

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ScX₃(X=Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK VE FONON ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Asım KARAKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR
TEMMUZ 2012

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ScX₃(X=Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN YAPISAL,
ELEKTRONİK VE FONON ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Asım KARAKOÇ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN

KIRŞEHİR
TEMMUZ 2012

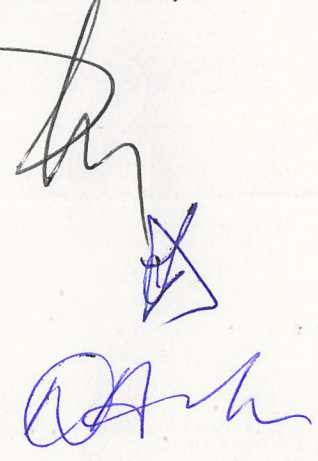
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doç. Dr. Sıtkı EKER

Üye Doç. Dr. Şule UĞUR

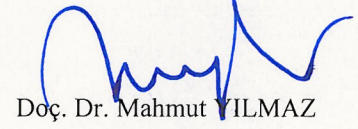
Üye Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN



Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

17.07/20.12



Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | |
|--|-------------|
| ÖZET | vii |
| ABSTRACT | viii |
| ÖNSÖZ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| TABLolar DİZİNİ | xiii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xiv |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 2 |
| 2.1. KRİSTAL YAPI | 2 |
| 2.2. TEMEL ÖRGÜ TÜRLERİ..... | 5 |
| 2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri..... | 6 |
| 2.2.2. Üç Boyutta Örgü Türleri..... | 7 |
| 2.2.3. Kristal Düzlemler İçin İndis Sistemi | 9 |
| 2.2.4. Basit Kristal Yapılar | 10 |
| 2.2.4.1. Sodyum klorür yapı..... | 10 |
| 2.2.4.2. Sezyum klorür yapı | 10 |
| 2.2.4.4. Elmas yapı | 13 |
| 2.2.4.5. Kübik çinko sülfür yapı..... | 13 |
| 2.3. KRİSTALLERDE DALGALARIN GİRİŞİMİ DİFRAKSİYONU ve TERS ÖRGÜ | 14 |
| 2.3.1. Bragg Yasası | 14 |
| 2.3.2. Saçılan Dalganın Genliği | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3.3. Fourier Analizi | 16 |
| 2.3.4. Ters Örgü Vektörleri..... | 17 |
| 2.3.5. Brillouin Bölgeleri..... | 19 |
| 2.4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMİĞİ..... | 20 |
| 2.4.1. Katılarda Band Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği | 20 |
| 2.4.2. Fonon Kavramı..... | 23 |
| 2.4.3. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım | 24 |
| 2.4.4. Yarı-Klasik Yaklaşım | 24 |
| 2.4.5. Kristal Titreşimlerinin Normal Modları | 25 |
| 2.4.6. Akustik Fononlar | 26 |
| 2.4.7. Optik Fononlar | 28 |
| 2.5. LİNEER TEPKİ ve ÜÇ BOYUTTA ÖRGÜ DİNAMİĞİ..... | 30 |
| 2.5.1. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği | 33 |
| 2.6. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT) | 37 |
| 2.6.1. Çok Cisim Problemi | 37 |
| 2.6.2. Kohn-Sham (K-S) denklemleri | 38 |
| 2.6.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı | 42 |
| 2.6.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı..... | 43 |
| 2.6.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)..... | 46 |
| 2.6.6. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)..... | 47 |
| 2.7. PSEUDO POTANSİYEL METODU..... | 48 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 51 |
| 3.1. GİRİŞ..... | 51 |
| 3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. QUAMTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI..... | 56 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 60 |
| 4.1. GİRİŞ..... | 60 |
| 4.2. ScX ₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN ÖRGÜ SABİTİ ve YAPISAL NİCELİKLERİNİN HESAPLANMASI..... | 60 |
| 4.3. ScX ₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK BANT HESAPLARI | 65 |
| 4.4. ScX ₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh)BİLEŞİKLERİNİN FONON HESAPLARI | 72 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER | 76 |
| 6. KAYNAKLAR | 78 |
| ÖZGEÇMİŞ | 82 |

ÖZET

Bu tezde, Yoğunluk Fonksiyonel Teori (YFT) ve *Ab initio* pseudo potansiyel metodu ile ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinin $L1_2$ (Au_3Cu) yapısında; yapısal, elektronik ve titreşim özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) içerisinde Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) kullanılarak hesaplandı. Örgü parametreleri, hacim modülü (bulk modülü) ve hacim modüllerinin basınç türevleri gibi taban durum özellikleri değerlendirildi. Hesaplanan yapısal ve elektronik özellikler önceki sonuçlarla oldukça iyi uyum içindedir. Hesaplanan toplam ve parçalı durum yoğunlukları bu bileşiklerin metalik karakterde olduklarını göstermiştir. Fonon-dispersiyon eğrileri Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisinin First-Principle lineer tepki yaklaşımını kullanarak elde edildi. ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinin alçak frekans bölgeleri başlıca Sc atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Örgü dinamiği, elektronik bant yapısı, fononlar, YFT, lineer tepki yaklaşımı

ABSTRACT

In this thesis, structural, electronic and phonon properties of the ScX_3 ($X = \text{Rh, Pd, Pt ve Ir}$) in the $L1_2$ (Au_3Cu) phase was calculated using the density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA). The ground state quantities such as lattice parameter, bulk modulus and first-order pressure derivative of the bulk modulus, were evaluated. The calculated structural and electronic properties were in good agreement with previous results. The calculated total and partial density of states showed that they were all metallic. Phonon-dispersion curves were obtained using the first principles linear-response approach of the density functional perturbation theory (DFPT). The low-frequency regions of ScX_3 ($X = \text{Rh, Pd, Pt ve Ir}$) are mainly due to the vibrations of Sc atoms.

Key Words: Lattice Dynamics, electronic band structure, phonons, DFT, linear-response approach

ÖNSÖZ

Bu tezi hazırlamamda bana her türlü konuda yardımını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nihat ARIKAN'a öncelikle teşekkür ediyorum.

Tezim süresi boyunca kendisinden de çokça istifade ettiğim değerli hocam; Doç. Dr. Abdullah YILDIZ'a, sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yine tezim süresi boyunca kendisinden de çokça istifade ettiğim değerli arkadaşım; Muammer ERSEN'e, sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yine tezim süresi boyunca kendisinden de çokça istifade ettiğim değerli kuzenim; Çağrı ARSLAN'a, sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Gerek maddi gerek manevi olarak bu tezi bitirmem için özverili davranan çok kıymetli beni bugünlere getiren pek kıymetli annem, babama ve de kardeşime şükranlarımı sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

| ŞEKİL | SAYFA |
|--|-------|
| Şekil 2.1. Öteleme vektörünün temsili..... | 3 |
| Şekil 2.2. Üç boyutlu bir örgünün ilkel hücresi..... | 4 |
| Şekil 2.3. Wigner-seitz hücresi..... | 5 |
| Şekil 2.4. Uzayın beşgenlerle doldurulması..... | 6 |
| Şekil 2.5. İki boyutta örgü türü..... | 6 |
| Şekil 2.6. Örgü öteleme vektörleri arasındaki açıların temsili..... | 7 |
| Şekil 2.7. BCC yapının ilkel hücre vektörleri..... | 8 |
| Şekil 2.8. FCC yapının ilkel hücre vektörleri..... | 8 |
| Şekil 2.9. Kübik kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri..... | 9 |
| Şekil 2.10. Sodyum klorür yapısını oluşturmak için Na^+ ve Cl^- iyonları basit kübik örgüye almaşık olarak dizilirler..... | 10 |
| Şekil 2.11. Sezyum klorür yapısı..... | 10 |
| Şekil 2.12. (a) ABCABCABC paketleme Yüzey Merkezli Kübik(fcc) (b) ABABABAB paketleme Hegzagonal Sıkı Paketleme(hcp)..... | 11 |
| Şekil 2.13. Sıkı paket altıgen yapısı ve vektörler arasındaki açıları..... | 12 |
| Şekil 2.14. Elmas yapısı..... | 13 |
| Şekil 2.15. Kübik çinko sülfür yapısı..... | 14 |
| Şekil 2.16. Bir kristalde kırınım olayı..... | 15 |
| Şekil 2.17. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi..... | 19 |
| Şekil 2.18. Katılarda izinli ve yasak enerji bantları..... | 21 |
| Şekil 2.19. Enerji bantlarına göre katıların sınıflandırılması..... | 22 |
| Şekil 2.20. Boyuna akustik mod..... | 25 |
| Şekil 2.21. Enine akustik mod..... | 25 |
| Şekil 2.22. İki atomlu zincir için enine optik mod..... | 25 |
| Şekil 2.23. İki atomlu zincir için enine akustik mod..... | 26 |
| Şekil 2.24. Akustik fonon dispersiyon eğrisi..... | 27 |
| Şekil 2.25. Duran dalgalar..... | 27 |
| Şekil 2.26. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri..... | 28 |
| Şekil 2.27. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi..... | 29 |

| ŞEKİL | SAYFA |
|--|--------------|
| Şekil 2.28. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin ana düşüncesi. | 40 |
| Şekil 3.1. ScRh ₃ bileşiğinin L ₁₂ fazdaki kristal yapısı. | 51 |
| Şekil 3.2. ScPd ₃ bileşiğinin L ₁₂ fazdaki kristal yapısı. | 52 |
| Şekil 3.3. ScPt ₃ bileşiğinin L ₁₂ fazdaki kristal yapısı. | 52 |
| Şekil 3.4 ScRh ₃ bileşiğinin L ₁₂ fazdaki kristal yapısı. | 53 |
| Şekil 4.1. ScIr ₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi. | 63 |
| Şekil 4.2. ScPd ₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi. | 63 |
| Şekil 4.3. ScPt ₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi. | 64 |
| Şekil 4.4. ScRh ₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi. | 64 |
| Şekil 4.5. L ₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScIr ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı. | 65 |
| Şekil 4.6. L ₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScPd ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı. | 66 |
| Şekil 4.7. L ₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScPt ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı. | 66 |
| Şekil 4.8. L ₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScRh ₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı. | 67 |
| Şekil 4.9. L ₁₂ yapıda ScIr ₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu. | 68 |
| Şekil 4.10. L ₁₂ yapıda ScPd ₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu. | 69 |
| Şekil 4.11. L ₁₂ yapıda ScPt ₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu. | 70 |
| Şekil 4.12. L ₁₂ yapıda ScRh ₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu. | 71 |
| Şekil 4. 13. L ₁₂ yapıdaki ScIr ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri. | 73 |
| Şekil 4. 14. L ₁₂ yapıdaki ScPd ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri. | 73 |

ŞEKİL**SAYFA**

| | |
|---|----|
| Şekil 4. 15. L12 yapıdaki ScPt ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri..... | 74 |
| Şekil 4. 16. L12 yapıdaki ScRh ₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri..... | 74 |

TABLolar DİZİNİ

TABLO

SAYFA

| | |
|---|----|
| Tablo 4.1. $L1_2$ fazda, ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) için hesaplanan örgü sabitleri (\AA), bulk modülleri (Mbar), ve bulk modülünün basınç türevleri (dB/dP)..... | 62 |
|---|----|

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklamalar |
|--|--------------------------------|
| $\{\vec{a}_i\}$ | Baz vektörü |
| \vec{G} | Ters örgü vektörü |
| \vec{R}_L | Örgü vektörü |
| ε | Toplam etkin potansiyel enerji |
| \vec{k} | Dalga vektörü |
| $C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}_L, \vec{R}')$ | Atomlar arası kuvvet sabitleri |
| M | İyonik kütle |
| N | Birim hücrelerin sayısı |
| $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ | Dinamik matris |
| $V_{\vec{\lambda}}$ | Yerel bir dış potansiyel |
| $v_{ext}(\vec{r})$ | Dış potansiyel |
| $\vec{\lambda}$ | Dış parametre |
| $\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}$ | Elektron temel durum enerjisi |

| Simgeler | Açıklamalar |
|---|--|
| $n_{\bar{\lambda}}$ | Elektron yoğunluğunun dağılımı |
| $\partial n / \partial u_{\alpha\bar{q}}$ | Elektron yoğunluğunun değişimi |
| $\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial u_{\alpha\bar{q}}$ | İyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimi |
| H^{elek} | Elektronik hamiltonyen |
| $V_{iyon}(\vec{r})$ | İyonik potansiyel |
| Ω | Birim hücrenin hacmi |
| $E_{xc}[n]$ | Değiş-Tokuş bağlanma enerjisi |
| V_{SCF} | Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyeli |
| $f_{RL}(\vec{r}_R)$ | Küresel tek elektron potansiyel |
| $S_{RLR'L}$ | Perdeleme yapı matrisi |
| m | Elektronun kütlesi |
| $G(\mathcal{E})$ | Green fonksiyonu |
| $\psi_{n,\bar{k}}(\vec{r})$ | Elektronik dalga fonksiyonu |
| P_l | Legendre polinomları |
| E | Elektrik alan |
| E_0 | Sabit elektrik alan |

| Kısaltmalar | Açıklamalar |
|--------------------|---------------------------------|
| YFT | Yoğunluk fonksiyonel teorisi |
| Ecut | Kesme kinetik enerjisi |
| HFG | Hızlı Fourier geçişi |
| GEY | Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı |
| K-S | Khon-Sham |
| YYY | Yerel yoğunluk yaklaşımı |
| LMTO | Lineer-Muffin-Tin yörünge |
| PP | Pseudo-Potansiyel |
| PW | Düzlem dalga |
| SC | Öz-uyum |
| SCF | Öz-uyum alanı |
| LA | Boyuna akustik dalga |
| TA | Enine akustik dalga |
| TO | Enine optik dalga |
| LO | Boyuna optik dalga |

1.GİRİŞ

Materyallerin fiziksel ve dinamik özelliklerini anlamak onların çeşitli uygulamaları için önemlidir. *Ab initio* hesaplamalar birçok karmaşık sistemin, özellikle deneysel verisi olmayan durumların, çeşitli davranışlarını tanımlamak için mikroskobik bir çerçeve sağlar. *Ab initio* metodu Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) veya Hartree-Fock yaklaşımlarından birini kullanır. Günümüze kadar yapılan çalışmalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin (YFT), Hartree-Fock yaklaşımına göre daha güçlü bir metot olduğunu ortaya koymuştur.

Bu Tez çalışmasında, nadir toprak metallere bir olan skandiyum (Sc) bileşiklerinden $ScIr_3$, $ScPd_3$, $ScPt_3$ ve $ScRh_3$ 'ün yapısal, elektronik ve titreşimsel özelliklerini inceleyeceğiz. Başlıca skandiyum elementi, yer kabuğunda %0,0006 oranında dağılmış olarak ve demir, magnezyum, kalay ve zirkonyum gibi metaller ile birlikte bulunmaktadır. Gümüş beyazlığında, elektron düzeni $Ar 3d^1 4s^2$ olup, bileşiklerinde +3 değerliğini alır. Ayrıca metalik skandiyum nikel alkali pillerinde anotta kullanıldığı zaman pilin performansını artırdığı bilinmektedir.

ScX_3 (X= Rh, Pd, Pt ve Ir) bileşikleri yapısal fiziksel özelliklerinden dolayı havacılık ve elektronik alanlarında yaygın bir şekilde kullanılır. Bu bileşikler, yüksek mukavemet gücü, iyi korozyon direnci ve yüksek erime sıcaklığı gibi özelliklerinden dolayı önemlidir. Böylelikle, bu bileşiklerle ilgili yapısal [1-4], termoelektrik [5], termodinamik [6-7], elektronik [8-14], elektronegativite [12] süperiletkenlik [2-4] ve faz diagramı [12] gibi bir dizi çalışmalar yapılmıştır.

ScX_3 (X= Rh, Pd, Pt ve Ir) bileşiklerinin yapısal ve elektronik özellikleri tanımlanmasına rağmen dinamik özelliklerinin birçoğu hala anlaşılabilir değildir. Örgü dinamiklerinin tam olarak anlaşılabilmesi için tam fonon dispersiyon eğrilerinin çizilmesi gereklidir. Fonon spektrumunun bilinmesi, değişik malzemelerin faz geçişi, termodinamik kararlılık, iletim ve termal özellikler gibi niceliklerin tanımlanabilmesi bakımından önemli bir rol oynar.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KRİSTAL YAPI

Bir kristal, birbirine özdeş yapı taşlarının art arda eklenmesi ile oluşur. Bu yapı taşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar gurubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur.

Bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu duruma göre atomların dizilişi bir \vec{r}' konumlu yerde nasıl ise,

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.1)$$

olan \vec{r}' 'lu yerde de aynı olur. Burada u_1, u_2, u_3 her değeri alabilen üç tam sayıdır. Eşitlik 2.1 ile tanımlanan \vec{r}' noktaları kümesine örgü adı verilir.

Örgü; uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Örgü noktaları dediğimiz bu noktalar bir matematiksel hesaplamının sonucu olup, atom ya da atom grupları olan bazın düğüm noktalarına yerleşmesi ile kristal meydana gelir [15]. Bu tanımdan yola çıkarak kristal için bir genel tanımlama yapabiliriz.

$$\text{Örgü} + \text{Baz} = \text{Kristal Yapı} \quad (2.2)$$

Herhangi iki \vec{r}, \vec{r}' noktasından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılan bir $\{u_1, u_2, u_3\}$ tam sayı üçlüsü her zaman bulunabiliyorsa, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri adı verilir. Bu tanıma göre, kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleri ile olur [15].

Kristali tanımlamada bu ilkel öteleme vektörlerini kullanırız. Eğer kristalin simetrisinde daha basit olmasını sağlayan başka ilkel öteleme vektörleri var ise onları

da kullanabiliriz. Örgü noktaları arasında geçişler yaparken de bir öteleme vektörüne ihtiyacımız vardır. Bu öteleme vektörü öyledir ki örgü noktası işlem sonunda değişmez kalır. Bunun için aşağıdaki gibi bir örgü öteleme vektörü tanımlarız.

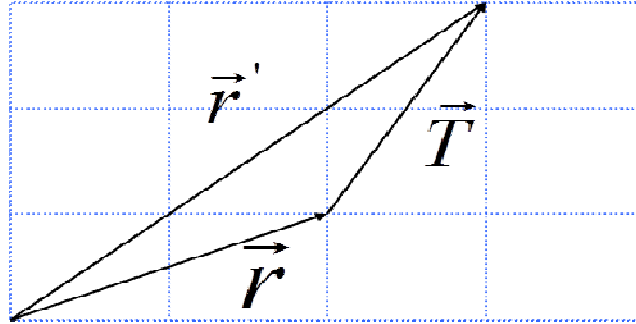
$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.3)$$

Bu ifade \vec{r} 'yi \vec{r}' 'ne bağlamada köprü görevi görür. Yani;

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (2.4)$$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.5)$$

şeklinde olur. Bu durum Şekil 2.1.'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Öteleme vektörünün temsili.

Bir kristal üzerinde yapılan simetri işlemleri kristali tekrar eski konumuna getirir. Örgü ötelemesi de böyle bir işlemdir[15]. Bunların dışında mevcut bulunan; dönme ve yansıma işlemleri de vardır. Bu işlemler ile de kristal değişmez kalabilir.

Kristali tanımlarken, onun bir örgü ve bazdan ibaret olduğunu belirtmiştik. Bu baz, örgü noktalarına yerleşen atom ya da atom grupları olmasının yanı sıra; her bir örgü noktasına yerleşiminde bazın bileşimi, yerleşimi ve yönü aynıdır.

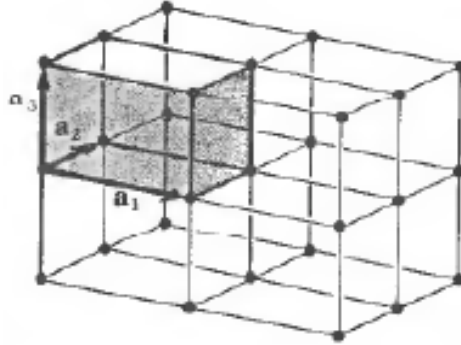
Bu durum örgü öteleme vektörünün değişmez kalmasının sebebini de açıklamaktadır.

Bir bazdaki atom sayısı bir veya daha çok olabilir. Bazı oluşturan atomunun kendi ait olduğu örgü noktasına göre konumu

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3 \quad (2.6)$$

olur. Burada örgü noktası olarak seçtiğimiz orjini uygun şekilde yönlendirirsek $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$ olur [15].

Bir kristal yapısını tanımlarken şu üç önemli soruya cevap vermek gerekir: Örgü nedir? Hangi üç $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerini seçmeliyiz? Baz hangisidir? [15]. Kristali tanımlarken seçtiğimiz $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile oluşturulan paralel kenar prizmaya primitif (ilkel) hücre adı verilir (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Üç boyutlu bir örgünün ilkel hücresi.

İlkel hücre ile kristal öteleme işlemini tekrarlamak sureti ile tüm uzay doldurulur. İlkel hücre aynı zamanda minimum hacimli hücredir [15]. İlkel hücrede sadece bir örgü noktası bulunur. Köşelerinde bir örgü noktası bulunan ilkel hücreye her köşeden sekizde bir katkı olduğu için toplamda bir örgü noktası kalır.

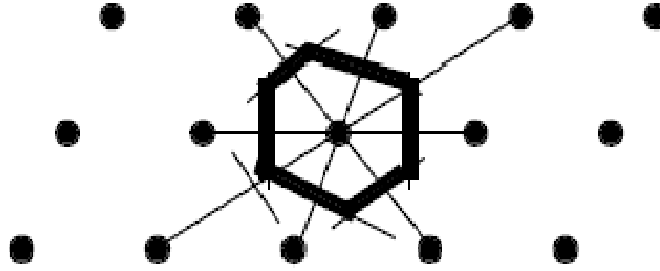
Kristal için seçtiğimiz ilkel hücrenin hacmi üçlü skaler çarpımla bulunur.

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.7)$$

Wigner-Seitz hücresi dediğimiz bir başka ilkel hücre seçime daha vardır. Bu hücreyi belirlerken şu yönergeler izlenir:

- Rastgele seçtiğimiz bir örgü noktasına en yakın olan örgü noktaları arasında doğrular çizilir,
- Çizilen bu doğruların orta dikmeleri çizilir.

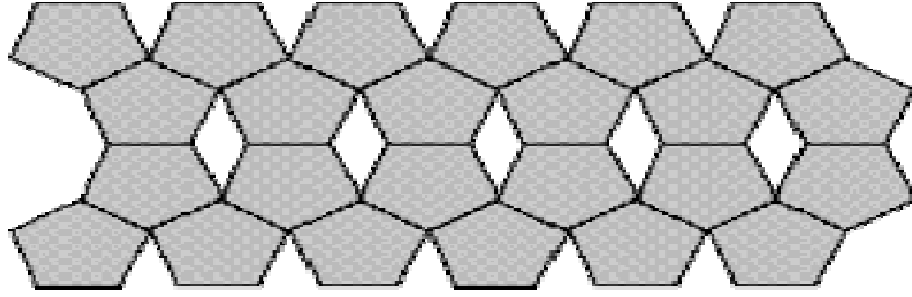
Tüm bu işlemler sonunda ortaya çıkan minimum hacimli hücre Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre ile de kristal öteleme işlemleri kullanılarak tüm uzay doldurulur. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Wigner-seitz hücresi.

2.2. TEMEL ÖRGÜ TÜRLERİ

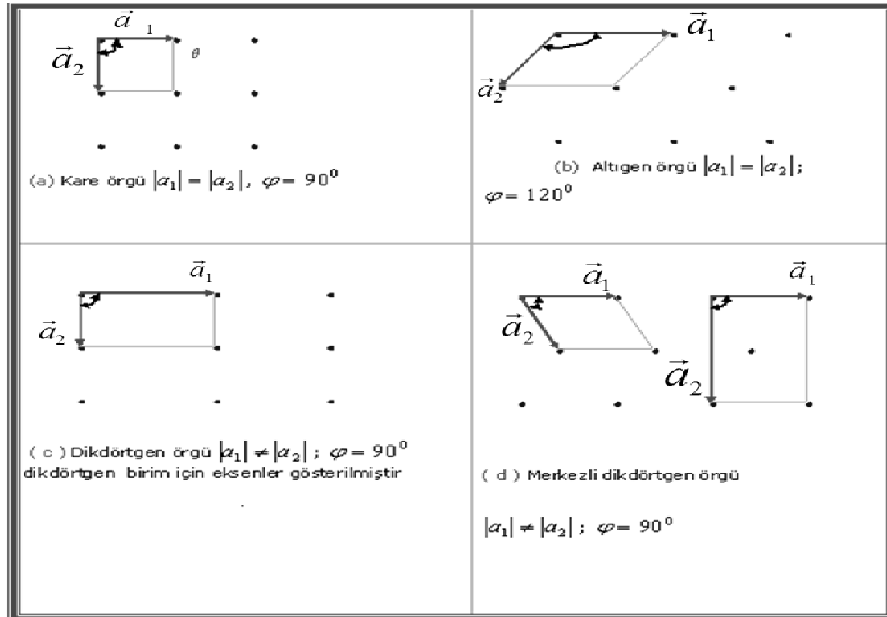
Kristal örgüleri öteleme ve diğer simetri işlemleri ile kendi üzerlerine dönüştürebilirler. Tipik bir simetri işlemi bir örgü noktasından geçen eksen etrafında dönme işlemidir. Tek bir molekül istenilen katlılıkta dönme simetrisinde sahip olabilir. Ama sonsuz bir örgü bu özelliğe sahip olamaz örneğin beş kat simetriye sahip moleküller kullanarak bir kristal yapabiliriz. Ama bu kristalin beş kat simetri eksenine sahip olması beklenemez. Çünkü beşgenlerle tüm uzay doldurmak istediğimizde aralarında boşluklar kalmakta ve gerekli öteleme simetrisi bozulmaktadır [15]. Şekil 2.4.'te uzayı beşgenlerle doldurmak istediğimizde ortaya çıkan durum görünmektedir.



Şekil 2.4. Uzayın beşgenlerle doldurulması.

2.2.1. İki Boyutlu Örgü Türleri

İki boyutta örgü türlerini belirlerken örgü öteleme vektörleri ve bu vektörler arasındaki açıda sınırlama olmaması bize sonsuz sayıda örgü ortaya çıkacağını düşündürebilir. Ancak örgü üzerinde simetri işlemleri uyguladığımız zaman değişmez bir örgü elde etmek ise niyetimiz o zaman \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 vektörlerine sınırlama getirmek zorundayız

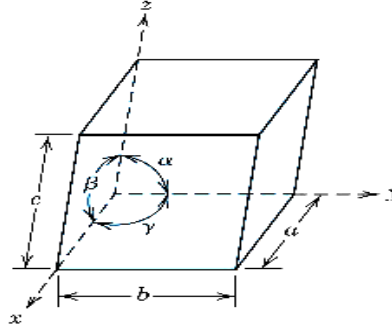


Şekil 2.5. İki boyutta örgü türü.

Gerekli simetri işlemleri sonunda iki boyutta değişmez kalan örgü sayısı; dört adet özel örgüye ek olarak eğik örgüyü de dahil etmemiz halinde beş tanedir. Ortaya çıkan bu örgülere Bravais örgüleri denir. Sonuç olarak iki boyutta toplam beş adet Bravais örgü vardır.

2.2.2. Üç Boyutta Örgü Türleri

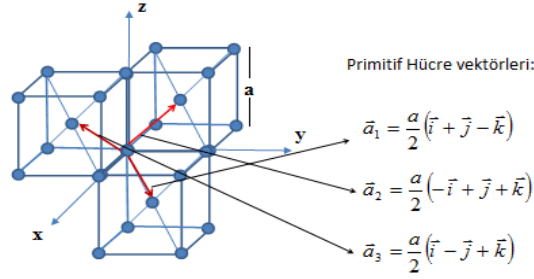
Üç boyutlu uzayda sadece 14 farklı Bravais örgü vardır. Bu sayının küçük olmasının sebebi, bir örgüye yüklenen öteleme simetrisi şartlarıdır. 14 Bravais örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip yedi kristal sistemi olarak gruplandırılır. Bunlar; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal(rombohedral) ve hegzagonal'dır. Gruplama geleneksel birim hücreleri için, özel eksen bağımlılıklarına göre yapılır. Paralel yüzölçümlerin kenarları \vec{a}, \vec{b} ve \vec{c} vektörleri ile belirtilir. Bu örgü öteleme vektörleri arasındaki açılar Şekil 2.6.'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Örgü öteleme vektörleri arasındaki açılarının temsili.

Üç boyutta Bravais örgüleri temelde üç farklı tipe ayrılır.

1. İlkel(Primitif) Örgü(P): Sadece üç boyutlu birim hücrenin her bir köşesinde örgü noktası içerir.
2. Cisim merkezli Örgü(BCC): Sadece birim hücrenin köşelerinde değil, aynı zamanda üç boyutlu örgünün merkezinde de örgü noktası içerir. Cisim merkezli kübik örgünün ilkel öteleme vektörleri Şekil 2.7.'de gösterilmektedir.



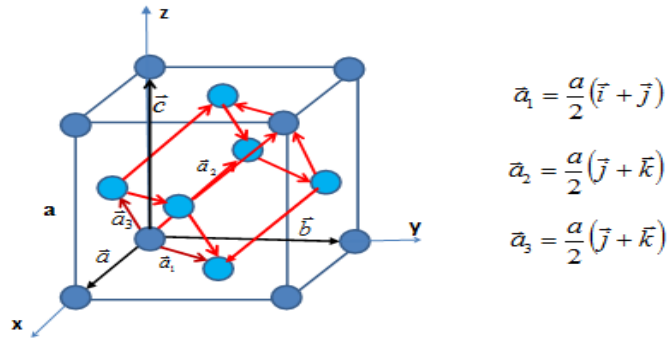
Şekil 2.7. BCC yapının ilkel hücre vektörleri.

Şekil 2.7.'deki vektörler orijindeki bir örgü noktasını cisim merkezindeki örgü noktasına ötelerler. İlkel hücre eşkenar prizmayı tamamlayarak elde edilir. İlkel hücrenin hacmi ise

$$\Omega_{\text{primitif}} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{2} \quad (2.8)$$

şeklindedir.

- Yüzey Merkezli Örgü(FCC): Sadece birim hücrenin köşelerinde değil, aynı zamanda ya sadece bir çift yüzeyde veya üç çift yüzeyinde de örgü noktası içerir.



Şekil 2.8. FCC yapının ilkel hücre vektörleri.

Yüzey merkezli kübik kristalin eşkenar prizma şeklindeki ilkel hücresi Şekil 2.8 deki gibidir. İlkel öteleme vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ orijindeki bir örgü noktasını yüzey ortalarındaki örgü noktasına birleştirirler. İlkel eksenler arasındaki açı 60° dir.

İlkel hücrenin hacmi;

$$\Omega_{Primitif} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{a^3}{4} \quad (2.9)$$

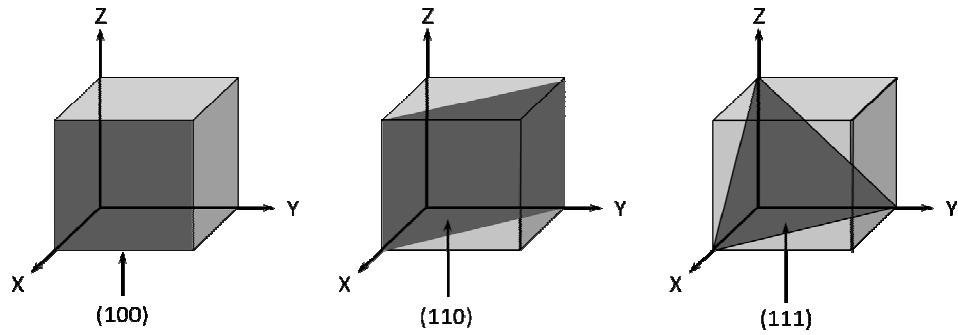
şeklindedir.

2.2.3. Kristal Düzlemler İçin İndis Sistemi

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal eksenini üzerinde yer alıyorsa, düzlemi belirten noktaların koordinatları a_1, a_2, a_3 örgü sabitleri cinsinden verilebilirler [15].

Ancak, kristal yapı analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlamaktır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır [15].

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri a_1, a_2, a_3 cinsinden bulunur. Bu eksenler ilkel hücrenin eksenleri olmayabilir.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur [15].

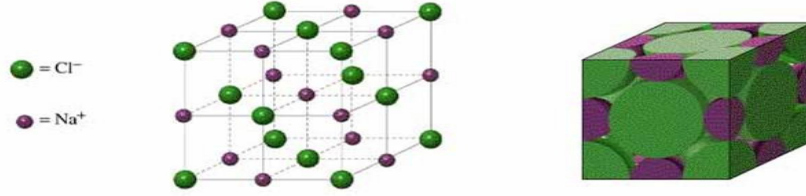


Şekil 2.9. Kübik kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri.

2.2.4. Basit Kristal Yapılar

Önemli basit kristal yapıları; sodyum klorür, sezyum klorür, sıkı paketli altıgen, elmas ve kübik çinko sülfid yapılarıdır [15]

2.2.4.1. Sodyum klorür yapı



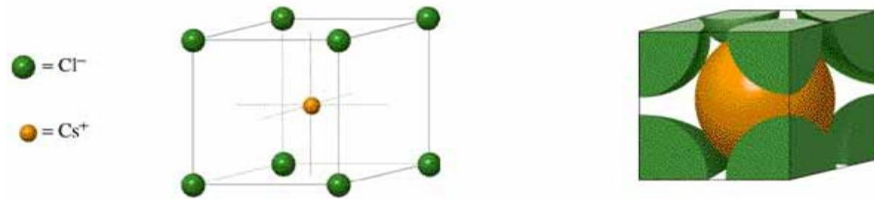
Şekil 2.10. Sodyum klorür yapısını oluşturmak için Na^+ ve Cl^- iyonları basit kübik örgüye almaşık olarak dizilirler [15].

Sodyum klorür (NaCl) kristal yapısının örgüsü yüzey merkezli kübiktir(FCC). Örgü yüzey merkezli kübiktir. Baz ise, aralarındaki uzaklık kübün cisim köşegenin yarısı kadar olan bir Na ve bir Cl atomundan oluşur. Her ilkel küpte dört NaCl birimi olup atomların konumları şöyledir [15]:

$$\text{Cl}: \quad 000 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad (2.10)$$

$$\text{Na}: \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \quad 00 \frac{1}{2} \quad 0 \frac{1}{2} 0 \quad \frac{1}{2} 00 \quad (2.11)$$

2.2.4.2. Sezyum klorür yapı



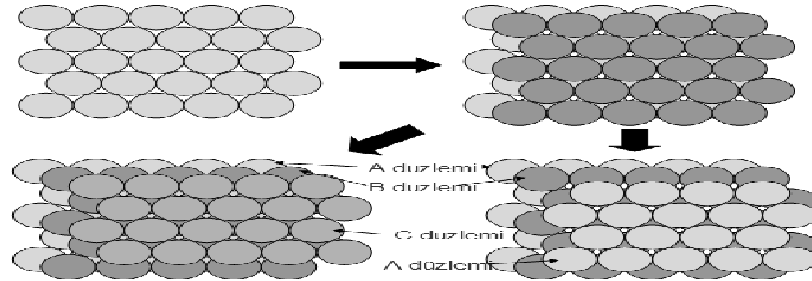
Şekil 2.11. Sezyum klorür yapı.

Sezyum klorür yapısı şekilde gösterildiği gibidir. Burada ilkel hücre başına bir molekül olup, atomlar basit kübik örgünün 000 köşesi ve cisim köşegeni üzerindeki $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ konumlu yerdedirler. Her atom karşı cinsten atomların oluşturduğu bir kübün merkezindeymiş gibi görülebilir. Bu durumda en yakın komşu sayısı sekizdir [15].

2.2.4.3. Sıkı paket altıgen yapı (HCP)

Özdeş küreleri uzayda yerleştirirken paketlenme oranını maksimum kılmak için sınırsız sayıda yöntem vardır. Bunlardan biri yüzey merkezli kübik yapı, diğeri ise sıkı paketli altıgen yapıdır. Her iki yapıda da toplam hacmin kullanılma oranı 0.74 dır[15].

Küreler önce bir düzlemde, her küre komşu altı küreye değecek şekilde sıkı paketlenmiş bir A tabakasına yerleştirirler. Bu tabaka hem hcp yapısının taban düzlemine ve hem de FCC yapısının (111) düzlemine karşılık gelir. İkinci bir B tabakası bunun üstüne ve alt tabakadaki üç küreye değecek şekilde yerleştirilir. Şekilde de görüldüğü gibi üçüncü C tabakası ise iki farklı şekilde konulabilir. Eğer üçüncü tabakanın kürelerin, en alttaki tabakanın bıraktığı boşlukların üzerine ve B tabakasında boş bırakılan yerlere geliyorsa FCC yapısı elde ederiz. Tersine, üçüncü tabakanın küreleri birinci tabakadaki kürelerin tam üstüne gelecek şekilde yerleştirilirse HCP yapısı oluşur [15].



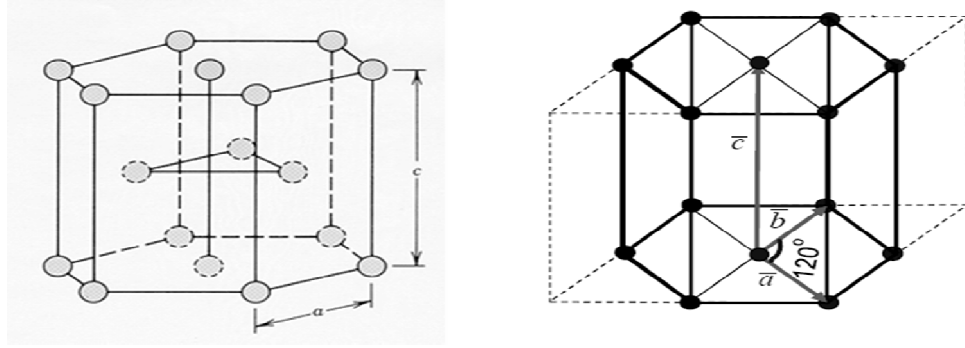
Şekil 2.12 (a)...ABCABCABC...paketleme Yüzey Merkezli Kübik (FCC)

(b)...ABABABAB... paketleme Hegzagonal Sıkı Paketleme (HCP).

HCP yapısı altıgen örgünün ilkel hücresini oluşturur, ancak iki atomlu bir baza sahiptir. FCC ilkel hücresinin tek atomlu bir bazı vardır [15].

Kürelerin sıkı paketli altıgen yapısında c/a (veya a_3/a_1) oranı, $\sqrt{8/3} = 1,633$ dür. Gerçek bir kristalde bu teorik c/a oluşmasa bile bu yapıya hcp denilmesi yaygındır [15].

HCP ve FCC yapılarının ikisinde de en yakın komşu sayısı 12 dir. Kristalin atom başına bağlanma enerjisi (veya serbest enerjisi) sadece en yakın komşu sayısına bağlı olsaydı, FCC ve HCP yapıları arasında bir enerji farkı bulunmazdı [15].



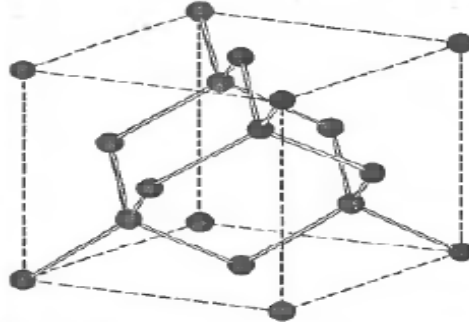
Şekil 2.13. Sıkı paket altıgen yapı ve vektörler arasındaki açılar.

İlkel hücrede $a_1 = a_2$ olup aralarında 120° açı bulunur. C eksenini (veya \vec{a}_3 vektörü) \vec{a}_1, \vec{a}_2 düzlemine diktir. İdeal hcp yapısında $c = 1,633a$ olur. Hücre bazındaki iki atom siyah kürelerle gösterilmiştir. Bazın bir atomu orjinde, diğeri ise

$$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \text{ veya } \vec{r} = \frac{2}{3} \vec{a}_1 + \frac{1}{3} \vec{a}_2 + \frac{1}{2} \vec{a}_3 \text{ konumlu yerdedir.}$$

2.2.4.4. Elmas yapı

Elmasın uzay örgüsü FCC'dir. Bu örgünün her noktasına bağlı ilkel bazda 000 ve $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ konumlarında özdeş iki atom bulunurlar. O halde, ilkel küp sekiz atom içerir. Elmas yapısında tek atomlu bir bazı oluşturacak şekilde ilkel hücre seçme olanağı yoktur [15].



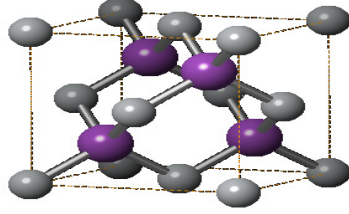
Şekil 2.14. Elmas yapı.

Şekil 2.14'de elmas yapısının dörtlü bağ özelliği gösterilmiştir. Her atomun en yakın komşu sayısı 4, ikinci en yakın komşu sayısı 12 dir. Elmas yapısı nispeten boş demektir, kürelerle doldurulabilen maksimum hacim oranı sadece 0,34'dür. Bu hcp ve fcc gibi sıkı paketlenmiş, yapıların doluluk faktörünün 0,46'sı demektir. Doğada bilinen en sert malzeme elmadır [15].

2.2.4.5. Kübik çinko sülfid yapı

Elmas yapısı diğer bir bakış açısında, birbirinde çeyrek cisim köşegeni uzunluğu kadar ötelenmiş iki FCC yapısı olarak görülebilir. Kübik çinko sülfid yapısı, Şekil 2.15' de görüldüğü gibi, bu FCC örgülerden birinde Zn atomları diğerinde ise S atomlarının yerleşmesinden ibarettir. İlkel hücre küp olur. Zn atomlarının koordinatları $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ve S atomlarının koordinatları

$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ olur. Örgü yapısı fcc dir. İlkel hücrede dört ZnS molekülü bulunur [15].



Şekil 2.15. Kübik çinko sülfür yapı.

2.3. KRİSTALLERDE DALGALARIN GİRİŞİMİ DİFRAKSİYONU VE TERS ÖRGÜ

Bugüne kadar kristalleri incelemek için geliştirilen yöntemler bize atomların ve onların etrafındaki elektron dağılımlarının nasıl düzenlendiğini göstermektedir. Özellikle elektron mikroskopuyla yapılan incelemelerde kristallerin yapısını doğrudan elde etmek nadiren mümkündür. Ama elektron mikroskopunun ayırma gücü bilinmeyen kristal yapılarını tam olarak doğrudan izin vermemektedir. Kristal yapıyı araştırmak için dalga boyu atomlar arasındaki uzaklık boyutunda olan ve atomlarla etkileşen dalgaları göz önüne almamız gerekir.

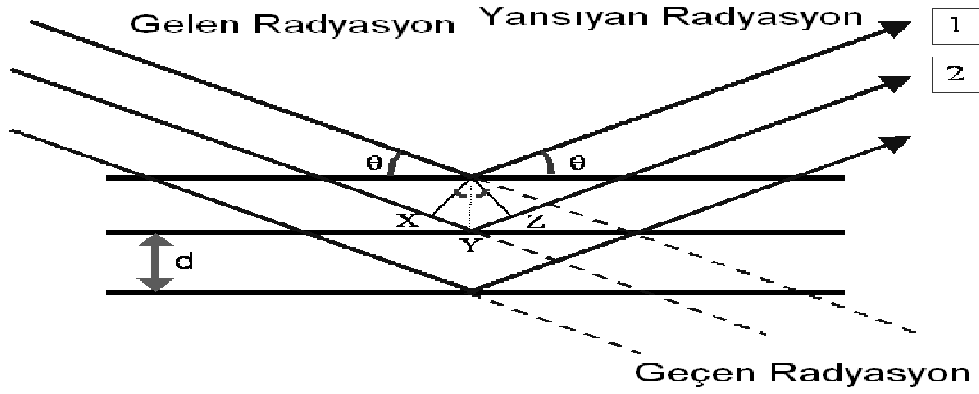
Kristallerin bünyesi nadiren elektron difraksiyonuyla çoğunlukla nötron veya foton difraksiyonuyla incelenir. Bir kristal tarafından herhangi bir açıda difraksiyona uğrayan dalga boyu kristalin yapısına ve kullanılan dalga boyuna bağlıdır.

2.3.1. Bragg Yasası

Bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması W.L. Bragg tarafından yapıldı. Bragg teorisi basit olmasına rağmen deneysel sonuçları doğru olarak öngörebilmektedir [15].

Kırınım kristal yapıya ve dalga boyuna bağlıdır. Işınının (X-ışınlarının) dalga boyu örgü sabiti ile aynı büyüklükte veya daha küçük ise kırınım olayı gerçekleşecektir. Katıların kristal yapılarını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği X-ışını kırınımıdır. Bu tekniğin çok kullanılması iki nedenden dolayıdır;

1. X-ışınlarının dalga boyları, yoğunlaştırılmış maddedeki atomik mesafeler ölçüsündedir ve bu özellik yapısal araştırmada kullanılmalarını sağlar.
2. X-ışını saçılım teknikleri yıkıcı değildir ve incelenen numuneyi değiştirmez.



Şekil 2.16. Bir kristalde kırınım olayı.

Ardışık iki komşu düzlemde yansıyan ışınların arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ kadardır. Ardı ardına gelen paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı λ dalga boyunun tam katları ise yapıcı girişim gerçekleşir.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \lambda \leq 2d \text{ (Bragg Kanunu)} \quad (2.12)$$

Bragg kırınım olayı kesinlikle kristal örgünün periyodikliğinin bir sonucudur[15]. Bragg denklemi örgü noktalarından saçılma uğrayan dalgaların yapıcı girişim yapılabilmesi için kırınım şartını belirler. Fakat örgü noktalarında bulunan baz atomlarının çeşidine işaret etmez.

2.3.2. Saçılan Dalganın Genliği

Bunun için baz atomlarından saçılıma uğrayan dalgaların şiddetlerini belirlemeye yönelik daha ayrıntılı bir analize ihtiyaç var. Bu da her bir birim hücredeki elektronların uzaysal dağılımının belirlenmesiyle alakalıdır.

Bir kristal $\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3$ şeklindeki her ötelemeye göre değişmez kalır. Kristalin yerel her fiziksel özellikleri \vec{T} altında değişmez kalır [15].

2.3.3. Fourier Analizi

Elektron sayı yoğunluğu $n(\vec{r})$ nin \vec{r} konumuna göre ve $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ yönlerinde periyodik bir fonksiyon oluşudur. O halde,

$$n(\vec{r} + \vec{T}) = n(\vec{r}) \quad (2.13)$$

yazılabilir ve bu periyodik fonksiyon Fourier analizi için ideal bir durumdur. Bir kristalin en önemli özellikleri elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleriyle doğrudan ilişkili olurlar [15].

Önce tek boyutta x yönünde ve a periyotlu bir $n(x)$ fonksiyonu ele alalım. Bu fonksiyonu Fourier analizi yaparsak: $n(x+a) = n(x)$ çıkacaktır.

O halde $2\pi/a$ 'nın, fourier uzayındaki veya ters örgüsündeki bir nokta olduğunu belirtmeliyiz. Bir boyutta, bu noktalar bir doğru üzerinde sıralanırlar. Her nokta p 'nin bir değerine karşılık gelir. Kristalin periyodu ile uyum içinde olan bir terim, izinlidir. Ters uzaydaki diğer noktalar, bir periyodik fonksiyonun Fourier açılımına izin vermezler.

Sonuç olarak Fourier seri açılımı bir boyut için;

$$n(x) = \sum_p n_p e^{i2\pi x/a} \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_p katsayıları komplekstir. $n(x)$ 'in reel olması ancak, $n_p = n_{-p}^*$ olması ile mümkün kılır. Böylece $+p$ ve $-p$ 'li ikili terimlerin toplamı reel olur [15].

Fourier analizinin üç boyutlu periyodik fonksiyonlara genelleştirmek istersek; öncelikle öyle bir \vec{G} vektörü bulmalıyız ki bir boyutlu (2.14) ifadesini üç boyutlu uzayda;

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}} \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir olsun. (2.15) eşitliği ile ifade edilen üç boyutlu $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu, kristali değişmez bırakan bütün örgü ötelemeleri \vec{T} altında değişmez kalır.

2.3.4. Ters Örgü Vektörleri

Elektron yoğunluğunun Fourier analizini daha ileri götürebilmek için $n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{T}}$ ifadesindeki \vec{G} vektörlerini bulmalıyız [15]. Daha öncede bahsettiğimiz gibi, bir kristal yapıda herhangi bir birim hücre köşesine uzanan vektör, $\vec{r} = u_1\vec{r}_1 + u_2\vec{r}_2 + u_3\vec{r}_3$ olacaktır. Aynı uzaklığı ters örgü uzayında tanımlayacak olursak, $\vec{G} = v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3$ olacaktır. Burada v_1, v_2, v_3 tam sayılardır. Ters örgünün \vec{b}_1 vektörünü normal kristal örgünün \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 ötelemeleri ile belirlenen düzlemine dik olarak alırsak, aynı şekilde \vec{b}_2 vektörü \vec{a}_1 ve \vec{a}_3 'ün, \vec{b}_3 'de \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 'nin düzlemlerine dik olurlarsa;

$$\vec{b}_1 \vec{a}_2 = \vec{b}_1 \vec{a}_3 = \vec{b}_2 \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \vec{a}_3 = \vec{b}_3 \vec{a}_1 = \vec{b}_3 \vec{a}_2 = 0 \quad (2.16)$$

olacaktır. Bu arada \vec{b}_3 'ün boyunu $\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$ olarak seçebiliriz. Bu $b_3 \cdot a_3 \cos \theta = 1$ demektir. Böylece, $a_3 \cos \theta$ (001) düzlemleri arasındaki uzaklık olur. Yani, \vec{b}_3 vektörünün uzunluğu bu uzaklığın karşıtıdır. Diğer karşıt örgü eksenleri de aynı şekilde alınır;

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1 \quad (2.17)$$

bulunur. Buradan görüldüğü gibi, kristal eksenleri birbirine dik ise, karşıt örgü eksenlerde birbirine diktir. Ters örgünün eksen vektörleri;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (2.18)$$

Kristalografide $\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 1$ alınırken, katı hâlde 2π kullanmak oldukça işe yarar. Her kristal, ona eşlik eden iki ayrı örgüye sahiptir bunlar;

- Kristal Örgü
- Ters Örgü

Bir kristalin mikroskop altındaki görüntüsü onun kristal örgüsünü verir. Bir kristalin kırınım deseni ise, kristalin “ters örgüsünün” bir görünümüdür. İki örgü birbirine (2.18) eşitliği ile bağlıdır. Bir kristal döndürüldüğünde, hem kristal örgü hem de ters örgü döner. Kristal örgüdeki vektörler (uzunluk)⁻¹ boyutundadır.

Kristal örgü, reel uzayda veya keyfi uzayda bir örgüdür. Ters örgü, ona eşlik Fourier uzayındaki bir örgüdür. Dalga vektörleri, hemen her zaman Fourier uzayında çizilir. Fourier uzayındaki her yerin bir anlamı olabilir, fakat \vec{G} ile tanımlanan noktaların özel bir önemi vardır. (2.15) eşitliği ile verilen Fourier serisindeki \vec{G} vektörleri elektron yoğunluğu için yazılan Fourier serilerinin herhangi bir kristal

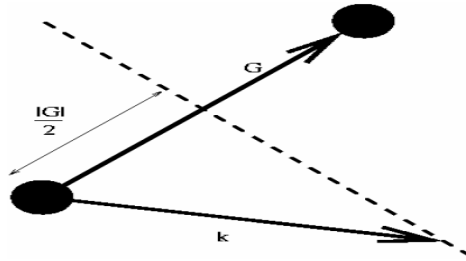
örgü ötelemesi altında değişmez kalmasını sağlayan ters örgü vektörleridir.

2.3.5. Brillouin Bölgeleri

Bir Brillouin bölgesi ters örgü uzayında bir Wigner-Seitz birim hücresi olarak tarif edilir. Bragg kırınım koşulu olan $2\vec{k}\cdot\vec{G}=G^2$ denkleminin her iki tarafını 4'de bölersek;

$$\vec{k}\cdot\left(\frac{1}{2}\vec{G}\right)=\left(\frac{1}{2}\vec{G}\right)^2 \quad (2.19)$$

elde edilir.



Şekil 2.17. Bragg kırınım şartının gerçekleşmesi.

Kristale gelen X-ışını demetinin, \vec{k} dalga vektörünün büyüklüğü \vec{G} ters örgü öteleme vektörünün orta noktasından geçen ve \vec{G} ye dik olan düzlemde son buluyorsa kırınım şartını sağlıyor demektir. Bu durumda X-ışını kırınıma uğrar. Ayrıca kırınıma uğrayan X-ışınının \vec{k} dalga vektörünün yönü ve büyüklüğü denklemini sağlamalıdır. Bu durumda saçılan dalga vektörü $\vec{k}-\vec{G}$ yönünde olup $\Delta\vec{k}=-\vec{G}$ olacaktır. O halde, Brillouin bölgesi Bragg yansıması veren tüm dalga vektörlerini gösterir [15].

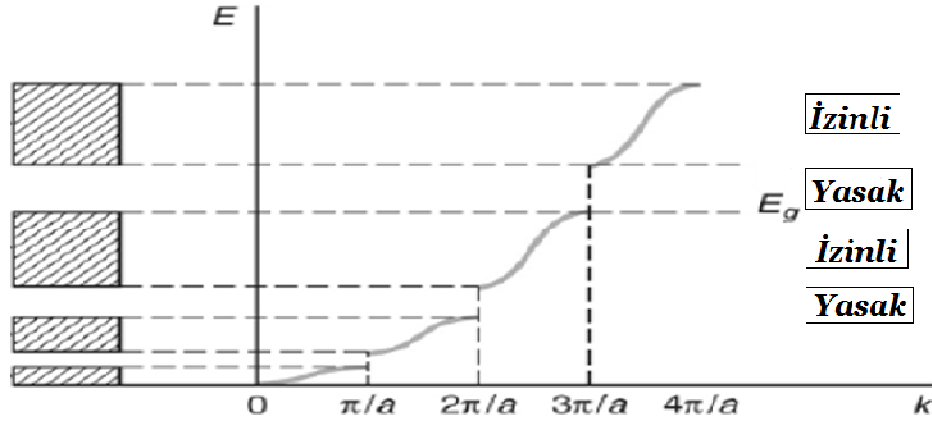
2.4. KATILARIN ÖRGÜ DİNAMIĞI

Katıların ısı sığası, elastik sabitlerinin belirlenmesi ve benzer bir çok temel özelliğinin belirlenmesinde örgü titreşimleri çok büyük öneme sahiptir. Katıların örgü dinamiğinin hesabında hiçbir deneysel veriye gereksinim duymayan *ab-initio* metodun bulunuşuna kadar, yarı deneysel, yarı kuantum mekaniksel modeller kullanılmaktaydı. Her kristal için deneysel veri bulabilmek oldukça zor olduğu için uzun yıllar birçok kristalin titreşim özelliklerinin incelenmesi zor olmuştur. Bundan dolayı, çalışmaları oldukça hızlandırması açısından *Ab initio* metod oldukça önemlidir. Bu kısımda *Ab initio* metod yardımıyla katıların örgü dinamiğinin nasıl belirlendiği üzerinde durulacaktır.

2.4.1. Katılarda Band Yapısı ve İki Boyutta Örgü Dinamiği

Bütün maddeler atomların birleşmesinden meydana gelmiştir. Atomlar yaklaşık 10^{-8} ile 10^{-10} m mertebesinde parçacıklar olup, pozitif yüklü çekirdek ve onu çevreleyen negatif yüklü elektronlardan oluşmaktadır. Elektronlar çekirdek tarafından çekilirler ve orbital denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler. Çekirdeğe yakın olan elektronlar Coulomb kanununa göre bağlanırlar ve bu şekilde daha düşük bir potansiyel enerjiye sahip olurlar. Buna karşın elektronların hızı çekirdeğin yakınında daha fazladır ve bu şekilde elektronlar daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptirler. Elektronlar, bu kararlı olan yörüngelerde çekirdek üzerine düşmezler. Çünkü çekirdeğe yaklaşan elektron potansiyel enerji kaybedip kinetik enerji kazanacaktır ve belirli bir mesafede dengelenecektir. Bu kararlı olan yörüngedir. Genellikle çekirdeğe yakın elektronlar en düşük enerjili orbitallerde hareket ederler. Kuantum mekaniğinde orbitaller en fazla iki elektron içerirler ve bu elektronlar Pauli dışarılanma ilkesine göre zıt yönlü spinlere sahip olmalıdır. Atomlar, elektronların yerleştiği orbitallerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Buna atomun elektronik yapısı veya band yapısı denir.

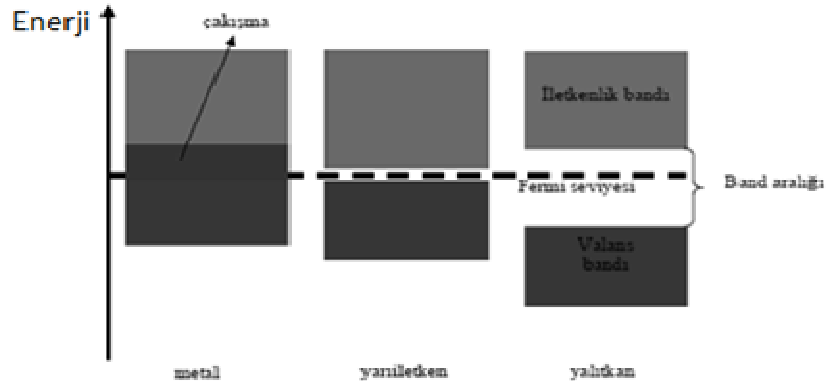
Katılarda atomlar genelde sıkı paketli yapıya sahip olup düzenli örgü biçiminde dizilmişlerdir. Bir katı, Şekil 2.18'deki gibi aralarında yasak enerji aralıkları olacak şekilde bir araya gelen atomlardan oluşan bandların birleşiminden oluşur.



Şekil 2.18. Katılarda izinli ve yasak enerji bandları.

Atomlar arası mesafenin azalmasıyla, elektron dalga fonksiyonları Pauli prensibini ihlal etmek için üst üste gelerek enerji bandlarını oluşturur. Atomlarda düşük enerjili bandları dolduran elektronlar katının özelliklerini belirlemede önemli değildir. Fakat daha yüksek enerjili bandlarını dolduran elektronlar katının bir çok özelliğini belirler. Özellikle değerlik ve iletkenlik bandları arasındaki yasak enerji aralığı (E_g) oldukça önemlidir. Bu bandların doluluk oranı ve yasak enerji aralığı katının doğasını belirler [20]. Bir katı sistemde izinli ve yasak enerji değerleri arasındaki süreksizlik \vec{k} dalga vektörünün $\vec{k} = \pm \frac{n\pi}{a}$ (n tam sayı) ile verilen değerinde meydana gelir. Serbest bir elektron için $E - \vec{k}$ eğrisi çizildiğinde sürekli ve düzgün bir eğri ortaya çıkar. Ancak elektronlar katı içerisinde serbest olmadıklarından $E - \vec{k}$ eğrisi, elektronların V periyodik potansiyelle etkileşmesinden dolayı süreksizlikler ortaya çıkar. $E - \vec{k}$ Grafiğinin $-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{\pi}{a}$ aralığındaki bölgesine **1. Brillouin bölgesi** denir. $E - \vec{k}$ Eğrisinin bütün parçalarını bu aralıkta çözmek mümkündür [16].

Metallerde, elektronlar bir atomdan diğerine sıçrama yapabilirler ve katı boyunca çok veya az serbestlik derecesinde hareket edebilirler. Atomik orbitallerin enerji seviyeleri Şekil 2.18’ de gösterildiği gibi enerji bandları denilen kısımlara ayrılırlar. Elektronlar tarafından doldurulan en yüksek enerji seviyesine Fermi Seviyesi denir. Bu seviye dolu ve boş durumları ayırır. Katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesine yakın bandlardaki elektronların davranışlarıyla belirlenir. Enerji bandlarının doluluğuna bağlı olarak bir katıya metal, yarıiletken veya yalıtkan denilir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Enerji bandlarına göre katıların sınıflandırılması.

Metallerde Fermi seviyesi bir enerji bandının içindedir. Bu sayede küçük bir enerjiyle bir elektron, aynı band içinde daha yüksek bir enerji seviyesine çıkabilir. Bu olay bir metali karakterize eder ve elektronların bir atomdan diğer bir atoma sıçrama yapabileceği anlamını verir. Yani metalin tümü boyunca atomlar yerleşmemiştir. Eğer Fermi seviyesi, tamamen dolu (valans) band ile boş (iletkenlik) band arasında bir yerde ise elektron valans bandından iletkenlik bandına sonlu bir enerji ile geçiş yapabilir. Bu durumda elektronlar daha az yerleşmiştir. Yani elektron bir atomdan diğerine kolayca sıçrama yapamaz. Eğer valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji oldukça büyük ise katıya yalıtkan denir. Enerjinin küçük olması durumunda ise katı, yarıiletken olarak adlandırılır. Yukarıda belirtildiği üzere katıların pek çok özellikleri Fermi seviyesindeki elektronların dinamiği ile açıklanmaktadır. Genel bir örnek katının elektromagnetik alana karşı gösterdiği hassasiyettir. Böyle bir alan, bir elektronu daha yüksek enerjili bir banda veya seviyeye geçirmek için gerekli olan

enerjiyi sağlar. Geçen elektron arkasında bir deşik (hole) bırakır. Uyarılmış elektron ve deşiğin her ikisi de serbest hareket ederler. Bu yüzden katının elektrik alana tepkisi elektron-deşik çiftinin oluşumuna dayanır. Bu olay katı içinde elektriksel akımın akışına neden olur. Metallerde elektronlar oldukça uzak mesafelere akabilirler ve metal uygulanan alanı tamamıyla perdeleyebilir. Ancak optik frekanslarda perdeleme elektronların hareketlerinin kısıtlı olmasından dolayı kısımlaşır. Yalıtkanlarda bu perdeleme elektronların bu maddelerde uzak mesafelere kadar akamamasından dolayı kısıtlanır. O zaman yük yoğunluğu sadece katılarda polarizasyon denilen kutuplanmayla değişir.

2.4.2. Fonon Kavramı

Örgü dinamiği, kristal içinde hareket edebilen sonlu kütleyle sahip atomların dizilimiyle ilgilenir. Atomların bu hareketi rasgele olmayıp onların komşu atomlarıyla etkileşmeleri nedeniyle denge durumları civarındaki titreşimlerinin bir süperpozisyonudur. Kristaldeki atomların titreşimlerinin ortak bir formu izinli bir dalga boyu ve büyüklüğe sahip dalga şeklindedir.

Işık, foton denilen parçacıkların bileşkesinden oluşan bir dalga hareketidir. Bir katı içindeki titreşimin normal modlarını parçacık benzeri düşünebiliriz. Benzer yaklaşım altında örgü titreşimlerinin kuantalanmasına fonon denir.

Örgü dinamiğinin temel problemi, kristaldeki titreşimin normal modlarını bulmaktır. Diğer bir ifadeyle örgü dinamiği, fonon enerjilerini veya ω frekanslarını \vec{k} dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplar. ω ve \vec{k} arasındaki bağıntıya dispersiyon veya dağılım bağıntısı denir. Örgü dinamiği dispersiyon bağıntısını iki farklı yolla bulur. Bunlardan birincisi Kuantum-mekaniksel yaklaşım, diğeri ise yarı-klasik yaklaşımdır.

2.4.3. Kuantum Mekaniksel Yaklaşım

Fononların dispersiyon bağıntıları kuantum-mekaniksel yaklaşımın kullanılmasıyla doğrudan elde edilebilir. Burada problem, örgü titreşimleri için Schrödinger denkleminin çözümünü bulmaktır. Normal modlar için yaratılma ve yok etme operatörleri fonon hamiltonyeninde kullanılır. Bu operatörlerin isimleri fononları yaratma ve yok etme etkilerinden dolayı gelmiştir. Kısaca kuantum-mekaniksel yaklaşımların bazı sonuçları şunlardır;

- Kristal içindeki atomlar mutlak sıfır sıcaklığında bile hareket ederler.
- Örgü titreşimlerinin kuantum enerjisi $\eta\omega$ ile verilir.
- Titreşimin normal modlarının enerjisi $\eta\omega$ 'nın tam katlarıyla değişir.
- Atom titreşimlerinin genlikleri kuantize edilir ve değişebilir. $\sqrt{\eta\omega}$ biriminin katlarıyla değişebilir.

2.4.4. Yarı-Klasik Yaklaşım

Herhangi bir atomun klasik hareketi Newton kanunlarıyla açıklanabilir. Formal olarak t zamanında atomun konumu $r(t)$ ise, herhangi bir t anında

$$\frac{\partial^2 r(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla \varphi(r, t) \quad (2.20)$$

dır. Burada m , atomik kütle ve, $\varphi(r, t)$ atomun ani potansiyel enerjisidir. Bu potansiyel enerji atomun kristal içindeki diğer atomlarla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yarı-klasik yaklaşım harmonik yaklaşımla sınırlandırılmıştır. Bu durum $\varphi(r, t)$ da potansiyel enerjisinin Taylor serisine açılımında dördüncü kuvvetler ihmal edilmiştir. Hooke kanununa göre atom üzerine etkiyen kuvvet denge konumundaki yer değiştirmesiyle doğru orantılı olacaktır. Ayrıca yarı-klasik yaklaşım, kuantum mekaniğinin kullandığı örgü titreşimlerinin kuantize olması postülasını da kullanır.

2.4.5. Kristal Titreşimlerinin Normal Modları

Kristal içindeki atomların titreşim modları boyuna ve enine olmak üzere iki türdür. Boyuna mod durumunda atomların denge konumlarından yer değiştirmeleri dalganın yönüyle paralelken, enine mod durumunda dikey yönündedir.

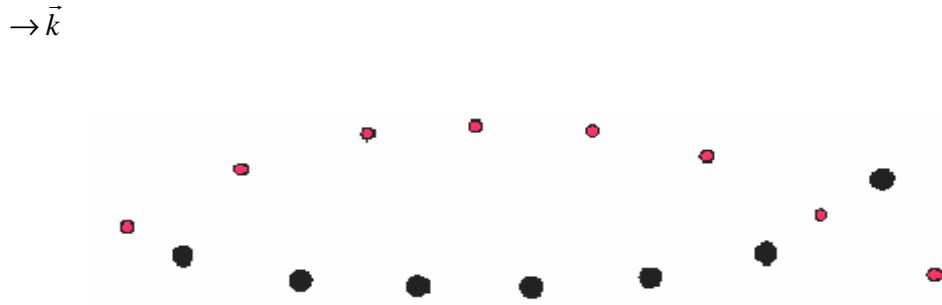


Şekil 2.20. Boyuna akustik mod.



Şekil 2.21. Enine akustik mod.

Birim hücrede tek atom olması durumunda fonon dispersiyon eğrileri sadece akustik dallarla tanımlanır. Ancak birim hücrede birden fazla atom varsa ek olarak optik dallar görünür. Akustik ve optik dallar arasındaki fark birim hücredeki atomların daha fazla titreşim seçeneklerine sahip olmasından kaynaklanır. Örneğin iki atomlu hücrede bulunan A ve B atomları aynı fazda hareket edebilirler (akustik dal) veya zıt fazda hareket edebilirler (optik dal).



Şekil 2.22. İki atomlu zincir için enine optik mod.



Şekil 2.23. İki atomlu zincir için enine akustik mod.

Genellikle birim hücrede N atom varsa 3 tane akustik dal (birisi boyuna ve ikisi enine) ve $3N-3$ tane optik dal ($N-1$ tane boyuna ve $2N-2$ tane enine) bulunur.

2.4.6. Akustik Fononlar

M kütleli özdeş atomların a uzunluğundaki aralıklarla birbirlerine Hooke kanununda olduğu gibi yaylarla bağlanıp lineer bir zincir oluşturduğunu düşünelim. Sadelik için atomların yerdeğiştirmelerinin zincire paralel olduğunu farzedelim. $U_n = n$, $U_{n-1} = n-1$ ve $U_{n+1} = n+1$ atomun denge konumundan yerdeğiştirmesi ise n . atoma etkiyen kuvvet kendisinin ve en yakın komşu atomlarının yerdeğiştirmesiyle

$$F_n = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (2.21)$$

ile verilir. Hareket denklemi;

$$M \frac{\partial^2 U_n}{\partial t^2} = \beta(U_{n+1} - 2U_n + U_{n-1}) \quad (2.22)$$

şeklindedir. Burada β yay sabitidir. Eşitlik 2.22 nin çözümü için;

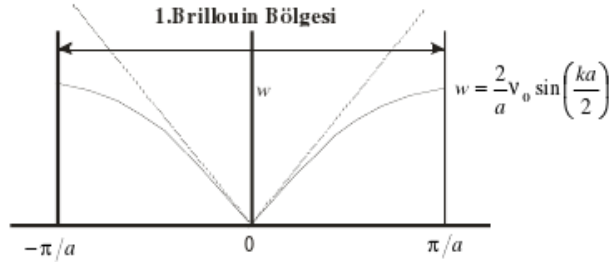
$$U_n = U_{n_0} \exp[i(kna \pm \omega t)] \quad (2.23)$$

şeklinde ilerleyen bir dalga çözümü önerilir. Burada $U_n = U_{n_0}$ olarak alınır. Eğer

dalga çözümünü hareket denkleminde yerine yazılırsa tek atomlu lineer bir zincirin

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \sin \frac{ka}{2} \quad (2.24)$$

şeklinde fonon dispersiyon bağıntısı bulunur. Eş. 2.24'den elde edilen dispersiyon eğrisi Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.24. Akustik fonon dispersiyon eğrisi.

Dispersiyon eğrisinin önemli özelliğinden birisi periyodik bir fonksiyon oluşudur. a uzunluklu birim hücre için tekrarlama periyodu $\frac{2\pi}{a}$ uzunluğuna eşittir.

Bu ters örgüde birim hücre uzunluğuna eşittir. Bu yüzden $-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq \frac{\pi}{a}$ arasında uzayan dalga vektörleri yararlı bilgiler içerir. Dalga vektörlerinin bu sıralamasına birinci Brillouin bölgesi denir. Brillouin bölge sınırlarında zincirin en yakın komşu atomları zıt yönde titreşirler ve dalga duran dalga haline gelirler (Şekil 2.25).

$\rightarrow \vec{k}$



Şekil 2.25. Duran dalgalar.

\vec{k} sifıra yaklaşırken (uzun dalga boyu limiti) $\sin(x) \rightarrow x$ olur. Bu durumda

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \frac{ka}{2} = v_0 \vec{k} \quad (2.25)$$

olur. Burada v_0 faz hızıdır ve kristal içindeki sesin hızına eşittir. Küçük \vec{k} limitinde fonon frekansları sıfıra yaklaşır ve bunlar akustik fononlar olarak adlandırılır. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri ise Şekil 2.26'da gösterilmiştir.

$\rightarrow \vec{k}$



Şekil 2.26. Uzun dalga boyu akustik fonon titreşimleri.

2.4.7. Optik Fononlar

İlkel hücresi iki atomlu baza sahip olan bir örgü ele alalım. Bu atomlar iki çeşit olsun. Dolayısıyla m ve M kütlelerinin yerdeğiştirmeleri için iki çözüm yazılması gerekir. Hareket denklemleri:

$$m \frac{\partial^2 U_{2n}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+1} - 2U_{2n} + U_{2n-1}) \quad (2.26)$$

$$M \frac{\partial^2 U_{2n-1}}{\partial t^2} = \beta (U_{2n+2} - 2U_{2n+1} + U_{2n}) \quad (2.27)$$

şeklinindedir. Eş. 2.27 ve Eş. 2.28' in çözümleri;

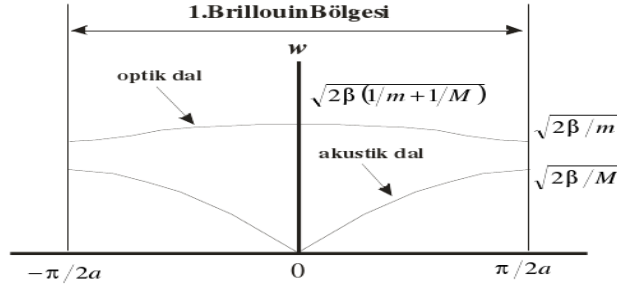
$$U_{2n} = A \exp[i(2nka \pm \omega t)] \quad (2.28)$$

$$U_{2n+1} = B \exp \left[i \left(2(n+1)ka \pm \omega t \right) \right] \quad (2.29)$$

şekilde farzedilir. Burada A ve B sırasıyla m ve M kütleli atomların titreşimlerinin büyüklüğüdür. Diatomik durumda dispersiyon bağıntısının;

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm}} \quad (2.30)$$

şeklinde iki çözümü vardır. Bu çözümler Şekil 2.27'de çizilmiştir.



Şekil 2.27. İki atomlu bir zincir için fonon dispersiyon eğrisi.

Yayılan dalgaının izinli frekansları, optik fonon olarak bilinen en üstteki dal ve akustik fonon olarak bilinen en düşük dal olmak üzere ayrılırlar. Burada iki dal arasında yayınının olamayacağı bir frekans bandı vardır. Bu yasak bandın genişliği kütleler arasındaki farka bağlıdır. Eğer iki kütle eşitse iki dal $\frac{\pi}{2a}$ da birleşir. Başka bir deyişle dejenere olur. Birinci Brillouin bölgesinde $\vec{k} = -\frac{\pi}{a}$ dan, $\vec{k} = \frac{\pi}{a}$ ya doğru uzanır. Burada a , örgü sabitidir. Akustik dal tek atomik örgü için benzerdir. Fakat optik dal farklı dalga hareketi formu gösterir.

Optik dalda (uzun dalga boyu limiti), birim hücre içindeki iki atom birbirlerine göre zıt yönde hareket eder ve hafif kütleli atom daha büyük genlikle hareket eder. Akustik dalda (uzun dalga boyu limitinde) her iki atomun yer

değiştirmeleri aynı büyüklükte, yönde ve fazdadır. Bu anlatım akustik ve optik dallar arasındaki farkı açıklar.

2.5. LİNEER TEPKİ ve ÜÇ BOYUTTA ÖRGÜ DİNAMİĞİ

Fonon dispersiyon bağıntıları, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle bulunur. Birim hücresinde n atom bulunan, N tane hücrenin üç boyutlu bir kristali oluşturduğu göz önüne alınırsa, kristal içindeki i . atomun konumu

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_L + \vec{\tau}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.31)$$

olarak verilir. Her bir birim hücre, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 olmak üzere baz vektörleri cinsinden lineer bağımsız vektörler olarak tanımlanır. $l = (0, 0, 0)$ orjin olmak üzere, örgü vektörü \vec{R}_L , ($\{\vec{a}_i\}$ baz vektörleri cinsinden)

$$\vec{R}_L = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad L \equiv \{n_1, n_2, n_3\} \quad (2.32)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n_i 'ler tamsayı ve birim hücre içindeki i . atomun konumu ise;

$$\tau_i = x_1^i \vec{a}_1 + x_2^i \vec{a}_2 + x_3^i \vec{a}_3 \quad 0 \leq x_j^i < 1 \quad (2.33)$$

dir.

Harmonik yaklaşımda, denge konumundan itibaren küçük yer değiştirmeler hesaba katılır. Bu yüzden kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi, yer değiştirmelerin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Yerdeğıştirme;

$$\vec{R}_{L,i} = \vec{R}_{L,i} + u_i(\vec{R}_L) \quad (2.34)$$

şeklinde verilir. Kristalin toplam etkin potansiyel enerjisi Taylor serisine açılıp 2. dereceye kadar olan terimler dikkate alınrsa

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \sum_{L,L'} \sum_{i,j} \bar{u}_i(\bar{R}_L) C_{i,j}(\bar{R}_L, \bar{R}'_L) \bar{u}_j(\bar{R}'_L) + \sigma(u^3) \quad (2.35)$$

elde edilir. Burada $C_{\alpha i, \beta j}(\bar{R}_L, \bar{R}'_L)$ kat sayılarına atomlar arası kuvvet sabitleri denir.

$$C_{\alpha i, \beta j}(\bar{R}_L, \bar{R}'_L) = \left. \frac{d\mathcal{E}}{du_{\alpha i}(\bar{R}_L)} \right|_0 \quad (2.36.a)$$

ve

$$C_{\alpha i, \beta j}(\bar{R}_L, \bar{R}'_L) = \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{\alpha i}(\bar{R}_L) \partial u_{\beta j}(\bar{R}'_L)} \right|_0 \quad (2.36.b)$$

eşitliği ile verilir. Eş. 2.36.b'deki ikinci türev denge konumunda hesaplanmaktadır. Eş. 2.35'in $\partial u_{\alpha i}(\bar{R}_L)$ 'ye göre türevi, \bar{R}'_i konumundaki bir atomun üzerine etkileyen kuvvete eşittir.

$$\bar{F}'_i(\bar{R}) = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_i(\bar{R})} = -\sum_{\bar{R}, \bar{R}'} C_{i,j}(\bar{R}, \bar{R}') u_j(\bar{R}') + \sigma(u^2) \quad (2.37)$$

Eş. 2.36.b ile verilen atomik kuvvet sabitleri bağımsız nicelikler olmadığı gibi, kristalin simetri özelliklerinden dolayı birbirleriyle ilişki içindedir. Özellikle kristalin öteleme simetrisine sahip olması nedeniyle kuvvet sabitleri sadece $\bar{R} - \bar{R}'$ farkına bağlıdır. Bu ilişki,

$$\sum_{\bar{R}', j} C_{i,j}(\bar{R}, \bar{R}') = 0 \quad (2.38)$$

şeklinde verilir. Son eşitlik kristalin öteleme simetrisi altında potansiyel enerjisinin değişmeyeceğini ifade eder. Eş. 2.37'ye göre klasik hareket denklemi,

$$M_i u(\vec{R}) = -\sum_{R',j} C_{i,j}(\vec{R}, \vec{R}') u_j(\vec{R}') \quad (2.39)$$

şeklindedir. Eş. 2.39'un çözümü

$$u(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{R} - i\omega t} \quad (2.40)$$

formunda yazılabilir ve \vec{q} 'nin izinli değerleri Born-Von Karman periyodik sınır şartlarına göre seçilir. Eş. 2.39'da, Eş. 2.40 kullanılırsa

$$\omega^2 u_i = -\sum_{R',j} \tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) u_j \quad (2.41)$$

sonucu elde edilir. Burada farklı bir Fourier transformu tanımlanabilir:

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_R C_{i,j}(\vec{R}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \quad (2.42)$$

$3n \times 3n$ Boyutunda olan $\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})$ matrisine, kristalin dinamik matrisi denir.

Bu matris aynı zamanda

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \left(\tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \right)^T \quad (2.43)$$

$$\tilde{D}_{i,j}(-\vec{q}) = \tilde{D}_{i,j}(\vec{q})^* \quad (2.44)$$

hermitik özellik gösterir [15].

Eş. 2.41'in özdeğer problemi Brillouin bölgesinde herbir \bar{q} noktasındaki ω^2 için, $3n$ çözüme sahiptir ve $\omega_m^2(\bar{q})$ ile gösterilir. Burada $m=1,2,\dots,n$ 'dir ve $\omega^2(\bar{q})$ fonksiyonunun dalları olarak ifade edilir. $\omega = \omega_m^2(\bar{q})$ eşitliği dağılım (dispersiyon) bağıntısı olarak bilinir. $\tilde{D}_{i,j}(\bar{q})$ matrisinin hermitik olması nedeniyle $u_{i,\bar{q}}^2$, özvektörleri ortanormallik ve kapalılık bağıntılarını,

$$\sum_i (u_{i,\bar{q}}^m)^* u_{i,\bar{q}}^{m'} = \delta_{mm'} \quad (2.45)$$

$$\sum_m (u_{\alpha i,\bar{q}}^m)^* u_{\alpha' j,\bar{q}}^m = \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.46)$$

sağlayacak olanlardan seçilirler.

2.5.1. Lineer Tepki ve Örgü Dinamiği

Harmonik kuvvet sabitleri, kristallerin statik, lineer ve elektronik tepkisiyle belirlenmiştir [17,18]. Dolayısıyla, adyabatik yaklaşımda örgü bozukluğu, elektron üzerine etkileyen statik bir pertürbasyon olarak görülebilir. Bu Hellmann-Feynman teoreminin [19] basit bir uygulamasıdır. Amaç, bir dış statik pertürbasyonun uygulaması üzerinde elektron yoğunluğunun lineer değişimi, pertürbasyonda ikinci dereceden değişimini göstermesi içindir [20].

Bir kristal yapı içerisinde elektron üzerine etkileyen bir dış potansiyel ($V_{\vec{\lambda}}$) , $\vec{\lambda} \equiv \{\lambda_i\}$ parametrelerinin sürekli bir fonksiyonu olarak düşünülürse, Hellmann-Feynman teoremi, $\vec{\lambda}$ dış parametrelerinin bir fonksiyonu olarak kuvveti, $V_{\vec{\lambda}}$ 'nın türevinin temel durum beklenen değeriyle verilmesini ifade eder;

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int n_{\vec{\lambda}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} \quad (2.47)$$

Burada $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ elektron temel durum enerjisi, $n_{\vec{\lambda}}$ ise elektron yoğunluk dağılımını ifade etmektedir. Toplam enerjideki değişimler Eş. 2.47'den elde edilir. Bu denklemi Taylor serisine açtığımızda, aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{\partial \varepsilon_{\vec{\lambda}}}{\partial \lambda_i} = \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} + \sum_j \frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \sum_j \lambda_j \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} + \sigma(\lambda^2) \quad (2.48)$$

Yukarıdaki denklemdeki türevlerin hepsi $\vec{\lambda} = 0$ 'da hesaplanarak, integralinin alınması sonucunda aşağıdaki ifade yazılabilir.

$$\varepsilon_{\vec{\lambda}} = \varepsilon_0 + \sum_i \lambda_i \int n_0(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \lambda_i \lambda_j \int \left(\frac{\partial n_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_j} \frac{\partial V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{\lambda}}(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right) d\vec{r} \quad (2.49)$$

Kullandığımız $\vec{\lambda}$ parametreleri, $u_{\alpha i}(\vec{R})$ şeklinde gösterilen iyon yer değiştirmelerini ifade eder. Böylece $\varepsilon_{\vec{\lambda}}$ enerjisinin ikinci dereceden türevi, kuvvet sabitleri matrisi ile ilişkilidir ve bu ilişki aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}^l)} = C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R} - \vec{R}^l) = C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}^l) + C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}^l) \quad (2.50)$$

Buradaki ilk terim, kuvvet sabitlerine olan iyonik katkıdır ve sistemin toplam enerjisinin iyon-iyon katkısının ikinci türevine

$$C_{\alpha i, \beta j}^{iyon}(\vec{R} - \vec{R}^l) = \frac{\partial^2 \varepsilon_{iyon-iyon}}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}(\vec{R}^l)} \quad (2.51)$$

eşittir. Burada, son yazdığımız denklemdeki $\varepsilon_{iyon-iyon}$ terimi:

$$\epsilon_{iyon-iyon} = \sum_{i,j} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R} + \vec{\tau}_i + \vec{R}' - \vec{\tau}_j|} \quad (2.52)$$

şeklinde verilir.

Denklemdaki eZ_i hücre içindeki i . iyonun valans yüküdür. Sonlu sistemler için $\epsilon_{iyon-iyon}$ teriminin değerlendirilmesi problem oluşturmaz. Buna karşın sonsuz bir kristal için Eş. 2.52'in toplamı yakınsamaz. Benzer durumlar elektron-iyon ve elektron-elektron etkileşme terimlerinde de vardır. Ancak kristalin yük nötrlüğü nedeniyle bu gibi problemler göz ardı edilmektedir. Tekil olmayan $\epsilon_{iyon-iyon}$ ifadesi Ewald yöntemiyle değerlendirilir. Kuvvet sabitlerine elektronik katkı,

$$C_{\alpha i, \beta j}^{elektron}(\vec{R} - \vec{R}') = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})} \frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j}(\vec{R}')} + n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R}) \partial u_{\beta j}(\vec{R}')} \right) d\vec{r} \quad (2.53)$$

şeklinde verilir. Burada $V_{iyon}(\vec{r})$ elektronlar üzerine etkiyen pseudo (iyonik)

$$V_{iyon}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, i} v_i(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_i) \quad (2.54)$$

potansiyeldir. Eş.2.53'deki $\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i}(\vec{R})}; \vec{R}$ 'deki birim hücre içinde bulunan i . iyonun

α -yönündeki yer değiştirmesine olan elektron-yoğunluk tepkisidir. Kuvvet sabitlerinin matrisi ters uzayda

$$C_{\alpha i, \beta j}(\vec{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \tilde{C}_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) \quad (2.55)$$

olarak verilir. Bu eşitlikteki N kristal içindeki birim hücrelerin sayısıdır. İyonik katkı için verilen

$$\tilde{C}_{\alpha_i, \beta_j}^{iyon}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{q}+\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-(\vec{q}+\vec{G})^2/4\eta}}{(\vec{q}+\vec{G})^2} Z_i Z_j e^{i(\vec{q}+\vec{G})(\tau_i-\tau_j)} (q_\alpha - G_\alpha)(q_\beta - G_\beta) \frac{-2\pi e^2}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{e^{-\vec{G}^2/4\eta}}{\vec{G}^2} \left[Z_i \sum_l Z_l e^{i\vec{G}(\tau_l-\tau_j)} G_\alpha G_\beta \right] \delta_{ij} \quad (2.56)$$

Eşitliğinde η , Ewald enerjisinde gerçek uzay teriminin ihmal edilmesine izin vermek için yeterince büyük seçilen bir parametredir. $\tilde{C}(\vec{q})$ 'ya elektronik katkı,

$$\tilde{C}_{\alpha_i, \beta_j}^{elektron}(\vec{q}) = \int \left(\frac{\partial n(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}}} \right)^* \left(\frac{\partial V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\beta j \vec{q}}} \right) d\vec{r} + \delta_{ij} \int \left(n_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{iyon}(\vec{r})}{\partial u_{\alpha i \vec{q}=0} \partial u_{\beta j \vec{q}=0}} \right) d\vec{r} \quad (2.57)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\partial V_{iyon}(\vec{r}) / \partial u_{\alpha i \vec{q}}$ terimi dış iyonik potansiyelin, örgü bozulmasına göre lineer değişimidir.

$$u_{\alpha i}(\vec{R}) = u_{\alpha i \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \quad (2.58)$$

olmak üzere; $\partial n / \partial u_{\alpha i \vec{q}}$ ifadesi, elektron yoğunluğunun değişimini tanımlar. Eş. 2.57 örgü bozulmalarına karşı elektron yoğunluğunun tepkisini gösterir ve kristalin harmonik kuvvet sabitlerini hesaplamayı sağlar. Fonon frekansları dinamik matrisin köşegenleştirilmesiyle

$$\tilde{D}_{i,j}(\vec{q}) = \frac{\tilde{C}_{i,j}(\vec{q})}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (2.59)$$

elde edilir. Burada M iyonik kütedir.

2.6. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin (YFT) temelleri 1960'larda çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için yararlı bir metod olarak ortaya atılmıştır. Bu metod, Hohenberg-Kohn teoremi [21] ve onun devamı olarakta Kohn-Sham teoremi [22] temellerinde kurulmuştur [23]. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin başarısı, sadece bulk materyallerde değil, proteinler ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin ana önerisi, çok parçacık dalga fonksiyonu tanımlanmaksızın, yoğunlukların yardımı ile fermiyonların etkileştiği bir sistemi tanımlamaktadır. Bir dış potansiyelden elektron yoğunluğunu değerlendiren bir metod tanımlamak istendiğinde, sistemin Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Çok elektronlu sistemlerin serbestlik derecesi büyük olacağından dolayı bu denklemin çözümü oldukça karmaşık olacaktır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(YFT) Schrödinger denkleminin çözümü dışında, taban durum özelliklerini açıklamak için de oldukça iyi bir teorik çerçevedir. Bu kesimde Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin(YFT) esas aldığı temel teoremler, elektronik enerji fonksiyonu ve çok parçacık probleminden bahsedeceğiz[24].

2.6.1. Çok Cisim Problemi

Çok-cisim problemini açıklamak için, uzaysal ve zamansal olarak değişimi zayıf olan ve çeşitli kuvvetlerin alanında hareket eden sert bir küre ele alalım. Ancak bu alanların kürenin hareketine bağlı olmadığını da göz önünde bulunduralım. Eğer uzayın her noktasında kürenin üzerindeki kuvvet bilinirse, o zaman Newton kanunlarıyla kürenin yörüngesi kolaylıkla hesaplanabilir. Bu durum dış alanda hareket eden, bir parçacığın durumuna benzerdir. Değişim kürenin konumuna ve hızına bağlı olmadığı sürece ortaya konulan problemin çözümü kolaydır. Daha sonra bu probleme ikinci bir sert küre eklendiğini ve ayrıca yay aracılığıyla birinci küreye birleştiğini düşünelim. Yay doğal uzunluğundayken küreler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Fakat genellikle yay gerilme ve sıkışma hareketleri yapacağından

birinci küre, ikinci küreye bir kuvvet uygular ve bu durumun terside söz konusu olur. Kürelerin hareketi hala Newton' un klasik hareket kanunlarıyla tanımlanabilir. Fakat birinci kürenin hareketi, ikinci kürenin hareketiyle oldukça yakından ilişkilidir. Bu durumda kürelerin yörüngeleri bağımsız olarak çözülemez. Eğer pek çok küre probleme dâhil edilirse, problemin çözümü çok zorlaşır. Kürelerin hareketleri yine Newton kanunlarına bağlıdır. Fakat bağlanmalar nedeniyle bu kanunların sayısının hızla artması denklemlerin çözümünü güçleştirmektedir. Bu ifade çok cisim probleminin temelini oluşturur.

Eğer kürelerin birbirlerine yaylarla bağlı olmadığını düşünürsek bu durumda; küreler birbirleriyle çarpışana kadar tek bir parçacık olarak hareket edeceklerdir. Bu düşünce tarzı problemi tekrar kolay hale getirir ve artık her bir kürenin yörüngesini açıklamak için tek parçacık teorisi kullanılabilir. Küreler birbirlerine uzaklarsa önemli bir etkileşme içinde olmazlar. Fakat birbirlerine yaklaşırlarsa biri diğerine kuvvet uygular. Sınırlamalarda, yaklaşma oranı oldukça küçükse bu durum tek parçacık durumuna indirgenir aksi durumda ise durum çok cisim probleminin doğru bir halidir. Tek-parçacık yaklaşımı, verilen çok-cisim problemi için parçacıklar arası kuvvetin oranına büyük ölçüde bağlıdır.

Katı içindeki elektronlar, kristal yapısını oluşturan iyon kollarıyla ve birbirleriyle güçlü bir etkileşim içindedir. Ancak iyonların, aslında elektronların hareketinin zamanına göre hareket etmediği düşünülürse, elektron-iyon kolları etkileşimi sürekli bir çok-cisim problemi değildir. Başka bir ifadeyle elektronların hareket denklemi, elektrostatik etkileşimlerle oldukça sıkı bağlıdır. Elektrostatik etkileşmelerin uzun erişimli doğası tek-parçacık açıklaması için iyi bir yaklaşım değildir. Yine de katı içindeki elektronik yapıyı açıklamak için en başarılı metod, tek parçacık davranışının yaklaşımı üzerine kurulmuştur.

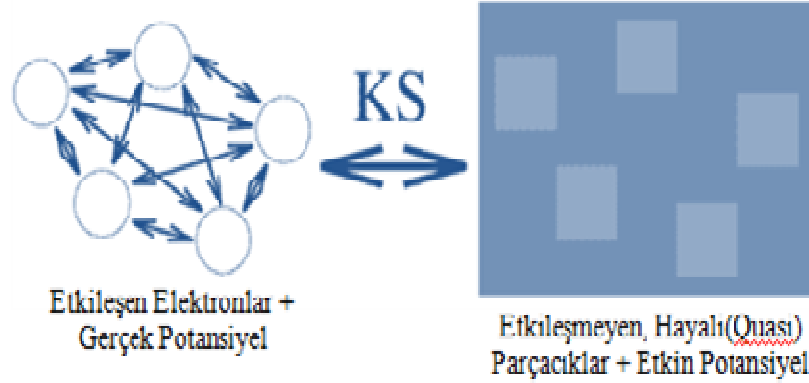
2.6.2. Kohn-Sham (K-S) denklemleri

Gerek Hartree-Fock gerekse Born-Oppenheimer yaklaşımlarının her ikisi de değişim ilkesine bağlıdır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn [21], çok-elektron dalga fonksiyonu problemini çözmek için değişim yaklaşımı içinde, temel bir değişken almayı önerdiler ve değişken olarak da elektron yoğunluğunu kullandılar. Bunun anlamı; sistemin temel durumunun toplam enerjisi minimize eden elektron yoğunluk dağılımıyla tanımlanabilmesiydi. Ayrıca sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, kohesiv enerji v.b) temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterdiler. Bu durumda temel durum elektron yoğunluğu bilirse, diğer tüm temel durum özellikleri hesaplanabilir.

1965 yılında, Kohn ve Sham [22] değişimsel yaklaşıma basit bir form vererek Hamiltonyen denklemini yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin benzer bir formudur. Aradaki fark elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilmesidir. Elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir ve elektron-elektron etkileşme potansiyeli başlıca 2 parçaya ayrılır. Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelidir. Değiş-tokuş bağlanma korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez. Yıllardır Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(YFT) katının bulk formunda ve yüzey-ara yüzey formunda temel durum özelliklerini ortaya çıkarmak için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu yaklaşım, sistemin uyarılmış durumlarını açıklamada başarılı değildir.

Elektronların etkileştiği bir sistemde çok-cisimli dalga fonksiyonunun hesaplanması elektronların sayılarının az olduğunda tanımlanabilir [25]. Çok-cisim dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Ancak bu zorluğu aşmanın bir yolu, tanımlanan nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. YFT içinde genellikle Kohn-Sham [22] denklemleri kullanılır. Bu denklemler etkin bir potansiyel içinde hareket eden bağımsız parçacıkları açıklar. Bu şekilde YFT, Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem üzerinde etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar.

Elektron-elektron etkileşmesinin (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltonyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $V_{ext}(r)$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum Şekil 2.28’de gösterilmiştir



Şekil 2.28. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin ana düşüncesi.

Problemin en temel yaklaşımı, benzer taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem olarak çok parçacık probleminin ana hatlarını Kohn-Sham denklemleriyle ortaya çıkartmak olası görünmektedir. Bu anlayışla, Schrödinger denklemleri yeniden yazılabilmekte ve Kohn-Sham denklemleri diye bilinen tek parçacık denklemleri elde edilebilmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisini kuran Hohenberg ve Kohn teoremi [21], temel durum elektron yoğunluğu $n(r)$ ve $V_{ext}(r)$ arasındaki ilişkiyi açıklar.

Born-Oppenheimer yaklaşımında [26], bir dış potansiyelde etkileşen elektronlar sisteminin temel durum özellikleri Schrödinger denklemleriyle aşağıdaki gibi verilir.

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi \quad (2.60)$$

$$\left[\sum_i \frac{\eta}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.61)$$

Burada, \vec{r}_i parçacıkların koordinatlarını ve spinlerini belirtir. Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak

$$E[n] = \min \left(F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (2.62)$$

yazılabilir. Burada $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir. $F[n]$, $V_{ext}(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[n]$ terimi cinsinden $F[n]$ ifade edilecek olursa

$$F[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n] \quad (2.63)$$

yazılabilir. Burada $E_{xc}[n]$ 'ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti, $E[n]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir [21]:

$$\left[-\frac{\eta^2}{2m} \nabla^2 + V_{SFC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.64)$$

Burada V_{SFC} , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektronların bir sistemi için

$$V_{SFC}(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $n(\vec{r})$ ve $v_{xc}(\vec{r})$ nin açık ifadeleri

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.66)$$

olarak verilir. Eşitlik 2.64, 2.65 ve 2.66 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

Genel olarak Kohn-Sham (K-S) denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini tanımlar. Bu sistem K-S denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denklemlerinde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına imkân verir.

2.6.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bir sistem içerisindeki elektronların oluşturduğu çok parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Born-Oppenheimer [26] yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda ana düşünce, çekirdeğin kütlelerinin elektronun kütlelerinden daha fazla olması nedeniyle çekirdekleri sabit, çakılı parçacıklar olarak kabul etmesi temeline dayanmaktadır. Elektronlar, çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemini aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H = T^{elek}(r) + T^{çekirdek}(R) + V^{çekirdek-elek}(R, r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \quad (2.67)$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. Ancak elektronik Hamiltonyen için ise,

$$H^{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_j^{cek} \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_j|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j \neq i}^{elek} \left(\frac{Z_j}{|r_j - r_j|} \right) + \sum_i^{cek} \sum_{j \neq i}^{cek} \left(\frac{Z_j Z_i}{|R_i - R_j|} \right) \quad (2.68)$$

eşitliği kullanılır. Burada, çekirdekler sabit parçacıklar olması nedeniyle, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltonyen aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$H^{elek} \psi^{elek}(r, R) = E^{eff}(R) \psi^{elek}(r, R) \quad (2.69)$$

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi üretilecektir.

$$H^{cek} = T^{cek}(R) + E^{eff}(R) \quad (2.70)$$

E^{eff} etkin nükleer Hamiltonyen için potansiyel olarak kullanılır. Bu Hamiltonyen, çekirdeğin titreşimsel, dönme ve ötelenme durumlarını açıklayan çekirdek hareketleri için kullanılır.

2.6.4. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Katı içindeki elektronların tamamıyla kuantum mekaniksel davranışını açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak kural gereğidir. Prensip olarak bu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde elde edilebilir. Fakat pratikte potansiyel, katı içindeki diğer elektronların davranışlarıyla belirlenir. Gerçekte birbirlerine yakın elektronlar, uzak olan elektronlardan daha

güçlü etkileşmeler içindedir. Tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek için aynı anda 10^{23} civarında diferansiyel denklemi çözmek gerekir. Günümüzde bu tür hesaplamalar bilgisayarların kapasitesinden oldukça yüksektir fakat gelecekte bu problem çözülebilir görünmektedir.

Problemi çözmek için ilk adım Hartree [27] tarafından atılmıştır. Hartree çok-cisim dalga fonksiyonlarının formu hakkında bir varsayım yaparak çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiştir. Homojen, değişmeyen bir sistem içinde, bu dalga fonksiyonları basit düzlem dalgalar olarak alınabilir. Bu varsayımın yapılmasıyla değişim ilkelerini kullanmak mümkün olmaktadır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler aynı zamanda sistemin taban durum özelliklerini oldukça doğru bir şekilde açıklayan parametre değerlerinin bir setidir.

Hartree değişim metodunu kullanarak, çok-elektronlu sistemin Hamiltonyen denklemini ifade etti. N-elektronlu sistem için, N tane denklem vardır. N tek-elektron dalga fonksiyonlarının her biri, çarpım şeklinde çok-elektron dalga fonksiyonunu oluşturur. Bu denklemler zamandan bağımsız Schrödinger denklemine oldukça benzer. Diğer elektronların hareketi sistemin elektron dağılımının zaman ortalamasına yakından bağlıdır. Bu önemli faktör her bir elektronu tek parçacık olarak ayırmaya imkân verir. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek-parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza izin verir ve böylece diğer ilgili özellikler de hesaplanabilir. Fakat Hartree yaklaşımı; nötral homojen bir sistemde, katı içindeki elektronları tutan bağlanma enerjileri olmayacağını ifade ettiğinden iyi sonuçlar vermez. Aynı zamanda bu ifade elektronları katılardan koparmak için, onlara sonlu bir enerji verilmesi gerektiğini ispat eden deneysel bulgularla ters düşer [27].

Pauli Dışarlama İlkesine göre, uzayın aynı noktasında aynı kuantum sayılarına sahip iki fermiyon bulunamaz. Bu ilke açıkça, aynı kuantum setlerine sahip özdeş fermiyon çiftleri arasındaki etkin itmeyi ifade eder. Matematiksel olarak Pauli dışarlama ilkesi, parçacık çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında antisimetrik olan

dalga fonksiyonlarını sağlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş işlemleri sırasında sadece işaretleri değişir. Hartree dalga fonksiyonları anti simetrikten ziyade simetrik bir özelliktedir. Yani Hartree yaklaşımı, Pauli Dışarlama İlkesini ihmal eder.

Hartree-Fock yaklaşımı [27] ise anti simetrik dalga fonksiyonlarını kullanarak tek- elektron dalga fonksiyonlarından, çok-elektron dalga fonksiyonunu Hartree teorisinden daha iyi ifade etti. Bu yaklaşımda dalga fonksiyonu, Hartree dalga fonksiyonundan daha karmaşıktır. Fakat bu fonksiyon Slater determinantı ile tanımlanabilir. Bu önerinin başlamasıyla değişim ilkesi boyunca sistem için, Hamiltonyen denklemini açıklamak tekrar mümkün hale geldi. Burada bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini tanımlayan Hartree potansiyeli vardır. Elektronlara etki eden bu potansiyele değiş-tokuş potansiyeli adı verilir. Antisimetrik dalga fonksiyonu kullanan değiş-tokuş potansiyeli doğrudan Pauli Dışarlama İlkesiyle ilgilidir ve bu potansiyel yüksüz bir homojen sistemdeki elektronların bağlanma enerjilerine katkıda bulunur. Böylece Hartree teorisinin başlıca yetersizliği düzeltilmiş olur. Fakat Hartree-Fock teorisi fiziğin bazı dallarının ihmal edildiği basit durumlarda Hartree teorisinden daha kötü sonuçlar verir. Bir yere kadar değiş-tokuş etkisi ihmal edilirse o zaman Hartree teorisini kullanmak daha uygun sonuçlar verir. Yukarıdaki iki metod katı içindeki elektronların çok-cisim problemini çözmede başarılı olmasalar da iki önemli fiziksel işlemi (değiş-tokuş ve korelasyon) açıkladılar.

Hartree-Fock yaklaşımı aynı zamanda, öz uyum alanı metodu (SCF), (Self Consistent Field) olarak bilinir [27]. Bu yaklaşım kısaca özetlenirse;

1. Sistem içindeki tüm elektronlar, yaklaşık orbitallerin bir setiyle tanımlanır.
2. Bir elektron seçilir ve potansiyel diğer elektronların dağılımının sabit olarak alınmasıyla hesaplanır.
3. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözülür ki bu onun için yeni bir orbital verir.
4. İşlem, sistem içindeki diğer tüm elektronlar için tekrarlanır. Burada potansiyel kaynağı olarak sabitlenmiş orbitaller içindeki elektronların hareketi kullanılır.

5. Bir döngünün sonunda başlangıç setinden yeni orbitaller vardır.
6. İşlemler, orbitaller içinde değişim olmadığı veya çok küçük olduğu duruma kadar tekrar edilir.

2.6.5. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

Kohn-Sham denklemlerinde en çok problemlili terim şu anda değiş tokuş korelasyon terimidir ($v_{xc}(\vec{r})$) ve değiş-tokuş bağlanma potansiyel enerjisi bilinmediğinden dolayı bir yaklaşımla tanımlanmadıkça, Kohn-Sham denklemi pratik bir yaklaşım olmaz. Bu durum için en çok kullanılan yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (YYY) [28]. Bu yaklaşımda değiş-tokuş enerjisi, $n(\vec{r})$ yerel yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.71)$$

eşittir. Burada ε_{xc} , n homojen yoğunluklu elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş bağlanma enerjisidir. Böylece Eş. 2.70 yeniden düzenlenirse

$$v_{xc}(\vec{r}) = \mu_{xc}(n(\vec{r})), \quad \mu_{xc}(n) = \frac{d}{dn}[n \cdot \varepsilon_{xc}(n)] \quad (2.72)$$

şeklinde yazılabilir.

YYY, bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır [29]. Temel durum özellikleri (örgü sabiti, bulk modülü v.b.) YYY ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. YYY'nın performansı moleküler hesaplamalar için daha az etkileyicidir. YYY genellikle makroskopik özelliklerde tahmin edilen yapılarda oldukça başarılıdır. Fakat başarısının yanı sıra noksanlıkları da vardır;

- a. Uyarılmış enerji durumları, yarı iletkenlerde ve yalıtkanlarda yasak band aralıkları gerçek değerinin altındadır. Bu sürpriz değildir. Çünkü YFT temel durum

seviyesini baz alır.

b. Kohesif enerjiler gerçek değerinin üzerinde çıkarken örgü sabitleri gerçek değerinin altında çıkar. Bu yaklaşık olarak %3 kadardır.

c. Bazı manyetik sistemler için gerçek olmayan uyarılmış durumlar belirlenir. Örneğin Fe, cisim-merkezli kübik ve ferromanyetik olacağına, hekzagonal ve antiferromanyetik olarak görülmüştür. Benzer şekilde sıkı bağlı NiO ve La_2CuO_4 yalıtkanları da YYY uygulamalarında metalik olarak görülmüştür.

d. Vander-Waals etkileşimleri YYY ile uygun bir şekilde tanımlanamaz. ancak son zamanlarda bazı öneriler getirilmiştir.

En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini (bağlanma enerjisini) YYY kullanarak elde edebiliriz. Bu metod temelde homojen elektron gazı için kullanılır ve elektron yoğunluğu uzay boyunca sabittir. Bu sınır şartına göre elektron yoğunluğu oldukça yavaş değişir.

2.6.6. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Elektron yoğunluğunun yerel değerleri üzerindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisinin işlevsel bağlılığını ihmal etmek için yerel tanımlamaların sınırlandırılmasına GEY yaklaşımı denir. GEY açıkça elektron yoğunluğu eğrisi üzerinde değiş-tokuş korelasyonunun bağlılığıdır. Bu işlemler için pek çok araştırmacı tarafından kurallar geliştirildi. Ancak en iyi GEY yaklaşımı üzerinde bir fikir birliği yoktur. Perdew ve arkadaşları tarafından [30-32], katı hal uygulamaları için, kullanılması önerilen yaklaşım YYY' nin eksiklerini oldukça başarılı bir şekilde giderdi. GEY büyük örgü sabitleri ve düşük bağlanma enerjileri için kullanıldı. Ferromanyetik Cr ve Mn için [33-35] temel manyetik seviyelere uygulandı. Soygazlar ve N_2 kristalleri GEY' ya göre sınırlı değillerdir. Moleküller, homojen elektron gazı değillerdir ve çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu özellik kimyasal bağlanmaya yol açar. Öyleyse homojensizliği iyi bir şekilde tanımlamamız gerekir. Yerel yoğunluk fonksiyonunun eğimini alarak, yoğunluğun değişim hızını bulabiliriz. Böylece korelasyon enerjisi,

$$E_c = \sum_i F(\rho(\vec{r}_i) \nabla \rho(\vec{r}_i)) \quad (2.73)$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce YYY yaklaşımında elektron yoğununun yavaş değişmesi bir şart olarak alınmıştı. Oysa moleküller içinde yoğunluk oldukça yavaş olarak değişmemektedir. Bu yüzden YYY fonksiyonlarının ötesinde bir yaklaşım fonksiyonu gereklidir. Bu fonksiyon ise GEY yaklaşımı olarak tanımlanmaktadır. GEY; genellikle moleküller içindeki homojen olmayan yoğunluk dağılımları için, diğer yaklaşımlar içinde daha doğru sonuçlar verir. Bu sistemlerin örgü sabitleri ve temel durum özellikleri doğru bir şekilde bulunabilir. Ayrıca her değiş-tokuş fonksiyonu herhangi bir korelasyon fonksiyonuyla birleştirilebilir.

2.7. PSEUDOPOTANSİYEL METODU

Periyodik sınır şartı kullanıldığı zaman düzlem dalga baz setleri kullanıldığı bir önceki kesimde anlatıldı. Kohn-Sham denklemleri bilinen baz fonksiyonlarının setiyle çözülebilir. Periyodik bir sistem tanımlanacağı zaman düzlem dalgalar nümerik çözümler sağlarlar ve kavramsal olarak açıklarlar. Düzlem dalgalar, Hartree potansiyelinin hesaplanması için Poisson denkleminin integrasyonuna izin verirler ve kinetik enerjinin hesaplanmasını da mümkün kılarlar. Atomların civarında kor orbitallerinin büyük titreşimleri nedeniyle düzlem dalgalar Kohn-Sham formalizminde doğrudan kullanılamazlar. Bu titreşimlere uygun bir çözüm elde edebilmek için, büyük baz setlerine gerek vardır. Ancak, kor orbitalleriyle bağlı toplam enerjiler, valans bandı dalga fonksiyonlarına bağlı enerjiden birkaç kat daha büyüktür.

Ayrıca kimyasal reaksiyonlar çekirdekte oldukça uzakta olan valans elektronlarını da içerir. Bu sonuca göre, kor elektronları kimyasal bağlanma durumunda hemen hemen etkisiz kalmaktadır. Onlar kor diziliminde yaklaşık olarak donmuş veya hareketsiz olarak alınırlar. Bu yaklaşım Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılan bir kavramdır ve kor orbitalleriyle ilgili serbestlik

derecelerinin tümüyle ihmal edilmesiyle oluşturulur. Eşitlik 2.48' in dışında kor elektronlarının haritasını çıkarma işlemi, Pseudopotansiyelin temelidir.

Hamiltonyen de çekirdek potansiyeli, tüm elektron hesaplamalarında valans elektronlarının enerjilerine karşılık gelen en düşük enerjilerine sahip yeni bir potansiyelle yer değiştirilir. Ek olarak, bu Pseudopotansiyeye çekirdekten uzaktaki bölgelerde, valans dalga fonksiyonlarının şeklini üretmeye ihtiyaç vardır.

Çekirdeğe yakın bölge içinde güçlü potansiyelin neden olduğu hızlı dalga fonksiyonu titreşimleri ve farklı durumlar arasındaki ortogonalite şartı büyük bir kesme enerjisi anlamına gelir ki bu şart bazı setlerini kullanmayı gerekli kılar. Fizik ve kimya çalışmaları, kor elektronlarının atomlardan hemen hemen bağımsız olduğunu ve sadece valans elektronlarının atomlarla güçlü etkileşimler gerçekleştirdiğini göstermiştir. Böylece kor elektronlarının durumları sabitlenmiş olarak kabul edilir ve çekirdek ile kor elektronlarını her bir atomik tür için hesaba katan bir Pseudopotansiyel türetilebilir. Bu modifiye potansiyeye bağlı Pseudo dalga fonksiyonları doğru dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları gibi davranmaz. Onların gösterimi için düzlem dalgaların sayısının azaltılmasına ihtiyaç vardır. Hesaplamalar o zaman sadece valans elektronları kavramını içermektedir.

Bir potansiyel verilen bir kor yarıçapının dışındaki doğru potansiyeye denkleştirilerek yapılır. Benzer şekilde, her bir Pseudo dalga fonksiyonu bu uzaklığın ötesindeki dalga fonksiyonuna denkleştirilmelidir. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları, doğru yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu şart norm-korunumu olarak bilinir. Elementin atomik özellikleri faz kaymaları içerecek şekilde korunmalıdır. Faz kaymaları kor yönündeki saçılmalardandır. Bu faz kaymaları farklı açısız momentum durumları için farklı olacaktır. Bu yüzden genel olarak bir Pseudopotansiyel farklı açısız bileşenleri için izdüşümleri yerel olmamalıdır. Pseudopotansiyel için genel form yarı yerel

$$v_i(\vec{r}, \vec{r}') = v_{i,loc}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \sum_l v_{i,l}(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.74)$$

bir ifadedir.

Burada

$$v_i(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{2l+1}{4\pi} v_{i,l}(r) P_l(\hat{r} \cdot \hat{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.75)$$

şeklindedir.

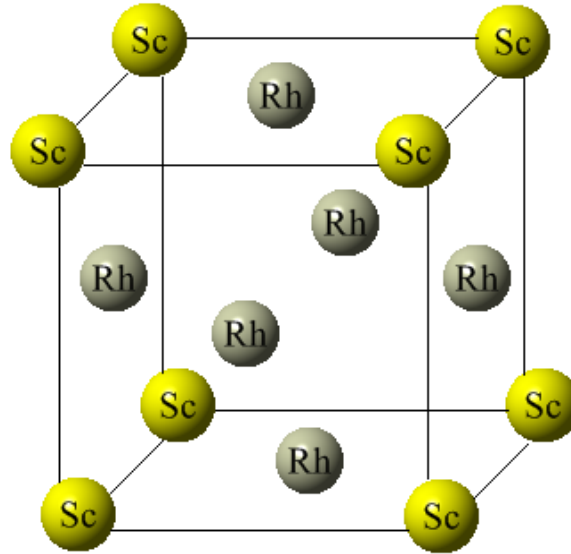
P_l ise l . dereceden Legendre polinomları ve farklı açısal momentum durumlarının öz-fonksiyonları üzerine, elektronik dalga fonksiyonlarının iz düşümüdür. $v_{i,loc}(\vec{r})$ potansiyelinin seçimi keyfidir.

Pseudopotansiyeller *Ab-initio* işlemi kullanımıyla yapılır [36-38]. Doğru dalga fonksiyonu tüm-elektron YFT yaklaşımı kullanılarak yalıtılmış atom için hesaplanır. Valans dalga fonksiyonlarının sonuçlanmasıyla, norm korunumu izin verdiği müddetçe salınımları ortadan kaldırmak için kor bölgesinde değişim yapılır. Bu işlem çok değişkenli sistemler arasında geçişi sağlayan bir Pseudopotansiyel üretir.

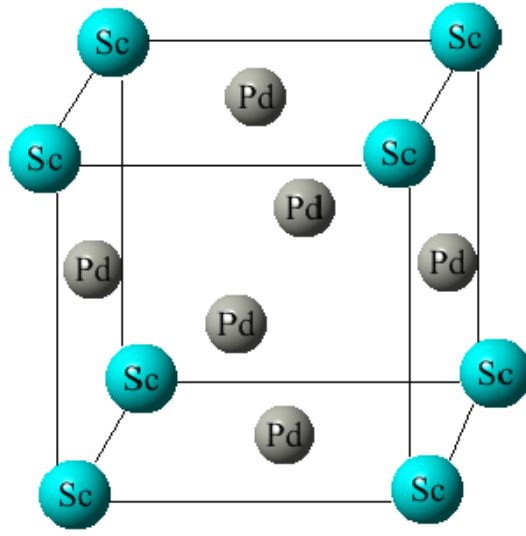
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. GİRİŞ

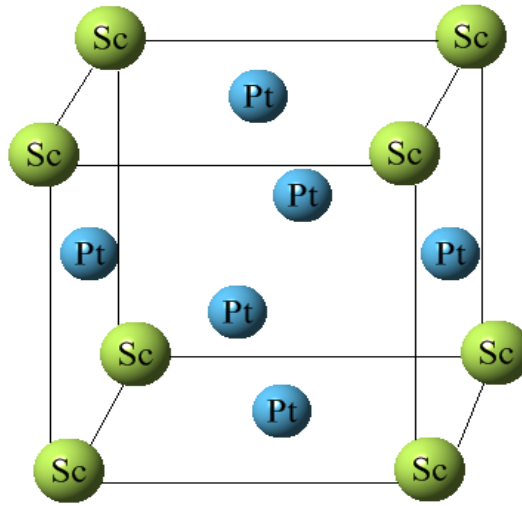
Skandiyum geçiş metal serisinin ilk elementidir ve diğer nadir toprak elementlerinden farklı olarak çiftlenmemiş 4f elektronlarına sahip değildir. Skandiyum elementlerinin 3d elektronları ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinde oldukça önemlidir. ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşikleri, yapısal ve fiziksel özelliklerinden dolayı havacılık ve elektronik sanayi için materyal üretiminde ilginç uygulamalara sahiptir [39]. Skandiyum alimunidler düşük yoğunluk, yüksek erime noktası, oksidasyon direnci ve iyi yüksek sıcaklık özelliklerinden dolayı yapısal materyallerinin yeni nesilleri için umut verici adaylardır [40-43].



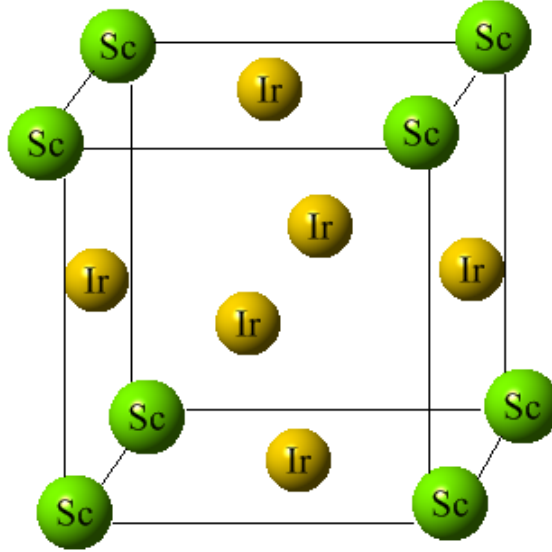
Şekil 3.1. $ScRh_3$ bileşiğinin $L1_2$ fazdaki kristal yapısı.



Şekil 3.2. ScPd₃ bileşiğinin L1₂ fazdaki kristal yapısı.



Şekil 3.3. ScPt₃ bileşiğinin L1₂ fazdaki kristal yapısı.



Şekil 3.4 ScRh₃ bileşiğinin L1₂ fazdaki kristal yapısı.

3.2. QUANTUM-ESPRESSO PROGRAMI

S. Baroni ve arkadaşları [44] tarafından geliştirilen Quantum-Espresso programı, pek çok kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(YFT) içerisinde düzlem-dalga baz setlerini ve klasik (Hamann-Schlüter-Chiang) [37] ve Vanderbilt [45] ultrasoft pseudopotansiyelleri kullanarak, elektronik band yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplayan bir programdır. Bu program;

- Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında,
 - Atomik kuvvetlerin, zorlanmaların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
 - Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
 - Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
 - Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörlerin hesaplanmasında,
 - Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,
 - Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
 - Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,
- çok başarılı sonuçlar vermektedir.

Program periyodik örgü kolları ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektron için, öz-uyum'dan K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisi, yük yoğunluğu ve toplam enerjii hesaplamak için gerekli olan işlem sayısına indirger. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, bulk modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları)

özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

Hesaplamalarda kullanılan YYY yaklaşımı, deneysel bir parametreye ihtiyaç duymadan değiş-tokuş enerjisini ifade eder. Bu yaklaşım kovalent ve metalik sistemler için oldukça iyi sonuçlar verir ve *ab-inito* yaklaşımının güçlü bir koludur. Dış potansiyel $V_{ext}(\vec{r})$ olmak üzere, K-S denklemleri ile YFT formülasyonu içinde etkileşen bir elektronik sistemin toplam enerjisi,

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada $n(\vec{r})$ elektronik yük yoğunluğudur. ε_{xc} ise YYY yaklaşımının içinde bulunan değiş-tokuş korelasyon enerjisidir ve yoğunluğun bir fonksiyonudur. Quantum-Espresso kodları, yük yoğunluğunu ve bunun sonucunda toplam enerjiyi hesaplamak için Eş. 2.70 kullanarak Eş. 2.65'i çözer. Bunlar için Eş. 3.1'e eşit bir formül kullanılır. Bu formül K-S denklemlerinin $\psi_i(\vec{r})$ ile çarpımıdır.

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) (\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))) d\vec{r} \quad (3.2)$$

$\psi(\vec{r})$ için K-S denklemleri, tek-elektron için Schrödinger denklemine özdeştir. Burada dış potansiyel, diğer bütün denklemlerin çözümleri üzerinde öz-uyum (SC) ifadesine bağlıdır. Bu denklemlerin çözümleri iterasyon ile belirlenir. Keyfi bir $V_{gir}^0(\vec{r})$ iç potansiyel ile iterasyon başlatılarak aşağıdaki yol izlenir.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{gir}^n(\vec{r}) \right] \psi_{gir}^{(n)}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \psi_{gir}^n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

$$n^n(\vec{r}) = \sum |\psi_i^{(n)}(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

$$V_{\text{cik}}^n(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{n^{(r)}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{\text{xc}}(n^{(n)}(\vec{r})) \quad (3.5)$$

Bu çözümlerden yeni bir (V_{gir}^{n+1}) başlangıç potansiyeli oluşturulur. Öz-uyum potansiyel V_{SCF} ifadesine yaklaştırılır ki bu ifade $V_{\text{gir}} = V_{\text{cik}}$ potansiyeline denktir. En basit iterasyon V_{gir}^{n+1} 'in V_{cik}^n 'a eşit olduğu durumdur. Bu problemi kararsız yapar ve öz-uyum olmayan çözüme ulaşılır. En iyi çözüm ise giriş ve çıkış potansiyellerinin

$$(V_{\text{gir}}^{n+1}) = (1 - \beta)V_{\text{gir}}^{(n)} + \beta V_{\text{cik}}^n \quad (3.6)$$

karışımıdır. Burada β , 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Bu parametre küçük sistemler için büyük tutulmalıdır ($\cong 0.7$). Fakat yakınsamanın zor olduğu durumlarda indirgenmelidir.

3.3. QUAMTUM-ESPRESSO PROGRAMININ KOD YAPISI

Her bir hücre başına n tane elektron içeren N hücreli periyodik bir sistem için Öz Uyum (SC) döngüsünün her bir iterasyonunda, K-S denklemleri sabit bir potansiyelde çözümlenmelidir. Bu problem sınırlı baz seti üzerindeki özdeğer problemine dönüştürülebilir. Quantum-Espresso kodları arasında sayılan ntyp: kristal yapı içerisindeki farklı tipteki atomların sayısını, nat: brim hücre içerisindeki atom sayısını, Ω : birim hücre hacmini ve \vec{R} : örgü vektörü, periyodik bir kristali tarif eder. Her bir atom bir valans yükü $Z_{\mu(s)}$ ve PP ile karakterize edilir.

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki \vec{k} -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir. Npw: düzlem dalgaların sayısını ifade eder. Kesme kinetik

enerjisi (Ecut) ve kullanılan düzlem dalgalar (PW)'ler arasındaki ilişki Eş. 2.71 ile verilir. Burada Ecut, dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Verilen bir \vec{k} için K-S denkleminin çözümü, Npw boyutundaki özdeğer denkleminin çözümüne eşittir. Ecut, \vec{k} 'dan bağımsız olarak belirlenir dolayısıyla Npw, \vec{k} 'nın bir fonksiyonudur. Kesim 2.6'da anlatıldığı gibi PP matris elemanının içindeki en son terim yerel olmayan dağılımdan, yerel bir terimi ayırır. Matris elemanların tam olarak ifadesi PP'nin tipine bağlıdır. Program, Eş. 2.74 ve Eş. 2.75 eşitliklerinde görüldüğü gibi yarı yerel bir PP tipini kullanır. Her bir iterasyonda yük yoğunluğunu $n(\vec{r})$ 'yi hesaplamak için, farklı noktalar üzerinden toplam alınır. Bu teknik özel noktalar tekniği olarak bilinir. Birinci Brillouin bölgesi içindeki bütün noktalar

$$n(\vec{r}) = \sum_{k \in IBZ} \sum_v \omega_k \left| \psi_v(\vec{r}; \vec{k}) \right|^2 \quad (3.7)$$

eşitliği ile belirtilen antisimetrik yük yoğunluğudur. Burada ω_k , Brillouin bölgesi içindeki toplam noktaların sayısına eşittir. Simetrize işlemi yapıldığında ise,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{N_s} \sum_{m=1}^{N_s} n\left((s^m)^{-1} \vec{r} - f^m\right) \quad (3.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada $(s^m | f^m)$, kristalin örgü grubunun N_s simetrik operatörleridir. Yük yoğunluğunu hesaplamanın etkili bir yolu hızlı fourier geçişini (HFG) kullanmaktır. Bu işlem için \vec{G} uzayında

$$\vec{G}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (3.9)$$

bir örgü girilir. Burada $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgü vektörleridir ve

$$m_1 = -\frac{N_1}{2}, \dots, \frac{N_1}{2} - 1; m_2 = -\frac{N_2}{2}, \dots, \frac{N_2}{2} - 1; m_3 = -\frac{N_3}{2}, \dots, \frac{N_3}{2} - 1 \quad (3.10)$$

dir.

Birim hücrenin büyüklüğü gerçek uzayda bir örgü noktasını,

$$\vec{\sigma}_{m_1, m_2, m_3} = \frac{m_1 - 1}{N_1} \vec{a}_1 + \frac{m_2 - 1}{N_2} \vec{a}_2 + \frac{m_3 - 1}{N_3} \vec{a}_3 \quad (3.11)$$

şeklinde tanımlar. Burada $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$; 2. bölümde tanımlanan üç temel öteleme vektörüdür ve

$$m_1 = 1, \dots, N_1; m_2 = 1, \dots, N_2; m_3 = 1, \dots, N_3 \quad (3.12)$$

olarak verilir. N_1, N_2 ve N_3 tam sayıları, gerçek uzayla (düz örgüyle) ters uzay arasında bir ilişki kurar. \vec{G} Uzayında verilen bir fonksiyon $f(m_1, m_2, m_3) = f(\vec{G}_{m_1, m_2, m_3})$ noktaları üzerinde tanımlıdır. Bu fonksiyonun 3-boyutlu Fourier geçişleri (3D-HFG)

$$f(m_1, m_2, m_3) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} f(l_1, l_2, l_3) e^{i2\pi l_1 m_1 / N_1} e^{i2\pi l_2 m_2 / N_2} e^{i2\pi l_3 m_3 / N_3} \quad (3.13)$$

ile elde edilebilir. Bu fourier geçişleri; yük yoğunluğunu hesaplamak için, ters uzaydaki $\psi_v(m_1, m_2, m_3, \vec{k})$ örgüleri üzerindeki $\psi_{\vec{k}, v}(\vec{k})$ K-S orbitallerini hesaplar.

Daha sonra bir HFG fourier geçişi ile birini düz uzaya dönüştürür. Böylece dalga fonksiyonunun karesi ve toplam yük hesaplanır.

Programda giriş parametreleri bir dosyadan okunur ve başka parametreler hesaplanır. Bunlar arasında düz ve ters örgüler, \vec{k} vektörlerinin listesi, yerel ve yerel olmayan PP olarak sayılabilir. Küçük bir kesme enerjisinde Hamiltonyenden, Hartree değiş-tokuş potansiyeli elde edilir. Bu işlem tahmini bir başlangıç dalga fonksiyonunu da oluşturur. Bu ön hazırlıktan sonra öz-uyum döngüsü, potansiyelin yakınsamasına kadar (minimum olmasına kadar) tekrarlanır.

Her bir iterasyonda toplam enerji hesaplanır. *c-bands* işlemi iterativi köşegenleştirmek için *cefter* işlemini kullanır. Bundan sonra $H\Psi$ çarpımını hesaplamak için *h-psi* işlemini çağrılır. Son olarak; öz- uyum potansiyeli, K-S dalga fonksiyonları ve bunların özdeğerleri ek analizler için diske kaydedilir.

Giriş listesindeki değişkenler iki tipe ayrılır. Bunlardan birincisi herhangi bir beklenen değere sahip olmayan ve kullanıcı tarafından girilen değerlerdir. Örneğin: İlk `celldm(1)`, a_0 örgü parametresidir. `Ibrav` ve `celldm(i)`, $i>2$ programın başlangıcında açıklanır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY) yapılarak Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi(YFT) çerçevesinde hesaplandı. Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi'ne dayalı Lineer-Tepki Yaklaşımı içinde, bizim hesapladığımız örgü sabitleri kullanılarak elektronik bant yapıları ve fonon frekansları hesaplandı.

Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonel Teorisine dayanan Pseudopotansiyel metodu ile yapıldı. Pseudopotansiyeller, bu bileşikleri için Perdew-Burke- Ernzerhof [29] tarafından önerilen form içinde Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı(GEY) uygulanarak kullanıldı.

Örgü dinamiği özellikleri, öz uyumlu Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon kuramı çerçevesinde incelendi [46]. 8 dinamik matris, $4 \times 4 \times 4$ q-noktası takımı kullanılarak hesaplandı [47]. Daha sonra bu matrisler, Fourier-interpolasyon yapılarak fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrilerinin elde edildi.

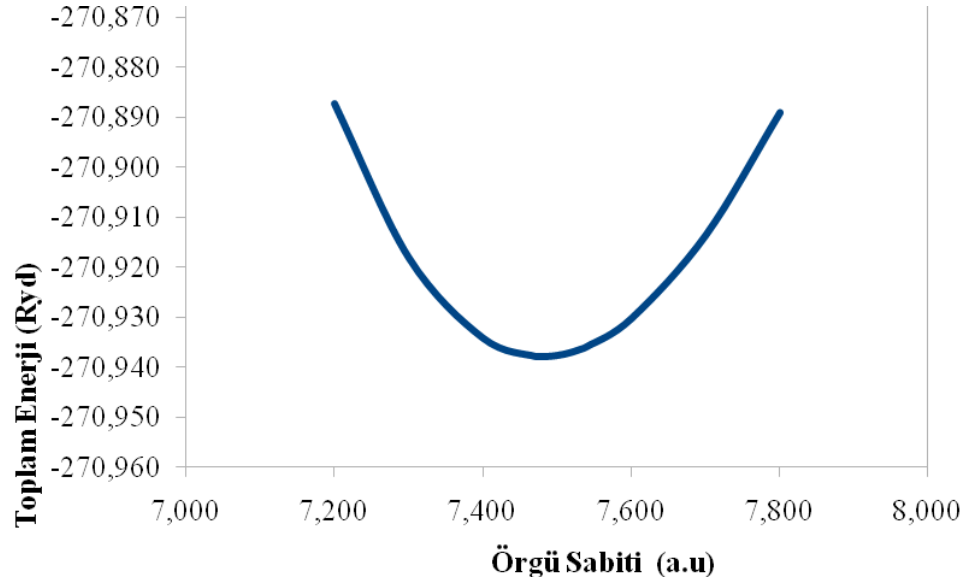
4.2. ScX_3 ($X= Ir, Pd, Pt$ ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN ÖRGÜ SABİTİ ve YAPISAL NİCELİKLERİNİN HESAPLANMASI

$L1_2$ yapıdaki ScX_3 ($X= Ir, Pd, Pt$ ve Rh) bileşikleri denge durumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin toplam enerjileri farklı örgü sabiti değerlerinde hesaplandı. Bu bileşikler için Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te ve 40 Ryd kesme enerjisinde örgü sabitlerine karşılık toplam enerji grafikleri çizilerek gösterildi. $L1_2$ yapıdaki ScX_3 ($X= Ir, Pd, Pt$ ve Rh) için 40 Ryd'lik kesilim enerjisi kullanarak örgü sabitlerini sırasıyla 3.958 Å, 4.015 Å, 4.024 Å ve 3.944 Å olarak buldu. Bu değer sırasıyla 3.900 Å, 3.981 Å, 3.958 Å ve 3.900 Å olan deneysel sonuç [48] ile uyum içindedir. Hesaplanan bu örgü sabitleri ve basınç modülleri bir

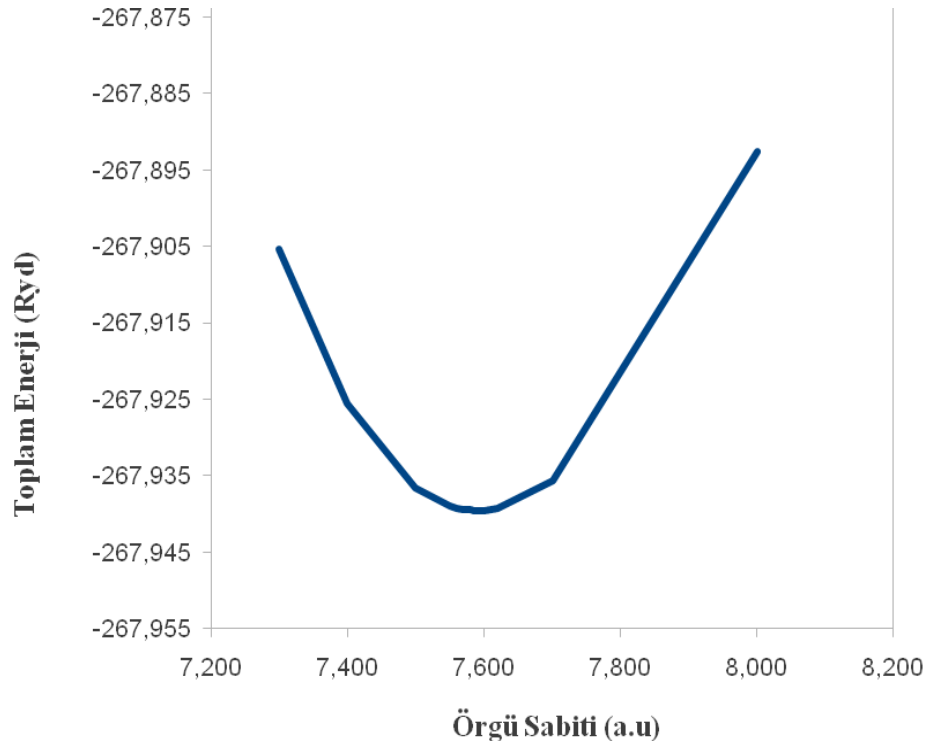
karşılaştırma yapabilmek için Tablo 4.1’de sunuldu. Tabloya göre, örgü sabitleri için bulunan sonuçlar kabul edilebilir düzeyde görülmektedir.

Tablo 4.1. $L1_2$ fazda, ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) için hesaplanan örgü sabiti (\AA), bulk modülü (Mbar), ve bulk modülünün basınç türevi (dB/dp).

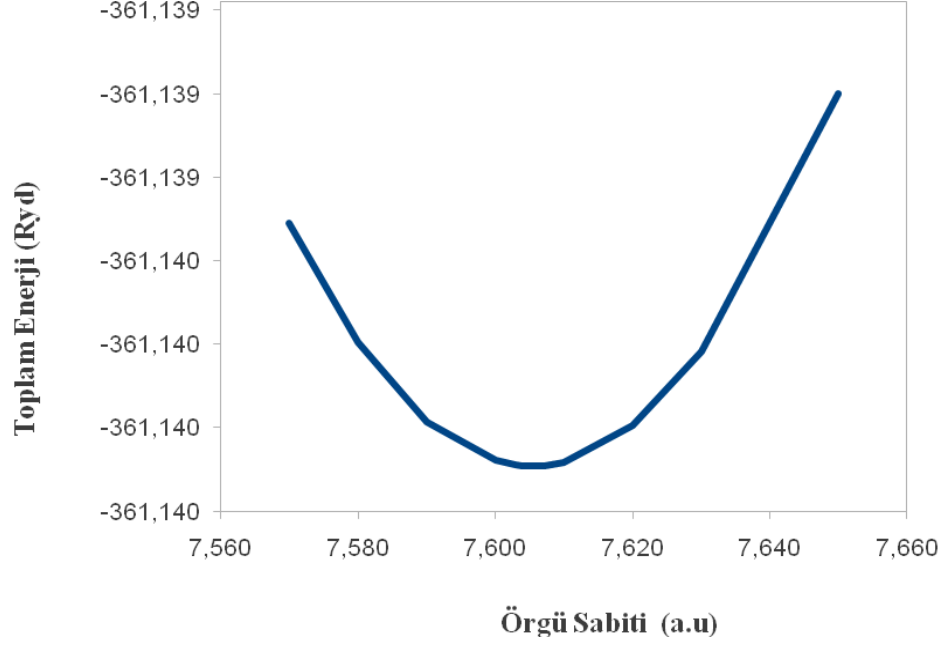
| Malzeme | Referanslar | a (\AA) | B (Mbar) | dB / dP |
|-------------------|-----------------|--------------------|----------|---------|
| ScIr ₃ | Bu Çalışma | 3.958 | 2.634 | 3.79 |
| | Deney[3] | 3.900 | | |
| ScPd ₃ | Bu Çalışma | 4.015 | 1.642 | 3.86 |
| | Deney [3] | 3.981 | | |
| | Deney [8] | 3.960 | | |
| | Deney [4] | 3.909 | | |
| ScPt ₃ | Bu Çalışma | 4.024 | 2.212 | 3.87 |
| | Deney[3] | 3.958 | | |
| | Deney [2] | 3.958 | | |
| | Deney [4] | 3.953 | | |
| | Deney [50] | 3.924 | | |
| | Deney [49] | 3.956 | | |
| | GEY [51] | 3.988 | | |
| | YYY [51] | 3.913 | 2.462 | |
| ScRh ₃ | Bu Çalışma | 3,944 | 1.596 | 4.62 |
| | Deney [3] | 3.900 | | |
| | Teori [1] | 3.903 | | |
| | Deney [2] | 3.898 | | |
| | Teori [4] | 3.909 | | |
| | VASP - GEY [9] | 3.860 | | |
| | Deney [9] | 3.902 | | |
| | Deney [10] | 3.910 | | |
| | VASP - GEY [10] | 3.930 | 1.887 | |



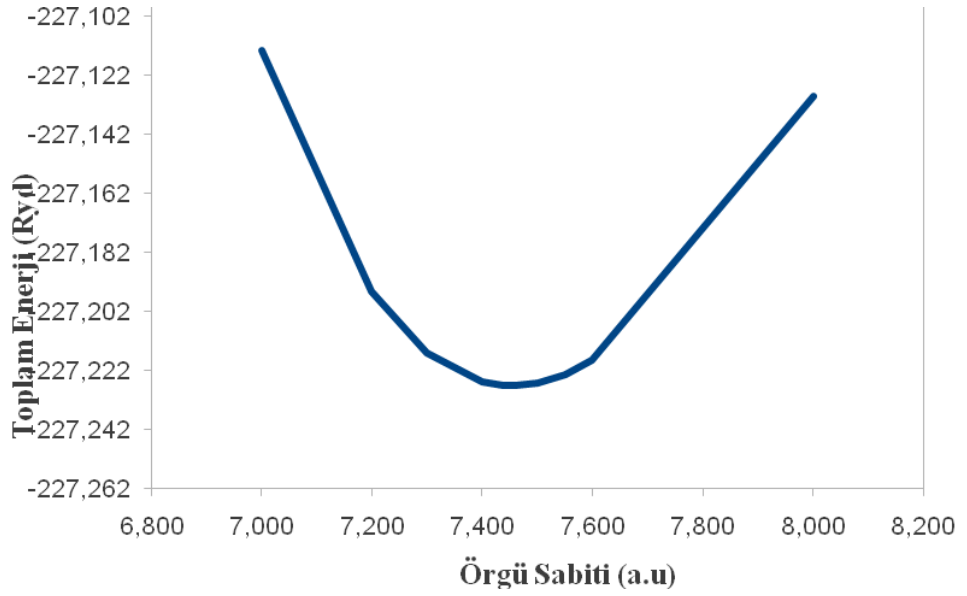
Şekil 4.1. ScIr₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi.



Şekil 4.2. ScPd₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi.



Şekil 4.3. ScPt₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi.



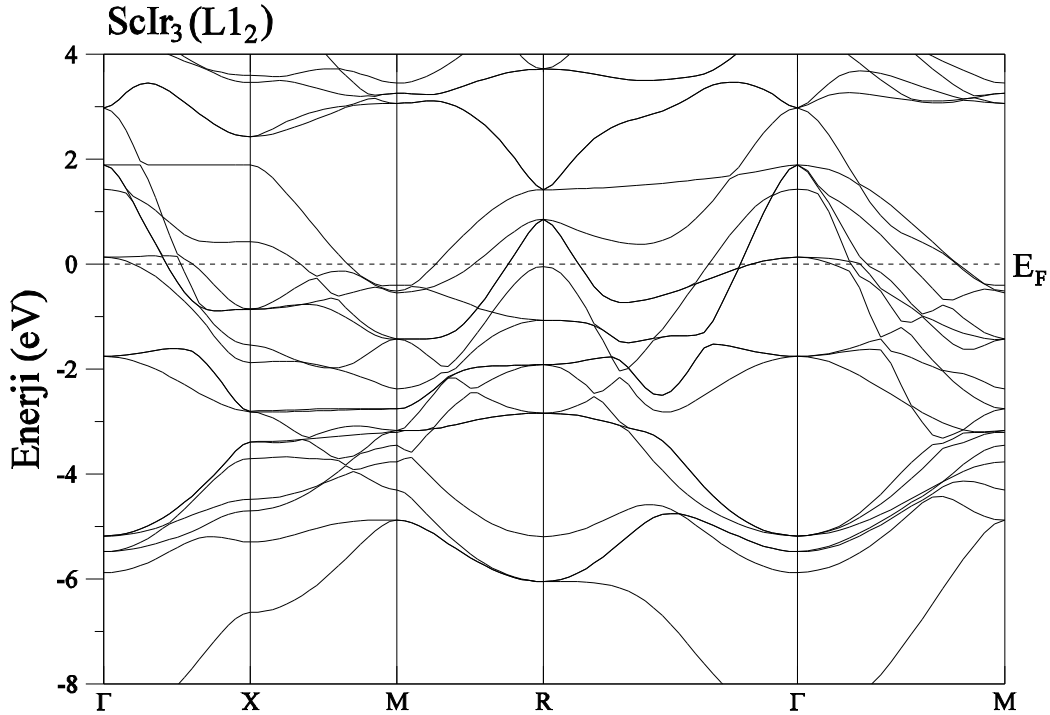
Şekil 4.4. ScRh₃ bileşiği için hesaplanan farklı örgü sabitlerine karşılık kristalin enerjisi.

4.3. ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN ELEKTRONİK BANT HESAPLARI

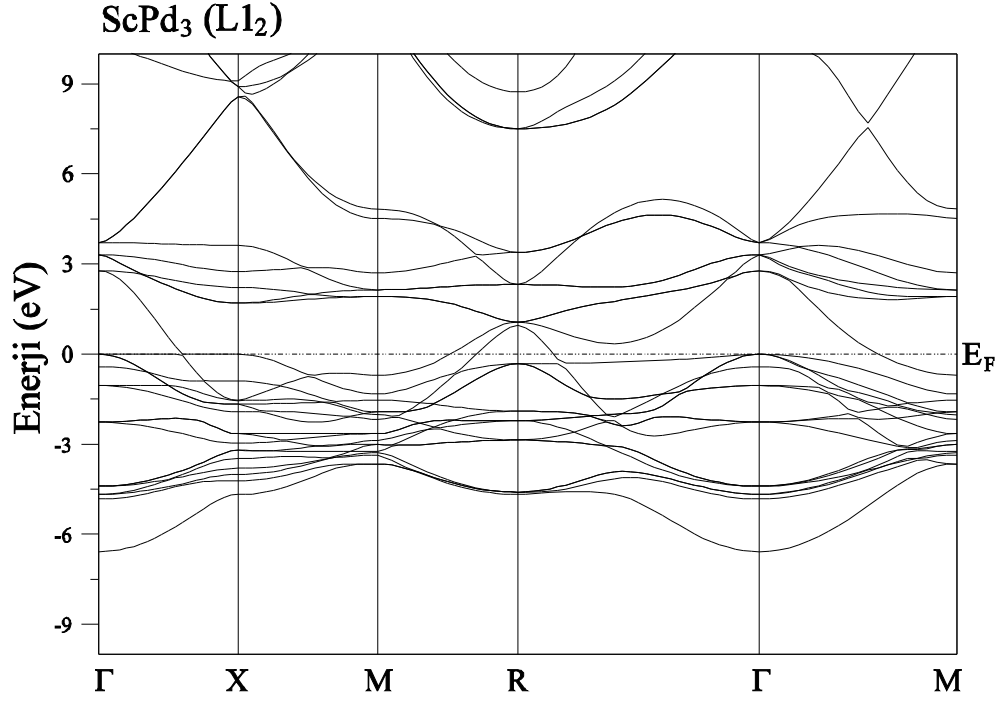
L₁₂ yapıdaki ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin birim hücresinde dört atom bulunmaktadır. Bu birim hücredeki dört atomun koordinatları

$$\tau_{Sc} = (0,0,0) \text{ ve } \tau_{X_3(Ir,Pd,Pt,Rh)} = (0,1/2,1/2); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0)$$

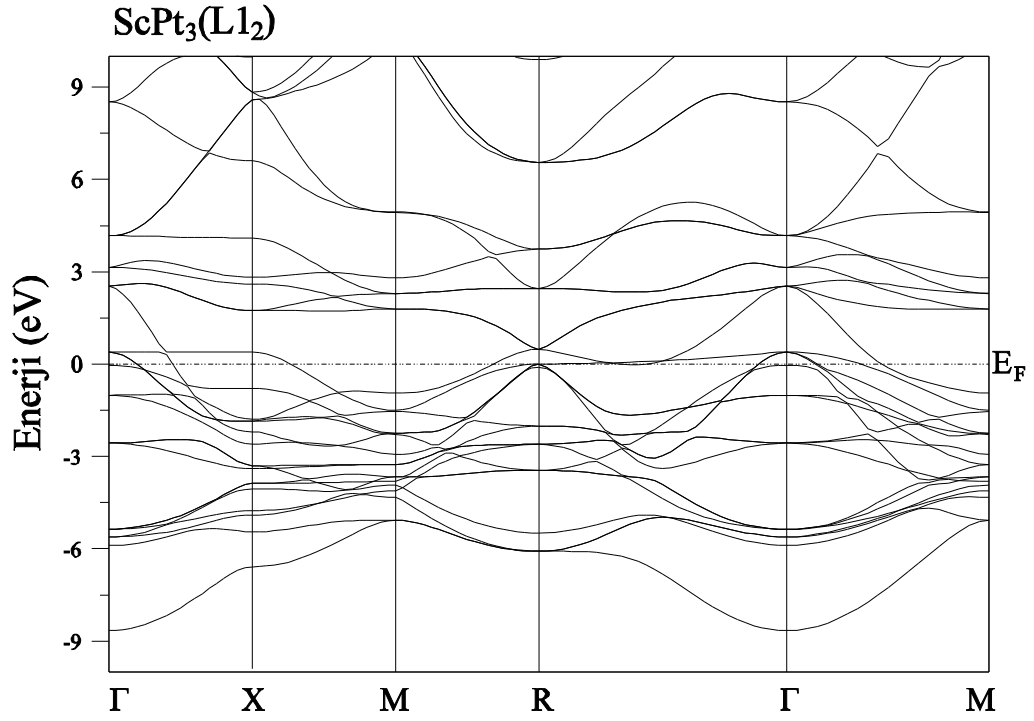
durumundadır. ScX₃ (X= Rh, Pd, Pt ve Ir) bileşiklerinin elektronik bant yapıları için 40 Ryd kesme enerjisi kullanıldı. Bu bileşiklerin elektronik bant yapıları yüksek simetri noktaları boyunca Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı kullanılarak elde edildi ve Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterildi. Bunlara ek olarak da parçalı ve toplam elektronik durum yoğunlukları Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de gösterildi. ScX₃ bileşikleri için yukarıda elde edilen bant profilleri birbirine benzemektedir ve daha önce yapılmış olan çalışmalarla da uyum içindedir [8-11].



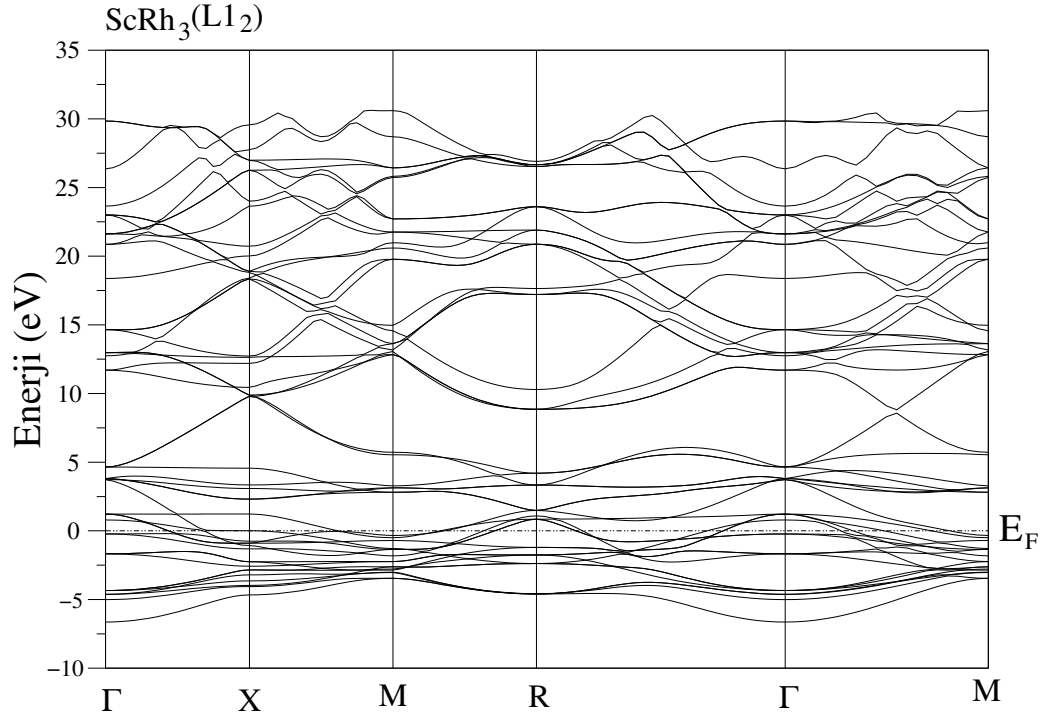
Şekil 4.5. L₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScIr₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



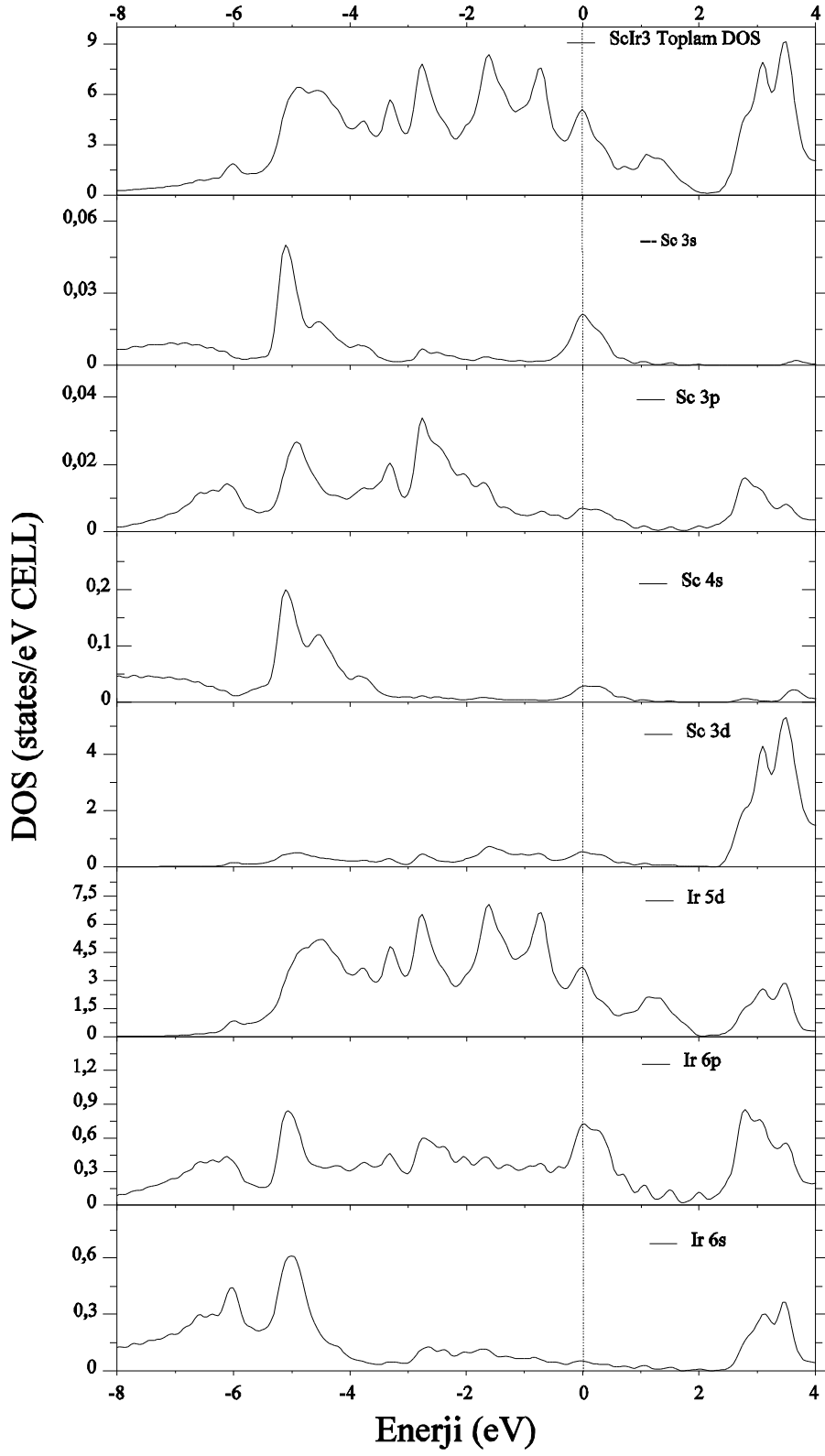
Şekil 4.6. L₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScPd₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



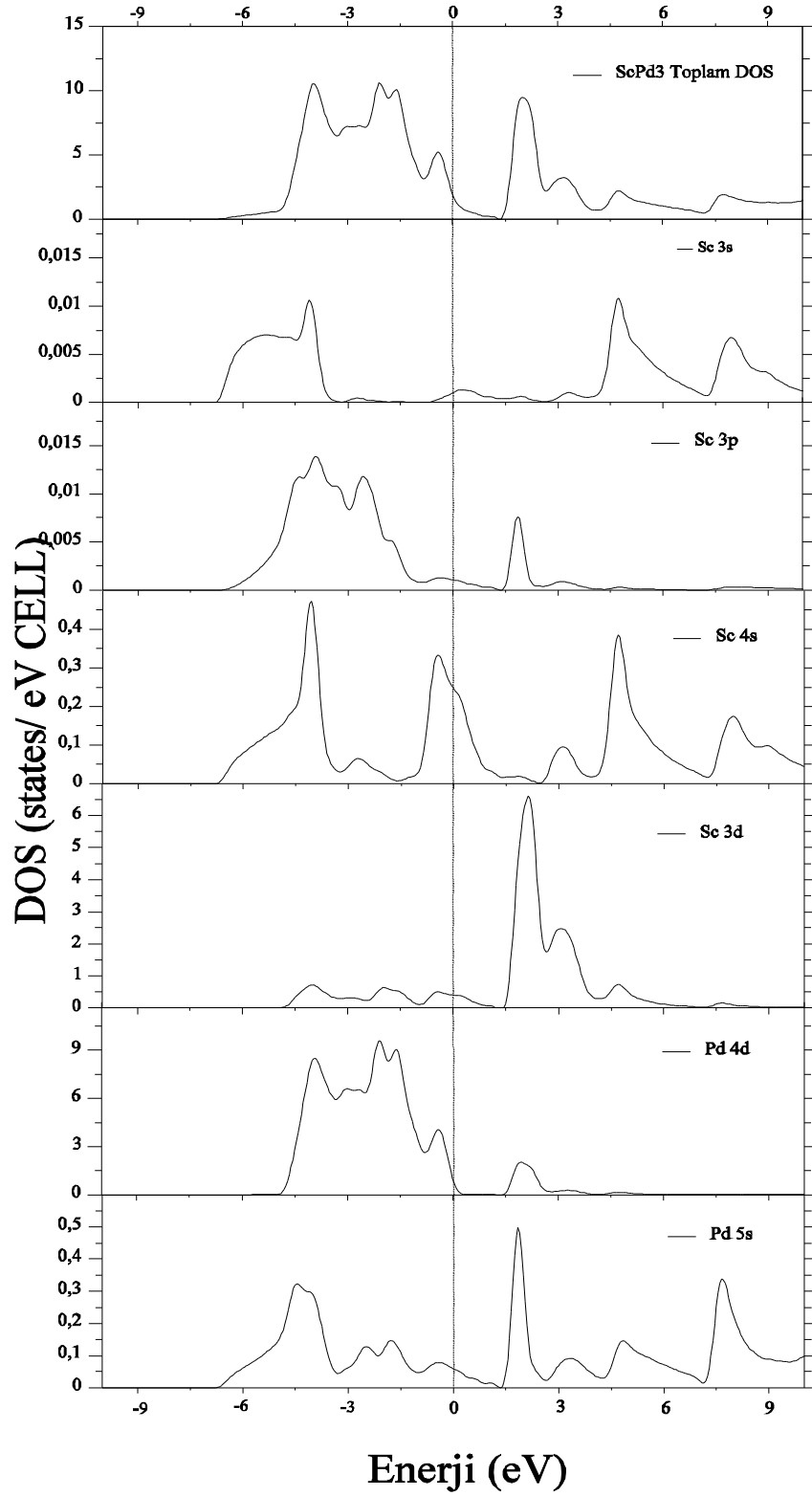
Şekil 4.7. L₁₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScPt₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



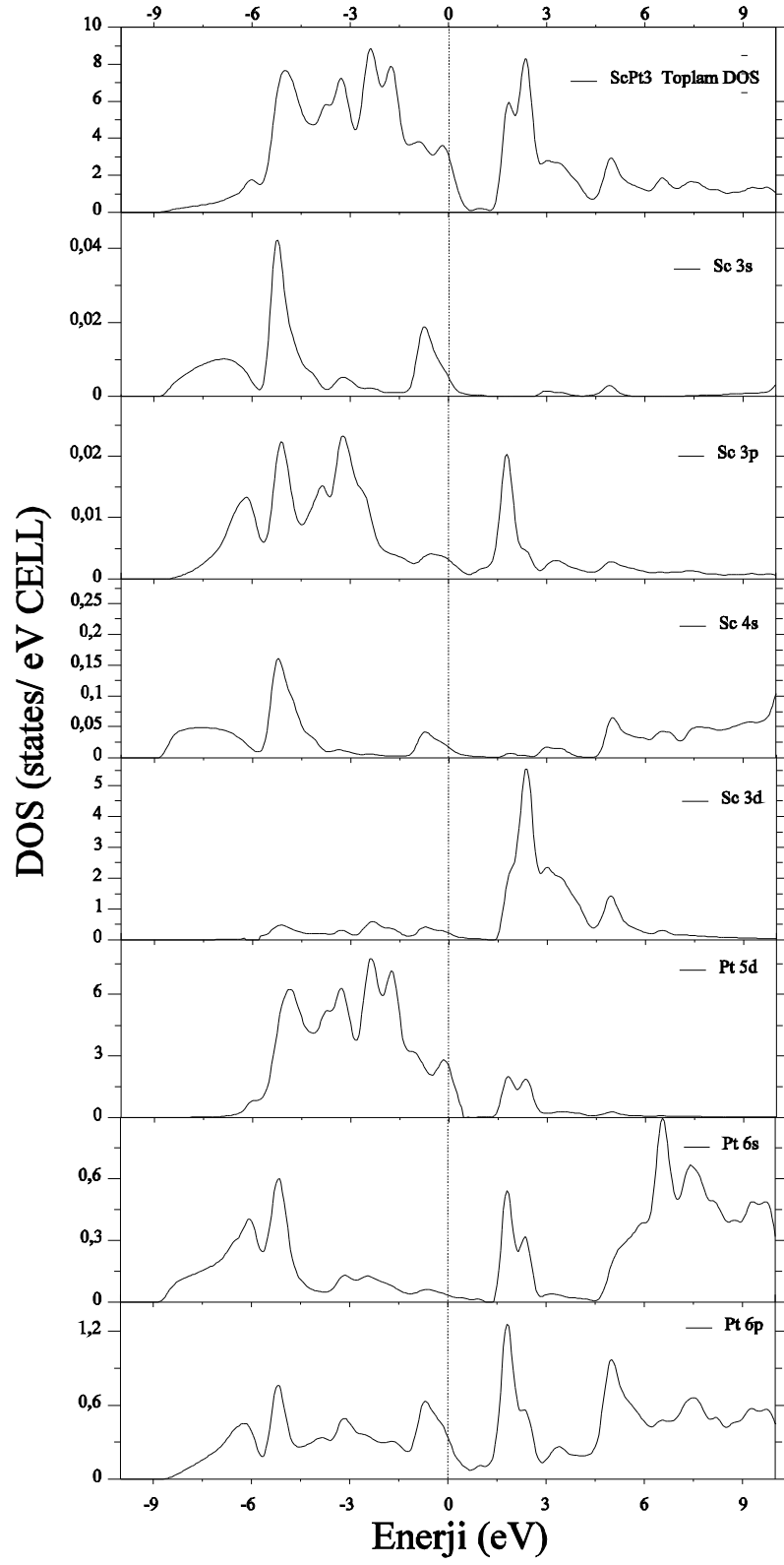
Şekil 4.8. L1₂ yapıda yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan ScRh₃ bileşiğinin elektronik bant yapısı.



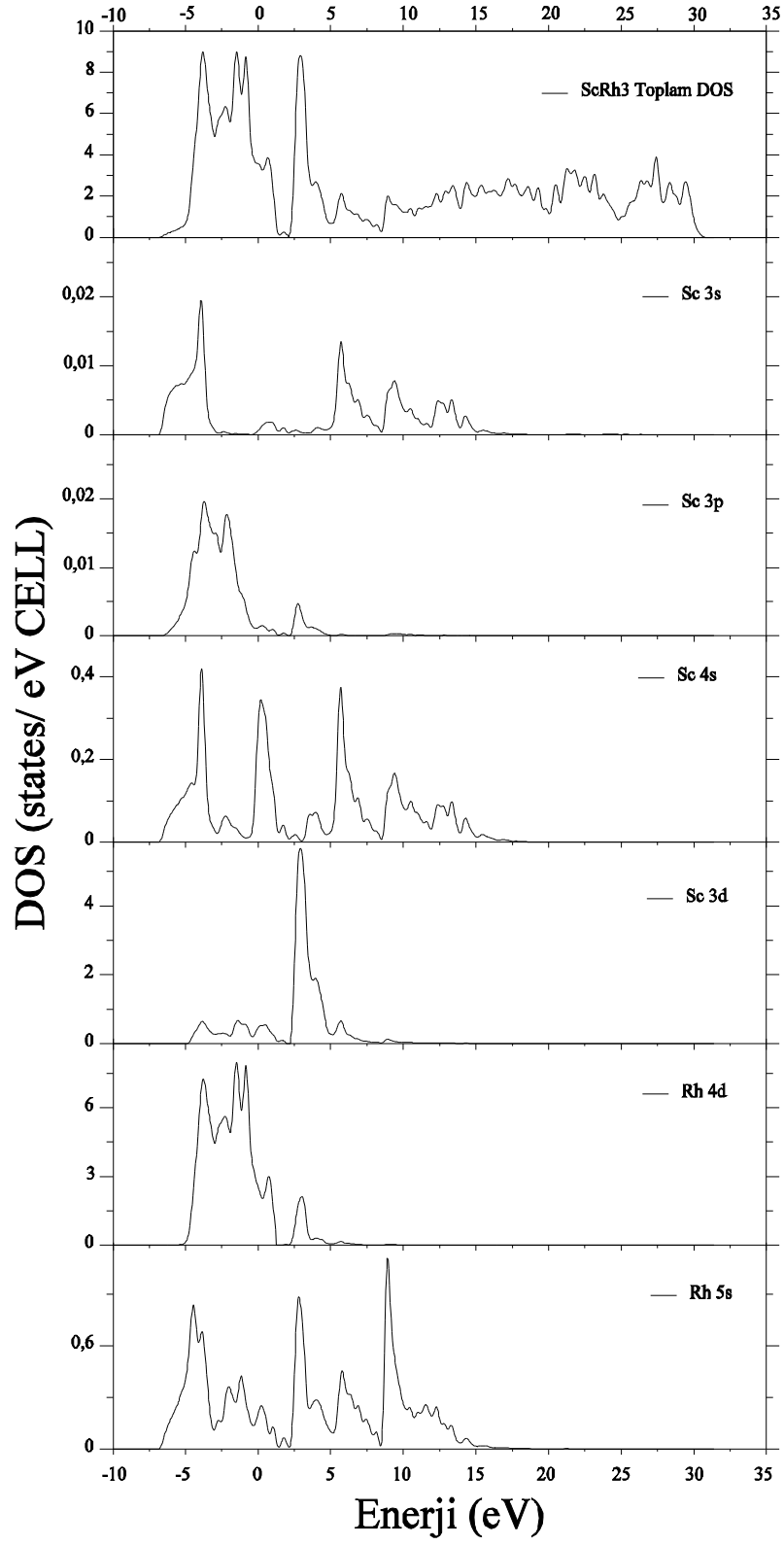
Şekil 4.9. L1₂ yapıda ScIr₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.10. L₁₂ yapıda ScPd₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4.11. L₁₂ yapıda ScPt₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

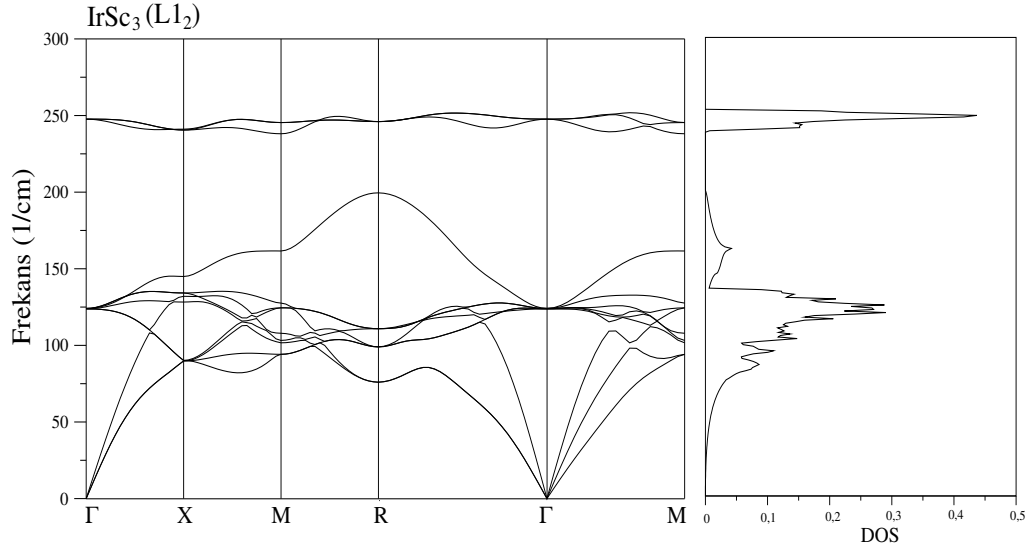


Şekil 4.12. L₁₂ yapıda ScRh₃ bileşiğinin toplam ve parçalı durum yoğunluğu eğrileri.

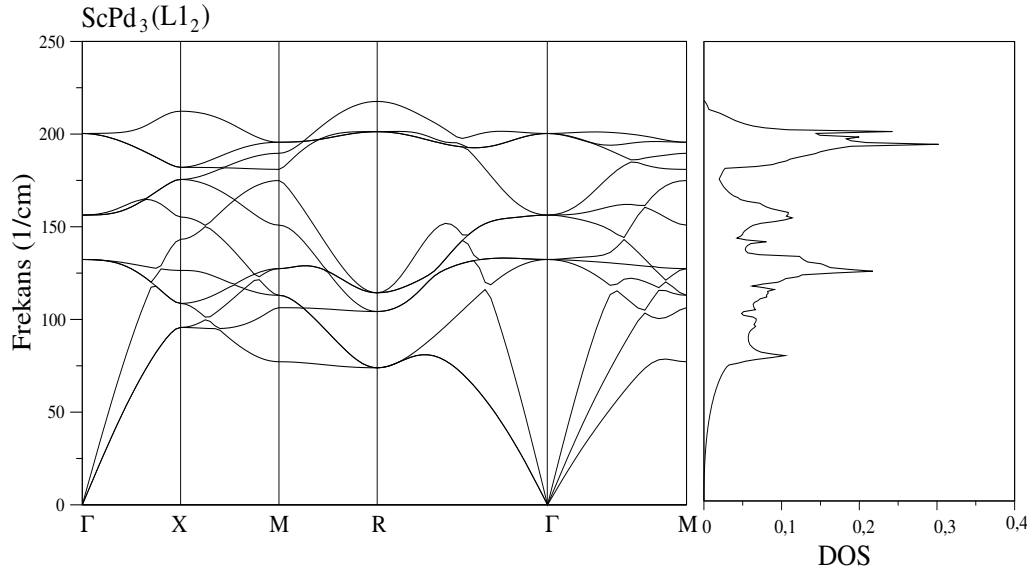
Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi farklı simetri yönleri boyunca Fermi seviyesinde enerji bantlarının kesişmesinden dolayı dört bileşikte normal metalik karakter göstermektedir. Toplam ve parçalı durum yoğunluklarından (Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12) görülmektedir ki Fermi seviyesine ana katkı ScPd₃ ve ScRh₃ için Sc (3d) ve Pd ve Rh’ın (4d) durumlarından gelirken, ScIr₃ ve ScPt₃ için ise Sc (3d) ve Ir (Pt) (5d) durumlarından kaynaklanmaktadır. ScPd₃ için 2 eV ve ScRh₃ için 2.91 eV civarında ve Fermi seviyesinin üzerinde keskin bir pik vardır ve her iki bileşik içinde Sc (3d) durumlarından ana katkı gelirken Pd (5s) ve Rh (5s) durumlarından ise minimal katkılar gelmektedir. ScIr₃ için 3.1 eV ve 3.46 eV ve ScPt₃ için 1.83 eV ve 2.36 eV civarında ve Fermi seviyesinin üzerinde iki pik bulunmaktadır. Her iki bileşik için de ana katkılar Sc (3d) durumlarından gelirken, minimum düzeydeki katkılar ise Ir (Pt) (5d, 6p ve 6s) durumlarından gelmektedir. ScX₃ (X= Rh, Pd, Pt ve Ir) bileşikleri için Fermi seviyesinin altındaki pikler oldukça dağınıktır. Bu piklere ana katkı X (Ir, Pd, Pt ve Rh) d-durumlarından gelmektedir ve Sc-durumlarından ise minimal düzeyde katkılar olmaktadır.

4.4. ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) BİLEŞİKLERİNİN FONON HESAPLARI

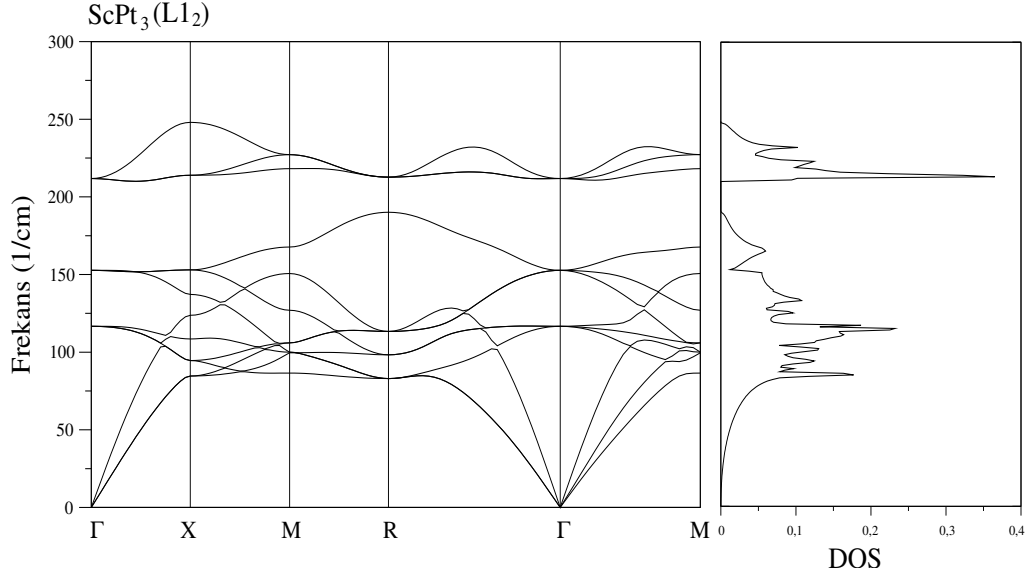
L1₂ yapıda ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin ilkel birim hücresinde 4 atom bulunmaktadır. Her atomun üç serbestlik derecesi olduğundan bir dalga vektörü için 12 adet frekans değeri bulunur. İlk olarak, L1₂ yapıda ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri hesaplandı ve Brillouin bölgesinde yüksek simetri yönleri boyunca Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da çizildi. Bu şekillerde fonon dağılım eğrilerinin sağ kısmındaki eğriler toplam fonon durum yoğunluklarını göstermektedir. Şekillerde görüleceği üzere bu frekanslarda 3 tanesi akustik ve 9 tanesi optik daldır. Akustik dallardan iki tanesi enine(TA), bir tanesi de boyuna(LA) dallara karşılık gelirken, optik dallardan ise iki tanesi boyuna(LO) ve diğerleri enine(TO) daldır.



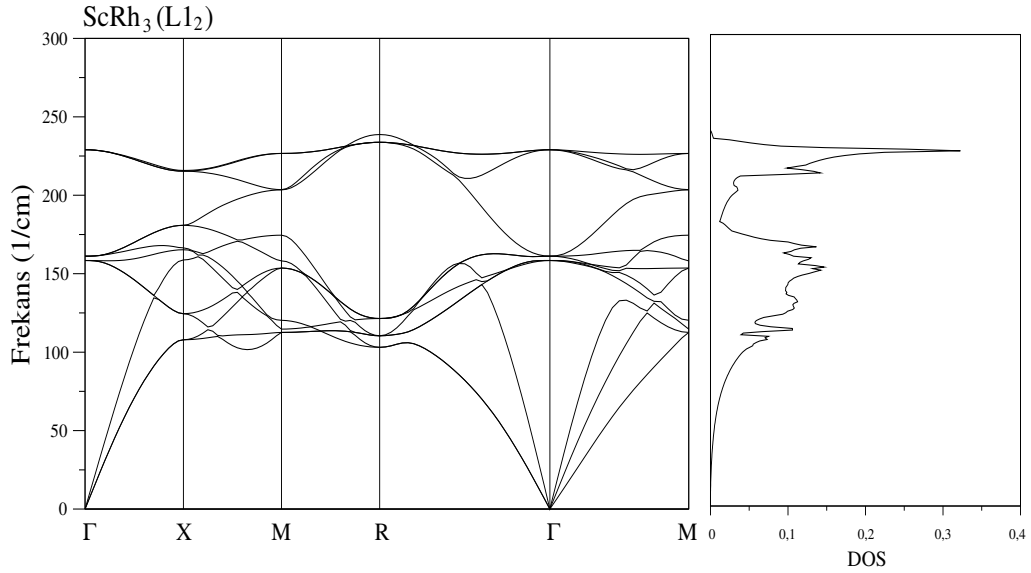
Şekil 4. 13. L₁₂ yapıdaki ScIr₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4. 14. L₁₂ yapıdaki ScPd₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4. 15. L₁₂ yapıdaki ScPt₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.



Şekil 4. 16. L₁₂ yapıdaki ScRh₃ bileşiğinin hesaplanan fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri.

Yukarıdaki şekillerde L₁₂ yapıda ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin Brillouin bölgesi merkezinde (Γ -noktası) 6 tane optik fonon modu, 3 tane de akustik fonon modu olduğu görülmektedir. Bu bileşikler ile ilgili eldeki verilerde deneysel ve teorik olarak fonon spektrumlarına ait bir veri bulunmamaktadır. Bu dört bileşik için akustik ve optik modları arasında açık bir bant aralığı gözlenmemektedir.

ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşikleri için bütün fonon frekansları, sıfır frekansın altında bir fonon modu olmadığı (gözlenmediği) için pozitiftir. Bu göstermektedir ki, L₁₂ fazda bu dört bileşik dinamik olarak kararlıdır. Öz-vektörlerin analizi, akustik fonon sonuçlarına ana katkının Sc atomlarından, yüksek fonon frekanslara ise Ir (Pd, Pt ve Rh) dan kaynaklanmaktadır. ScIr₃ ve ScPt₃ bileşikleri için optik-optik modları arasında bant aralığı sırasıyla, 38.89 ve 19.61 cm⁻¹ olarak bulunmuştur. ScPd₃ ve ScRh₃ için ise optik-optik modlar çakışık durumda görülmektedir. Bölge merkezi optik fonon modları ScIr₃ için 122.78, 246,37 cm⁻¹, ScPd₃ için 132.58, 156.51 ve 200.86 cm⁻¹, ScPt₃ için 116.38, 153.5 ve 211.62 cm⁻¹, ScRh₃ için 158.40, 161.20 ve 229.13 cm⁻¹ olarak hesaplanmıştır. ScX₃ (X= Ir, Pd, Pt ve Rh) bileşiklerinin fonon dağılım eğrilerinin genel eğilimi daha önceki aynı fazdaki (L₁₂) Ni₃Al [49] ün fonon dağılım eğrileriyle örtüşmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinin yapısal, elektronik ve titreşimsel özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) üzerine kurulu QUANTUM-ESPRESSO kodu ile yapıldı. $L1_2$ fazında bu bileşiklerin örgü sabiti değerleri, $ScIr_3$ için $3,958 \text{ \AA}$, $ScPd_3$ için 4.015 \AA , $ScPt_3$ için 4.024 \AA ve $ScRh_3$ için ise $3,944 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Hesaplanan örgü sabiti değerleri, $ScIr_3$ için %1.47, $ScPd_3$ için % 2,68, $ScPt_3$ için % 1.67 ve $ScRh_3$ için % 0.40 hata ile deneysel değerlerden sapma göstermektedir. Ayrıca ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşikleri için hem $L1_2$ fazında bulk modülleri hesaplandı. Bu fazda $ScIr_3$ bileşiğinin bulk modülü 2.634 Mbar , $ScPd_3$ için 1.642 Mbar , $ScPt_3$ için 2.212 Mbar ve $ScRh_3$ için 2.462 Mbar olarak bulundu. Hesaplanan Bulk modülleri, $ScPt_3$ için % 11,30 ve $ScRh_3$ için %18, 24 hata ile diğer teorik değerlerden sapma göstermektedir. $ScIr_3$ ve $ScPd_3$ bileşikleri için daha önce deneysel veya teorik bir çalışma yapılmadığından kıyaslama yapılamamıştır.

Yapısal özelliklerin yanı sıra ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiğinin elektronik bant yapısı temel simetri yönleri boyunca hesaplanarak Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 çizildi. Bunlara ilaveten bu bileşiklerin toplam ve parçalı durum yoğunluklarının da Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de sunuldu. Bu bileşiklerin Fermi düzeyini kesen elektronik bantlar olduğu görüldüğünden, incelenen durumların metalik karakterde olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. $ScPd_3$ ve $ScRh_3$ bileşikleri için hesaplanan elektronik bant yapısının, mevcut teorik sonuçlar [8-11] ile uyum içinde olduğu görüldü. Her iki bileşik içinde VASP[51,52] sonuçları mevcuttur.

Son olarak da ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşiklerinin titreşim özellikleri incelendi. Bu bileşikler için fonon dispersiyon ve durum yoğunluğu eğrileri hesaplanarak Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de temel simetri yönleri boyunca çizilerek gösterildi. Ayrıca bu materyallerin fonon spektrumları Ni_3Al bileşiğinin fonon spektrumları ile benzer eğilim göstermektedir [53].

ScX_3 ($X= Rh, Pd, Pt$ ve Ir) bileşikleri için titreşim özellikleri ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelenmiş olup diğer teorik ya da deneysel çalışmalarla karşılaştırma olanağı bulunmamaktadır. Bundan dolayı bu hesaplamalarımızın gelecekteki deneysel çalışmalara çok büyük ışık tutacağına inanmaktayım.

6. KAYNAKLAR

- [1] Shishido, T. ; Ye, J. ; Kudou, K. *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, 52, 291
- [2] Geballe, T. H. ; Matthis, B. T. ; Compton, V. B. ; Corenzwit, E. ; Hull, G. W. and Longinotti, L. D. *Phys. Rev.* **1965** ,137, A119.
- [3] Dwight, A. E. ; Downy, J. W. and Conner, R. A. *Acta. Cryst.* **1961**, 14, 75.
- [4] Schaak, R. E. ; Avdeev, M. *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177 ,1244.
- [5] Boona S.R. and Morelli D.T. *Journal of Electronik Materials* **2012**, 41, 1199.
- [6] Goncharuk L.V. ; Sidorko V.R, ; Khoruzhaya V.G. and Velikanov T.Y., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **2000**, 39, 1
- [7] Besnus M.J.; Kappler J.P. and Meyer, A., *J. Phys. F: Met. Phys.* **1983**, 13, 597
- [8] Jeong, T. *Solid State Communications* **2006**, 140, 304.
- [9] Oku, M. ; Shishido, T. ; Shinohara, T. *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, **2002** ,339, 317.
- [10] Sahara R. ; Shishido, T. and Nomura, A. ; Kudou, K.; Okada, S. ; Kumar, V. *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 184102.
- [11] Oku M. ; Shishido, T. ; Sun, Q. *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 358, 264.
- [12] Koenig, C. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, **1983**, 50, 33.
- [13] Lu, Z. W. ; Klein, B. M. ; Zunger, A. *Physical Review Letters*, **1995**, 75, 1320.
- [14] Khan, M. A. and Koenig, C. *Journal de Physique* **1987**, C9, 1067.
- [15] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley&Sons, Inc., **1986**.
- [16] Wilson, J. ; Hawkes, J.F.B. *Optoelectronics*, Prentice Hall, New York, **1989**.
- [17] De Cicco, P.D. and Johnson, F.A., *The quantum theory of lattice dynamics.IV* Proc. R. Soc. London Ser. A., **1969**, 310, 111.
- [18] Pick, R. ; Cohen, M.H. and Martin, R.M. “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation” *Phys. Rev. B.* **1970**, 1, 910.

- [19] Hellmann, H. "Einführung in die Quantenchemie", *Deitcke, Leipzig*, 1937, 78 and Feynman, R.P., *Phys. Rev.*, **1939**, 340, 56.
- [20] Gonze, X. and Vigneron, J. P. "Density-functional approach to nonlinear response coefficients of solids" *Phys. Rev. B*. **1989**, 39, 13120.
- [21] Hohenberg, P. and Kohn, W. "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [22] Kohn, W. and Sham, L.J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [23] Srivastava, G. P. "The Physics of Phonons", *Adam Hilger*, Bristol, **1990**, 62-76.
- [24] Arıkan, N. *MgAuSn Bileşiminin Elektronik Yapısının ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 81s, **2006**.
- [25] Kohn, W. "Electronic structure of matter-wave functions and density functionals" *Rev. Mod. Phys.*, **1999**, 71, 1253.
- [26] Oppenheimer, J. R. and Born, M. "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann Phys.* **1927**, 84, 457.
- [27] Haug, A. "Theoretical Solid State Physics", *Pergamon res, Oxford* **1972**, 2, 24-65.
- [28] Gazis, D.C. and Wallis, R.F. "Conditions for Rotational Invariance of a Harmonic Lattice" *Phys. Rev.* **1966**, 151, 578-580.
- [29] Bachelet, G.B. ; Hamann, D.R. and Schlüter, M. "Pseudopotentials that work: From H to Pu" *Phys. Rev. B*, **1982**, 26, 4199.
- [30] Perdew, J. P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas" *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [31] Perdew, J. P. ; Burke, K. and Ernzerhof, M. "Generalized gradient approximation made simple" *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [32] Becke, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior" *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098.
- [33] Asada, T. and Terakura, K. "Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn" *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 15992.

- [34] Eder, M. ; Moroni, E.G. and Hafner, J. “*Structural, electronic, and magnetic properties of thin Mn/Cu(100) films*” *Phys. Rev.B* **2000**, 17, 1492.
- [35] Eder, M. ; Moroni, E.G. and Hafner, J. “*Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films*” *Surf. Sci.Lett.* **1999**, 243, 244.
- [36] Hamann, D.R. ; Schlüter, M. and Chiang, C. “*Norm-Conserving Pseudopotentials*” *Phys. Rev.Lett.* **1979**, 43, 1494.
- [37] Von Barth, U. “*Local-density theory of multiplet structure*” *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1693.
- [38] Ma, Y. ; Fan, Q. ; Zhang, J. ; Shi, J. ; Xiao, G. and Gu, M. *Journal of Wuhan University of Techonology* **2008**, 23, 381-385.
- [39] Asta, M. and Fontaine, D. de. *J. Mater Res.* , **1993**, 8, 2554
- [40] Amador, C. ; Hoyt, J. J. ; Chakoumakors, B. C. and Fontaine, D. de *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 4955
- [41] Korshunov, B. G. ; Reznik, A. M. ; Semenov, S. A., *Scandium, Metallurgiya*, Moscow, **1987**.
- [42] Eremenko, V. N. ; V.G. Khorujaya, V. G. ; Martsenyuk, P. S. and Korniyenko, K. Ye. *J. Alloys Comp.* **1995**, 217, 213-217
- [43] Khorujaya, V. G. ; Korniyenko, K. Ye. and Martsenyuk, P. S. *J. Alloys Comp.* **1995**, 229, 283-286
- [44] Baroni, S. ; dal Corso, A. ; de Gironcoli, S. ; Giannozzi, P. ; Cavazzoni, C. ; Ballabio, G. ; Scandolo, S. ; Chiarotti, G. ; Focher, P. ; Pasquarello, A. ; Laasonen, K. ; Trave, A. ; Car, R. ; Marzari, N. ; Kokalj, A. <http://www.quantum-espresso.org>. Erişim: Mart 2012.
- [45] Vanderbilt, D. *Phys. Rev.* **1990**, B 41, 7892.
- [46] Baroni, S. ; Gironcoli, S. de ; Corso, A. Dal ; Giannozzi, P. “*Phonons and Related Crystal Properties From Density-Functional Perturbation Theory*”, *Rev. Mod. Phys.*, **2001** ,73, 515-562.
- [47] Monkhorst, H. J. ; Pack, J. D. “*Special points for Brillouin-zone integrations*”, *Phys. Rev. B.*, **1976** ,13, 5188-5192.
- [48] Kornienko, K. E. and Khoruzhaya, V. G. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **2001**, 40, 7.
- [49] Macfarlane, R. E. ; Rayne, J. A. ; Jones, C. K. *Phys. Lett.* **1965**, 18, 91.

- [50] Razumovskiy, V. I. ; Isaev, E. I. ; Ruban, A. V. ; Korzhavyi, P. A. *Intermetallics* **2008**, 16, 982.
- [51] Villars, P. ; Calvert, LD. editors. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International; 1991.*
- [52] Isaev, E. I. et al., *Solid State Communications* **2004**, 124, 809.
- [53] Kresse, G. and J. Hofner, J. *J. Phys. ; Condens. Matter* **1994**, 6, 8345

ÖZGEÇMİŞ

31.07.1984 tarihinde Kırşehir’de doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2009 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans programını kazandı. Orta seviyede İngilizce bilmektedir.