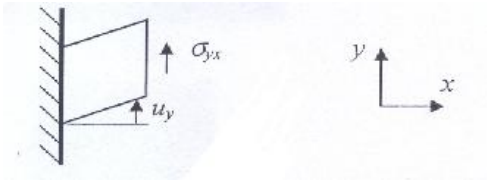
u_i , i yönündeki yer değiştirme ve x_j , u_i boyunca değişen yöndür.

Sıkışma zorlanması ($\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz}$)

$$\varepsilon_{xx} = \frac{du_x}{dx} \quad (2.93)$$

Homojen bir kristalde $\varepsilon_{xx} = \frac{u}{L}$ sabittir. u , L kristal uzunluğundaki değişimdir.

Kayma zorlanması ($\varepsilon_{xy} \varepsilon_{yx} \varepsilon_{xz} \varepsilon_{zx} \varepsilon_{yz} \varepsilon_{zy}$)



$$\varepsilon_{yx} = \frac{du_y}{dx} \quad (2.94)$$

σ_{ij} ve σ_{ji} daima birlikte uygulandığı için kayma zorlanmalarını simetrik bir şekilde belirleyebiliriz.

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \quad (2.95)$$

C elastik sabitleri zor ve zorlanmayla lineer şekilde ilişkilidir.

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (2.96)$$

C matrisi en genel şekilde $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ bileşene sahiptir. Oysaki σ_{ij} ve ε_{ij} 'nin simetrik olması nedeniyle birbirinden bağımsız 6 bileşeni olduğu için sadece 36 tane

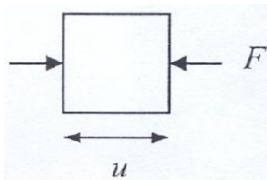
elastik sabite ihtiyacımız vardır. Bu sabitler C_{mn} ile gösterilir. m ve n indisleri sıkıştırma bileşenleri için 1=xx, 2=yy, 3=zz ve kayma bileşenleri için 4=yz ,5=zx, 6=xy olarak tanımlanır. Örneğin, $C_{11} = C_{xxx}$, $C_{12} = C_{xxy}$, $C_{44} = C_{yyz}$. Bu nedenle Hooke kanununun genel şekli aşağıdaki gibidir;

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.97)$$

36 elastik sabitin hepsi birbirinden bağımsızdır. Ancak kristallerde simetriden dolayı çoğu aynıdır. Özellikle kübik kristallerde $C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{12}=C_{21}=C_{23}=C_{32}=C_{13}=C_{31}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}$ 'nın bağlı olduğu x, y, z eksenleri simetriden dolayı aynıdır. Ayrıca köşegendeki kayma bileşenleri sıfırdır. Yani, $C_{45}=C_{54}=C_{56}=C_{65}=C_{46}=C_{64}=0$ ve sıkıştırma /kayma karışıklığı meydana gelmez. Yani $C_{14}=C_{41}=\dots=0$ 'dır. Bu nedenle kübik elastiklik (esneklik) matrisi,

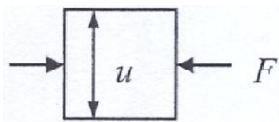
$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (2.98)$$

Sadece 3 tane bağımsız sabite sahibiz. Boylamsal sıkışma (Young's modülü):



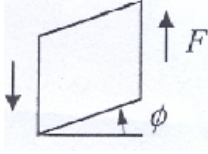
$$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{F/A}{u/L} \quad (2.99)$$

Enine genişleme:



$$C_{12} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{yy}} \quad (2.100)$$

Kayma modülü:



$$C_{44} = \frac{\sigma_{xy}}{\varepsilon_{xy}} = \frac{F/A}{\phi} \quad (2.101)$$

2.6. Kübik Kristallerde Elastik Dalgalar

Şimdiye kadar, atomların örgü konumlarında durduğunu kabul ettik. Oysaki atomlar tamamen hareketsiz değildir. Fakat denge konumları çevresinde salınım yapabilirler (termal enerjinin sonucunda). Bu örgü titreşimlerine yol açar.

Örgü titreşimlerini göz önüne aldığımız zaman üç ana yaklaşım yapılır.

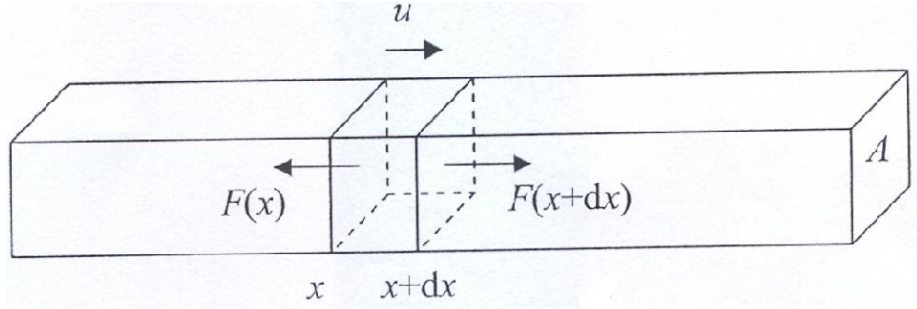
1. Atomların yer değiştirmeleri son derece küçük alınır. Yani $u \ll a$, burada a örgü sabitidir.
2. Atomlara uygulanan kuvvetlerin harmonik olduğu varsayılır. Yani yer değiştirmeyle orantılıdır. $F = -Cu$, bu harmonik bir osilatörü tanımlamak için kullanılan yaklaşımla aynıdır.
3. Adyabatik yaklaşımın geçerli olduğu varsayılmıştır, bağın yapısı titreşimlerden etkilenmediğinden elektronlar atomları izler.

Örgünün kesikliği örgü titreşimlerinin açıklanmasında hesaba katılmalıdır.

Ancak dalga boyu çok büyük olduğu zaman yani $\lambda \gg a$ olduğunda, atomik doğası göz ardı edilebilir ve katı sürekli bir ortam olarak davranır. Bu titreşimler elastik dalgalar olarak ifade edilir.

Kesit alanı A ve kütle yoğunluğu $\rho = \frac{M}{V}$ olan uzun demir çubukta bir elastik dalga düşünelim.

(1) ilk olarak, boyuna genişleyen ve sıkışan bir dalga düşünelim.



Şekil 2.5. Boyuna genişleyen ve sıkışan dalganın yayılımı

x noktasında dx genişliğinde bir parçasına bakalım ve u ile elastik yer değiştirmeyi gösterelim. Newton'un 2.yasasına göre

$$\frac{m d^2 u}{dt^2} = \sum F \quad (2.102)$$

Bu ifade

$$(\rho A dx) \frac{d^2 u}{dt^2} = F(x+dx) - F(x) \quad (2.103)$$

anlamına gelir.

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{1}{A} \frac{dF}{dx} = \frac{d\sigma_{xx}}{dx} \quad (2.104)$$

Burada sıkışma zoru σ_{xx} 'i tanımladık. Farzedelim ki dalga $[100]$ yönünde yayılsın Hooke kanunundan

$$\sigma_{xx} = C_{11} \varepsilon_{xx} \quad (2.105)$$

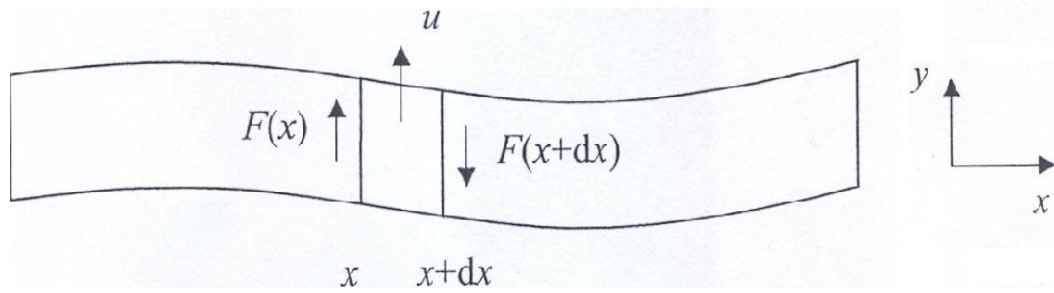
şeklinde yazabiliriz. C_{11} Young modülüdür. $\varepsilon_{xx} = \frac{du}{dx}$ olduğu için

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{C_{11}}{\rho} \frac{d^2u}{dx^2} \quad (2.106)$$

dalga denkleminin yol açar. Boyuna yayılan düzlem dalga eşitliğinin çözümü:

$\vec{u}(x,t) = Ae^{i(qx-\omega t)} \hat{x}$ 'dir. q dalga vektörü, frekansı $\omega = V_L \cdot q$ ve $V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$ boyuna ses hızıdır. $V_L > 0$ olduğundan $C_{11} > 0$ olmalıdır.

(2) şimdi kayma zoru ve zorlanmasından kontrol edilen enine bir dalga düşünelim.



Şekil 2.6. Kayma zorlanmasında dalganın yayılımı

Bu durumda

$$\rho \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{d\sigma_{xy}}{dx} \quad (2.107)$$

kayma zoru σ_{xy} , kayma modülü C_{44} ve kayma zorlanması $\varepsilon_{xy} = \frac{du}{dy}$ tarafından belirlenir.

$$\sigma_{xy} = C_{44} \varepsilon_{xy} \quad (2.108)$$

bu nedenle (4.26) eşitliği;

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = C_{44} \frac{d\varepsilon_{xy}}{dx} = C_{44} \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (2.109)$$

şeklinde ifade edilir.

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{C_{44}}{\rho} \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (2.110)$$

dir. Bu y yönünde yer değiştirmelere sahip olan fakat x yönünde yayılan enine düzlemsel dalga için elde edilen eşitliktir.

$$\vec{u}(x, t) = Ae^{i(qx - \omega t)} \hat{y} \quad (2.111)$$

q dalga vektörü, frekans $\omega = V_T \cdot q$ ve $V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$ enine ses hızıdır. V_T negatif olamayacağından $C_{44} > 0$ olmalıdır.

y ve z yönlerinde ki yer değiştirmelerden kaynaklanan iki lineer bağımsız enine mod tanımlanır. $[100]$ yönü için bu modların hızları simetriden dolayı aynıdır ve V_T eşitliği ile verilir.

Normalde $C_{11} > C_{44}$, bu yüzden $V_L > V_T$ ' dir. Göz önüne alınan dalgalar $[100]$ yönündedir. Yani $q \parallel [100]$ dır. Diğer yönlerde ses hızı elastik sabitlerin bileşenlerine bağlıdır.

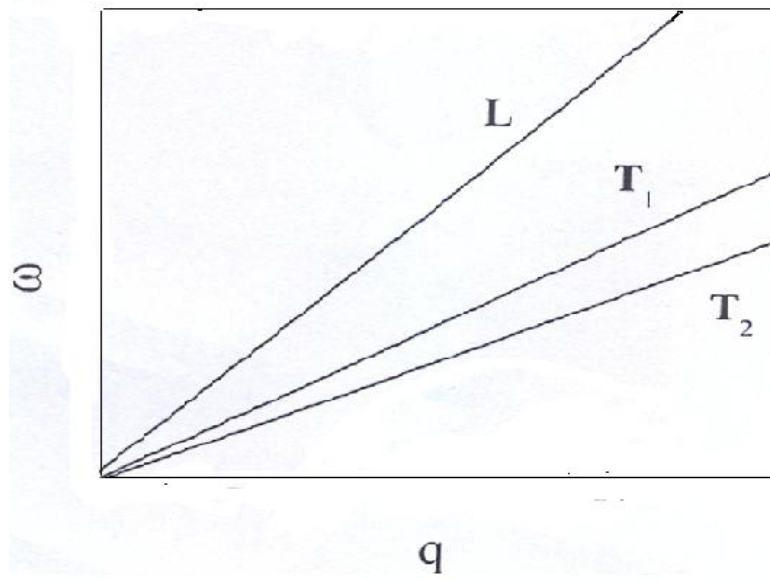
$$V = \sqrt{\frac{C_{eff}}{\rho}} \quad (2.112)$$

C_{eff} kübik kristaller için tabloda verilen elastik sabitlerdir.

Tablo2.1. Elastik dalgaların, elastik sabitler ve dalga vektörü yönüne bağımlılığı.

Mod	$q \parallel [100]$	$q \parallel [110]$	$q \parallel [111]$
L	C_{11}	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$
T ₁	C_{44}	C_{44}	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$
T ₂	C_{44}	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$

Bu tablodan faydalanarak, $C_{11} - C_{12} > 0$ ifadesinden $C_{11} > C_{12}$ elde edilir. ω frekansı ve q dalga vektörü ilişkisi dispersiyon bağıntısı ile bilinir. Elastik dalgalar için ω , q ile orantılıdır ve ω/q oranı sabit hızı verir. Aşağıdaki şekil elastik dalgalar için dispersiyon bağıntısını gösterir. 1 boyuna 2 enine olmak üzere 3 mod vardır. Düz çizgilerle temsil edilen çizgilerle temsil edilen eğrilerle sesin hızı kendisine eşittir. $[100]$ ve $[111]$ yönleri için 2 enine mod dejeneredir. Yani V_T aynıdır.



Şekil 2.7. Elastik dalgalar için dispersiyon grafiği

2.7. Elastik Sabitlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması

2.7.1. Elastik Teori

Elastik sabitler teorisi, dengedeki bir cisme küçük zorlamalar uygulayarak enerjinin değişiminden hesaplanır. Bu zorlama altındaki elastik enerji:

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.113)$$

ile verilir. Burada V ; şekli bozulmamış kafes hücrenin hacmi, $\Delta E; \vec{e}(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ vektörüyle zorlamanın enerjideki artmasıdır ve C ise matrisin elastik sabitine bağlı bir büyüklüktür. Kristallerin primitif vektörleri, $a_i (i=1 \dots 3)$;

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \cdot (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2.114)$$

ile verilen zorlama altındaki yeni vektöre dönüşür. $\boldsymbol{\varepsilon}$, zorlanma tensörüdür. Zorlama vektörü \mathbf{e} ile

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (2.115)$$

şeklinde ilişkilidir.

Aşağıdaki 8 mod, kübik kristaldeki farklı zorlamalara karşılık, elastik sabitlerin hesaplanmasında kullanılabilir[52].

1.Mod: [1,0,0] yönündeki zorlama $\mathbf{e}=(\delta,0,0,0,0,0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \quad (2.116)$$

2.Mod: [1,0,0] ve [0,1,0] yönlerindeki zorlama $\mathbf{e}=(\delta, \delta,0,0,0,0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (2.117)$$

3.Mod: Zorlama gücü [1,1,0] altındaysa $e=(0,0,0,0,0, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.118)$$

4.Mod: [1,1,1] altındaki zorlama gücü $e=(0,0,0, \delta, \delta, \delta)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.119)$$

5.Mod: Tetragonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlanma

$$e = (\delta, \delta, (1+\delta)^{-2}, -1, 0, 0, 0) [28]$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6\hat{C}\delta^2 + O(\delta^3) \quad (2.120)$$

\hat{C} zorlama modülüdür ve $\hat{C} = (C_{11} - C_{12})/2$ şeklinde tanımlıdır.

6.Mod: Ortogonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlanma

$$e=(\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2), 0, 0, 0, 0) [28]$$

$$\frac{\Delta E}{V} = 2\hat{C}\delta^2 + O(\delta^4) \quad (2.121)$$

7.Mod: Monoklinik sistemdeki zorlama gücü

$$e=(0,0, \delta^2/(4- \delta^2),0,0, \delta)[28]$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (2.122)$$

8.Mod: Hidrostatik basınç altındaki zorlama için $e=(\delta, \delta, \delta,0,0,0)$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (2.123)$$

Burada B hacim modülüdür ve $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ tür.

2.8. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi Quantum Espresso kodu[53]kullanılarak $KMgF_3$ kristaline uygulanmıştır. Kübik yapılara teori uygulanırken ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları peroksit kristal yapıda,

K atomu $\{0, 0, 0\}$

M atomu $\{0.5, 0.5, 0.5\}$

F atomları $\{0.5,0.5, 0\}, \{0.5, 0, 0.5\}, \{0, 0.5, 0.5\}$

olarak yazılmıştır. Bundan sonra bu kristalin toplam enerjileri farklı örgü parametreleri için hesaplanmıştır. Enerjinin minimum olduğu toplam enerji değeri denge durumu örgü sabiti olarak belirlenmiştir. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi 60 Ry olarak alınmış, örgü toplamları $84\mathbf{k}$ -vektörü kullanılarak hesaplanmış ve minimum enerjiye karşılık gelen hacim tespit edilmiştir. Bu işlemler sırasında düzlem dalgaları için 28000 \mathbf{G} vektörü kullanılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapı hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 201 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 10 adet \mathbf{q} vektörü kullanılmış ve bu \mathbf{q} vektörleri için elde edilen dinamik matrisler analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir. Fonon durum yoğunluğunun hesaplanması için indirgenmiş Brillouin bölgesinde 4000 tane dalga vektörü tayin edilmiş ve bu dalga vektörleri için fonon modları determinantı çözümlenerek titreşim frekansları belirlenmiştir.

Kübik kristaller için C_{11} , C_{12} ve C_{44} olmak üzere üç tane bağımsız elastik sabiti mevcuttur. Bu üç bilinmeyeni elde etmek için en az üç tane denkleme ihtiyaç vardır. Burada $C_{11} - C_{12}$ değerini hesaplamak için tetragonal zorlama formülü (Denklem 2.120) ve C_{44} değerini elde etmek için monoklinik zorlama formülü (Denklem 2.122) kullanılmıştır. C_{11} ve C_{12} ayrı ayrı hesaplamak için $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ formülü kullanılmıştır.

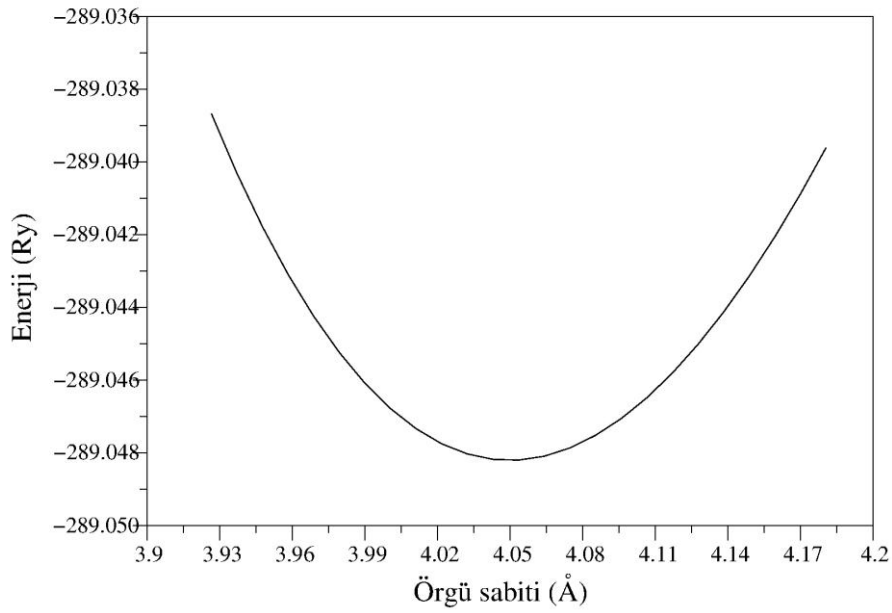
BÖLÜM 3. YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Bu bölümde KMgF_3 materyalinin yapısal ve elastik özelliklerinin inceleme sonuçları sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

3.2. KMgF_3 Kristalin Yapısal Özellikleri

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin bulunması ile, onunla ilgili fiziksel özelliklerin de tayini mümkün olur. Yapısal parametrelerin belirlenmesi amacıyla ilk olarak denge durumu civarında farklı örgü sabitleri için enerji değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar toplam enerji-örgü sabiti grafiği olarak Şekil 3.1'de görülmektedir. Grafiğin belirli bir örgü sabiti değerinde minimum olduğu görülmektedir. Enerjinin minimum olduğu bu değere karşılık gelen örgü sabiti, denge durumu örgü sabitidir. Ayrıca şeklin minimum enerjinin her iki tarafı için simetrik olmadığı görülmektedir. Bu durum atomların birbirine yaklaşması ve uzaklaşması durumlarında farklı kuvvetlerin etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Atomlar uzaklaştıklarında çekici Coulomb kuvvetleri etkin iken, yaklaştırıldıklarında ise son derece şiddetli itici kuvvetler baskın olmaktadır.



Şekil 3.1. KMgF₃ kristalinin enerji-örgü sabiti grafiği

Şekilden açıkça görüldüğü gibi denge durumu örgü parametresi 4.05 Å olarak belirlenmiştir. Bu değer deneysel değer olan 4.00 Å değeri ile mükemmel derecede uyumludur. Örgü sabiti parametresine ek olarak yarıiletkenlerin hacim modülleri ve hacim modüllerinin basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan eşitlikleri[54] kullanılarak elde edilmiştir:

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (3.1)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left(\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right) - \frac{B V_0}{B' - 1} \quad (3.2)$$

Burada V_0 kristalin denge durumundaki hacmini, V , basınç altındaki hacmi ve E_0 ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisini göstermektedir.

KMgF₃ kristali için hesaplanan örgü sabiti, hacim modülü(B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B'), önceki deneysel ve teorik bulgularla birlikte Tablo 3.1'de listelenmiştir.

Tablo 3.1. KMgF₃ kristalinin yapısal parametreleri. Tabloda örgü sabiti (Å), hacim modülü (GPa) birimindedir.

KMgF ₃	<i>a</i>	B	B'
Bu çalışma	4.05	66.5	4.53
Teorik(GGA)[10]	4.08	72.0	4.65
Teorik(GGA)[18]	4.04	72.1	4.68
Teorik(GGA)[19]	4.03	69.8	4.57
Deneysel [10]	4.00	71.2	4.73
Deneysel [12]	3.98	-	-
Deneysel [24]	-	70.4	-

Tablo 3.1'den açıkça görüldüğü gibi elde edilen yapısal parametreler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla son derece uyumludur. Bu da ileri aşamada yapılan elastik, elektronik ve fonon özellikleri hesaplamalarının da doğruluğu ile ilgili bir fikir vermektedir.

3.3. KMgF₃ Kristalin Elastik Özellikleri

KMgF₃ kristalinin hesaplanan elastik parametrelerin elde edilen elastik sabitler Tablo 3.2'de görülmektedir. İncelenen yarıiletken basit kübik yapıda kristalleşmekte herhangi bir basınç ve sıcaklık altında kristal yapısını korumaktadır. Kübik yapıda kristalleşen bir malzemenin bu yapıda kararlı olup olmadığının belirlenebilmesi için.

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (3.3)$$

şartları sağlaması gerekir. Ayrıca hacim modülü için de $C_{11} > B > C_{12}$ olmalıdır. Tabloya bakıldığında bulunan sonuçların bu ifadeleri sağladıkları görülür. Bu durumda kristalin kübik yapıda kararlı olduğu sonucuna ulaşılır.

Tablo 3.2 KMgF₃ kristalinin hesaplanan elastik sabitleri. Elastik sabitler (GPa) birimindedir.

Materyal	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
KMgF ₃	136,3	31,6	42.9
Teorik(GGA)[10]	137.0	39.5	54.6
Teorik(GGA)[19]	127.7	37.7	43.7
DeneySEL[15]	132.1	39.7	48.5
DeneySEL[17]	138.5	44.1	50.1

Kübik bir malzeme için $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ifadesi tetragonal deformasyonu gösterirken, C_{44} ise ortorombik deformasyonu göstermektedir. Burada incelenen kristal için C' değeri 52.3 olarak bulunmuştur. Bu durumda malzemenin hesaplanan parametreleri arasında $B > C' > C_{44}$ şeklinde bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu durum malzemelerin kübik yapıda kristalleştiğinin bir diğer göstergesidir. Tablo 3.2'de C_{11} değerinin C_{12} değerinden son derece büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi C_{11} 'in en yakın komşu etkileşimlerinin sonucu ortaya çıkmasındandır.

Kübik örgülerde iki farklı kayma modülü hesabı mümkündür. Bunlar Voigh [55] ve Reuss [56] tarafından belirlenmiştir. Kayma modülleri;

$$G_V = \frac{1}{5}[(C_{11} - C_{12}) + 3C_{44}] \quad (3.4)$$

$$G_R = \left[\frac{4}{5}(C_{11} - C_{12})^{-1} + \frac{3}{5}C_{44}^{-1} \right]^{-1} \quad (3.5)$$

olarak verilir. G kayma modülü ise bu iki modülün ortalaması alınarak belirlenir. Materyaller için Poisson oranı (ν) aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir.

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.6)$$

Elde edilen hesaplama sonuçları Tablo 3.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceki teorik ve deneysel sonuçlarla da kıyaslanmıştır.

Tablo 3.3. KMgF_3 kristalinin hacim modülü (B), kayma modülü (G) ve poisson oranları (ν)

Materyal	B(GPa)	G(GPa)	B/G	ν
KMgF_3	66.5	46,5	1.43	0.22
Teorik(GGA)[10]	72.0	52.3	1.38	0.21
Teorik(GGA)[19]	69.8	44.2	1.58	0.23

Malzemenin plastik özellikleri ile elastik modülleri arasında bir ilişki mevcuttur. Kayma modülü G plastik deformasyona olan direnci gösterirken, hacim modülü B ise kırılma direnci gösterir. Materyalde B/G oranı onun esnekliğinin ve kırılma direncinin bir göstergesidir. Bir malzeme için kritik B/G değeri 1.75'tir. Elde edilen sonuç bu değerden daha düşükse materyal kırılma yapıya sahiptir denebilir [57]. $B/G > 1.75$ ise malzeme kırılmaktan uzaklaşmış demektir. İncelenen malzemeye bakıldığında B/G oranı 1.75 değerinden küçük çıkmıştır. Bu durumda materyalin esneklikten ziyade kırılmaya yakın olduğu söylenebilir.

Malzemenin esneklik ve kırılma direnci poisson oranları karşılaştırılarak da anlaşılabilir[57]. Buna göre bir materyalin poisson oranının kritik değeri $1/3$ 'tür. Seramik gibi kırılma malzemelerde bu oran $1/3$ 'ten küçüktür. Tablo 3.3'e bakıldığında incelenen malzemenin poisson oranları $1/3$ 'ten küçüktür. Bu nedenle malzemelerin esneklikten ziyade kırılma özelliklerinin baskın olduğu söylenebilir.

Malzemelerin esneklik özelliklerinden atomik bağlanmalarının nasıl olduğu anlaşılabilir. Malzemenin esnek ya da kırılma karaktere sahip olduğu onun atomik bağlanmasının açılma karakterli olup olmadığı ile ilişkilidir[58]. Bu durum Cauchy basıncı olarak bilinen $C_{12}-C_{44}$ ile belirlenebilir. Metalik bağlanmada tipik olarak Cauchy basıncı pozitifdir. Diğer yandan açılma karakterli yönlü bağlanmada bu fark negatifdir. Tablo 3.2'den bu fark hesaplandığında -11.3 GPa bulunmaktadır. Aynı malzeme için elde edilen diğer teorik sonuç ise -15 GPa olmuştur[10]. KMgF_3 için

Cauchy basıncının negatif çıkması atomlar arası bağlanmanın metalik olmayıp, açısız karakterli ve yöne bağımlı olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 4. ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ

4.1. Giriş

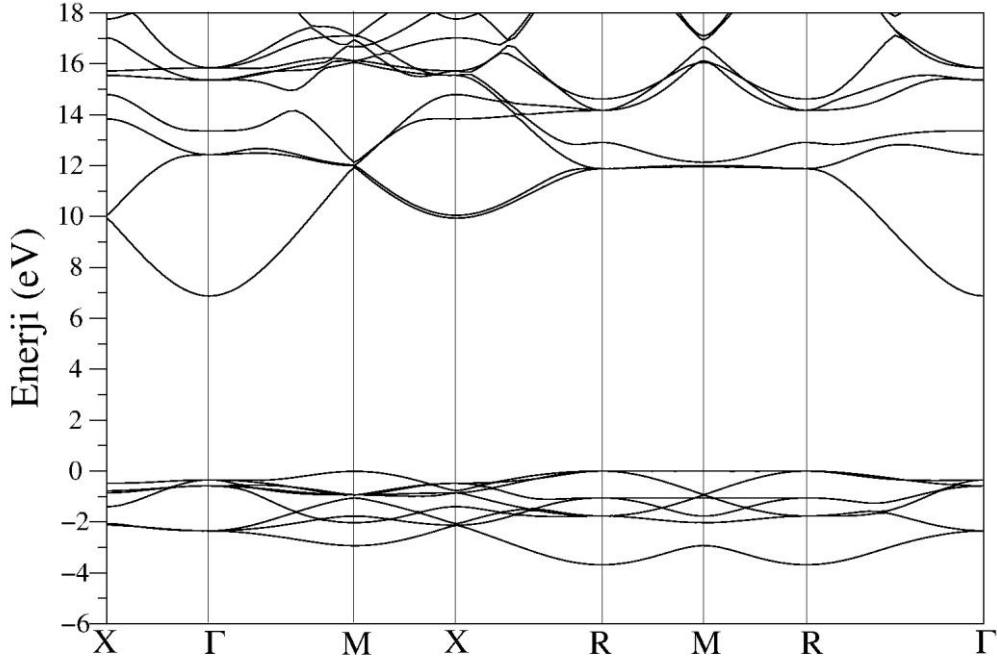
Bu bölümde KMgF_3 kristalinin elektronik ve titreşim özelliklerinin inceleme sonuçları sunulmuştur. Elde edilen veriler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

KMgF_3 kristalinin elektronik yapısı hesaplanırken K atomu için ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$) orbitallerindeki elektronlar kapalı bir kabuk, ($4s^1$)'dekiler ise değerlik elektronları olarak alındı. Mg atomu için ise ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) elektronları öz bölgesi olarak alınırken, ($3s^2$)'dekiler ise değerlik elektronları kabul edildi. F atomunda ise öz bölge olarak ($1s^2, 2s^2$) orbitallerindeki elektronlar alınırken, ($2p^5$) kabuklarındaki elektronların kimyasal etkileşimlere neden oldukları kabul edildi. Böylece bu duruma uygun olarak tanımlanan yapay potansiyellerle elektronik hesaplamalar gerçekleştirildi. Kristalin bant yapısı denge durumu örgü parametresi baz alınarak belirlendi.

4.2. KMgF_3 Kristalin Elektronik Özellikleri

KMgF_3 yarıiletkeninin elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi değerlik bandının en yüksek enerjili noktasının R simetri noktasında, buna karşılık iletkenlik bandının en düşük enerjili değerinin de Brillouin bölge merkezinde (Γ) olduğu görülmektedir. Bu durumda malzemenin dolaylı bant aralığına sahip olduğu söylenebilir. Bu iki nokta arasındaki enerji farkı, yasak enerji aralığı 6.83 eV olarak bulunmuştur. Bu değer daha önceki teorik 6.95 eV değeri ile uyumludur[10,19]. Kristalin bant aralığı deneysel olarak ise 12.4 eV olarak ölçülmüştür. Deneysel ve teorik değer arasındaki fark GGA yaklaşımında elektronik

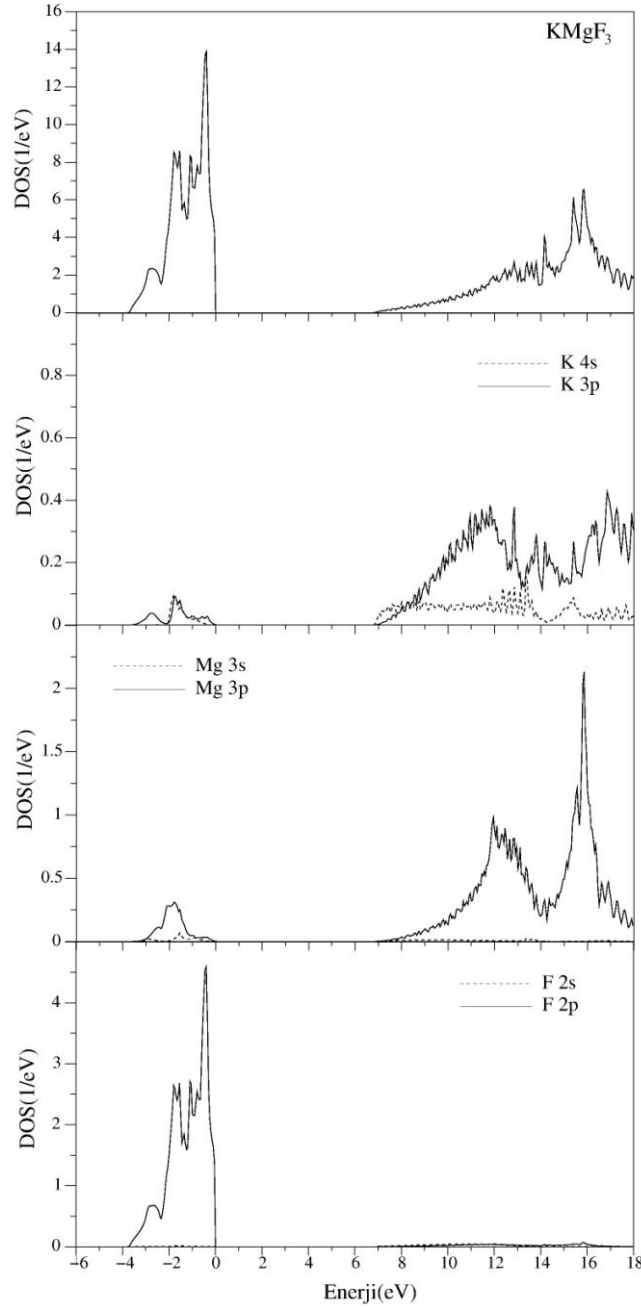
enerji fonksiyonunu belirlerken seçilen değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme parametrelerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. KMgF₃ kristalinin elektronik bant yapısı grafiği

R simetri noktasının altındaki dolu en yüksek enerji bant M simetri noktasında ve 0.02 eV aşağısındadır. Bu değer teorik sonuç olan 0.02 ile aynıdır[10]. Valansa bandındaki Γ noktası ise -0.34 eV değerindedir. Bu sonuç da önceki teorik değer olan -0.33 eV ile son derece uyumludur[18]. Elektronik bant yapısı grafiğinde valans bant bölgesinin genişliği 3.68 eV olarak bulunmuştur. Daha önceki valans band bölgesinin genişliğini veren teorik sonuçlar 3.3 eV[21], 4.0 eV[18] ve 4.25 eV[11] olarak verilebilir. Grafiğe bakıldığında bu bölgede 9 adet band görölmektedir. Bu bantlar $K-4s^1$, $Mg-3s^2$ ve $3F-2p^5$ orbitallerindeki 18 elektron tarafından doldurulmuştur. Bantların dağılımında flor-flor ve flor-metal iyonları etkileşimi rol oynamaktadır. Enerji bantlarının Γ noktasında üçlü dejenere olduğu ve üç farklı değer aldığı görölr. Bunlar -0.34 eV, -0.58 eV ve -2.35 eV enerji değerlerindedir. Bu noktalar arası enerji farkı 0.24 eV ve 1.77 eV olmaktadır. Bu sonuçlar önceki teorik değerler olan 0.25 eV ve 1.4 eV ile son derece uyumludur[11]. Γ noktasındaki ilk üçlü dejenere durumu F atomunun p orbitali ile Mg atomunun p durumlarının hibritleşmesi sonucu oluşur. İkinci dejenerelek F atomunun p orbitallerinden kaynaklanır. Üçüncüsü ise K-p ve Mg-p orbitallerinin F-p orbitalleri ile zayıf

etkileşiminden kaynaklanmaktadır. R simetri noktasında en düşük enerjili bant dejenere olmayıp Mg-s durumlarından kaynaklanmaktadır. Daha yukarılara çıkıldıkça F-p ve metal durumlarının bağlanma etkileşiminden kaynaklanan ikili ve üçlü dejenerelikler olmaktadır. KMgF_3 için elde edilen toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir.



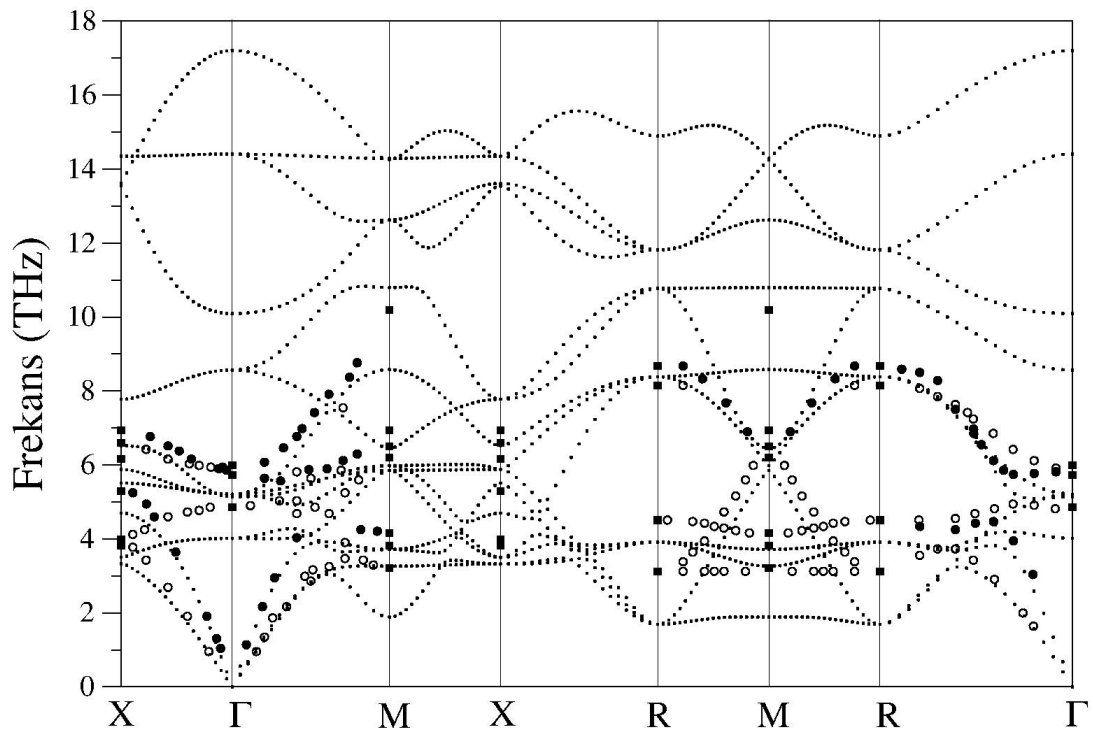
Şekil 4.2. KMgF_3 kristalinin parçalı ve toplam elektronik durum yoğunluğu grafiği

Toplam durum yoğunluğu grafiğinde valans bant bölgesinin genişliği 3.68 eV ve herhangi bir enerji durumunun olmadığı yasak bant aralığının ise 6.83 eV olduğu açıkça görülmektedir. Parçalı durum yoğunluğu grafiğine bakıldığında valans bant bölgesinde F atomunun 2p orbitallerinin baskın olduğu görülmektedir. Bu durum birim hücrede 3 adet F atomu olması dolayısıyladır. Bu bölgeye gelen diğer katkılar Mg ve K atomlarının 3p orbitallerinden kaynaklanmaktadır.

Elektronik durum yoğunluğu grafiğinin iletkenlik band bölgesindeki pik şiddetlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni enerji bantlarının dispersiyonunun yüksek olmasıdır. Parçalı durum yoğunluğu grafiğinden açıkça görüleceği gibi iletkenlik band bölgesine en büyük katkı Mg atomunun p orbitalinden gelmektedir. Diğer zayıf katkılar ise K atomunun s ve p orbitallerinden gelmektedir.

4.3. KMgF₃ Kristalin Titreşim Özellikleri

KMgF₃ kristalinin hesaplanan fonon dispersiyon grafiği Şekil 4.3 verilmiştir.



Şekil 4.3. KMgF₃ kristalinin fonon dispersiyon grafiği, boş daireler enine, dolu daireler ise boyuna optik fononların nötron saçılması verileridir. Dolu kareler ise simetri noktalarındaki nötron saçılması sonuçlarını gösterir[23].

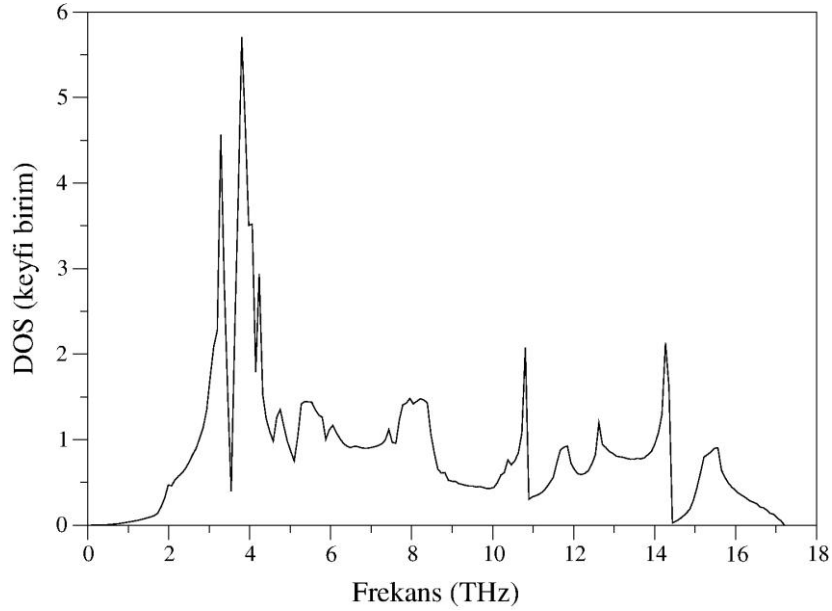
Şekil 4.3’de KMgF_3 materyalinin hesaplanan fonon dispersiyon eğrisi nötron spektroskopisi verileriyle[22] birlikte görülmektedir. Grafiğe bakıldığında herhangi bir fonon modunun negatif değerde olmaması kristalin kübik yapıda kararlı olduğunun göstergesidir. Kristalin birim hücrelerinde beş atom bulunduğundan fonon dispersiyon eğrisinde her bir dalga vektörü için 3 akustik, 12 optik olmak üzere 15 adet fonon modu bulunmaktadır. Bu fonon modları Şekil 4.3’te $\Gamma-M$, $M-X$ ve $X-R$ simetri yönlerinde dejenere olmadığından açıkça görülebilmektedir. Diğer simetri yönlerinde fonon modları ikili ya da üçlü dejenere olduklarından bu durum açıkça görülmemektedir. Brillouin bölge merkezinde üç adet akustik fonon modu sıfıra giderken dejenerelelikten dolayı 7 adet optik fonon modu bulunur. Bunlar sırasıyla 4,02 THz (TO_1), 5,14 THz (LO_1), 5,22 THz (Γ_{25}), 8,57 THz (TO_2), 10,1 THz (LO_2), 14,4 THz (TO_3), 17,21 THz (LO_3) şeklindedir. Bu fonon modlarından Γ_{25} üçlü, enine fonon modları ise ikili dejenere dir. Fonon dispersiyon grafiğinde $\Gamma-X$ ve $\Gamma-R$ simetri yönlerinde LA fonon modunun enerjisi TO fonon modunun üstüne çıkmaktadır. Bu durum nötron spektroskopisi verilerinden de açıkça görülmektedir.

Tablo 4.1’de Brillouin bölge merkezi fonon modları önceki deneysel[22,23] ve teorik[18] sonuçlarla birlikte verilmiştir. Hesaplanan fonon modlarının deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülür. Özellikle en yüksek enerjili fonon modu için daha önceki GGA hesaplama sonucu deneysel değerden 3,867 THz saparken, bu çalışmada elde edilen sonuç yalnızca 0,6895 THz sapma göstermiştir.

Tablo 4.1. KMgF_3 kristalinin Γ noktası fonon modları. Değerler (THz) birimindedir.

	TO_1	LO_1	Γ_{25}	TO_2	LO_2	TO_3	LO_3
Bu çalışma	4.02	5.14	5,22	8,57	10.12	14.43	17.21
Nötron[22]	4.91	5.83	5.94	-	-	-	-
Infrared[23]	5,04	5,91	-	8,96	10,85	13,73	16,52
Teorik[18]	4,38	4,92	5,55	8,51	9,38	12,71	13,34

KMgF₃ kristalinin hesaplanan fonon dispersiyon durum yoğunluğu grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. KMgF₃ kristalinin durum yoğunluğu eğrileri

Durum yoğunluğu grafiğinde dört adet keskin pik görülmektedir. Şekil 4.3, fonon dispersiyonu grafiğinde R – M simetri yönünde 1,50 THz civarında optik fononların dağınımı son derece az olmasına rağmen, durum yoğunluğu grafiğinde bu frekansta bir pik gözlenmemektedir. Bunun nedeni aynı enerji civarındaki akustik fononların dispersiyonunun fazla olmasıdır. Durum yoğunluğu grafiğinde 3,30 THz değerindeki pik M – X simetri yönündeki enine optik fonon modlarının dispersiyonundan kaynaklanmaktadır. 4,05 THz ve 10,79 THz değerindeki piklerin oluşumuna ise R – M simetri yönündeki fonon modlarının dispersiyonu neden olmuştur. 14,12 THz değerindeki pik de Γ – X, Γ – M ve M – X yönlerindeki optik fonon modlarının dispersiyonunun az olması nedeniyle oluşmuştur.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tezde peroksit yapıda kristalleşen KMgF_3 kristalinin yapısal, elastik, elektronik ve dinamik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisinin uygulanmasıyla incelenmiştir. Elde edilen statik özellikler, örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') önceki teorik ve deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Hesaplanan elastik sabitler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmış, malzemenin kübik kristal yapıda kararlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kristalin kırılgenliği ve elastikliği Poisson oranı hesaplanarak tartışılmıştır. Elektronik bant yapısı incelemelerinde KMgF_3 kristalinin dolaylı bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra elektronik durum yoğunlukları toplam ve parçalı olarak ele alınmış, her bir atom için ayrı ayrı analiz edilmiştir. Burada valans bandına en büyük katkı F atomunun 2s orbitalinden gelirken, iletkenlik bandına gelen katkılar ise K 3p ve Mg 3p orbitallerindedir. Malzeme peroksit kristal yapıda kristalleştiğinden ve birim hücrede 5 atom bulunduğu için herbir dalga vektörü için 15 adet fonon modu elde edilmiştir. Hesaplanan fonon dispersiyonu inelastik nötron verileri ile karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Brillouin bölge merkezindeki fonon frekansları İnfrared sonuçları ile de karşılaştırılmıştır. Burada dikkati çeken ve çalışmanın ön plana çıkmasını sağlayan en yüksek enerjili fonon modundaki deneysel uyumdur. Önceki teorik GGA hesaplamalarında bu fonon modundaki sonuçların deneysel değerden sapması 3.86 THz gibi büyük bir değer olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçtaki sapma ise 0.68 THz kadardır. Bu da yapılan çalışmanın daha güvenilir olduğunun açık kanıtıdır.

İlerleyen aşamalarda KMgF_3 kristaline benzer KCaF_3 , KSrF_3 ve KBaF_3 materyallerinin yapısal, elastik, elektronik ve fonon özellikleri araştırılabilir. Elde edilen sonuçlar bu tez çalışmasındaki verilerle karşılaştırılarak yorumlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] VOORHOEVE, R. J. H., JOHNSON, D. W. JR., REMEIKA, J. P., GALLAGHER, P. K., Perovskite oxides. *Science*, 195:827, 1977.
- [2] O'KEEFFE AND M., BOVIN, J.-O., Solid electrolyte behavior of sodium magnesium trifluoride: geophysical implications. *Science*, 206:599, 1979.
- [3] COHEN, R. E., Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358:136, 1992.
- [4] FUKUDA, T., SHIMAMURA, YOSHIKAWA, K. A., AND VILLORA E. G., Crystal Growth of Fluorides for Optical Applications. *Opto-Electron. Rev.*, 9:109, 2001.
- [5] DAWBER, M., RABE, K. M., SCOTT, J. F., Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 77:1083, 2005.
- [6] SCOTT, J. F., Applications of Modern Ferroelectrics. *Science*, 315:954, 2007.
- [7] SHARMA, V., PILANIA, G., ROSSETTI, G. A. JR., SLENES, K., RAMPRASAD, R., Comprehensive examination of dopants and defects in BaTiO₃ from first principles. *Phys. Rev. B*, 87:134109, 2013.
- [8] REMYAND, H., HANSEN, F., *ANORG, Z., Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Allg. chem.*, 283:277, 1956.
- [9] WOOD, I. G., KNIGHT, K. S., PRICE, G. D., AND STUART, J. A., Thermal expansion and atomic displacement parameters of cubic KMgF₃ perovskite determined by high-resolution neutron powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, 35:291, 2002.
- [10] VAITHEESWARAN, G., KANCHANA, V., KUMAR, R. S., CORNELIUS, A. L., NICOL, M. F., SVANE, A., DELIN, A., JOHANSSON, B., High-pressure structural, elastic and electronic properties of the scintillator host material, KMgF₃. *Phys. Rev. B*, 76:014107, 2007.
- [11] SAHNOUN, M., ZBIRI, M., DAUL, C., KHENATA, R., BALACHE, H., AND DRIZ, M., Full potential calculation of structural, electronic and

- optical KMgF_3 . *Mater. Chem. Phys.*, 91:185, 2005.
- [12] DARABONT, A., NEAMTU, C., FÁRCAS, S. I., AND BORODI, G., Growth of pure and doped KMgF_3 single crystals. *J. Cryst. Growth.*, 169:89, 1996.
- [13] LEE, J., SHIN, H., LEE, J., CHUNG, H. S., ZHANG, Q. W., AND SAITO, F., Mechanochemical Syntheses of Perovskite KMIIF_3 with Cubic Structure (MII = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn). *Mater. Trans.*, 44:1457, 2003.
- [14] MARTIN, C. D., CHAUDHURI, S., GREY, C. P., AND PARISE, J. B., Effect of A-site cation radius on ordering of BX_6 octahedra in $(\text{K,Na})\text{MgF}_3$ per-ovskite. *Am. Mineral.*, 90:1522, 2005.
- [15] ROSENBERG, H. M. AND WIGMORE, J. K., The elastic constants of potassium magnesium fluoride. *Phys. Lett. A*, 24:317, 1967.
- [16] RESHCHIKOVA, L. M., Elastic properties of a KMgF_3 single crystal. *Sov. Phys. Solid State*, 10:2019, 1969.
- [17] JONES, L. E. A., Pressure and temperature-dependence of the single-crystal elastic-moduli of the cubic perovskite. *Phys. Chem. Miner.*, 4:23, 1979.
- [18] PILANIAAND, G., SHARMA, V., First principles investigations of structural, electronic, elastic, and dielectric properties of KMgF_3 . *J. Mater Sci.*, 48:7635, 2013.
- [19] CUI, S., FENG, W., HU, H., FENG, Z. AND WANG, Y., High-pressure structural, electronic and optical properties of KMgF_3 . *J. Alloy And Comp.*, 484:597, 2009.
- [20] DANIELS, R., MARGARITONDO, G., HEATON, R. A., LIN, C. C., Experimental study of the electronic structure of KMgF_3 . *Phys. Rev. B*, 27:3878, 1982.
- [21] HEATON, R. A., LIN, C. C., Electronic energy-band structure of the KMgF_3 crystal. *Phys. Rev. B*, 25:3538, 1982.
- [22] SALAÜN, S., MORTIER, M., GESLAND, J. Y., ROUSSEAU, M., HENNION, B., The lattice dynamics of the fluoroperovskite KMgF_3 . *J. Phys. Condens. Matter.*, 5:7615, 1993.
- [23] PERRY, C. H., YOUNG, E. F., Infrared Studies of Some Perovskite Fluorides. I. Fundamental Lattice Vibrations. *J. Appl. Phys.*, 38:4616, 1967.

- [24] CHAKMOURADIAN, A. R., ROSS, K., MITCHELL, R. H., SWAINSON, I., The crystal chemistry of synthetic potassium-bearing neighborite, $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)\text{MgF}_3$. *Phys. Chem. Miner.*, 28:277, 2001.
- [25] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864-B867, 1964.
- [26] KOHN, W., SHAM, L. F., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:a1133-a1138, 1965.
- [27] SRIVASTAVA, G. P., theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. world scientific: SINGAPORE, 1999.
- [28] SRIVASTAVA, G. P., the physics of phonons. Adam Hilger: BRISTOL, 1990.
- [29] BARONI, S., DE GRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73:515-562, 2001.
- [30] KOHN, W., Improvement of Rayleigh-Ritz Eigenfunctions. *Siam Reviews*, 14:399-419, 1972.
- [31] MING-FU, L., Modern Semiconductor Quantum Physics. Chih Tang S(Ed); World Scientific: New York, 1995.
- [32] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D.C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS, J. D., Iterative Minimization Techniques For Ab-Initio Total Energy Calculations: Molecular Dynamics And Conjugate Gradients. *Rev. of Mod. Phys.*, 64:1045-1097, 1992.
- [33] GIANNOZZI, P., DE GRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab Initio Calculation Of Phonon Dispersions In Semiconductors, *Phys. Rev. B*, 43:7231-7242, 1991.
- [34] WIGNER, E. P., Effects Of The Electron Interaction On The Energy Levels Of Electrons In Metals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678 – 685, 1938.
- [35] CEPERLEY, D. M., ALDER, B., Ground State Of The Electron Gas By A Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, 1980.
- [36] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., Self-Interaction Correction To Density-Functional Approximations For-Many Electron System. *Phys. Rev. B*, 23:5048-5079, 1981.

- [37] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865-3868, 1996.
- [38] SVENDSEN, P. S., VON BARTH, U., Gradient Expansion Of The Exchange Energy From Second-Order Density Response Theory. *Phys. Rev. B*, 54:17402-17413, 1996.
- [39] BECKE, A. D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation With Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098-3100, 1988.
- [40] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate And Simple Analytic Representation Of The Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, 45:13224-13249, 1992.
- [41] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation Energy Of An Electron Gas With Slowly Varying High Density. *Phys. Rev.*, 165:18-31, 1968.
- [42] MARTIN, R. M., *Electronic Structure*. Cambridge University Press: Cambridge, Pp. 150-160, 2004.
- [43] WHITE, J. A., BIRD, D. M., Implementation Of Gradient-Corrected Exchange-Correlation Potentials In Car-Parrinello Total Energy Calculations. *Phys. Rev. B*, 50:4954-4957, 1994.
- [44] HARRISON, W. A., *Pseudopotentials In The Theory Of Metals*, Benjamin Press. New York, Pp. 336, 1996.
- [45] COHEN, M. L., HEINE, V., *Solid State Physics*. SEITZ F, Turnbull D (ED); VOL: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [46] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New Method For Calculating Wave Functions In Crystals And Molecules. *Phys. Rev.*, 116:287-294, 1959.
- [47] ANTONCIK, E., Approximate Formulation Of The Orthogonalized Plane-Wave Method. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:314-320, 1959.
- [48] TUTUNCU, H. M., *Lattice Dynamics Of Semiconductors And Their Surfaces.*, Phd. Thesis, University Of Exeter, 1998.
- [49] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-Function Approach To Linear Response In Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1861-1864, 1987.
- [50] FEYNMAN, R. P., Forces In Molecules. *Phys. Rev.*, 56:340-343, 1939.
- [51] MECABIH, S., AMRANE, N., NABI, Z., ABBAR, B., AOURAG, H., Description Of Structural And Electronic Properties Of Tic And Zrc By Generalized Gradient Approximation. *Physica A: Statistical Mech. Appl.*, 285:392, 2000.

- [52] WANG, S. Q., YE, H. Q., First-Principles Study On Elastic Properties And Phase Stability Of Iii-V Compounds, *Phys. Stat. Sol.*, 240:1, 2003.
- [53] P. Giannozzi et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21: 395502, 2009.
- [54] MURNAGHAN, F. D., The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 30: 244, 1944.
- [55] VOIGT, W., *Lehrbuch Der Kristallphysik*, Teuber, Leipzig, 1928.
- [56] REUSS, A., ANGEW, Z., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . *Math. Mech.*, 9:49, 1929.
- [57] PUGH, S. F., Relations Between The Elastic Moduli And The Plastic Properties Of Polycrystalline Pure Metals. *Philosophical Magazine.*, 45:823, 1954.
- [58] PETTIFOR, D. G., Theoretical Predictions Of Structure And Related Properties Of Intermetallics *Mater Sci. Technol.*, 8:345, 1992.

ÖZGEÇMİŞ

Bahadır SALMANKURT, 1989 yılında Kocaeli’de doğdu. İlköğrenimini Hızır Reis İlköğretim Okulunda, lise öğrenimini ise İzmit Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nü kazandı. 2012’de mezun olup aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.