T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE BAZI KRİSTALLERİN ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MELEK YAVUZ

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ZEYNEL YALÇIN

İSTANBUL, 2018

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE BAZI KRİSTALLERİN ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek YAVUZ tarafından hazırlanan tez çalışması 19.06.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Zeynel YALÇIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Zeynel YALÇIN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Oya OĞUZ

Haliç Üniversitesi _____

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Deniz DEĞER ULUTAŞ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca yardımları ile beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Zeynel YALÇIN'a, çalıştığım konu ile ilgili bilgi ve birikimlerini bana aktaran hocam Prof. Dr. Fethi SOYALP'a teşekkür ederim.

Ayrıca bugüne kadar maddi ve manevi her konuda yanımda bulunan ve bana destek veren aileme de teşekkürlerimi borç bilirim.

Haziran, 2018

Melek YAVUZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ x

ÖZET xi

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2

TEMEL ÖZELLİKLER 4

2.1 Kristaller ve Kristalleşen Yapılar 4
2.1.1 Basit Kübik 6
2.1.2 Yüzey Merkezli Kübik 7
2.1.3 Cisim Merkezli Kübik 7
2.2 Brillouin Bölgesi 7
2.2.1 Basit Kübik 8
2.2.2 Yüzey Merkezli Kübik 8
2.2.3 Cisim Merkezli Kübik 9
2.3 Kristal Yapı Örnekleri 9
2.3.1 Sezyum Klorür (CsCl) Yapısı 10
2.3.2 Perovskite Yapı 10
2.4 Katıların Bant Kuramı 11
2.4.1 Elektronik Durum Yoğunluğu 12

2.5 Kristal Dinamiği 12
2.5.1 Tek Atomlu Lineer Örgünün Titreşim Hareketi 12
2.5.2 İki Atomlu Lineer Örgünün Titreşim Hareketi 15
2.5.3 Üç Boyutlu Kristallerin Titreşim Hareketi 16
2.6 Elastik Sabitler 16

BÖLÜM 3

TEORİ VE GENEL YAKLAŞIMLAR 19

3.1 Giriş 19
3.2 Çok Cisim Problemi 20
3.2.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı 20
3.2.2 Dalga Fonksiyonunu Temel Alan Metodlar 21
3.2.2.1 Hartree Yaklaşımı 21
3.2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı 22
3.2.3 Thomas-Fermi Yaklaşımı 23
3.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi 23
3.2.4.1 Khon-Sham Denklemleri 25
3.2.4.2 Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyoneli 27
3.2.4.3 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 27
3.2.4.4 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı 28
3.2.5 PseudoPotansiyeller 29
3.2.6 Kesme Enerjisi 32
3.2.7 Helman-Feynman Teoremi 32

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA 34

4.1 Yapısal Özellikler 35
4.2 Elektronik Özellikler 40
4.3 Elastik Özellikler 48
4.4 Titreşim Özellikleri 50

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER 58

KAYNAKLAR 61

ÖZGEÇMİŞ 67

SİMGE LİSTESİ

$\vec{T}$	Örgü öteleme vektörü
$\vec{a}_1$	İlkel öteleme vektörü
Ω	Birim hücre hacmi
Ω_{BZ}	Brillouin bölge hacmi
$\vec{G}$	Ters örgü öteleme vektörü
a	Örgü parametresi
B	Bulk modülü
B$'$	Bulk modülünün 1. türevi
ψ	Sistemin dalga fonksiyonu
$\widehat{H}$	Sistemin Hamiltonyeni
m_e	Elektronun kütlesi
M_I	Çekirdeğin kütlesi
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
N	Elektron sayısı
$F_{HK}[n]$	Hohenberg-Khon evrensel fonksiyonel
$E_{XC}(\vec{r})$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
$v_{XC}(\vec{r})$	Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli
Γ	Brillouin bölgesi merkez simetri noktası
G_H	Ortalama Shear modülü
E_F	Fermi enerjisi
σ	Yumuşatma parametresi

KISALTMA LİSTESİ

BK	Basit kübik yapı
BZ	Brillouin bölgesi
CC	Çiftlenmiş Topaklar
CI	Konfigürasyon etkileşmesi
CMK	Cisim merkezli kübik yapı
DOS	Durum yoğunluğu
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
H-F	Hartree-Fock Yaklaşımı
K-S	Kohn-Sham Teorisi
PBE	Perdew-Burke-Ernzernof Pseudopotansiyeli
PW91	Perdew-Wang Pseudopotansiyeli
W-S	Weigner-Seitz hücresi
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
YMK	Yüzey merkezli kübik yapı
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Yedi kristal sistemde 14 Bravais grupları [34] 6
Şekil 2. 2 Sezyum klorür kristal yapısı [36] 10
Şekil 2. 3 ABX3 Perovskite kristal yapısı [37] 10
Şekil 2. 4 Bant aralıklarına göre sınıflandırma 11
Şekil 2. 5 Tek Atomlu Lineer Örgü 13
Şekil 2. 6 Tek Atomlu Lineer Örgünün 1. Brillouin Bölgesindeki Fonon Dispersiyon Eğrisi 14
Şekil 2. 7 İki Atomlu Lineer Örgü 15
Şekil 2. 8 İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon eğrisi 16
Şekil 3. 1 İterasyon yöntemi (genel akış diyagramı) 26
Şekil 4. 1 YZn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi 36
Şekil 4. 2 ScZn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi 36
Şekil 4. 3 YIn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi 37
Şekil 4. 4 YRh bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi 37
Şekil 4. 5 $KZnF_3$ bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi 38
Şekil 4. 6 B2 yapısındaki YZn bileşiği için bant yapısı 41
Şekil 4. 7 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için bant yapısı 42
Şekil 4. 8 B2 yapısındaki YIn bileşiği için bant yapısı 42
Şekil 4. 9 B2 yapısındaki YRh bileşiği için bant yapısı 43
Şekil 4. 10 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için bant yapısı 43
Şekil 4. 11 B2 yapısındaki YZn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu 44
Şekil 4. 12 B2 yapısındaki ScZn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu 45
Şekil 4. 13 B2 yapısındaki YIn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu 45
Şekil 4. 14 B2 yapısındaki YRh bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu 46
Şekil 4. 15 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu 46
Şekil 4. 16 B2 yapısındaki YZn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi (Eğriler üzerindeki üçgen, kare ve çemberler deneysel verileri göstermektedir) 51
Şekil 4. 17 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi 52

Şekil 4. 18 B2 yapısındaki YIn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi.....52
Şekil 4. 19 B2 yapısındaki YRh bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi.....53
Şekil 4. 20 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi (Eğriler üzerindeki üçgen, kare ve çemberler deneysel verileri gösterir)....54
Şekil 4. 21 B2 yapısındaki YZn bileşiği için fonon durum yoğunluğu 54
Şekil 4. 22 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için fonon durum yoğunluğu.....55
Şekil 4. 23 B2 yapısındaki YIn bileşiği için fonon durum yoğunluğu 55
Şekil 4. 24 B2 yapısındaki YRh bileşiği için fonon durum yoğunluğu 56
Şekil 4. 25 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için fonon durum yoğunluğu 56
Şekil 4. 26 Γ simetri noktasında YZn ve ScZn bileşiklerinin atomik yer değiştirmeleri..57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4. 1 CsCl yapısında kristalleşen YZn, ScZn, YRh bileşiklerinin örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre 1. türevi ve Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu. 39
Çizelge 4. 2 Pm3m yapıdaki $KZnF_3$ bileşiğinin örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre 1. türevi. 40
Çizelge 4. 3 CsCl yapısında kristalleşen YZn, ScZn, YIn, YRh bileşiklerinin bulk modulü (GPa), elastik sabitleri (GPa), ortalama Shear Modülü (GPa) ve B/G_H değeri 49
Çizelge 4. 4 Pm3m yapısında kristalleşen $KZnF_3$ bileşiğinin bulk modulü (GPa), elastik sabitleri (GPa), ortalama Shear Modülü (GPa) ve B/G_H değeri..... 50

ÖZET

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE BAZI KRİSTALLERİN ELEKTRONİK VE TİTREŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melek YAVUZ

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeynel YALÇIN

Bu tezde, yoğunluk fonksiyonel teorisi ve düzlem dalga pseudopotansiyel metoduna dayanan ab-initio metodla bazı bileşiklerin (YZn, ScZn, YIn ve $KZnF_3$) yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri incelendi. Bileşiklerin örgü parametreleri, elektronik bant yapıları ve elektronik durum yoğunlukları, elastik sabitleri hesaplandı. Hesaplamalar sonucu bulunan değerler mevcut deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırıldı. Yoğunluk fonksiyonu pertürbasyon teorisi ile bileşiklerin fonon frekansları hesaplandı. Her bileşik için fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluk eğrisi çizildi. Elde edilen fonon frekansları mevcut deneysel veriler ile karşılaştırıldı. Kullanılan metodun bileşiklerin birçok özelliğini doğru tahmin ettiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: YZn, ScZn, YIn ve $KZnF_3$, yoğunluk fonksiyonel teorisi, elektronik yapı, elastik sabitler, fononlar

ABSTRACT

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

Melek YAVUZ

Department of Physics

PhD Thesis

Adviser: Prof. Dr. Zeynel YALÇIN

In this thesis, the structural, electronic, elastic and vibrational properties of some crystals (YZn, ScZn, YIn ve $KZnF_3$) were investigated by using ab-initio calculations within density functional theory and pseudopotantials method. For these compounds, lattice parameters, electronic band structure and electronic density of states, elastic constants were calculated. The obtained values were compared with the available experimental and theoretical data. Phonon frequencies for these compounds were calculated by using density functional perturbation theory. For each compound, full phonon dispersion curves and phonon density of states curves were plotted. The calculated phonon frequencies were compared with the previous experimental data. It was found that the method can be used predicted the many properties of compounds accurately.

Keywords: YZn, ScZn, YIn ve $KZnF_3$, density functional theory, electronic structure, elastic contants, phonons

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

CsCl yapısında kristalleşen intermetalik bileşikler, yüksek sertlik ve yüksek aşınma direnci, termal kararlılık gibi fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle diğer sıradan metallere göre üstün durumdadır. Fakat bu bileşiklerin oda sıcaklığında gevrek kırılma ve düşük sünek özellik göstermeleri, mühendislik alanında uygulamalarını kısıtlar. 2003 yılında CsCl (B2) yapıdaki nadir toprak elementi içeren intermetalik bileşiklerin oda sıcaklığında kırılmadan kolay şekil verilebilme özelliğine sahip olduğu Gschneidner ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [1]. Bulunan B2 yapıdaki yeni intermetalik bileşik sınıfının kristal yapısı, nadir toprak elementi ile geç geçiş metal yada erken p elementinden oluşur. Bu çalışmada yer alan ikili bileşikler (YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri) de nadir toprak elementine sahip intermetalik bileşiklerdir. Yukarıda da bahsedilen ilgi çekici özellikleri nedeniyle, bu türdeki malzemeler üzerinde birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. YIn ve YRh bileşiklerinin yapısal ve mekaniksel özellikleri çalışılmıştır [1,2,3] ve bu bileşiklerin CsCl yapıda kristalleştiği bildirilmiştir. Sc-Zn sistemlerinin faz diyagramları Palenzona ve Manfrinetti tarafından çalışılmıştır [4], kübik YZn kristalinin elastik sabitleri 4.2-300 K sıcaklık aralığında belirlenmiştir [5]. Elektronik yapılar, durum yoğunluğu ve kristal alan özellikleri YZn, YRh bileşikleri için çalışılmıştır [6]. YZn bileşiğinin oda sıcaklığındaki fonon dispersiyon eğrisi inelastik nötron saçılması ile ölçülmüştür [7]. Ayrıca YZn bileşiği için magnetoresistans, de Haas-van Alphen etkisi ve Hall etkisi ölçümleri ile Fermi yüzey topolojisi araştırılmıştır[8-10]. Son dönemlerde YZn bileşiğinin mekanik özellikleri, geçirimli elektron mikroskopisi

kullanılarak ölçülmüştür [11]. Bileşikler ile ilgili yapısal, elektronik ve elastik özellikler teorik çalışmalar da ab initio yaklaşımıyla farklı metodlar ile çalışılmıştır [12-17].

Tez çalışmasına konu olan ikili bileşiklerin dışında, perovskite yapıda kristalleşen $KZnF_3$ bileşiğinin yapısı incelenmiştir. ABF_3 kimyasal yapısına uygun olarak kristalleşen fluoro-perovskiteler temelde basit kübik yapıda kristalleşirler ve Pm3m uzay grubuna sahiptirler. ABF_3 yapısındaki perovskiteleri oluşturan elementlerden A, alkali metal, B ise toprak alkali metal yada geçiş metali olabilir. ABF_3 tipindeki perovskiteler çok geniş yelpazede gösterdikleri fiziksel özellikler (ferroelektriklik, süperiletkenlik, magnetorezistans özellikleri gibi..) ve optik özellikleri sebebiyle araştırmacılar araştırmacılar tarafından yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu malzemelerin fiziksel, manyetik ve optik özellikleri üzerine bir çok çalışma yapımıştır [18-23]. Literatürde $KZnF_3$ bileşiğinin deneysel olarak elastik sabitlerini, dinamik özelliklerini ve optik özelliklerini inceleyen çalışmalar bulunur [24-29]. Ayrıca yapısal, elektronik, elastik, optik ve termodinamik özellikler ab-intio yaklaşımı ile incelenmiştir [30-31].

Mevcutta ilgili bileşikler için birçok deneysel ve teorik çalışma bulunmasına rağmen ScZn bileşiğinin elastik, elektronik ve dinamik özellikleri deneysel yada teorik olarak araştırılmamıştır. Aynı şeklide YIn bileşiğini tam fonon dispersiyon eğrisi daha öncesinde teorik ve deneysel olarak elde edilmemiştir.

1.2 Tezin Amacı

Yukarıda belirtilen intermetalik bileşikler ve perovskite yapıların özellikleri ışığında bu çalışmada, YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve dinamik özellikleri gelecekteki araştırmalara temel hazırlayacak şekilde Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kullanılarak araştırılmıştır. Hesaplama sırasında bulunan sonuçlar teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. YFT'in malzemelerin özelliklerini yüksek doğruluk ile doğru tahminlediği görülmüştür.

1.3 Hipotez

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin malzemelerin yapısal, elektronik, elastik, dinamik, optik ve termodinimak özellikleri hakkında deneysel veriye ihtiyaç duymadan başarılı

ve doğru sonuçlar vermesi, son yıllarda teorinin araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmasını sağlamıştır. Bu çalışmada YFT ile bulunan sonuçlar, deneysel ve farklı teoriler ile karşılaştırıldığında bir çok malzeme özelliği için teorinin başarılı şekilde çalıştığı görülmüştür. Ayrıca bazı bileşikler için hesaplanan elastik sabitler, elektronik özellikler ve fonon dispersiyon eğrisi gelecek çalışmalara referans olacaktır.

BÖLÜM 2

TEMEL ÖZELLİKLER

Bu bölümde kristaller ve katıların temel özelikleri ile ilgili bilgiler, çeşitlli kitaplar ve makaleler derlenerek verilmiştir.

2.1 Kristaller ve Kristalleşen Yapılar

Pek çok katı, katıyı oluşturan atom, iyon ve molekülün düzgün ve tekrarlanan üç boyutlu desenler oluşturduğu bir kristal yapıya sahiptir. Bir kristalin tanımlayıcı özelliği uzun erimli düzenin varlığıdır [32].

Kristaldeki atomların düzenini tariflemek için örgü kavramı kullanılır. Bu amaçla bir kristal ile uyumlu örgüyü belirlemek için her örgü noktasına baz denilen bir atom yada atom grubu bağlanır. Sonuç olarak bir kristal, örgü motifinin tekrarlamasıyla oluşur. Kristal yapı örgü ve baz detayı ile tarif edilir [33].

Kristal yapı = örgü + baz

Bir örgü, noktaların sonsuz düzenli dizisi olarak tanımlanabilir. Bir örgüdeki noktaların hepsi aynı çevreye sahip olmalıdır (tüm noktalardan bakıldığında konumlar özdeştir). Örgü tanmı aslında matematiksel bir yorumdur. Seçilen bir nokta için, üç-boyutlu örgünün farklı noktasına doğru olan konum vektörü öteleme vektörüdür.

$$\vec{T} = m_1\,\vec{a}_1 + m_2\,\vec{a}_2 + m_3\,\vec{a}_3 \qquad (2.1)$$

Öteleme vektöründeki m_1 , m_2 ve m_3 herhangi bir tamsayıdır ve $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ birbirinden bağımsız ilkel öteleme vektörleridir. $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörlerinin oluşturduğu paralelyüzlü tek bir örgü noktası içerir ve örgü vektörlerinin oluşturduğu bu paralel

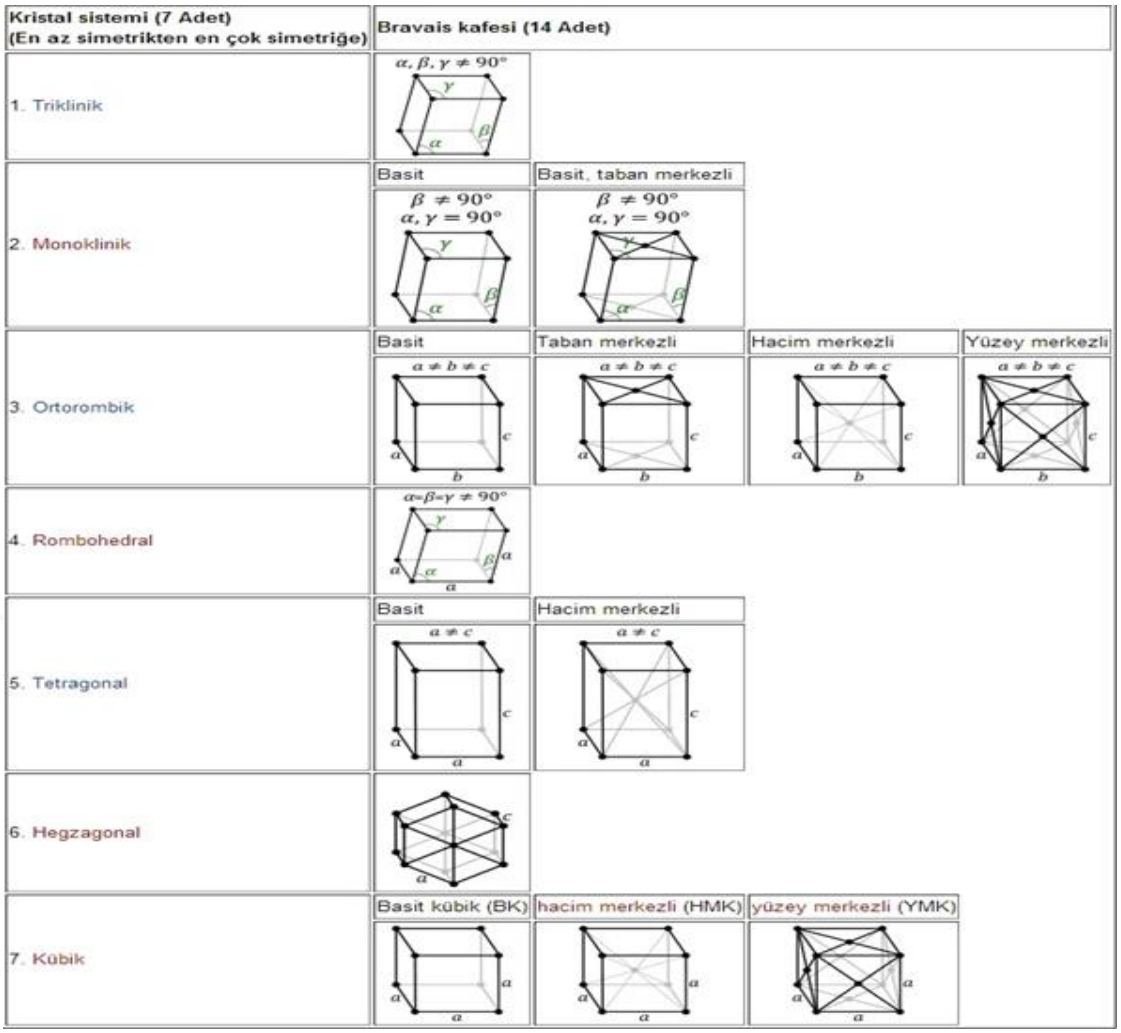
yüze ilkel birim hücre denir. Her bir nokta özdeş çevreye sahip olduğundan bütün uzay ilkel birim hücrenin uygun bir şekilde ötelenmesi ile üretilebilir. Sonuç olarak bir örgünün temel özellikleri ilkel birim hücresinden çıkarılabilir.

Bir hücre ya da paralel yüz tek bir örgü noktasından fazla örgü noktası içeriyorsa buna ilkel olmayan birim hücre denir [35].

Bir ilkel hücrenin $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ ve $\vec{a}_3$ vektörleri ile oluşan paralel yüzlünün hacmi Wigner-Seitz (W-S) hücresine (ya da proximity hücre) eşittir. Wigner-Seitz hücresi oluşturulurken bir örgü noktası seçilir ve bu noktanın bütün komşu noktalarına seçtiğimiz örgü noktasından çizgiler çekilir. Paralel yüzü ikiye ayıran dik düzlemler oluşturulur. En küçük hacme sahip kapalı hücre W-S hücresidir [35].

Üç-boyutlu örgüler birim hücre uzunlukları ve eksenler arasındaki açıya göre 7 örgü sistemine gruplanır. Bu gruplandırma ile ilgili detaylar Şekil 2.1 de görülebilir. Bu yedi sistem, parantez içerisinde içerdiği örgü sayısı verilmiştir; Triklinik (1), monoklinik (2), ortorombik (4), tetragonal (2), kübik (3), trigonal (1) ve hekzagonal (1). Üç-boyutlu örgünün toplamda 14 farklı tipte olabilir. Bunlar 14 Bravais örgüsü olarak bilinir [34].

Tez konusunda bu yedi sistem içerisinde bulunan kübik sistem ile ilgilenilmiştir. Kübik sistem için örgü vektörleri $a_1 = a_2 = a_3$ ve $\overrightarrow{a_1} \cdot \overrightarrow{a_2} = \overrightarrow{a_2} \cdot \overrightarrow{a_3} = \overrightarrow{a_3} \cdot \overrightarrow{a_1} = 0$ dir. Ayrıca kübik sistemin üç farklı örgü tipi vardır: basit kübik (BK), yüzey merkezli kübik (YMK) ve cisim merkezli kübik (CMK) (Şekil 2.1). Basit kübik, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik Wigner-Seitz hücreleri ile ilgili detaylar aşağıda görülebilir.



Şekil 2. 1 Yedi kristal sistemde 14 Bravais grupları [34]

2.1.1 Basit Kübik

Basit Kübik örgüsünün ilkel birim hücresi geleneksel hücredir. İlkel öteleme vektörleri;

$$\vec{a}_1 = a\,(1,0,0) \tag{2.2}$$

$$\vec{a}_2 = a\,(0,1,0) \tag{2.3}$$

$$\vec{a}_3 = a\,(0,0,1) \tag{2.4}$$

şeklinde verilebilir.

Öteleme vektörü;

$$(m_1, m_2, m_3) = m_1\vec{x} + m_2\vec{y} + m_3\vec{z} \tag{2.5}$$

$\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ vektörleri Kartezyen sistemdeki x,y ve z yönündeki birim vektörlerdir. Sonuç olarak örgü noktası başına hacim $\Omega = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \, x \, \vec{a}_3)| = a^3$ dir [32].

2.1.2 Yüzey Merkezli Kübik

Yüzey merkezli kübik örgüsünün ilkel birim hücresi üç ilkel öteleme vektörü ile tanımlanır;

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (0,1,1) \tag{2.6}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (1,0,1) \tag{2.7}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (1,1,0) \tag{2.8}$$

Yüzey merkezli kübik örgünün birim hücre hacmi $\Omega = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \, x \, \vec{a}_3)| = a^3/4$ dir [32].

2.1.3 Cisim Merkezli Kübik

Cisim merkezli kübik örgüsünün ilkel birim hücresi üç ilkel öteleme vektörü ile tanımlanır;

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (-1,1,1) \tag{2.9}$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (1,-1,1) \tag{2.10}$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (1,1,-1) \tag{2.11}$$

Cisim merkezli kübik örgünün birim hücre hacmi $\Omega = |\vec{a}_1 . (\vec{a}_2 \, x \, \vec{a}_3)| = a^3/2$ dir [32].

2.2 Brillouin Bölgesi

Katıhal fiziğinde ters örgünün ilkel birim hücresini, merkezi Wigner-Seitz hücresi olarak seçmek yerine $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ve $\vec{b}_3$ ters örgü öteleme vektörleri ile tanımlanan paralel yüzlü olarak seçmek daha alışılagelmiştir. Ters örgünün merkezdeki Wigner-Seitz hücresi birinci Brillouin bölgesi (BZ) olarak bilinir. Merkezi Wigner-Seitz hücresi dışındaki ters örgünün Wigner-Seitz hücreleri sırasıyla ikinci Brillouin bölgesi, üçüncü Brillouin bölgesi …. dir. Örneğin ikinci Brillouin bölgesi, merkez ile üçüncü Brillouin bölgesi arasında

kalan kapalı hacimdir. Herbir Brillouin bölgenin hacmi $\Omega_{BZ} = \Omega_{\tau l} = \left|\vec{b}_1 . (\vec{b}_2 \, x \, \vec{b}_3)\right|$ dir [35].

Brillouin bölge kavramının en önemli özelliklerinden biri, paralel düzlemler setinden ters örgü vektörüne dik olan aynasal yansıtma için, bir elastik saçılma $q' = q + \Delta q (|q'| = |q|)$ aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\Delta q = \vec{G} \text{ ya da } \vec{q}.\vec{G} = \frac{1}{2}\left|\vec{G}\right| \tag{2.12}$$

Başka bir değişle q'unu en kısa ters örgü vektörü boyuncaki izdüşümü Brillouin bölgesi yüzeyince uzanır [35].

2.2.1 Basit Kübik

Basit kübik örgünün genel ters örgü vektörü,

$$\vec{G} = m_1 \, \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \, \vec{b}_3$$

$$= \frac{2\pi}{a}(m_1, m_2, m_3) \tag{2.13}$$

Burada m_i, herhangi bir tamsayı olabilir.

Basit kübik örgünün en kısa ters örgü vektörü $\overrightarrow{G_s}$, $\pm(2\pi/a)\vec{x}$, $\pm(2\pi/a)\vec{y}$, $\pm(2\pi/a)\vec{z}$ dir. Birinci Brillouin bölgesinin sınırları $\pm\vec{b}_1, \pm\vec{b}_2, \pm\vec{b}_3$ gibi altı vektörün orta noktalarından çizilen düzlemler olurlar:

$$\pm\frac{1}{2}\vec{b}_1 = \pm(\pi/a)\vec{x} \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{b}_2 = \pm(\pi/a)\vec{y} \qquad \pm\frac{1}{2}\vec{b}_3 = \pm(\pi/a)\vec{z} \tag{2.14}$$

Bu altı düzlem bir kenarı $2\pi/a$ ve hacmi $(2\pi/a)^3$ olan bir kübün sınırlarıdır; bu küp BK örgüsünün birinci Brillouin bölgesi olur [32].

2.2.2 Yüzey Merkezli Kübik

Yüzey merkezli kübik örgünün genel ters örgü vektörü $\vec{G}$, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\vec{G} = m_1 \, \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \, \vec{b}_3$$

$$= \frac{2\pi}{a}(-m_1 + m_2 + m_3, m_1 - m_2 + m_3, m_1 + m_2 - m_3) \tag{2.15}$$

Burada m_i, herhangi bir tamsayı olabilir.

Yüzey merkezli kübik örgünün en kısa ters örgü vektörü $\overrightarrow{G_s}$, yedi vektörden oluşur; $(2\pi/a)(\pm1,\pm1,\pm1)$. Ters örgünün merkez hücresinin sınırları bu vektörlere orta noktalarından dik çizilen sekiz düzlem ile belirlenir. Ancak, böyle oluşturulan sekiz yüzlü cismin köşe bölgeleri, daha sonra gelen diğer altı ters örgü vektörlerine ortadan dik düzlemlerle kesilir:

$$\pm(2\pi/a)(2,0,0) \qquad \pm(2\pi/a)(0,2,0) \qquad \pm(2\pi/a)(0,0,2) \tag{2.16}$$

YMK örgüsünün birinci Brillouin bölgesi kesik oktahedran denilen alt köşesi kesik bir sekiz yüzlü, yani 14 yüzlüdür. Oktahedronun sığdığı kübün bir kenarı $4\pi/a$ ve hacmi $(4\pi/a)^3$ dür [32].

2.2.3 Cisim Merkezli Kübik

Cisim merkezli kübik örgünün genel ters örgü vektörü,

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a}(m_2+m_3, m_1+m_3, m_1+m_2) \tag{2.17}$$

Burada m_i, herhangi bir tamsayı olabilir.

Cisim merkezli kübik örgünün en kısa ters örgü vektörü $\overrightarrow{G_s}$, 12 vektörden oluşur;

$$(2\pi/a)(0,\pm1,\pm1), (2\pi/a)(\pm1,0,\pm1), (2\pi/a)(\pm1,\pm1,0) \tag{2.18}$$

CMK örgüsünün birinci Brillouin bölgesi rombik dodekahedron denilen 12 yüzlüdür [32].

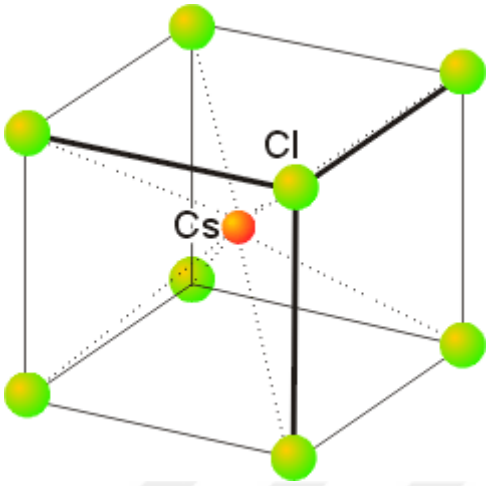
2.3 Kristal Yapı Örnekleri

Tezde çalışılan kristallerin yapısı, Sezyum Klorür (CsCl) ve perovskite (ABX_3) yapıdadır. Bu bölümde tez çalışmasına konu olan kristal yapıların genel özelliklerinden bahsedilmiştir.

2.3.1 Sezyum Klorür (CsCl) Yapısı

CsCl yapısı, basit kübik örgüye sahip en yaygın kristal yapıdır. Bu yapının bazı 2 tane atom (bir CsCl molekülü) içerir. Bu atomlardan biri olan Cs, kübik örgünün (0 0 0)

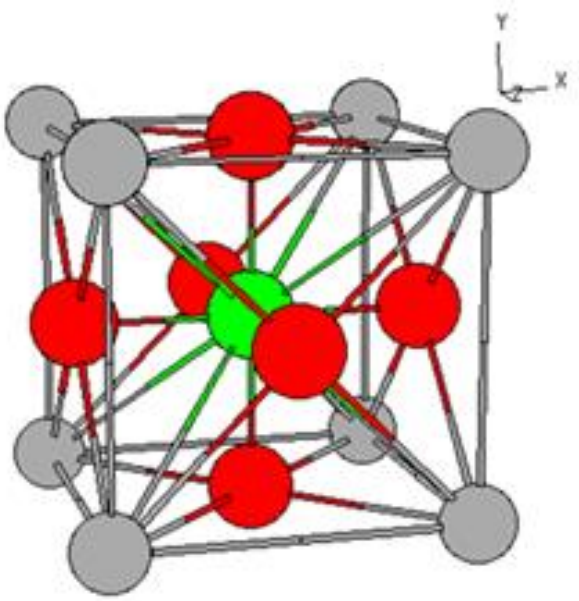
köşesinde diğer atom olan Cl ise cisim köşegeni (½ ½ ½) üzerinde bulunur. Bu yapıdaki her atom için en yakın komşu sayısı sekizdir.



Şekil 2. 2 Sezyum klorür kristal yapısı [36]

2.3.2 Perovskite Yapı

ABX_3 yapısına sahip bileşikler perovskite olarak adlandırılır. İdeal formdaki bir perovksite yapı basit kübik simetriye ve Pm3m uzay grubuna sahiptir. Bu basit kübik yapıda, tek değerli A atomu basit kübit örgünün merkezindeyken, iki değerlikli B atomu kübün köşelerinde bulunur. X atomları ise kübün eksenlerindedir [36].

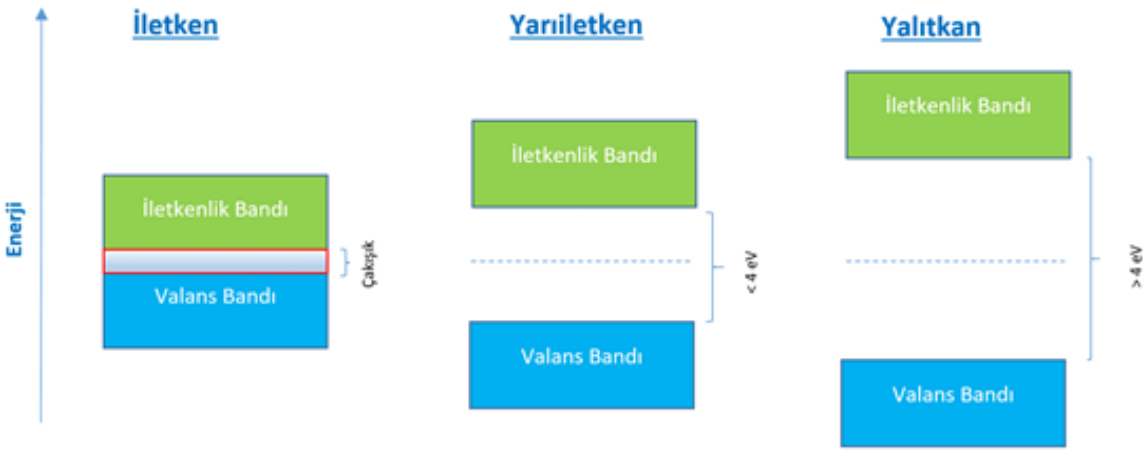


Şekil 2. 3 ABX3 Perovskite kristal yapısı [37]

2.4 Katıların Bant Kuramı

Katıların elektrik iletkenliği, dielektrik özelliği, optik absorbsiyon gibi fiziksel özelliklerini açıklamaya yarayan teori, bant kuramıdır. Katıların hiçbir özelliği, elektrik akımı iletebilirlikleri kadar bir katıdan diğerine değişiklik göstermez. İyi bir iletken olan bakır için oda sıcaklığında direnç $\rho = 1.7\,x\,10^{-8}\,\Omega\,.\,m$ iken iyi bir yalıtkan olan kuartz için ise bundan 10^{25} kadar daha büyük dirence $\rho = 7.5\,x\,10^{17}\,\Omega\,.\,m$ sahiptir. Bu dikkate değer farkı anlamamızı katılarda elektron enerji bantları mümkün kılar.

Kristalde bant yapısı, elektronların arka plandaki iyonların oluşturduğu periyodik potansiyel ile etkileşimi sonucunda oluşur. Bu etkileşim sonucunda elektronların bulunamayacağı yasak bant aralıkları ortaya çıkar. Elektronların enerji bant yapılarını işgal etme durumuna göre iletkenlik durumları belirlenir [35].



Şekil 2. 4 Bant aralıklarına göre sınıflandırma

Enerji bantlarından çekirdeğe çok yakın ve tamamına yakını dolu olanına valans bandı denir. Yarı iletken ve yalıtkanlarda, iletkenlerden farklı olarak valans bandının tamamına yakını doludur. İletkenlerde valans bandı yarı dolu olduğundan daha az enerji ile uyarılabilir. Valans bandı tam dolu ise uyarılması için yasak bant aralığı enerjisi kadar enerji gerekir. Yani basit olarak malzeme yalıtkandır.

2.4.1 Elektronik Durum Yoğunluğu

Bir malzemenin elektronik özelliklerini tanımlayan temel niceliklerden biri elektronik durum yoğunluğudur (DOS). Enerjileri E ile E+dE arasında olan durumların sayısına dN(E) dersek durum sayısı dE aralığının büyüklüğü ile orantılı olur.

$$dN(E) = \rho(E)dE \tag{2.19}$$

Buradaki $\rho(E)$ büyüklüğüne durum yoğunluğu denir.

Durum yoğunluğunu k dalga sayısı ile ifade edersek düzlem dalgaların enerjisi $E = \hbar^2k^2/2m$ olduğundan, k ile k+dk arasındaki durumların sayısı,

$$dN = \rho(E)dE = \rho(k)dk \tag{2.20}$$

olur.

2.5 Kristal Dinamiği

Bir kristalin durgun atomların düzenli bir sıralaması olarak tanımlanması, bir parçacığın konum ve momentumunun aynı anda ve tam olarak bilinmesinin mümkün olmadığını vurgulayan Heisenberg'in belirsizlik ilkesi ile çelişir. Böylece, mutlak sıcaklıkta kristaldeki atomlar kendi denge konumları etrafında titreşmek zorundadır. Bu sıfır noktası hareketinin bir sonucu olarak, atomların sahip oldukları enerji sıfır noktası enerjisi olarak bilinir. Daha yüksek sıcaklıklarda bu hareketin genliği, atom ısısal enerji kazandıkça artar [38].

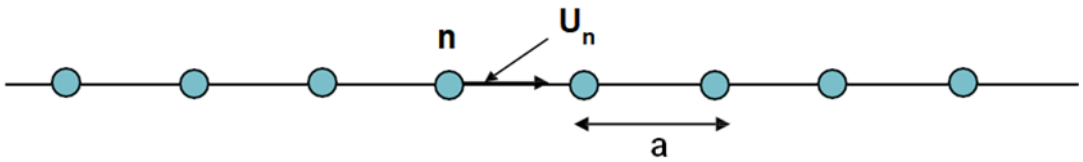
Atomik hareketler, atomlar kendi denge konumlarına göre yer değiştirdikleri zaman, atomlar üzerine etkiyen kuvvetlerle belirlenir. Bu kuvvetleri ayrıntılı bir şekilde hesaplamak için, kristal içindeki elektronların dalgafonksiyonlarını ve enerjilerini belirlemek gerekir [32].

Gerçek kristallerde titreşim özelliklerini incelemeden önce lineer örgü üzerindeki atomların titreşim özelliklerini inceleyelim.

2.5.1 Tek Atomlu Lineer Örgünün Titreşim Hareketi

Primitif hücresinde tek atom bulunan lineer örgüde titreşim sırasında yalnız en yakın komşunun etkilendiğini varsayalım. Titreşim sırasında n. referans atomuna (n+1) ve

(n-1). atomları kuvvet uygular. Hooke kanununa göre n atomuna uygulanan kuvvet yerdeğiştirmelere lineer olarak bağlıdır.



Şekil 2. 5 Tek Atomlu Lineer Örgü

$$F = C\ (U_{n+1} + U_{n-1} - 2U_n) \tag{2.21}$$

C sabiti atomlar arasındaki kuvvet sabiti, U ise ilgili atomların uzanımını gösterir. Örneğin U_n, n. atomun uzanımıdır. İlgili kuvvetin hareket denklemi yazılabilir.

$$m\frac{d^2U}{dt^2} = C\ (U_{n+1} + U_{n-1} - 2U_n) \tag{2.22}$$

Bu denklemin çözümleri ilerleyen dalga karakterinde olur. Denklemdeki U_0 genlik, a atomlar arası uzaklık, k dalga vektörüdür.

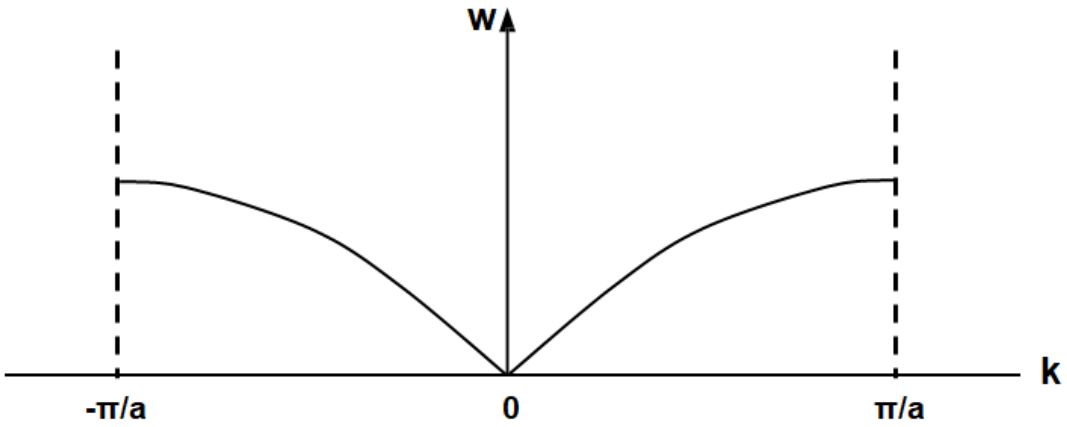
$$U_N = U_0\ e^{i\,(wt+kna)} \tag{2.23}$$

İlerleyen dalga denklemi ile hareket denkleminin çözümünden w frekansının k dalga vektorüne dispersif olarak bağlı olduğu bulunur. Burada frekans dalga boyuna bağlı olarak sinüzoidal olarak değişir. Dispersiyon denklemi;

$$w = \sqrt{\frac{4C}{m}\left|\sin\frac{1}{2}\ ka\right|} \tag{2.24}$$

Özetle bir kristalin titreşim frekansı, kristal atomlarının kütlesine, kristalin örgü sabitine ve atomlar arasındaki kuvvet sabitine yani kristalin cinsine bağlıdır.

Belirli sınır şartlarında tek atomlu örgü için fonon dispersiyon eğrisi 1. Brillouin bölgesinde çizilebilir (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6 Tek Atomlu Lineer Örgünün 1. Brillouin Bölgesindeki Fonon Dispersiyon Eğrisi

Dispersiyon denkleminin çözümünün sonucu olarak:

- k dalga vektörünün sıfıra yakın değerlerinde;

Titreşim dalgaboyu kristalin örgü sabitinden çok büyük olduğundan, bu titreşim kristal içinde kolaylıkla yayılabilir. Kristal böyle bir titreşim için homojen davranır.

- $k \rightarrow \pm\frac{\pi}{a}$ yaklaşırken;

$\lambda \rightarrow a$ yaklaştığında grafikteki eğim gittikçe küçülür. Dolayısıyla enerjinin yayılma hızı gittikçe küçülür. Başka bir deyişle, kristal bu özellikte bir titreşimi kolaylıkla kabul etmez. Titreşim kristal içinde kısa zamanda söner.

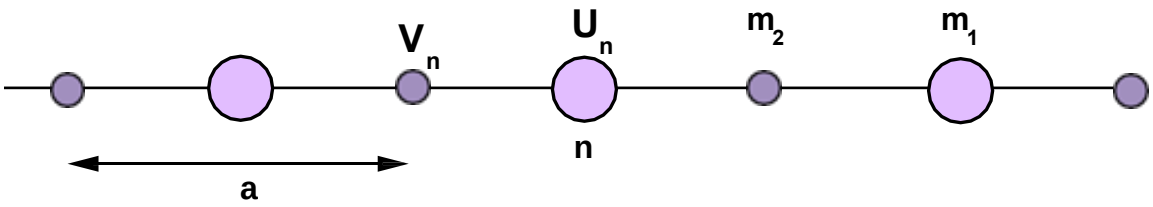
- $k \rightarrow \pm\frac{\pi}{a}$ sınırında;

$k \rightarrow \pm\frac{\pi}{a}$ limitinde eğim sıfırdır. Yani enerjinin yayılma hızı sıfırdır. Dolayısıyla kristal k dalga vektörünün bu değerinin karşılığı olan frekans ve frekansın karşılığı olan enerjiyi kabul etmez.

Sonuç olarak bir kristal içinde her frekansta enerji kabul etmek mümkün değildir. Kristalin titreşim hareketi yapabileceği bir sınır vardır [32].

2.5.2 İki Atomlu Lineer Örgünün Titreşim Hareketi

Primitif hücresinde iki atom bulunan lineer örgünün dispersiyon bağıntısı tek atomlu örgüden farklı özellikler gösterir. m_1 ve m_2 kütleli iki atomdan oluşan lineer örgünün hareket denklemleri de her iki atom için farklıdır.



Şekil 2. 7 İki Atomlu Lineer Örgü

$$m_1 \frac{d^2U_n}{dt^2} = C\,(V_n + V_{n-1} - 2U_n) \tag{2.25}$$

$$m_2 \frac{d^2V_n}{dt^2} = C\,(U_{n+1} + U_n - 2V_n) \tag{2.26}$$

Her iki denklem için ilerleyen dalga çözümlerini alırsak gerekli hesaplamalar ile iki atomlu örgü için dispersiyon bağıntısını elde edebiliriz.

İlerleyen dalga denklemleri;

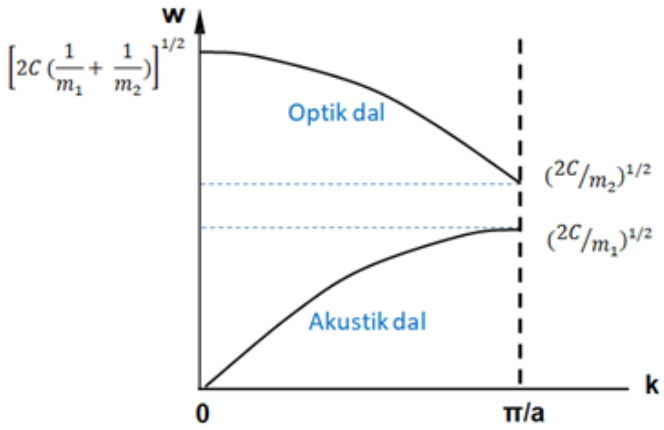
$$U_n = U_0 e^{inka} e^{-iwt} \tag{2.27}$$

$$V_n = V_0 e^{inka} e^{-iwt} \tag{2.28}$$

Dispersiyon bağıntısı;

$$w^2 = \frac{C\,(m_1+m_2)}{m_1 m_2}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4m_1 m_2 \sin^2 ka/2}{(m_1+m_2)^2}}\right] \tag{2.29}$$

Dispersiyon bağıntısından fonon dispersiyon eğrisi çizilebilir. Her k dalga vektörü için w'nın iki değeri olduğundan dispersiyon eğrisi iki dala sahip olur. $k = 0$ ve $k = \pi/a$ limit değerleri şekildeki fonon dispersiyon eğrisinde görülebilir.



Şekil 2. 8 İki atomlu doğrusal örgünün dispersiyon eğrisi

2.5.3 Üç Boyutlu Kristallerin Titreşim Hareketi

Doğrusal kristallerdeki örgü titreşimlerinin özellikleri, üç boyutlu gerçek kristallerde de benzer özelliklerler gösterir. Sadece bir atom içeren primitif hücre için üç boyutlu durumda dispersiyon bağıntısında üç tane dalın varlığından söz edilebilir. $k \to 0$ oldukça her dal, mümkün üç ses dalgasından biri olma eğilimi gösterir ve böylelikle bu üç dalın tümü akustiktir.

İki atom içeren primitif birim hücreli üç boyutlu bir kristalin üç tane akustik, üç tane de optik fonon dalı vardır. Genelleştirirsek bir tane primitif hücrede P atom var ise, N tane hücreye sahip üç boyutlu kristalin 3N tane akustik dalı, N(3P-3) tane de optik fonon kolu olması gerekir [35].

2.6 Elastik Sabitler

Elastik sabitler bir malzeme için önemli parametrelerdir ve yapısal kararlılık hakkında değerli bilgi sağlar. Elastik sabitler, sistemin hacminde değişikliğe sebep olmayan küçük deformasyonların fonksiyonu olarak toplam enerjinin hesaplanmasıyla elde edilebilir. Elastik sabit hesaplamalarında bu metod kullanılmıştır [39].

Dengedeki örgü konfigürasyonuna uygulanan küçük deformasyonlar ile oluşan enerji değişimi,

$$\Delta E = \frac{V}{2}\sum_{i=1}^{6}\sum_{j=1}^{6} C_{ij}e_i e_j \qquad (2.30)$$

şeklinde verilebilir. Burada V, dış etki ile bozulmamış örgü hücre hacmi, C elastik sabitlerin matrisi ve e ise zorlanma vektörüdür.

Kristallerin ilkel vektörleri $\vec{a}_i\,(i = 1 \dots 3)$, deformansyon altında yeni vektörlere dönüşür.

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_1' \\ \vec{a}_2' \\ \vec{a}_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \\ \vec{a}_3 \end{pmatrix}.(I + \varepsilon) \tag{2.31}$$

Burada I, birim matris ve ε, zorlanma (strain) matrisidir. Bu matris zorlanma vektörleri cinsinden yazılabilir.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{bmatrix} \tag{2.32}$$

Sistemin simetrisine göre C_{ij} elastik matris sabitinin bağımsız eleman sayısı azalır. Örneğin kübik bir sistemde üç bağımsız elastik sabit vardır (C_{11}, C_{12}, C_{44}) [40].

Bir malzemenin sertliğini tanımlayan Bulk modülü de C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri cinsinden ifade edilebilir.

$$B = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} \tag{2.33}$$

Hidrostatik basınç altında $e = (\delta, \delta, \delta, 0,0,0)$ zorlanma vektörüne maruz kalan katının enerji değişiminden yararlanılarak Bulk modülü elde edilebilir.

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B\delta^2 \tag{2.34}$$

Katı, $[1 \quad 1 \quad 1]$ yönünde $e = (0,0,0, \delta, \delta, \delta)$ shear deformasyonuna maruz kaldığında enerji değişimi ,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44}\delta^2 \tag{2.35}$$

ile uyumludur. Buradan C_{44} elastik sabiti hesaplanır.

Hacmi-koruyan ortorombik strain için ise strain vektörü,

$$e = (\delta, \delta, (1+\delta)^{-2} - 1,0,0,0) \tag{2.36}$$

şeklindedir. Bu strain kullanılarak shear modülü (C'),

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C'\delta^2 + O(\delta^3) \tag{2.37}$$

den hesaplanır. Shear modülü, C_{11} ve C_{12} sabitleri ile ifade edilebilir.

$$C' = \frac{(C_{11}-C_{12})}{2} \tag{2.38}$$

Bulk ve shear modülünün elastik sabitlere bağlantı denklemleri (2.34) ile (2.38) kullanılarak C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri hesaplanır.

$$C_{11} = \frac{(3B+4C')}{3} \qquad C_{12} = \frac{(3B-2C')}{3} \tag{2.39}$$

Bu çalışmada, elastik sabitleri hesaplamak için [-0,02 0,02] aralığında 21 farklı δ değeri için $\frac{\Delta E}{V}$ değişimi elde edilmiştir. Daha sonra bu değerler bir parabole fit edilerek ilgili bileşik için C_{11}, C_{12}, C_{44} elastik sabitleri bulunmuştur.

Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerin sıfırdan büyük olması gereklidir. Bu elastik sabitler Born kararlılık kriterlerine uymalıdır. Kübik sistemler için Born kararlılık kriterleri,

$$C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \tag{2.40}$$

şeklindedir [41].

Ortalama shear modülü de, bulk modülü ve elastik sabitler ile hesaplanabilir [51].

$$G_H^3 + \frac{9B+2\,(C_{11}-C_{12})}{8}\,G_H^2 - \frac{3\,C_{44}\left(B+2(C_{11}-C_{12})\right)}{8}\,G_H - \frac{3\,C_{44}\,(C_{11}-C_{12})\,B}{8} = 0 \tag{2.41}$$

Gelecek bölümde temel özellikleri açıklanan kristallerin kuantum mekaniksel olarak enerjisinin nasıl hesaplanacağı ve kuantum mekaniksel çözümler için yapılan yaklaşımlar ve tez konusunu oluşturan Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin özelliklerinden bahsedilecektir.

BÖLÜM 3

TEORİ VE GENEL YAKLAŞIMLAR

Bu bölümde öncelikle Kuantum fiziğinde temel konulardan biri olan çok cisim problemi açıklanmış, sonrasında çok cisim probleminin çözülmesi için gereken yaklaşımlardan ve tez konusunu oluşturan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinden, düzlem dalga ve pseudopotansiyellerden farklı kaynaklardan yararlanılarak bahsedilmiştir [52-55].

3.1 Giriş

Teorik fizikte ve kimyada başlıca problemlerden biri, çok parçacıklı bir sistemin yapısını ve dinamiğini incelemektir. Atom ve moleküllerden oluşan çok parçacıklı bir sistemi anlayabilmek ve bu sistemin enerjisi gibi farklı özelliklerini belirleyebilmek için bu parçacıkların kuantum mekaniksel davranışlarını tanımlayan Scrödinger denkleminin çözümlerini elde etmek gerekir.

Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız en basit formu,

$$\widehat{H}\,\psi = E\psi \tag{3.1}$$

ile ifade edilir. Bu denklemde E, sistemin toplam enerjisi, $\psi = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \ldots\ldots, \vec{x}_n)$ sistemin dalga fonksiyonu ve $\widehat{H}$, Hamiltonyen operatörüdür. Hamiltonyen operatörünün detaylı olarak oluşturulması, çalışılan sistemin özelliklerine göre farklılık gösterir. Hamiltonyenin basit bir forma sahip olduğu ve tam olarak çözülebilen kutu içindeki parçacık, harmonik titreşim gibi örnekler dışında birbiriyle etkileşen

parçacıklara sahip karmaşık sistemler için sonuca ulaşmak, çözüm için yaklaşımlar yapmayı gerektirir.

Bu bölümde çok parçacıklı sistemin Schrödinger denklemini çözmek ve sistemin karakteristik özelliklerine ulaşmak için gereken yaklaşımlar ve teoriler incelenecektir.

3.2 Çok Cisim Problemi

Maddenin elektronik yapısındaki herhangi bir problem, kuantum mekaniksel olarak zamana bağlı Schrödinger denklemiyle çözülebilir. Çoğu durumda, örneğin taban durumu enerjisi bulunmak istendiğinde, atom ve moleküllerin zamandan bağımsız etkileştiklerinden, zamandan bağımsız Schrödinger denklemine odaklanmak yeterli olur.

Çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistemin Hamiltonyeni,

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I}\frac{Z_I\, e^2}{|\vec{r}_i-\vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}\frac{Z_I\, Z_J\, e^2}{|\vec{R}_I-\vec{R}_J|} \qquad (3.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Hamiltonyeni oluşturan ilk terim elekronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek ve elektronlar arasındaki Colomb çekim enerjisini, üçüncü terim elektronlar arasındaki Coulomb etkileşim enerjisini, dördüncü terim çekirdeklerin kinetik enerjisi, beşinci terim ise çekirdekler arasındaki itme enerjisini gösterir.

Çok parçacık sistemlerine ait çözümün karmaşıklığını hem matematiksel hem de kavramsal olarak basitleştirmek için yaklaşımlar ortaya atılmıştır. Çekirdeğin kütlesinin elektronun kütlesinden yaklaşık 1800 kat büyük olması denklemin basitleştirmesi için olanak sağlar. Bu özelliği kullanan yaklaşım Born-Oppenheimer tarafından yapılmıştır .

3.2.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çekirdekler, elektronlardan daha büyük oldukları için daha yavaş hareket ederler, çekirdekler durgun varsayılarak Shrödinger Dalga denkleminin çözümleri elde edilir, bu durumda elde edilen dalga fonksiyonları sistemin özdurumları olarak kabul edilir.

Bu durum, bir sistemin enerjisinin hesaplanmasını iki safhaya ayrılmasına imkan verir. Önce anlık konumlarında sabitleştirilmiş olan çekirdekler için elektronik enerji hesaplanır. Daha sonra, böyle hesaplanmış elektronik enerjinin, çekirdeklerin hareket

etmelerine izin verilse bile, sistemin toplam enerjisine olan elektronik katkı olduğunu göstermek için yukarıda tanımlanan adyabatik yaklaşıklık kullanılır. Sonuç olarak çok parçacıklı sistemin Hamiltonyeni,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I}\frac{Z_I\, e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.3)$$

haline gelir.

Bu yaklaşım ile sistemin Hamiltonyeni basitleşse dahi Hamiltonyendeki elektron-elektron etkileşimlerini tanımlayan terimden dolayı denklemin çözümüne ulaşmak hala çok zordur.

Çok parçacıklı sistemin Schrödinger denklem çözümlerini dalga fonksiyonu ile hesaplamaya odaklanan metodlar bulunur.

3.2.2 Dalga Fonksiyonunu Temel Alan Metodlar

3.2.2.1 Hartree Yaklaşımı

N elektronlu sistem için dalga fonksiyonunu temel alan metotlardan ilki Hartree tarafından oluşturulmuştur.

N elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu hesaplamak için öncelikle birbiriyle etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistem düşünelim. Bu sistemin toplam Hamiltonyeni,

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada h_i, sistemdeki i. elektronun Hamiltonyenidir.

H_i Hamiltonyenine sahip tek elektronun çözümleri, Schrödinger Denklemini sağlamalıdır.

$$hi\psi_i = Ei\psi_i \quad (3.5)$$

Hartree'ye göre toplam Hamiltonyen tek-elektron Hamiltonyenlerinin toplamı olarak yazılabilirken, N tane etkileşmeyen elektrona sahip sistemin dalga fonksiyonları da tek-elektron konum orbitalleri $\psi_i(x_i)$ lerin çarpımı şeklinde yazılabilir.

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi_1(\vec{x}_1)\,\psi_2(\vec{x}_2)\,\dots.\,\psi_N(\vec{x}_N) \quad (3.6)$$

Bu çarpım, Hartree çarpımı olarak bilinir.

Hartree çarpımı elektronlar için gerekli olan simetrileştirme şartını sağlayamaz. Elektronlar fermiyon olduklarından Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron birbiriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonları da işaret değiştirmelidir [52].

3.2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı dalga fonksiyonları için önemli bir kıstas olan anti-simetri özelliğini sağlayamadığından Hartree-Fock (H-F) yaklaşımında elektronik dalga fonksiyonu bu özelliği sağlamak için Slater determinantını kullanır.

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \tag{3.7}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}}\, det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \tag{3.8}$$

Slater determinantı, elektronların koordinat veya kuantum durumu değişimi altında antisimetriktir ve sonuç olarak elektron dalga fonksiyonunun değiş-tokuş gibi temel özelliklerini karşılar [53].

Hartree-Fock hesabında temel amaç N tane etkileşen elektronun dalga fonksiyonunu belirlemektir. Bu yaklaşımında tam dalga fonksiyonu, tek bir Slater determinantı ile belirlendiğinden elektronlararası etkileşmeyi bir ortalama alan etkileşmesi olarak tanımlar. Elektronların diğer elektronlarla çoklu etkileşmelerini doğru şekilde tanımlamaz bu nedenle elektron-elektron korelasyonlarından kaynaklanan etkilerin üstesinden gelemez. Fakat birçok yönü ile iyi bir yaklaşım olduğundan N parçacıklı sisteme ait Scrödinger dalga denklemini yaklaşık olarak çözmek için H-F yaklaşımını temel alan yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlardan bazıları Konfigürasyon etkileşmesi (CI), Çiftlenmiş Topaklar (CC), çok konfigürasyonlu öz-uyum alanı (MCSCF) yaklaşımlarıdır [52].

Yukarıda yaklaşımlarda da bahsettiğimiz gibi N tane elektronlu sistemin Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümünü bulmak için 3N tane değişkene sahip dalga fonksiyonunu kullanmak gerekir. Yapılan çeşitli yaklaşımlara rağmen çok sayıda dalga

fonksiyonunu kullanmak hesaplama süresini uzatır, çoğu zaman da bu hesabı yapmak mümkün değildir. Bu sebeple dalga fonksiyonu kullanmak yerine dalga fonksiyonlarının karesinin toplamından elde edilen ve sadece 3 uzaysal koordinata sahip elektron yoğunluğunu kullanmak hesaplamayı sadeleştirir. Böylece N parçacıklı (elektron veya mollekül) sisteme ait denklemlerin çözümü mümkün olur.

3.2.3 Thomas-Fermi Yaklaşımı

Thomas ve Fermi tarafından 1927 yılında birbirinden bağımsız olarak çalışılan teorem [56-58], yoğunluk fonksiyonel teorisinin oluşturulmasında öncü olmuştur . Bu teoreme göre homojen bir gaz içinde birbiri ile etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi, elektron yoğunluğuna bağlı olarak yazılabilir. Thomas ile Fermi bu yaklaşımı yaparken elektronlar arasındaki değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimlerini önemsememişlerdir. 1930 yılında Dirac tarafından değiş tokuş etkileşimi için yerel bir yaklaşım yapılarak bu teorem geliştirilmiştir. Dirac tarafından yapılan geliştirme ile bir dış potansiyel içindeki elektronların Thomas-Fermi enerji fonksiyoneli,

$$T[n]_{TF} = C_1 \int d^3r\, n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} + \int d^3r\, V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + C_2 \int d^3r\, n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{2} \int d^3r\; d^3r'\, \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r'})}{\left|\vec{r}-\vec{r'}\right|} \qquad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Eşitlikte ilk terim kinetik enerjiyi, ikinci terim bir dış alan ile olan etkileşme enerjisini, üçüncü terim yerel değiş-tokuş enerjisini, son terim ise klasik elektrostatik Hartree enerjisini gösterir. C_1 ve C_2 katsayıları sabit olup değerleri,

$$C_1 = \frac{3}{10}\,(3\pi^2)^{2/3} \qquad C_2 = -\frac{3}{4}\,(\frac{3}{\pi})^{1/3} \qquad (3.10)$$

şeklindedir [53].

3.2.4 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan teoriye dayanır [59]. Bu teori, temel olarak elektron yoğunluğu ile ilişkilidir.

Elektron yoğunluğu sistemin fiziksel ve ölçülebilen bir niteliğidir ve $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots\ldots, \vec{r}_n$ koordinatında bulunma olasılığını verir. Elektron yoğunluğu, dalga fonksiyonu cinsinden yazılabilir.

$$n(\vec{r}) = \mathrm{N} \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots\ldots, \vec{r}_N)|^2 \; d\vec{r}_1 \; d\vec{r}_2 \; \ldots. \; d\vec{r}_N \tag{3.11}$$

Hohenberg ve Kohn'un ispatladıkları teoremler aşağıdaki gibidir.

Teorem 1: Bir dış potansiyel $v(\vec{r})$ içerisindeki etkileşen N-elektronlu sistem için $v(\vec{r})$, taban durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ nin tek bir fonksiyonelidir.

Dış potansiyelin varlığında sistemin taban durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$, sistemin Hamiltonyeni, dalga fonksiyonu ve enerji ile ilişkili olduğundan, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu bu özelliklerini de benzersiz bir şekilde tanımlar.

Sistemin elektron yoğunluğunu fonksiyoneli olarak tanımlanan enerji değeri,

$$E[n] = T[n] + V_{ne}[n] + V_{ee}[n] \tag{3.12}$$

$$E[n] = \int n(\vec{r})\, v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \tag{3.13}$$

olarak yazılır. Burada ilk terim dış alan ile etkileşimi, ikinci terim ise Hohenberg-Kohn tarafından evrensel fonksiyonel olarak tanımlanan fonksiyoneli belirtir. $F_{HK}[n]$ evrensel fonksiyoneli;

$$F_{HK}[n] = T[n] + V_{ee}[n] \tag{3.14}$$

kinetik enerji ve elektron-elektron etkileşim enerji fonksiyonellerini içerir.

Bu 3N-tane değişkenli dalga fonksiyonu yerine üç uzaysal koordinata sahip elektron yoğunluğu ile Schrödinger Denkleminin çözülmesinin mümkün olabileceği anlamına gelir [55].

Teorem 2: Toplam enerjiyi minimize eden elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin tam çözümüne denk gelen doğru elektron yoğunluğudur. Eğer doğru fonksiyonel bilinirse doğru elektron yoğunluğu da bulunabilir.

Temel durum elektron yoğunluğu enerji fonksiyonelini minimize eden yoğunluktur ve Euler denklemi ile sağlanır.

$$\mu = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.15}$$

μ , Lagrange çarpanıdır ve Euler denklemi aşağıda görülen sınır şartı ile uyumludur.

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{3.16}$$

Euler denkleminin tüm çözümleri için enerji değeri minimize olur.

Hohenberg ve Kohn YFT'nin genel özelliklerini ortaya koymuştur. Doğru elektron yoğunluğunun ve tanımlanan fonksiyonellerin ne olması gerektiği ve çözümleri Kohn-Sham tarafından geliştirilmiştir [60].

3.2.4.1 Kohn-Sham Denklemleri

Kohn-Sham, Hohenberg-Kohn'nun $F_{HK}[n]$ evrensel tanımına benzer olarak birbiri ile etkileşmeyen referans sisteme başvururlar. Bu hamiltonyen elektron-elektron itme terimi içermez ve temel durum elektron yoğunluğu n'dir.

Kohn-Sham teoreminde (K-S) yeniden tanımlanan evrensel fonksiyonel,

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{XC}[n] \tag{3.17}$$

halini alır. $T_s[n]$, birbiri ile etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir. Bu iki fonksiyonel birbiri ile karşılaştırıldığında,

$$E_{XC}[n] = T[n] + V_{ee}[n] - T_s[n] - J[n] \tag{3.18}$$

ifadesi elde edilir. $E_{XC}[n]$, değiştokuş-korelasyon enerjisidir. $T[n]$ ile $T_s[n]$ arasındaki farkı içerir ve oldukça küçük bir değerdir.

Euler denklemi yeni kavramlar ile aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\mu = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.19}$$

Bu denklemde $v_{eff}(\vec{r})$ K-S efektif potansiyeldir;

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.20}$$

$$= v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, dr' + v_{xc}(\vec{r}) \tag{3.21}$$

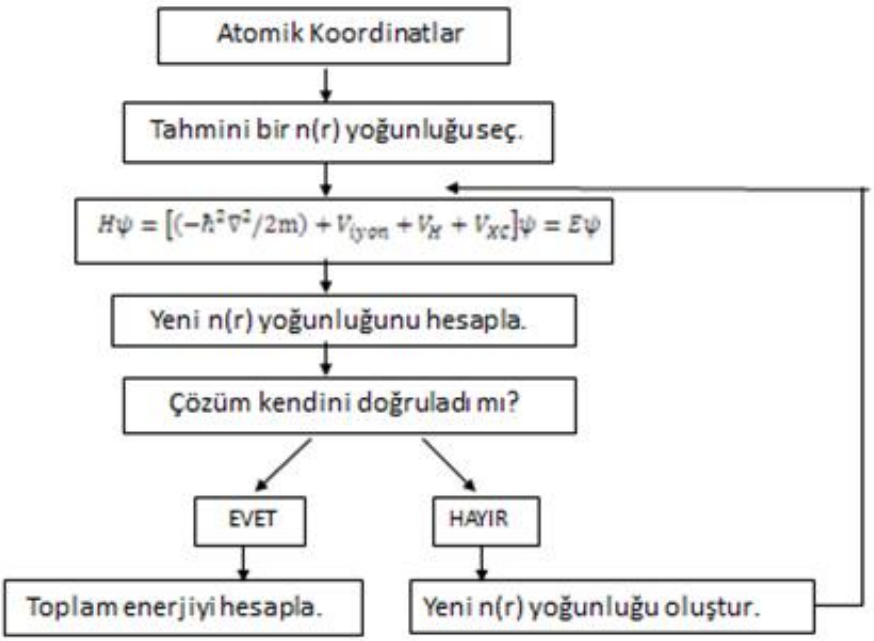
Bu denklemdeki v_{xc} potansiyeli değiş tokuş-korelasyon enerjisinin türevi şeklinde ifade edilir.

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{3.22}$$

Böylelikle Kohn-Sham denklemi Schrödinger denklemine benzer formda yazılabilir. Kohn-Sham denkleminin çözümü Schrödinger dekleminden farklı olarak tek-elektron dalga fonksiyonlarına sahiptir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\, dr' + v_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \tag{3.23}$$

Kohn-Sham denklemleri öz uyumlu denklemlerdir ve iterasyon yöntemi ile çözülebilir. Tahmini bir elektron yoğunluğu kullanılarak minimumdaki enerji hesaplanabilir. Hesaplamanın genel akış diyagramı aşağıdaki gibidir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 İterasyon yöntemi (genel akış diyagramı)

Kohn-Sham denklemlerin çözümünde kritik bir zorluk, $E_{XC}(\vec{r})$ değiş tokuş-korelasyon enerjisinin belirlenmesidir. Bu fonksiyonelin belirlenmesi için çeşitli yaklaşımlar kullanılır.

3.2.4.2 Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyoneli

Kohn-Sham denklemlerini çözebilmek için değiş tokuş-korelasyon fonksiyoneli belirlenmek zorundadır. Gerçekte, Hohenberg-Kohn teoremiyle varlığı garanti edilen değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelinin doğru şekli bilinmez. Bu nedenle değiş tokuş fonksiyonel teorisinin belirlenmesi için farklı yaklaşımlar yapılmıştır. Bu yaklaşımlardan katıhal fiziğinde en bilinir olanı Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır.

3.2.4.3 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Değiş tokuş-korelasyon enerji fonksiyonelinin bilinmeyen kısmının türetilebildiği, Thomas-Fermi yaklaşımında da bahsedilen düzgün elektron gazıdır. Düzgün elektron gazında elektron yoğunluğu uzaydaki tüm noktalarda sabittir. Bu yaklaşım, yaklaşık değiş tokuş-korelasyon fonksiyonelini tanımlamak amacıyla, sadece yerel yoğunluğu kullanıdığı için yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) olarak adlandırılır [53].

$$E_{xc}^{YYY}[n] = \int n(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}[n]\,d\vec{r} \tag{3.24}$$

Yerel yoğunluk yaklaşımı ile yazılan değiştokuş-korelasyon enerjisindeki $\varepsilon_{xc}[n]$, n yoğunluklu düzgün elektron gazının parçacık başına düşen değiş tokuş-korelasyon enerjisidir. Denklem (3.23) kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımının değiş tokuş-korelasyon potansiyeli aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$v_{xc}^{YYY}(\vec{r}) = \frac{\delta {E_{XC}}^{YYY}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] + n(\vec{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \tag{3.25}$$

K-S denklemleri yoğunluk yerel yaklaşım potansiyeli ile tekrar yazılabilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,dr' + {v_{xc}}^{YYY}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{3.26}$$

Yerel yoğunluk yaklaşımlı K-S denklemi öz uyumlu olarak çözülebilir. $\varepsilon_{xc}[n]$ enerjisindeki değiştokuş ve korelasyon bilgileri ikiye ayrılabilir.

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_x[n] + \varepsilon_c[n] \tag{3.27}$$

Değiştokuş katkısı düzgün elektron gazı için Dirac (1930) tarafından bulunmuştur.

$$\varepsilon_x[n] = -C_x n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}, \quad C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \tag{3.28}$$

Düzgün elektron gazı için korelasyon enerjisi $\varepsilon_c[n]$, Ceperley ve Alder tarafından 1980 yılında quantum Monte Carlo hesaplamaları ile bulunmuştur [61].

Düzgün elektron gazı için bulunan yerel yoğunluk yaklaşımını referans alarak oluşturulan çeşitli fonksiyoneller elektron gazının değiştokuş-korelasyon potansiyeline fit edilmiş sürekli fonksiyonlar kullanır ve yoğunluk daima düzgündür. Yerel yoğunluk yaklaşımı yapılan fonksiyonellerde elektron yoğunluğu yavaş değişen bir çok katıda doğru sonuçlar verirken atomlar ve moleküllerin özelliklerini belirlemekte oldukça başarısızdır [52].

3.2.4.4 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımından sonra en iyi bilinen fonksiyonel sınıfı genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır. Bu yaklaşımın temeli, gerçek elektron yoğunluğunun düzgün olamayacağına dayanır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) elektron yoğunluğu ve elektron yoğunluğunun gradyenti kullanılarak ifade edilir.

$$E_{xc}^{GGY}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))\, d\vec{r} \tag{3.29}$$

Elektron yoğunluğunun gradyentinden elde edilen bilgiler bir genelleştirilmiş gradyent fonksiyoneli içine çok çeşitli yollarla dahil edilebildiğinden, çok sayıda farklı GGY fonksiyoneli vardır. Katıları içeren hesaplamalarda yaygın bir şekilde kullanılan fonksiyonellerden ikisi,

(i) Perdew-Wang (PW91) [62]

(ii) Perdew-Burke-Ernzernof (PBE) [63]

fonksiyelleridir.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ile bulunan fonksiyoneller daha fazla fiziksel bilgi içerdiğinden yerel yoğunluk yaklaşımı ile elde edilen fonksiyonellerden daha hassas sonuçlar vereceği düşünülebilir. Fakat bazı fiziksel özellikler için YYY ile yapılan hesaplamaların GGY hesaplamalarından daha hassas sonuçlar verdiği görülmüştür. YYY hesaplamalarında örgü sabiti deneysel değerlerden küçük, bağlanma enerjisi ve bulk modülleri deneysel değerlerden büyük sonuçlar verir. Katılar ve moleküllerde GGY hesaplamalarında bağ uzunlukları ve örgü sabitleri deneysel verilerden büyük, bulk modülü ise küçük çıkmaktadır [52]. Ayrıca yerel yoğunluk yaklaşımı yüzey, ara yüzey hesaplamalarında ve fonon dispersiyon hesaplamalarında iyi sonuçlar verir [64-65].

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde değiş tokuş-korelasyon enerjisinin yeterince doğru tanımlanması ile malzemelerin özelliklerinin doğru tahmin etmekte önemli rol oynar.

Bu sebeple son dönemlerde değiştokuş-korelasyon enerji fonksiyonelini doğru tanımlayabilmek için farklı yaklaşımlar sunulmuştur. Bu fonksiyoneller meta-GGY ve hiper-GGY fonksiyonelleridir. Meta-GGY fonksiyoneli $n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \nabla^2 n(\vec{r})$ bilgilerini içerir. Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) fonksiyoneli deneysel olmayan meta-GGY fonksiyoneline örnek verilebilir [66]. Bir GGY fonksiyoneliyle birlikte tam değiştokuş enerjisinden gelen katkıları içeren fonksiyoneller hiper-GGA fonksiyonelleri olarak sınıflandırılır. Bu fonksiyonelin en yaygın kullanılanı B3LYP fonksiyonelidir ve lokalize baz setlerine sahip kuantum kimya hesaplamalarında kullanılan en yaygın fonksiyonellerdir [67].

3.2.5 PseudoPotansiyeller

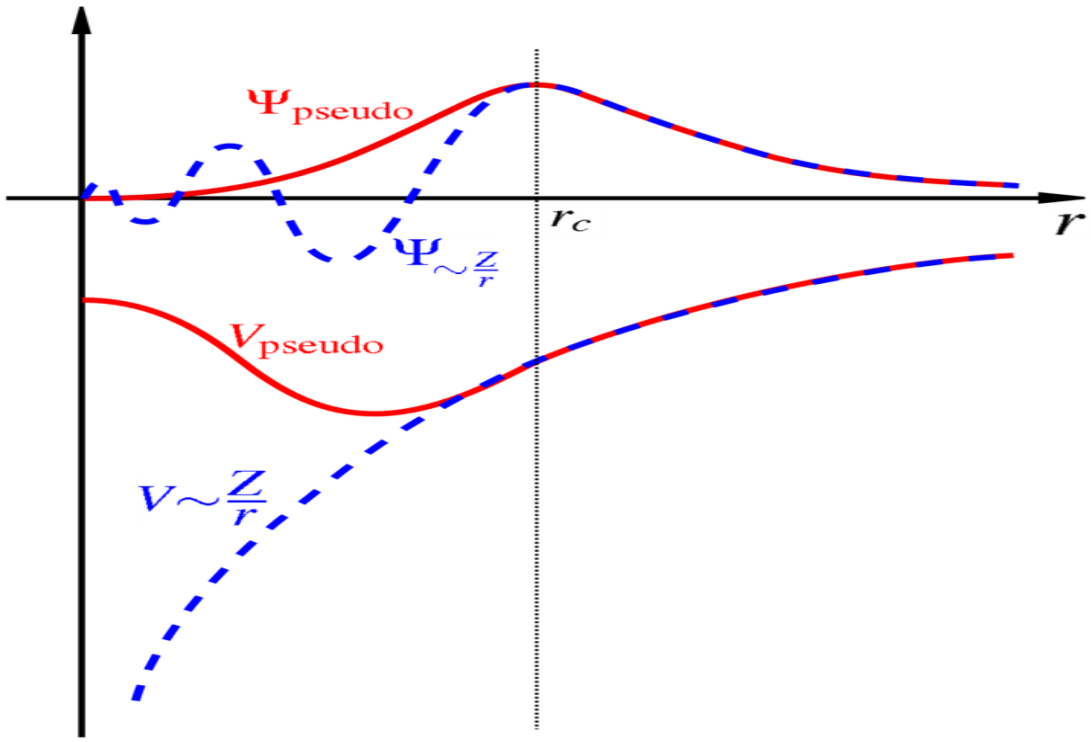
Bir elektron için önemli etkileşim terimi iyon korlarından oluşan potansiyel enerjidir. Burada iyon, elektronlardan oluşan kapalı kabuğa sahiptir. Elektron-iyon potansiyeli, iletkenlik elektronlarıyla bu tek iyonun arasındaki potansiyel enerjidir. İyondan uzaklaşıldıkça potansiyel tamamıyla Columb etkileşmesinden oluşur.

$$\lim_{r>a_0} v_{ei}(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{3.30}$$

Elektron iyona yaklaştıkça, potansiyel elektrostatik etkileşmeden sapar. Bu değişiklik kısmen bağlı elektron durumlarının sonlu büyüklüğü nedeniyle olur. Diğer önemli

özellik ise iletkenlik bant iyonlarının bağlı elektronlarla ortagonal olması gerekir. Bu gereklilik iletkenlik elektronlarının dalga fonksiyonları üzerinde büyük etkiye sahiptir.

Bu karmaşık davranışla uğraşmak yerine elektron-iyon potansiyeli için basit bir yaklaşık potansiyel kullanılır. Bu potansiyel pseudopotansiyel olarak adlandırılır [35].



Şekil 3. 2 Pseudo dalga fonksiyonu ve pseudopotansiyeller

Bir katı iyon korları ve valans elektronlarından oluşur. Burada valans elektron dalga fonksiyonları iyon korunda bulunan elektron dalga fonksiyonları ile ortagonaldir. Pseudopotansiyel yaklaşımında iyon korlarının moleküllerin yada katının elektronik özelliklerini belirlemede herhangi bir rol oynamadığı farzedilir. Bunun anlamı iyon koru durumları ve onları bir arada tutmaya çalışan güçlü potansiyelin elektronik yapı hesaplarında göz önüne alınmadığı anlamına gelir.

Pseudopotansiyelleri anlamak için tek-elektron Schrödinger denklemini kullanalım.

$$H\,\psi = E\,\psi \tag{3.31}$$

Burada Hamiltonyen T kinetik enerji ve efektif potansiyel V_A nın toplamından oluşur. Elektron dalga fonksiyonu ψ iyon koru dışında düzgün değişen dalga fonksiyonu ϕ ile iyon koruna bağlı durumların dalga fonksiyonu ϕ_c cinsinden yazılabilir.

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c \quad (3.32)$$

ψ ve ϕ dalga fonksiyonları b_c normalizasyon sabiti ile ortagonallik koşuluğunu sağlar.

$$\langle \psi | \phi_c \rangle \quad (3.33)$$

(3.32) ve (3.33) eşitliklerinden yararlanılarak (3.31) eşitliği tekrar yazılabilir.

$$H\,\phi + \sum_c (E - E_c) |\phi_c\rangle\langle\phi_c|\phi = \varepsilon\phi \quad (3.34)$$

Bu denklem iki eşitlik şeklinde yazılabilir.

$$(H + V_R)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.35)$$

$$\left(T + V_{ps}\right)\phi = \varepsilon\phi \quad (3.36)$$

V_R dış potansiyel operatörüdür. Philips ile Kleinman [67] ve Antoncik 1959 yılında yaptıkları çalışmalarda bu operatörleri,

$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.37)$$

şeklinde göstermişlerdir. V_A çekici ve V_R itici terimleri arasındaki sıfırlamanın sonucu olarak sıfıra yakın zayıf çekici potansiyel oluşturur. Cohen ve Heine itici ve çekici potansiyel arasındaki sıfırlamanın neredeyse kor bölgesinde tamamlanabilgiğini göstermiştir. Bu sonuç sıfırlama teoremi olarak bilinir [54].

Pseudopotansiyel tanımlamanın birçok yolu vardır. Pseudopotansiyellerin bir çok kategorisi katıların temel durum özellikleri ve elektronik yapı çalışmalarına uygulanabilir.

a) deneysel pseudopotansiyel [68]

b) yarı deneysel pseudopotansiyel [69]

c) model pseudopotansiyel [70]

d) İlk prensip pseudopotansiyel [71-72]

3.2.6 Kesme Enerjisi

Bir birim hücre için Scrödinger denkleminin çözümleri periyodik sistemde Bloch teoremine uyar. Bu teoreme göre dalga fonksiyonu,

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_k(\vec{r}) \tag{3.38}$$

olarak yazılabilir. $U_k(\vec{r})$ sistemin periyodikliğine sahiptir.

$$U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r} + \vec{R}) \tag{3.39}$$

$U_k(\vec{r})$ nin periyodikliği düzlem dalga seti cinsinden genişletebileceği anlamına gelir.

$$U_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega}\sum_G C_{k,G} e^{i\vec{G}\vec{r}} \tag{3.40}$$

Bu ifadeye göre, k- uzayındaki tek bir noktada bile çözümün belirlenmesi sonsuz sayıda mümkün $\vec{G}$ değeri üzerinden bir toplam içerir. Düzlem dalga kinetik enerjisi,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left|\vec{k} + \vec{G}\right|^2 \tag{3.41}$$

şeklindedir. Yukarıdaki sonsuz toplamı sadece belirli bir değerden daha küçük kinetik enerjiye sahip çözümleri içerecek şekilde sınırlandırılabilir.

$$E_{kes} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{kes}^2 \tag{3.42}$$

Sonsuz dalga çözümü de,

$$U_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega}\sum_{|G+k|<G_{kes}} C_{k,G} e^{i\vec{G}\vec{r}}$$

ifadesine indirgenir.

3.2.7 Helmann-Feynman Teoremi

Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre olan türevi, belirli bir pozisyondaki iyonlarn üzerine etki eden kuvveti verir.

$$F_i = \frac{\partial E_{top}}{\partial x_i} \tag{3.43}$$

i iyonunu enerjisini, Hamiltonyen cinsinden yazılabilir.

$$E_{top} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \tag{3.44}$$

(3.43) ve (3.44) denklemleri birleştirildiğinde kuvvet Hamiltonyonin beklenen değerine eşit olur. Bu Helmann-Feynman teoremi [73] olarak bilinir ve bu eşitlik elektrostatik kuvvey teoreminde kullanılabilir [54].

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = \left\langle \Psi_i \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} \middle| \Psi_i \right\rangle \tag{3.45}$$

Bu teoreme göre bir katı yada molekülün denge geometrisi bu denklem ile bulunabilir.

Bu bölümde tez içerisinde incelenen kristallerin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özelliklerinin elde edilmesi için kullanılan metot olan Yoğunluk fonksiyonel teorisiden bahsedilmiştir. Gelecek bölümde bu teori kullanılarak kristallerin özellikleri incelenmesi sonucu oluşan bulgular ve sonuçlar incelenecektir.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

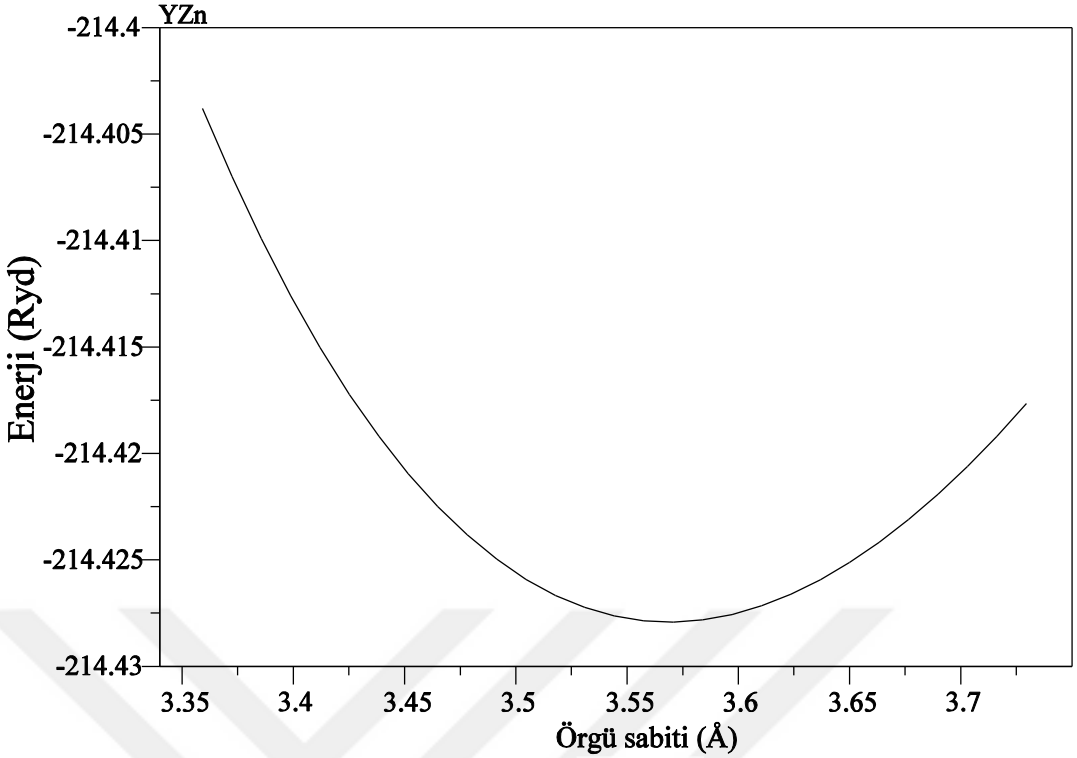
Bu tez çalışmasında, YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalar yapılırken daha önceki bölümde özelliklerinden bahsedilen yoğunluk fonksiyonel teorisi ve pseudopotansiyel yaklaşımını kullanan Quantum Espresso serbest yazılımından yararlanılmıştır [74]. YZn, ScZn, YIn ve YRh bileşikleri için genelleştirilmiş yoğunluk yaklaşımı kullanılırken, $KZnF_3$ bileşiği için ise yerel yoğunluk yaklaşımı kullanılmıştır. Bütün bileşikler için hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisine ile fonon dispersiyon eğrisi ve fonon frekansları hesaplanmıştır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi ile hesaplamalar yapılırken bileşikler için farklı methodlar ile elde edilen pseudopotansiyellerden yararlanılmıştır. YZn ve ScZn bileşikleri için Perdew ve Wang ultrasoft potansiyeli [62], YIn ve YRh bileşikleri için Perdew-Burke-Ernzerhof ultrasoft potansiyeli [63], $KZnF_3$ bileşiği için ise Perdew ve Zunger'in PAW (projected augmented wave) methodu [75] ile elde edilen pseudopotansiyel kullanılmıştır. Kullanılan pseudopotansiyellerde elementlerin elektron dağılımı Y : $4s^2$ $4p^6$ $4d^1$ $5s^2$ $5p^0$, Sc: $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^1$, Rh: $4d^7$ $5s^2$, Zn: $3d^{10}$ $4s^2$, In: $4d^2 5s^0 5p^1$, K: $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$, F: $2s^2$ $2p^5$ olarak alınmıştır. Hesaplamalar yapılırken optimizasyon için elektronların düzlem dalga maksimum kesme enerjisi YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri için 40 Ryd, $KZnF_3$ bileşiği için 50 Ryd olarak alınmasının yeterli olduğu görülmüştür. Üzerinde çalışılan ikili bileşikler metalik özellik gösterdiği için, Fermi yüzeyindeki integrasyon hesaplamalarında smearing (yumuşatma) tekniği [76] kullanılmış ve yumuşatma parametresi $\sigma = 0.05$ Ryd olarak alınmıştır. Hesaplamalardaki yakınsama için Brillouin

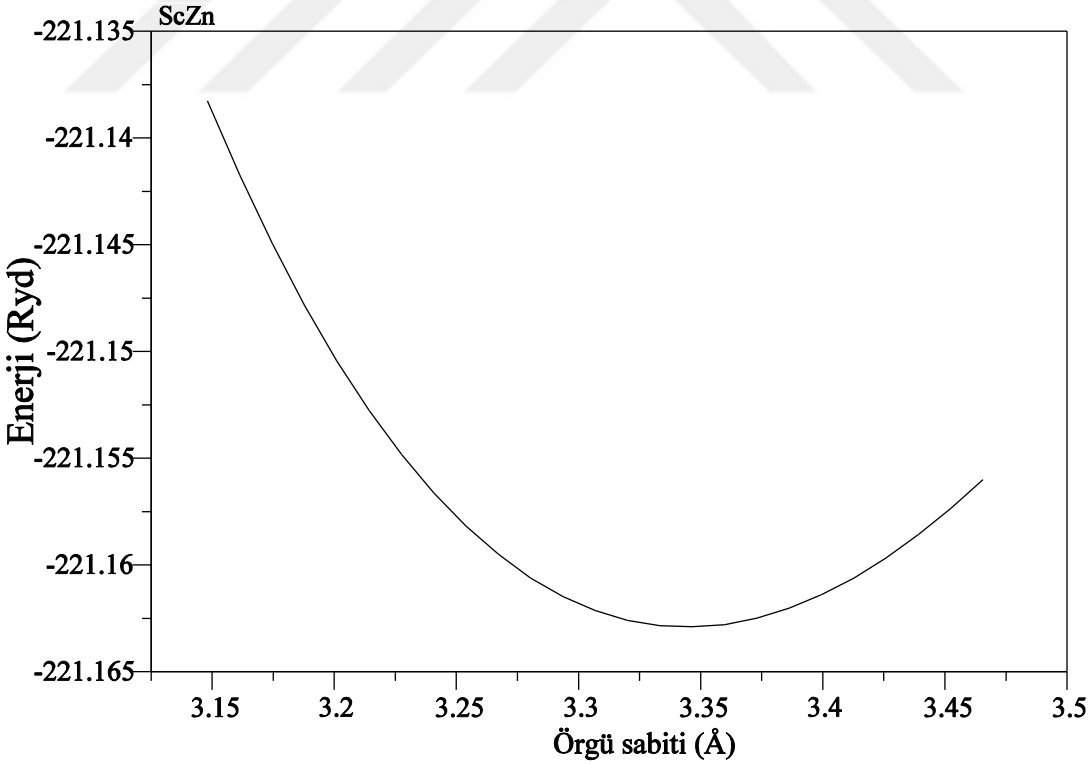
bölgesindeki k-nokta seçimi, YZn, YRh, YIn ve ScZn bileşikleri için 10x10x10 k-noktası, $KZnF_3$ bileşiği için 12x12x12 k-noktası olarak yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar ile bulunan sonuçlar teorik ve deneysel değerler ile karşılaştırılmıştır. Örgü sabiti (a), Bulk modülü (B), Bulk modülünün 1. türevi gibi (B') yapısal parametrelerin diğer teorik ve deneysel çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Simetri yönleri boyunca bant eğrisi ve elektronik durum yoğunlukları çizilmiştir. Buna göre beklenildiği gibi ikili bileşiklerin metalik özellik gösterdiği görülmüştür. $KZnF_3$ bileşiğinde ise belirgin yasak bant aralığı oluşmuştur. Ayrıca bütün bileşikler için fonon dispersiyon eğrisi ve fonon durum yoğunlukları çizilmiştir. YZn ve $KZnF_3$ bileşikleri için fonon frekansları ile ilgili deneysel çalışma olduğundan bu iki bileşik için karşılaştırma yapılabilmiştir. Ayrıca her bileşik için elastik sabitler hesaplanmış ve malzemelerin elastik özellikleri ve kararlı yapıları hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Yapısal Özellikler

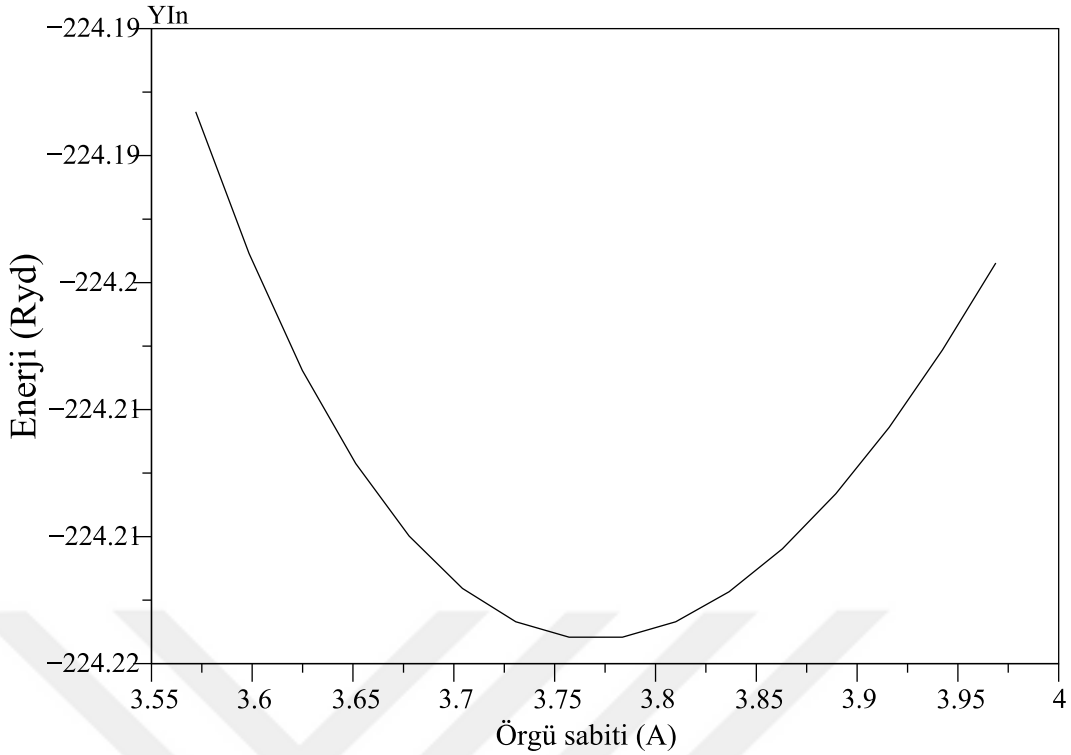
YZn, ScZn, YIn ve YRh bileşikleri B2 (CsCl), $KZnF_3$ bileşiği ise Pm3m yapısında kristalleşirler. Bu bileşiklerin denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, farklı örgü parametrelerine karşılık gelen toplam enerji değerleri elde edilmiştir. Bulunan örgü parametlerine karşılık gelen toplam enerji değişimi YZn için Şekil 4.1'de, ScZn için Şekil 4.2'de, YIn için Şekil 4.3'de, YRh için Şekil 4.4'de ve $KZnF_3$ bileşiği için Şekil 4.5'de görülebilir.



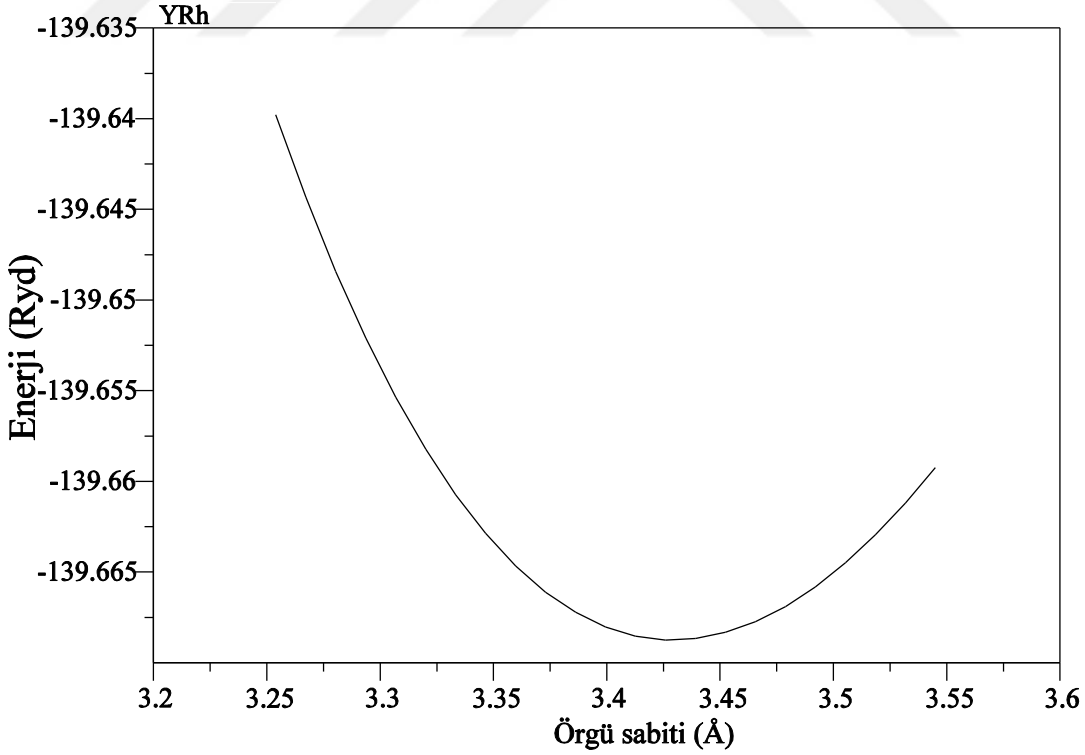
Şekil 4. 1 YZn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi



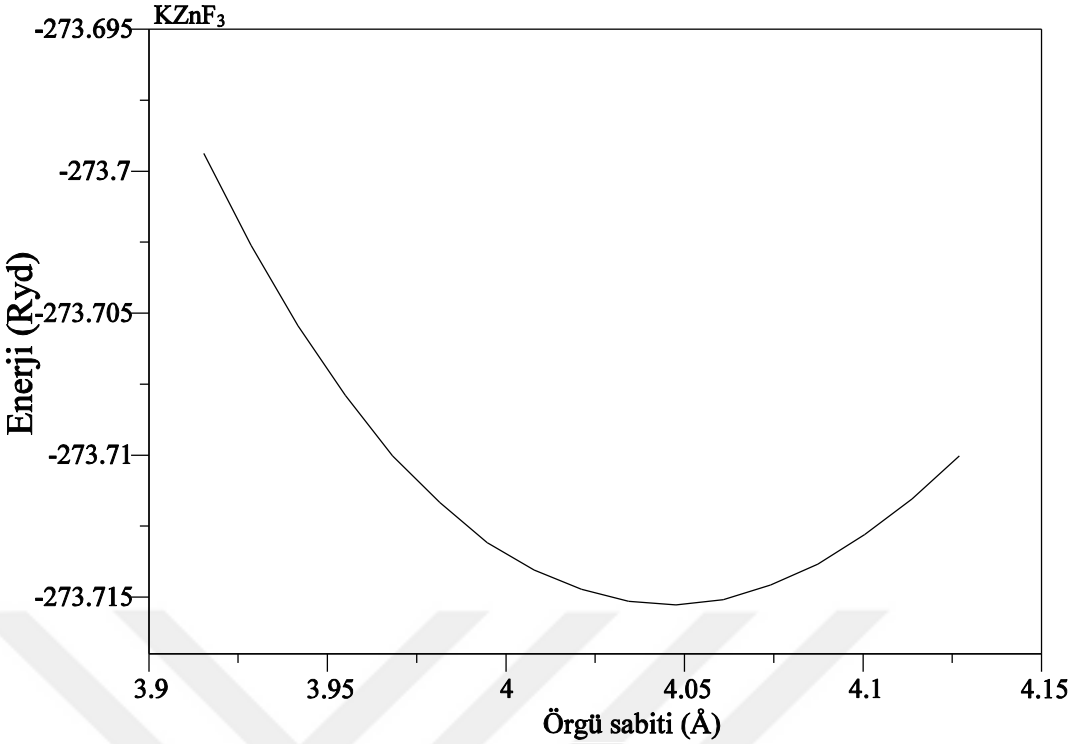
Şekil 4. 2 ScZn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi



Şekil 4. 3 YIn bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi



Şekil 4. 4 YRh bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi



Şekil 4. 5 $KZnF_3$ bileşiği için enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrisi

Her bileşik için bulunan enerji değerleri Murnaghan denklemine [77] fit edilerek çalışılan malzemeler için örgü sabiti (a), bulk modülü (B) ve bulk modülünün basınca göre birinci türevi (B') gibi yapısal parametreler belirlenmiştir. Malzemeler için elde edilen yapısal parametrelerin daha önce yapılan çalışmalardaki deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılması Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de görülebilir. Çizelge 4.1, YZn, SnZn, YIn, YRh bileşiklerinin yapısal parametreleri, Çizelge 4.2 ise $KZnF_3$ bileşiğinin yapısal parametrelerini içerir. Elde edilen yapısal parametrelerin daha önceki çalışmalarda belirlenen değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4. 1 CsCl yapısında kristalleşen YZn, ScZn, YRh bileşiklerinin örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre 1. türevi ve Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu.

Malzeme	**Referans**	**a (Å)**	**B (GPa)**	**B'**	**n (E_F) (durum/ eV hücre)**
YZn	Bu çalışma (GGY)	3.57	61.4	3.90	2.38
	Teori [13]	3.574			2.35+0.2
	Teori [12]	3.579	61.6	2.5	2.76
	Teori [78]	3.574			
	Deney [79]	3.577+3			
ScZn	Bu çalışma (GGY)	3.345	75.9	4.26	2.04
	Deney [80]	3.340			
	Deney [81]	3.345			
YIn	Bu çalışma (GGY)	3.77	56.4	4.31	0.9769
	Teori [17]	3.765	58.18	4.2837	0.984
	Deney[82]	3.806			
	Deney [2]	3.81			
YRh	Bu çalışma (GGY)	3.43	111.5	4.15	0.95
	Teori [14]	3.43	115.78	4.21	0.54
	Teori [15]	3.47	108.507		
	Teori [16]	3.368	113.4		
	Teori [83]	3.4311	96.6	1.14	0.90
	Deney [84]	3.415			

Çizelge 4. 2 Pm3m yapıdaki $KZnF_3$ bileşiğinin örgü sabiti, Bulk modülü ve Bulk modülünün basınca göre 1. türevi.

Malzeme	**Referans**	**a (Å)**	**B (GPa)**	**B'**
$KZnF_3$	Bu çalışma (YYY)	3.985	94.0	4.93
	Deney	4.055 [24] [25] [26]	77.6 [27]	
	Deney	4.0563 [28]		
	Deney	4.053 [29]		
	Teori	3.973 [30]	97.614	5.032
	Teori	4.021 [31]	89.15	4.51

YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri için elde edilen örgü sabitleri sırasıyla 3.57, 3.345, 3.77, 3.43 Å'dür. YZn bileşiği için örgü sabiti deneysel veri [79] ve teorik çalışmalarda bulunan sonuçlar [13], [12], [78] ile son derece uyumludur. ScZn için bulunan örgü sabiti deneysel örgü sabiti ile karşılaştırıldığında tam olarak uyumludur [80], [81]. $KZnF_3$ bileşiği için örgü sabiti ise 3.985 Å'dür. $KZnF_3$ için elde edilen örgü sabiti, deneysel elde edilen örgü sabitinden yaklaşık %1 kadar küçük çıkmıştır. Bu fark YYY hesaplamalarının yapısından kaynaklandığı söylenebilir. YYY hesaplamalarında örgü sabiti deneysel verilerden daha düşük değerli olarak bulunur.

Daha önceki çalışmalara bakıldığında tez konusu olan bileşiklerden sadece $KZnF_3$ için deneysel bulk modülü verisi bulunmaktadır [27]. Bu bileşik için hesaplanan bulk modülünün değeri deneysel veriden yaklaşık %12 oranında fazla bulunmuştur. Bunun nedeni örgü sabitinde olduğu gibi YYY hesaplamasının genel özelliğinden kaynaklanır. YZn, YIn, YRh bileşikleri için bulunan bulk modülü ve bulk modülünün 1. türevi değerleri teorik olarak daha önce çalışılan veriler ile uyumludur . ScZn bileşiğinin bulk modülü ve bulk modülünün 1. türev değerleri daha önce deneysel yada teorik olarak çalışılmadığından karşılaştırma yapılamamıştır.

4.2 Elektronik Özellikler

YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri basit CsCl yapısında kristalleşirler. Bu yapının birim hücresinde 2 tane atom bulunur. Bu atomlardan biri olan Y(Sc), (0 0 0) koordinatlarına,

Zn(Rh-In) ise (½ ½ ½) koordinatlarına yerleşmiştir. Bu bileşikler için yüksek simetri noktaları boyunca bant yapısı daha önceki yapısal özellikler incelenirken elde edilen örgü sabitleri kullanılarak çizilmiştir. Şekil 4.6' de YZn için, Şekil 4.7'da ScZn için, Şekil 4.8'de YIn için, Şekil 4.9'de ise YRh için yüksek simetri noktalarına karşılık gelen bant eğrisi görülebilir.

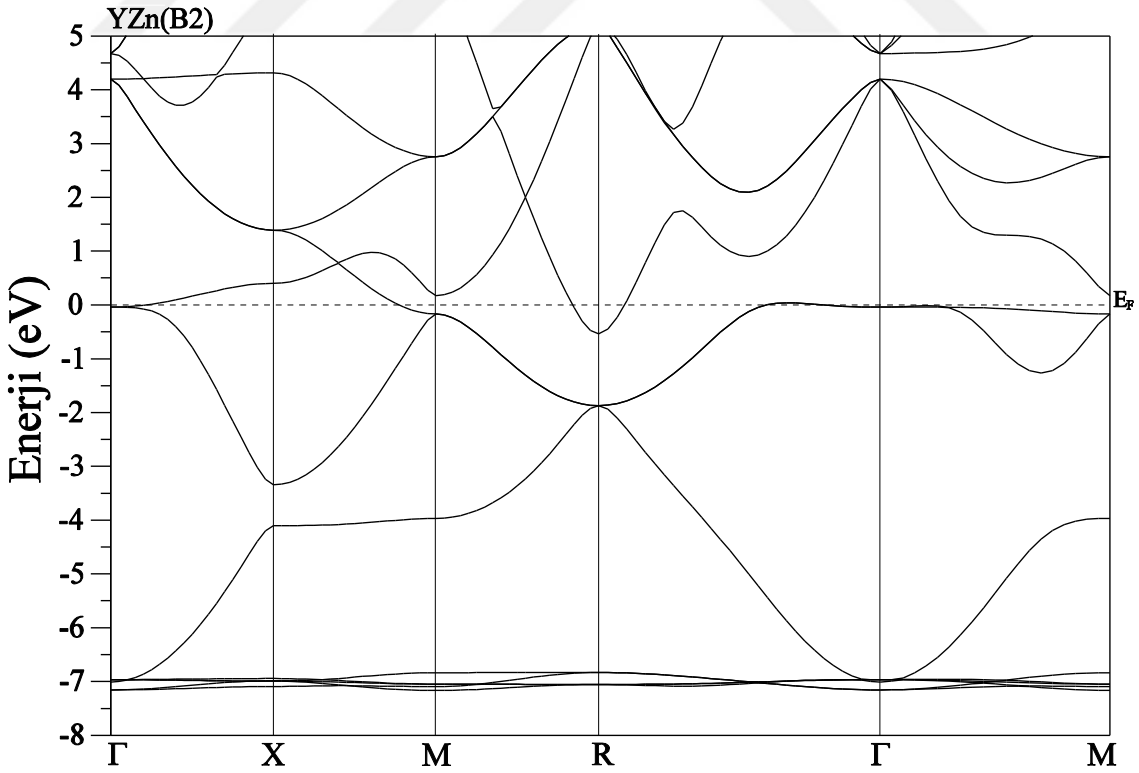
$KZnF_3$ bileşiği ise peroksit yapıda kristalleşir. Bu yapının birim hücresinde 5 tane atom bulunur. Birim hücredeki atomların koordinatları,

K : (0 0 0), Zn (½ ½ ½), F_1: (½ ½ 0), F_2: (½ 0 ½), F_3: (0 ½½)

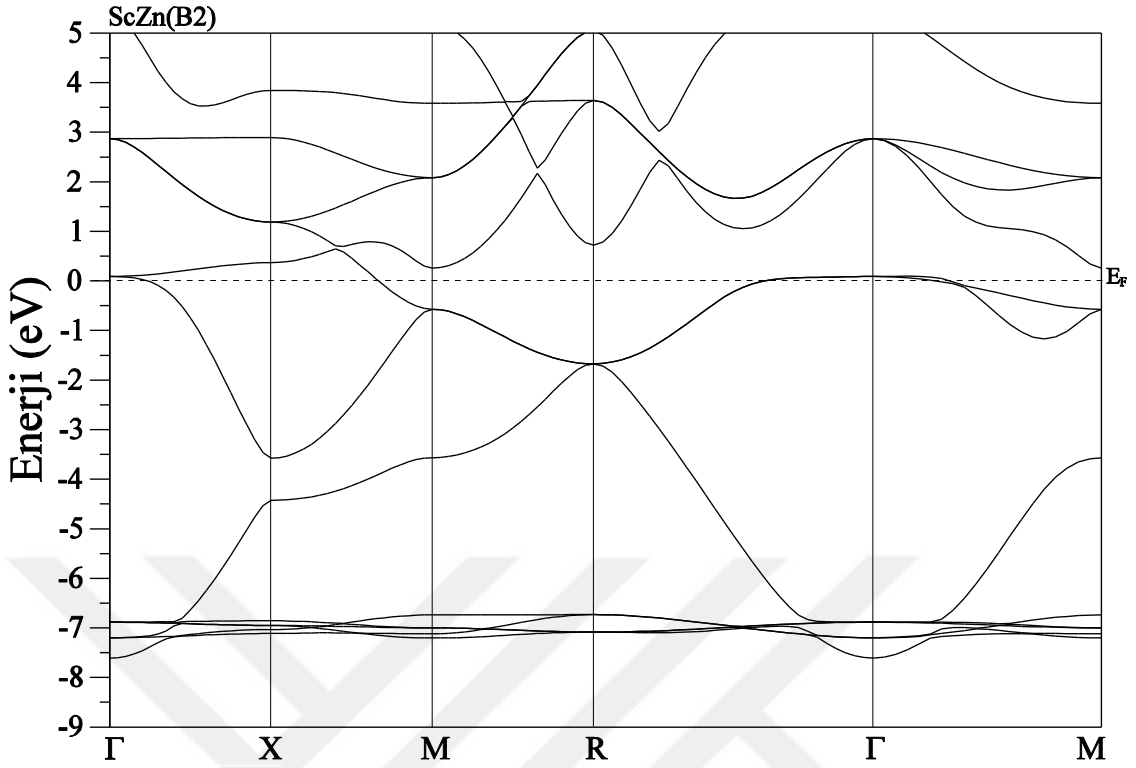
şeklindedir.

$KZnF_3$ bileşiği için de yüksek simetri noktaları boyunca bant yapısı daha önce hesaplamalarda elde edilen örgü sabiti kullanarak çizilmiştir. Şekil 4.10'de $KZnF_3$ için bant yapısı eğrisi görülebilir.

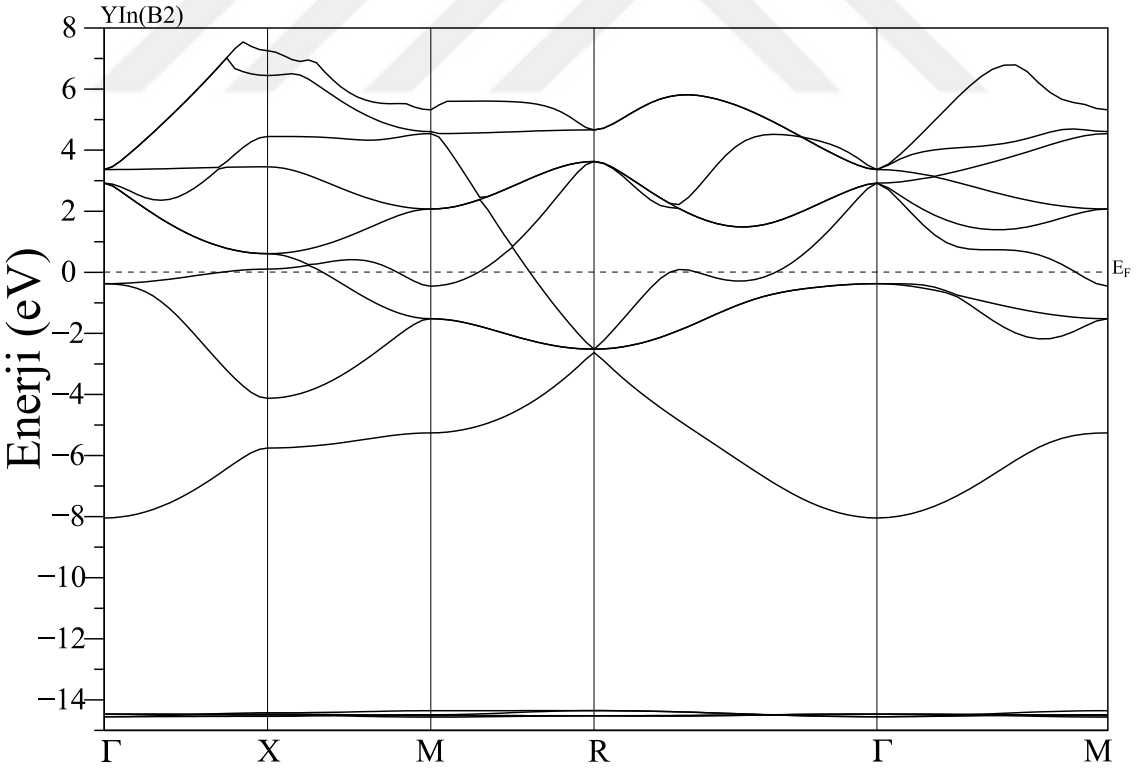
Bütün grafikler için fermi enerji seviyesi sıfır olarak alınmıştır ($E_F = 0$).



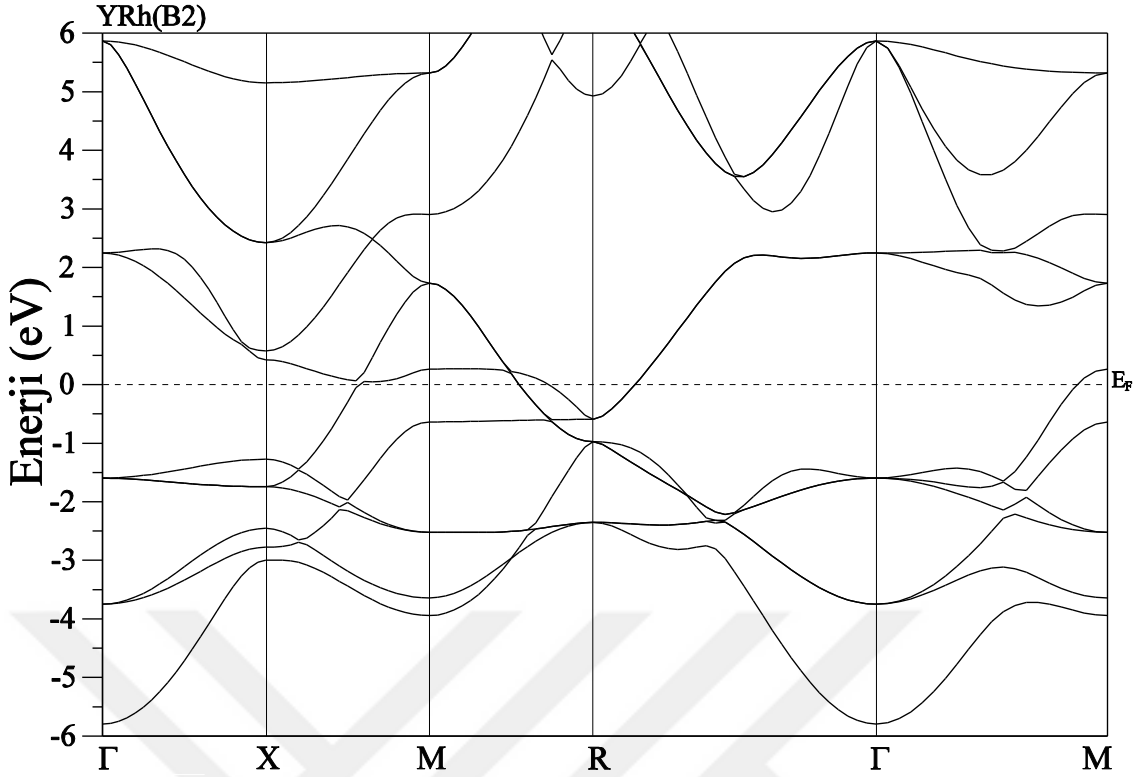
Şekil 4. 6 B2 yapısındaki YZn bileşiği için bant yapısı



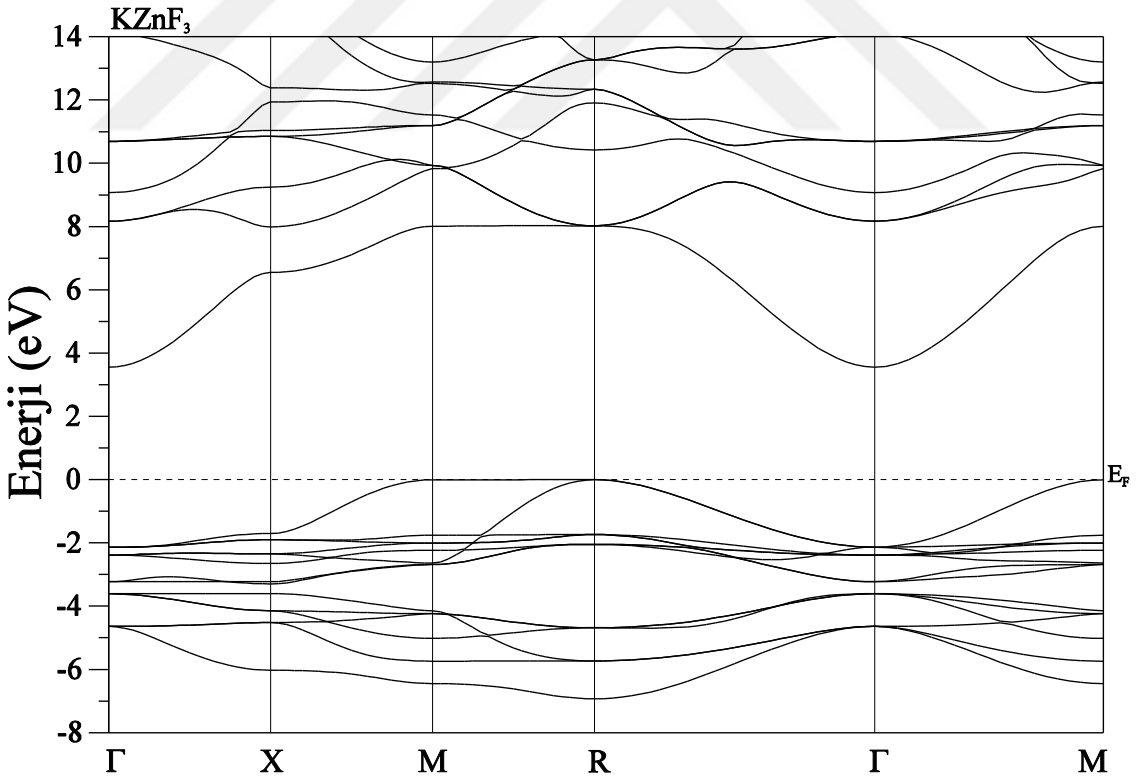
Şekil 4. 7 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için bant yapısı



Şekil 4. 8 B2 yapısındaki YIn bileşiği için bant yapısı



Şekil 4. 9 B2 yapısındaki YRh bileşiği için bant yapısı

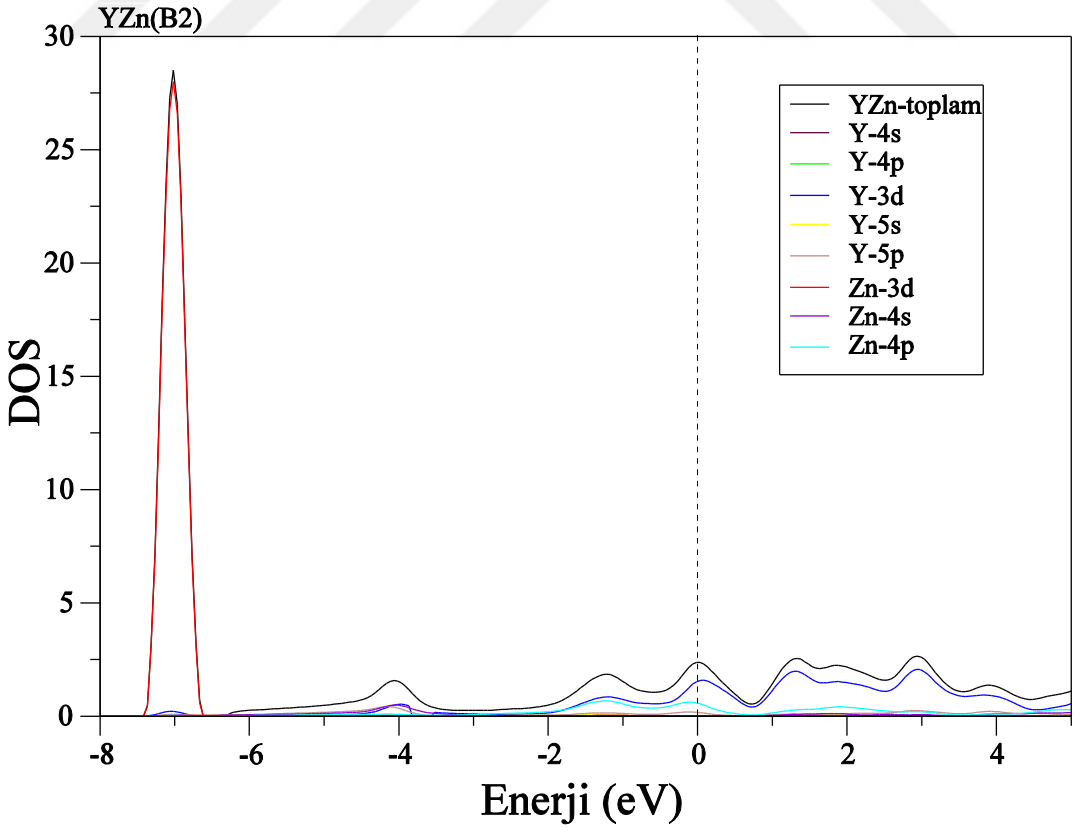


Şekil 4. 10 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için bant yapısı

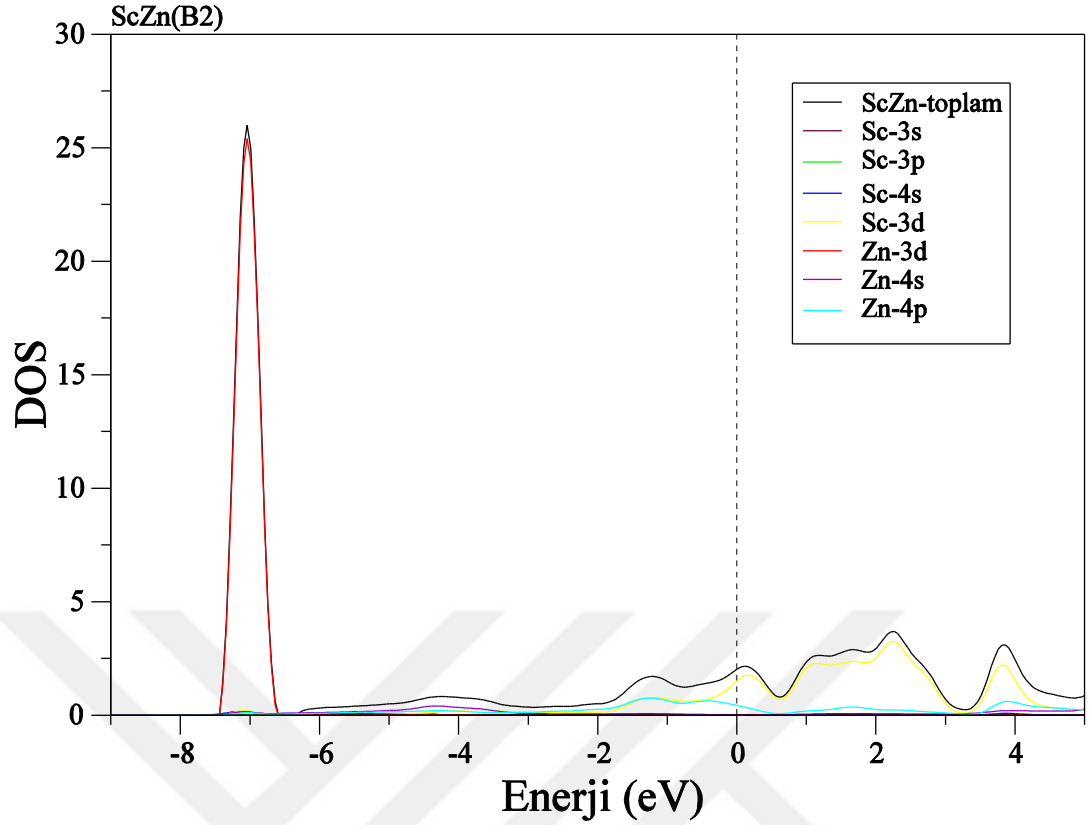
Bant yapılarına bakıldığında YZn, ScZn, YIn, YRh bileşiklerinin Fermi enerji seviyesinde bantların arasında sınır olmadığı, bantların birbirine geçtiği görülebilir. Bu özellik bu bileşiklerin metalik olduğunu doğrular. Bütün bant eğrilerinde yasak bant aralığı yoktur.

$KZnF_3$ bileşiği için hesaplanan bant eğrisine bakıldığında yasak aralığı oluştuğu görülür. Bant eğrisine bakıldığında değerlik bandının en üst noktası ile iletkenlik bandının en düşük enerjili noktasının aynı merkezde olmadığı görülebilir. Değerlik bandının en yüksek noktası R, iletkenlik bandının en düşük enerjisi ise Γ noktasındadır. Bu nedenle bu bileşiğin dolaylı bant aralığına sahip olduğu söylenebilir, dolaylı bant değeri 3,7 eV dur.

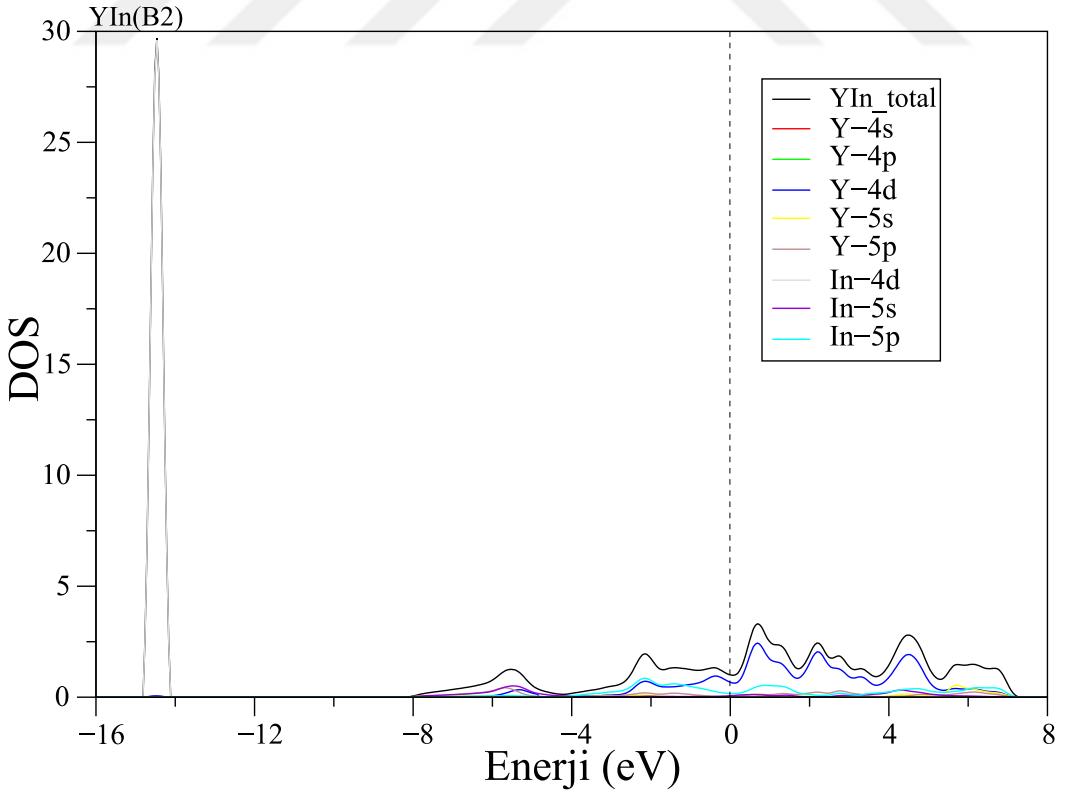
Bütün bileşikler için toplam ve parçalı elektron durum yoğunlukları (DOS) çizilmiştir. Şekil 4.11 da YZn için, Şekil 4.12 da ScZn için, Şekii 4.13 de YIn için, Şekii 4.13 de YRh için, Şekil 4.14 de $KZnF_3$ için toplam ve parçalı elektronik durum yoğunlukları görülebilir.



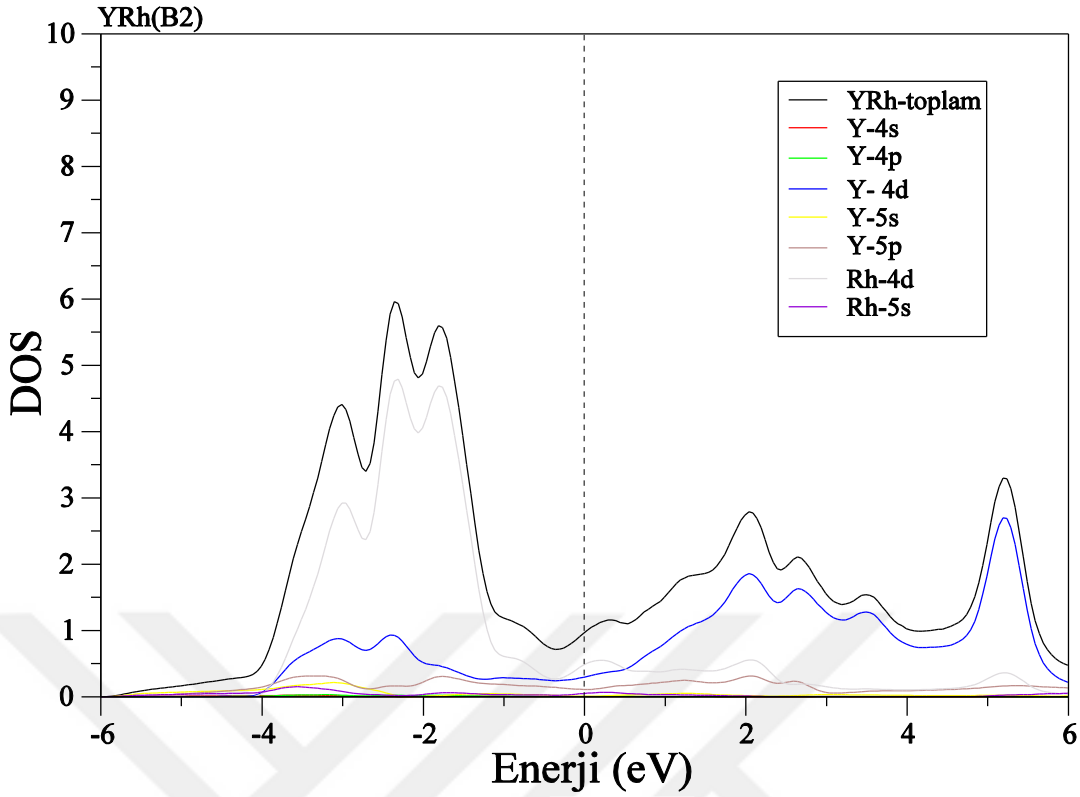
Şekil 4. 11 B2 yapısındaki YZn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu



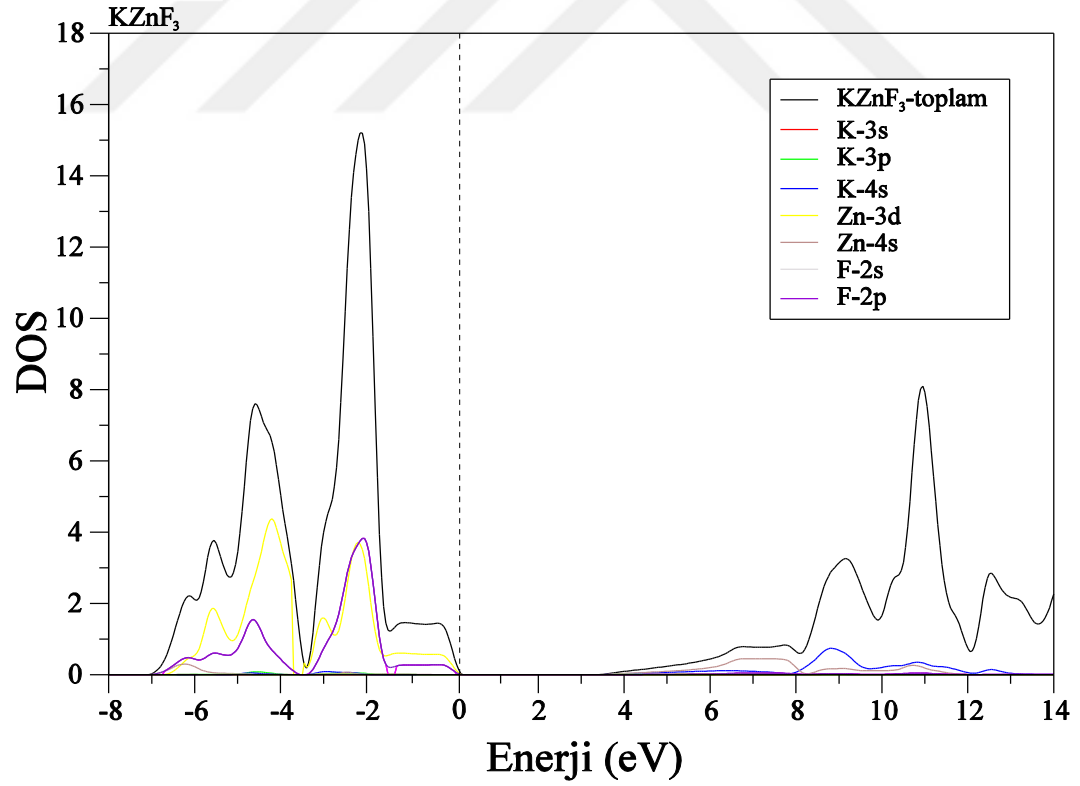
Şekil 4. 12 B2 yapısındaki ScZn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu



Şekil 4. 13 B2 yapısındaki YIn bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu



Şekil 4. 14 B2 yapısındaki YRh bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu



Şekil 4. 15 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiğinin toplam ve parçalı elektronik durum yoğunluğu

YZn bileşiğinin elektron durum yoğunluk eğrisine bakıldığında -6.5 ile -7.5 eV bant aralığında durum yoğunluğunun pik yaptığı görülür. Burada en büyük katkı Y elementinin 3d durumundan kaynaklanır. Enerji bandındaki -6.5 eV ile 0 eV arasındaki enerji Y-3d, Y-5p, Zn-4s, Zn-4p durumlarının katkısıyla oluşur. Fermi seviyesindeki elektronik durum yoğunluğu 2.38 durum /eV.hücre olarak bulunmuştur. YZn bileşiği için önceki teorik çalışmalarda bulunan durum yoğunlukları ile Tablo 4.1 de karşılaştırılmıştır. Fermi seviyesindeki en büyük katkı Y-3d ve Zn-4p durumlarından gelir.

ScZn bileşiği için durum yoğunluk eğrisine bakıldığında YZn bileşiğine benzer şekilde -6.5 ile -7.5 eV bant aralığında durum yoğunluğunun pik yaptığı görülür. Yalnız buradaki en büyük katkı Zn elementinin 3d durumundan kaynaklanır. Enerji bandındaki -6.5 eV ile 0 eV arasındaki enerji Sc-3d, Sc-4s, Y-5p durumlarının katkısıyla oluşur. Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu ise 2.04 durum /eV.hücre olarak bulunmuştur. Daha önce bu bileşik için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu çalışılmadığından karşılaştırma yapılamamıştır. Bu bileşik için Fermi seviyesindeki en büyük katkı ise Sc-3d ve Zn-4p durumlarından gelir.

YIn bileşiği için durum yoğunluk eğrisine bakıldığında Fermi seviyesindeki başlıca katkı Y elementinin 4d ve In elementinin 5s durumlarından gelir. 1 eV civarında elektronik durum yoğunluğu eğrisinde pik oluşur. Bu pikin oluşmasında Y elementinin 4d durumu baskındır.

YRh bileşiği için durum yoğunluk eğrisine bakıldığında -4 eV ile 0 eV arasında durum yoğunluğuna en büyük katkının Rh elementinin 4d durumundan geldiği görülür. Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu 0.95 durum /eV.hücre olarak bulunmuştur ve Fermi seviyesindeki en büyük katkı Rh-4d ve Y-4d durumlarından gelir. Diğer durumların katkıları birbirine yakındır.

$KZnF_3$ için elektronik durum yoğunluğuna katkı -10 eV civarında K-3p durumundan gelir. Değerlik bandında -7 eV ile 0 eV arasındaki katkı çoğunlukla Zn-3d ve F-2p durumlarından kaynaklıdır.

YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri için Fermi seviyesindeki durum yoğunlukları DOS eğrilerinden bulunmuştur. Buna göre YZn için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu

2.38 durum/eV.hücre, ScZn için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu 2.04 durum/eV.hücre, YIn için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu 0.9769 durum/eV.hücre, YRh için Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu 0.95 durum/eV.hücre bulunmuştur. Bulunan DOS değerlerinin daha önce literatürde bulunan teorik değerler ile karşılaştırılması Çizelge 4.1 de görülebilir.

4.3 Elastik Özellikler

Bir kristalin elastik özelliklerin bilinmesi, malzemenin mekanik ve dinamik davranışları arasında bağlantı sağlar. Elastik özellikler ayrıca ısı sığası, termal genleşme gibi termodinamik bilgiler ile de ilişkilidir. Ayrıca elastik sabitler, malzemelerin yapısal kararlılığını da belirler. Bir kristalin mekaniksel olarak kararlı olabilmesi için ikinci mertebeden elastik sabitlerin sıfırdan büyük olması gereklidir. Bu elastik sabitler Born kararlılık kriterlerine uymalıdır. Kübik sistemler için Born kararlılık kriterleri,

$$C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (4.1)$$

şeklindedir

Tez içerisinde çalışılan YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşikleri için elastik sabitler her bileşikler için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tezde çalışılan YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşikleri kübik yapıda kristalleştiğinden ikinci mertebeden üç elastik sabite sahiptir. Bunlar C_{11}, C_{12} ve C_{44} olarak belirtilen elastik sabitleridir. Elastik sabitlerin hesaplaması ile ilgili olarak Bölüm 2.6 da detaylı bilgi verilmiştir. Bu hesaplamada, kristalin hacminde değişiklik yaratmayacak küçük deformasyonlar ile kristalin elastik sabitleri ve bulk modülü bulunmuştur. Elastik sabit hesabı ile bulunan bulk modülleri kristallerin yapısal hesaplaması ile bulunan bulk modülleri ile karşılaştırılmıştır.

Her bir bileşik için bulunan elastik sabitler ve bulk modülü ve bu bileşikler için daha önceki deneysel ve teorik çalışmalarda bulunan değerler Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 de gösterilmiştir.

YZn bileşiği için hesaplanan bulk modülü, enerji eğrisinin Murnaghan denklemine fit edilerek bulunan bulk modülü ile uyum içindedir. Hesaplanan C_{11}, C_{12} ve C_{44} elastik sabitleri daha önce çalışılan deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılmış (Çizelge 4.3) ve bu değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. C_{11} ve C_{44} değerleri deneysel verilerden

sırasıyla %2.06 ve % 2.54 daha fazla bulunmuştur. ScZn bileşiği için elastik sabitler daha öncesinde deneysel yada teorik olarak çalışılmamıştır. ScZn için hesaplanan bulk modülü ve elastik sabitler bu konu ile ilgili gelecek araştırmalara referans niteliğinde olabilir. YIn ve YRh bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler de teorik veriler ile uyumludur. Bu bileşikler için elastik sabitler deneysel olarak hesaplanmamıştır.

Çizelge 4. 3 CsCl yapısında kristalleşen YZn, ScZn,YIn, YRh bileşiklerinin bulk modulü (GPa), elastik sabitleri (GPa), ortalama Shear Modülü (GPa) ve B/G_H değeri

Malzeme	**Referans**	**B**	**C_{11}**	**C_{12}**	**C_{44}**	**G_H**	**B/ G_H**
YZn	Bu çalışma	62.84	96.6	46.36	48.36	37.14	1.69
	Teori [12]		88.8	48.8	48.1	33.8	1.821
	Teori [78]		93.8	45.1	46.7		
	Deney [30]		94.65	47.77	47.16		
	Deney [31]		94.43	46.00	47.31		
ScZn	Bu çalışma	77.3	106.24	62.82	64.92	43.49	1.77
YIn	Bu çalışma	56.4	65.87	55.57	38.19	17.84	3.16
	Teori [17]		63.69	55.43	58.84	23.14	2.51
YRh	Bu çalışma	112.733	163.68	87.25	42.12	40.51	2.78
	Teori [15]		133.484	96.018	20.142	19.578	5.542
	Teori [16]		171.0	83.6	38.4		
	Teori [14]		186.47	80.44	51.64	53.19	2.21

$KZnF_3$ bileşiği için hesaplanan bulk modülü ile enerji eğrisinden elde edilen (Murnaghan denklemine fit edilerek) bulk modülü birbirine son derece uyumludur. Bu bileşik için bulunan elastik sabitlerin deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmüştür. C_{11} elastik sabitinin değeri deneysel verilerden %4.31, C_{44} elastik sabiti ise deneysel verilerden %7.35 daha az bulunmuştur (Çizelge 4.4).

Çizelge 4. 4 Pm3m yapısında kristalleşen $KZnF_3$ bileşiğinin bulk modulü (GPa), elastik sabitleri (GPa), ortalama Shear Modülü (GPa) ve B/G_H değeri

Malzeme	**Referans**	**B**	**C_{11}**	**C_{12}**	**C_{44}**	**G_H**	**B/G_H**
$KZnF_3$	Bu çalışma	94.66	128.70	77.638	35.30	30.614	3.05
	Deney		134.50	52.70	38.10		
	Teori		170.718	63.543	45.046	48.288	2.055
	Teori		160.84	53.30	55.97	81.605	2.255

Çalışılan bütün bileşiklerin Bölüm 2.6 da bahsedilen Born kararlılık kriterlerine [41] uygun olduğu görülmüştür, yani bu bileşkler mekaniksel olarak kararlıdırlar.

Ayrıca YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşikleri için ortalama shear modülü (G_H) ve Bulk modülünün ortalama shear modülüne oranı B/G_H hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 de görülebilir. Pugh'un önerisine göre [85] malzemelerin plastik özellikleri B/G_H oranı ile tayin edilebilir. B/G_H oranı 1.75 'in üzerinde ise malzeme sünek (ductile), altında ise kırılmadan önce plastik deformansyon göstermeden kırılabilir (brittle) yapıdadır. Çalışılan bileşikler için hesaplanan B/G_H oranları YZn bileşiği harici 1.75 değerinin üzerindedir. Buna göre bu bileşiklerin ductile yapıda olduğu söylenebilir.

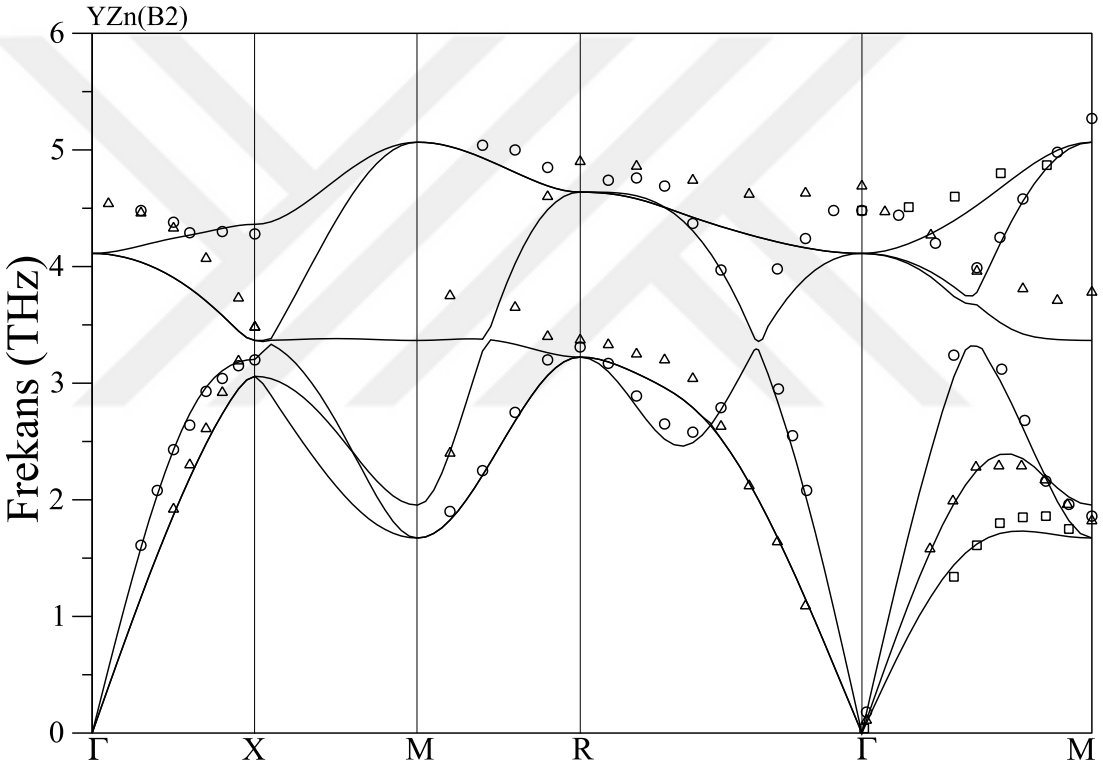
4.4 Titreşim Özellikleri

Bu bölümde YZn, ScZn, YIn, YRh ve $KZnF_3$ bileşiklerinin dinamik özellikleri incelenecektir. Deneysel olarak YZn ve $KZnF_3$ bileşikleri için Brillouin bölgesindeki fonon frekansları daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir. Bu çalışmada her bir bileşik için Brillouin Bölgesindeki fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları çizilmiştir. YZn ve $KZnF_3$ bileşikleri için deneysel değerler ile karşılaştırma yapılmıştır.

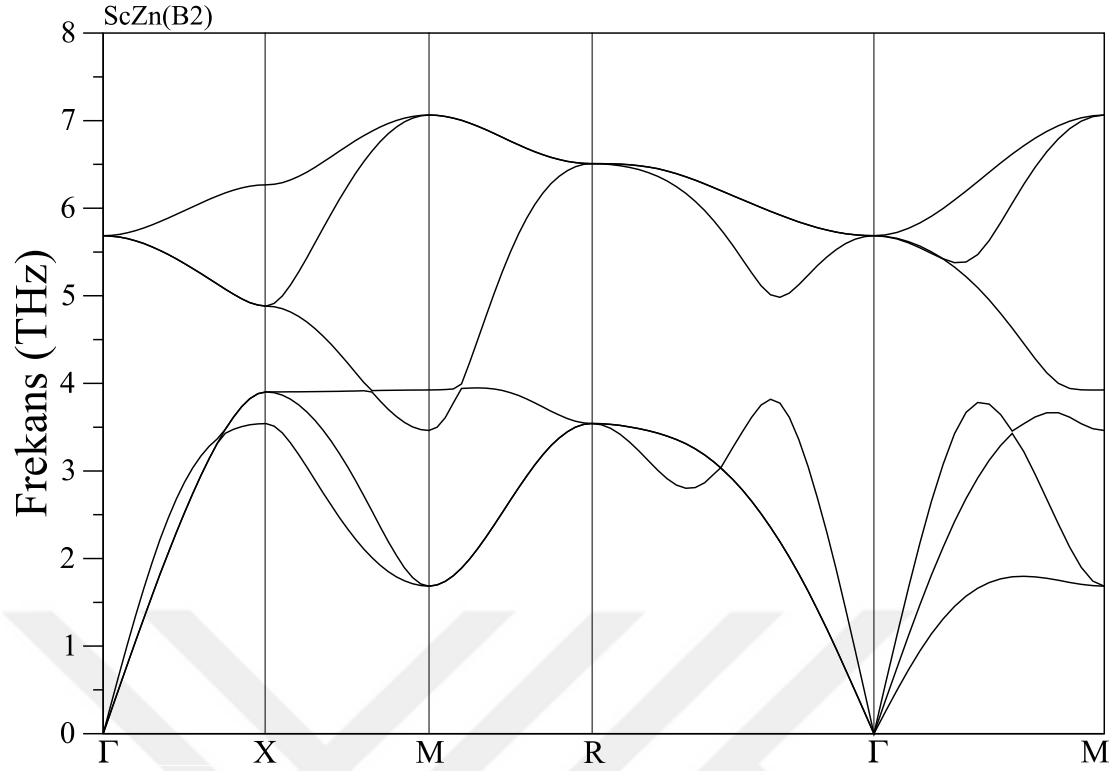
Şekil 4.16 da YZn bileşiğinin, Şekil 4.17 de ScZn bileşiğinin, Şekil 4.18 de YIn bileşiğinin, Şekil 4.19 da ise YRh bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi görülebilir. Her dört bileşiğin de ilkel birim hücresinde iki atom bulunur. Bölüm 2.5 de de bahsedildiği gibi birim hücresinde iki atom bulunan bir kristal için phonon dispersiyon eğrisinde 3 tane

akustik, 3 tane de optik dal bulunmalıdır. $\Gamma \rightarrow X$ ve $\Gamma \rightarrow R$ yüksek simetri noktalarına bakıldığında bu bileşikler için optik ve akustik dallarda dejenerelik olduğu görülmektedir. YZn için bulunan fonon modları deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16 da görülebileceği gibi akustik dallarda deneysel veriler ile uyum optik dallarda olan uyumdan daha fazladır. Her dört bileşik için bulunan fonon frekansları pozitiftir. Bu yapıların dinamik olarak kararlı olduğunu gösterir.

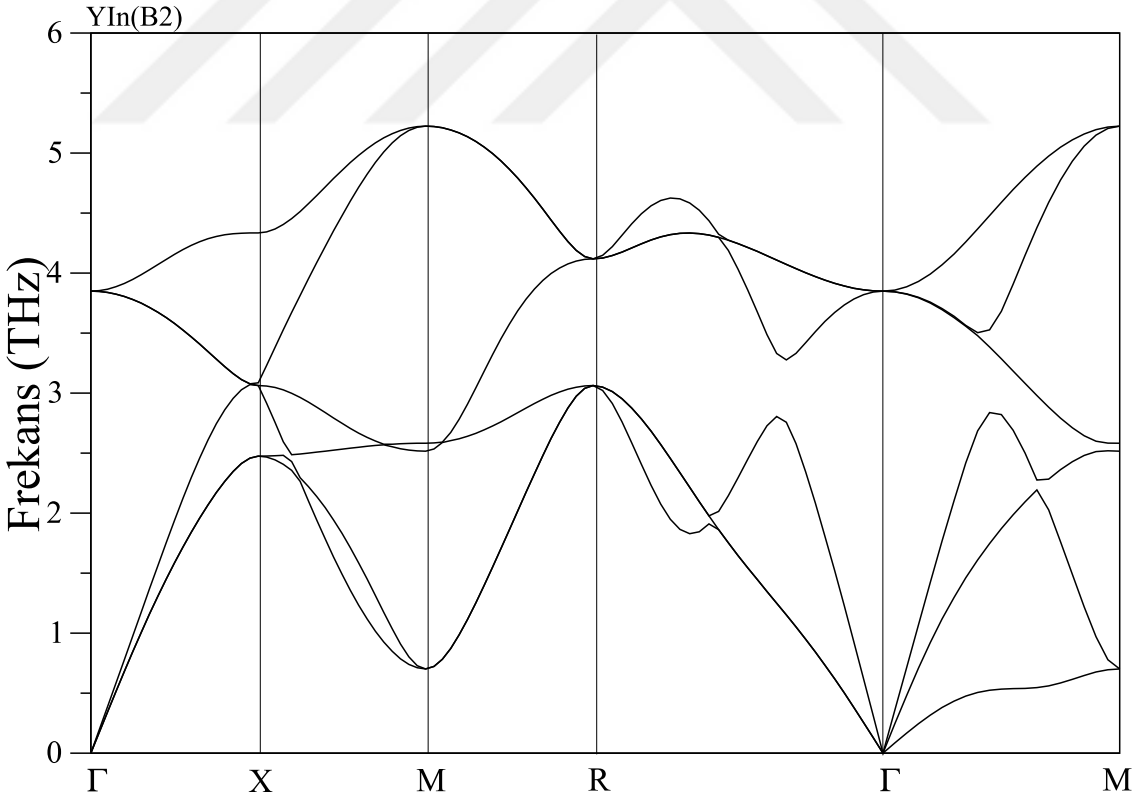
YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri için fonon durum yoğunlukları da sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 'de sırasıyla görülebilir.



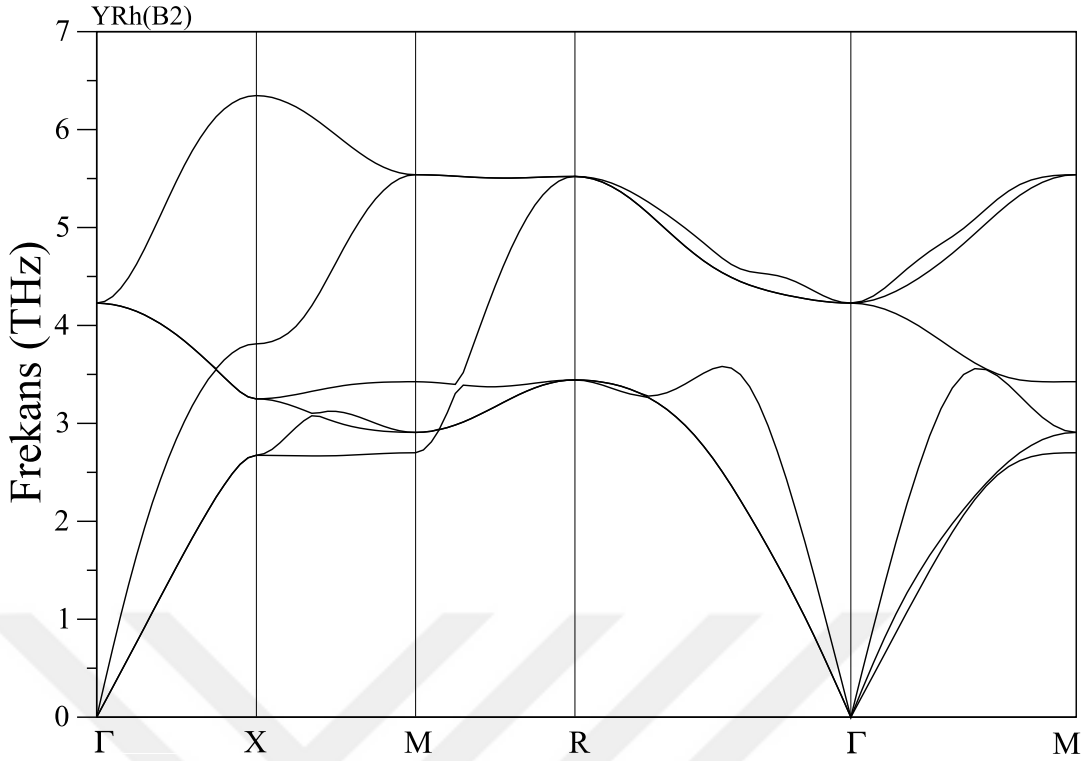
Şekil 4. 16 B2 yapısındaki YZn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi (Eğriler üzerindeki üçgen, kare ve çemberler deneysel verileri göstermektedir)



Şekil 4. 17 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi

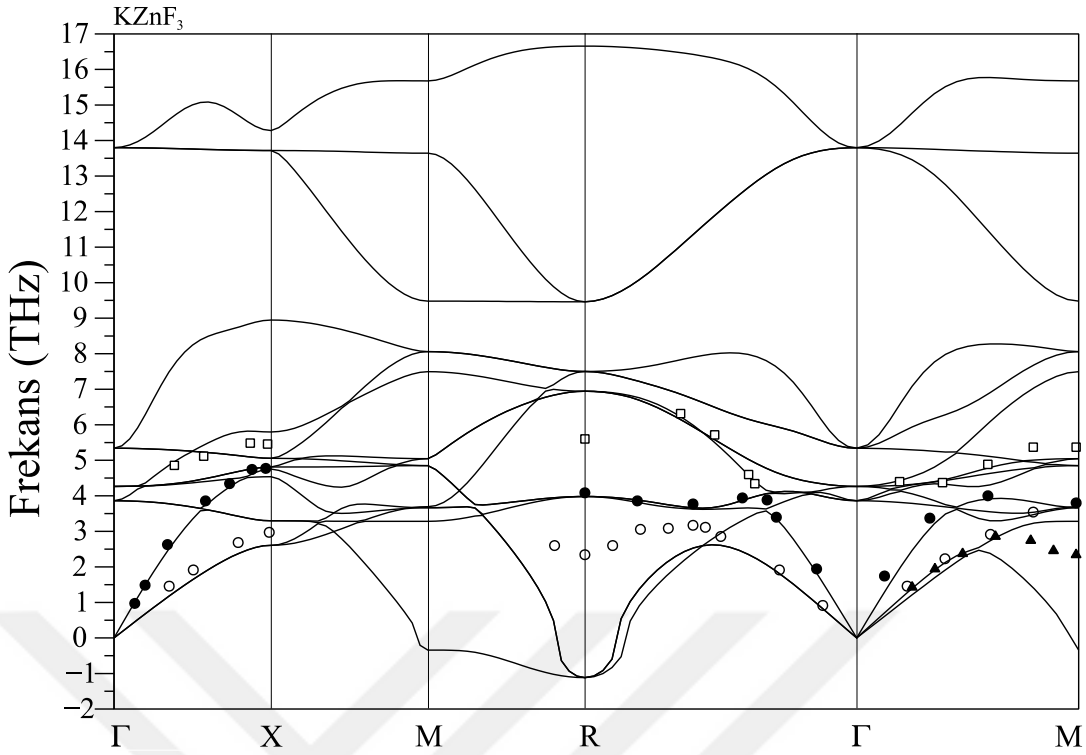


Şekil 4. 18 B2 yapısındaki YIn bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi

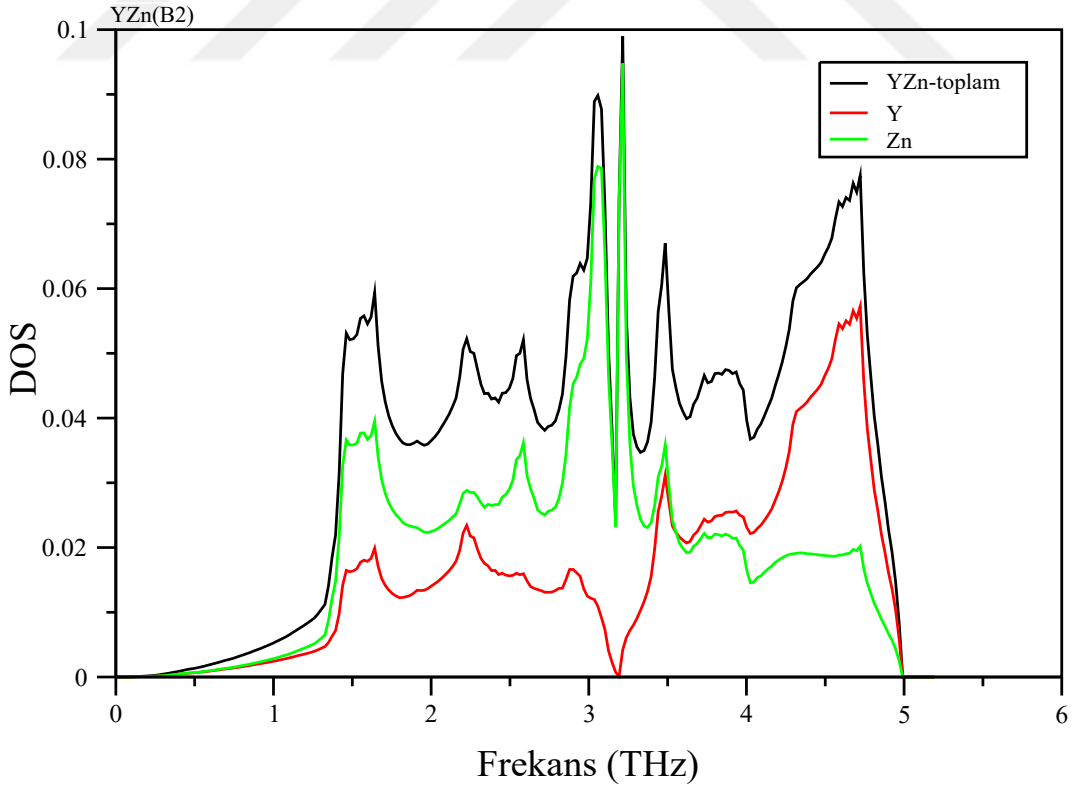


Şekil 4. 19 B2 yapısındaki YRh bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi

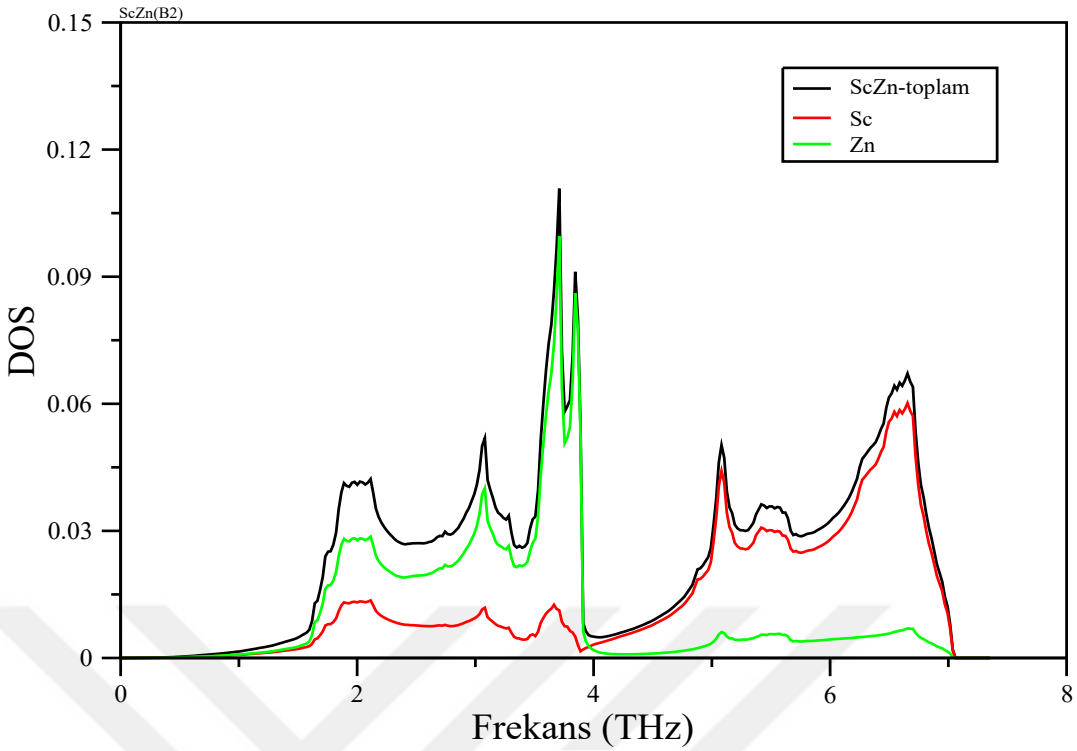
Şekil 4.20 da Pm3m yapısında kristalleşen $KZnF_3$ bileşiğinin fonon dispersiyon eğrisi görülebilir. $KZnF_3$ bileşiğinin birim hücresinde 5 atom bulunduğundan toplamda 15 tane fonon modu bulunmalıdır. X->M yüksek simetri noktasına bakıldığında bu fonon dalları görülebilirken $\Gamma \rightarrow X$ ve $\Gamma \rightarrow R$ yüksek simetri noktalarında dejenerelik oluşmuştur. $KZnF_3$ fonon eğrisine bakıldığında diğer bileşiklerden farklı olarak M ve R noktalarında fonon modlarının kararsız olduğu görülmüştür. Bu noktalar hariç deneysel verilerle fonon eğrisi uyumludur. Bu şekilde kararsız fonon modlarının oluştuğu kübik perovskite yapılar mevcuttur. $BaTiO_3$ ve $KNbO_3$ gibi perovskite yapılar ile ilgili fonon çalışmalarında da buna benzer kararsız fonon modları ile karşılaşılmıştır. Bu karasız fonon modlarının nedeninin ferroelektrik faz geçişleridir [86], [87]. Ayrıca $KZnF_3$ bileşiği için M ve R simetri noktalarındaki deneysel veriler ile uyumsuzluk yoğunluk fonksiyonel teorisinde seçilen pseudopansiyelden kaynaklandığı düşünülmektedir. $KZnF_3$ için fonon durum yoğunluğu eğrisi de çizilmiştir (Şekil 4.25). $KZnF_3$ bileşiğinin fonon eğrisine bakıldığında yaklaşık 3 THz frekansında eğride pik oluşur. Bu pik K atomundan kaynaklanır.



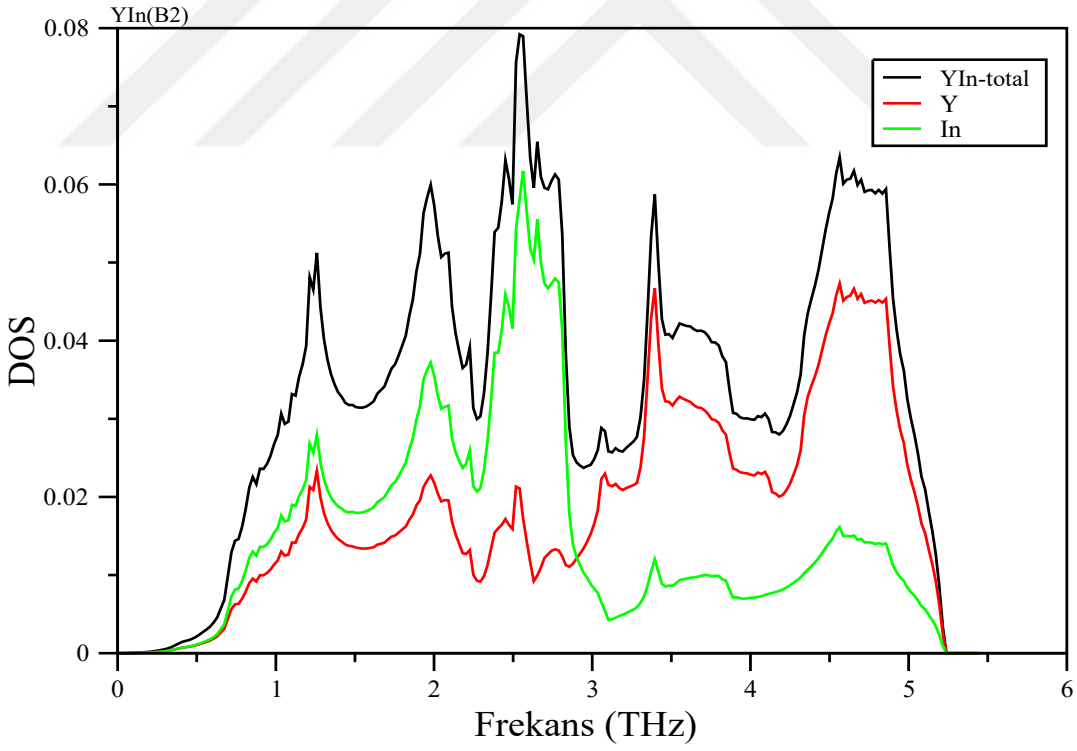
Şekil 4. 20 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için hesaplanan phonon dispersiyon eğrisi (Eğriler üzerindeki üçgen, kare ve çemberler deneysel verileri gösterir)



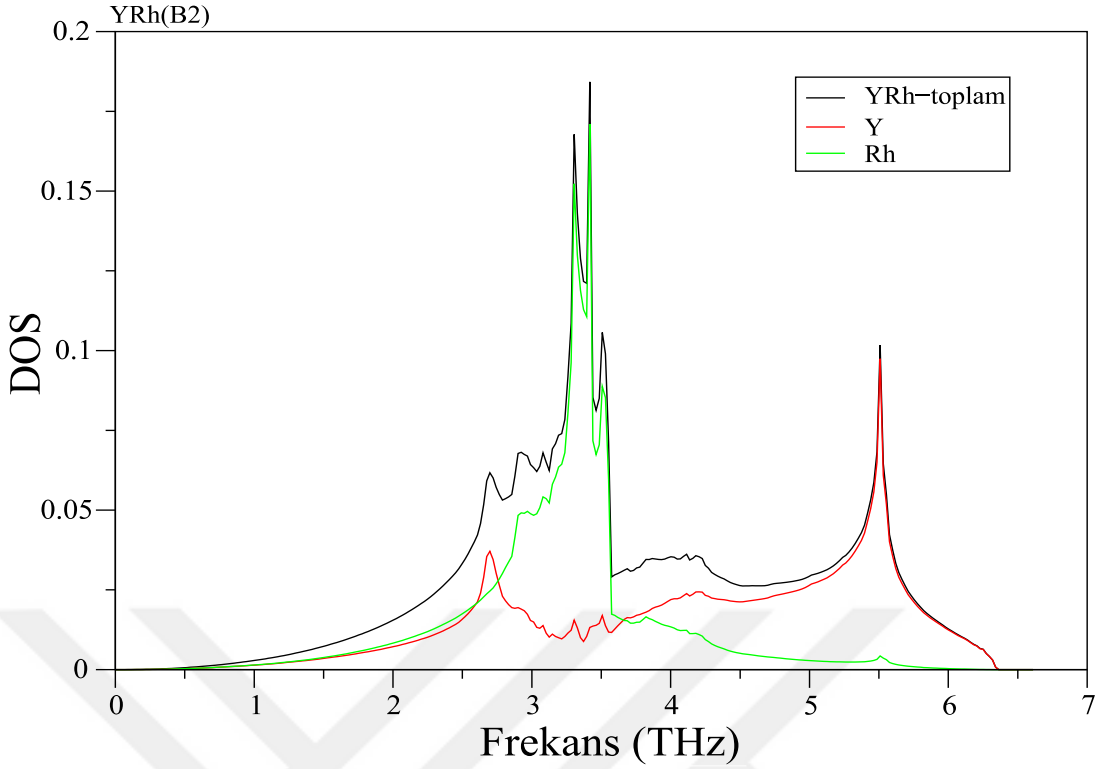
Şekil 4. 21 B2 yapısındaki YZn bileşiği için fonon durum yoğunluğu



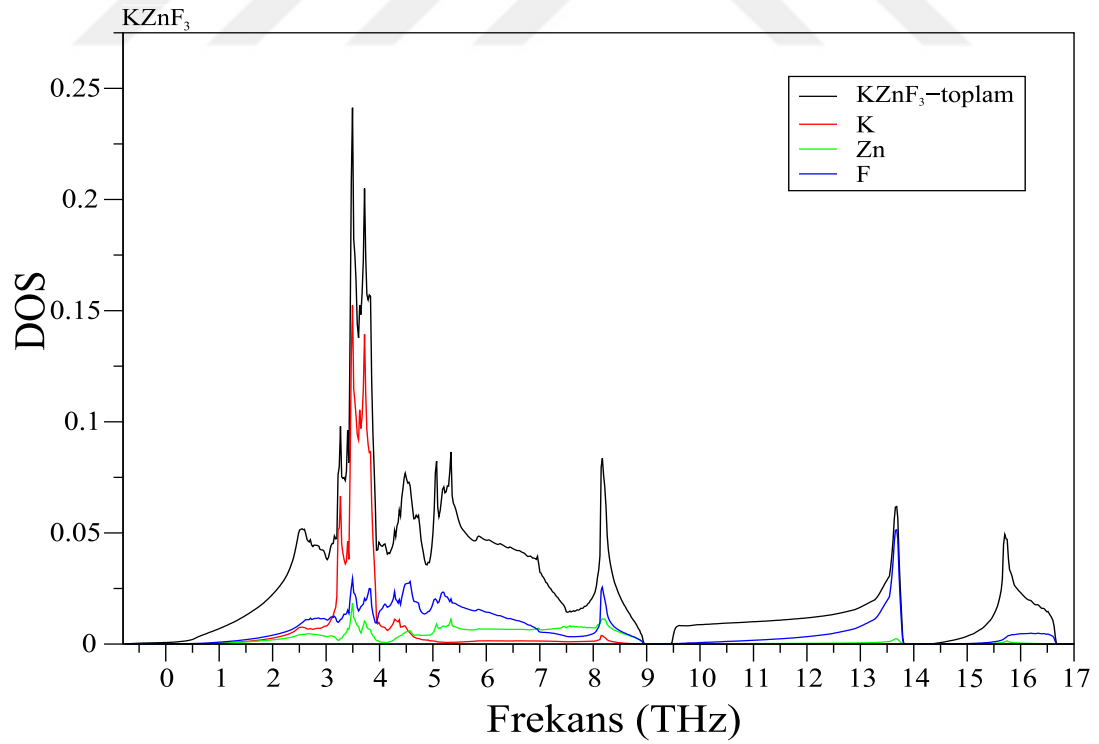
Şekil 4. 22 B2 yapısındaki ScZn bileşiği için fonon durum yoğunluğu



Şekil 4. 23 B2 yapısındaki YIn bileşiği için fonon durum yoğunluğu



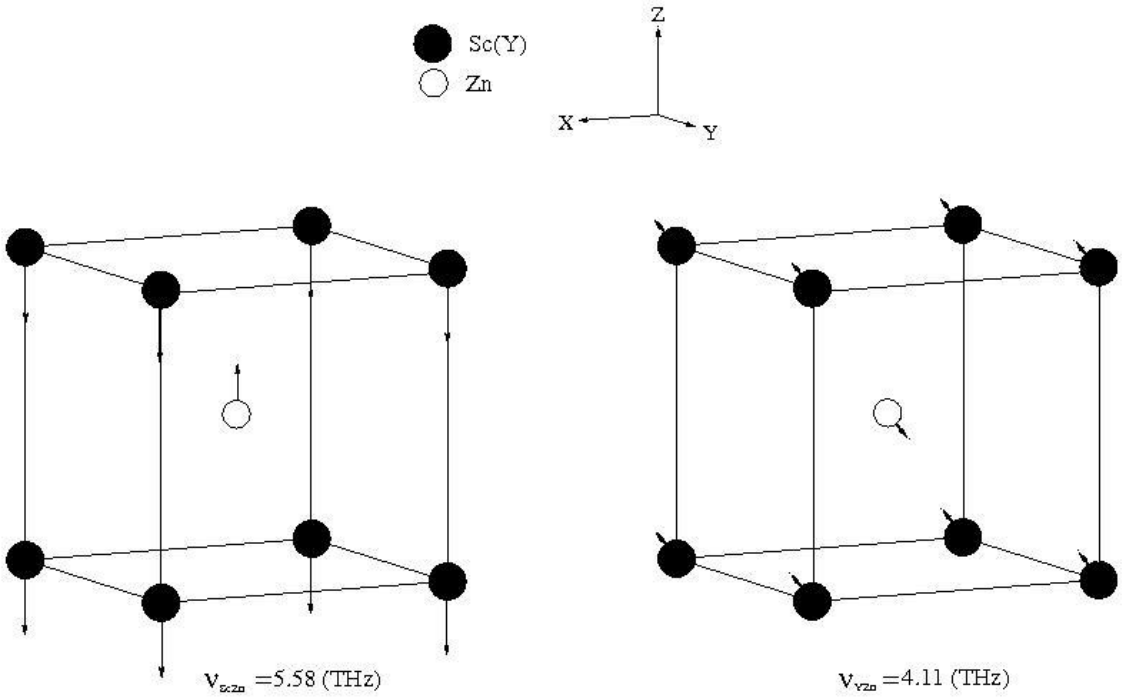
Şekil 4. 24 B2 yapısındaki YRh bileşiği için fonon durum yoğunluğu



Şekil 4. 25 Pm3m yapısındaki $KZnF_3$ bileşiği için fonon durum yoğunluğu

Metalik malzemelerde Γ simetri noktasındaki enine ve boyuna optik modlarda iletkenlik elektronlarından oluşan makroskopik elektrik alan perdelemesi sebebiyle ek bir dejenerelik oluşur. B2 yapısında kristalleşen YZn, ScZn, YIn, YRh bileşikleri de beklendiği gibi Brillouin bölge merkezinde (Γ simetri noktasında) üç kez dejeneredir.

Brilliouin bölge merkezinde ikili bileşikler için hesaplanan fonon modları YZn için 4.11 Hz, ScZn için 5.58 THz, YIn için 3.84 THz, YRh için ise 4.22 THz olarak hesaplanmıştır. YZn bileşiği için Brillouin bölge merkezindeki deneysel olarak ölçülen değer 4.48 THz dir [7]. YZn ve ScZn için Γ simetri noktasında atomik yer değiştirmeler Şekil 4.26'da görülebilir. YIn ve YRh bileşikleri için de benzer atomik yer değiştirmeler vardır. Brillouin bölge merkezinde YZn için bulunan teorik değer deneysel yöntemlerle bulunan değerden % 8.25 daha azdır. Fonon DOS bakıldığında ikili bileşiklerideki hafif atom optik fonon modunda ağır atom ise akustik fonon modunda bulunur.



Şekil 4. 26 Γ simetri noktasında YZn ve ScZn bileşiklerinin atomik yer değiştirmeleri

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyonel teorisi içerisinde düzlem dalga setlerini ve pseudopotansiyel metodu kullanarak YZn, ScZn, YIn, YRh, $KZnF_3$ bileşiklerinin yapısal, elektronik, elastik ve titreşim özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada YZn, ScZn, YIn, YRh bileşiklerinin CsCl yapısı, $KZnF_3$ bileşiğinin ise perovskite yapısı incelenmiştir.

Malzemelerin her biri için örgü sabitleri hesaplanmıştır. Örgü sabitleri YZn için 3.57 Å, ScZn için 3.345 Å, YIn için 3.77 Å , YRh için 3.43 Å ve $KZnF_3$ 3.985 Å olarak bulunmuştur. Hesaplanan örgü sabitlerinin bu bileşikler için önceden elde edilmiş deneysel örgü sabitleri ile son derece uyumlu olduğu görülmüştür. Örgü sabitlerinin yanısıra bileşiklerin yapısal özelliklerinden Bulk modülü ve Bulk modülünün 1. Türev değerleri de elde edilmiştir. Bulunan bulk modül değerleri YZn, YIn, YRh bileşikleri için daha önce çalışılan teorik veriler ile karşılaştırılmıştır. Bu bileşikler için bulk modülleri deneysel olarak incelenmediğinden karşılaştırma yapılamamıştır. $KZnF_3$ bileşiği için bulk modülü daha öncesinde deneysel ve teorik olarak incelenmiştir ve tez çalışmasında bulunan bulk modülü ile karşılaştırıldığında daha önceki çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. ScZn bileşiği için daha öncesinde bulk modülü ile ilgili deneysel yada teorik çalışma bulunmadığından karşılaştırma yapılamamıştır

Bileşiklerin mekaniksel kararlılığını belirleyen elastik sabitler her bir bileşik için hesaplanmış ve mevcut veriler ile karşılaştırılmıştır. ScZn bileşiği için elastik sabitler daha öncesinde çalışılmadığından karşılaştırma yapılamamıştır. $KZnF_3$ bileşiği için hesaplanan bulk modülünün değeri deneysel veriden yaklaşık %12 oranında fazla bulunmuştur. Bunun nedeni yerel yoğunluk yaklaşımı kullanımının genel özelliğinden

kaynaklanır. Çalışılan malzemelerin kırılmadan kolayca şekil verebilme özelliğini öğrenmek amacı ile B/G_H oranı hesaplanmıştır. B/G_H oranı 1.75 'in üzerinde ise malzeme sünek (ductile), altında ise kırılmadan önce plastik deformansyon göstermeden kırılabilir (brittle) yapıdadır. Çalışılan bileşiklerden YZn hariç kırılmadan şekil verilebilme özelliğine sahip olduğu görülmüştür. YZn bileşiği için B/G_H oranı 1.69 olarak bulunmuştur.

Bileşiklerin elektronik yapıları hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak çizilmiş ve elektronik durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucunda çalışılan ikili bileşiklerin valans ve iletkenlik bantlarının örtüştüğü yani bileşiklerin metalik özellik gösterdiği, $KZnF_3$ bileşiğinde ise belirgin dolaylı yasak bant aralığı oluştuğu görülmüştür.

Son olarak YZn, ScZn, YIn, YRh, $KZnF_3$ bileşiklerinin titreşim özellikleri incelenmiştir. Her bir bileşik için fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunlukları çizilmiştir. YZn ve $KZnF_3$ bileşiğinin fonon frekansları deneysel veriler ile karşılaştırılmış, diğer bileşikler için deneysel çalışmalar olmadığından karşılaştırma yapılamamıştır. Özellikle YZn bileşiği için bulunan akustik fonon frekanslarının inelastik nötron saçılma tekniği ile deneysel olarak bulunan akustik fonon frekansları ile uyumlu olduğu görülmüştür. $KZnF_3$ bileşiği için $\Gamma \rightarrow X$ simetrisi boyunca oluşan akustik fonon frekanlarının deneysel veriler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca ilk kez fonon dispersiyon eğrisi çizilen ScZn bileşiğinin çalışılan özellikleri yapılan çalışmalara referans olmuştur [88]. Ayrıca bu çalışmada YIn bileşiğinin fonon dispersiyon ve fonon durum yoğunluğu ilk kez çizilmiştir. Bu bileşik için bulunan fononla ilgili bilgilerin diğer çalışmalara ışık tutacağını düşünüyoruz.

Sonuç olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisinin bir malzemenin taban durum özelliklerini deneysel veri olmaksızın iyi bir şekilde tanımladığı bu çalışmada görülmüştür. Özellikle çalışılan bileşiklerin oda sıcaklığında şekil verilebilmeye uygun olması mühendislik alanında kullanılabilmesi için yararlı bilgiler vermektedir.

Bu tezde çalışılan bileşiklerden YZn ve ScZn bileşikleri ile ilgilli çalışmalar Computational Materials Science dergisinde yayınlanmış [89], $KZnF_3$ bileşiği [90] ve YIn bileşiği [91] ile ilgili çalışmalar ulusal ve uluslararası sempozyumlarda sunulmuştur. Gelecek

çalışmalarda ikili bileşiklerin daha kompleks yapılarda kristalleştiğindeki özelliklerinin incelenmesi ve $KZnF_3$ bileşiği gibi perovskite yapıdaki bileşiklerin özelliklerinin incelenmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Gscneidner, K., Russel, A., Pecharsky, A., Morris, J., Zhang, Z.H., Lograsso, T., Hsu, D., Lo, C.H.C., Ye, Y.Y., Slager, A. ve Kesse, D., (2003). "A family of Ductile Intermetallic Compounds", Nature Materials, 2:587-591.

[2] Villare, P. ve Calvert, L.D., (1991). Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Second edition, ASM International, Materials Park, Ohio.

[3] Chen, L., Peng, P. ve Han, S.C., (2007). "Study on Point Defect Structures of B2-YX (X=Cu, Rh Ag, In) Intermetallic Compound and Their Basic Physics Properties", Rare Metal Materials and Engineering, 36: 2089-2093.

[4] Palenzona, A. ve Manfrinetti, P., (1997). "The Phase Diagram of The Sc-Zn System", Journal of Alloy and Compounds, 247:195-197.

[5] Schiltz, R.J., Prevender, T.S. ve Smith, J.F., (1971). "Single Crystalline Elastic Constants of AuZn and YZn", Journal of Applied Physics, 42:4680-4684.

[6] Divis, M. ve Kuriplach, J., (1995). "Crystal Field in Rare Earth Intermetallics with CsCl Structure", Physica B, 205:353-364.

[7] Prevender, T.S., Sinha, S.K. ve Smith, J.F., (1972). "Lattice Dynamics of YZn", Physical Review B, 6:4438-4444.

[8] Sellmyer, D.J., Szofran, F.R. ve Weymounth, J.W., (1975). "Magnetoresistance of the Metallic Compounds Cu_2Sb and YZn to 220 kG", Journal of Low Temperature Physics, 18:85-93.

[9] Jan, J.P., (1973). "de Haas-van Alphen Effect and Fermi Surface of the Ordered Alloy YZn", Physical Review B., 8:3590-3594.

[10] Jan, J.P., Martin, N.L. and Wenger, A., (1974). "Sign Reversal in the Field Dependence of the Hall Effect in YZn at Liquid-helium Temperatures", Physical Review B, 9:1377-1380.

[11] Cao, G.H., Becker, A.T., Wu, D., Cumbley, L.S., Lograsso, T.A., Russel, A.M. ve Gschneidner, J.K.A., (2010). "Mechanical Properties and Determination of Slip Systems of the B2 YZn Intermetallic Compound", Acta Materialia, 58:4298-4304.

[12] Chouhan, S.S., Soni, P., Pagare, G., Sanyal, S.P. ve Rajagopalan, M., (2011). "Ab-initio Study of Electronic and Elastic Properties of B2-type Ductile YM (M=Cu, Zn and Ag) Intermetallics", Physica B, 406:339-344.

[13] Belakhovsky, M., Pierre, J. ve Ray, D.K., (1972). "Augmented-Plane-Wave Calculations of the Electronic Structure of Intermetallic Compounds YCu and YZn", Physical Review B, 6:939-945.

[14] Fatima, B., Chouhan, S.S., Acharya, N. ve Sanyal, S.P., (2014). "Density Functional Study of XRh (X = Sc, Y, Ti and Zr) Intermetallics Compounds", Computational Materials Science, 89:205-215.

[15] Sekkal, A., Benzair, A., Aourag, H., Faraoun, H.J. ve Merad, G., (2010). "Structural and Thermoelastic Properties of the B2–YX (X=Cu, Mg and Rh) Intermetallic Compounds", Physica B, 405:2831-2835.

[16] Wu, Y., Hu, W. ve Han, S., (2008). "First-principles Calculation of the Elastic Costants, the Electronic Density of States and Ductility Mechanism of The Intermetallic Compounds: YAg, YCu and YRh, Physica B, 403:3792-3797.

[17] Chouhan, S.S., Pagare, G., Rajagopalan, M. ve Sanyal, S.P., (2012). "First Principle Study of Structural, Electronic, Elastic and Thermal Properties of YX (X = Cd, In, Au, Hg, Tl) Intermetalics", Solid State Sciences, 14:1004-1011.

[18] Berastegui, P., Hull, S. ve Eriksson, S.G., (2001). "A Low-temperature Structural Phase Transition in CsPbF3", Journal of Physics: Condensed Matter, 13:5077-5088.

[19] Ricart, J.M., Dovesi, R., Roetti, C. ve Saunders V.R., (1996). "Electronic and Magnetic Structure of KNiF3 Perovskite", Physical Review B, 52:2381-2389.

[20] Dovesi, R., Fava, F.F., Roetti C. ve Saunders, V.R., (1997). "Structural, Electronic and Magnetic Properties of KMF3 (M = Mn, Fe, Co, Ni)", Faraday Discuss, 106:173-187.

[21] Hua, R., Lei, B., Xie, D. ve Shi, C., (2003). "Synthesis of The Complex Fluoride LiBaF3 and Optical Spectroscopy Properties of LiBaF3:M(M=Eu,Ce) Through a Solvothermal Process", Journal of Solid State Chemistry, 175:284-288.

[22] Sahnoun, M., Zbiri, M., Daul, C., Khenata, R., Baltache, H. ve Driz, M., (2005). " Full Potential Calculation of Structural, Electronic and Optical Properties of KMgF3", Material Chemical Physics, 91:185-191.

[23] Ghebouli, B., Ghebouli, M.A. ve Fatmi, M., (2011). "Structural, Elastic, Electronic, Optical and Thermal Properties of Cubic Perovskite CsCdF3 Under Pressure Effect", The European Physical Journal Applied Physics, 53:30101-30109.

[24] Knox, K., (1961). "Perovskite-like fluorides. I. structures of KMnF3, KFeF3, KNiF3 and KZnF3. Crystal Field Effects in the Series and in KCrF3 and KCuF3", Acta Crystallographica, 14:583-585.

[25] Hua, R., Jia, Z., Xie, D. ve Shi, C., (2002). "Solvothermal Synthesis of the Complex Fluorides KMgF3and KZnF3 with the Perovskite Structures", Materials Research Bulletin, 37:1189-1195.

[26] Tyagi, N., Ghanti, E., Gupta, N., Lalla, N.P. ve Nagarajan, R., (2009). "Synthesis of Nanocrystalline Mixed Metal Fluorides in Nonaqueous Medium", Bulletin of Materials Science, 32:583-587.

[27] Hofmeister, A.M., (1991). "Calculation of Bulk Modulus and Its Pressure Derivatives From Vibrational Frequencies and Mode Grüneisen Parameters: Solids with Cubic Symmetry or One Nearest-Neighbor Distance", Journal of Geophysical Research, 96:16181-16203.

[28] Manivannan, V., Parhi, P. ve Kramer, J.W., (2008). "Metathesis Synthesis and Characterization of Complex Metal Fluoride, KMF3 (M = Mg, Zn, Mn, Ni, Cu and Co) Using Mechanochemical Activation", Bulletin of Materials Science, 31:987-993.

[29] Ridou, C., Rousseau, M., Bouillot, J. ve Vettier, C., (1984). "Anharmonicity in Fluoperovskites", Jornal of Physics C: Solid State Physics, 17:1001-1008.

[30] Meziani, A., Heciri, D. ve Belkhir, H., (2011). "Structural, Electronic, Elastic and Optical Properties of Fluoro-perovskite KZnF3", Physica B, 406:3646-3652.

[31] Seddik, T., Khenata, R., Merabiha, O., Bouhemadou, A., Bin-Omran, S. ve Rached, D., (2012). "Elastic, Electronic and Thermodynamic Properties of Fluoro-perovskite KZnF3 via First-principles Calculations", Applied Physics A, 106:645-653.

[32] Beiser, A., (1997). Concepts of Modern Physics, McGraw-Hill Academy, New York.

[33] Srivastava, G.P., (1990). The Physics of Phonons, Taylor&Fransic Group LLC, New York.

[34] Callister, Jr. ve William D. (2007). Material Science and Engineering: An Introduction, John Wiley and Sons,Inc., London.

[35] Kittel C., (1986), Introduction to Solid State Physics, John Wiley Sons, Inc., London.

[36] The Rhode Island University, Sezyum Klorür (CsCl) Yapı, http://bilbo.chm.uri.edu/CHM401/Exercise3_9.html, 4 Mayıs 2018.

[37] U.S. Naval Research Laboratory, ABX_3 Kübik Perovskite Yapı, https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/e2_1.html, 4 Mayıs 2018.

[38] Hook, J.R. ve Hall, H.E., (1999). Solid State Physics, John Wiley Sons, Inc., London.

[39] Wang S.Q. ve Ye, H. Q. , (2003). "First-principle Study Elastic Properties and Phase Stability of III-V Compounds", Phys. Stat. Sol (b) 240:45-54.

[49] Grimvall G., (1986). Thermophysical Properties of Materials, North-Holland, Amesterdam.

[50] Wang, J., Yip, S., Phillpot, S.R. ve Wolf D., (1993). "Crystal Instabilities at Finite Strain", Physical Review Letters, 71: 4182-4185.

[51] Hershey, A.V, (1954). "The Elasticity of an Isotropic Aggregate of Anisotropic Cubic Crystals ", J. Appl. Mech., 21:236-240.

[52] Sholl, D.S. ve Steckel, J.A., (2009). Density Functional Theory-A Practical Introduction, John Wiley Sons, Inc., London.

[53] Parr, R.G. ve Yang, W., (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Inc., Newyork.

[54] Fiolhais, C., Nogueira, F. ve Marques, M., (Eds), (2003). A Primer in Density Functional Theory, Springer, Berlin.

[55] Martin, R.M., (2004). Electronic Structure, Oxford University Press, Inc., Newyork.

[56] Fermi, E., (1927). "A Statistical Method for Determining Some Properties of the Atom", Rend. Accad., 6: 602-607.

[57] Thomas, L. H., (1927). "The Calculation of Atomic Fields", Proc. Cam. Phil. Soc., 23: 542-548.

[58] Fermi, E., (1928). "A Statistical Method for the Determination of Some Properties of Atoms. II. Application to the Periodic System of the Elements", Z. Phys., 48: 73-79.

[59] Hohenberg, P. ve Kohn, W., (1964). "Inhomogeneous Electron Gas", Physical Review, 136: B864-B870.

[60] Kohn W. ve Sham L.J., (1965). " Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", Physical Review, 140: A1133-A1138.

[61] Ceperley, D.M. ve Alder, B.J., (1980). "Ground State of the Electron Gas by a Stochasticmethod", Physical Review Letters.,45:566-568.

[62] Perdew, J.P. ve Wang, Y., (1992). "Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy", Physical Review B, 45:13244-13249.

[63] Perdew, J.P., Burke, K. ve Ernzenhof M., (1996). "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Physical Review Letters, 77: 3865-3868 .

[64] Giannozzi P., Gironcoli S. D, Pavone P. ve Baroni S., (1991). "Ab initio Calculation of Phonon Dispersions in Semiconductors", Physical Review B, 43:7231-7242.

[65] Gonze, X., Allan, D. C. ve Teter, M. P., (1992). "Dielectric Tensor, Effective Charges, and Phonons in α-quartz by Variational Density-functional Perturbation Theory", Physical Review Letters, 68: 3603-3606.

[66] Perdew, J.P., Ruzsinsky, A., Tao, J.M., Staroverov, V.N., Scuseria, G.E. ve Csonka, G.I., (2005). " Prescription For the Design and Selection of Density

Functional Approximations: More Constrait Satisfaction with Fewer Fits", Journal of Chemical Physics, 123:062201-062210.

[67] Phillips, J.C. ve Kleinman, L., (1959). "New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules", Physical Review B., 116:287-293.

[68] Cohen, M.L. ve Bergstresser, T.K., (1966). "Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures", Physical Review, 141:789-796.

[69] Cohen, M.L., Schlüter, M., Chelikowsky, J.R. ve Louie, S.L., (1975). "Self-consistent Pseudopotential Method for Localized Configurations: Molecules", Physical Review B, 12:5575-5579.

[70] Abarenkov, I.V. ve Heine, V., (1965). "The Model Potential for Positive Ions", Philosophical Magazine, 12: 529-537.

[71] Haman, D. R., Schlüter, M., ve Chiang, C., (1979). "Norm-Conserving Pseudopotentials", Physical Review Letters, 43: 1494-1497.

[72] Kerker, G. P., (1980). "Non-singular Atomic Pseudopotentials For Solid State Applications", Journal of Physics C: Solis State Physics, 13: L189-L194.

[73] Levine I.N., (1974). Quantum Chemistry, Allyn and Bacon, Boston.

[74] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli,D.,Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P. ve Wentzcovitch, R.M., (2009). "QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-source Software Project For Quantum Simulations of Materials", Journal of Physics: Condensed Matter, 21:395502.

[75] Perdew, J.P. ve Zunger, A., (1981). "Self-interaction to Density-functional Approximations For Many-electron Systems", Physical Review B, 23:5048-5079.

[76] Methfessel, M. ve Paxton, A.T., (1989). "High-precision Sampling For Brillouin-zone Integration in Metals", Physical Review B, 40:3616-3621.

[77] Murnaghan, F.D., (1944). "The Compresibility of Media Under Extreme Pressure", Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A., 30: 244-247.

[78] Divis, M. ve Kuriplach, J., (1995). "Crystal Field in Rare Earth Intermetallics with CsCl Structure", Physica B, 205:353-364.

[79] Cha, C.C., Luo, H.L. ve Duwez, P., (1964). "CsCl-Type Compounds in Binary Alloys of Rare-Earth Metals with Zinc and Copper", Journal of Applied Physics, 35:257-260.

[80] Laube, E. ve Nowotny, H., (1963). "Die Kristallarten ScZn und ScCd", Monatsh. Chem. 94:162-163.

[81] Palenzona, A. ve Manfrinetti, P., (1997). “The Phase Diagram of The Sc-Zn System”, Journal of Alloy and Compounds, 247:195-197.

[82] Inadelli, A. ve Palenzona, A., (1979). “Alloy and Intermetallics”, Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 2:1-620.

[83] Asker, E., (2010). XRh (X=Mg, Sc, Y) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Titreşimsel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[84] Villars, P. ve Calvert, L.D., (1985). Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM, Metals Park, OH.

[85] Pugh, S.F., (1954), “XCII. Relations Between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals”, Phy. Magazine, 45:823-843.

[86] Uludoğan, M. ve Çağın, T., (2006). “First Principle Approach to $BaTiO_3$”, Turkish Journal of Physics, 30:277-285.

[87] Ghosez, H., Gonze, X. ve Michenaud, J.P., (1998). “Ab initio Phonon Dispersion Curves and Interatomic Force Costants of Barium Titanate”, Ferroelectrics, 206: 205-217.

[88] Bushra, F. ve Sanyal, S.P., (2018). “Ab initio Study of Electronic Structure, Elasticity, Bonding Features and Mechanical Behaviour of Zinc Intermetallics”, Computational Condensed Matter, 14:144-152.

[89] Soyalp, F., Yavuz, M. ve Yalçın, Z., (2013). “Ab initio Investigations of Phonons and Thermodynamic Properties of ScZn and YZn in the B2 structure”, Computational Materials Science, 77:72-80.

[90] Yavuz, M., Soyalp, F. ve Yalçın, Z., (2012). “Structural, Elastic, Electronic, Phonon and Thermodynamic Properties of $KZnF_3$”, 29. Uluslararası Fizik Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Bodrum, 648.

[91] Yavuz, M. ve Yalçın, Z., (2016). “YIn Bileşiğinin Yapısal, Elastik, Elektronik ve Dinamik Özellikleri”, Adım Fizik Günleri V, 21-23 Nisan 2016, Eskişehir, 165.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Melek YAVUZ

Doğum Tarihi ve Yeri : 26.06.1983, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : meleknyavuz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lise	Fen-Matematik	Kemal Hasoğlu Lisesi	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Abit Bilgisayar Danışmanlık	BI Danışmanı
2016	Vektora Bilişim	BI Danışmanı

YAYINLARI

Makale

1. Soyalp, F., Yavuz, M. Ve Yalçın, Z., (2013). "Ab initio Investigations of Phonons and Thermodynamic Properties of ScZn and YZn in the B2 Structure", Computational Materials Science, 77:72-80.

Bildiri

1. Yavuz, M., Soyalp, F. ve Yalçın, Z., (2012). "Structural, Elastic, Electronic, Phonon and Thermodynamic Properties of CoZr", 29. Uluslararası Fizik Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Bodrum, 647.

2. Yavuz, M., Soyalp, F. ve Yalçın, Z., (2012). "Structural, Elastic, Electronic, Phonon and Thermodynamic Properties of $KZnF_3$", 29. Uluslararası Fizik Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Bodrum, 648.

3. Yavuz, M. ve Yalçın, Z., (2016). "YIn Bileşiğinin Yapısal, Elastik, Elektronik ve Dinamik Özellikleri", Adım Fizik Günleri V, 21-23 Nisan 2016, Eskişehir, 165.

4. Yalçın, Z. ve Yavuz, M., (2016). "Structural, Elastic, Electronic, Phonon and Thermodynamic Properties of RuTi", International Conference on Engineering and Natural Sciences, 24-28 May 2016, Sarajevo, 707.