

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANTI-PEROVKSİTES $MgCNi_3$, $CdCNi_3$, $InCNi_3$ ve
 $GaCNi_3$ 'nin YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fırat AKKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Bu tez 07.12.2010. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. H. Murat TUTUNCU
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN
Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERÖZ
Jüri Üyesi



T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTI-PEROVKSİTES $MgCNi_3$, $CdCNi_3$, $InCNi_3$ ve
 $GaCNi_3$ 'nin YAPISAL VE ELASTİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fırat AKKUŞ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN

Bu tez / / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Jüri Üyesi

.....
Jüri Üyesi

TEŞEKKÜR

Bu tezi çalıştığım süre boyunca bana gerek bilimsel çalışmalarında, gerekse sosyal hayatımda hiçbir zaman yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Sıtkı DUMAN'a ve can dostum Yrd. Doç. Dr. Sadık Bağcı'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca çalışmalarım süresince manevi desteklerini yakından hissettiğim bana bilimi ve çalışmayı sevdiren ve her zaman desteğiyle yanımda olan Prof. Dr. Hüseyin Murat TÜTÜNCÜ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarında manevi desteklerini her zaman yanımda gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Yılmaz GÜNEY'e, Yrd. Doç. Dr. Adil BAŞOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Filiz ERTUĞRAL'a, Yrd. Doç. Dr. Davut AVCI'ya, Dr. Hakan YAKUT'a, Arş. Gör. Güldem ÜNER'e, Arş. Gör. Betül KARAOBAN'a ve Arş. Gör. Battal Gazi YALÇIN'a şükranlarımı sunarım.

Çalıştığım sürece, hep yanımda olan Çiğdem KARACA ve Saim KARACA'ya, bizlere ve ailesine yaşama sevinci veren dünyalar tatlısı Ayşe KARACA'ya sonsuz teşekkürler.

Araştırmalarım süresince bilgisayar sistemlerini kullandığım, Exeter Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. G. P. SRIVASTAVA'ya vermiş olduğu destek ve bilimsel katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi hazırlarken kullandığımız PWSCF kodunun hazırlanmasında emeği geçen tüm bilim adamlarına saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Kristal Nedir.....	1
1.2. Örgüler.....	2
1.3. Temel Vektörler.....	2
1.4. Üç Boyutta Örgüler.....	3
1.5. Anti-perovksite Kristal Yapı.....	6
1.6. Kübik Kristallerdeki Elastik Sabitleri ve Dayanıklılık Şartları.....	7
1.7. Kübik Kristallerde Elastik Dalgalar.....	12
BÖLÜM 2.	
2.1. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi.....	17
2.1.1. Giriş.....	17
2.1.2. Temel değişken olarak yoğunluk.....	17
2.1.3. Enerji dönüşüm prensibi.....	18
2.1.4. Elektronik enerji fonksiyonu.....	19
2.1.5. Kendi kendini doğrulayabilen Kohn-Sham eşitlikleri.....	20
2.1.6. Yerel yoğunluk yaklaşımı.....	23

2.1.7. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı.....	25
2.1.8. Yapay (pseudo) potansiyel metodu.....	27
2.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması.....	30
2.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi.....	32
2.3. Elastik Sabitlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması....	33
2.3.1. Teori.....	33
BÖLÜM.3	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	36
3.1. Giriş.....	36
3.2 Yapısal Özellikler.....	36
3.3. Elastik Özellikler.....	41
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

a	: Örgü sabiti
\vec{a}_i (i=Bir tamsayı)	: Örgü öteleme vektörleri
\vec{b}_i (i=Bir tamsayı)	: Ters örgü için yer değiştirme vektörleri
B_0	: Hacim modülü
B'_0	: Hacim modülünün birinci türevi
E_t	: Toplam enerji
E	: Young modülü
E_{dt}	: Değiş-tokuş potansiyeli
F	: Kuvvet
G	: Kayma modülü
\vec{G}	: Ters örgü vektörü
\hat{H}_{KS}	: Kohn-Sham hamiltoniyeni
N_0	: Kristaldeki birim hücre sayısı
$n(r)$: Herhangi bir durum için elektronik yük yoğunluğu
u_i	: i. atomun yer değiştirmesi
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
W	: Frekans

\vec{q}	: Dalga vektörü
$\rho(r)$: Taban durumu elektronik yük yoğunluğu
$\rho(w)$: Durum yoğunluğu
α	: Atomik kuvvet sabiti
ϕ	: Pseudo dalga fonksiyonu
Φ	: Kristalin potansiyel enerjisi
$\Phi_{\alpha\beta}$: Atomik kuvvet sabiti
Ψ	: Gerçek dalga fonksiyonu
Ω	: Kristal hacmi
ε	: Bir sistemi oluşturan parçalardan birinin enerjisi
ν	: Poisson oranı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Atomların Basit Kübik Yapıdaki Dizilişleri.....	1
Şekil 1.2.	x ve y Yönlerinde Tanımlanmış Örgüler.....	2
Şekil 1.3.	Örgü Temel Vektörleri.....	3
Şekil 1.4.	Üç Boyutta 14 Temel Örgü.....	4
Şekil 1.5.	Yüzey Merkezli Kübik Örgünün Geleneksel Birim Hücresi.....	5
Şekil 1.6.	Yüzey Merkezli Kübik Örgü İçin İlkel Birim Hücre.....	6
Şekil 1.7.	Anti-perovskite kristal yapı.....	6
Şekil 1.8.	Enerjinin atomlar arası uzaklığa bağlılığı.....	7
Şekil 1.9.	Boyuna genişleyen ve sıkışan dalganın yayılımı.....	13
Şekil 1.10.	Kayma zorlanmasında dalganın yayılımı.....	14
Şekil 1.11.	Elastik dalgalar için dispersiyon grafiği.....	16
Şekil 2.1.	Bir kristalin toplam enerjisini kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan bir bilgisayar programının akış çizelgesi...	22
Şekil 2.2.	Çekirdek, öz (kor) elektronları ve değerlik elektronlarından oluşmuş bir atom.....	28
Şekil 2.3.	Yapay potansiyel ve yapay dalga fonksiyonunu.....	30
Şekil 3.1.	MgCNi ₃ ve CdCNi ₃ için enerji-örgü sabiti grafiği.....	37
Şekil 3.2.	GaCNi ₃ ve InCNi ₃ için enerji-örgü sabiti grafiği.....	38
Şekil 3.3.	ZnCNi ₃ için enerji-örgü sabiti grafiği.....	39

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. İncelenen anti-peroksitlerin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri.....	40
Tablo 3.2. İncelenen anti-peroksitlerin elde edilen elastik sabitleri.....	41
Tablo 3.3. İncelenen anti-peroksitlerin hacim modülü(B), kayma modülü(G), young modülü(E) ve poisson oranları(ν).....	43

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk fonksiyon teorisi, anti-peroksitler, yapısal özellikler, elastik özellikler.

Bu tezde, anti-peroksit yapıda kristalleşen $MgCNi_3$, $CdCNi_3$, $InCNi_3$, $ZnCNi_3$ ve $GaCNi_3$ materyallerinin yapısal özellikleri düzlem dalga yapay potansiyel metodu, yoğunluk fonksiyon teorisinin yerel yoğunluk ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımları yardımı ile araştırıldı.

Bu çalışmanın seçilme nedeni $MgCNi_3$ ve $CdCNi_3$ 'ün süperiletken özellik göstermeleridir. Bu ilgi çekici özelliklerinde dolayı bu materyallere büyük bir ilgi gösterilmiştir. Ayrıca aynı kristale yapıya sahip ve metalik özellik gösteren $InCNi_3$, $ZnCNi_3$ ve $GaCNi_3$ malzemeleri üzerine yapılan çalışmalar da büyük bir artış gözlenmiştir. Bu sebeple onların yapısal ve elastik özelliklerinin incelenmesi önemlidir.

Çalışmada ilk olarak kristallerin yapısal özellikleri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldığında son derece iyi bir uyum gözlemlendi. Malzemelerin hacim modülleri karşılaştırıldığında $MgCNi_3$ 'nin diğerlerinden daha büyük bir hacim modülü olduğu belirlendi. Bu durumda incelenen kristallerin en sertinin $MgCNi_3$ olduğu tesbit edildi.

Yapısal özelliklere ek olarak, bu kristallerin elastik özellikleri de incelendi ve daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı. Elde edilen elastik sabitler incelendiğinde malzemelerin kübik yapıda dayanıklı olduğunu tesbit edildi. Böylece kristallerin kübik anti-peroksit yapıda kristalleştikleri doğrulandı. Bunu yanı sıra elastik parametrelerden yararlanarak malzemelerin kayma ve young modülleri ile poisson oranları hesaplandı. Elde edilen sonuçlar kristallerin kırılma ve esneklik özelliklerinden hangisinin baskın olduğunun belirlenmesinde kullanıldı. Son olarak kristallerin bağ yapıları ve metalik özellikleri elastik sabitlerden yararlanılarak belirlendi ve yorumlandı.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELASTIC PROPERTIES OF ANTI-PEROVSKITES MgCNi_3 , CdCNi_3 , InCNi_3 AND GaCNi_3 USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

SUMMARY

Keywords: Density functional theory, anti-perovskites, structural properties, elastic properties.

In this thesis, we have investigated the structural and elastic properties of the cubic anti-perovskite structure of MgCNi_3 , CdCNi_3 , InCNi_3 , ZnCNi_3 ve GaCNi_3 by employing the plane wave pseudopotential method, local density and generalized gradient approximation of the density functional theory, and a linear response approach.

The reason for choosing this topic is that MgCNi_3 and CdCNi_3 are superconductors. Due to these interesting properties there has been great interested in the study of structural and elastic properties of these materials. However, InCNi_3 , ZnCNi_3 and GaCNi_3 can exhibit a metallic character. Thus, it is important to determine structural and elastic properties of these crystals in order to succesfully apply them to technology.

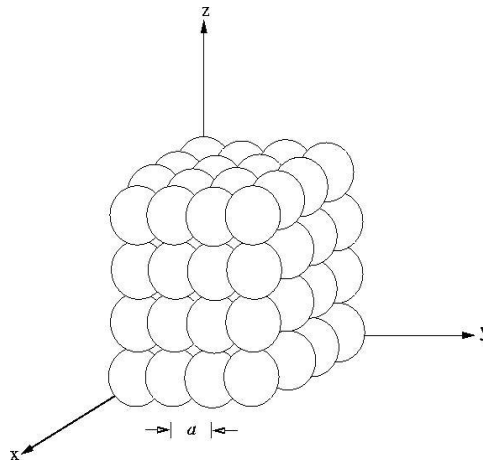
Firstly, we have investigated structural parameters for these materials. The calculated parameters are in good agreement with previous experimental and theoretical results. The calculated bulk modulus of MgCNi_3 is larger than other crystals. This situation shows that MgCNi_3 is hardest materials in anti-perovskites.

In addition to the structural properties, we have calculated discussed elastic constant for these crystals. The calculated parameters are in good agreement with previous experimental and theoretical findings. This results shown that this materials are crystalline cubic structure. We have also calculated shear modulus, young modulus and poisson ratio for this crystals. Finally we have discussed relationship between elastic constants and bond structure of materials. At the end of this thesis, our results have been discussed as well as the possible future works.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Kristal Nedir

Çevremizdeki birçok katı kristal yapıdadır. Fakat kristal yapıya en iyi örnek her zaman elmas olarak gösterilir. Bunun nedeni açıktır; çünkü elmasın dış görünüşü de kristaldir. Metaller de kristal yapıdadırlar. Fakat metaller, birçok kristalin yüksek sıcaklıkta iç içe geçmesinden oluştukları için dış görünüşleri kristale benzemez. Kısaca kristal, atomların periyodik bir şekilde dizildikleri katıdır [1]. Şekil 1.1’de atomların kübik yapıda oluşturdukları kristal gösterilmiştir. Biz kristalin üç boyutta sonsuza kadar olduğunu düşünürüz. Gerçekte kristaller sonlu yapılardır. Kristalin sonsuz olarak düşünülmesinin nedeni; yüzey etkilerinden uzaklaşmaktır. Bir kristalde atomlar Şekil 1.1’de görüldüğü gibi eşit aralıklarla dizilmişlerdir. Kısacası, bir atomun üzerine oturduğumuzda, atomun komşuluklarına bakarak nerede olduğumuzu söyleyemeyiz. Eğer kristalde bir atomdan başka bir atoma hareket edersek, hareket ettiğimiz farkına bile varmayız. Çünkü her atomun çevresi aynıdır. Bu yüzden kristaller geçiş simetrisine sahiptirler.

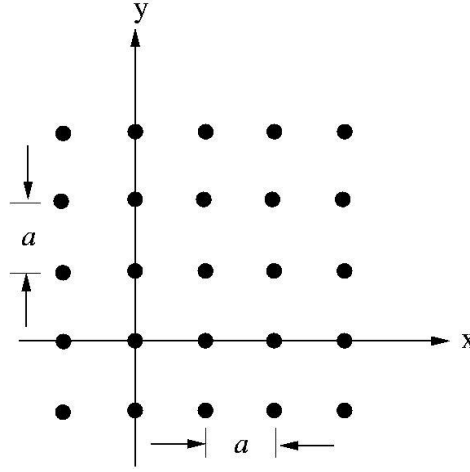


Şekil 1.1. Atomların basit kübik yapıdaki dizilişleri

1.2. Örgüler

Kristali daha iyi tanımlamak amacıyla hayal edilen noktalar grubuna örgü denir [2]. Bu noktalar grubu kristaldeki atomların pozisyonlarının bulunmasına yardımcı olur. Şekil 1.2’de bir düzlem örgü gösterilmiştir. Eğer her örgü noktasının yerine bir atom koyarsak iki boyutlu kristal elde etmiş oluruz.

Şekildeki bütün noktaların çevreleri aynıdır. Bunun sonucu olarak örgü, iki boyutta geçiş simetrisine sahiptir [2].



Şekil 1.2. x ve y yönlerinde tanımlanmış örgüler

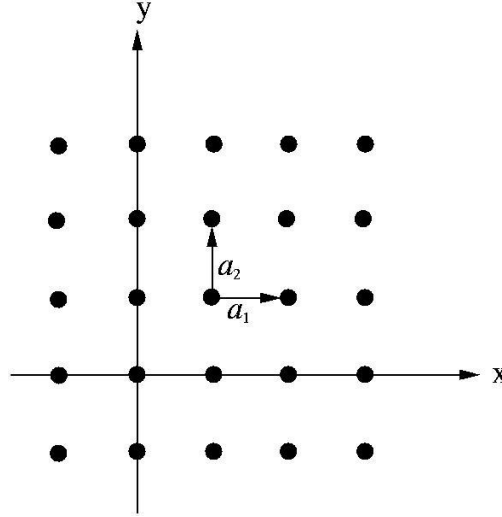
1.3. Temel Vektörler

Örgü içerisinde bizi bir noktadan diğer noktaya taşıyan vektöre örgü vektörü denir [2]. Örgü vektörü \vec{R} ile gösterilir. İki boyutta örgü vektörü iki farklı vektörün (\vec{a}_1 ve \vec{a}_2) lineer bileşeni olarak yazılabilir. Bu \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine örgü temel vektörleri denir [2]. Bu vektörlerin seçimi tamamen keyfidir. Tek şart bunların lineer bileşenlerinin her zaman bir örgü noktasına karşılık gelmesidir. İki boyutlu bir örgü için Şekil 1.3’de gösterildiği gibi;

$$\vec{a}_1 = a\hat{i} \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = a_j \hat{j} \quad (1.2)$$

yazılabilir.



Şekil 1.3. Örgü temel vektörleri $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$

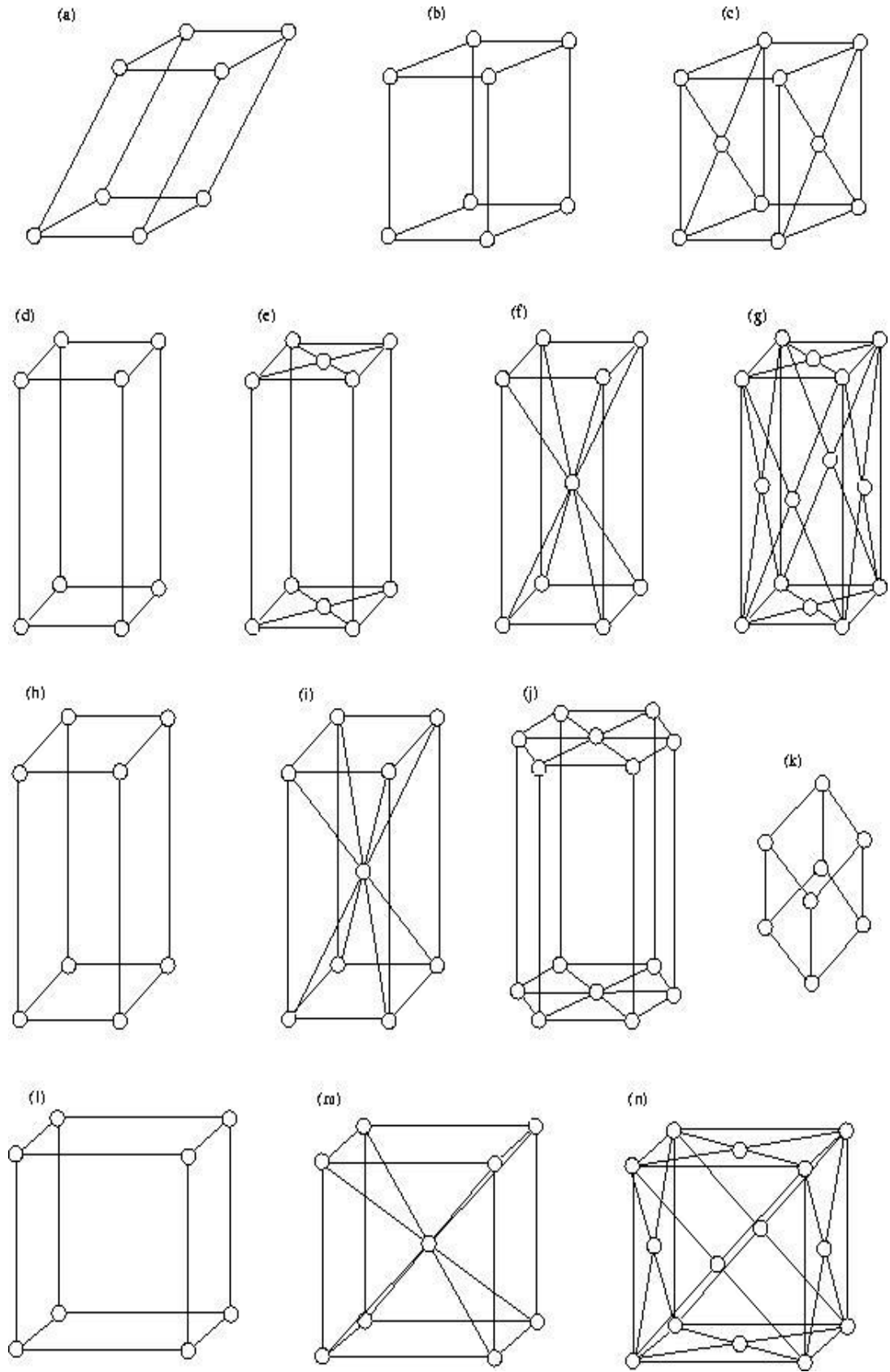
Bu vektörler cinsinden örgü vektörü;

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (1.3)$$

Olarak ifade edilir. n_1 ve n_2 pozitif-negatif tam sayılar ve sıfır değerini alabilir.

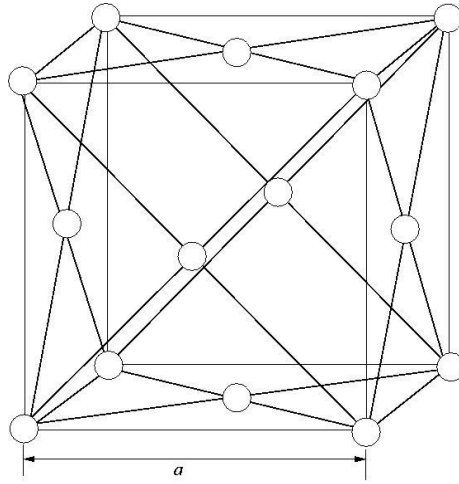
1.4. Üç Boyutta Örgüler

Üç boyutta 14 tane temel örgü vardır [1]. Bu örgüler Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Bu örgüler sırasıyla; triklinik (a), ilkel monoklinik (b), taban merkezli monoklinik (c), ilkel ortorombik (d), taban merkezli ortorombik (e), hacim merkezli ortorombik (f), yüzey merkezli ortorombik (g), ilkel tetragonal (h), hacim merkezli tetragonal (i), altıgen (j), trigonal (k), basit kübik (l), hacim merkezli kübik (m), yüzey merkezli kübiktir (n).



Şekil 1.4. Üç boyutta 14 temel örgü

Bu tezde çalışılan anti-perovksite yapıların örgüsü bu 14 örgüden en sonuncu olan yüzey merkezli kübik örgüdür. 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 1.5’de yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi gösterilmiştir. Bu hücredeki örgü noktalarını hesaplamaya çalışalım. 8 köşenin her biri 1/8 örgü noktası içerirken, 6 yüzün her biri 1/2 örgü noktası içerir. Böylece toplam 4 atom bu birim hücrede bulunur.



Şekil 1.5. Yüzey merkezli kübik örgünün geleneksel birim hücresi

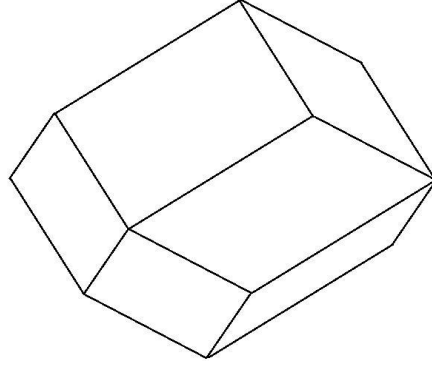
Tabii ki bu hücre, yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre değildir. Bir örgü noktası içeren ve hacmi $\frac{a^3}{4}$ olan ilkel birim hücre Şekil 1.6’da gösterilmiştir. Yüzey merkezli kübik örgü için temel örgü vektörleri;

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.4)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (1.5)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (1.6)$$

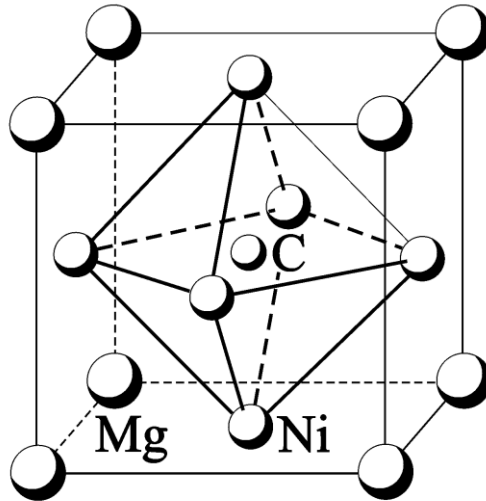
olarak verilir. $[1\ 1\ 0]$ yönündeki örgü atomları en yakın komşu atomlardır. En yakın komşu atom uzaklığı $\frac{a}{\sqrt{2}}$ olarak ifade edilir.



Şekil 1.6. Yüzey merkezli kübik örgü için ilkel birim hücre

1.5. Anti-perovskite Kristal Yapı

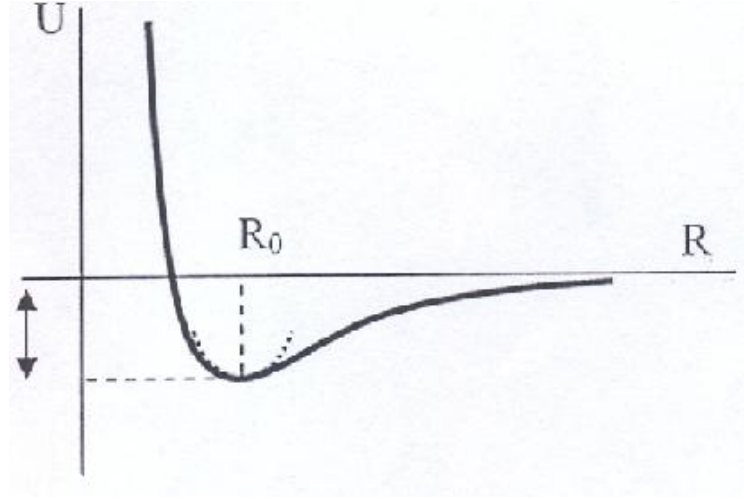
Şekil 1.7'de anti-perovskite kristal yapı görülmektedir. Bu yapının örgüsü yüzey merkezli kübik örgüdür. Birim hücrede 5 atom bulunmaktadır. Bu atomların konumları $Mg(0,0,0)$, $C(0.5,0.5,0.5)$, $Ni(0.0,0.5,0.5)$, $Ni(0.5,0.0,0.5)$, $Ni(0.5,0.5,0.0)$ olarak verilir.



Şekil 1.7. Anti-perovskite kristal yapı

1.6. Kübik Kristallerdeki Elastik Sabitleri ve Dayanıklılık Şartları

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



Şekil 1.8. Enerjinin atomlar arası uzaklığa bağlılığı

Minimum enerjii Taylor serisine açarak,

$$U(R) = U_0 + \left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (1.7)$$

ifadesini buluruz.

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

$$U(R) = U_0 + \frac{1}{2} k u^2 \quad (1.8)$$

Burada biz,

$$\frac{1}{2}k = \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R_0} \quad (1.9)$$

olarak belirledik ve $u = R - R_0$, R_0 denge konumundan bir atomun yer değiştirmesidir. Denklem (1.8)'in türevini alırsak, $F = -\frac{dU}{dR}$ bir atom üzerine etki eden F kuvvetini elde ederiz:

$$F = -ku \quad (1.10)$$

k sabiti atomlar arası kuvvet sabitidir. Denklem (1.10) bir atoma üzerine etki eden F kuvvetinin u yer değiştirmesi ile orantılı olduğunu gösteren Hooke kanununun en basit ifadesini gösterir. Bu kanun sadece küçük yer değiştirmeler için geçerlidir ve geri çağırıcı kuvvetin atomların yer değiştirmesine göre doğrusal olan bir doğrusal bölgeyi tanımlar.

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

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

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

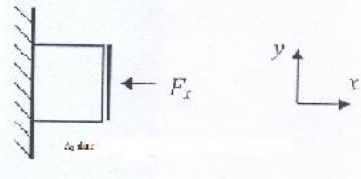
$$\sigma = \frac{F}{A} = -k \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{u}{L} = C\varepsilon \quad (1.11)$$

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

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

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

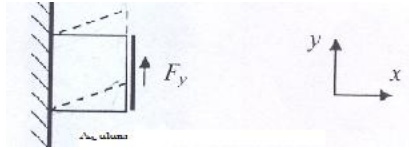
$$\sigma_{xx} = \frac{F_x}{A_x}$$



(1.12)

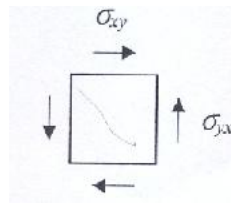
Kayma zoru ($\sigma_{xy}, \sigma_{yx}, \sigma_{xz}, \sigma_{zx}, \sigma_{yz}, \sigma_{zy}$)

$$\sigma_{yx} = \frac{F_y}{A_x}$$



(1.13)

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



Bu zor tensörü köşegen olduğundan,

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

(1.14)

Zorlanma bağıl atomik yer değiştirmeye belirlenir.

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{du_i}{dx_j} \quad (1.15)$$

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

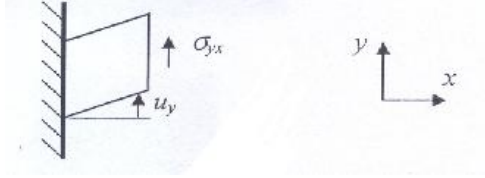
Sıkışma zorlanması ($\varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz}$)

$$\varepsilon_{xx} = \frac{du_x}{dx} \quad (1.16)$$

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

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

$$\varepsilon_{yx} = \frac{du_y}{dx} \quad (1.17)$$



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

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \frac{1}{2} \left(\frac{du_i}{dx_j} + \frac{du_j}{dx_i} \right) \quad (1.18)$$

C elastik sabitleri zor ve zorlanmayla lineer şekilde ilişkilidir.

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.19)$$

Denklem (1.19) Hooke kanununun genel ifadesidir. C matrisi en genel şekilde $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ bileşene sahiptir. Oysaki σ_{ij} ve ε_{ij} 'nin simetrik olması nedeniyle birbirinden bağımsız 6 bileşeni olduğu için sadece 36 tane elastik sabite ihtiyacımız vardır. Bu sabitler C_{mn} ile gösterilir. m ve n indisleri sıkıştırma bileşenleri için $1=xx$,

2=yy, 3=zz ve kayma bileşenleri için 4=yz ,5=zx, 6=xy olarak tanımlanır. Örneğin, $C_{11} = C_{xxx}$, $C_{12} = C_{xxy}$, $C_{44} = C_{yzyz}$. Bu nedenle Hooke kanununun genel şekli

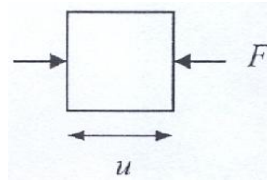
$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

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

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

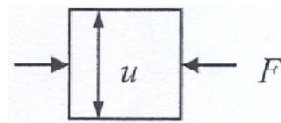
Sadece 3 tane bağımsız sabite sahibiz. Boylamsal sıkışma (Young's modülü):

$$C_{11} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{F/A}{u/L} \quad (1.22)$$



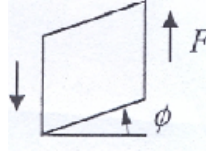
Enine genişleme:

$$C_{12} = \frac{\sigma_{xx}}{\varepsilon_{yy}} \quad (1.23)$$



Kayma modülü:

$$C_{44} = \frac{\sigma_{xy}}{\varepsilon_{xy}} = \frac{F/A}{\phi}$$



(1.24)

1.7. Kübik Kristallerde Elastik Dalgalar

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

Örgü titreşimlerini göz önüne aldığımız zaman üç ana yaklaşım yapılır.

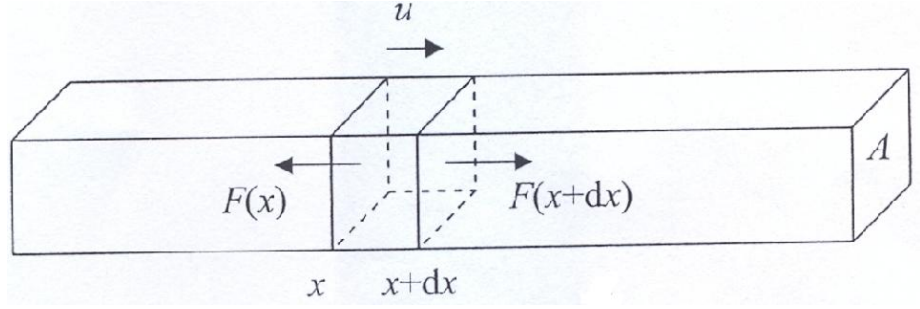
- Atomların yer değiştirmeleri son derece küçük alınır. Yani $u \ll a$, burada a örgü sabitidir.
- Atomlara uygulanan kuvvetlerin harmonik olduğu varsayılır. Yani yer değiştirmeyle orantılıdır. $F = -Cu$, bu harmonik bir osilatörü tanımlamak için kullanılan yaklaşımla aynıdır.
- Adyabatik yaklaşımın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

Örgünün kesikliği örgü titreşimlerinin açıklanmasında hesaba katılmalıdır.

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

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

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



Şekil 1.9. Boyuna genişleyen ve sıkışan dalganın yayılımı

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

$$\frac{md^2u}{dt^2} = \sum F \quad (1.25)$$

Bu ifade

$$(\rho A dx) \frac{d^2u}{dt^2} = F(x+dx) - F(x) \quad (1.26)$$

anlamına gelir.

$$\rho \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{1}{A} \frac{dF}{dx} = \frac{d\sigma_{xx}}{dx} \quad (1.27)$$

Burada sıkışma zoru σ_{xx} 'i tanımladık. Farzedelim ki dalga \hat{x} yönünde yayılsın Hooke kanunundan

$$\sigma_{xx} = C_{11} \epsilon_{xx} \quad (1.28)$$

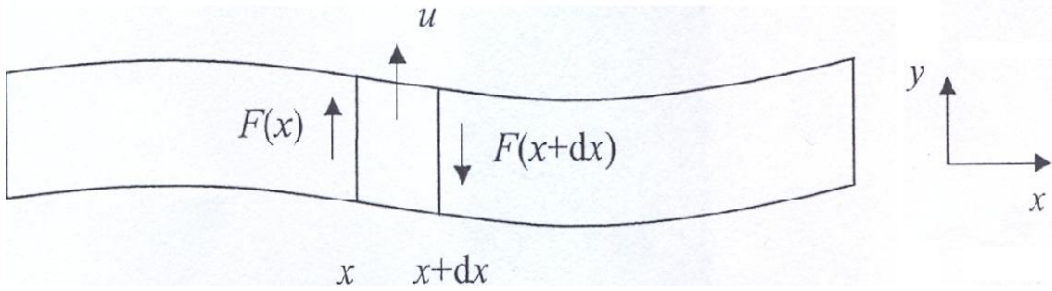
şeklinde yazabiliriz. C_{11} Young modülüdür. $\varepsilon_{xx} = \frac{du}{dx}$ olduğu için

$$\frac{d^2u}{dt^2} = \frac{C_{11}}{\rho} \frac{d^2u}{dx^2} \quad (1.29)$$

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

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

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



Şekil 1.10. Kayma zorlanmasında dalganın yayılımı

Bu durumda

$$\rho \frac{d^2u}{dt^2} = \frac{d\sigma_{xy}}{dx} \quad (1.30)$$

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

$$\sigma_{xy} = C_{44} \varepsilon_{xy} \quad (1.31)$$

bu nedenle (4.26) eşitliği;

$$\rho \frac{d^2 u}{dt^2} = C_{44} \frac{d\varepsilon_{xy}}{dx} = C_{44} \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (1.32)$$

şeklinde ifade edilir.

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{C_{44}}{\rho} \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (1.33)$$

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

$$\vec{u}(x, t) = A e^{i(qx - \omega t)} \hat{y} \quad (1.34)$$

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

y ve z yönlerinde ki yer değiştirmelerden kaynaklanan iki lineer bağımsız enine mod tanımlanır. $[00]$ yönü için bu modların hızları simetriden dolayı aynıdır ve V_T eşitliği ile verilir.

Normalde $C_{11} > C_{44}$, bu yüzden $V_L > V_T$ ' dir. Göz önüne alınan dalgalar $[00]$ yönündedir. Yani $q \parallel [00]$ dır. Diğer yönlerde ses hızı elastik sabitlerin bileşenlerine bağlıdır.

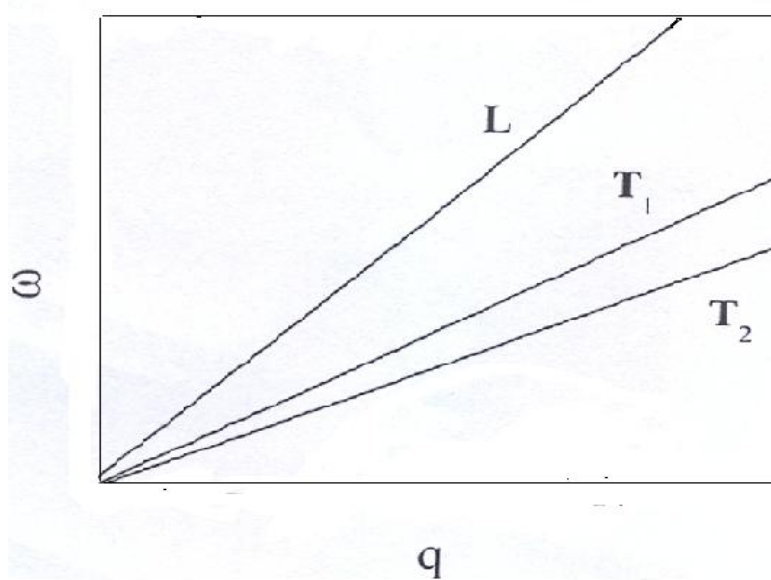
$$V = \sqrt{\frac{C_{eff}}{\rho}} \quad (1.35)$$

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

Mod	$q \parallel [00]^-$	$q \parallel [10]^-$	$q \parallel [11]^-$
L	C_{11}	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	$\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$
T_1	C_{44}	C_{44}	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$
T_2	C_{44}	$\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$	$\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$

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

$[00]^-$ ve $[11]^-$ yönleri için 2 enine mod dejeneredir. Yani V_T aynıdır.



Şekil 1.11. Elastik dalgalar için dispersiyon grafiği

BÖLÜM 2

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[3] ve Kohn-Sham[4] 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[Sri-99]. 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[5,3]:

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

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 enerjisi şu şekilde tanımlamışlardır[3]:

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

2.1.3. Enerji dönüşüm prensibi

Yukarıda yazdığımız en son eşitlikte verilen $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonu, yük yoğunluğu n 'ye bağlı olan bir dönüşüm prensibine uyar. Başka bir deyişle $E_{el}[V_{dış}, n]$ fonksiyonunun minimum değeri yani temel hal enerjisi sadece bir tek yoğunluk için $n(r)=\rho(r)$ olduğunda sağlanır[5,6]. Diğer hiçbir $n(r)$ değeri bu duruma karşılık gelmez.

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

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

olarak yazılabilir[7]. Böylece diğer $n(r)$ değerlerine karşılık gelen Ψ' dalga fonksiyonlarının enerjileri ile, $\rho(r)$ temel hal yoğunluğuna karşılık gelen Ψ dalga fonksiyonunun enerjisi şu şekilde karşılaştırılabilir:

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

Bu ifadeden açıkça,

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

olduğu görülmektedir. Burada $E_{el}[V_{dış}, \rho]$, $V_{dış}(r)$ potansiyeline sahip ve N elektrondan oluşan bir sistemin taban durumu enerjisidir[5,6].

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 3.3 ile verilen temel hal enerji dalga fonksiyonu

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

şeklini alır. Buradaki $G[\rho]$, 1965 yılında Kohn ve Sham tarafından aşağıdaki gibi iki kısım halinde tanımlanan $F[\rho]$ tipinde bir fonksiyondur[4].

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

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 3.8 ve denklem 3.9 birlikte yazılırsa, bir $V_{dış}$ potansiyeli için enerji,

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

olarak ifade edilir. Bu eşitlikte verilen enerji değerlerini bulmak için başlıca üç zorluk vardır[5]:

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[4].

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

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

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:

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

Bu eşitliğin bir çözümü,

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

şeklinde yazılabilir. Böylece denklem 3.11 aşağıdaki şekli alır:

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

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

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

Denklemdaki V_{KS} , Kohn-Sham potansiyeli olarak bilinen etkin bir potansiyeldir ve şu şekilde verilir[4]:

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

Burada V_{H} Coulomb potansiyelidir. Aşağıdaki şekilde tanımlanan

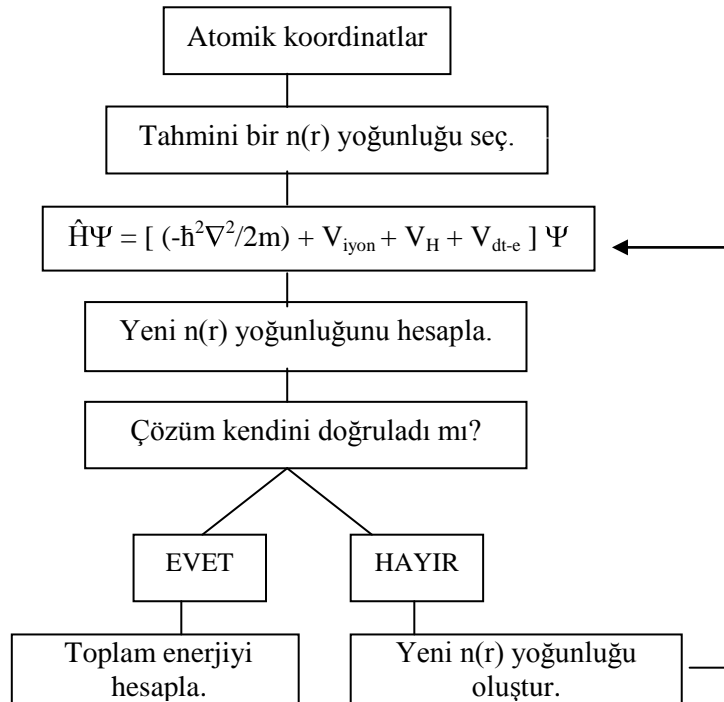
$$V_{dt-e}(r) = \frac{\partial E_{dt-e}[n]}{\partial n(r)} \quad (2.18)$$

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

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

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

olarak yazılabilir. Denklem 3.19'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[4]. Bu doğrulama işlemi Şekil 3.1'de verilen algoritma diyagramıyla açıkça gösterilmiştir[8,9].



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

2.1.6. 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[5,6,10]. Böylece $\rho(r)$ sistem içinde çok az değişir ve aşağıdaki yaklaşımı yapmak mümkün hale gelir:

$$\begin{aligned} E_{dt-e}[\rho] &\cong \int dr \rho(r) \varepsilon_{dt-e}[\rho(r)] \\ &\cong \int dr \rho(r) \left[\varepsilon_{dt}[\rho(r)] + \varepsilon_e[\rho(r)] \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wigner (1938)(Ryd biriminde)[11]

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

ifadesini önermiştir. Ceperley ve Alder[92], Perdew ve Zunger[93] belirledikleri parametreleri kullanarak, polarize olmamış bir elektron gazı için Hartree biriminde aşağıdaki sonucu bulmuşlardır.

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

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

2.1.7. Genelleştirilmiş Gradyan yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımının başarısı, bir adım daha gidilerek genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (generalized gradient approximation)(GGA) oluşmasına imkan sağlamıştır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımına ek olarak, her noktada elektronik yük yoğunluğunun (ρ) yanı sıra bu yoğunluğun $|\nabla\rho|$ olarak ifade edilen gradyanının da hesaplanması gerektiği fikrini temel alır. Bu durumda denklem 2.21 aşağıdaki şekilde yazılabilir[12].

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

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.

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

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.

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

Sonuç olarak F_x 'in ilk terimleri analitik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[12,12].

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

Buna benzer olarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının farklı formları için çok sayıda düzeltme fonksiyonu tanımlanabilir[96-98]. Bu çalışmada bu formlardan Perdew, Burke ve Enzerhof'un birlikte geliştirdikleri PBE kullanılmıştır[98]. 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 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[99].

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(\rho)}{\epsilon_x^{LDA}(\rho)} (1 - 0.21951s_1^2 + \dots)$$

Büyük dereceli gradyanlar için karşılıklı etkileşme enerjisinin katkısı da azalır.

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

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

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

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

Bu yaklaşım çok yaygın olarak kullanılmakla birlikte bazı eksiklikleri bulunmaktadır[14]. White ve Bird'in 1994 yılında tanımladıkları enerji ve potansiyel ifadelerinde bu eksiklikler giderilmiş ve daha doğru sonuçlara ulaşılmasına olanak sağlanmıştır[15]. Bu yaklaşıma göre değiş-tokuş ve karşılıklı etkileşme enerjisi

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

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

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

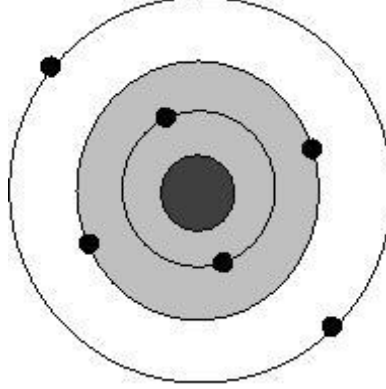
formülüyle verilebilir. Bu şekilde bir tanımlama hesaplamalarda daha doğru sonuçlara ulaşılmasını sağlamaktadır[14].

2.1.8. Yapay (Pseudo) potansiyel metodu

Yapay potansiyel metodunun temel unsurları 1966'da Harrison[16] tarafından yazılan kitapta, ve 1970'de Cohen ve Heine'nin ortak çalışması[17] 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[5]. 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 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 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 kurları hiçbir rol oynamaz. Böyle bir sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için aşağıdaki gibi bir Schrödinger denkleminde yararlanılabilir.

$$H\Psi = \epsilon\Psi \quad (2.28)$$

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 kurlarından kaynaklanan ϕ_c fonksiyonlarının toplamı şeklinde,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir[5]. Eşitliğin sağ tarafında görülen b_c katsayıları Ψ ile ϕ_c 'nin,

$$\langle \Psi | \phi_c \rangle = 0 \quad (2.30)$$

şeklinde ortogonal olmalarını sağlayan normalizasyon sabitleridir. Böylece denklem 3.29 ve 3.30'dan yararlanarak denklem 3.28'i yeniden yazarsak,

$$H\phi + \sum_c (\epsilon - E_c | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \phi = \epsilon\phi \quad (2.31)$$

olur. Son denklemdeki E_c ifadesi, kor bölgesindeki öz değerlerden biridir. Bulunan son eşitlikten aşağıdaki gibi iki denklem yazılabilir[5]:

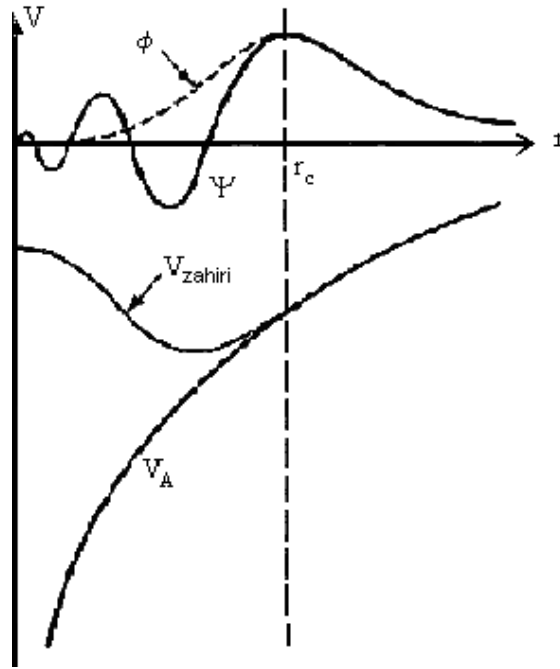
$$(H + V_R)\phi = \epsilon\phi \quad (2.32)$$

$$(T + V_{ps})\phi = \epsilon\phi \quad (2.33)$$

Yukarıdaki ilk denklemde tanımlanan V_R , itici bir potansiyel operatörüdür. İkinci denklemdeki V_{ps} potansiyeli ise, 1959 yılında Phillips ve Kleinman'ın yaptıkları çalışmalar[104] ile, onlardan bağımsız olarak Antoncik tarafından yapılan çalışmalar[105] sonucunda aşağıdaki gibi tanımlanan bir operatördür[5]:

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (2.34)$$

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. 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.



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 özbölge dışında iki potansiyel ve dalga fonksiyonu birbirinin aynısıdır

2.1.9. Kohn-Sham eşitliklerinin momentum uzayına taşınması

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

$$(T + V_{ps})\phi_{q,n}(r) = \epsilon_{q,n}\phi_{q,n}(r) \quad (2.35)$$

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[18,10]:

$$V_{ps}(r) = \sum_{\vec{G}} V(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.36)$$

Son denklemdaki \vec{G} , ters örgü vektörüdür ve $V(\vec{G})$ ise V_{ps} 'nin Fourier katsayılarını temsil eder. Kohn-Sham eşitliklerini zahiri potansiyellerle çözmek, elektron dalga

fonksiyonlarını bulmak için standart bir yaklaşımdır. Bu tezde dalga fonksiyonları düzlem dalgaların lineer bir kombinasyonu olarak ele alınmıştır. Zahiri potansiyelde istenen yakınsama, düzlem dalgaların sayısını düzenli bir şekilde artırarak sağlanabilir. N bandındaki, \vec{q} dalga vektörüne sahip bir elektron için düzlem dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\phi_{q,n}(\vec{r}) = \frac{1}{N_0\Omega} \sum_{\vec{G}} A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.37)$$

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 3.36 ve 3.37 eşitlikleri, denklem 3.35'te yerlerine yazılıp düzenlenirse,

$$\sum_c A_{q,n}(\vec{q} + \vec{G}) \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} + \sum_{\vec{G}'} V(\vec{G}') e^{i(\vec{G}' \cdot \vec{r})} - \epsilon_{q,n} \right\} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} = 0 \quad (2.38)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade,

$$\sum_c A_q(\vec{q} + \vec{G}) \left[\left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right] = 0 \quad (2.39)$$

olarak da yazılabilir. Bu eşitliğin önemli sonuçları aşağıdaki gibi bir determinantın çözülmesiyle elde edilir[18,10].

$$\left| \left\{ \frac{\hbar^2(\vec{q} + \vec{G})^2}{2m} - \epsilon_{q,n} \right\} \delta_{G,G'} + V_{ps}(\vec{G}' - \vec{G}) \right| = 0 \quad (2.40)$$

2.2. Hellman-Feynman Teoremi ve Enerjinin Birinci Türevi

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

$$F_i = -\frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (2.41)$$

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

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (2.42)$$

şeklinde tanımlanabilir. Buradaki \hat{H}_{KS} , daha önce 2.1.5 kısmında tanımlanan Kohn-Sham Hamiltoniyenidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece kuvvet ifadesi,

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

$$F_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \right\rangle \quad (2.43)$$

şeklini alır[5]. Bununla birlikte, \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur:

$$\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi \quad (2.44)$$

Bu eşitlikten yararlanarak Denklem 2.66,

$$F_i = -[E \langle \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle] \quad (2.45)$$

şeklinde basitleştirilerek yazılabilir. Bu ifadenin ilk iki terimi,

$$E \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.46)$$

şeklinde yazılabilir. Son denklemdaki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabittir ve türevi de sıfırdır. Böylece enerjinin birinci türevi, aşağıdaki gibi yazılabilen, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur[6]:

$$F_i = - \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial x_i} | \Psi \rangle \quad (2.47)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir[107,108]. Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak, temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

2.3. Elastik Sabitlerinin Yoğunluk Fonksiyon Teorisiyle Hesaplanması

2.3.1. Teori

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

$$\Delta E = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.48)$$

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

$$\begin{vmatrix} a_1' \\ a_2' \\ a_3' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{vmatrix} \cdot I + \varepsilon \quad (2.49)$$

ile verilen zorlama altındaki yeni vektöre dönüşür. ε , zorlanma tensörüdür. Zorlama vektörü e ile

$$\varepsilon = \begin{vmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{vmatrix} \quad (2.50)$$

şeklinde ilişkilidir.

Elastik sabitleri hesaplamak için kübik kristal üzerine uygulanan aşağıdaki 8 modülü kullanabiliriz.

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \quad (2.51)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (2.52)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.53)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.54)$$

5.Mod: Tetragonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlanma $e = (\delta, \delta, (1+\delta)^{-2}, -1, 0, 0, 0)[5]$

$$\frac{\Delta E}{V} = 6\hat{C}\delta^2 + O(\delta^3) \quad (2.55)$$

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

6.Mod: Ortogonal sistemde hacmin korunmasından meydana gelen zorlanma $e=(\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2), 0, 0, 0, 0) [5]$

$$\frac{\Delta E}{V} = 2\hat{C}\delta^2 + O(\delta^4) \quad (2.56)$$

7.Mod: Monoklinik sistemdeki zorlama gücü

$e=(0, 0, \delta^2/(4-\delta^2), 0, 0, \delta)[5,10]$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 + O(\delta^4) \quad (2.57)$$

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

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (2.58)$$

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

BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Giriş

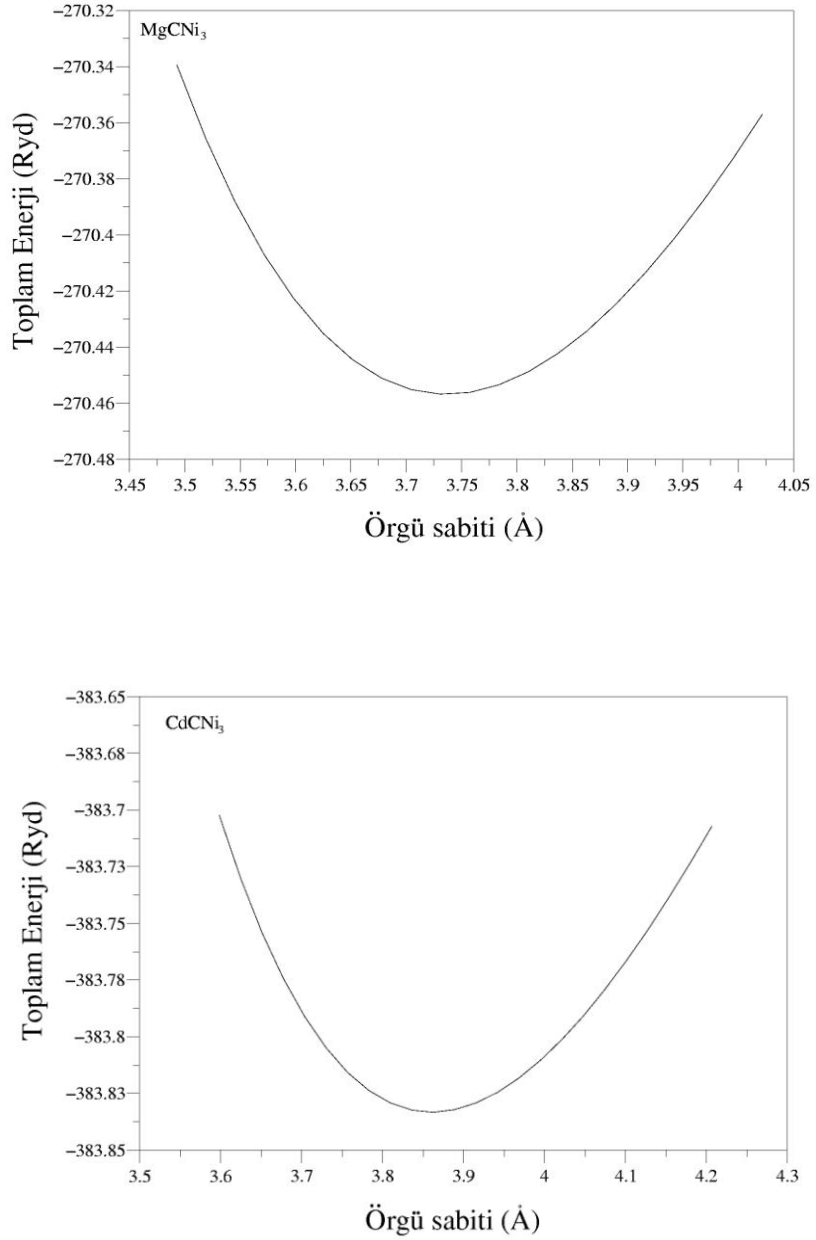
Son yıllarda oksit içermeyen peroksitlerden (anti-peroksit) $MgCNi_3$ için 8 K'de süper iletkenliğin bulunmasından sonra bu yapılara olan ilgi son derece artmıştır. Bu durum benzer yapılar olan $CdCNi_3$, $GaCNi_3$, $InCNi_3$ ve $ZnCNi_3$ üzerine olan çalışmaları da artırmıştır. Yapılan çalışmalarda $CdCNi_3$ materyalinin 3 K'de süper iletkenlik gösterdiği bulunmuştur. İncelenen diğer materyallerden $GaCNi_3$ ve $ZnCNi_3$ ise metalik özellik gösterirlerken, $InCNi_3$ ferromanyetik özellik göstermektedir.

Bu bölümde incelenen anti-peroksitlerin yapısal özellikleri hesaplama sonuçları sunulmuş ve tartışılmıştır. Sonrasında aynı materyallerin elastik özellikleri ele alınmış ve bulunan sonuçlar önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

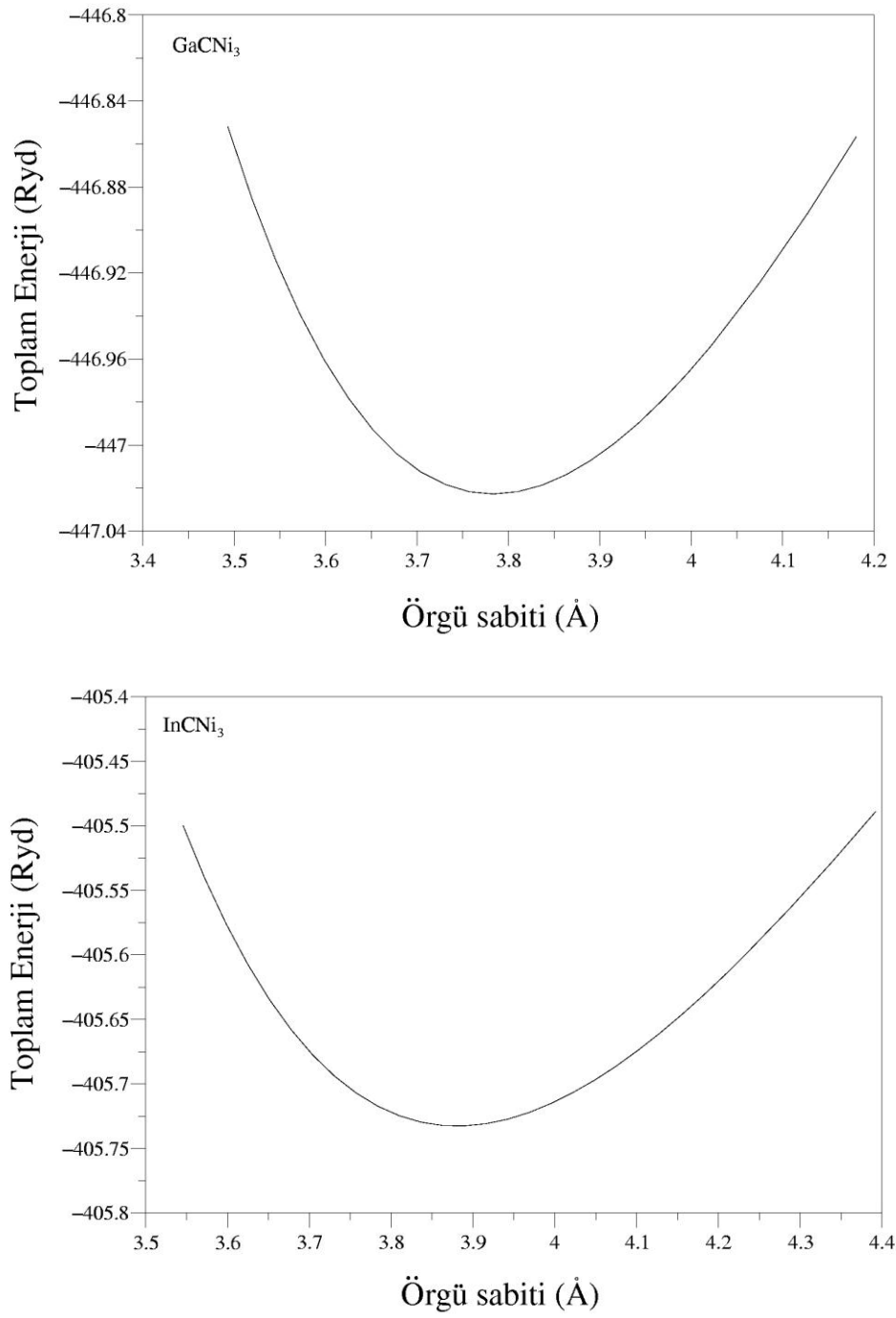
3.2. Yapısal Özellikler

Bir kristalin toplam enerjisinin bulunması oldukça önemlidir. Çünkü toplam enerjinin belirlenmesi sonucunda materyalin fiziksel özelliklerinin de tayini mümkün olur. Yapısal parametrelerin belirlenmesi amacıyla her bir materyal için, farklı örgü sabiti değerlerinde toplam enerjiler hesaplanarak malzemenin minimum enerjiye sahip olduğu değer denge durumu örgü parametresi olarak alınır. Şekil 3.1'de $MgCNi_3$ ve $CdCNi_3$ için elde edilen toplam enerji-örgü sabiti grafikleri görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi hesaplanan örgü sabitleri değerleri sırasıyla 3.750 Å ve 3.863 Å'dur. Bu değerler deneysel bulgular olan 3.807 Å ve 3.844 Å değerleri ile oldukça uyumludur. Deneysel değerlerden sapmalar da sırasıyla % 1 ve % 0.4 civarındadır. Bu durum elde edilen sonuçların uygunluğunu açıkça göstermektedir. $GaCNi_3$ ve $InCNi_3$ için elde edilen enerji-örgü sabiti grafiği Şekil

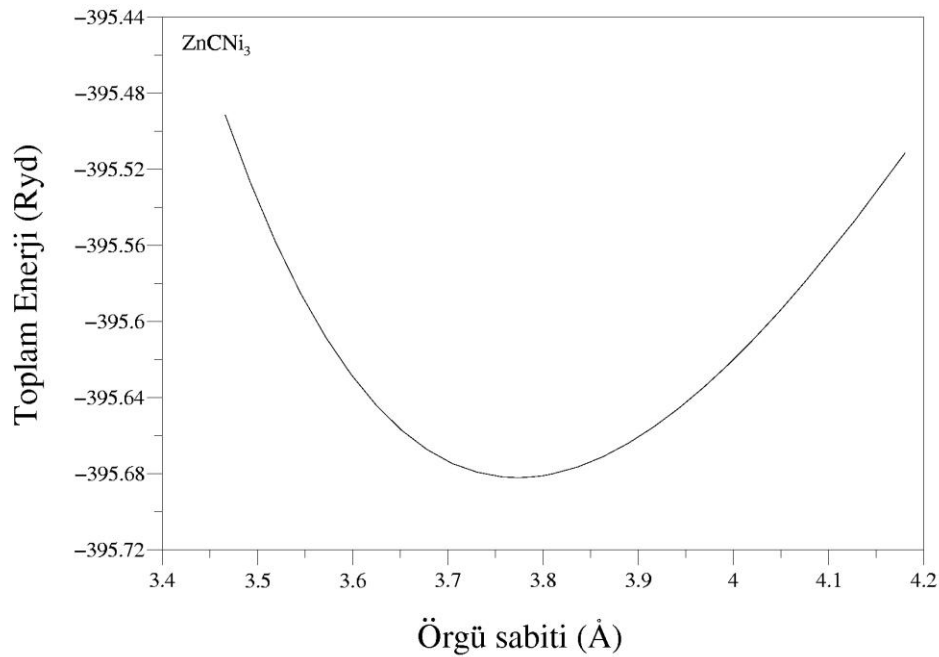
3.2’de görülmektedir. Belirlenen örgü sabiti değerleri sırasıyla 3.782 Å ve 3.880 Å’dur. Deneysel değerlerle (3.604 Å ve 3.784 Å) karşılaştırıldığında iyi bir uyum olduğu görülmektedir. Son incelenen materyal olan ZnCNi_3 ’ün grafiği ise Şekil 3.3’te görülmektedir. Belirlenen örgü sabiti 3.880 Å’dur. Bu değer diğer teorik değerlerle Tablo 3.1’de karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.1. MgCNi_3 ve CdCNi_3 için enerji-örgü sabiti grafiği



Şekil 3.2. GaCNi₃ ve InCNi₃ için enerji-örgü sabiti grafiği



Şekil 3.3. ZnCNi₃ için enerji-örgü sabiti grafiği

Örgü sabiti parametresine ek olarak materyallerin hacim modülleri ve hacim modüllerinin basınca göre türevleri aşağıdaki Murnaghan eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir:

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

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

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

Tablo 3.1.'de incelenen anti-peroksitlerin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar daha önceki deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değerlerin deneysel ve teorik değerlere uyumlu olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 3.1. İncelenen anti-peroksitlerin örgü sabiti (a), hacim modülü (B) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B') değerleri

Materyal	a (Å)	B (Mbar)	B'
MgCNi₃	3.750	2.020	4.49
Teorik[20]	3.738	2.079	4.44
Teorik[20]	3.770	2.100	-
Teorik[22]	3.760	-	-
DeneySEL[21]	3.807	-	-
DeneySEL[19]	-	2.678	4.00
CdCNi₃	3.863	1.773	4.51
Teorik[20]	3.871	1.826	4.77
Teorik[23]	3.867	1.883	-
Teorik[22]	3.867	1.528	-
DeneySEL[25]	3.844	-	-
GaCNi₃	3.782	1.930	5.09
Teorik[23]	3.790	-	-
DeneySEL[27]	3.604	-	-
InCNi₃	3.880	1.838	5.16
Teorik[23]	3.881	1.875	-
Teorik[26]	3.880	1.856	4.74
DeneySEL[8]	3.784	-	-
ZnCNi₃	3.773	1.904	4.90
Teorik[22]	3.772	1.770	-
Teorik[28]	-	2.510	-

Hacim modülü maddenin sertliğinin bir göstergesi olduğundan incelenen materyaller içerisinde MgCNi₃'ün 2.02 Mbar hacim modülü ile en sert malzeme olduğu söylenebilir. Bu durumda bu materyalin atomları arası mesafenin de diğerlerinden daha küçük olması beklenir. Malzemelerin örgü sabitleri karşılaştırıldığında MgCNi₃'ün en küçük değere sahip olduğu görülür.

3.3. Elastik Özellikler

İncelenen kübik materyallerin elde edilen elastik sabitler Tablo 2’de görülmektedir. Bilindiği gibi bu malzemeler kübik yapıda kristalleşmektedirler. Bir kristalin kübik yapıda dayanıklılığında $(C_{11}-C_{12}) > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ ve $(C_{11}+2C_{12}) > 0$ olmalıdır. Tabloya bakıldığında bulunan sonuçların bu ifadeleri sağladıkları görülür. Bu durumda kristallerin kübik yapıda bulunabilecekleri sonucuna ulaşılır. Aynı zamanda hacim modülü için de $C_{12} < B < C_{11}$ olmalıdır. Bu durum da Tablo 3.1 ile Tablo 3.2 karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.

Tablo 3.2. İncelenen anti-peroksitlerin elde edilen elastik sabitleri

Materyal	C_{11} (Mbar)	C_{12} (Mbar)	C_{44} (Mbar)
MgCNi₃	3.732	1.163	0.479
Teorik[20]	3.487	0.840	0.488
Teorik[21]	3.424	0.814	0.445
Teorik[22]	3.095	1.018	0.426
CdCNi₃	3.216	1.051	0.601
Teorik[23]	3.115	1.267	0.572
Teorik[20]	3.372	1.053	0.574
Teorik[22]	2.550	1.017	0.584
GaCNi₃	3.438	1.176	0.434
InCNi₃	3.010	1.254	0.478
Teorik[23]	3.684	0.970	0.432
ZnCNi₃	3.398	1.157	0.330
Teorik[22]	3.195	1.057	0.394

Tüm materyaller için ayrıca $B > C' > C_{44}$ olduğu görülmektedir. Bu durum da malzemelerin kübik anti-peroksit yapıda kristalleştiklerinin bir diğer göstergesidir. Burada $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ ifadesi tetragonal deformasyonu gösterirken, C_{44} ise ortorombik deformasyonu göstermektedir. Tabloda C_{11} değerlerinin C_{12} değerlerinden son derece büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi C_{11} 'in en yakın komşu etkileşimlerinin sonucu ortaya çıkmasındandır.

Kübik örgülerde iki farklı kayma modülü hesabı mümkündür. Bunlar Voigh [29] ve Reuss [30] tarafından belirlenmiştir. Kayma modülleri

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

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

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

$$E = \frac{9BG}{3B + G}$$

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

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

Tablo 3.3. İncelenen anti-peroksitlerin hacim modülü (B), kayma modülü (G), young modülü (E) ve poisson oranları (ν)

	B	G	E	ν	B/G
MgCNi₃	2.020	0.720	1.854	0.340	2.78
Teorik[21]	2.025	0.955	2.477	0.296	2.12
Teorik[22]	1.710	0.615	1.681	0.253	2.78
Teorik[20]	1.722	0.738	1.937	0.313	2.33
DeneySEL [24]	1.505	0.579	1.541	0.330	2.59
ZnCNi₃	1.904	0.55	1.121	0.401	3.46
Teorik[22]	1.770	0.596	1.670	0.258	3.13
GaCNi₃	1.876	0.644	1.734	0.345	2.91
CdCNi₃	1.871	0.762	2.013	0.320	2.45
Teorik[20]	1.826	0.763	2.010	0.317	2.39
Teorik[23]	1.883	0.694	1.854	0.336	2.71
Teorik[22]	1.528	0.651	1.640	0.248	2.34
InCNi₃	1.848	0.611	1.651	0.351	3.02
Teorik[23]	1.877	0.698	1.852	0.335	2.68

Malzemelerin plastik özellikleri ile elastik modülleri arasında bir ilişki mevcuttur. Kayma modülü G plastik deformasyona olan direnci gösterirken, hacim modülü B ise kırılmalığa olan direnci gösterir. Materyallerde B/G oranı onun esnekliğinin ve kırılmalığının bir göstergesidir. Bir malzeme için kritik B/G değeri 1.75'tir. Elde edilen sonuç bu değerden daha düşükse materyal kırılmal yapıya sahiptir denebilir [31]. $B/G > 1.75$ ise malzeme kırılmalıktan uzaklaşmış demektir. İncelenen malzemelere bakıldığında B/G oranlarının kritik değerin üstünde olduğu görülmektedir. Bu durumda materyallerin kırılmalıktan ziyade esnekliğe yakın olduğu söylenebilir.

Benzer şekilde C, Si ve Ge için B/G oranları hesaplandığında yarıiletkenler için sırasıyla 0.825, 1.471 ve 1.288 bulunur [32]. Günlük hayattan da bildiğimiz gibi bu malzemeler kırılmaldırlar. Elde edilen sonuçlar da bunu doğrulamaktadır.

Malzemelerin esneklik ve kırılmalıkları poisson oranları karşılaştırılarak da anlaşılabilir [33]. Buna göre bir materyalin poisson oranının kritik değeri $1/3$ 'tür. Seramik gibi kırılmalık malzemelerde bu oran $1/3$ 'ten küçüktür. Tablo 3.3'e bakıldığında incelenen malzemelerin poisson oranları $1/3$ 'ten büyüktür. Fakat bu farkın çok büyük olmadığı görülmektedir. Bu nedenle malzemelerin kırılmalıklardan ziyade esneklik özelliklerinin baskın olduğu söylenebilir.

Malzemelerin esneklik özelliklerinden atomik bağlanmalarının nasıl olduğu anlaşılabilir. Malzemenin esnek ya da kırılmalık karaktere sahip olduğu onun atomik bağlanmasının açılal karakterli olup olmadığı ile ilişkilidir [34]. Bu durum Cauchy basıncı olarak bilinen C_{11} - C_{44} ile belirlenebilir. Metalik bağlanmada tipik olarak Cauchy basıncı pozitifdir. Diğer yandan açılal karakterli yönlü bağlanmada bu fark negatiftir. İncelenen malzemeler için Tablo 3.2'ye bakıldığında bu farkların pozitif olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle malzemelerin metalik özellik gösterdikleri söylenebilir. Literatürde Al ve Ni gibi esnek malzemelerde de Cauchy basıncı değeri pozitif bulunmuştur. C, Si ve Ge gibi yarıiletkenlerde ise C_{11} - C_{44} farkı negatiftir. Bu durumda bağın metalik özellikten daha ziyade kovalent özellik göstermesi beklenebilir.

Bu çalışmada anti-peroksit yapıda kristalleşen malzemelerin yapısal ve elastik özelliklerinin inceleme sonuçları sunuldu ve tartışıldı. Daha ileri çalışmalar bu materyallerin elektronik, titreşim ve elektron-fonon özellikleri üzerine yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KITTEL C., 'Introduction to Solid State Physics' John Wiley&Sons, Inc., 1986
- [2] STOKES H., 'Solid State Physics', Massachusetts, 1987.
- [3] HOHENBERG P., KOHN W., Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 136:B864-B867, 1964
- [4] KOHN W., SHAM L. J., Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140:A1133-A1138, 1965
- [5] SRIVASTAVA, G. P., The physics of phonons. Adam Hilger: Bristol, 1990.
- [6] BARONI, S., DE GIRONCOLI, S., DAL CARSO, A., GIANNOZZI, P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.* 73:515-562, 2001
- [7] KOHN, W., Improvement of rayleigh-ritz eigenfunctions. *SIAM Reviews*, 14:399-419, 1972
- [8] MING-FU LI, Modern semiconductor quantum physics. Chih-Tang S (ed); World Scientific: New York, 1995
- [9] PAYNE M. C., TETER M. P., ALLAN D. C., ARIAS T. A., OANNOPOULOS J. D., 'Iterative minimization techniques for ab-initio total energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients', *Rev. of Mod. Phys.*, 64:1045-1097, 1992
- [10] GIANNOZZI, P., DE GIRONCOLI, S., PAVONE, P., BARONI, S., Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B*, 43:7231-7242, 1991
- [11] WIGNER, E. P., Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.* 34:678 – 685, 1938
- [12] PERDEW J. P., BURKE K., Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quant. Chem.* 57:309-319, 1996

- [13] 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
- [14] MARTIN R. M., Electronic Structure. Cambridge University Press: Cambridge, pp. 150-160, 2004
- [15] 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
- [16] HARRISON, W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, Benjamin Press.: New York, pp. 336, 1966
- [17] COHEN, M. L., HEINE, V., Solid state physics. Seitz F, Turnbull D (ed); Vol: 24 Academic Press: New York, 1970
- [18] TÜTÜNCÜ H. M. Lattice dynamics of semiconductors and their surfaces, PhD. Thesis, University of Exeter, 1998
- [19] Y. L. ZHANG, F. Y. LÌ, L. C. CHEN, J. LÌU, R. C. YU, Z. X. LÌU, W. YU, C. Q. JÌN, CHÌN. *Sci. Bull.* 48, 2287, 2003
- [20] S. Q. WU,, Z. F. HOU, Z. Z. ZHU, *Solid State Sci.*, 11, 251, 2009
- [21] G. VAÌTHEESWARAN, V.KANCHANA, A.SVANE, A.DELÌN, *J. Phys. Condens. Matter* 19,326214, 2007
- [22] I. R. SHEÌN, V. V. BANNÌKOV, A. L. IVANOVSKÌÌ, *Physics C*, 468, 1, 2008
- [23] I. R. SHEÌN, A. L. IVANOVSKÌÌ, *Phys. Rev. B*, 77, 104101, 2008.
- [24] B. ZHOU, R. J. WANG, Y. L. ZHANG, F.Y.LÌ, R. C.YU, C. Q. JÌN, CHÌN. *J. High Pressure Phys.* 17, 157, 2003
- [25] M. VEHARA, T. YAMAZAKÌ, T. KORÌ, T. KASHÌDA, Y. KÌMÌSHÌMA, I. HOSE, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 034714, 2007
- [26] S. Q. WU, Z. F. HOU, Z. Z. ZHU, *Physica B* 403, 4232, 2008
- [27] P. TONG, Y. P. SUN, X. B. ZHU, W. H. SONG, *Phys. Rev. B* 73, 245106, 2006
- [28] M. D. JOHANNES, W. E. PÌCKETT, *Phys. Rev. B* 70, 060507, 2004
- [29] W.VOÌGT, LEHRBUCH DER KRÌSTALLPHYSÌK, Teuber, Leipzig, 1928
- [30] A.REUSS, Z.ANGEW, *Math. Mech.*, 9, 49, 1929
- [31] S. F. POUG, *Phil.Mag.*,45, 823, 1954

- [32] S. Q. WANG, H. Q. YE, *J.Phys.:Condens.Matter*, 15,5307, 2003
- [33] I. N. FRANTSEVICH, F. F. VORONOV AND S. A. BOKUTA, 1983,
Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Hamdbook ed.
- [34] D. PETTIFOR, *Mater Sci. Technol.*, 8, 345,1992

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Elazığ'da tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 2004 yılında Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen İstanbul Ümraniye Final Dergisi Dershanesinde fizik öğretmeni olarak çalışmaktadır.