

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TaC VE (001) YÜZEYİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif KÜÇÜKERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

ARALIK 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TaC VE (001) YÜZEYİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK
VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif KÜÇÜKERDOĞAN

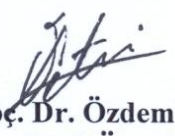
Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Bu tez 02 / 01 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. H. Murat TUTÜNCÜ
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Sıtkı DUMAN
Jüri Üyesi


Yrd. Doç. Dr. Özdemir ÇETİN
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımın her aőamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleri ile yetiőme ve geliőmeme katkıda bulunan danıőman hocam sayın Doç. Dr. Sıtkı DUMAN' a, bu tezin tamamlanmasındaki özverili yardımlarından, çalıőmalarıma olan samimi desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜRÜNÇÜ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim.

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

Ayrıca çalıőmalarım süresince göstermiő oldukları sabır ve vermiő oldukları manevi destekten ve her zaman yanımda olduklarından dolayı anneme, babama, ablama ve tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

TaC KRİSTALİNİN HACİM VE YÜZEY YAPISI.....	3
2.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	3
2.2. Ters Örgü.....	4
2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgününün Birinci Brillouin Bölgesi.....	5
2.4. Kaya Tuzu Yapının (001) Yüzeyleri İçin Yüzey Brillouin Bölgesi.....	6
2.5. Hacim ve Yüzey.....	8
2.6. Denge Hali	9
2.7. Yeniden Yapılanma.....	9

BÖLÜM 3.

TEORİ VE UYGULANIŞI.....	11
3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	11
3.1.1. Giriş.....	11
3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	11
3.1.3. Enerji dönüşümü prensibi.....	12

3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	13
3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	14
3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	17
3.1.7. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı.....	20
3.1.8. Yapay (pseudo) potansiyel metodu.....	23
3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	26
3.2. Katıların Örgü Dinamiği.....	27
3.2.1. Giriş.....	27
3.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri.....	28
3.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	31
3.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	33
3.4. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu.....	35
3.5. Kristal Yüzeyin Örgü Dinamiği.....	36
3.5.1. Süper hücre metodu.....	36
3.6. Deneysel Teknikler.....	38
3.7. Teorinin Uygulanışı.....	41

BÖLÜM 4.

TaC'NİN HACİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	43
4.1. Giriş.....	43
4.2. TaC'nin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	43
4.3. TaC'nin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi.....	45
4.4. TaC'nin Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	48

BÖLÜM 5.

TaC(001) YÜZEYİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	54
5.1. Giriş.....	54
5.2. TaC(001) Yüzeyinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	55
5.3. TaC(001) Yüzeyinin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
5.4. TaC(001) Yüzeyinin Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi.....	58
5.5. Yüzey Fonon Modlarının Polarizasyonu ve Yerleşimi.....	60

BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü sabiti
\vec{a}_i (i: tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\vec{g}_j	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
\vec{b}_j	: Yüzey için ters örgü vektörleri
Ω	: Kristalin ilkel birim hücre hacmi
\vec{q}	: Dalga vektörü
w	: Frekans
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
T	: Kinetik enerji
V_{e-e}	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$V_{dış}$: Bir sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
E_{el}	: Toplam elektronik enerji
E_{dt-e}	: Değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim enerjisi
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
ϕ	: Yapay dalga fonksiyonu
V_{den}	: Deneme potansiyeli
V_{KS}	: Kohn-Sham potansiyeli
V_H	: Coulomb potansiyeli
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni

V_R	: İtici bir potansiyel
V_{ps}	: Yapay potansiyel (pseudopotansiyel)
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
E_λ	: Elektronların temel hal enerjisi
$\rho(\omega)$: Hacim fonon modları için durum yoğunluğu
DOS	: Yüzey fonon modları için durum yoğunluğu
B	: Hacim modülü
B'	: Hacim modülünün basınca göre birinci türevi
ϵ_∞	: Dinamik dielektrik sabiti
LA	: Boyuna akustik dalga
TA	: Enine akustik dalga
LO	: Boyuna optik dalga
TO	: Enine optik dalga
au	: Atomik birim
Γ	: Yüzey merkezli kübik örgünün Brillouin bölge merkezi
$\bar{\Gamma}$: Yüzey Brillouin bölgesi için $q=\{0,0\}$ olan simetri noktası
\bar{X}	: Yüzey Brillouin bölgesi için $q=\{1/2,0\}$ olan simetri noktası
\bar{X}'	: Yüzey Brillouin bölgesi için $q=\{0,1/2\}$ olan simetri noktası
\bar{M}	: Yüzey Brillouin bölgesi için $q=\{1/2,1/2\}$ olan simetri noktası

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	3
Şekil 2.2.	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	4
Şekil 2.3.	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	5
Şekil 2.4.	Sodyum klorür yapısının (001) yüzeyi için örgü temel vektörleri	7
Şekil 2.5.	Sodyum klorür yapısının (001) yüzeyi için Brillouin bölgesi.....	8
Şekil 2.6.	Yeniden yapılanmamış ideal yüzey.....	9
Şekil 2.7.	Yeniden yapılanmış yüzey (üstten).....	10
Şekil 3.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı.....	17
Şekil.3.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	23
Şekil 3.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu.....	25
Şekil 3.4.	Tek bir yüzey katmanından sistematik olarak süper hücrenin oluşturulması.....	36
Şekil 3.5.	Süper hücre içinde yüzey atomlarının denge durumundan önceki ve denge durumundaki atomik dizilimleri gösterimi.....	37
Şekil 3.6.	Tipik HREELS deneyinde yüzeye gelen (q) ve yüzeyden yansıyan (q') ışınları yaptıkları açılarının değişimi.....	39
Şekil 3.7.	Bir düzlemden elastik olmayan saçılma yöntemi.....	40
Şekil 4.1.	TaC geçiş metali karbürü için enerji - örgü sabiti grafiği.....	43
Şekil 4.2.	TaC için elektronik bant yapısı grafiği.....	46

Şekil 4.3. TaC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	47
Şekil 4.4. TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	48
Şekil 4.5. TaC' nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	50
Şekil 4.6. TaC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	51
Şekil 4.7. TaC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	52
Şekil 5.1. TaC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü.....	55
Şekil 5.2. TaC(001) yüzeyinin elektronik bant yapısı grafiği.....	57
Şekil 5.3. TaC(001) yüzeyinin fonon modları dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafiği.....	59
Şekil 5.4. TaC(001) yüzeyinin bölge merkezinde($\bar{\Gamma}$ noktası) elde edilen optik yüzey fonon modları için atomik titreşim şekilleri.....	61
Şekil 5.5. TaC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	63
Şekil 5.6. TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri.....	64

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1	TaC'nin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir.....	45
Tablo 4.2.	TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçla karşılaştırılması.....	49
Tablo 5.1.	TaC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Ta-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri.....	56
Tablo 5.2.	TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluğu parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, TaC, Elektronik yapı, Dinamik özellikler, Yüksek simetri noktaları, Yüzey fononları.

Bu tezde TaC(tantalyum karbür)'nin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisinde Perdew-Burke-Ernzerhof metodu geliştirilmiş gradyan yaklaşımında (PBE-GGA) kullanılmıştır. Khon-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel k noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

Tez çalışmasının giriş bölümünde, TaC için yapılan önceki çalışmalar verilmiş ve tezin amacı açıklanmıştır. İkinci bölümde ise bu materyalin kristal yapısı açıklanmıştır. Tezin üçüncü bölümünde ise düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisi lineer tepki metodu özetlenmiş ve yoğunluk fonksiyon teorisinin bu tezde TaC için uygulandığı açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde incelenen materyalin sırasıyla yapısal ve elektronik özellikleri için elde edilen sonuçlar sunulmuştur ve daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Ayrıca titreşim özellikleri ve yüksek simetri noktalarında titreşim karakterleri incelenmiştir. Son bölümde ise, TaC(001) yüzeyinin örgü dinamiği, atomik geometrisi ve elektronik yapısı teorik olarak incelenmiştir. Bu yüzeyin elektronik yapısı ve atomik geometrisi, yoğunluk fonksiyon teorisi ile *ab initio* pseudopotansiyelin geliştirilmiş gradyan yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Örgü dinamiği sonuçları yoğunluk fonksiyon pertürbasyon teorisi kullanılarak elde edilir. Brillouin bölge yüzeyi boyunca akustik-optik boşluklarında en küçük üç yüzey fonon modu gözlenilmiştir. Deneysel olarak tanımlanan yüzey modu sonuçları ile karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMICAL PROPERTIES OF THE TaC AND (001) SURFACE

SUMMARY

Key Words: Density functional theory, TaC, Electronic structure, Dynamical properties, high symmetry points, surface phonons.

In this thesis, we have investigated structural, electronic and vibrational properties of TaC by 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, previous studies of TaC have been cited and we have explained the goal of this thesis. Then crystal structures of these materials have been discussed in the second chapter. In the third chapter, density functional theory, linear response technique, plane wave pseudo potential are summarized and the application of density functional theory to these materials has been explained.

In the fourth chapter of this thesis, we have presented our structural, electronic and results for these materials respectively. These results are also compared with corresponding previous theoretical and experimental studies in this chapter. In addition, we have investigated vibrational characterization at high symmetry points and vibrational properties of TaC. In the last chapter, we have made theoretical investigations of the atomic geometry, electronic structure and lattice dynamics of the (001) surface of TaC. The atomic geometry and electronic structure of this surface have been calculated by using the generalised gradient approximation of the density functional theory and ab initio pseudopotentials. Lattice dynamical results are obtained by employing the density functional perturbation method. At least three surface phonon states appear throughout the surface Brillouin zone in the acoustic-optical gap range. Experimentally identified surface mode results are reproduced and their origin explained.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda geçiş metali karbürleri endüstri ve teknoloji alanlarında oldukça yoğun bir biçimde kullanılmaktadır. Bu nedenle bu malzemeler üzerine yapılan araştırmalarda artış gözlenmektedir. Geçiş metali karbürleri aşırı sertliği, aşınmaya ve ısıya dayanıklı olması, kararlı olması (tepkimeye girmemesi), yüksek sıcaklık altında plastik özelliği göstermesi gibi kendine özgü pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından dolayı, oldukça ilgi çeken malzemelerdir [1-11].

Bu materyallerin elektriksel iletkenlikleri oldukça yüksek olduğundan mikroelektronik teknolojisinde de kullanım alanları mevcuttur. Elektronik aletlerde ise difüzyon engeli olarak kullanılması örnek olarak verilebilir [12,13]. Bunun yanı sıra geçiş metali karbürleri son derece sert ve aşınmaya dayanıklı olmaları nedeniyle uçak ve uzay teknolojisinde kullanılmaktadırlar. Malzemelerin teknolojiye sağlıklı bir şekilde kullanılabilmesi için taban durumu özelliklerinin (yapısal, elektronik ve titreşim) detaylı bir şekilde araştırılması gerekir. Özellikle elektronik aygıtların tasarlanmasında, kullanılacak malzemelerin elektronik ve fonon özelliklerinin ayrıntılı bir biçimde incelenmesi gerekir.

Geçiş metali karbürlerinden biri de tantalyum karbürüdür. TaC'nin hacim modülü 3.45 Mbar ile elmasın hacim modülü (4.42 MBar) mertebesinde dir. Bunun yanı sıra TaC yüksek bir erime sıcaklığına (4200 °C) sahiptir. Böylece bu materyal kesme aletlerinde, bilgi saklama teknolojisinde, yüksek güç endüstrisinde, optoelektronikte ve optik kaplamada kullanılabilir.

Bu materyallerin hacim özelliklerinin çalışılmasının yanında, son yıllarda elektronik aletlerin boyutlarının küçülmesi ile yüzey fiziği çalışmalarında da büyük bir artış meydana gelmiştir. Yüzey fiziği alanında deneysel çalışmalar için oldukça pahalı

sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, yoğunluk fonksiyon teorisi gibi hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duyulmadan birçok özelliğin araştırılabildiği bir teorinin yüzey çalışmalarında kullanılması yaygınlık kazanmaktadır.

Bu tezde TaC'nin hacim ve (001) yüzeyinin atomik, elektronik ve dinamik özellikleri düzlem dalga yapay potansiyel metodu kullanarak yoğunluk fonksiyon teorisi ile incelenmiştir. Bu çalışmada bileşiğin kristal yapısı olan sodyum klorür (NaCl) yapı ve (001) yüzeyi hakkında temel bilgi verilmiştir. Bölüm 3'te, tezde kullanılan yoğunluk fonksiyon teorisi detaylı bir biçimde anlatılmıştır. Bu kısımda ayrıca teorinin hacim ve yüzey özellikleri incelemelerinde nasıl kullanılacağı da yer almaktadır. Bölüm 4 ve 5'te sırasıyla TaC ve TaC (001) yüzeyinin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri sunulmuştur. Tezin sonuç bölümünü oluşturan Bölüm 6'da ise yapılanlar kısaca özetlenmiş ve tezde ortaya çıkarılan yeniliklerden bahsedilmiştir.

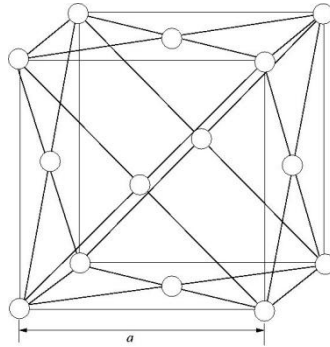
TaC'nin hacim özellikleri daha önce çalışılmasına karşın yüzey özellikleri eksik kalmıştır. Bu tez literatürdeki bu eksikliği gidermeyi amaçlamaktadır. TaC (001) yüzeyinin yapısal özellikleri deneysel [14-16] ve teorik [17-21] olarak çalışılmıştır. Buna rağmen elektronik ve titreşim özellikleri daha önce teorik olarak araştırılmamıştır.

BÖLÜM 2. TaC KRİSTALİNİN HACİM VE YÜZEY YAPISI

Bu çalışmada TaC'nin kaya tuzu (NaCl) yapısı ele alınmıştır. Bu kısımda yüzey merkezli kübik örgü (NaCl kristal yapısı) ve NaCl yapının (001) yüzeyi hakkında bilgi verilecektir.

2.1. Yüzey Merkezli Kübik Örgü

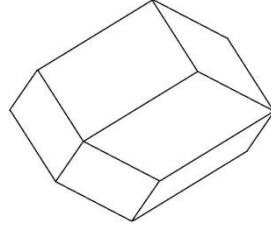
Yüzey merkezli kübik örgü, basit kübik örgüden kolaylıkla elde edilebilir. Bir basit kübik örgünün yüzey merkezlerine birer örgü noktası konulursa oluşan yapı yüzey merkezli kübik örgü olarak bilinir. Şekil 2.1'de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 2.1 Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

Tabii ki bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü

noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{4}$ olan ilkel birim hücre Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (2.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (2.3)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{\sqrt{2}}$ olarak ifade edilir.

2.2. Ters Örgü

Bir kristalin özelliklerini incelemek için gerekli olan bütün dalga vektörleri kristalin ters örgüsünden belirlenir. Ters örgü vektörü,

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{g}_j \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir [22]. Burada m_j değerleri pozitif-negatif tamsayılar ve sıfır değerlerini alabilir. \vec{g}_j parametreleri ise ters örgü temel yer değiştirme vektörleri olup düz örgü vektörleri cinsinden,

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.5)$$

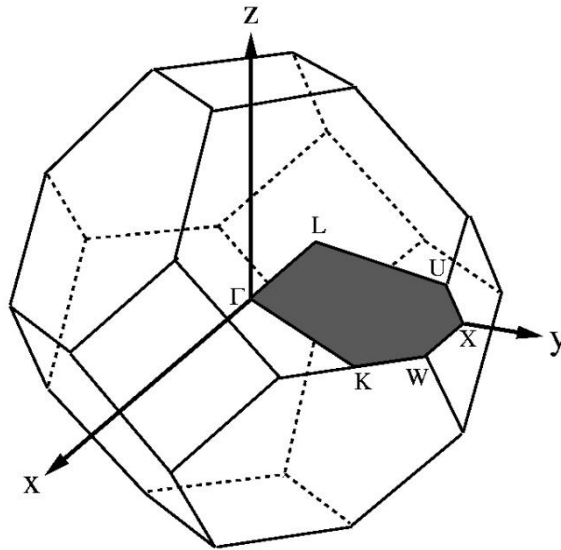
şeklinde yazılabilirler. Burada $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ olarak hesaplanabilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

2.3. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgünün temel vektörleri (2.5) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \langle 1, 1, 1 \rangle \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \langle -1, 1, 1 \rangle \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{a} \langle 1, -1, 1 \rangle$$

olarak bulunur [22].



Şekil 2.3. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Taralı alan İndirgenmiş Birinci Brillouin bölgesidir ve bu bölge 1. Brillouin bölgesinin 1/48'ine eşittir. Bu bölgedeki dalga vektörlerini kullanarak kristalin tüm özelliklerini incelemek mümkündür. Simetriden dolayı bu bölgenin dışındaki dalga vektörleri farklı sonuçlar vermeyecektir. Şekilde görüldüğü gibi bu bölge, Γ , X, U, L, K ve W olmak üzere altı simetri noktası içermektedir. Bu simetri noktaları kartezyen koordinatlar cinsinden aşağıda verilmiştir:

$$\begin{aligned}\Gamma &= \frac{2\pi}{a}(0,0,0) & X &= \frac{2\pi}{a}(0,1,0) & U &= \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right) \\ L &= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) & K &= \frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right) & W &= \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{1}{2}, 0\right)\end{aligned}$$

İndirgenmiş Brillouin bölgesindeki ana simetri yönleri ise,

$$\Delta = \Gamma - X \quad \Lambda = \Gamma - L \quad \Sigma = \Gamma - K$$

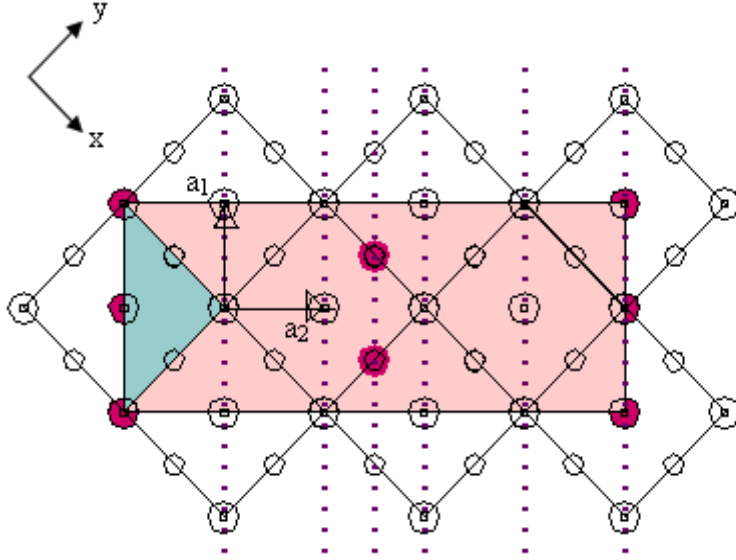
olarak verilir. Bu yönlerde deneysel ölçümlerin yapılması daha kolay olduğundan genellikle araştırmalar bu yönlerde yoğunlaşır.

2.4. Kaya Tuzu Yapısının (001) Yüzeyleri İçin Yüzey Brillouin Bölgesi

Yüzey Brillouin Bölgesi yüzey düzleminde ve bu düzleme dik yönde bir periyodiklik tanımlanarak yapılandırılabilir [23]. Yüzey düzlemine dik yönde bir periyodiklik, hesaplamaları kolaylaştırmak için bir kabuldür. Kaya tuzu yapıları için (001) yüzeyinin birim hücresi Şekil 2.4'te görülmektedir. Bu şekilde küçük atomlar yüzeyin altındaki ikinci seviyede bulunan atomlardır. Yüzeyi tanımlamada faydalı olacak birim yer değiştirme vektörleri aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-1,1,0) \quad ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1,1,0) \quad (2.6)$$

Burada \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörleri yüzey düzlemindeki yer değiştirme vektörleridir.



Şekil 2.4. Sodyum klorür yapısının (001) yüzeyi için örgü temel vektörleri gösterilmiştir (Büyük atomlar sodyumu, küçük atomlar ise kloru temsil etmektedir.)

Seçilen ilkel yer değiştirme vektörleri kullanılarak, yüzey ters örgü vektörleri,

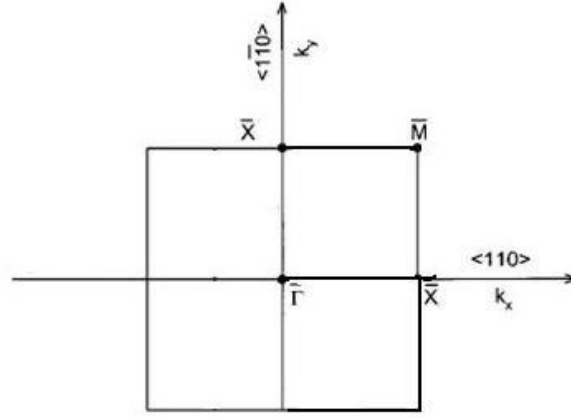
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0) \quad ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,0) \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir [23]. Yüzey ters örgünün ilkel birim hücresi \vec{b}_1 ve \vec{b}_2 vektörleri ile belirlenen bir bölgedir. Sonuç olarak yüzey ters örgünün genel bir vektörü,

$$\vec{G}_{\parallel} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 = \{m_1, m_2\} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılır. Burada m_1 ve m_2 tamsayılardır. Bu durumda tanımlanabilecek en küçük yüzey bölgesi, ilkel yer değiştirme vektörlerinin $\pm\vec{b}_1$ ve $\pm\vec{b}_2$ şeklinde seçilmesi ile oluşturulabilir. Buna uygun şekilde yüzey Brillouin bölgesi bu vektörlere dik çizilecek açığortay düzlemler kullanılarak tanımlanabilir. Bu şekilde

kaya tuzu yapısının (001) yüzeyi için elde edilen yüzey Brillouin bölgesi Şekil 2.5’de görülmektedir.



Şekil 2.5. Sodyum klorür yapısının (001) yüzeyi için Brillouin bölgesi

Verilen bu bilgilerin yanı sıra yüzey çalışmalarında kullanılan birkaç kavram daha gerekli olacaktır. Tezin yüzey kısmındaki çalışmalara geçmeden hacim ile yüzey arasındaki bağıntı incelenecektir. Ve gerekli kavramları kısaca tanımlanacaktır.

2.5. Hacim ve Yüzey

Hacim, çok sayıda atomik tabakadan oluşan 3-boyutlu periyodik bir yapıdır. Hacimdeki atomlar belirli bir düzen içerisindedir. Yüzey ise hacmin (hkl) indisleri ile belirlenmiş düzleminden kesilerek elde edilen iki boyutlu yapıdır. Yüzeyde, elektronik yapının bozulmasından dolayı hacimdeki periyodiklik gözlenmez. Yüzeyi oluşturmak için atomlar arasındaki bağların kırılması gerekir ve bunun için gerekli olan enerjiye "yüzey serbest enerjisi" denir. Bu işlem yüzeyde boş bağların oluşmasına neden olacaktır. Bu bağlara "kırık (dangling) bağ" denilmektedir. Kırık bağların temelinde güçlü yönlendirilmiş bağ çıkıntılarının oluşmasına neden olan sp^3 hibritleşmesi vardır. Kırık bağlar kararsızdır ve yüzeyin durulmasına veya yeniden yapılanmasına olanak sağlar. Her iki olay da yüzey enerjisinin indirgenmesini sağlayabilir. Yüzey fiziğinde, yüzeydeki atomların konfigürasyonunu değiştirerek yüzey enerjisi azaltması olayına "yeniden yapılanma (reconstruction)", atomların

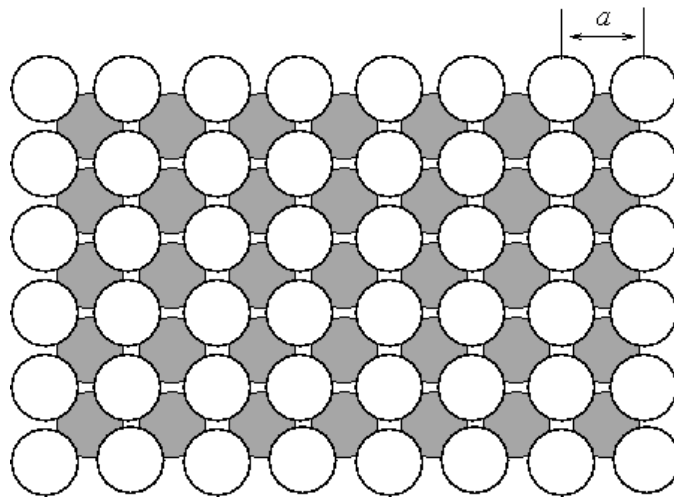
hacim konfigürasyona yaklaşarak veya uzaklaşarak enerji azaltması olayına "denge hali (relaxation)" denilmektedir.

2.6. Denge Hali

Katının bir yüzey tarafından sonlandırılmasından doğan bozulma (yüzeydeki atomların yüzey tarafındaki bağ kuvvetlerinin yokluğu nedeniyle olan bozulma), yüzeydeki ve yüzey yakınındaki atomların toplam serbest enerjiyi azaltacak şekilde yeni denge konumlarının oluşmasına sebep olur. Bu olaya "denge hali" denilmektedir. Denge hali, tabakadaki yüzeye dik mesafeyi ayarlar, yüzeyin simetrisinde ya da yüzeye paralel periyodiklikte bir değişim olmaz. Denge hali durumunda ilk tabakanın atomları yavaşça ikinci tabakaya doğru çekilecek, yani $d_{1-2} < d_{\text{hacim}}$ olacaktır.

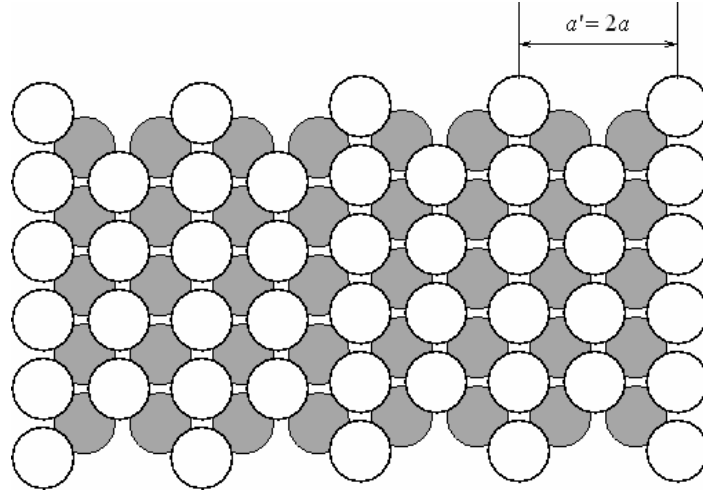
2.7. Yeniden Yapılanma

Atomik yapıların üst katmanlarının düzenlendiği duruma ya da yüzeyde hacim yapıdan daha farklı bir yapılanma olması durumuna "yeniden yapılanma" denir. Birçok örnekte, yeniden yapılanmış yüzeyin hacim durumdaki halinden simetriklik ve periyodiklik açısından farklılıklar ortaya çıkar. Aşağıdaki şekilde hacmin yeniden yapılandırılmamış yüzeyi gözükmemektedir.



Şekil 2.6 Yeniden yapılanmamış ideal yüzey (üstten)

Şekil 2.7’de ise yeniden yapılanmaya uğramış bir yüzey görülmektedir. Şekilde beyaz ile gösterilen atomlar yüzey atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 2.7 Yeniden yapılanmış yüzey (üstten)

BÖLÜM 3. TEORİ VE UYGULANIŞI

3.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

3.1.1. 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 [24] ve Kohn-Sham [25] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

3.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

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

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \rightarrow \Psi[n(r)] \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir [23]. Biz henüz genel yoğunluk $n(r)$ 'yi, dolayısıyla da genel dalga fonksiyonu $\Psi[n(r)]$ 'yi bilmiyoruz. Bunu çözmek için Hohenberg ve Kohn aşağıdaki şekilde yeni bir $F[n]$ fonksiyonu tanımladılar [22,25]:

$$F[n] = T + V_{e-e} \quad (3.2)$$

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 [25]:

$$E_{el}[V_{dış}, n] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[n] \quad (3.3)$$

3.1.3. 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 [22,26]. 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,

$$E_{el}[\Psi'] \equiv (\Psi', H\Psi') \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir [27]. 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:

$$\varepsilon_{el}[\Psi'] = \int dr V_{dış}(r)n(r) + F[n] > \varepsilon_{el}[\Psi] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + F[\rho] \quad (3.5)$$

Bu ifadeden açıkça,

$$E_{el}[V_{dış},n] > E_{el}[V_{dış},\rho] \quad (3.6)$$

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış},\rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [28,29].

3.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

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

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.7)$$

Böylece denklem 3.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

$$E_{el}[V_{dış},\rho] = \int dr V_{dış}(r)\rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (3.8)$$

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur [26].

$$G[\rho] \equiv T_0[\rho] + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.9)$$

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

beraber, bağımsız elektron modeli için klasik olmayan çok cisim değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşimleri ifade eder. Denklem 3.8 ve denklem 3.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

$$E_{el}[V_{dış}, \rho] = T_0[\rho] + \int dr V_{dış}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} + E_{dt-e}[\rho] \quad (3.10)$$

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [28]:

- 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.

3.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında denklem 3.11'de çözümlenmiştir [28].

Bu kısımda denklem 3.10 ile verilen enerji ifadesini minimum yapan elektronik yük yoğunluğunun $n(r)$ olduğunu kabul edeceğiz. Bu durumda bu denklem,

$$E_{el}[V_{dış}, n] = T_0[n] + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.11)$$

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

$$n(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.12)$$

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:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right] \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad (3.13)$$

Bu eşitliğin bir çözümü,

$$\sum_j \varepsilon_j = \sum_j \left[\phi_j, \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{den}(r) \right) \phi_j \right] = T_0[n] + \int dr V_{den}(r) n(r) \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 3.11 aşağıdaki şekli alır:

$$E_{el}[n] = \sum_j \varepsilon_j - \int dr V_{den}(r) n(r) + \int dr V_{dış}(r) n(r) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{dt-e}[n] \quad (3.15)$$

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 bağılı bir döngü alarak, $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$V_{den}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} + sabit = V_{KS}(r) + sabit \quad (3.16)$$

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir [26]:

$$V_{KS}(r) = V_{dış}(r) + e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} = V_{dış}(r) + V_H(r) + V_{dt-e}(r) \quad (3.17)$$

Burada V_H coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan,

$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.18)$$

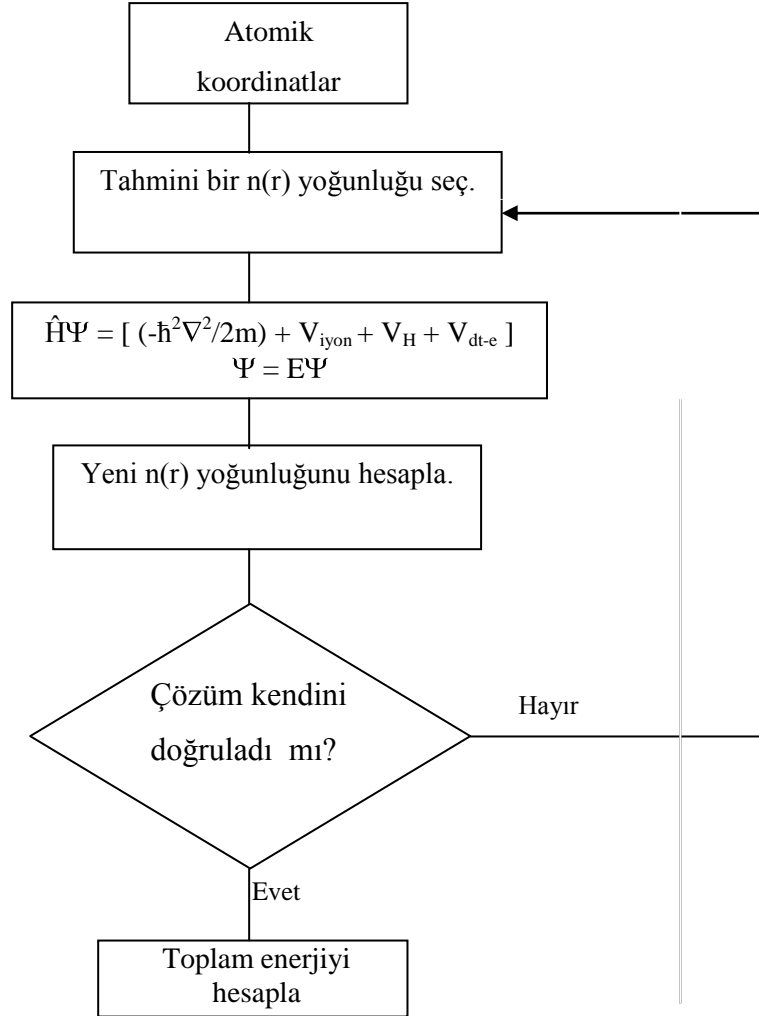
ifadesi ise etkin bir tek elektron değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşim potansiyelidir. Artık denklem 3.12 ve 3.13 sırasıyla, temel hal durumunu temsil edecek şekilde,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \phi_j(r) = \epsilon_j \phi_j(r) \quad (3.19)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(r)|^2 \quad (3.20)$$

olarak yazılabilir. Denklem 3.19'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 [26]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen akış diyagramıyla açıkça gösterilmiştir [29,30].



Şekil 3.1. Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış diyagramı

3.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı

Kısım 3.1.4'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 [27,28,31]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$E_{dt-e}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \cong \int dr \rho(r) \left[\varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e[\rho(r)] \right] \quad (3.21)$$

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,

$$V_{dt-e}(r) = \frac{d}{d\rho} \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \rho(r) \equiv \mu_{dt-e}[\rho(r)] \quad (3.22)$$

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 'yu,

$$\rho^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.23)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Böylece denklem 3.22'yi aşağıdaki şekilde yazabiliriz:

$$V_{dt-e} \equiv \mu_{dt-e} = \varepsilon_{dt-e} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{dt-e}}{dr_s} \quad (3.24)$$

Sonuç olarak denklem 3.10, 3.17, 3.21 ve 3.22'yi kullanarak toplam taban durumu enerjisi için aşağıdaki eşitliği yazabiliriz:

$$E_{el} = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int dr \left[\varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] - \mu_{dt-e}[\rho(r)] \right] \beta(r) \quad (3.25)$$

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) [32]

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.9164}{r_s} - \frac{0.88}{(7.8 + r_s)} \quad (3.26)$$

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder [33], Perdew ve Zunger [34] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

$$\varepsilon_{dt-e} = \frac{-0.4582}{r_s} + \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.9529 \sqrt{r_s}) & r_s \geq 1 \text{ için} \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s & r_s < 1 \text{ için} \end{cases} \quad (3.27)$$

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

3.1.7. 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 3.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir [35].

$$E_{dt-e}^{GGA}[\rho] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt}[\rho(r)] \bar{F}_{dt-e}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (3.28)$$

Burada $\varepsilon_{dt}[\rho(r)]$, homojen bir sistem için sadece değiş-tokuş etkileşmelerini içeren enerjisi ifadesidir. \bar{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 $\bar{F}_{dt}[\rho, |\nabla\rho|]$ şeklinde ifade edilebilir. Bu fonksiyonun anlaşılabilmesi için yük yoğunluğunun m . dereceden gradyanını tanımlamak yararlı olacaktır.

$$s_m = \frac{|\nabla^m \rho|}{k_F^m \rho} = \frac{|\nabla^m \rho|}{2^m (\pi^2)^{m/3} (3)^{m/3}} \quad (3.29)$$

Burada $k_F = 3(\pi/3)^{1/3} r_s^{-1}$ 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.

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla\rho|}{k_F \rho} = \frac{|\nabla r_s|}{2(\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (3.30)$$

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [36,37].

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (3.31)$$

Buna benzer olarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [35,37,38]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [35]. Bu formda F_x aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + (s^2 / \kappa)} \quad (3.32)$$

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 [39].

$$F_c = \frac{\varepsilon_c^{LDA}(\rho)}{\varepsilon_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots) \quad (3.33)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

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

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

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

$$V_{dt-e}(\mathbf{r}) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (3.35)$$

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır [40]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır [41]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi,

$$E_{dt-e} \mathbf{I}(\mathbf{r}) \equiv \sum \int d\mathbf{r} \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} \right] \rho(\mathbf{r}) + \sum \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

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

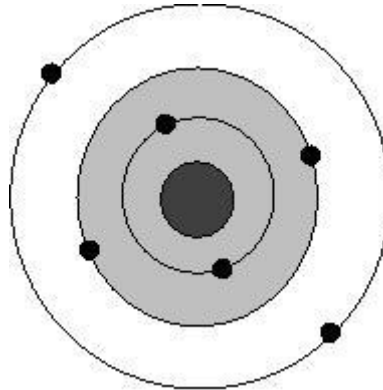
$$V_{dt-e}(\mathbf{r}_m) = \left[\varepsilon_{dt-e}^{GGA} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial \rho} \right] + \sum_{m'} \left[\rho \frac{\partial \varepsilon_{dt-e}^{GGA}}{\partial |\nabla \rho|} \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|} \right] C_{m'-m} \quad (3.37)$$

formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır [40].

3.1.8. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison [42] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması [43] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metot kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir [22]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil etmektedir. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik dizilimine sahip karbon atomunda, $1s^2$ ve $2s^2$ yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon kuru denir.



Şekil.3.2. Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom. Taralı bölge öz bölgesini göstermektedir

Kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 3.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahirî potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon kolları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir

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

$$H\Psi = \varepsilon\Psi \quad (3.38)$$

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

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.39)$$

olarak yazılabilir [22]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (3.40)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 3.39 ve 3.40'dan yararlanarak denklem 3.38'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\varepsilon - E_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c | \phi = \varepsilon\phi \quad (3.41)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir [22]:

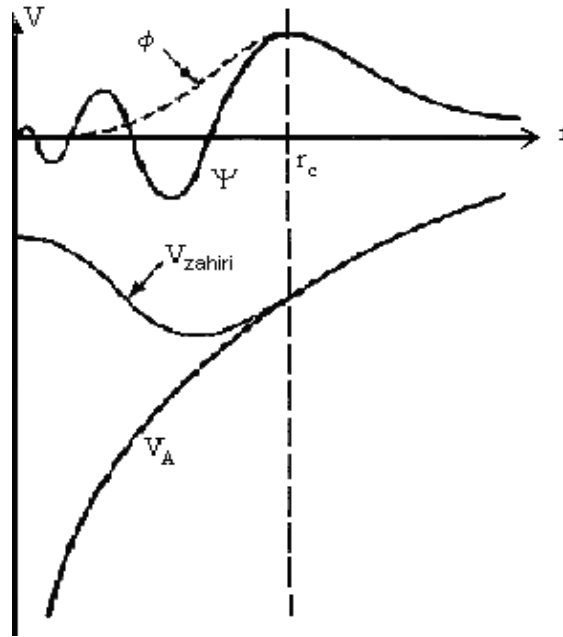
$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.42)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \varepsilon\phi \quad (3.43)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatördür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar [44] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar [45] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [22]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.44)$$

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 3.3. Şekil, yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu göstermektedir. Ayrıca gerçek potansiyel V_R ile gerçek dalga fonksiyonu da görülmektedir. Şekildeki r_c öz bölgesinin yarıçapıdır. Dikkat edilirse özbölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynısıdır

Bu potansiyel Şekil 3.3'te görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi gerçek potansiyel sonsuzda yakınsarken, bu potansiyel daha çabuk yakınsamaktadır. Bu sebeple dalga fonksiyonu hesaplamalarında özellikle tercih edilir.

3.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{q,n}\phi_{q,n}(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki \mathbf{r} , elektronların pozisyonunu; q , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve n ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için V_{ps} zahiri potansiyeli, $V_{ps} = V_{ps}(\mathbf{r})$ olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [33,46]:

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.46)$$

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:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})e^{i(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.47)$$

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 3.46 ve 3.47 eşitlikleri, denklem 3.45'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \varepsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (3.48)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (3.49)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [31,46].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (3.50)$$

3.2. Katıların Örgü Dinamiği

3.2.1. 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.

3.2.2. 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,

$$\vec{x}_1 = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \quad (3.51)$$

şeklinde gösterilir [22]. 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,

$$\mathbf{x}(b) = \mathbf{x}(\ell) + \mathbf{x}(b) \quad (3.52)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l b \alpha} \Phi_{\alpha}(\ell b) u_{\alpha}(\ell b) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell b \alpha \\ \ell' b' \beta}} \Phi_{\alpha \beta}(\ell b, \ell' b') u_{\alpha}(\ell b) u_{\beta}(\ell' b') \quad (3.53)$$

şeklinde yazılabilir [22]. 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. $\Phi_\alpha(\ell\mathbf{b})$ ve $\Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}; \ell'\mathbf{b}')$ ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(\ell\mathbf{b}) = \left. \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{u}_\alpha(\ell\mathbf{b})} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') = \left. \frac{\partial^2\Phi}{\partial\mathbf{u}_\alpha(\ell\mathbf{b})\partial\mathbf{u}_\beta(\ell'\mathbf{b}')} \right|_0 \quad (3.54)$$

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

$$\mathbf{H} = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell\mathbf{b}\alpha} M_b \dot{\mathbf{u}}_\alpha^2(\ell\mathbf{b}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\mathbf{b}\alpha \\ \ell'\mathbf{b}'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') \mathbf{u}_\alpha(\ell\mathbf{b}) \mathbf{u}_\beta(\ell'\mathbf{b}') \quad (3.55)$$

şeklinde yazılabilir. ℓ . birim hücredeki \mathbf{b} . atomun hareket denklemi ise,

$$M_b \ddot{\mathbf{u}}_\alpha(\ell\mathbf{b}) = - \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{u}_\alpha(\ell\mathbf{b})} = - \sum_{\ell'\mathbf{b}'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') \mathbf{u}_\beta(\ell'\mathbf{b}') \quad (3.56)$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') = \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, (\ell' - \ell)\mathbf{b}') \quad (3.57)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [22,46].

$$\begin{aligned}
 \sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') &= 0 \\
 \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= 0 \\
 \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= - \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}')
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') &= 0 \\ \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') + \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell\mathbf{b}) &= - \sum_{\ell'\mathbf{b}' \neq \ell\mathbf{b}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') \end{aligned}} \right\} (3.58)$$

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

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell\mathbf{b}) = - \sum_{\ell'\mathbf{b}'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{b}, \ell'\mathbf{b}') u_\beta(\ell'\mathbf{b}') \quad (3.59)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(\ell\mathbf{b}, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(\mathbf{b}, q) e^{i[qx(\ell) - \omega t]} \quad (3.60)$$

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,

$$\omega^2 u_\alpha(q, \mathbf{b}) = \sum D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', q) u_\beta(q, \mathbf{b}') \quad (3.61)$$

şeklini alır. Burada, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{b}\mathbf{b}', q)$ ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir [22]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{i[q \cdot x(l')]} \quad (3.62)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$|D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad (3.63)$$

determinantı çözümlenerek elde edilir. Bazen de hareket denkleminde,

$$u_{\alpha}(lb, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_{\alpha}(b, q) e^{i[q \cdot x(lb) - \omega t]} \quad (3.64)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 3.59'da yerine yazılırsa,

$$\omega^2 \dot{u}_{\alpha}(q, b) = \sum_{b'\beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \dot{u}_{\beta}(b', q) \quad (3.65)$$

çözümü elde edilir. Buradaki $C_{\alpha\beta}(bb'; q)$ ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [22].

$$C_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, l'b') e^{-iq \cdot [x(0b) - x(l'b')]} \quad (3.66)$$

3.2.3. 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,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (3.67)$$

olarak yazılabilir [27,31,46]. Burada E_λ , elektronların temel hal enerjisini ve n_λ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (3.68)$$

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

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (3.69)$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (3.70)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (3.71)$$

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

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (3.72)$$

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

$$\Phi_{\alpha_i, \beta_j}^{elektron}(R - R') = \int \left(\frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta_j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha_i}(R) \partial u_{\beta_j}(R)} \right) dr \quad (3.73)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 3.71 ve 3.73'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 3.61'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 3.73'ün çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

3.3. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

$$F_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (3.74)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.75)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce kısım 3.1.5'de tanımlanan Kohn-Sham hamiltoniyenidir.

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

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.76)$$

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (3.77)$$

şeklini alır [22]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur.

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (3.78)$$

Bu eşitlikten yararlanarak denklem 3.77,

$$F_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (3.79)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.80)$$

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 [27].

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (3.81)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir [48,49]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3.4. 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,

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(q)) \quad (3.82)$$

denklemini ile verilir[48]. Burada $\rho(\omega)$ durum yoğunluğu, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı ve Ω ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(\omega) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{IBB}} \Theta(\omega - \omega(q)) \quad (3.83)$$

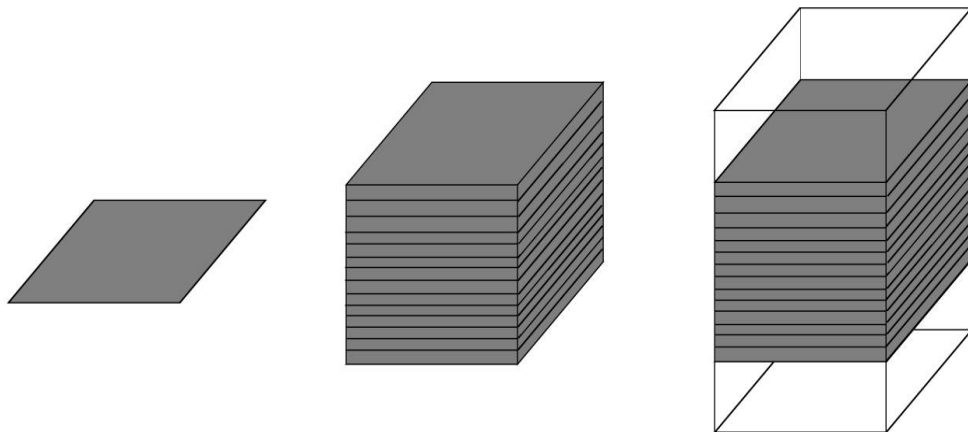
eşitliği elde edilir. Burada İBB, indirgenmiş Brillouin bölgesini göstermektedir.

Eşitlikte frekans farkı $|\omega - \omega(q)| \leq \frac{\Delta\omega}{2}$ ise $\Theta = 1$ olur. Bu ifade diğer durumlarda ise sıfırdır. Burada $\Delta\omega \approx 0.005$ 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.

3.5. Kristal Yüzeyinin Örgü Dinamiği

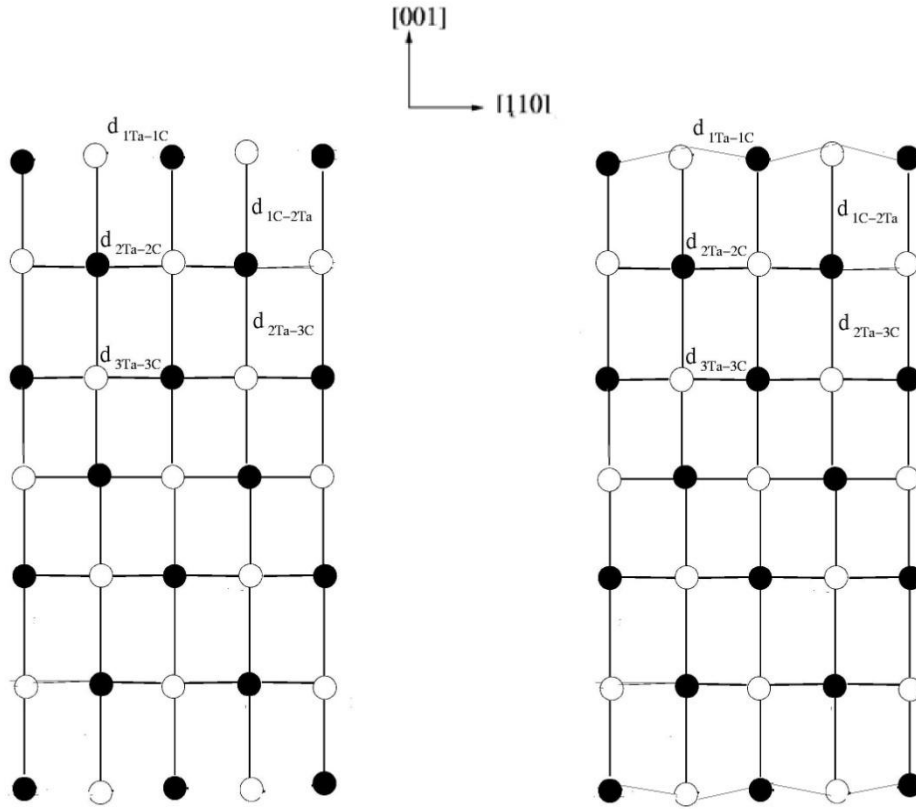
3.5.1. Süper hücre metodu

Yüzey hesaplamaları yapılırken kullanılan süper hücre yaklaşımı, periyodiklik şartlarını kullanmak amacıyla yüzey normali boyunca yüzeyi hacme genişletmeyi esas alır [22]. Bu genişletme sırasında yüzeyin özelliklerinin bozulmamasına dikkat etmek gerekir. Bu nedenle boşluk-hacim-boşluk şeklinde yüzeyin kendini tekrar edebileceği bir süper hücre yapısı oluşturulur. Bu yapının sistematik bir şekilde oluşturulması Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Tek bir yüzey katmanından sistematik olarak süper hücrenin oluşturulması

Bu teknik, yüzey için özel olarak oluşturulan bir periyodiklikle tüm uzaya genişlemesini sağlar. Böylece oluşturulmuş yüzey sistemi için, düzlem dalgalar ve üç boyutta periyodik sınır şartları kullanılabilir. Eğer periyodik sınır şartları bu süper hücreye uygulanırsa, her biri sonlu kalınlığa ve ayrılmış boşluk bölgelerine sahip süper hücrelerin birleşmesiyle oluşmuş malzemede kristal katmanlarını içeren bir sistem tanımlanabilir. Böylece tek bir yüzey katmanından yararlanılarak oluşmuş katmanlar bütünü yeterince kalınsa en üstteki ve en alttaki katmanlar birbirleriyle etkileşmezler. Benzer şekilde, boşluk bölgeleri de yeterince geniş alınırsa, komşu yüzeyler de birbirleriyle etkileşmeyeceklerdir. Bu durumda her yüzey, diğerleriyle etkileşmeyen yalıtılmış bir sistem olarak düşünülebilir [22].



Şekil 3.5. Süper hücre içinde yüzey atomlarının denge durumundan önceki ve denge durumundaki atomik dizilimleri görülmektedir. Burada siyah atomlar anyon atomunu gösterirken, beyaz atomlar katyonları ifade etmektedir

Eğer bir kristal hacim durumundan yüzey durumuna getirilirse, kristalin geometrik yapısı bozulacağı için atomların denge durumları bozulur. Şekil 3.5'in sol tarafındaki süper hücre, TaC'nin (001) yüzeyleri için yüzey atomlarının dengede olmadığı, yani henüz bağ yapmadığı durumu göstermektedir. Bu süper hücrede 13 düzlemde bulunan 26 atomun denge durumu oluşmadan önceki dizilimleri görülebilir. Bu durumda en üstte bulunan yüzey atomlarının boşta olduğu göze çarpmaktadır. Boşta kalan bu atomlar tekrar kararlı hale, yani denge durumuna gelebilmek için sahip oldukları elektronları ortaklaşa kullanarak bağ yaparlar. Böylece sistem tekrar denge durumuna ulaşır. (001) yüzeyleri için yüzey denge geometrisi Şekil 3.5'in sağ tarafında görülmektedir. Yüzey hesaplamaları için bu geometri kullanılır.

3.6. Deneysel Teknikler

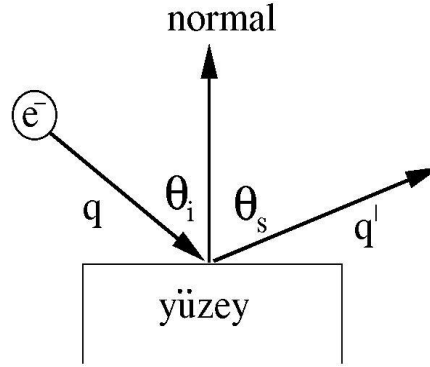
1887'de Lord Rayleigh elastik yüzey dalgalarını (uzun dalga boylu yüzey fononları) ortaya attı. Rayleigh dalgalarıyla uyum gösteren yüzey fonon modları özellikle Elastikiyet Teorisinin iskeletinin elde edilmesini sağladı. Böylece Rayleigh dalgasının doğasının cisimlerin elastik sabitlerine bağlı olduğu ortaya çıktı. Yüzey Brillouin bölgesi merkezindeki yüzey optik fononları ilk kez 1965'de, Fuchs ve Kliewer tarafından tespit edildi. Fuchs-Kliewer fononu frekansı, aşağıdaki gibi verilir:

$$\omega_{FK} = \omega_{To} \left[\frac{(\varepsilon(0) + 1)}{(\varepsilon(\infty) + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.84)$$

Burada $\varepsilon(0)$ ve $\varepsilon(\infty)$ sırasıyla statik ve optik dielektrik sabitleridir ve ω_{To} Brillouin bölgesi hacminin merkezindeki enine optik fononun frekansıdır.

Fuchs-Kliewer yüzey fononları ilk kez Yüksek Çözünürlük Elektronları Enerji Kaybı Spektroskopisi (HREELS) kullanılarak ZnO (çinko oksit) yüzeyleri üzerinde

tespit edilir. Bu deneyde yaklaşık aynı E ($E \approx 10-300$ eV) enerjisine sahip bir elektron demeti θ_i geliş açısıyla bir yüzeye etkileşmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Tipik HREELS deneyinde yüzeye gelen (q) ve yüzeyden yansıyan (q') ışınları yaptıkları açıların değişimi görülmektedir (Dalga vektörü için θ_i : geliş açısı, θ_s : yansıma açısıdır.)

Çıkan demetin θ_s açısı ise sabit tutuldu. Bir elektronun bir fonona göre yüzeyde çok daha fazla enerjiye sahip olduğu gözlemlendi. Böylece dalga vektörleri için $|\vec{q}| \approx |\vec{q}'|$ ve momentumun korunumuna bağlı olarak yüzeyde;

$$q|\sin \theta_s - \sin \theta_i| = q_{s\parallel} \quad (3.85)$$

denklemini yazılabilir. Bu eşitlik ve enerjinin korunumu kullanılarak, yüzey fonon dispersiyon eğrileri elde edilebilir.

Yüzey çalışmalarında, hacim fononlarının hesaplanması için kullanılan nötron saçılmasına tamamen benzer olan He (helyum) atom demetlerinin saçılması tekniği kullanılabilir. Bir He atomu demeti çalışılan yüzey ile etkileşir ve saçılan atomların enerjileri belirlenir. Gelen He atomları için dalga vektörü \vec{q}_i ile gösterilir ve buna

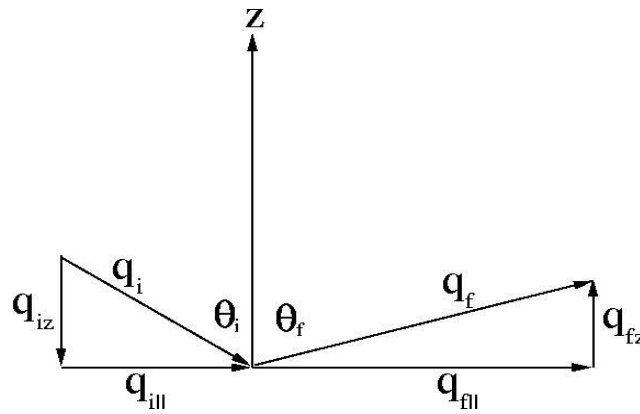
karşılık gelen enerji; $E_i = \frac{\hbar^2 q_i^2}{2M_{He}}$ olarak ifade edilir, saçılan dalga vektörü \vec{q}_s ile

gösterilir ve buna karşılık gelen enerji; $E_s = \frac{\hbar^2 q_s^2}{2M_{He}}$ olur. Δw enerji farkı ve atomların saçıldıkları düzleme paralel yöndeki enerji transferi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hbar\omega = E_s - E_i \quad (3.86)$$

$$\Delta\vec{q}_{\parallel} = \vec{q}_{s\parallel} - \vec{q}_{i\parallel} \quad (3.87)$$

Şekil 3.7’de bir düzlemden elastik olmayan saçılma yöntemi görülmektedir.



Şekil 3.7. Bir düzlemden elastik olmayan saçılma yöntemi ($q_{i\parallel}$: gelen düzlem dalga vektörü, $q_{f\parallel}$: yansıyan düzlem dalga vektörüdür.)

Bu şekilden açıkça görülebildiği gibi $\Delta q_{\parallel} = q_s \sin \theta_s - q_i \sin \theta_i$ şeklindedir ve enerjinin korunumu ise:

$$\hbar\Delta\omega = E_i \left[\frac{(\sin \theta_i + \frac{\Delta q_{\parallel}}{q_i})^2}{\sin^2 \theta_s} - 1 \right] \quad (3.88)$$

olarak verilmektedir. HREELS'e kıyasla bu metot daha yüksek enerji çözünürlüğünde daha avantajlıdır. HREELS için 1 meV'dekine kıyasla bu metotta enerji yaklaşık 0.3-0.6 meV olur. Diğer yandan, He atomlarının enerjileri çok düşük olduğunda (20-30 meV aralığında) bu teknikteki daha yüksek fonon enerjilerine ulaşamaz. Sb (antimon) atomunun III-V yarıiletkenlerinin (InP, GaAs, GaP) (110) yüzeylerindeki titreşimleri Raman Saçılması kullanılarak incelendi. Daha önce söylediğimiz gibi, bu teknik sadece sifıra yakın dalga vektörleri için ölçülen fononlarda kullanılır. Bu üç teknik arasında bir kıyaslama yapılırsa HREELS tekniği için söylenebilecek tek şey bu tekniğin yarıiletken yüzeylerdeki fononların çalışılmasında faydalı olduğudur.

3.7. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) [50] kodu kullanılarak TaC'nin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri ilk defa incelenmiştir. Hacim araştırmalarında öncelikle primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları aşağıdaki gibidir.

$$\text{Ta } \{0, 0, 0\}$$

$$\text{C } \{1/2, 1/2, 1/2\}$$

Kristallerin toplam enerjileri hesaplanması denge durumu civarındaki farklı hacimler için başlatılmıştır. Bu işlemlerde elektronların maksimum kinetik enerjisi 60 Ryd olarak alınmış, örgü toplamları 56 \mathbf{k} -vektörü kullanılarak hesaplanmış ve minimum enerjiye karşılık gelen hacim tespit edilmiştir. Bu işlemler sırasında düzlem dalgaları için 14000 \mathbf{G} vektörü kullanılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapı hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 181 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değerleri hesaplanmış ve elektronik spektrumlar çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 29 tane \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 çözülerek titreşim frekansları tayin edilmiştir.

Yüzey hesaplamalarında birbirini tekrar eden parçalardan oluşan bir yüzey geometrisi ele alınmıştır. TaC yüzeyleri için yapılan hesaplamalarda, bu şekilde düzenlenen süper hücrenin 13 tabakası TaC atomları, 5 tabakası vakum alınarak yüzey periyodikliği sağlanır. Böylece her seviyede iki atom olacağından hesaplamalarda toplam 26 atom kullanılmıştır. Her atom için de 3 mod olacağından 78 mod elde edilir.

Yüzey denge geometrisinin belirlenmesinde süper hücre metodu kullanılmıştır. Bu metotta süper hücrenin ortasında kalan atomlar hareketsiz kabul edilmekte ve diğer atomların denge durumuna gelmesi sağlanmaktadır. TaC için yüzey denge geometrisi bulunduktan sonra, indirgenmiş yüzey Brillouin bölgesi kullanılarak yüzeyin elektronik bant yapısı belirlenmiştir. Son olarak yüzey titreşim özellikleri 6 dinamik matris alınarak hesaplanmıştır.

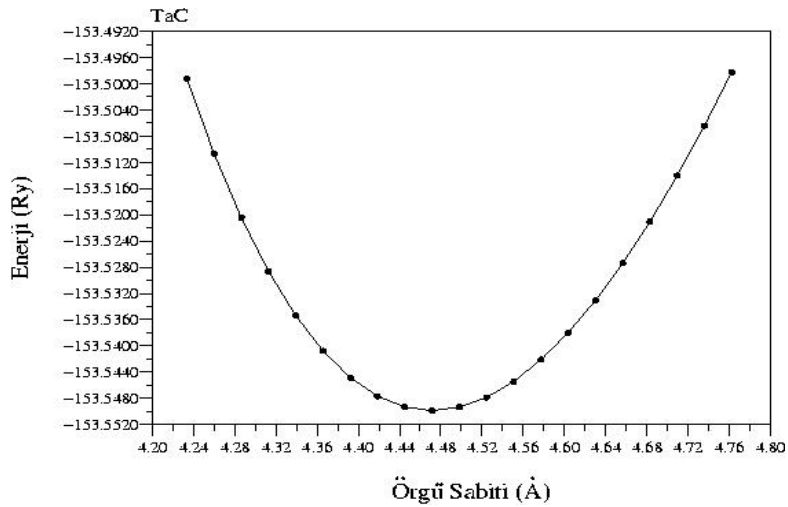
BÖLÜM 4. TaC'NİN HACİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.1. Giriş

Bu kısımda kristalin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. İlk olarak atomik özellikler (örgü sabiti, hacim modülü, hacim modülünün basınca göre türevi) sonuçları önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. İkinci olarak malzemenin elektronik bant yapısı tartışılmış ve son olarak ise titreşim özellikleri araştırılmıştır.

4.2. TaC'nin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

TaC'nin statik özelliklerinin incelenmesinde, ilk olarak bu materyalin örgü sabiti tayin edilmiştir. Bu hesaplamalar yapılırken denge durumu civarında farklı örgü sabitleri için enerji değerleri hesaplanmış ve enerji-örgü sabiti grafiği Şekil 4.1'deki gibi çizilmiştir.



Şekil 4.1. TaC için enerji - örgü sabiti grafiği

Grafikte enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti, denge durumu örgü sabitidir. Bu değer TaC için 4.47 Å olarak hesaplanmıştır. Deneysel örgü sabiti ise 4.46 Å'dur [51]. Burada teorik değer, deneyselden % 0.22 sapma gösterdiği görülmektedir.

Örgü sabiti parametresine ek olarak hacim modülü ve basınca göre türevi aşağıdaki Murnaghan [52] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir. (4.1)

$$P = \frac{B}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$E/V = E_0 + \frac{BV}{B'} \left(\frac{V_0/V}{B'-1} + 1 \right) - \frac{BV_0}{B'-1}$$

Burada V_0 kristalin denge durumundaki hacmi, V ise basınç altındaki hacmi göstermektedir. E_0 ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir. Tablo 4.1'de TaC'nin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir. Bu değerler daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1.'de hesaplanan örgü sabitleri ve hacim modülünün deneysel ve teorik sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Hacim modülünün basınca göre türevi ise deneysel olarak ölçülmüştür. Hesaplanan bu parametrede, önceki teorik sonuçla iyi bir uyum göstermektedir.

Tablo 4.1. TaC'nin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir.

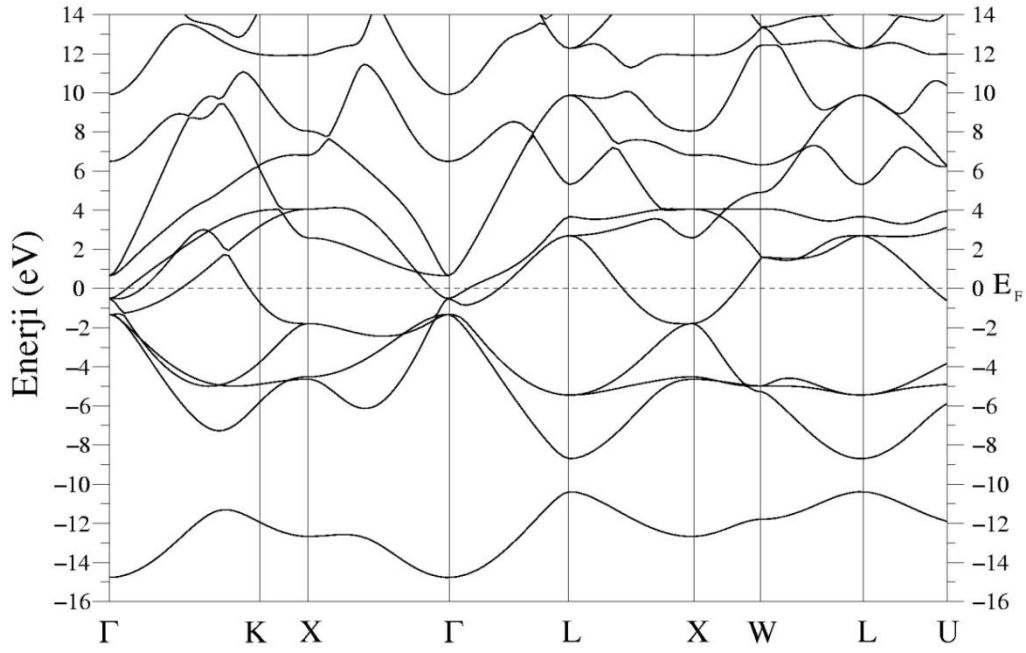
TaC	a (Å)	B (Mbar)	B'
Bu çalışma	4.46	3.20	4.14
Teorik [54]	4.47	3.24	-
Teorik [21]	4.46	3.42	-
Teorik [55]	4.48	3.18	4.34
Deneysel	4.44 ^a	3.21 ^b	-
Deneysel	4.46 ^c	3.32 ^d	-
Deneysel	4.45 ^e	3.45 ^f	-
Deneysel	4.46 ^h	3.18 ^g	-
Deneysel [53]	-	3.17	-

Ref^a : 56, Ref^b : 57, Ref^c : 58, Ref^d : 59, Ref^e : 60, Ref^f : 61, Ref^g : 33, Ref^h : 63

4.3. TaC'nin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

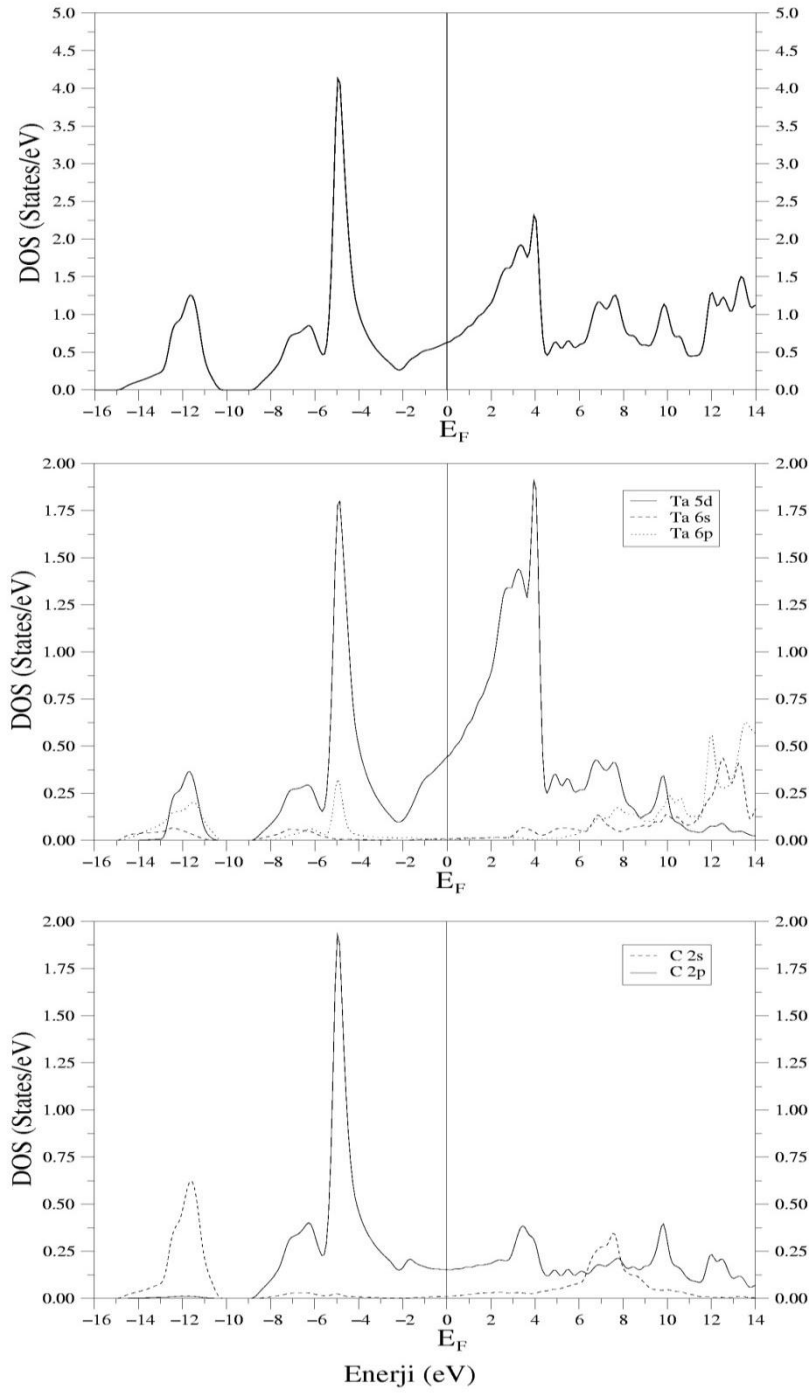
TaC'nin elektronik özellikleri incelenirken, elektronik dizilimine göre değerlik elektronları belirlenir. Bu metali oluşturan elementler için elektronik dizilimler, $^{73}\text{Ta}:[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$ ve $^{6}\text{C}:1s^22s^22p^2$ şeklindedir. TaC için yapılan hesaplamalarda; Ta için 13 ve C için 4 değerlik elektronu alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

Burada TaC için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 4.2'de görülmektedir. Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini kesmektedir. Bu durum $\Gamma-K$, $\Gamma-L$, $\Gamma-X$, $X-W$, $L-U$ simetri yönlerinde oldukça belirgindir. Hem değerlik hem de iletkenlik bantlarının X simetri noktasında kesiştikleri görülmektedir. Bu durum incelenen materyalin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.2. TaC için elektronik bant yapısı grafiği

TaC'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Üstteki grafik toplam durum yoğunluğunu gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğunu göstermektedir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde Fermi seviyesinin yaklaşık -11.5 eV altında oluşan pik C 2s elektronlarından kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra Ta 5d ve 6p durumlarının da bu pikin oluşumuna katkı yaptıkları görülmektedir. -5 eV civarındaki oluşan tepe değeri ise açıkça X-W-L simetri yönlerinde bulunan bandın düz olmasından kaynaklanmaktadır.

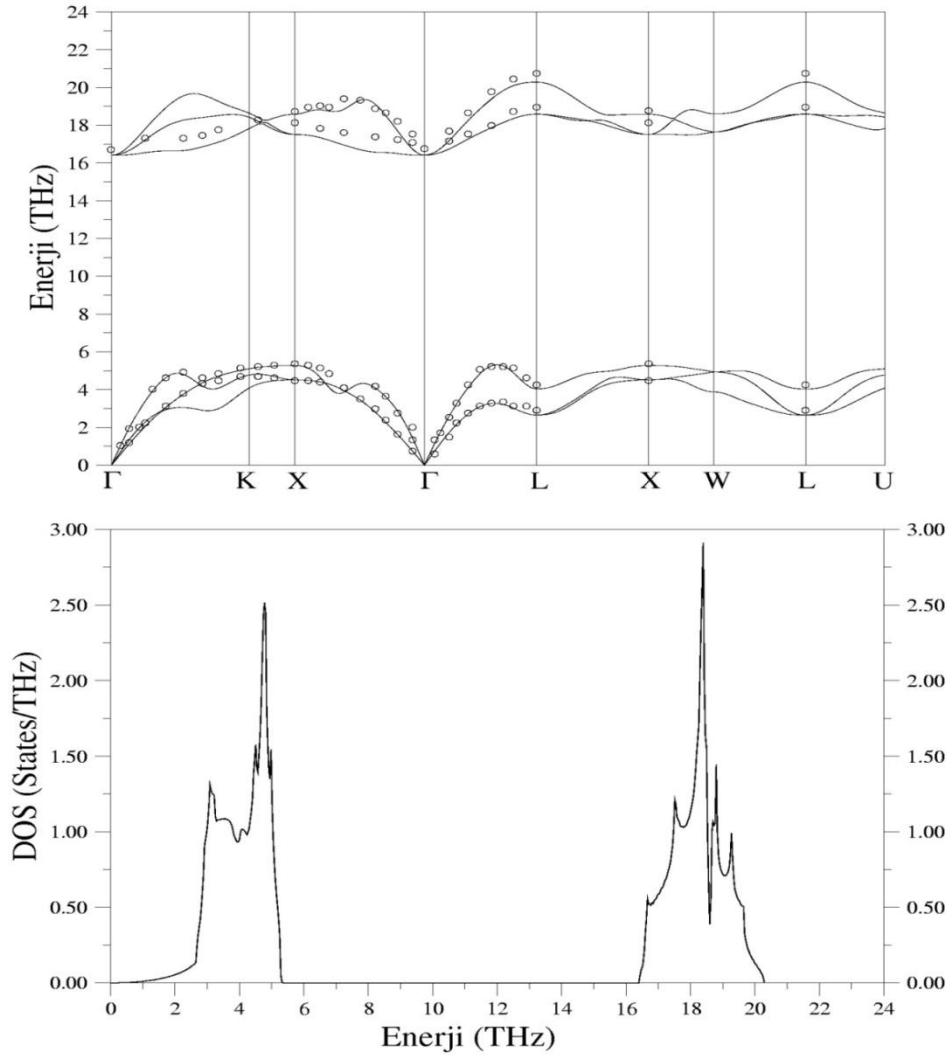


Şekil 4.3. TaC için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

Bu pikin nedeni parçalı durum yoğunluğu grafiklerinden açıkça görülebileceği gibi Ta 5d ve C 2p elektronlarıdır. Son olarak Fermi seviyesinin üstünde yaklaşık +4eV civarındaki pikte ise Ta'nın 5d durumlarının baskın olduğu açıkça görülmektedir.

4.4. TaC'nin Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

Bu kısımda TaC'nin titreşim özellikleri incelenmiştir. Hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.4.'te verilmiştir.



Şekil 4.4. TaC için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Boş daireler deneysel sonuçları [64] göstermektedir

Fonon dispersiyon grafiğinde boyuna optik (LO) ve enine optik (TO) fonon modlarının Brillouin bölge merkezinde aynı frekans değerinde olduğu görülür. Bu durum metalik bir kristalin önemli bir özelliğidir. Bölge merkezinde hesaplanan frekans değeri 16.41 THz'dir. Bu sonuç teorik 16.78 THz ve deneysel 17.08 THz

sonucu ile son derece uyumludur. Fonon spektrumunun Ta ile C arasındaki büyük kütle farkından dolayı iki parçaya bölündüğü görülür. Bu durumda (16.5-20.5) THz aralığında optik modlar, (0-5.5) THz frekans aralığında ise akustik modlar dağılmıştır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 11 THz'lik bir boşluk vardır. Bu boşluğun varlığı yüzey dinamiği için çok önemlidir. Çünkü sadece tam olarak yerleşmiş yüzey fonon modları bu boşluk bölgesinde bulunabilir. Bölge merkezinden uzakta, LO fonon dalı $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ ve $\Gamma - L$ simetri yönleri boyunca oldukça büyük bir dağılım göstermektedir. TO fonon modunun LO fonon moduna göre daha az dispersiyon gösterdiği görülmektedir.

Şekil 4.4'te fonon durum yoğunluğu grafiğinde akustik fonon bölgesinde iki pik görülmektedir. 5 THz civarında keskin bir pik gözlenirken $K - X$ simetri yönündeki LA fonon modu dispersiyondan kaynaklanmaktadır. Optik frekans bölgesinde 18 THz civarındaki keskin pik ise enine optik fonon modlarının $L - X$ ve $W - L$ yönlerindeki dispersiyondan kaynaklanmaktadır.

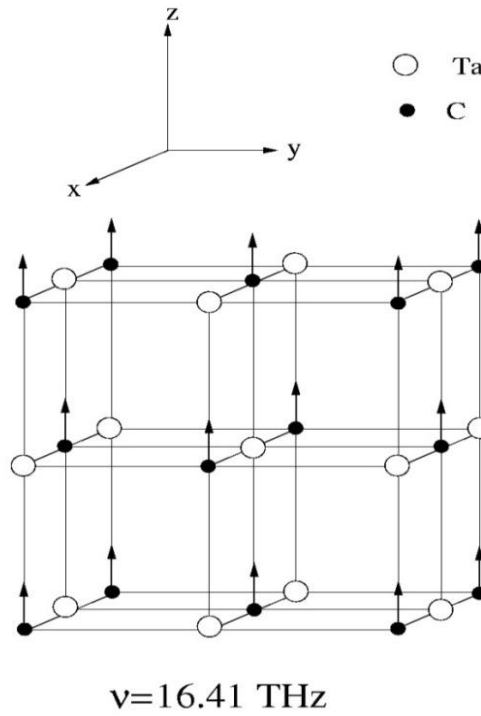
Ayrıca Ta ve C atomları arasındaki büyük kütle farkından dolayı optik akustik boşluk bölgesi de durum yoğunluğu eğrisinde açıkça görülmektedir.

Γ , X ve L yüksek simetri noktalarında hesaplanmış fonon frekansları ile daha önceki deneysel [63] sonuç Tablo 4.2'de listelenmiştir. Hesaplanan frekansların simetri noktalarında deneysel sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2. TaC'nin hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

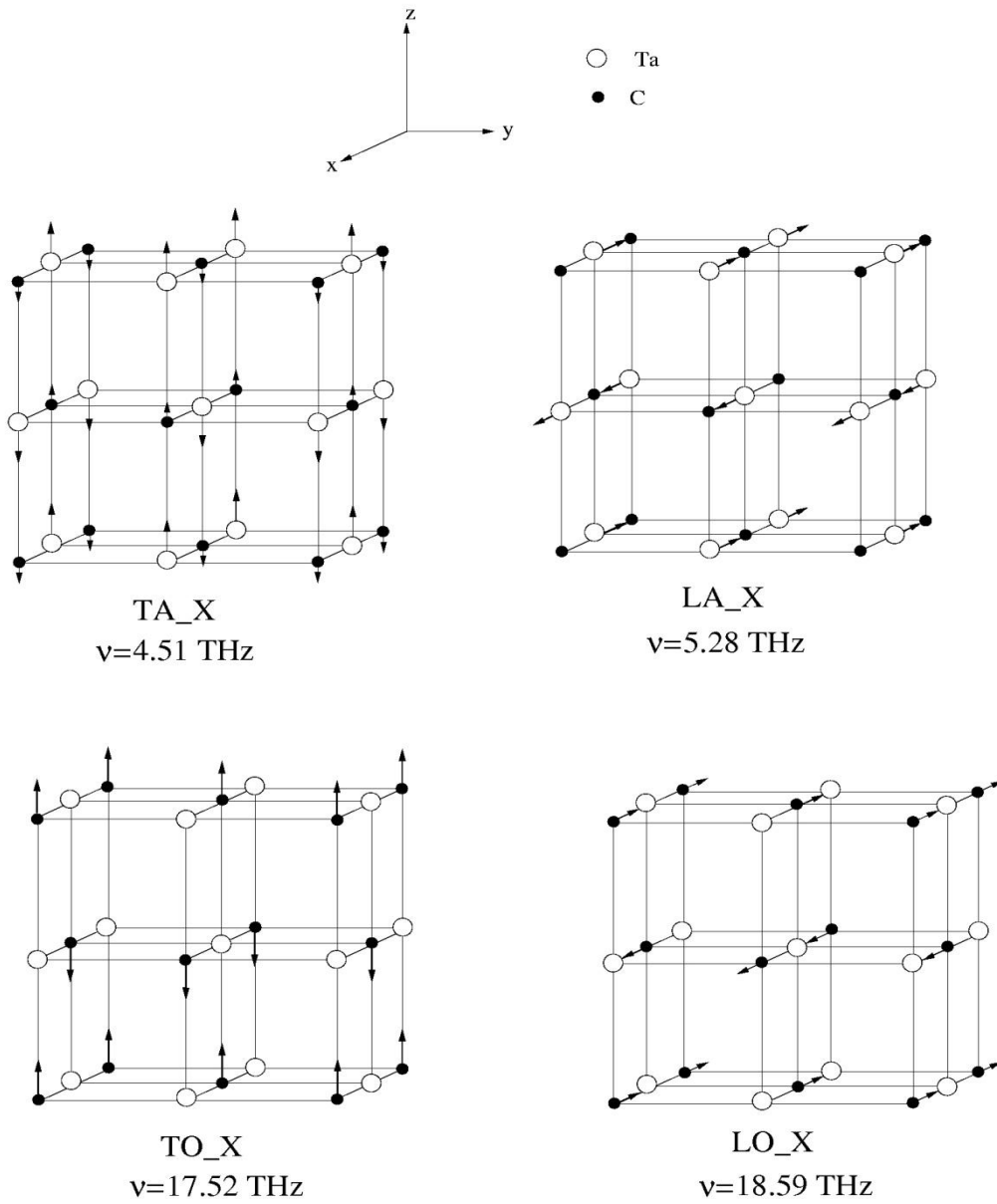
TaC	Γ_{TO}	Γ_{LO}	X_{TA}	X_{LA}	X_{TO}	X_{LO}	L_{TA}	L_{LA}	L_{TO}	L_{LO}
Bu Çalışma	16.41	16.41	4.51	5.28	17.52	18.59	2.65	4.04	18.60	20.29
Teori [55]	16.78	16.78	4.45	5.13	17.92	19.06	2.77	4.45	19.06	20.57
Deneysel[63]	17.08	17.08	4.48	5.37	18.13	18.73	2.91	4.25	18.95	20.75

Şekil 4.5'te TaC'nin Brillouin bölge merkezi fonon modunun atomik titreşimleri görülmektedir. Malzeme metalik özellik gösterdiği için Brillouin bölge merkezinde (Γ noktasında) elde edilen enine ve boyuna optik fonon modlarının atomik titreşimleri aynı enerji değerine sahip olur ve bu yüzden tek bir atomik titreşim şekli çizilmiştir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi küçük kütleye sahip olan karbon atomları $[001]$ yönünde titreşmektedir. Bu da titreşim yönünde bir polarizasyon meydana getirmektedir.



Şekil 4.5. TaC 'nin Γ noktası fononlarının atomik titreşimleri

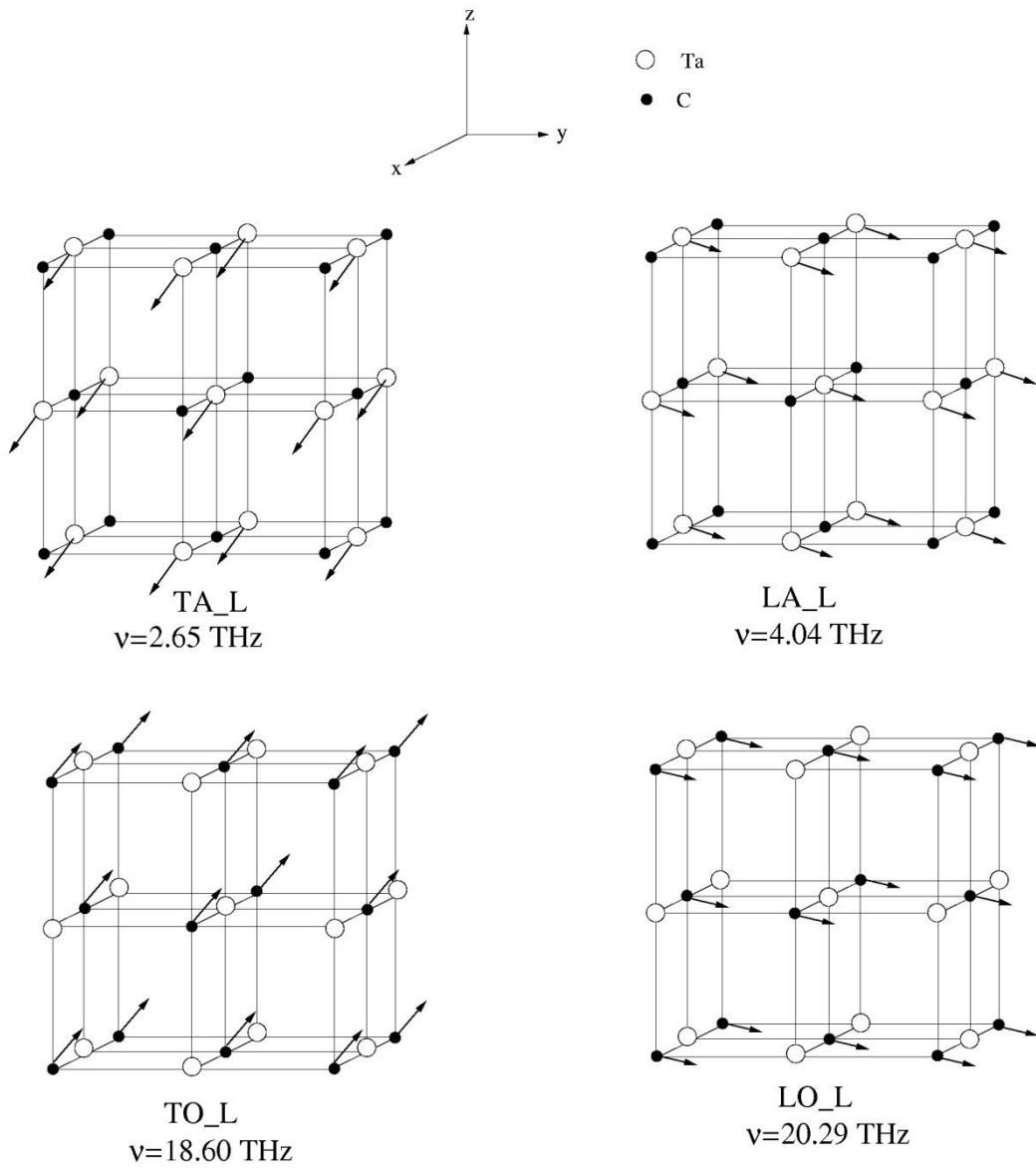
X simetri noktası atomik titreşimleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. X simetri noktasında şekilden de açıkça görülebileceği ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır.



Şekil 4.6. TaC için X noktası fononlarının atomik titreşimleri

Tüm modlar için farklı örgü vektörlerindeki atomlar birbirine zıt olarak titreşmektedir. Bunun nedeni bu simetri noktasında atomlar arasında π ’lik bir faz farkı bulunmasıdır. İncelenen bu materyal için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde küçük kütleli C atomları etkili olmaktadır, akustik fononlarının titreşimlerinin kütlesi daha büyük olan Ta atomundan kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

TaC'nin L simetri noktası atomik titreşimleri Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Burada da, X simetri noktasında olduğu gibi ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Bu simetri noktasında atomlar arasında faz farkı bulunmadığından dolayı farklı örgü noktalarındaki atomlar aynı yönde titreşmektedirler. TaC'nin akustik fonon modlarının oluşmasında Ta atomları etkili olmaktadır, optik fonon modlarının oluşmasında ise açık bir şekilde C atomları etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. TaC için L noktası fononlarının atomik titreşimleri

Frekansı 4.51 THz olan fonon modunda Ta ve C atomlarının (001) yönünde ve dalga vektörüne dik bir şekilde titreştikleri bulunmuştur. Bu durum modun enine akustik (TA) olduğunun göstergesidir. X noktasında frekansı 5.28 THz olarak hesaplanan fonon modu için sadece Ta atomlarının dalga vektörüne paralel titreştikleri açıkça görülmektedir. Bu paralel titreşim modun boyuna akustik (LA) olduğunu gösterir. 17.52 THz frekanslı modda C atomları (001) yönünde titreşmektedirler. Son olarak C atomlarının titreşimiyle oluşan 18.59 THz frekansında LO fonon modu elde edilmiştir.

BÖLÜM 5. TaC(001) YÜZEYİNİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

5.1.Giriş

TaC(001) yüzeyinin yapısal parametreleri, deneysel olarak düşük enerjili elektron kırınım şiddet analizi metodu (LEED) ile araştırılmıştır [15,64]. Bu çalışmada yüzeyin denge durumunda bir dalgalanma olduğu belirlenmiştir. Yüzeyin elektronik özellikleri ise spin çözünürlüklü fotoemiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir [65].

TaC(001) yüzeyinin yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak moleküler dinamik metodu (FPMD) kullanılarak araştırılmıştır [17,18]. Ayrıca yüzeyin geometrisi ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi ile de incelenmiştir [21]. Oshima ve arkadaşları [14] ilk kez 1986'da TaC(001) yüzeyinde titreşim özelliklerini araştırmak amacıyla yüksek çözünürlüklü elektron enerji kayıp spektroskopisi (HREELS) kullanılmıştır.

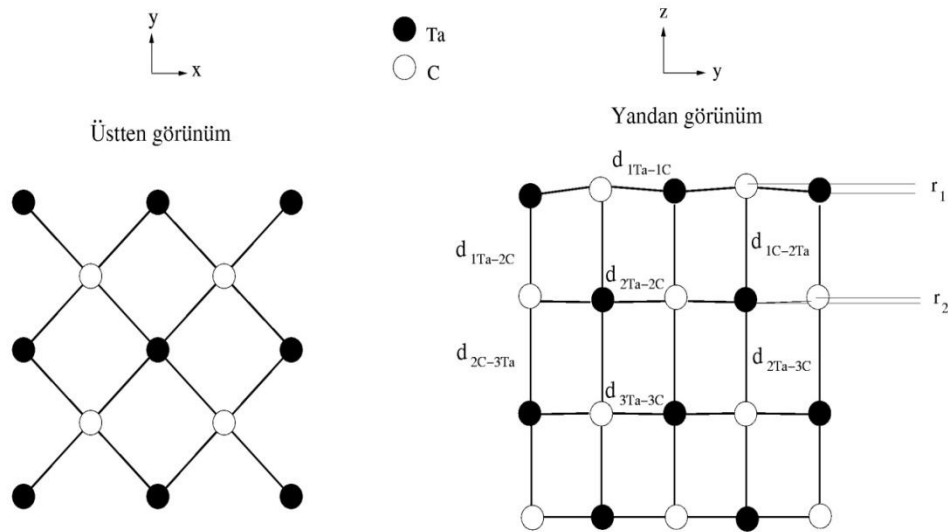
TaC(001) yüzeyinin titreşim özellikleri ise ilk olarak 1975 yılında Lakshmi ve Weber [66] tarafından kabuk modeli kullanılarak araştırıldı. Bu çalışmada yalnızca akustik yüzey fonon modları araştırılmıştır.

Şimdiye kadar TaC(001) yüzeyinin dinamik özellikleri üzerine yapılan teorik [19] ve deneysel [14] çalışmalar arasında yüzey fonon modlarının dağılımındaki bir uyumsuzluk olduğu görülmüştür. Özellikle optik-akustik boşluk bölgesi modlarında bu açıkça görülmektedir.

Bu bölümde TaC(001) yüzeyinin yapısal ve elektronik özellikleri için *ab initio* hesaplama sonuçları sunuldu ve tartışıldı. Yapısal ve elektronik sonuçlar kullanılarak bu yüzeyin yüzey fonon modları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar ve deneysel fonon dispersiyon eğrileri [14] arasındaki oldukça iyi bir uyum gözlemlendi. Ayrıca Rayleigh, Love, Wallis, Lucas ve Fuchs Kliwer fonon modlarının polarizasyon karakteristikleri de tanımlandı ve tartışıldı.

5.2. TaC(001) Yüzeyinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

TaC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi Şekil 5.1'de verilmiştir. Yapıda her katmandaki karbon (C) atomları ve geçiş metali (Ta) atomlarının eşit sayıda olmasından dolayı, bu yüzey kutuplu değildir. Denge geometrisinde metal atomları içeri doğru hareket ederken, C atomları da yüzeyin yukarısına doğru kayar.



Şekil 5.1. TaC(001)(1x1) yüzeyi denge geometrisinin yandan ve üstten şematik görünüşü

TaC(001)(1x1) yüzeyi için elde edilen parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1'de üst iki katman için hesaplanan yüzeyin dalgalanma miktarının bir ölçüsü olan Ta ve C atomlarının dik koordinatları arasındaki farkların (r_1 ve r_2) LEED deneyi sonuçları ile uyum içerisinde olduğu Tablo 5.1'de açıkça görülmektedir. Tablo

5.1’de $d_{1\text{Ta-1C}}$, yüzey atomlarının birbirinden uzaklığı 2.2411 Å olarak verilmiştir. Bu değer hacimdeki atomlar arası en yakın mesafe olan 2.232 Å değerinden daha büyüktür. Bu durumda yüzeydeki atomik bağlanmanın hacimdeki bağlanmaya göre daha zayıf olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1 : TaC(001) yüzeyi için hesaplanmış bağ uzunlukları ($d_{\text{Ta-C}}$) ve üst iki katmanın dikey bükülmeleri (Birimler Å cinsindedir.)

Parametreler	Bu çalışma	Deneysel [15]	Teorik [21]	Teorik [19]
r_1	0.2009	0.20	0.20	0.21
r_2	0.076	0.04	0.05	
$d_{1\text{Ta-1C}}$	2.2411			
$d_{2\text{Ta-2C}}$	2.2334			
$d_{3\text{Ta-3C}}$	2.2327			
$d_{1\text{Ta-2C}}$	2.0731		2.090	
$d_{1\text{C-2Ta}}$	2.3504		2.340	
$d_{2\text{Ta-3C}}$	2.2097			
$d_{2\text{C-3Ta}}$	2.2339			

Yüzey dengelenmesi (relaxation) ϵ ve ayrılma (rumpling) $\Delta \epsilon$ parametreleri,

$$\epsilon = (\delta_C + \delta_M) / 2d \times 100(\%) \quad (5.1)$$

$$\Delta \epsilon = (\delta_C - \delta_M) / d \times 100(\%) \quad (5.2)$$

olarak verilir. Burada d hacim düzlemleri arası mesafe ve δ_C ve δ_M , sırasıyla üst katmandaki Ta ve C atomlarının vakum yönünde yer değiştirmeleridir [16]. TaC için hesaplanan düzlemler arası mesafe (2.22 Å), daha önceki deneysel ölçümle elde edilen 2.23 Å [21] değeri ile oldukça uyumludur.

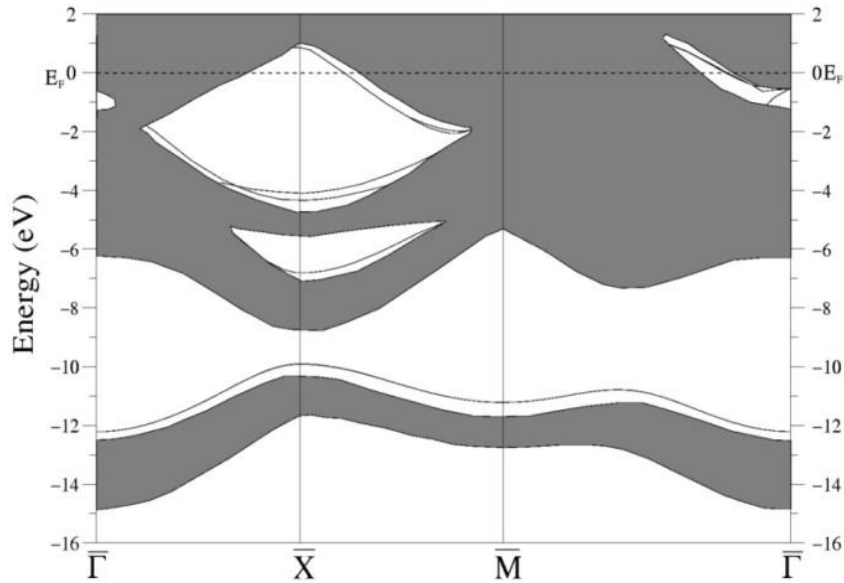
TaC(001)(1x1) yüzeyi için hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluk parametreleri daha önceki teorik [17,18,20] ve deneysel [14,16] sonuçlarla birlikte Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. TaC(001) yüzeyi için hesaplanan yüzey dengelenmesi ve buruşukluğu parametrelerinin teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

	Bu çalışma	Teorik [17]	Teorik [18]	Teorik [20]	Deneysel [14]	Deneysel [16]
ϵ	-0.5	-0.6	-0.8	1.1	-0.7	1.4 ± 0.3
$\Delta \epsilon$	9.0	10.6	10.3	9.4	9.0	4.9 ± 0.5

5.3. TaC(001) Yüzeyinin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi

TaC(001)(1x1) yüzeyinin elektronik yapısı Şekil 5.2’de verilmiştir. Şekilde taralı alan hacim bant yapısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalarda $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca Fermi seviyesi civarında büyük bir boşluk bölgesi belirlenmiştir. Ayrıca $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ simetri yönünde de bir boşluk bölgesi görülmektedir. Tam olarak yerleşen yüzey seviyelerinin bu boşluk bölgelerinde olduğu dikkate alınırca, yüzey elektronik enerji seviyelerinin $\bar{X}-\bar{M}$ ve $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönlerinde Fermi seviyesini kestiği şekilden açıkça görülebilir. Bu durum TaC(001) yüzeyinin de hacim yapısı gibi metalik bir özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmasını sağlar.



Şekil 5.2 TaC(001) yüzeyinin elektronik bant yapısı grafiği

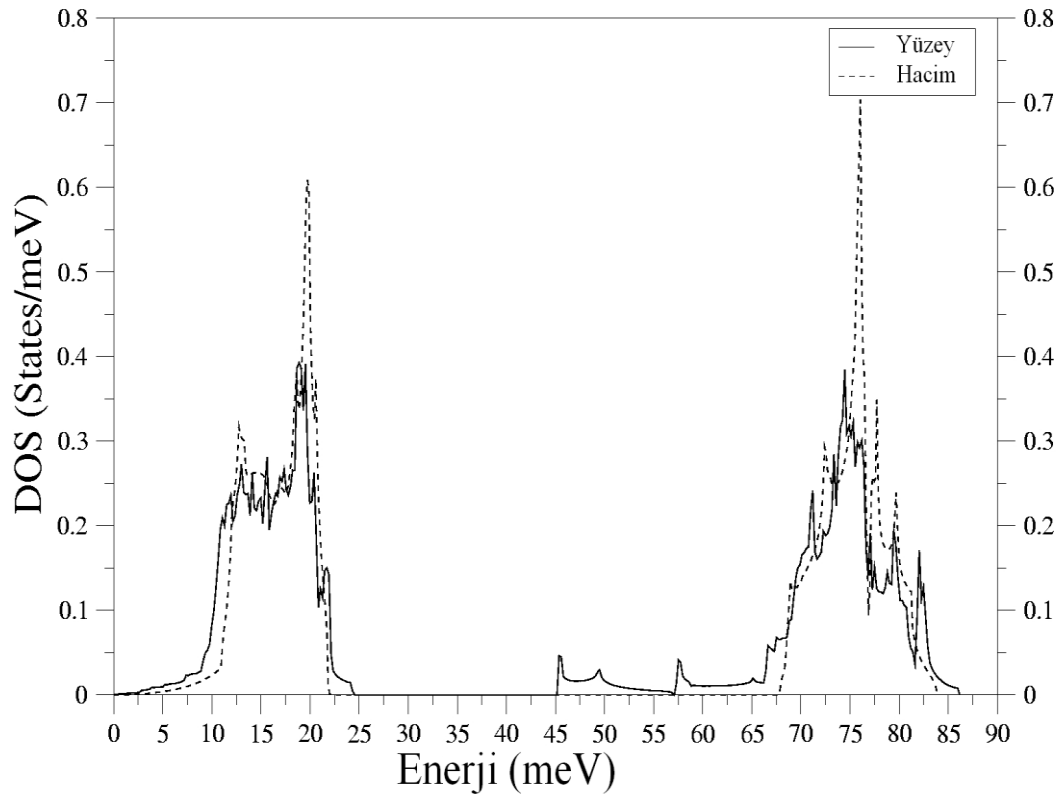
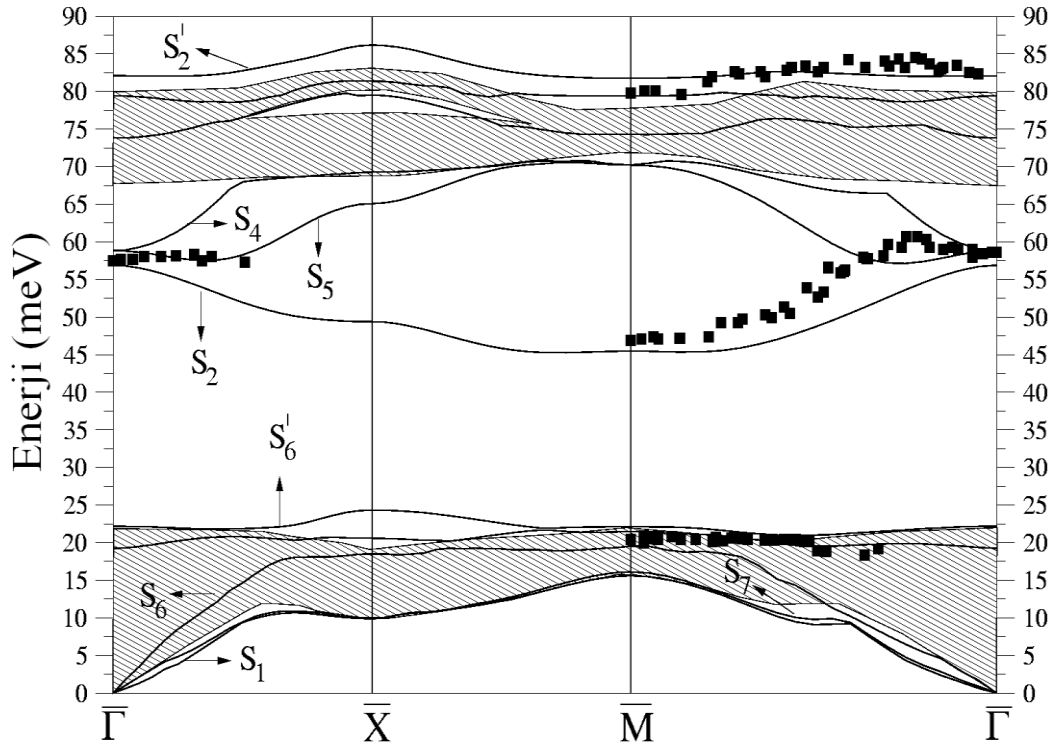
5.4. TaC(001) Yüzeyinin Titreşim Özelliklerinin İncelenmesi

TaC(001)(1x1) yüzeyinin denge geometrisi için hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri Şekil 5.3'te verilmiştir. Grafikte taralı alanlar hacim fonon modlarını gösterirken kalın çizgiler ise yüzey fonon modlarını göstermektedir. Elektron enerji kayıp spektroskopisi (EELS) deney sonuçları da dolu karelerle gösterilmiştir [14]. Görüldüğü gibi TaC(001) yüzeyi için hem $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ hem de $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönünde deneysel ölçüm yapılmıştır. Hesaplanan fonon modlarının deneysel ölçümlerle iyi bir uyum gösterdiği grafikten açıkça görülmektedir.

Ta ve C arasında kütle farkının bir sonucu olarak fonon dispersiyon grafiğinde hacim akustik ve optik fonon modları arasında önemli bir boşluk vardır. Hesaplanan en yüksek yüzey optik fonon modu deneysel sonuçlarla çok uyumludur. Bu mod önceki kabuk modeli elde edilememiştir [19]. Bu fonon modu $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönünde neredeyse düzken, $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca sırasıyla yukarı ve aşağı dispersiyon gösterir. Bu daldaki $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ yönündeki düzlük, Şekil 5.3'teki fonon durum yoğunluğunda 82 meV'de bir yüzey pikine neden olur.

TaC(001) yüzeyinin fonon dispersiyon grafiğindeki akustik – optik boşluk bölgesinde üç yüzey fonon modu (S_2 , S_4 ve S_5) belirlenmiştir. Bulunan bu modların daha önce hesaplanan deneysel sonuçlarla [14] oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Elde edilen bu uyum *ab initio* hesaplamalarında etkin yük ve yüzey kuvvet sabitlerinin son derece iyi bir şekilde belirlenmesiyle ilişkilendirilebilir. Daha önce yapılan kabuk modeli hesaplamalarında [19] deneysel verilerle bu kadar iyi bir uyum gözlenememiştir.

Şekil 5.3'te $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ ve $\bar{X}-\bar{M}$ simetri yönleri boyunca S_2 aşağı yönde dispersiyon gösterirken, S_4 ve S_5 yukarı yönde dispersiyon gösterir. Bu dallar dispersiyon karakterlerinden dolayı fonon durum yoğunluğu grafiğinde 45, 49 ve 57 meV değerlerinde üç küçük pik oluşturmuştur.



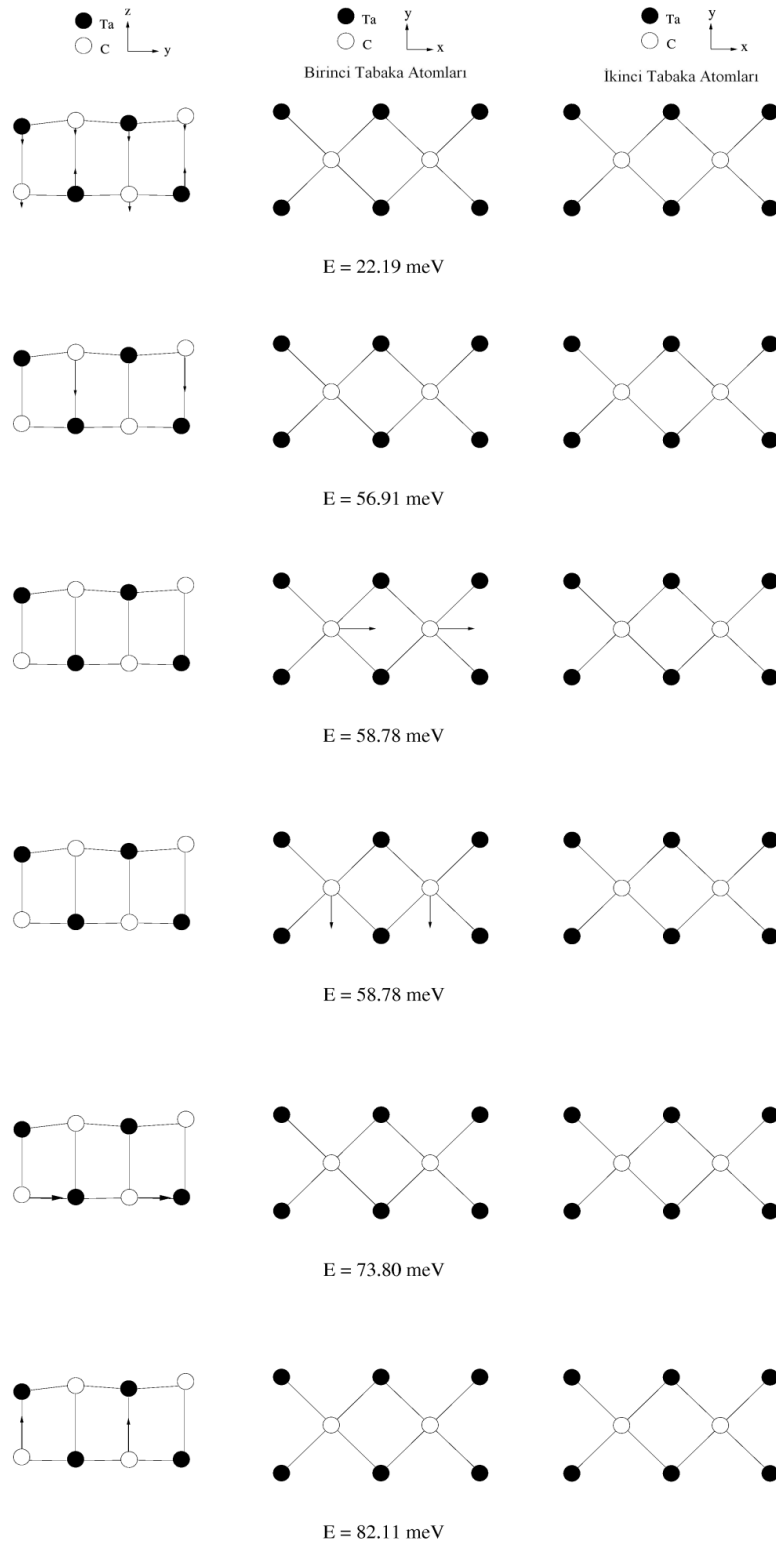
Şekil 5.3 TaC(001) yüzeyinin fonon modları dispersiyonu ve durum yoğunluğu grafiği

Fonon spektrum grafiğinin en çarpıcı özelliğİ herhangi bir simetri yönü boyunca boyuna akustik dalın (LA-S₆) fonon anomali göstermemesidir. Bu durum materyalin hacim fonon dispersiyon eğrisinden oldukça farklıdır [67]. Bu farklılık yüzeydeki hacim simetrisinin kırılmasından dolayıdır. Ayrıca S₁ ve S₇ olarak isimlendirilen iki akustik dal daha elde edilmiştir. Bu dalların her ikisi de hacim akustik fonon spektrumu altında uzanmaktadır ve böylece saf yüzey modlarına dönüşürler.

5.5. Yüzey Fonon Modlarının Polarizasyonu ve Yerleşimi

TaC(001) yüzeyinin bölge merkezi fonon modlarının atomik yer değıştirmeleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekilde 22.19 meV enerjili fonon modu, tamamen ilk iki tabaka Ta ve C atomlarının yüzey normali yönünde titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 56.91 meV enerjili modda yalnızca C atomları yüzey normaline paralel titreşmektedirler. Bu modu izleyen 58.78 meV'deki titreşimler iki farklı şekilde ortaya çıkabilmektedir. Bu durum Şekil 5.4'te açıkça görülmektedir. Burada yalnızca ilk tabaka C atomları sırasıyla yüzey normali yönünde ve yüzey normaline dik olarak yer değıştirmektedirler. Diğere fonon modları ikinci tabaka C atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

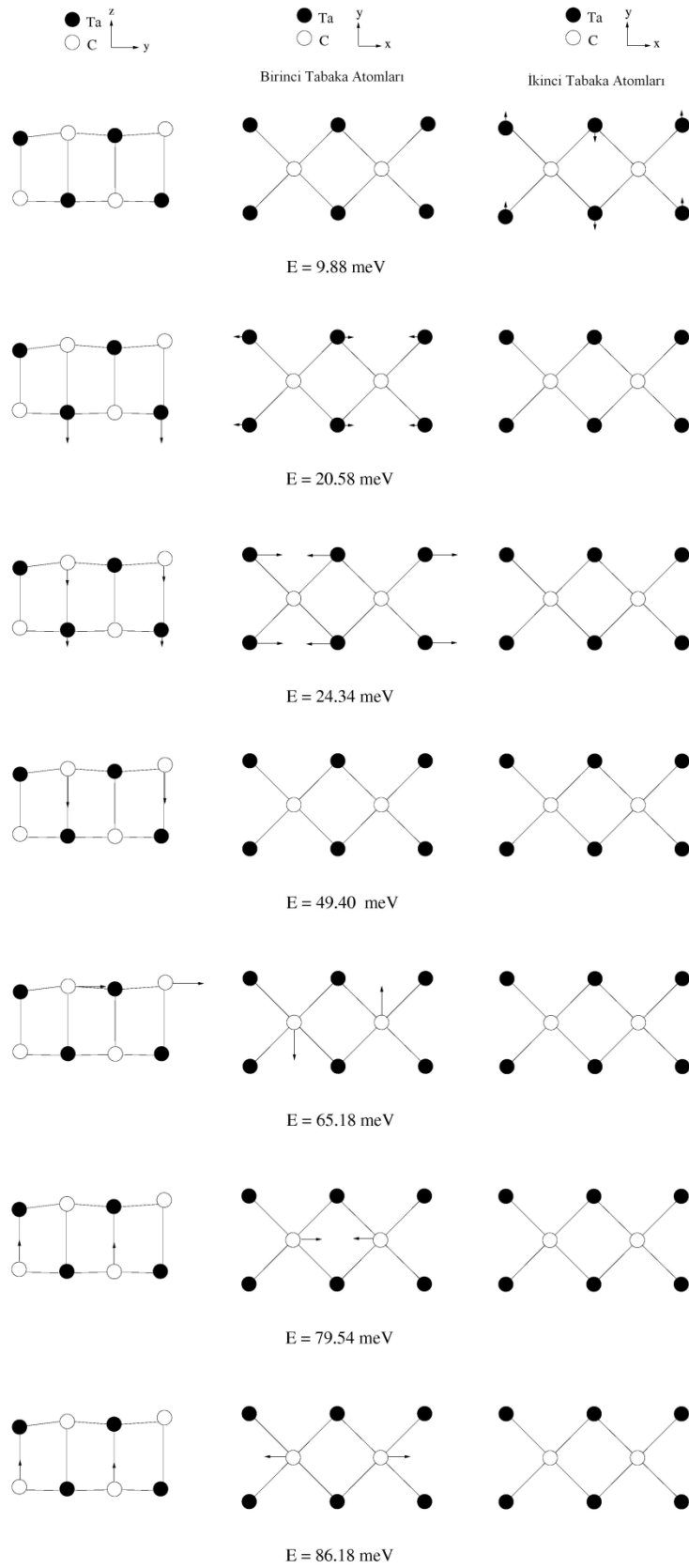
TaC'nin hacim fononlarının oluşturduğu LO modu, TaC(001) yüzeyinde moduna neden olur. Bu mod literatürde Fuchs Kliewer fonon modu olarak bilinir. 82.11 meV enerjili bu fonon modunun yüzey normali yönünde ikinci tabaka C atomlarının titreşimleriyle oluştuğı Şekil 5.4'ten görülebilir. Bu fonon modu ayrıca TiC ve HfC(001) yüzeylerinden [68,69] farklı olarak tüm simetri yönleri boyunca hacim fonon modlarının üstünde yer almaktadır. 73.80 meV enerjili fonon modu da ikinci tabaka C atomlarının yüzeye paralel titreşimlerinden oluşmaktadır. Şekil 5.3'ten görülebileceğı gibi $\bar{\Gamma}$ noktasında S₄ ve S₅ Lucas fonon modları dejenere olmuşlardır. Yüksek simetri yönleri boyunca, bu fonon modlarının titreşimlerinin sırasıyla yüzey normali yönünde, yüzey normaline dik ve aynı enerjili oldukları Şekil 5.4'te görülmektedir. Şekil 5.3'te 56.91 meV enerjili S₂ modu Wallis fonon modu olarak adlandırılır. Bu mod, tüm simetri yönleri boyunca S₄ ve S₅'den daha düşük enerjilidir.



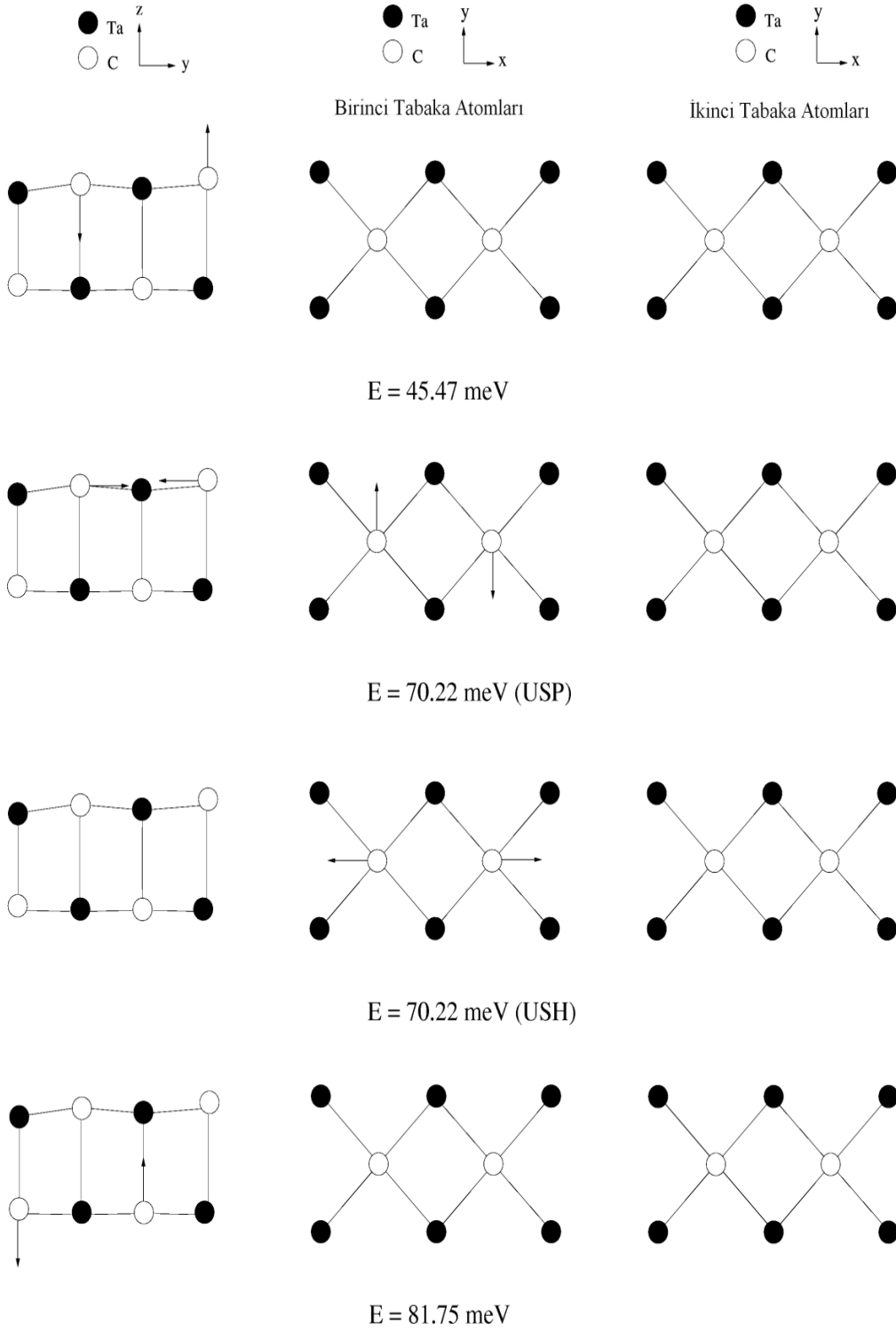
Şekil 5.4. TaC(001) yüzeyi için bölge merkezindeki ($\bar{\Gamma}$ noktası) fonon modlarının titreşimleri

Bu fonon modunun oluşumunda en üst tabaka C atomlarının yüzey normali yönünde titreşimleri etkili olmaktadır (Şekil 5.4). 22.19 meV enerjili fonon modu ise ilk iki seviye Ta ve C atomlarının yüzey normaline paralel yer değiştirmeleri nedeniyle oluşmuştur. Şekil 5.3'teki S_6 fonon modu yarı boyuna rezonans modudur ve genellikle metal atomlarının dalga vektörüne paralel titreşimlerinden meydana gelir. Bu modda titreşimler yüzey normaline de paraleldir. S_7 , $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ ve $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ simetri yönleri boyunca, ağır atomların yüzeye paralel titreştiği, Love dalgasıdır ve burada atomik titreşimler yüzey normaline diktir. Son olarak S_1 enine akustik hacim bandının en alt kısmından gelen Rayleigh yüzey fonon modudur. Bu fonon modu için ağır atomlar yüzeye dik titreşirler.

TaC(001) için \bar{X} noktasında elde edilen önemli yüzey fonon modları Şekil 5.5'te sunulmuştur. 9.88 meV enerjili ilk mod en düşük enerjili yüzey akustik fonon modu olup ikinci tabaka Ta atomlarının yüzeye paralel titreşimleriyle oluşmuştur. Enerjisi 20.58 meV olan mod ise \bar{X} noktasında akustik – optik boşluk bölgesinde yer alan ilk fonon modudur ve ilk iki seviye Ta atomlarının sırasıyla yüzeye paralel ve dik titreşimleriyle meydana gelmiştir. Bu simetri noktasında fonon modunun enerjisi 24.34 meV olarak tespit edilmiştir ve bu modun oluşumunda ilk iki seviye Ta atomlarının baskın bir şekilde rol oynadıkları görülmektedir. Bu moda ayrıca ilk seviye C atomlarının yüzey normali yönünde titreşimleri de katkı yapmaktadır. Akustik-optik boşluk bölgesinde yer alan diğer iki modun enerjileri sırasıyla 49.40 ve 65.18 meV olarak bulunmuştur. Bu modların oluşumunda açık bir şekilde birinci tabaka C atomlarının etkili olduğu Şekil 5.4'ten görülebilir. Enerjisi 79.54 meV olan yüzey fonon modu, hacim optik fonon modları arasındaki boşluk bölgesinde yer almaktadır. Bu mod ilk iki seviye C atomlarının sırasıyla yüzeye paralel ve yüzey normali yönlerindeki titreşimlerinden oluşmuştur. \bar{X} noktasında elde edilen en yüksek enerjili fonon modunun titreşimi de, enerjisi 79.54 meV olan yüzey fonon modununkine benzerdir.



Şekil 5.5. TaC(001) yüzeyi için \bar{X} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri



Şekil 5.6. TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasındaki fonon modlarının atomik titreşimleri

Son olarak TaC(001) yüzeyi için \bar{M} noktasında seçilen bazı yüzey fonon modlarının atomik titreşimleri Şekil 5.6'da sunulmuştur. Şekildeki ilk yüzey fonon modu akustik–optik boşluk bölgesinde yer almaktadır ve birinci seviye C atomlarının yüzey normaline yönündeki titreşimlerinden oluşmaktadır. Şekilde enerjisi 70.22 meV olan iki ayrı yüzey fonon modu görülmektedir. Bunlardan ilki atomların yüzey normaline dik titreştiği S_4 modu olup, ikincisi ise atomların yüzey normaline paralel titreşimleriyle oluşan S_5 moduna karşılık gelir. Şekil 5.6'da görülen ve enerjisi 81.75 meV olan en yüksek enerjili fonon modu ise ikinci seviye C atomlarının yüzey normaline yönünde titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

6. BÖLÜM: TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, TaC materyalinin hacim özellikleri ile (001) yüzeyi için yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak bu malzemenin yapısal özellikleri araştırılmıştır. Hesaplamalar sonucu elde edilen örgü sabiti, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevi için daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarla iyi bir uyum gösterdiği bulunmuştur. Yapısal parametrelerin hesaplanmasının ardından, bu materyal için hacim elektronik bant yapısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu materyalin metalik yapıda olduğunu açıkça göstermiştir. Hesaplanan sonuçlar, daha önceki teorik çalışmalardan bulunan enerji aralığı değerleriyle karşılaştırılmış ve deneysel değerlerle çok uyumlu olduğu görülmüştür. Daha sonra simetri yönleri için titreşim özellikleri incelenmiştir ve simetri noktalarında fonon modlarının karakteristiği tartışılmıştır.

TaC(001) yüzeyi ile ilgili yapısal ve elektronik özellikler hesaplanılmış ve önceki deneysel ve teorik çalışmalarla uyumlu olduğu gösterilmiştir. Elde edilen atomik geometri kullanılarak yüzey fonon spektrumu ve durum yoğunluğu hesaplanmıştır. Hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri EELS sonuçlarıyla iyi bir uyum göstermiştir. Deneysel verilerle uyumda, iki temel simetri yönü boyunca hacim altına uzanan Fuchs-Kliewer modu gözlenmiştir. Durum yoğunluğu grafiğinde akustik optik hacim boşluk bölgesi yüzey fonon modlarından dolayı 45, 49 ve 57 meV değerlerinde üç pik gözlenmiştir. Son olarak Rayleigh, Love, Wallis, Lucas ve Fuchs-Kliewer modlarının polarizasyon karakteristikleri tanımlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] ROOS, J. R., CELIS, J. P., VANCOILLE, E., VELTROP, H., BOELENS, S., JUNGBLUT, F., EBBERINK, HOMBERG, H., *Thin Solid Films* 193–194, 547, 1990.
- [2] KIM, J. S., PARK, J. W., *Bull. Korean Inst. Met.* 1 (2), 144, 1998.
- [3] TEGHIL, R., D’ALESSIO, L., ZACCAGNINO, M., FERRO, D., MAROTTA, V., DE MARIA, G., *Appl. Surf. Sci.* 173, 233, 2001.
- [4] KARCH K., WAGNER J. M., BECHSTEDT F., *Ab initio study of structural, dielectric and dynamical properties of GaN. Phys. Rev. B,* 57:7043-7049, 1998.
- [5] STORMS, E. K., *The Refractory Carbides*, Academic, New York, 1967.
- [6] SCHWARZ, K., *J. Phys. C* 10, 195, 1977.
- [7] BLAHA, P., SCHWARZ, K., *Int. J. Quant. Chem.* XXIII, 1535, 1983.
- [8] GEORGIEV, G., FESCHESCHIEV, N., POPOV, D., UZUUOV, Z., *Vacuum* 36,595, 1986.
- [9] ASHWINI, P. K., KUMARAND, V., SARKAR, J., *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 1488, 1989.
- [10] VELIGDAN, J., BRANCH, D. VANIER, P. E., BARLETTA, R. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 285, 320, 1983.
- [12] KRAJEWSKI, A., D’ALESSIO, L., DE MARIA, G., *Cryst. Res. Technol.* 33,341, 1998.
- [13] KALOYEROS, A., CHEN, X., STARK, T., KUMAR, K., SEO, S. C., PETERSON, G., FRISCH, H., ARKLES, B., SULLIVAN, J., *J. Electrochem.Soc.* 146, 170, 1999.
- [14] OSHIMA, C., SOUDA, R., AONO, M., OTANI, S., and ISHIZAWA, Y., *Phys. Rev. Lett.* 56, 240, 1986; *Solid State Commun.* 57, 283, 1986.
- [15] GRUZALSKI, G. R., ZEHNER, D. M., NONNAN, J. R., DAVIS, H. L., DIDIO, R. A., and MULLER, K., *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 2054, 1989.

- [16] KIDO, Y., NISHIMURA, T., and HOSHIO, Y., Phys. Rev. B 61, 1748, 2000.
- [17] KOBAYASHI, K., Jpn. J. Appl. Phys. 39, 4311, 2000.
- [18] KOBAYASHI, K., Surf. Sci. 493, 665, 2001.
- [19] ISHIDA, H., and TERAOKA, K., Phys. Rev. B 34, 5719, 1986.
- [20] PRICE, D. L., WILLS, J. M., and COOPER, B. R., Phys. Rev. B 48, 15301, 1993.
- [21] VINES, F., SOUSA, C., LIU, P., RODRIGUEZ, J. A., ILLAS, F., J. Of Chem. Phys. 122, 174709, 2005.
- [22] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [23] SRIVASTAVA, G. P., Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, 1999.
- [24] HOHENBERG, P., KOHN, W., Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136:B864-B867, 1964.
- [25] KOHN, W., SHAM, L. F., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. 140:A1133-A1138, 1965.
- [26] 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.
- [27] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. SIAM Reviews, 14:399-419, 1972.
- [28] MING-FU, L., Modern semiconductor quantum physics. Chih Tang S(ed); World Scientific: New York, 1995.
- [29] 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.
- [30] GIANNOZZI, P., DE GRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, Phys. Rev. B 43:7231-7242, 1991.

- [31] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc*; 34:678 – 685, 1938.
- [32] CEPERLEY, D. M., ALDER, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566-569, 1980.
- [33] PERDEW, J. P., ZUNGER, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for-many electron system. *Phys. Rev. B* 23:5048-5079, 1981.
- [34] PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868, 1996.
- [35] 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.
- [36] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 1988.
- [37] PERDEW, J. P., WANG, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* 45:13224-13249, 1992.
- [38] MA, S. K., BRUECKNER, K. A., Correlation energy of an electron gas with slowly varying high density. *Phys. Rev.* 165:18-31, 1968.
- [39] MARTIN, R. M., *Electronic Structure*. Cambridge University Press: Cambridge, pp. 150-160, 2004.
- [40] 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.
- [41] HARRISON, W. A., *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin Press.: New York, pp. 336, 1996.
- [42] COHEN, M. L., HEINE, V., *Solid state physics*. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [43] PHILLIPS, J. C., KLEINMAN, L., New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.* 116:287-294, 1959.
- [44] ANTONCIK, E., Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:314-320, 1959.
- [45] TUTUNCU, H. M., *Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces.*, PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.

- [46] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.* 58:1861-1864, 1987.
- [47] HELLMANN, H., Einführung in die quantenchemie, Deuticke: Leipzig, 1937.
- [48] FEYNMAN, R. P., Forces in molecules. *Phys. Rev.* 56:340-343, 1939.
- [49] MECABIH, S., AMRANE, N., NABI, Z., ABBAR, B., AOURAG, H., *Physica A: Statistical Mech. Appl.* 285, 392, 2000.
- [50] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>.
- [51] ZAOUI, A., BOUHAFS, B., RUTERANA, P., *Mater. Chem. and Phys.* 91, 108, 2005.
- [52] MURNAGHAN, F. D., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 30, 244, 1944.
- [53] NARTOWSKI, A. M., PARKIN, I. P., MACKENZIE, M., CRAVEN, A. J., MACLEOD, I., *J. Mater. Chem.* 9, 1275, 1999.
- [54] WU, Z., CHEN, X., STRUZHUKIN, V. V., COHEN, R. E., *Phys. Rev. B* 71, 214103, 2005.
- [55] ISAEV, E. I., SIMAK, S.I., ABRIKOSOV, I. A., AHUJA, R., VEKILOV, YU. K. H., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A.I., JOHANSSON, B., *J. Appl. Phys.*, 101, 123519, 2007.
- [56] DUBROVINSKAYA, N. A., DUBROVINSKY, L. S., SAXENA, S. K., AHUJA, R., and JOHANSSON, B., *J. Alloys Comp.* 289, 24, 1999.
- [57] SIEGEL, D. J., HECTOR, L. G., and ADAMS, J. B., *Phys. Rev. B* 67, 092105, 2003.
- [58] ZHUKOV, V. P., GUBANOV, V. A., JHEPSEN, O., CHRISTENSEN, N. E., and ANDERSON, O. K., *J. Phys. Chem. Solids* 49, 841, 1988.
- [59] DODD, S. P., CANKURTARAN, M., JAMES, B., *J. Mater. Sci.* 38, 1107, 2003.
- [60] KEMPTER, C. P., FRIES, R. J., *Anal. Chem.* 33, 570, 1960.
- [61] LIERMAN, H. P., SINGH, A. K., MANON, B., SAXENA, S. K., and ZHA, C. S., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 23, 109, 2005.
- [62] ZAOUI, A., BOUHAFS, B., RUTERANA, P., *Mater. Chem. and Phys.* 91, 108-115, 2005.

- [63] SAVRASOV S. YU, Phys. Rev. B 54, 16470, 1996.
- [64] TAGAWA, M., OKUZAMA, M., KAWASAKI, T., OSHIMA, C., OTANI, S., and NAGASHIMA, A., Phys. Rev. B 63, 073407, 2001.
- [65] GARBE, J., and KIRSCHNER, J., Phys. Rev. B, 39, 6115, 1989.
- [66] LANDMAN, U., HILL, R. N. and MOSTOLLER, M., Phys. Rev. B 21, 448, 1980; BARNETT, R.N., LANDMAN, U., and CLEVELAND, C. L., Phys. Rev. B 28, 1685, 1983.
- [67] SMITH, H. G., GLASER, W., Phys. Rev. Lett. 25, 1611, 1970.
- [68] BAĞCI, S., KAMIŞ, T., TÜTÜNCÜ, H. M., SRIVASTAVA, G. P., Phys. Rev. B 80, 035405, 2009.
- [69] KAMIŞ, T., BAĞCI, S., TÜTÜNCÜ, H. M., DUMAN, S., SRIVASTAVA, G. P., Phil. Mag. 91, 946, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Elif KÜÇÜKERDOĞAN, 19.10.1987 tarihinde Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2009 yılında bitirdi. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.