

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

**TİN KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE  
DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mehmet Hakan KOTAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI**

**EKİM 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TiN KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK VE  
DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

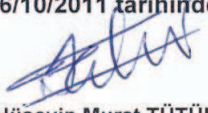
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

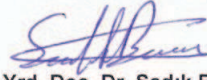
**Mehmet Hakan KOTAN**

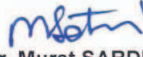
Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI

Bu tez 06/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ  
Jüri Başkanı

  
Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI  
Jüri Üyesi

  
Yrd. Doç. Dr. Murat SARDUVAN  
Jüri Üyesi

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmam boyunca bana gerek bilimsel çalıőmalarımda, gerekse sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarımı esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca, bana her zaman destek olan Prof. Dr. Hüseyin Murat TÚTÚNCÚ'ye ve Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalıőmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve vermiş oldukları manevi destekten dolayı eőime, çocuklarıma ve aileme çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix

## BÖLÜM 1.

TİN'İN HACİM YAPISI.....	1
1.1. Kayatuzu (NaCl: Sodyum Klorür) Kristal Yapı.....	1
1.2. Yüzey Merkezli Kübik Örgü.....	2
1.3. Ters Örgü.....	4
1.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi.....	5

## BÖLÜM 2.

TEORİ.....	7
2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	7
2.1.1. Giriş.....	7
2.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	7
2.1.3. Enerji dönüşüm prensibi.....	8
2.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	9
2.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	10
2.1.6. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	13
2.1.7. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu.....	17
2.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	20

2.2. Katıların Örgü Dinamiği .....	21
2.2.1. Giriş.....	21
2.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri .....	22
2.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık.....	25
2.3. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod).....	27
2.4. Teorinin Uygulanışı.....	28
BÖLÜM 3.	
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER	29
3.1 Yapısal Özellikler.....	29
3.2 TiN'nin Elektronik Özellikleri.....	31
BÖLÜM 4.	
TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ	34
4.1 TiN'nin Titreşim Özellikleri.....	34
4.2 TiN'nin Atomik Titreşim Karakterleri.....	38
4.2.1 $\Gamma$ noktasında titreşim özellikleri.....	38
4.2.2 X noktasında titreşim özellikleri.....	39
4.2.3 L noktasında titreşim özellikleri.....	40
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	44

## SİMGELER VE KISALTMALAR

$\vec{a}_i$ (i= Bir tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
$a$	: Örgü sabiti
$\rho(\omega)$	: Durum yoğunluğu
$N_0$	: Kristaldeki birim hücre sayısı
$\omega$	: Frekans
$\vec{R}$	: Örgü vektörü
$\vec{G}$	: Ters örgü vektörü
$\vec{b}_i$ (i= Bir tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
$\vec{q}$	: Dalga vektörü
$\alpha$	: Atomik kuvvet sabiti
$u_i$	: i. atomun yer değiştirmesi
$\Omega$	: Kristal hacmi
$F$	: Kuvvet
$\rho(r)$	: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$n(r)$	: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
$V_{ee}$	: Elektron-elektron etkileşme potansiyeli
$V_{dış}$	: Bir elektronik sistemde elektronlardan kaynaklanan dış potansiyel
$V_{dt}$	: Değiş-tokuş potansiyeli
$V_R$	: İtici potansiyel
$V_A$	: Gerçek potansiyel
$V_{ps}$	: Pseudo potansiyel
$V_{den}$	: Deneme potansiyeli
$V_{KS}$	: Kohn-Sham potansiyeli
$\phi$	: Pseudo dalga fonksiyonu
$\Psi$	: Gerçek dalga fonksiyonu
$\hat{H}_{KS}$	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
$\varepsilon$	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
$E$	: Toplam enerji
$E_{dt}$	: Değiş-tokuş potansiyeli
$\Phi$	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$	: Atomik kuvvet sabiti
$B$	: Hacim modülü
$B'$	: Hacim modülünün birinci türevi
$LA$	: Boyuna akustik dalga
$TA$	: Enine akustik dalga
$LO$	: Boyuna optik dalga
$TO$	: Enine optik dalga

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Kayatuzu kristal yapı.....	2
Şekil 1.2	Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi.....	3
Şekil 1.3	Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre.....	3
Şekil 1.4	Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi.....	5
Şekil.2.1	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi.....	13
Şekil 2.2	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	17
Şekil 2.3	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu.....	19
Şekil 3.1	TiN için Enerji-Örgü sabiti grafiği.....	29
Şekil 3.2	TiN için elektronik bant yapısı grafiği.....	32
Şekil 3.3	TiN için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri.....	33
Şekil 4.1	TiN için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği.....	35
Şekil 4.2	TiN'nin $\Gamma$ noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	38
Şekil 4.3	TiN'nin X noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	39
Şekil 4.4	TiN'nin L noktası fononlarının atomik titreşimleri.....	40

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. TiN'in örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) değerleri.....	31
Tablo 4.1. TiN'in hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	38



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, Geçiş metalleri, Brillouin bölgesi, Yapısal özellikler, Elektronik özellikler, Titreşim özellikler, Yüksek simetri noktaları.

Bu tezde TiN'nin yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak incelenmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisi Perdew-Burke-Ernzerhof metodu kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (PBE-GGA) içinde kullanılmıştır. Kohn-Sham eşitliklerinin kendi kendine tutarlı çözümlerinde özel  $\mathbf{k}$  noktaları kullanılarak ve Brillouin bölgesinin indirgenemez parçası örnek alınarak elde edilmiştir. 60 Ryd kesme kinetik enerjisi kullanılmıştır.

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

Üçüncü bölümde incelenen bu materyalin yapısal ve elektronik için elde edilen sonuçlar sunulmuştur ve daha önceki teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Son bölümde ise bu materyallerin titreşim özellikleri ve yüksek simetri noktalarında titreşim karakterleri incelenmiştir.

# **INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND DYNAMICAL PROPERTIES OF TiN**

## **SUMMARY**

Key Words: Density functional theory, Transition metals, Brillouin zone, Structural properties, Electronic properties, Vibrational properties, High symmetry points.

In this thesis, we have investigated structural, electronic and vibrational properties of TiN 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 on this material have been cited and we have explained the goal of this thesis. Then crystal structure of this material have been discussed in the same chapter. In the second chapter, density functional theory, linear response technique, plane wave pseudo potential are summarized and the application of density functional theory to this material has been explained.

In the third chapter of this thesis, we have presented our structural and electronic results for this material. These results are also compared with corresponding previous theoretical and experimental studies in this chapter. In the last chapter, we have investigated vibrational characterization at high symmetry points and vibrational properties of this material.

## **BÖLÜM 1. TiN'İN HACİM YAPISI**

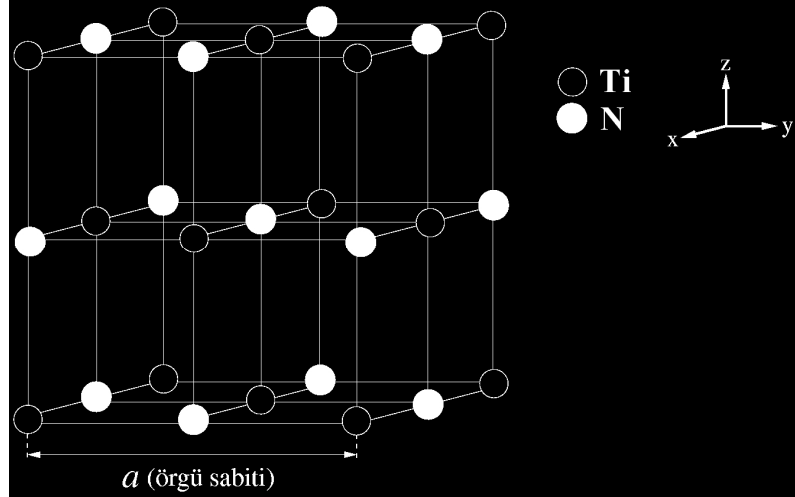
Geçiş metali nitritleri ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılırlar [1,2]. Bu malzemeler son derece yüksek sertliğe, yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüksek erime noktasına sahiptirler. Geçiş metali nitritleri bu özelliklerinden dolayı endüstride kesici ve delici aletlerde, bilgi depolama teknolojisinde ve optoelektronikte kullanılmaktadırlar [3,4]. Teknolojide bu ölçüde yaygın bir biçimde kullanılan malzemelerin yapısal, elektronik ve titreşim özelliklerinin ayrıntılı bir biçimde incelenmesi gerekir.

Bu çalışmada geçiş metali nitritlerinden TiN ele alınmış ve incelenmiştir. Bu materyal kayatuzu (NaCl) yapıda kristalleşmektedir ve yüzey merkezli kübik örgüye sahiptir. Literatüre bakıldığında son yıllarda bu malzemenin yapısal ve elektronik özellikleri üzerine çok sayıda deneysel [5-7] ve teorik [3,6,8-12] çalışmalar bulunmaktadır. Malzemenin fonon özellikleri nötron spektroskopisi ile incelenmiştir [13]. Titreşim özellikleri üzerine yoğunluk fonksiyon teorisi ile 2007 yılında yapılan tek bir çalışma bulunmaktadır [3]. Bu tezde öncelikle TiN'nin yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Daha sonra TiN'nin titreşim özellikleri de geniş bir şekilde ele alınarak deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

### **1.1. Kayatuzu (NaCl: Sodyum Klorür) Kristal Yapı**

Kayatuzu kristal yapı Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Ti ve N atomları basit kübik örgü noktalarını doldururlar. Fakat tüm örgü noktaları özdeş değildir. Çünkü bazıları Ti, bazıları da N atomları tarafından doldurulmuştur. Bu noktalar arasındaki fark kolay bir şekilde görülebilir. Çünkü noktalardaki atomlar farklıdır. Kayatuzu kristal yapının

örgüsünü anlamak için Şekil 1.1’de hacmi  $a^3$  olan hücreye bakmak gerekir. Bu şekil incelendiğinde Ti atomlarının yüzey merkezli kübik örgü noktalarına oturdukları açık bir şekilde görülür. Bu sebeple kayatuzu kristalinin iskeleti yüzey merkezli kübik örgüdür. Her bir Ti atomu 6 tane N atomu ile en yakın komşudur. Bundan dolayı kristal yapı oktahedral (altılı) bağlanmaya sahiptir.

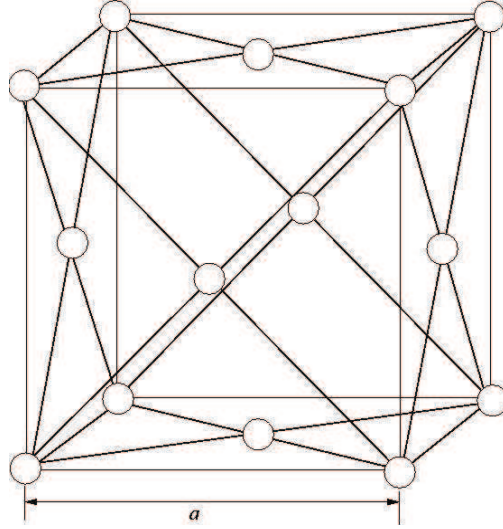


Şekil 1.1. Kayatuzu kristal yapı

Bu kristal yapının primitif birim hücresinde bir Ti ve bir de N atomu bulunur. Ti atomu  $\{0, 0, 0\}$  noktasında, N atomu da  $\{1/2, 1/2, 1/2\}$  noktasında yer alır. Buradaki pozisyonlar örgü vektörleri cinsindedir. Kristal yapı yüzey merkezli kübik örgüye sahiptir.

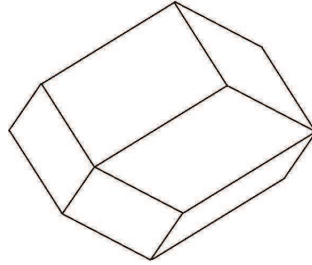
## 1.2. Yüzey Merkezli Kübik Örgü

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 [14]. Şekil 1.2’de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu geleneksel birim hücrede toplam 4 örgü noktası bulunur.



Şekil 1.2. 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 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.3)$$

olarak verilir. [110] yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  olarak ifade edilir [14].

### 1.3. Ters Örgü

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

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

şeklinde ifade edilir [15]. 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

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \vec{g}_3 = \frac{2\pi}{\Omega}(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (1.4)$$

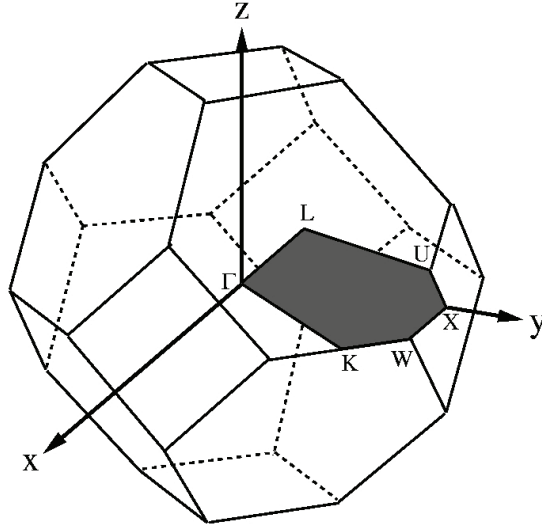
şeklinde yazılabilirler. Burada  $\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$  olarak hesaplanabilen kristalin ilkel birim hücre hacmidir.

#### 1.4. Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Birinci Brillouin Bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgünün temel vektörleri (1.4) eşitliklerinde yerine konularak, ters örgü vektörleri,

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

olarak bulunur [15].



Şekil 1.4. Yüzey merkezli kübik örgünün indirgenmiş birinci Brillouin bölgesi

Yüzey merkezli kübik örgü için 1. Brillouin bölgesi Şekil 1.4'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,  $\Gamma$ , 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.



## BÖLÜM 2. TEORİ

### 2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

#### 2.1.1. Giriş

Temeli yoğunluk fonksiyon teorisine dayanan *ab initio* teorileri, kristallerin yapısal, elektronik ve dinamik özelliklerini araştırmak için ideal metotlardır. Bu metotların son yıllarda oldukça popüler olmalarının nedeni, hiçbir deneysel veriye ihtiyaç duymadan kullanılabilmesidir. Yoğunluk fonksiyon teorisinin temelleri 1960'lı yıllarda Hohenberg-Kohn [16] ve Kohn-Sham [17] tarafından atılmıştır. Bu kısımda yoğunluk fonksiyon teorisinin esas aldığı temel teoremlerden ve elektronik enerji fonksiyonundan bahsedeceğiz.

#### 2.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk

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

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

şeklinde yazılabilir [18]. 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 [16,19]:

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

Buradaki  $T$  ve  $V_{e-e}$  sırasıyla çok cisim sistemi için kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşme enerjisidir.  $F[n]$ , özel bir sisteme ve ya dış potansiyele ait olmayan genel bir fonksiyondur. Hohenberg ve Kohn bu fonksiyon yardımıyla, verilen bir dış potansiyel için toplam enerjiyi şu şekilde tanımlamışlardır [16]:

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

### 2.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

(2.3) eşitliğinde yazılarak 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 [19,20]. Diğer hiçbir  $n(r)$  değeri bu duruma karşılık gelmez.

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

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

olarak yazılabilir [21]. Böylece diğer  $n(r)$  değerlerine karşılık gelen  $\Psi'$  dalga fonksiyonlarının enerjileri ile,  $\rho(r)$  temel hal yoğunluğuna karşılık gelen  $\Psi$  dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

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

Bu ifadeden açıkça,

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

olduğu görülmektedir. Burada  $E_{el}[V_{dış}, \rho]$ ,  $V_{dış}(r)$  potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir [19,20].

#### 2.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu

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

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

Böylece denklem 2.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

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

şeklini alır. Buradaki  $G[\rho]$ , 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan  $F[\rho]$  tipinde bir fonksiyondur [17].

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

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 2.8 ve denklem 2.9 birlikte yazılırsa, bir  $V_{dış}$  potansiyeli için enerji,

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

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır [19]:

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

### 2.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri

Yukarıda sözünü ettiğimiz ilk iki zorluk Kohn ve Sham'ın önerileriyle 1965 yılında aşağıdaki şekilde çözümlenmiştir [17].

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

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

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

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

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

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

Bu eşitliğin bir çözümü,

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

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 2.11 aşağıdaki şekli alır:

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

Bu ifadeyi,  $n(r)$ 'yi  $V_{den}$ 'in bir fonksiyonu kabul edip,  $V_{den}$ 'e bağlı olarak; ya da  $V_{dis}$ 'i,  $n(r)$ 'nin bir fonksiyonu kabul edip,  $n(r)$ 'ye bağlı olarak minimum hale getirmemiz gerekir. Biz  $n(r)$ 'ye bağlı bir döngü olarak,  $E_{el}[n]$ 'yi minimum yapacak olan  $V_{den}(r)$ 'yi aşağıdaki gibi yazabiliriz:

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

Denklemdaki  $V_{KS}$ , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir [17]:

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

Burada  $V_H$  Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

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

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

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

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

olarak yazılabilir. Denklem 2.19'daki köşeli parantez içindeki ifade, Kohn-Sham Hamiltoniyeni ( $\hat{H}_{KS}$ ) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir. Bu yüzden bunlar kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri olarak bilinirler [17]. Bu doğrulama işlemi Şekil 2.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir [22,23].



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

### 2.1.6. Genelleştirilmiş Gradyan 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 [19,20,24]. Böylece  $\rho(r)$  sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

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

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

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 ( $\rho$ ) yanı sıra bu yoğunluğun  $|\nabla\rho|$  olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 2.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir [25].

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

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

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

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

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

Sonuç olarak  $F_x$ 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir [25,26].



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

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir [27-29]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır [29]. Bu formda  $F_x$  aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

Burada  $\kappa = 0.804$  şeklinde seçilmiş olup Lieb-Oxford sınırını 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 [30].

$$F_c = \frac{\mathcal{E}_c^{LDA}(\rho)}{\mathcal{E}_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

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

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

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

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

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır [31]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır [32]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

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

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

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

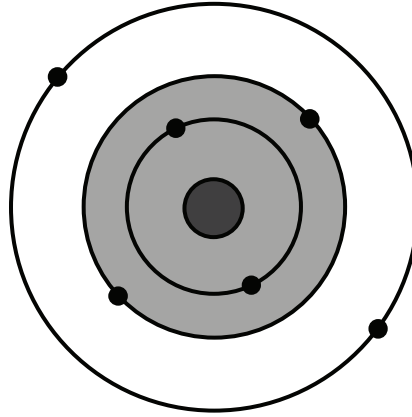
formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır [31].

### 2.1.7. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison [33] tarafından yazılan kitapta ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması [34] olan bir araştırma makalesinde ilk olarak ele alınmıştır. Bu kısımda bu metod kısaca açıklanıp bazı önemli noktalarından bahsedilecektir.

Bir atom, çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronları olmak üzere üç parçadan oluşmuş bir sistem olarak düşünülebilir [19]. Kor elektronları dolu orbitalleri temsil

etmektedir. Örneğin  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektronik dizilimine sahip karbon atomunda,  $1s^2$  ve  $2s^2$  yörüngelerindeki elektronlar kor elektronlarıdır. Bu elektronlar genellikle çekirdeğin çevresinde yerleşirler. Çekirdekle kor elektronlarının oluşturduğu sisteme iyon koru denir.



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

Şimdi, kor elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş Şekil 2.2'deki gibi bir kristal düşünelim. Bu sistemdeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonları ile kor elektronlarının dalga fonksiyonları ortogonal olsun. Zahiri potansiyel yaklaşımına göre, böyle bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde değerlik elektronları tamamen etkili olurken, iyon korları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (2.22)$$

Burada  $H$  Hamiltoniyeni,  $T$  kinetik enerjisi ile kor elektronlarından kaynaklanan  $V_A$  etkin potansiyelinin toplamıdır. Denkleminde yer alan  $\Psi$  dalga fonksiyonu ise, değerlik elektronlarından gelen ve etkisi az olan bir  $\phi$  fonksiyonu ile, iyon korlarından kaynaklanan  $\phi_c$  fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.23)$$

olarak yazılabilir [19]. Eşitliğin sağ tarafında görülen  $b_c$  katsayıları  $\Psi$  ile  $\phi_c$ 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.24)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 2.23 ve 2.24'dan yararlanarak denklem 2.22'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi = \epsilon \phi \quad (2.25)$$

olur. Son denklemdaki  $E_c$  ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir [19]:

$$(H + V_R)\phi = \epsilon \phi \quad (2.26)$$

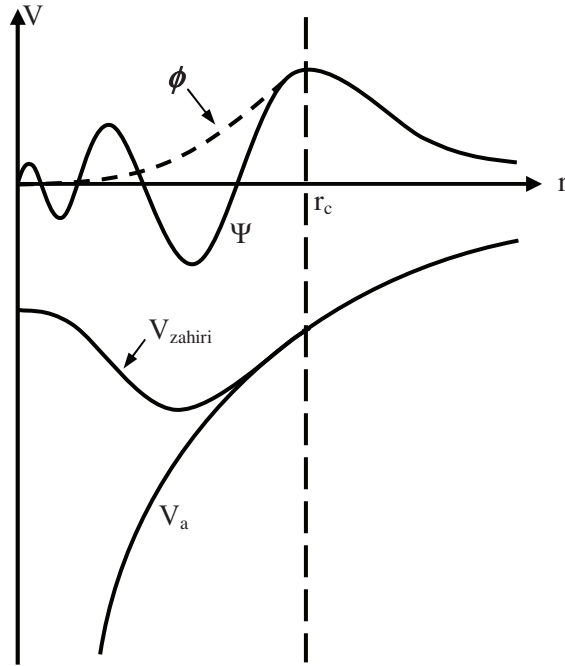
$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon \phi \quad (2.27)$$

Yukarıdaki ilk denklemden tanımlanan  $V_R$ , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemden tanımlanan  $V_{ps}$  potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar [35] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar [36] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür [19]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.28)$$

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  $\phi$ 'ye de yapay dalga

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



Şekil 2.3. 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 öz bölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynıdır

### 2.1.8. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (2.29)$$

şeklinde değişebilir. Buradaki  $r$ , elektronların pozisyonunu;  $q$ , 1. Brillouin bölgesindeki elektronların dalga vektörlerini ve  $n$  ise enerji bantlarını gösterir. Kristal bir katı için  $V_{ps}$  zahiri potansiyeli,  $V_{ps} = V_{ps}(r)$  olacak şekilde yerel bir potansiyel olarak düşünülürse aşağıdaki gibi bir Fourier serisine açılabilir [24,37]:

$$V_{ps}(r) = \sum_G V(\vec{G}) e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})} \quad (2.30)$$

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:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0 \Omega} \sum_G A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.31)$$

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.

$\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{q} + \vec{G})^2 \leq E_{kesme} \cdot A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G})$  ifadesi  $\phi_{q,n}$ 'nin Fourier uzayındaki bir gösterim şeklidir. Denklem 2.31 ve 2.30 eşitlikleri, denklem 2.29'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{G'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (2.32)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[ \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (2.33)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir [24,37].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2 (\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps} (\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (2.34)$$

## 2.2. Katıların Örgü Dinamiği

### 2.2.1. Giriş

Katıların ısısal genişmesi, ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi gibi birçok temel özelliğinde örgü titreşimleri büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden bu konuda yıllarca birçok araştırmalar yapılmıştır. Özellikle süperiletkenlik olayının bulunmasından sonra bu çalışmalar çok büyük bir ivme kazanmıştır. Katıların örgü dinamiğinin hesaplanmasında, hiçbir deneysel parametreye ihtiyaç duymayan ab-initio metodunun bulunuşuna kadar yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı.

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

### 2.2.2. Örgü dinamiği ve kuvvet sabitleri

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

$$\vec{x}_i = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \quad (2.35)$$

şeklinde gösterilir [19]. Buradaki  $\ell_1$ ,  $\ell_2$  ve  $\ell_3$  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  $\ell$ . birim hücredeki b. atomun pozisyonu,

$$\mathbf{x}(b) = \mathbf{x}(\ell) + \mathbf{x}(b) \quad (2.36)$$

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

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{lb\alpha} \Phi_\alpha(lb) u_\alpha(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ \ell'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, \ell'b') u_\alpha(lb) u_\beta(\ell'b') \quad (2.37)$$

şeklinde yazılabilir [19]. Burada  $\Phi_0$ , 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.  $\Phi_\alpha(lb)$  ve  $\Phi_{\alpha\beta}(lb; \ell'b')$  ifadeleri,

$$\Phi_\alpha(lb) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} \right|_0 \quad \text{ve} \quad \Phi_{\alpha\beta}(lb, \ell'b') = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(lb) \partial u_\beta(\ell'b')} \right|_0 \quad (2.38)$$

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



$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{lb\alpha} M_b \dot{u}_\alpha^2(lb) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{lb\alpha \\ l'b'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\alpha(lb) u_\beta(l'b') \quad (2.39)$$

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

$$M_b \ddot{u}_\alpha(lb) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(lb)} = - \sum_{l'b'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') u_\beta(l'b') \quad (2.40)$$

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

$$\Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') = \Phi_{\alpha\beta}(0b, (l' - l)b') \quad (2.41)$$

Eğer her bir atom eşit miktarda yer değiştirirse, herhangi bir atom üzerindeki kuvvet sıfır olur [19,37].

$$\left. \begin{aligned} \sum \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') &= 0 \\ \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') + \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= 0 \\ \Phi_{\alpha\beta}(lb, lb) &= - \sum_{l'b' \neq lb} \Phi_{\alpha\beta}(lb, l'b') \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

Yukarıdaki denklemlerde yazdığımız  $\Phi_{\alpha\beta}(lb; lb)$  kuvvet sabitine, öz-terim denir.

Ayrıca örgü geçiş simetrisinden hareket denklemi,

$$M_b \ddot{u}_\alpha(\ell b) = - \sum_{\ell' b' \beta} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell' b') u_\beta(\ell' b') \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki denkleme,

$$u_\alpha(\ell b, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_q u_\alpha(b, q) e^{i[qx(\ell) - \alpha t]} \quad (2.44)$$

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

$$\omega^2 u_\alpha(q, b) = \sum D_{\alpha\beta}(bb', q) u_\beta(q, b') \quad (2.45)$$

şeklini alır. Burada,  $D_{\alpha\beta}(bb', q)$  ifadesine 'D-tipi' dinamik matris denir [19]. Bu matris 3x3 lük bir matris olup,

$$D_{\alpha\beta}(bb', q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell' b') e^{i[q \cdot x(\ell')] } \quad (2.46)$$

şeklinde yazılır. Sonunda, fonon modları,

$$| D_{\alpha\beta}(bb', q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'} | = 0 \quad (2.47)$$

determinantı çözülerek elde edilir. Bazen de hareket denklemine,

$$u_\alpha(\ell b, q) = \frac{1}{(M_b)^{1/2}} \dot{u}_\alpha(b, q) e^{i[q \cdot x(\ell b) - \alpha t]} \quad (2.48)$$

şeklinde bir çözüm önerilebilir. Bu ifade denklem 2.43'da yerine yazılırsa,

$$\omega^2 \dot{u}_\alpha(q, b) = \sum_{b' \beta} C_{\alpha\beta}(bb', q) \dot{u}_\beta(b', q) \quad (2.49)$$

çözümü elde edilir. Buradaki  $C_{\alpha\beta}(bb',q)$  ifadesine 'C-tipi' dinamik matris denir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir [19].

$$C_{\alpha\beta}(bb',q) = \frac{1}{(M_b M_{b'})^{1/2}} \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(0b, \ell'b') e^{-iq \cdot [x(0b) - x(\ell'b')]} \quad (2.50)$$

### 2.2.3. Örgü dinamiğinde lineer bağımlılık

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

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int n_\lambda(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr \quad (2.51)$$

olarak yazılabilir [20,24,38]. Burada  $E_\lambda$ , elektronların temel hal enerjisini ve  $n_\lambda$  ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Bu denklem Taylor serisine açılırsa,

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda_i} = \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i} + n_0(r) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_j \partial \lambda_i}] dr + Q(\lambda^2) \quad (2.52)$$

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

$$E_\lambda = E_0 + \sum_i \lambda_i \int [n_0(r) \frac{\partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i} dr + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int (\frac{\partial n_\lambda(r) \partial V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_\lambda(r)}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}) dr] \quad (2.53)$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} = \Phi_{\alpha i, \beta j}(R - R') = \Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') + \Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') \quad (2.54)$$

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(R - R') = \frac{\partial^2 E_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \quad (2.55)$$

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

$$E_{iyon-iyon} = \sum \sum \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R + \tau_i - R' - \tau_j|} \quad (2.56)$$

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

$$\Phi_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(R - R') = \int \left( \frac{\partial n(r)}{\partial u_{\alpha i}(R)} \frac{\partial V_{iyon}}{\partial u_{\beta j}(R)} + n_0(r) \frac{\partial^2 V_{iyon}(r)}{\partial u_{\alpha i}(R) \partial u_{\beta j}(R)} \right) dr \quad (2.57)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 2.55 ve 2.57'deki iyonik ve elektronik kuvvet sabitleri, denklem 2.45'de yerine konularak dinamik matrisler elde edilir ve denklem 2.47'ün çözülmesiyle titreşim enerjileri hesaplanabilir.

### 2.3. Durum Yoğunluğu Hesaplama Metodu (root-sampling metod)

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

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(q)) \quad (2.58)$$

denklemleri ile verilir [19]. Burada  $\rho(\omega)$  durum yoğunluğu,  $N_0$  kristaldeki birim hücre sayısı ve  $\Omega$  ise birim hücre hacmidir. Yukarıda verilen denklemlerden elde edilen frekanslarda durum yoğunluğunu hesaplamak için Dirac delta fonksiyonu yerine Kroniker delta fonksiyonu yazılırsa,

$$\rho(\omega) = \text{sabit} \times \sum_q^{\text{IBB}} \Theta(\omega - \omega(q)) \quad (2.59)$$

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

#### 2.4. Teorinin Uygulanışı

Bu tezde yoğunluk fonksiyon teorisi PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) [39] kodu kullanılarak TiN'in yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. Bu teorinin bu materyalin hacim özelliğinin araştırılmasına nasıl uygulandığını açıklayalım.

Bu materyal sodyum klorür kristal yapıya sahiptir. Hacim araştırmasında ilk olarak primitif birim hücredeki atomların pozisyonları girilmiştir. Örgü vektörleri cinsinden primitif birim hücredeki atom koordinatları aşağıdaki gibidir.

Ti (Titanyum) atomu  $\{0, 0, 0\}$

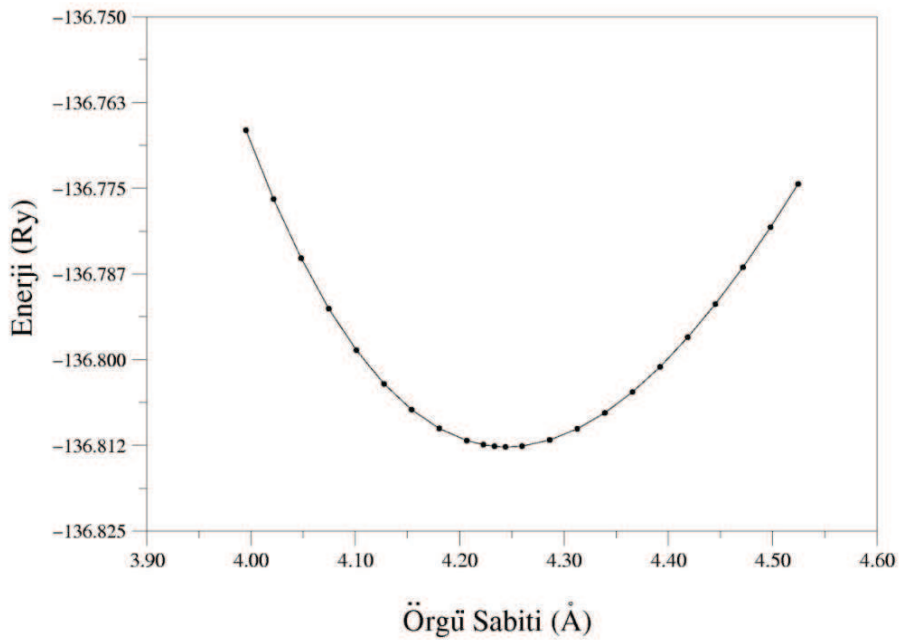
N (Azot) atomu  $\{1/2, 1/2, 1/2\}$

Bu pozisyonlar kullanılarak bu materyal için örgü sabiti hesaplanmıştır. Bu işlemde elektronların maksimum kinetik enerjisi 60 Ryd olarak alınmıştır. TiN için yapılan hesaplamalar genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yardımıyla yapılmıştır. Denge durumu tespit edildikten sonra elektronik yapının hesaplanması için yüksek simetri yönlerinde 181 tane dalga vektörü alınarak elektronik enerji değeri hesaplanmış ve elektronik spektrum çizilmiştir. Daha sonra lineer tepki metodu kullanılarak 29 tane  $\mathbf{q}$  vektörü kullanılmış ve bu  $\mathbf{q}$  vektörleri için elde edilen dinamik matris analiz edilerek yüksek simetri yönlerinde fonon spektrumu çizilmiştir.

## BÖLÜM 3. YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLER

### 3.1. Yapısal Özellikler

Geçiş metali nitritlerinden TiN'nin yapısal özellikleri incelenirken ilk olarak materyalin örgü sabiti tayin edilmiştir. Bu hesaplama yapılırken denge durumu civarında farklı örgü sabitleri için enerji değerleri hesaplanarak, bulunan enerji değerleri örgü sabitine göre grafiğe aktarılmıştır. Şekil 3.1'de çalışılan geçiş metali nitritinin enerji - örgü sabiti grafiği gösterilmiştir. Grafikte belli bir örgü sabiti değeri için enerjinin minimum olduğu görülmektedir. Enerjinin minimum olduğu değere karşılık gelen örgü sabiti denge durumu örgü sabitidir. Şekil 3.1'den görüleceği gibi TiN için hesaplanan örgü sabiti değeri 4.246 Å'dur. Bu değer deneysel sonuç olan 4.240 Å ile oldukça uyumludur [6]. Bu geçiş metali nitritinin örgü sabiti, deneysel değerden yaklaşık % 1.4 kadar farklıdır. Bu uyum deneysel hatalar mertebesinde olduğu için oldukça iyi ve güvenilirdir.



Şekil 3.1. TiN için Enerji-Örgü sabiti grafiği

Örgü sabiti parametresine ek olarak, TiN'nin yapısal özellikleri hakkında bilgi verebilecek diğer parametreler hacim modülü ve onun basınca göre türevidir. Bu parametreler aşağıdaki Murnaghan [40] eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir.

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

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

Burada  $V_0$  kristalin denge durumundaki hacmini,  $V$  ise basınç altındaki hacmini göstermektedir.  $E_0$  ise kristalin basıncın sıfır olduğu denge durumundaki enerjisidir.

Tablo 3.1'de TiN'nin örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü ( $B$ ) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) daha önceki deneysel [5,6] ve teorik [3,5,8-11] sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Hacim modülü maddenin sertliği ile ilgili bir parametredir. Hacim modülü büyük olan malzemelerin sertliği de fazladır. En sert maddelerden biri olarak bilinen elmasın hacim modülü 4.42 Mbar'dır. Hesaplanan hacim modülü değeri 2.734 Mbar'dır. Bu değer deneysel sonuç olan 2.880 değeri ile uyum içindedir [5]. TiN için hesaplanan ve ölçülen bu değerler onun sertliğinin çok üst derecede olmadığını göstermektedir. Hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ); 4.16 olarak bulunmuştur. Hacim modülünün basınca göre türevi için başka teorik ve deneysel herhangi bir bulguya rastlanmamıştır.



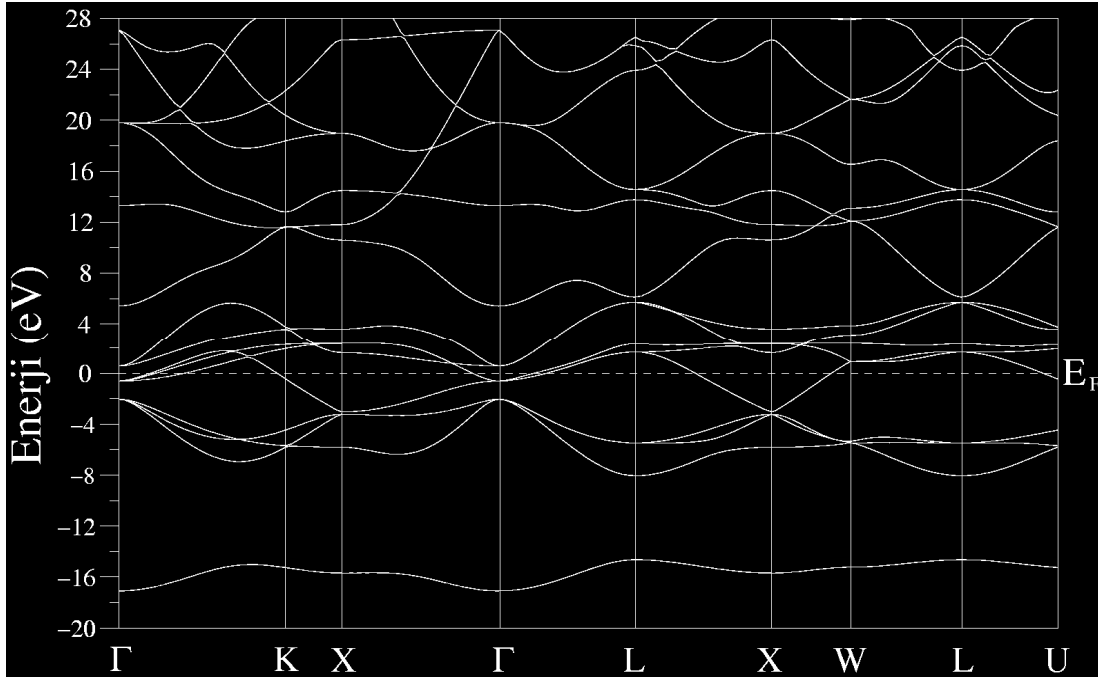
Tablo 3.1. TiN'in örgü sabiti ( $a$ ), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi ( $B'$ ) değerleri

TiN	$a$ (Å)	B (Mbar)	$B'$
Bu Çalışma	4.246	2.734	4.16
Teorik (GGA) [3]	4.275	2.640	-
Teorik (LDA) [5]	4.240	2.880	-
Teorik (GGA) [8]	4.260	2.860	-
Teorik (GGA) [9]	4.253	2.800	-
Teorik (LDA) [10]	4.320	3.040	-
Teorik (LDA) [11]	4.299	3.260	-
DeneySEL [5]	-	2.880	-
DeneySEL [6]	4.240	-	-

### 3.2 TiN'nin Elektronik Özellikleri

Kayatzu (Sodyum Klorür-NaCl) yapıda kristalleşen TiN'nin elektronik özellikleri incelenirken, onu oluşturan atomların elektronik konfigürasyonları büyük önem arz eder. Bu materyalin elektronik dizilimine göre değerlik elektronları belirlenmiştir. TiN'i oluşturan elementler için elektronik dizilimler,  $^{22}\text{Ti}:[\text{Ar}]3d^24s^2$ ,  $^6\text{N}:[\text{He}]2s^22p^3$  şeklindedir. TiN için yapılan hesaplamalarda; Ti için 12 ve N için 5 değerlik elektronu alınarak sonuçlar elde edilmiştir.

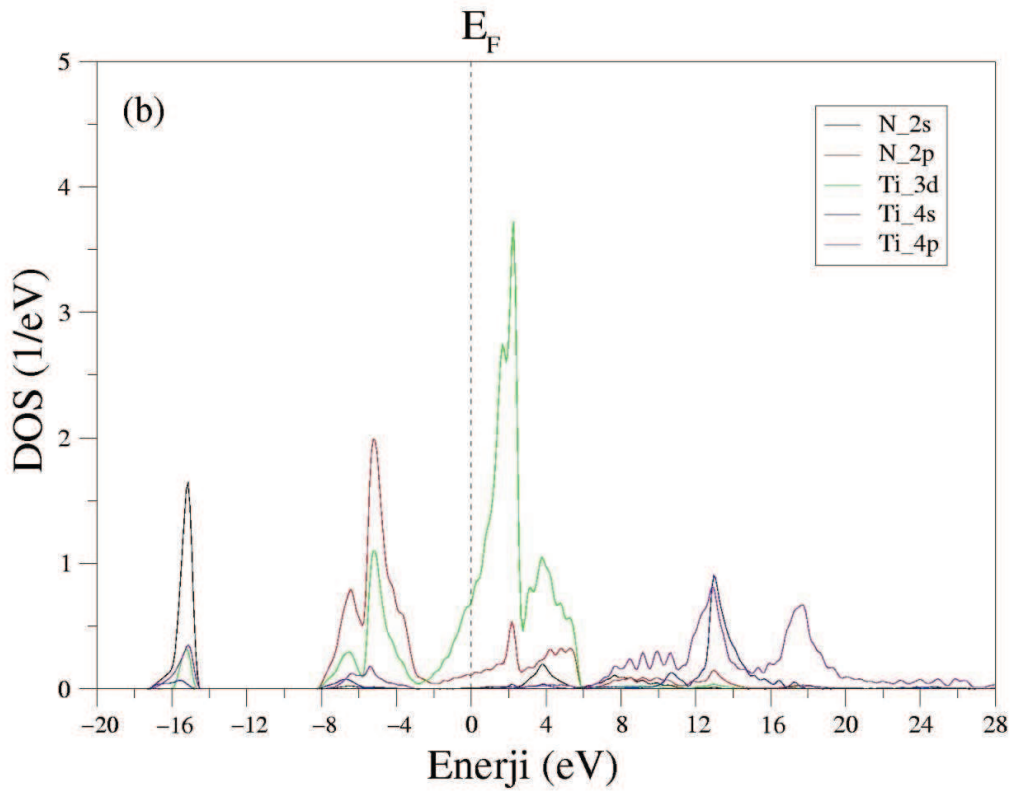
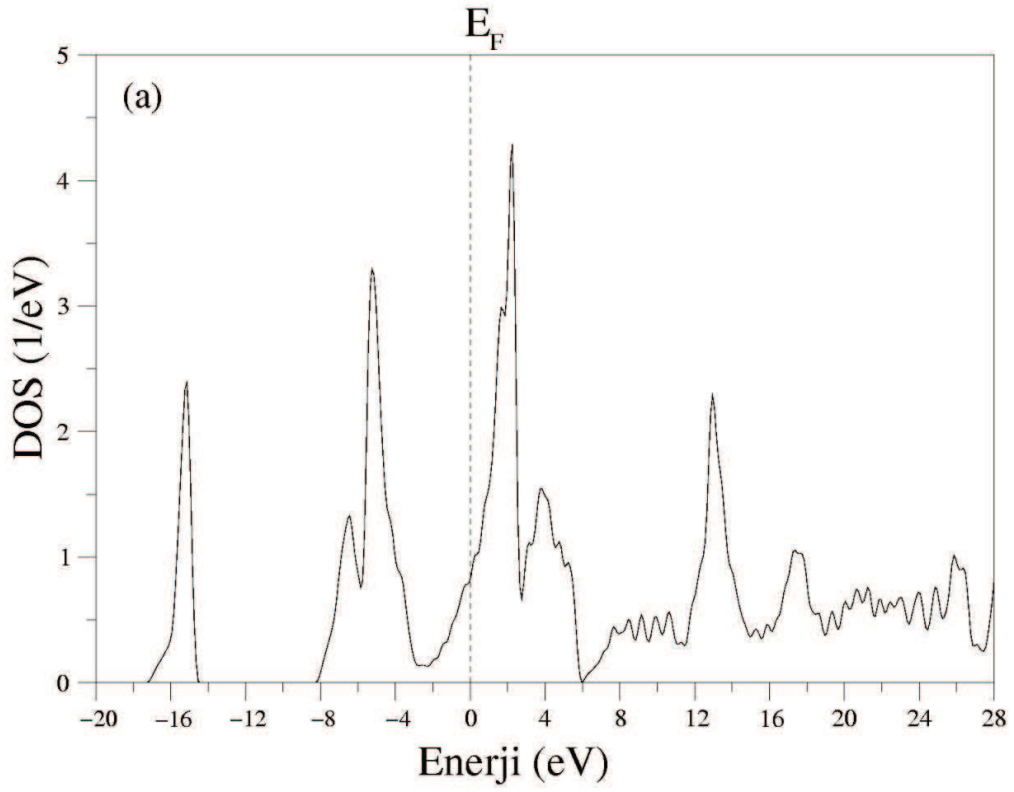
Bu materyal için hesaplanan elektronik bant yapısı grafiği Şekil 3.2'de görülmektedir. Grafikte Fermi enerji düzeyi sıfır noktası olarak seçilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi değerlik ve iletkenlik bantları Fermi seviyesini W-L simetri yönü dışında her yönde kesmektedir. Bu durum TiN'nin metalik yapıda olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 3.2. TiN için elektronik bant yapısı grafiği

TiN'nin elektronik bant yapısına karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Şekil 3.3(a) toplam durum yoğunluğu grafiğini gösterirken diğer grafik parçalı durum yoğunluğunu göstermektedir. Bu iki grafik bir arada incelendiğinde TiN'nin toplam durum yoğunluğu grafiğindeki piklere hangi atomların ve hangi enerji seviyelerinin neden olduğu açıkça görülebilir. Toplam durum yoğunluğu grafiğinde -15 eV civarındaki pik N atomlarının 2s enerji seviyeleri tarafından oluşturulmuştur. Bu pikin nedeni Şekil 3.2'deki tüm simetri yönleri boyunca neredeyse hiç dispersiyon göstermeyen enerji bandıdır. Şekil 3.3(b)'de -7 eV ve -5 eV değerlerinde oluşan piklerin nedeni ise N atomlarının 2p seviyeleridir. Bu piklere aynı zamanda Ti atomlarının 3d seviyelerinin de katkı yaptığı görülmektedir. Fermi seviyesinin üstündeki en belirgin pik +2 eV civarında yer almaktadır ve Ti'nin 3d durumundan ortaya çıkmaktadır. Bu pike aynı zamanda N atomlarının 2p seviyelerinin de katkı yaptığı görülmektedir. Fermi seviyesinin üstündeki en belirgin bu pik aynı zamanda Şekil 3.2'de W-L ve L-U simetri yönlerinde neredeyse hiç dispersiyon göstermeyen enerji bandı ile de açıklanabilir. Şekil 3.3 (b)'den, Fermi seviyesinin üstünde, daha yüksek enerjilere karşılık gelen

piklere ise Ti atomlarının 4s ve 4p seviyelerinin büyük oranda katkı yaptığı görülebilir.



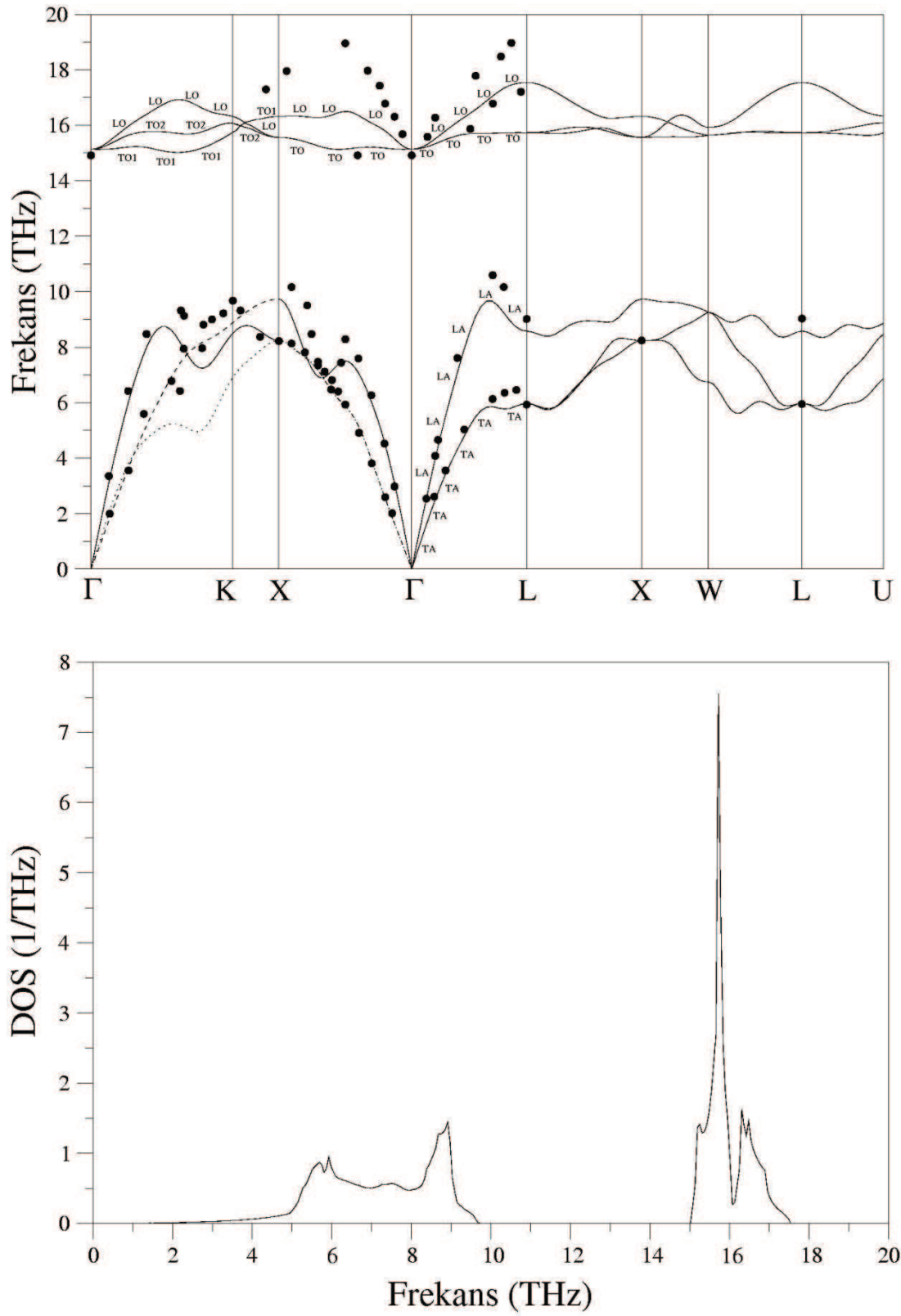
Şekil 3.3. TiN için toplam ve parçalı durum yoğunluğu grafikleri

## **BÖLÜM 4. TİTREŞİM ÖZELLİKLERİ**

### **4.1. TiN'nin Titreşim Özellikleri**

Bu kısımda kayatuzu yapıda kristalleşen TiN'nin titreşim özellikleri incelenmiştir. İlkel birim hücre iki atom içerdiğinden dolayı, seçilen herhangi bir  $\mathbf{q}$  noktası için altı tane titreşim fonon modu vardır. Bu frekansların üç tanesi akustik, üç tanesi ise optik modlardır. Akustik modların ikisi enine, biri ise boyuna olarak adlandırılır. Bu durum optik modlar için de söz konusudur. [100] ve [111] yönleri boyunca dalga vektörleri için, enine modlar çift katlı dejeneredir. Bu yüzden, bu yönlerde frekansların sadece dört farklı değeri vardır. [110] yönünde enine modlar dejenere değildir ve böylece bu yönde altı farklı frekans değeri görülebilir.

TiN kristalinin hesaplanan hacim fonon spektrumu ve durum yoğunluğu eğrisi Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. TiN için hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluğu grafiği. Siyah dairelerle gösterilen deneysel sonuçlar referans [13]'den alınmıştır

Grafiğe bakıldığında 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 15.13 THz'dir. Grafiğin ilk 9.6 THz'e kadarki frekans bölgesinde akustik modlar yer alırken, 15 THz'den yukarı bölgede ise optik modlar bulunmaktadır. Böylece, akustik ve optik fonon modları arasında 5.4 THz'lik bir boşluk bölgesi vardır. Bu akustik-optik boşluk bölgesi Ti ve N atomlarının kütle farkından kaynaklanmaktadır. TiN için hesaplanan fonon dispersiyon grafiğine bakıldığında LO fonon modunun TO'ya göre daha büyük bir dispersiyon gösterdiği görülmektedir. TO modlarının bu davranışı Şekil 4.1'de yer alan durum yoğunluğu grafiğinde 16 THz civarında son derece belirgin bir pik oluşumuna neden olmaktadır. 16 THz enerjili bu pikin üzerinde yer alan pikler ise LO fonon modlarından kaynaklanmaktadır. Durum yoğunluğu grafiğinde akustik modların oluşturduğu pikler incelendiğinde, enerjisi 9 THz olan pikin açıkça LA fonon modundan kaynaklandığı görülmektedir. 6 THz civarındaki pikin nedeninin ise TA fonon modları olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.1'deki fonon dispersiyon grafiği için yapılan hesaplamalar sonucunda akustik ve optik fonon modlarının [110] ve [100] yönlerinde bazı noktalarda birbirini kestikleri ve yer değiştirdikleri ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu yönlerde akustik ve optik modlarının daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

[110] yönünde görülen üç akustik fonon modundan ikisi enine akustik (TA) ve diğeri de boyuna akustiktir(LA). Şekilde 1. TA mod (TA1) kesikli çizgilerle (-----), 2. TA mod (TA2) noktalı çizgilerle (.....), LA mod ise düz bir çizgi şeklinde gösterilmiştir. Şekilde ilk geçiş  $q=0.225, 0.225, 0.000$  noktasında TA1 modunun TA2'nin üzerine geçmesiyle gerçekleşmiştir. Şekilden de görüleceği gibi  $\Gamma - K - X$  yönü boyunca TA1 modu TA2 modunun üzerinde yer almaktadır. TiN'nin fonon dispersiyon grafiği incelendiğinde bu yöndeki ikinci geçişin  $q=0.525, 0.525, 0.000$  noktasında TA1 modunun, LA modunun da üzerine çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. [110] yönünde ayrıca TA2 modunun  $q=0.575, 0.575, 0.000$  noktasında ve LA modunun da  $q=0.600, 0.600, 0.000$  noktasında bir dip yaptıkları belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç TiN için bu noktalarda bir elektron – fonon

etkileşimine işaret edebilir. Dolayısıyla TiN'nin süperiletkenlik özelliği gösterebileceği yorumu da yapılabilir.

Şekil 4.1'deki fonon dispersiyon grafiğın  $\Gamma - X$  yönü incelendiğinde bu bölgede de  $q=0.775, 0.000, 0.000$  ve  $q=0.650, 0.000, 0.000$  noktalarında LA modun TA modu keserek bir dip yaptığı belirlenmiştir. LA modun bu yönde en düşük enerjiye sahip olduğu noktanın ise  $q=0.675, 0.000, 0.000$  olduğu bulunmuştur. LA modunun bu davranışı daha öncekine benzer şekilde bir elektron – fonon etkileşiminin işareti olabilir.

TiN için hesaplanan fonon dispersiyon grafiğinde optik fonon modlarının da [110] yönünde birbirini kestikleri görülmektedir. Bu yönde TO1 modunun önce  $q=0.800, 0.800, 0.000$  noktasında TO2'nin, sonra da  $q=0.825, 0.825, 0.000$  noktasında LO modun üzerine çıktığı tespit edilmiştir.

X noktasına [110] yönünde gidildiğinde TA2 modu en üstte yer alırken, [100] yönünden bakıldığında LA modu üstte bulunmaktadır. Bunun nedeni, [110] yönünden ilerlendiğinde ulaşılan X noktasının indirgenmiş Brillouin Bölgesinin dışında yer almasıdır. Bu yönde bölge sınırı K noktasıdır. Bu nedenle X noktasına,  $\Gamma - X$  yönünden bakıldığında belirlenen fonon modları doğru sonucu vermektedir. Yani X noktasında LA modunun frekansı Tablo 4.1'de görüldüğü gibi 9.74 THz iken, dejenere olan TA modlarının frekansları 8.25 THz'dir.

[100] yönünde görülen iki TA mod dejenere olduğundan, bu yönde sadece 1 TA ve 1 LA mod bulunmaktadır.

[110] yönünde görülen üç optik fonon modundan ikisi enine optik (TO) ve diğeri ise boyuna optiktir(LO). Şekil 4.1'den de açıkça görüldüğü gibi K – X yönündeki optik fonon modları arasında geçişler görülmektedir.

Tablo 4.1. TiN'in hesaplanan fonon frekanslarının yüksek simetri noktalarında önceki teorik ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılması. Birimler THz olarak alınmıştır

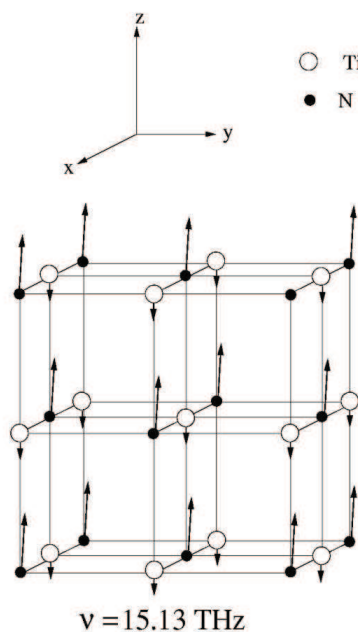
TiN	$\Gamma_{TO}$	$\Gamma_{LO}$	$X_{TA}$	$X_{LA}$	$X_{TO}$	$X_{LO}$	$L_{TA}$	$L_{LA}$	$L_{TO}$	$L_{LO}$
Bu Çalışma	15.13	15.13	8.25	9.74	15.56	16.32	5.98	8.58	15.74	17.54
Teorik (Ab initio)[3]	15.75	15.75	8.30	9.86	16.12	16.84	6.26	8.71	16.19	17.96
Deneysel [13]	14.92	14.92	8.22	-	-	-	5.93	9.02	-	-

## 4.2. TiN'nin Atomik Titreşim Karakterleri

TiN'nin titreşim özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için atomik titreşimlerinin incelenmesi faydalı olacaktır. Şimdi bu materyalin yüksek simetri noktalarında ( $\Gamma$ , X ve L) titreşim özelliklerini incelenecektir:

### 4.2.1 $\Gamma$ noktasında titreşim özellikleri

İncelenen bu materyalin metalik özelliklerinden dolayı Brillouin bölge merkezinde ( $\Gamma$  noktasında) elde edilen TO ve LO fonon modları aynı enerji değerine sahiptir. Bu nedenle tek bir atomik titreşim şekli çizilmiştir. Şekil 4.2'de TiN'nin  $\Gamma$  noktası fononlarının atomik titreşimleri gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi küçük kütleye sahip olan azot atomları [001] yönünde titreşmektedir.

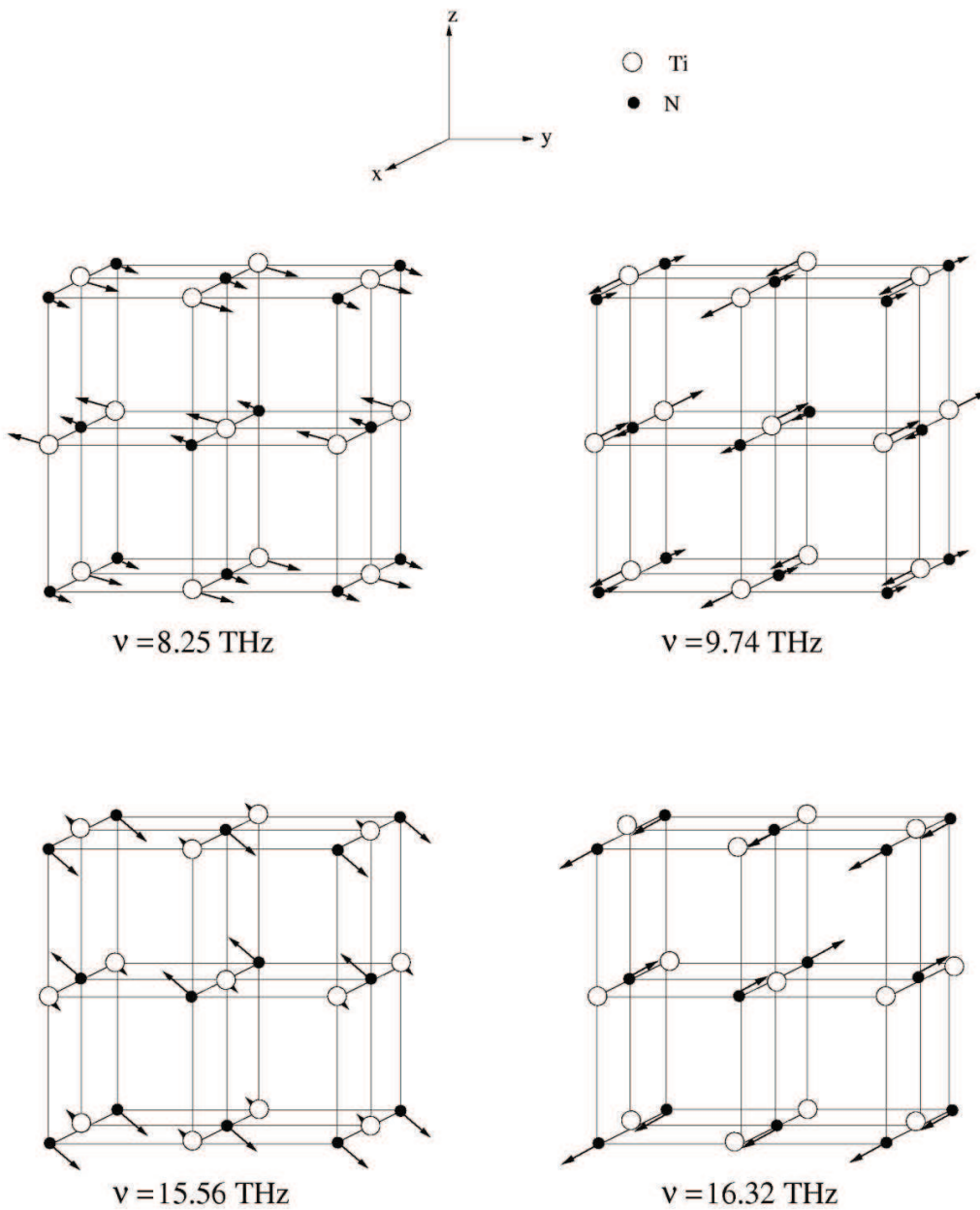


Şekil 4.2. TiN'nin  $\Gamma$  noktası fononlarının atomik titreşimleri



#### 4.2.2 X noktasında titreşim özellikleri

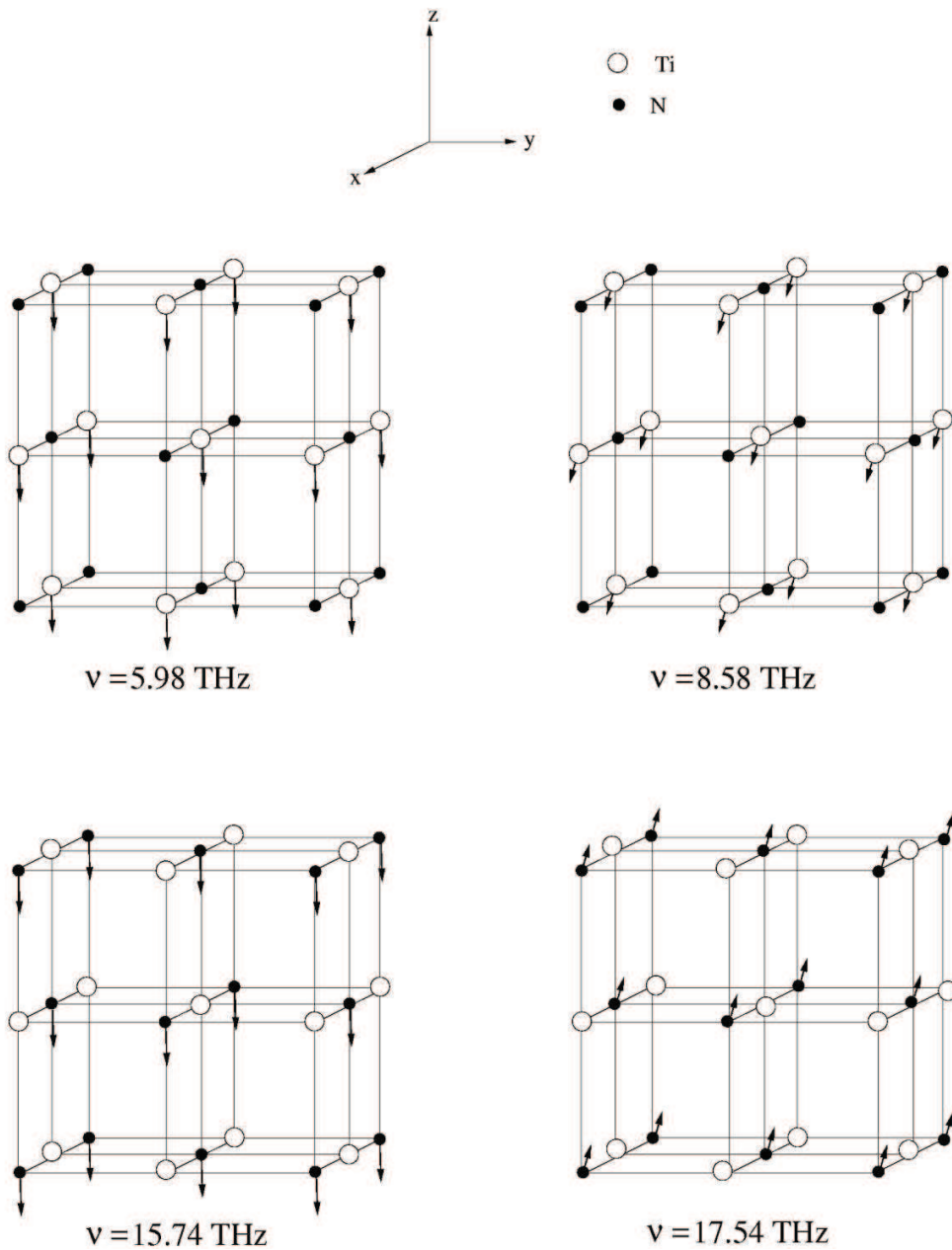
X simetri noktasında şekilden de açıkça görülebileceği gibi ikisi akustik ve ikisi optik olmak üzere toplam dört adet fonon modu vardır. Tüm modlar için aynı atomlar birbirine zıt olarak titreşmektedir. Bunun nedeni bu simetri noktasında atomlar arasında  $180^\circ$  lik bir faz farkı bulunmasıdır. İncelenen materyal için optik fonon modlarının oluşmasında açık bir şekilde N (azot) atomu etkili olurken, Ti atomunun etkisi çok azdır. LA ve TA fonon modunun oluşumu hem Ti atomu hem de azot atomu tarafından sağlanmaktadır.



Şekil 4.3. TiN için X noktası fononlarının atomik titreşimleri

### 4.2.3 L noktasında titreşim özellikleri

L simetri noktası atomik titreşimleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. L simetri noktasında, 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 aynı atomlar aynı yönde titreşmektedirler. İncelenen materyal için akustik fonon modlarının oluşmasında Ti atomu, optik fonon modlarının oluşmasında ise açık bir şekilde N (azot) atomunun etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. TiN için L noktası fononlarının atomik titreşimleri

## KAYNAKLAR

- [1] TOTTH, L.E., Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971.
- [2] PIERSON, H.O., Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics and Applications, Noyes, Westwood, New Jersey 1996.
- [3] ISAEV, E.I., SIMAK, S.I., ABRICOSOVE, I.A., AHUJA, R., VEKILOV, Yu.Kh., KATSNELSON, M.I., LICHTENSTEIN, A.I., JOHANSSON, B., J. Appl. Phys. 101 123519, 2007.
- [4] SAHNOUN, M., DAUL, C., DRIZ, M., PARLEBAS, J.C., DEMANGEAT, C., Comput. Mater. Sci. 33 175, 2005.
- [5] ZHUKOV, V.P., GUBANOV, V.A., JEPSEN, O., CHRISTENSEN, N.E., ANDERSON, O.K., J. Phys. Chem. Solids 49 841, 1988.
- [6] HERLE, P.S., HEGDE, M.S., VASATHACHARYA, N.Y., PHILIP, S., RAMA RAO, M.V., SRIPATHI, T., J. Solid State Chem. 134 120, 1997.
- [7] HAGLUND, J., GRIMVALL, G., JARLBORG, T., GUILLERMET, A. F., Phys. Rev. B 43 14400, 1991.
- [8] STAMPFL, C., MANNSTADT, W., ASAH, R., FREEMAN, A.J., Phys. Rev. B 63 155106, 2001.
- [9] SIEGEL, D.J., HECTOR Jr., L.G., ADAMS, J.B., Phys. Rev. B 67 092105, 2003.
- [10] GROSSMAN, J.C., MIZEL, A., COTE, M., COHEN, M.L., LOUIE, S.G., Phys. Rev. B 60 6343, 1999.
- [11] WOLF, W., PODLOUCKY, R., ANTRETT, T., FISHER, F.D., Philos. Mag. B 79 839, 1999.
- [12] AHUJA, R., ERIKSSON, O., WILLS, J. M., JOHANSSON, B., Phys. Rev. B 53 3072, 1996.
- [13] KRESS, W., ROEDHAMMER P., BILZ H., TEUCHERT W. D., CHRISTENSEN A. N., Phys. Rev. B 17 111, 1978.
- [14] STOKES, H. T., Solid state physics. Allyn & Bacon Inc.: Massachusetts, 1987.
- [15] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.

- [16] HOHENBERG, P., KOHN, W., Phys. Rev. B 136 864, 1964.
- [17] KOHN, W., SHAM, L.J., Phys. Rev. A 140 1133, 1965.
- [18] SRIVASTAVA G.P., Theoretical modelling of semiconductor surface, microscopic studies of electrons and phonons. World Scientific: Singapore, 1999.
- [19] SRIVASTAVA G.P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [20] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARRO, A., GIANNOZZI, P., Rev. Mod. Phys. 73 515, 2001.
- [21] KOHN, W., SIAM Reviews, 14 399, 1972.
- [22] MING – FU, L., Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995.
- [23] PAYNE, M.C., TETER, M.P., ALLAN, D.C., ARIAS, T.A., JOANNOPOULOS, J.D., Rev. of Mod. Phys., 64 1045, 1992.
- [24] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Phys. Rev. B 43 7231, 1991.
- [25] PERDEW, J.P., BURKE, K., Int. J. Quant. Chem. 57 309, 1996.
- [26] SVENDSEN, P.S., VON BARTH, U., Phys. Rev. B 54 17402, 1996.
- [27] BECKE, A.D., Phys. Rev. A 38 3098, 1988.
- [28] PERDEW, J.P., WANG, Y., Phys. Rev. B 45 13224 1992.
- [29] PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., Phys. Rev. Lett. 77 3865, 1996.
- [30] MA, S.K., BRUECKNER, K.A., Phys. Rev. 165 18, 1968.
- [31] MARTIN, R.M., Electronic Structure. Cambridge University Press: Cambridge, pp. 150-160, 2004.
- [32] WHITE, J.A., BIRD, D.M., Phys. Rev. B; 50 4954, 1994.
- [33] HARRISON, W.A., Pseudopotentials in the theory of metals, Benjamin Press.: New York, pp. 336, 1966.
- [34] COHEN, M.L., HEINE, V., Solid state physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970.
- [35] PHILLIPS J. C., KLEINMAN L., Phys. Rev. 116 287, 1959.
- [36] ANTONCIK, E., J. Phys. Chem. Solids, 10 314, 1959.
- [37] TUTUNCU, H.M., Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces., PhD. Thesis, University of Exeter, 1998.

- [38] BARONI, S., GIANNOZZI, P., TESTA, A., Phys. Rev. Lett. 58 1861, 1987.
- [39] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., <http://www.pwscf.org>. (May 2011)
- [40] MURNAGHAN, F.D., Proc. Nat. Acad. Sci. 30 244, 1944.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Mehmet Hakan KOTAN, 1974 yılında Horasan'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1992 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü kazandı. 1996'da mezun oldu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı.