

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu ÖTELEŞ

**BAZI KUAZİ MOLEKÜLER YAPILARIN (SrTiO₃ - SrZrO₃) ELEKTRONİK
BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL PRENSİP
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI KUAZİ MOLEKÜLER YAPILARIN (SrTiO₃-SrZrO₃) ELEKTRONİK
BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL PRENSİP
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Burcu ÖTELEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez .../08/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
DANIŞMAN

.....
Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Muharrem KARAASLAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010YL57

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI KUAZİ MOLEKÜLER YAPILARIN (SrTiO₃-SrZrO₃)
ELEKTRONİK BAND YAPISI VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN TEMEL
PRENSİP YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Burcu ÖTELEŞ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Yıl: 2011, Sayfa: 105

Jüri :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
:Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
:Yrd. Doç. Dr. Muharrem KARAASLAN

Bu tezde, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation "GGA") altında yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) ve ab-initio pseudo-potansiyel yöntem kullanılarak, ABO₃ (SrTiO₃) ve (SrZrO₃) -tipi üçlü bileşiklerin kübik Pm $\bar{3}$ m (No:221) fazda yapısal (örgü parametreleri ve atomik pozisyonları), elektronik bant yapıları, toplam durum yoğunlukları (DOS) ve optik özellikleri incelendi. Elde edilen elektronik bant yapısı, SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin dolaylı yasak bant aralığına sahip olduğunu ve Brillouin bölgesinin SrTiO₃ için 2.3134 eV değerle R- Γ noktasında ve SrZrO₃ için 3.5702 eV değerle R- Γ noktasında olduğunu göstermektedir. Her iki kristal için foton-enerjisine bağlı olarak dielektrik fonksiyonları ve kırılma indisi, enerji kayıp fonksiyonu ve yansıtıcılık gibi optik özellikler scissor yaklaşımı altında hesaplandı. Ayrıca valans elektronların etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti gibi önemli optik parametreler hesaplandı. Aynı zamanda literatürde mevcut olan deneysel ve teorik verilerle karşılaştırma yapıldı. Kullandığımız metod ile kristallerin özelliklerinin oldukça doğru bir şekilde belirlendiği görüldü.

Anahtar Kelimeler: SrTiO₃, SrZrO₃, elektronik band yapısı, optik özellikler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi.

ABSTRACT

MASTER THESIS

FIRST PRINCIPLES STUDY OF ELECTRONIC BAND STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF (SrTiO₃-SrZrO₃) SOME QUASI CRYSTALS

Burcu ÖTELEŞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Year: 2011, Pages: 105

Jury :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

:Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

:Asst. Prof. Dr. Muharrem KARAASLAN

In this dissertation, the structural (lattice parameters and atomic positions), the electronic band structures, density of states (DOS) and optical properties of ABO₃ -type ternary compounds, SrTiO₃ and SrZrO₃, in the cubic Pm $\bar{3}$ m (No:221) are investigated by using the density functional theory (DFT) and ab-initio pseudopotential method within the Generalized Gradient Approximation (GGA). The obtained electronic band structure shows that SrTiO₃ and SrZrO₃ crystals have an indirect forbidden band gap of for SrTiO₃, 2.3134 eV at the R- Γ point and for SrZrO₃, 3.5702 eV at the R- Γ point of the Brillouin zone. The linear photon-energy dependent dielectric functions and some optical properties such as the refractive index, energy-loss function and reflectivity are calculated for both crystals within the scissor approximation. Moreover, some important optical parameters such as the effective number of valance electrons and the effective optical dielectric constant are calculated. We have also made some comparisons with related experimental and theoretical data which is available. It is found that the method used estimated the properties of these crystals quite well.

Key Words: SrTiO₃, SrZrO₃, electronic band structure, optical properties, density functional theory

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisansa başladığım ilk günden itibaren hem ders aşamasında hem de tez aşamasında çalışmam boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorluklarda her türlü yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım SİESTA programını öğrenmeye yardımcı olan, kullanırken karşılaştığım zorlukları çözmemde zamanını, yardımını ve bilgisini esirgemeyen sevgili hocam Yrd. Doç. Dr. Hüsnü KOÇ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde olduğu gibi bu çalışma dönemimde de her türlü fedakarlıkları ile beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen, her türlü sıkıntımı ve kaprislerimi sabırla ve hoşgörü ile karşılayan hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim sevgili annem ve babama sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni her zaman motive eden ve tezimi hazırlamamda bana çok yardımcı olan sevgili eşim Ali KILIÇLAR'a çok teşekkür ederim.

Tezimi yazarken bilgisayarla ilgili sıkıntılarında bana çok yardımcı olan canım kardeşim Süleyman ÖTELEŞ'e ve slayt gösterimimi hazırlamamda zamanını ve yardımını esirgemeyen sevgili kuzenim Hasan AKÇINAR'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım esnasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölüm Başkanlığı'na, maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje no: FEF2010YL57) içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ferroelektriğin Tanımı ve Kısa Tarihi.....	3
1.2. Perovskit Tanımı.....	4
1.3. SrTiO ₃ ve SrZrO ₃ Hakkında Genel Bilgi.....	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	9
3. MATERYAL VE METOD.....	19
3.1. Kristal Yapı ve Birim Hücreler.....	19
3.2. Ters Örgü Vektörleri.....	24
3.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenmeyen Brillouin Bölgesi.....	27
3.4. Çok Parçacık Problemi.....	29
3.4.1. Hartree Yaklaşımı.....	30
3.4.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	32
3.4.3. Korelasyon Enerjisi.....	34
3.4.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişimi Enerjisi.....	34
3.4.5. Düzlem Dalga Formülasyonu.....	35
3.4.5.1. Bloch Teoremi.....	35
3.4.5.2. Brillouin Bölgesinde Özel k -Noktaları.....	36
3.4.5.3. Düzlem Dalga Baz Setleri.....	37
3.5. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	38
3.5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	41
3.5.2. Kohn-Sham Denklemleri.....	43
3.5.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli.....	46

3.5.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri	48
3.5.4.1. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)	49
3.5.4.2. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	50
3.5.4.3. Pseudo-potansiyel Metodu.....	52
3.6. Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri	54
3.6.1. Bant Yapısı.....	55
3.7. Durum Yoğunluğu (DOS)	56
3.8. Optik Özellikler ve Sabitler	56
3.8.1. Lineer ve İkinci Mertebeden Optik Tepki.....	60
3.8.2. Scissors Yaklaşımı.....	62
3.9. Siesta Metot	64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	67
4.1. Hesaplama Metodu.....	67
4.2. Örgü Sabitinin Hesaplanması	68
4.3. SrTiO ₃ ve SrZrO ₃ Kristallerinin Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları.....	71
4.4. SrTiO ₃ ve SrZrO ₃ Kristallerinin Optik Özellikleri.....	78
4.4.1. Dielektrik Fonksiyonu.....	79
4.4.2. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları	80
4.4.3. Enerji Kayıp Fonksiyonu	85
4.4.4. Kırılma İndisi.....	88
4.4.5. Yansıtıcılık	89
4.4.6. Valans Elektronların Etkin Sayısı.....	91
4.4.7. Etkin Optik Dielektrik Sabiti.....	93
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ	105

Çizelge 3.1. Üç boyutta 14 örgü türü ve yedi farklı kristal sistemine ait kafes parametreleriyle aralarındaki ilişkiler.....	22
Çizelge 4.1. Kübik yapıdaki SrTiO ₃ ve SrZrO ₃ kristallerin örgü parametreleri.....	70
Çizelge 4.2. SrTiO ₃ ve SrZrO ₃ kristallerinin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları.....	71
Çizelge 4.3. SrTiO ₃ için enerji bant aralığı ₁	73
Çizelge 4.4. SrZrO ₃ için enerji bant aralığı ₁	76
Çizelge 4.5. SrTiO ₃ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.....	82
Çizelge 4.6. SrTiO ₃ kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri.....	82
Çizelge 4.7. SrZrO ₃ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.....	84
Çizelge 4.8. SrZrO ₃ kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri.....	84

Şekil 1.1. a) Kübik ABO_3 perovskit tip birim hücre	
b) BO_6 oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü	5
Şekil 1.2. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristallerinin kübik yapısı	7
Şekil 1.3. Kübik kristaller için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları	7
Şekil 3.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları.....	19
Şekil 3.2. Wigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996)	21
Şekil 3.3. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, örgü parametreleri (kenar uzunlukları ve eksenler arası açılar).....	21
Şekil 3.4. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi.....	23
Şekil 3.5. Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları	54
Şekil 4.1. $SrTiO_3$ bileşiğinin enerji-hacim eğrisi	69
Şekil 4.2. $SrZrO_3$ bileşiğinin enerji-hacim eğrisi.....	69
Şekil 4.3. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları	71
Şekil 4.4. Kübik yapıda ki $SrTiO_3$ kristalinin elektronik bant yapısı.....	72
Şekil 4.5. Kübik yapıdaki $SrTiO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS).....	74
Şekil 4.6. Kübik yapıda ki $SrZrO_3$ kristalinin elektronik bant yapısı	75
Şekil 4.7. Kübik yapıdaki $SrZrO_3$ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS)	77
Şekil 4.8. $SrTiO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonu.....	79
Şekil 4.9. $SrZrO_3$ kristalinin dielektrik fonksiyonu	80
Şekil 4.10. Kübik fazda $SrTiO_3$ kristalinin x-, y- ve z- eksenleri yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.....	81
Şekil 4.11. Kübik fazda $SrZrO_3$ kristalinin x-, y- ve z- eksenleri yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.....	83
Şekil 4.12. $SrTiO_3$ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	86

Şekil 4.13. SrZrO ₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	87
Şekil 4.14. SrTiO ₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri	88
Şekil 4.15. SrZrO ₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri	88
Şekil 4.16. SrTiO ₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları	89
Şekil 4.17. SrZrO ₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları	90
Şekil 4.18. SrTiO ₃ 'ün kristalinin kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları N_{eff}	91
Şekil 4.19. SrZrO ₃ kristali için kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları N_{eff}	92
Şekil 4.20. SrTiO ₃ 'ün kristalinin kristal eksenleri yönünde hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti e_{eff}	93
Şekil 4.21. SrZrO ₃ 'ün kristalinin kristal eksenleri yönünde hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti e_{eff}	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ab-initio	: Temel ilkelere dayanan
sc	: Basit kübik örgü
BZ	: Brillouin Bölgesi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DOS	: Durum Yoğunluğu (Density of States)
E_g	: Yasak bant aralığı
FHI98PP	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel üreten yazılım
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
IBZ	: İndirgenmeyen Brillouin Bölgesi
LCOA	: Atomik Orbitallerin Lineer bileşimi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LMTO	: Lineer Muffin-tin Orbital metodu
LSDA	: Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı
LTA	: Yerel t – Yaklaşımı
OPW	: Ortogonalize Düzlem Dalgalar
PDOS	: Parçalı Durum Yoğunluğu
PE	: Paraelektrik
SIESTA	: The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
XC	: Değişim-Korelasyon
V	: Hacim

1. GİRİŞ

Kristal yapıların, özellikle de karmaşık kristallerin elektronik yapılarını belirlemek daima zor ve uzun zaman alan bir iş olmuştur.

1927 yılında Born-Oppenheimer çok parçacıklı sistemler için toplam dalga fonksiyonunu elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabilir olduğunu öngörmesiyle birlikte yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. 1957 yılında Hartree-Fock teorisinin geliştirilmesi çok parçacıklı sistemler için toplam enerjinin ve enerjiye bağlı olan pek çok fiziksel ve kimyasal niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesini mümkün hale getirmiştir. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn, yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory "DFT") ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanarak hesaplama yapmak yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesaplama yapma yöntemini geliştirmişlerdir.

Malzemelerin elektronik yapısını hesaplama metodlarının gelişimi, Kohn-Sham yoğunluk fonksiyonel teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation "LDA") veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation "GGA") içinde elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerine temel olan temel ilke (first –principle) metodu kullanılmaktadır.

Bahsedilen bu teoriler *ab initio* (temel prensip) yöntemler olarak adlandırılmaktadırlar. Bu yöntemlere dayanan SIESTA, ABINIT, VASP ve Wien2k gibi bilgisayar yazılımlı paket programı, günümüzde kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında kullanılmaktadır. Son yıllarda kullanılmaya başlanan ve sürekli gelişim halinde olan bilgisayar destekli bu tür programlar çok karmaşık yapılarda bile elektronik yapı hesaplarını oldukça kolay ve kısa bir şekilde yapmaktadır. Sürekli olarak bir taraftan bu hesaplara yönelik yeni teoriler geliştirilmiş diğer taraftan ise bu programların yazılımları geliştirilmiş ve güncellenmiştir. Bu tür programların yazılımlarının çoğu yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory "DFT") temel alınarak yazılmıştır.

Doğal olan veya yapay olarak üretilen malzemelerden, günümüzde yararlanabilmek için bunların temel özelliklerinin belirlenip hesaplanması gerekir. Malzemeleri oluşturan atom veya moleküllerin fiziksel ve bazı kimyasal özellikleri deneysel ve teorik olarak hesaplanabilir.

Günümüz mikroelektronik ve piroelektronik uygulamaları için sürekli yeni malzemelere ve kullanılan malzemelerin yeni özelliklerinin kullanılmasına gereksinim duyulmaktadır. Kullanılan malzemeler arasında lineer olmayan ve keskin piezoelektrik özelliklerine sahip kristallerin özel bir yeri vardır. Ferroelektrik kristaller de piezoelektrik sınıfına aittirler. Bu malzemeler elektrik alan, manyetik alan, ısı, v.b. gibi dış etkenlerden dolayı aşırı tepki göstermektedir. Bu da onların lineer özelliklere sahip diğer malzemelerden farklı olduğunu gösterir. Bundan dolayı son 20 yılda ferroelektrik malzemeler oldukça geniş uygulama alanları bulmuştur. Bu uygulama alanlarının daha fazla genişletilmesi için ferroelektrik malzemelerin ister deneysel isterse de teorik olarak band yapısı, elektronik, optik ve diğer özelliklerinin incelenmesi önem arz etmektedir.

Bilindiği gibi ferroelektrik malzemeler iki büyük gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birisi oksijen oktahedrik yapıya sahip kristaller, diğeri ise H-O bağlarını içinde barındıran ferroelektrik malzemelerdir.

Birinci grup malzemelerin genel kimyasal formülü ABO_3 şeklinde olup $A=Ba, Sr, K, Li...$ ve $B=Ti, Ta, Nb, Zr...$ iyonlarından oluşmaktadır. Bu malzemelerde ferroelektrik özellikler 1946 yılında keşfedilmiş ve o tarihten sonra bu malzemeler üzerinde çok yaygın bir şekilde deneysel araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar bu tip malzemelerde ki A ve B iyonlarının değişmesiyle, malzemelerin hem ferroelektrik özelliklerinin hem de elektronik, optik ve diğer fiziksel özelliklerinin keskin bir şekilde değiştiğini göstermektedir.

Örnek olarak $LiNbO_3$ malzemesinde ferroelektrik faz dönüşümleri $T=1500^{\circ}K$ civarındadır. Fakat $KNbO_3$ malzemesinde ise $T=400^{\circ}K$ civarındadır. Diğer taraftan $KNbO_3$ kristali ile $KTaO_3$ kristalini karşılaştırdığımız zaman bu malzemeler içinde ister faz dönüşüm sıcaklığı isterse de elektronik yapı açısından çok büyük farklılıklar gözlenmektedir.

Tüm bu örnekler gösteriyor ki bu malzemelerde A ve B iyonlarının değişimi ve bu değişimden dolayı ortaya çıkan farklılıklar oldukça detaylı incelenmelidir.

Maalesef 90'lı yıllara kadar bu malzemeler teorik olarak oldukça az incelenmiştir. Mikroskobik düzeyde bu malzemelerde cereyan eden fiziksel olayların teorisi ve bu teorinin deneysel sonuçlara yansımaları da çok az incelenmiştir.

90'lı yıllarda temel prensibe dayalı teorilerin ve hesaplama yöntem ve programlarının gelişmesiyle bu yöndeki çalışmalar hız kazanmıştır.

Çalışmamız, temel prensip yöntemleri ile ABO_3 kristalleri içerisinde hem teorik hem de uygulama açısından önemli yeri olan $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ malzemelerinin enerji ve band yapısının hesaplanmasına, karşılaştırılmasına ve onların elektronik ve optik özelliklerinin incelenmesine yöneliktir.

Bu çalışma sonucu ortaya çıkan verileri karşılaştırarak oktahedrik yapıdaki B iyonunun değişimi, kristallerinin enerji spektrumu açısından nasıl bir sonuç vereceği ve bu sonuçların farklı uygulama alanlarındaki artıları değerlendirilecektir.

Çalışma konumuza geçmeden önce, ABO_3 ferroelektrik malzemelerin temel özellikleri ve yapısı ile ilgili bilgileri aktarmakta yarar vardır.

1.1. Ferroelektriğin Tanımı ve Kısa Tarihi

Kristal, elektrik alanının yokluğunda, iki veya daha çok yönelimsel duruma sahipse ferroelektrik olarak adlandırılır ve bu durumlar elektrik alanı aracılığıyla birinden diğerine doğru kayabilirler.

Ferroelektrikliğin, 1920 yılında Valasek tarafından keşfedilmesinden beri ferroelektriklik ve bu özelliği taşıyan malzemeler, fizikçilerin yoğun ilgi gösterdikleri bir alan olmuştur. Bu durumun ilk gözlemlendiği malzemeler yalıtkan ve hidrojen bağlı malzemelerdi. Ferroelektriklik terimi 1940'lara kadar genel anlamda kullanımda değildi ve 1930'lara kadar da teorik açıdan tam bir anlam verilemedi.

Ferroelektrikler ve lineer olmayan kristaller günümüzde katıhal fiziğinin önemli bir alanı olmuştur. Ferroelektrik malzemelerin özellikle lineer olmayan özellikleri araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmüş ve birçok uygulama alanı bulmuştur.

Keşfedilen ilk ferroelektrik yarıiletken BaTiO_3 malzemesi olmuştur. Bu malzeme kimyasal ve mekanik olarak çok kararlı ve oda sıcaklığında ferroelektrik idi. Daha sonra 1949 yılında Matthias tarafından KNbO_3 ve KTaO_3 , 1949 yılında Matthias ve Remaika tarafından LiNbO_3 ve LiTaO_3 ve 1957 yılında Shirane, Hoshino ve Suzuki tarafından PbTiO_3 kristallerinde ferroelektrik aktivite keşfedilmiştir. Gerçek anlamda bu işin modern teorisi 1960 yılında Anderson ve Cochran'ın makaleleri ile başladı.

Ferroelektrik materyallerin fiziksel özelliklerini anlayabilmek için temel bir teorinin geliştirilmesi büyük önem taşır. Ferroelektrik materyaller üzerinde yapılan teorik ve deneysel çalışmaların uzun bir tarihi geçmişi vardır.

1.2. Perovskit Tanımı

Perovskitler, en önemli ferroelektrik malzemeler arasındadırlar. Mükemmel perovskit yapı çok basittir ve bütünüyle kübik simetriye ve $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No:221) uzay grubuna sahiptirler. ABO_3 tipi perovskit malzemeler süperiletkenlik, magnetoresistans ve ferroelektriklik gibi fiziksel özellikler sergileyen malzeme sınıfındadırlar. Ayrıca ABO_3 tipi perovskitler, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yer değiştiren zengin faz diyagramlarından dolayı yoğun olarak çalışılan ferroelektrik materyallerin bir grubudur. Perovskitler, yüksek sıcaklıkta paraelektrik basit kübik yapıda bulunurlar ve sıcaklık düşürüldüğünde çeşitli ferroelektrik yapılara dönüşebilirler.

Perovskit, mineral CaTiO_3 'ün (Kalsiyum taytanat) adıdır. Perovskit yapıdaki malzemeler, yapısında BO_6 oktahedrası bulundurur. Oksijen oktahedral tipi kristaller uzun yıllardır ister uygulama açısından isterse de katı hal fiziğinin temel kural ve özellikleri açısından incelenmektedir. Bu kristallerin temel özelliği, d-geçiş metal barındırmaları ve ferroelektrik özelliğine sahip olmasıdır.

Bu malzemeler genel olarak üç yapıda oluşmaktadır.

1. Kübik perovskit türü yapı (BaTiO_3 , SrTiO_3 ,...)
2. Pseudo ilmenite yapı (LiNbO_3 , LiTaO_3 ,...)
3. Tetragonal tungsten (W) oksit yapı ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$,...)

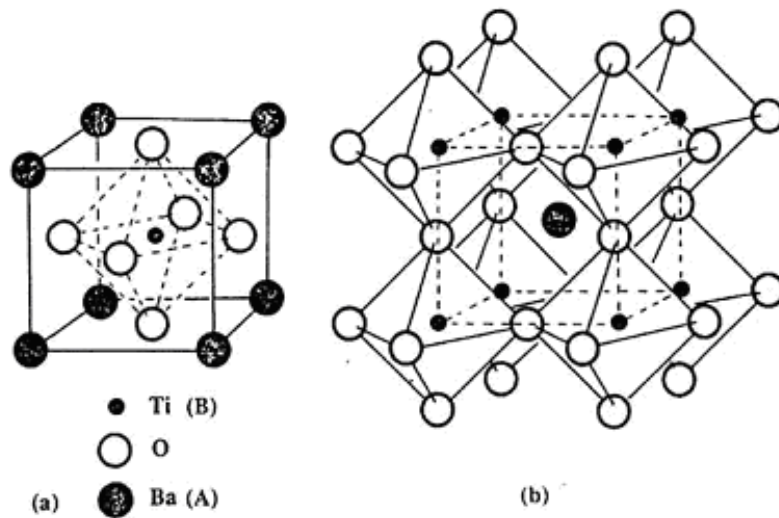
BaTiO₃, PbTiO₃, PbZr_{1-x}Ti_xO₃, KNbO₃, K_xNa_{1-x}NbO₃, KTa_xNb_{1-x}O₃ gibi yararlı piezoelektrik (ferroelektrik) seramiklerin çoğu perovskit yapıya sahiptirler. Bu oksit seramikler, genelde ABO₃ kimyasal formülünü gösterirler ve geometrik yapıları aynıdır.

Bu malzemelerin büyük bir bölümü belirli bir sıcaklığın altında ferroelektrik özellikler göstermekte ve aynı sıcaklıklarda kendiliğinden (spontane) polarizasyonun var olması gözlenmektedir.

ABO₃ kimyasal formülünde, O oksijendir, A büyük iyonik yarıçaplı ve B ise daha küçük iyonik yarıçaplı pozitif yüklü iyonları belirler. A=Ba, Sr, K, Li,... ve B=Ti, Ta, Nb, Zr,...iyonlarından oluşabilmektedir. Şekil 1.1a, kübik ABO₃ (örneğin; BaTiO₃'da A = Ba, B = Ti) yapıdaki birim hücreyi göstermektedir.

Birçok perovskit yapıdaki ferroelektrik malzeme ya $A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}$ ya da $A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}$ tip formüllü bileşiklerdir. Perovskit ailesinde $A^{+3}B^{+3}O_3^{-2}$ formüllü birçok bileşikte vardır, fakat onların arasında hiç ferroelektrik davranış keşfedilmemiştir.

Esas olarak bir perovskit yapı Şekil 1.1b'de gösterildiği gibi BO₆ oktahedra'nın üç boyutlu örgüsüdür. Bu örgü, A ve O iyonların oktahedrik kümeler arasındaki konumları dolduran B iyonlarıyla kübik bir sıkı paket dizilimi olarak kabul edilmektedir. (Erdoğan B. 2006)



Şekil 1.1. a) ABO₃ perovskit yapısının kübik birim hücresi ve b) BO₆ oktahedra'nın üç boyutlu ağ örgüsü.

Bütün bu malzemelerin fiziksel özellikleri incelendiği zaman görülmüştür ki, bu malzemelerdeki BO_6 oktahedrası, ağırlıklı olarak fiziksel özellikleri ve enerji yapısını temsil etmektedir. Diğer taraftan A atomunun değişimi bu malzemelerin ferroelektrik özelliklerine çok bağlıdır. Örnek olarak $BaTiO_3$ ve $SrTiO_3$ malzemelerini göstermek mümkündür. $BaTiO_3$ $400^\circ K$ civarında ferroelektrik faz dönüşümüne sahip bir malzemedir. $SrTiO_3$ ise aynı yapıya sahip olmasına rağmen düşük sıcaklıklara kadar ferroelektrik özellik göstermektedir. Diğer taraftan adı geçen bu malzemelerin hepsi d-geçiş metalleri içerdiğinden kimyasal kataliz ve fotokataliz özelliklerine sahiptirler.

Son 30 yılda bu malzemeler oldukça geniş uygulama alanları bulmuş ama yapay alınan kristallerin teknolojik açıdan zor üretilebilen kristaller olmasından dolayı optik ve mikroelektronik aygıtlardaki uygulama alanları çok az olmuştur. Son yıllarda gelişen teknoloji bu kristallerin optik açıdan daha mükemmel üretilebileceğini göstermiştir. O zaman bu malzemelerin uygulama alanlarının genişletilmesi, malzemelerde cereyan eden fiziksel olayları daha iyi anlamak ve enerji yapılarını incelemek oldukça güncel bir probleme dönüşmüştür.

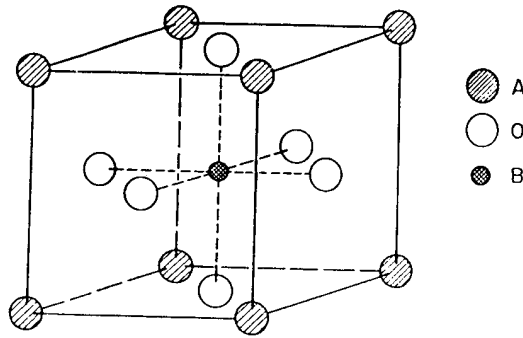
1.3. $SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ Hakkında Genel Bilgi

$SrTiO_3$ ve $SrZrO_3$ kristallerinin yapıları da ABO_3 perovskit tipindedir. En iyi incelenen perovskit oksitlerinden birisi $SrTiO_3$ 'dir. Çünkü ilginç fiziksel ve kimyasal özellik değişimleri sergiler. $110^\circ K$ 'de yüksek sıcaklık kübik yapı, oksijen oktahedranın dönmesini içeren bölge sınır kipleri tarafından kararsızlaştırılır. Ek olarak, bir bölge merkezi kip kararsızlığı beklenir. Çünkü bu ferroelektrik özelliğin görünmesi için bir habercidir. Frekansının sıfıra uzatılması, $37^\circ K$ sıcaklıkta ferroelektrik geçişin varlığını işaret etmektedir.

Perovskit kristal yapısında tipik bir geçiş metal oksit olan $SrTiO_3$, $SrZrO_3$ ve bunlara benzer yapıda olan diğer malzemeler, teknolojik ve fiziksel özelliklerinden dolayı deneysel ve teorik çalışmalarda çok yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle d-bantlı geçiş metal oksitler, fotokatot özelliklerinden dolayı ilginçtirler. Örneğin; $SrTiO_3$, oda sıcaklığında kübik yapıda olup büyük dielektrik sabitli bir

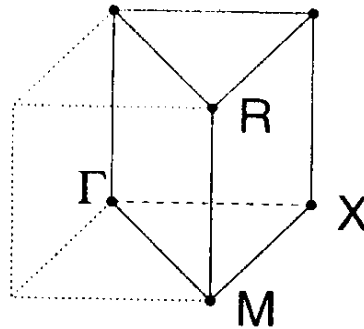
yalıtkandır. SrZrO_3 ise 4d- elektronlu, yalıtkan bir perovskit olup yüksek sıcaklıklarda (1400°K) kübik yapıdadır ve yüksek erime noktasına (2920°K) sahiptir.

SrTiO_3 ve SrZrO_3 , teknolojik öneme sahip yalıtkan katılardır. Her ikisi de mikroelektronik aygıt ve bilgisayar hafızaları içeren teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca bu malzemeler yüksek sıcaklıklarda erimelerinden dolayı SrZrO_3 ve SrTiO_3 yakıt pili, buhar elektrolizi ve hidrojen gaz sensörleri gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında da kullanılabilirler.



Şekil 1.2. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerinin kübik yapısı

Kübik yapıdaki SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerinde, Sr iyonları küpün köşelerinde ($A=\text{Sr}$), O iyonları küpün yüzey merkezlerinde ve Ti-Zr iyonları da ($B=\text{Ti/Zr}$) cisim merkezindedir. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kübik yapıda $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (No:221) uzay grubuyla belirtilir. Şekil 1.2'de $A(\text{Sr})B(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ tipindeki kristallerin basit kübik yapıları ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) gösterilmektedir. Şekil 1.3'de ise kübik kristaller için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları verilmiştir.



Şekil 1.3. Kübik kristaller için Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları

Perovskitler, yüksek sıcaklıkta paraelektrik (PE) basit kübik yapıda bulunurlar ve sıcaklık düşürüldüğünde çeşitli ferroelektrik (FE) yapılara dönüşürler.

Üç farklı atomdan oluşan bileşiklerin yani üçlü (ternary) bileşiklerin; hem fotoelektrik hem de termoelektrik özellikleri açısından oldukça fazla uygulama alanları bulunmaktadır. Diğer taraftan bu malzemelerin birçoğunun yapısı ve bu bileşiklerdeki kimyasal bağlar; katmanlar arası Van der Waalls bağlardan, katman içi ise kovalent bağlardan oluşmaktadır. Bundan dolayı; uygulama alanlarının genişletilmesi amacıyla son 10–15 yılda bu malzemeler hem deneysel hem de teorik olarak incelenmektedir.

İster deneysel isterse teorik çalışmalarda birbirine zıt veya birbirini destekleyen sonuçlar bulunmaktadır. Literatür taraması, bu materyallerin fiziksel özellikleri ve enerji yapısı üzerinde, teorik olarak çok az çalışıldığını göstermiştir.

Deneysel alınan farklı sonuçlar ve bu sonuçların yorumları ise malzemelerin hangi kimyasal yöntemle alındığına bağlıdır. Ayrıca bu bileşiklerin fiziksel özellikleri kristallerin üretim yöntemlerine de oldukça duyarlıdır. Bu açıdan biz çalışmamızı ağırlıklı olarak temel prensibe dayalı kuantum mekaniksel hesaplamalara yönelttik.

Bilindiği gibi, temel prensip hesaplamaları Schrödinger denklemi kullanılarak yapılır ve denklemde kullandığımız dalga fonksiyonu parçacığı değil, yoğunluğu temsil ediyor.

Bizde temel prensip yöntemini kullanarak optik ve non-lineer optik özelliklerini incelediğimiz zaman bu malzemelerdeki optik saydamlık bölgesini, lineer olmayan birçok optiksel sabitleri yapmak mümkündür. Bu çalışmalar fonksiyonel yoğunluğu teorisine dayanmaktadır ve lisanslı olan farklı tür hesaplama yöntemleri yardımıyla yapılacaktır. Bu materyaller için geliştirilen simülasyon yöntemleri ile hesaplama yaparak ve var olan deneysel sonuçlarla karşılaştırarak hem teorik çalışmanın geçerliliği test edilmiş olacak hem de bu özelliklerin cereyan eden fiziksel olaylara hangi katkıda bulunacakları tespit edilecektir.

Bu çalışmadaki amacımız, SİESTA yazılım programı kullanarak SrTiO_3 ve SrZrO_3 materyallerinin kübik fazda elektronik band yapılarını, durum yoğunluğunu ve optik özelliklerini Pseudo-potansiyel yöntemi kullanılarak hesaplamaktır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Spektroskopik olarak SrTiO₃'ün ilk önemli incelemeleri Barkerin, Tinkham ve Spitzer'nın yansıma ölçümleri olmuştur. Bu araştırmacılar, her bir kristaldeki düşük frekans dielektrik davranışın sıcaklığa bağlılığını, düşük frekans optik fononlardan kaynaklandığını bulmuşlardır. Yani, debye durulmadan ziyade sönümlü bir harmonik titreşim tarafından karakterize edilmiş olan kiplerden kaynaklandığını gözlemlemişlerdir. SrTiO₃ üzerine yapılan deneyler, perovskitlerde ferroelektriğin yumuşak fonon açıklanmasının ispatı olarak düşünülmüştür. SrTiO₃ için elde ettikleri sonuçları BaTiO₃'le kıyaslanmış ve ortaya çıkan sonuçlar, Cowley'in elastik olmayan nötron saçılma incelemeleriyle kuvvetlendirilmiştir.

Youngblood'a göre sıcaklığın azalmasıyla, tek kristal SrTiO₃'ün dielektrik sabiti artmaktadır. Youngblood, 10°K civarında dielektrik sabitinin 1,7–1,8x10⁴ değerine yaklaştığını gözlemlemiştir.

Granicher (1956), sıvı helyum sıcaklığında SrTiO₃'ün çok yüksek dielektrik sabiti olduğunu rapor etmiş ve D-E histerisiz karakterinin ferroelektriklere çok yakından ilişkili olduğunu gözlemlemiştir (Martienssen–2002).

Roth (1957) , SrZrO₃ yapısının oda sıcaklığında ideal kübik perovskit olmadığını, fakat ortorombik yapıda olduğunu rapor etmiştir (Martienssen–2002).

Ferroelektriklerin elektronik band yapılarının çoğu, paraelektrik fazın basit kübik yapısından doğan kolaylıktan dolayı, perovskit tip oksitlerle ilişkilendirilirler.

Kahn ve Leyendecker (1964), temel olarak LCAO (lineer kombinasyon of atomik orbitals) metodunu kullanmış ve band yapısının detaylı çalışmalarını kübik SrTiO₃ için yapmıştır. En düşük iletkenlik bandı ilk olarak Ti (B kasyonu) d-orbitallerinden kaynaklanırken, valans bandının ilk olarak oksijen 2p-orbitallerinden kaynaklandığı bulunmuştur. Bu hesaplama, iletkenlik bandının, valans bandı nispeten düz iken Brillouin bölgesi sınırında en az $\langle 100 \rangle$ yönü boyunca birçok vadiye ayrıldığını bulmuştur. SrTiO₃ için uygulanan bu öngörülerin, BaTiO₃ ve KTaO₃ gibi diğer perovskitlerde de uygulanması gerekmiştir. Oysa sonraki bir hesaplama (Mattheiss, 1972) APW metodunu kullanarak bazı kübik perovskitlerin band yapısını belirlemek için LCAO projesi ile birleştirilmiştir.

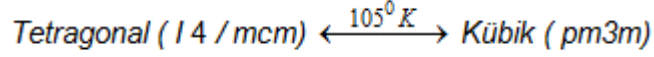
Bu hesaplamalar SrTiO_3 ve KTaO_3 için iletkenlik bandı en düşük Kahn ve Leyendecker'in önermiş olduğu gibi, Brillouin bölgesi sınırı yakınında birçok vadilerden daha ziyade, bölge merkezinde eğrilmiş bandlar oluşmasını öngörmüştür. Ferroelektrik perovskitlerde kübik fazdan tetragonal faza ferroelektrik dönüşüm, bir yarılmaya ve kübik band yapısının kritik noktasının değişmesine neden olmuştur. Kahn ve Leyendecker hesaplamalarının, SrTiO_3 üzerine kurulmuş değiştirilmiş band yapısı, Brews tarafından BaTiO_3 için öngörülmüştür (1967). Bu öngörü, kendiliğinden polarizasyondan dolayı oksijen ve katyon orbitallerinin üst üste binmesinin değişiminden yapılmıştır. Hesaplamalar özellikle, üst valans bandın polarizasyonla çok fazla etkilenmeyeceğini, polarizasyona dik bölge sınırında, polarizasyona paralel vadilere göre daha yüksek enerjilere geçeceğini öngörmüştür.

Cardona (1965), SrTiO_3 'ün yansıma spektrumunu deneysel olarak ölçmüş ve Kramers-Kronig metodunu kullanarak optik sabitlerini hesaplamıştır. Güçlü bandlar arası geçişlerin yaklaşık 4,4 eV de olduğunu ve temel soğurma kenarının 3,2 eV altında meydana geldiğini bulmuştur. SrTiO_3 'ün plazmon salınımının 21 eV civarında olduğunu göstermiştir.

Rölativistik olmayan açısız-düzlem-dalga (APW) metodunu kullanarak kübik yapıdaki SrTiO_3 ve kübik perovskit bileşiklerin elektronik band yapısını ve durum yoğunluğunu hesaplamışlardır (Mattheiss–1972). Kübik perovskit bileşiklerin band yapısı ve durum yoğunluğu LCOA metoduyla incelenmiş ve sonuçlar birbirleriyle detaylı olarak kıyaslanmıştır.

Migoni, Bilz ve Bauer'le (1976) kabuk modelini geliştirmiş ve geliştirmiş oldukları bu kabuk modelini kullanarak SrTiO_3 ve KTaO_3 bileşiklerinin yumuşak fononlarını hesaplamışlardır. Bu yumuşak fononların sıcaklığa bağlılığını göstermişlerdir. Oksijenin p orbitalı ve geçiş metali iyonunun (Ti, Ta) d orbitallerindeki elektronların hibritizasyonunun ferroelektriklerin dinamik özelliklerinde asıl role sahip olduklarını göstermişlerdir.

Lines ve arkadaşlarına (1977) göre, SrTiO_3 kristali oda sıcaklığında paraelektrik fazda bulunur. Sıcaklığın azalmasıyla yapıdaki simetri bozularak kübik yapıdan 105°K'de tetragonal faza geçer.



Bussmann ve ark. (1989) model hesaplamalar sadece deneysel veriyle nicel uyumu meydana getirmemiş aynı zamanda ferroelektrikliğin mikroskobik kavrayışına çok berrak bir anlayış sağlamıştır. Bundan dolayı, aynı yaklaşımda SrTiO₃ ve KTaO₃'nın ferroelektrik özellikleri üzerine izotopik etkileri incelemekle bu iddiaların gücünü test etmek dikkate değer olmuştur.

Bersuker I B ve ark. (1994) CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ dizisinde kübik konfigürasyon kararsızlığına temel katkının eklenen kovalens artışları, yeni kovalent bağların oluşumundan dolayı olduğunu göstermişlerdir.

Kingh-Simith ve Vanderbilt (1994), BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃, KNbO₃, NaNbO₃, PbTiO₃, PbZrO₃ ve BaZrO₃'ta ilk tam temel hesaplamaları yapmışlardır. Kübik perovskit yapılarda bölge merkezli kararsızlığın oldukça yaygın olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca LDA metodunun BaZrO₃, BaTiO₃, KNbO₃ ve PbTiO₃ yapılarının temel durumunun simetrisini önceden kestirdiğini belirlemişlerdir.

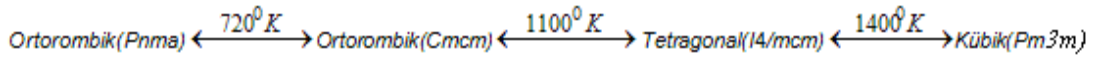
Zhong W. ve Vanderbilt D. (1996), kübik SrTiO₃'ta ve BaTiO₃'ta kuantum dalgalanma etkilerini hesaplamışlardır. SrTiO₃ için kuantum dalgalanmaların ferroelektrik faz geçişini tamamıyla bastırdığını ve BaTiO₃ için bu dalgalanmaların, ferroelektriklik geçiş sıcaklığını düşürdüğünü (35–40 K civarına) göstermişlerdir.

Bussmann ve ark. (1996) alt örgü kütlesini değiştirmekle geçiş sıcaklığı T_c üzerine oksijenin etkisini incelemişlerdir.

Bussmann ve arkadaşlarına (1996) göre SrTiO₃, ferroelektrik özelliği sergilemeyen kuantum paraelektrik kristaldir. SrTiO₃ bileşiğine izotop yerleştirildiğinde ferroelektrik geçiş sıcaklığı indüklenirken, bu olay KTaO₃'da olmamıştır yani KTaO₃ bileşiği böyle bir ferroelektriklik sergilememiştir. Bu farklı davranışın sebepleri araştırılmıştır. Bunun sebebi, alt örgü kütlesinin SrTiO₃'den ziyade KTaO₃'da daha büyük olmasıdır. Ne yazık ki KTaO₃'ye karşılık gelen deneyler henüz yapılmamıştır.

SrTiO₃'da izotopla-indüklenen geçiş sıcaklığı ve fonon yumuşaklığıyla ilişkili dielektrik anormallikler deneysel gözlemlerle uyumlu olmaktadır.

Kennedy ve ark. (1999), SrZrO₃ kristalinin faz geçiş özelliklerini, nötron toz kırılım yöntemini ve Reitveld metodunu kullanarak araştırmışlardır. Kennedy ve arkadaşları bu kristalin yüksek sıcaklıklarda (>1360°K) ideal kübik yapıda olduğunu belirlemiş ve paraelektrik kristal olduğunu göstermişlerdir. Oda sıcaklığında ise ortorombik fazda bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Sıcaklığın azalmasıyla yapıdaki simetri bozularak sırasıyla SrZrO₃'ün kübik yapıdan, önce 1400°K'de tetragonal yapıya ve daha sonra 1100°K'de ortorombik faz geçişlerine uğradığını gözlemişlerdir. Bu dört değişik fazdaki SrZrO₃ örgü parametreleri ve atomik pozisyonlarını bulmuşlardır.



Bu faz geçişleri sonunda kristallerin elektronik yapısı ve optik özellikleri değişime uğramaktadırlar.

Perovskit yapıdaki (ABO₃ kimyasal bileşimine sahip) malzemelerin sınıflandırılması için "A" konumunu işgal eden atomun ortalama kütlesi şeklinde yeni bir parametre belirlenmiştir. Bu parametre, bu tip bileşiklerde ferroelektrikliğin oluşumunu belirleyici faktördür.

Itoh ve ark. (1999) yaptıkları bir çalışmada SrTiO₃ perovskit yapıda oksijen izotop değişimi ile oluşan ferroelektrikliği deneysel olarak araştırmışlar. Bu çalışma, SrTiO₃'da ferroelektrik fazın dış bir alan olmaksızın da gerçekleşebileceğini gösteren ilk çalışmadır.

Saha ve ark. (2000) paraelektrik fazdaki SrTiO₃ kristalinin yapısal ve optik özellikleri LDA pseudopotansiyel kullanarak Wien2k programından hesaplamışlardır. Band aralığını 1,4 eV olarak Γ noktasında bulmuşlardır. DOS ve band yapısını kullanarak optik özelliklerin bantlar arası katkılarını analiz etmişlerdir. Kompleks TiO₃ yapısı arasında kovalent ve Sr ve TiO₃ arasında iyonik bağ olduğunu göstermişlerdir.

Dielektrik sabitinin enerjiye bağlılığından yansıtıcılık, soğurma katsayısı, enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı ve valans elektronlarının etkin sayısını hesaplamışlardır.

Bussmann ve arkadaşlarına (2000) göre, SrTiO_3 ve KTaO_3 , faz geçiş sıcaklığı kuantum sapmalarla bastırılan kuazi (yaklaşık) ferroelektriklerdir. Son zamanlarda ^{16}O 'nın ^{18}O ile değişiminden dolayı indüklenen ferroelektrikliğin dielektrik verileri, harmonik olmayan elektron-fonon etkileşme modeliyle yeniden incelenmiştir. Hatta KTaO_3 yerel çift kuyu potansiyeli SrTiO_3 'kinden çok daha dar olduğu için bu izotop etki KTaO_3 'da oluşmadığı gösterilmiştir.

Bussmann ve ark. (2000) KTaO_3 kristalinin bütün sıcaklıklarda kübik iken, SrTiO_3 kristalinin 110°K altında tetragonal ve düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterdiğini söylemişlerdir. 40°K civarında, değişik deneylerden diğer aykırılıklar sıklıkla rapor edilmiştir. Holder ve arkadaşları ferroelektrik özelliğin oksijen ^{16}O 'nın izotopu ^{18}O ile yer değiştirmesiyle indüklendiğini de rapor eden deneysel çalışmayı teorik olarak analiz etmişlerdir.

Kohiki ve ark. (2000) tek kristal SrTiO_3 ve katkılı SrTiO_3 kristallerinin enerji kayıp fonksiyonunu teorik ve deneysel olarak araştırmışlardır. Teorik hesaplamalarda temel ilke metodunu kullanmışlardır. Bu çalışmada uyarma pikinin 20 eV olduğunu ve bu pikin $\text{O } 1s$ spektrumuna karşılık geldiğini bulmuşlardır.

Bussmann ve ark. (2001) hidrojen bağlı ferroelektrik ve antiferroelektrik sistemlerde hidrojenin döteryum'la yerdeğişmesinin ferroelektrik geçiş sıcaklığı T_c üzerine büyük bir izotop etki indüklediği bilinmesine rağmen, kuazi (yaklaşık) kuantum paraelektrik SrTiO_3 'ta ^{16}O 'nın izotopu ^{18}O ile yer değiştirmesiyle bir ferroelektrik durumun türetilmediğinin deneysel olarak gösterildiği zamana kadar perovskit yapıdaki ferroelektriklerde benzer durum rapor edilmemiştir.

Bussmann ve ark. (2001) deneysel veri, harmonik olmayan elektron-fonon etkileşme modelinde analiz edilmiş ve deneyle uyuşan uygun nicelik bulunmuştur. Bunun yanında, perovskit yapıdaki kuantum paraelektriklerde izotop etkinin nedeni aslında hidrojen bağlı sistemlerde gözlenenden farklı olmaktadır.

Bussmann ve ark. (2001) öz uyumlu fonon yaklaşımından SrTiO_3 ve KTaO_3 'nın parametre durumları belirlenmiştir.

Bentham ve ark. (2001) valans elektron - enerji kayıp spektroskopisi, vakum ultraviyole spektroskopisi, spektroskopik elipsometre ve LDA'lı ab initio metodunu kullanarak, kübik yapıdaki SrTiO_3 kristalinin optik özelliklerini ve band yapısını

hesaplamışlardır. SrTiO_3 'ün elektronik yapısındaki bantlar arası optik geçişler teorik ve spektroskopik yöntemler kullanarak belirlemişlerdir. Deneysel olarak dolaylı band aralığını 3,25 eV ve direkt band aralığını 3,75 eV olarak bulmuşlardır. Teorik olarak ise dolaylı band aralığı 1.89 eV ve direkt band aralığı 2.22 eV olarak bulmuşlardır.

Wang ve ark. (2001) kübik yapıdaki SrTiO_3 kristalinin optik özelliklerini hesaplamışlardır. Tam potansiyel lineer-açısal-düzlem dalga (FLAPW) metodunu kullanmışlar ve değiş-tokuş etkisini GGA yaklaşımıyla oluşturmuşlardır. SrTiO_3 'ün optik özelliklerini, dielektrik fonksiyonun sanal kısmı, optik soğurma katsayısı, yansıtıcılık ve optik iletkenliği hesaplamışlardır.

Wang Yuan-Xu ve ark. (2001), ABO_3 tipi perovskitlerin elektronik yapısını hesaplamışlardır. Çalışmalarını FLAPW metodunu kullanarak DFT (Density Functional Theory) ve GGA (Generalized Gradient Approximation) yöntemleriyle yapmışlardır. Toplam enerjiyi Ti katyonunun yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak hesaplamışlar. Ti ve O'nun farklı hacimlerde durum yoğunluğunu elde etmişler. Ferroelektrikliğe henüz geçiş sırasında, ferroelektrik olma eğilimi daha küçük hücre hacimleriyle durdurulduğunu, hücre hacminin büyütülmesiyle, CaTiO_3 ve SrTiO_3 'ün ferroelektrikliğe geçeceği gösterilmiştir. Hücre hacminin küçültülmesiyle BaTiO_3 'ta ferroelektrikliğin ortadan kalkacağı da gösterilmiştir.

Wang Y X. (2001), BaTiO_3 'ta, SrTiO_3 'ta ve CaTiO_3 'ta farklı davranışların kökeni bazı araştırmalara konu oldu. Bu araştırmalardan biri Wang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Çalışmalarında temel hesaplama yöntemini kullanarak CaTiO_3 'ün elektronik yapısını araştırdılar.

Masao ve arkadaşları, SrTiO_3 kristalinin deneysel ve teorik olarak enerji kayıp fonksiyonunu hesaplamışlardır. Teorik hesaplamaları temel ilke prensibine dayanan Wien97 programını kullanarak LDA yaklaşımıyla yapmışlardır. Deneysel olarak buldukları sonuçları teorik olarak hesapladıkları enerji kayıp fonksiyonu değerleriyle (20 eV) karşılaştırmışlardır (Arai ve ark., 2002).

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanan temel prensip metodu, yalıtkan materyallerin band aralıklarını yaklaşık olarak % 30-50 arasında daha küçük hesapladığını söylemişlerdir (Sham-1983, Peacock-2002).

Guo ve ark. (2003) SrTiO₃ ve Nb katkılı SrTiO₃ kristallerin elektronik ve optik özellikleri, atomik küresel yaklaşımlı ab initio lineer muffin-tin orbital (LMTO) metodu kullanılarak araştırmışlardır. Nb'nin konsantrasyonu değiştirilerek, SrTiO₃'ün denge örgü parametrelerini bulmuşlardır. SrTiO₃ ve Nb katkılı SrTiO₃'ün kompleks dielektrik sabitini, gelişigüzel faz yaklaşımını kullanarak hesaplamışlardır.

Mete ve ark. (2003), SrTiO₃ ve SrZrO₃ elektronik band yapısı, durum yoğunluğu, yük dağılımı ve yapısal özellikleri teorik ve nümerik olarak hesaplamışlardır. Yaptıkları bu çalışmada LDA yaklaşımlı pseudopotansiyel kullanarak kübik yapıdaki SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin sırasıyla örgü parametrelerini 3,878 ve 4,095 Å ve dolaylı yasak enerji aralığını ise 1,92 eV ve direkt 3,37 eV olarak hesaplamışlardır.

Piskunov ve ark. (2004) BTO (BaTiO₃), STO (SrTiO₃) ve PTO (PbTiO₃) perovskitlerin elektronik ve elastik özelliklerini LCAO aracılığı ile farklı yaklaşımlar hesaplamışlardır.

BaTiO₃ ile ilgili hem deneysel hem de teorik birçok kayda değer çalışma yapılmıştır. Bunun yanı sıra diğer perovskit malzemeler üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Fakat BaZrO₃ üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Bu malzemelerde sadece B tipi atom farklı olmakla değişik fiziksel özellikler sergilemektedirler. Ayrıca A tipi atomların farklı olduğu CaTiO₃ ve SrTiO₃'de de fiziksel özellikler farklı olmaktadır. Yalnız her ikisi de kuantum paraelektriktirler. Oysa BaTiO₃ ve SrTiO₃'de de yalnızca A tipi atomlar farklı olmasına rağmen BTO kuantum paraelektrik değildir. Bunların nedenlerini anlamak ve bu malzemelerde ferroelektrikliğin orijini hakkında bir fikir yürütmek bu malzemelerin fiziğinde önemli bir noktadır. Bizim anlayışımız bu malzemelerde ferroelektrikliğin orijini üzerine yapılacak tartışmanın yoğunlaştığı noktanın farklı olması gereklidir. Çünkü verilen sebepler birbirinden farklı ve ölçülebilir nicelikler değilmiş gibi gözükmektedir.

Örneğin bu tip malzemelerde, bağlanma ne tam iyonik ne tam kovalent, bundan dolayı bağlar hakkında yapılan yorumlar eksik kalmaktadır.

Gupta ve ark. (2004) seramik SrTiO₃ yapısını FPLAPW metodu kullanarak dielektrik fonksiyonun frekansa bağımlılığını hesaplamışlardır.

Dielektrik fonksiyonundan yararlanarak yansıtıcılık, kırılma indisi, sönüm katsayısı, soğurma katsayısı ve enerji kayıp fonksiyonunu hesaplamışlardır. SrTiO_3 için elde ettikleri sonuçları BaTiO_3 'le kıyaslamışlardır.

Ab initio yöntemiyle SrTiO_3 ve SrZrO_3 kübik yapıda kimyasal bağları analiz edilmiştir. Bu hesaplamalarda, Evarestov ve arkadaşları (2005) PBE-GGA şeklindeki yoğunluk fonksiyoneli kullanarak, LCAO ve PW hesaplamalarında kullanarak örgü parametresi ve elektronik özellikler (atomik yük, bağ özellikleri, polarizasyon katsayısı) belirlenmiştir. Hesaplamaları Crystal-2003 bilgisayar yazılım programıyla yapmışlardır.

Evarestov ve ark. (2005) yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak SrZrO_3 'ün dört değişik fazda ($\text{Pm}3\text{m}$, $\text{I}4/\text{mcm}$, Cmcm ve Pbnm) elektronik ve yapısal özellikleri hesaplamışlardır. Örgü parametrelerinin simülasyonunda düzlem dalga (PW) ve elektronik özelliklerde LCAO ve PW yöntemini kullanmışlardır.

Terki ve ark. (2005) Ab initio hesaplama yöntemiyle SrZrO_3 seramiklerinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir. Örgü parametresi, elastik sabitler, hacim modülü ve türevi gibi temel özellikler GGA yaklaşımını kullanarak hesaplamışlardır. Hesaplamalarda Wien2k yazılım programını kullanmışlardır.

Samantaray ve ark. (2005) SrTiO_3 kristalinin elektronik enerji band yapısı ve durum yoğunluğu, LDA ve DFT kullanılarak temel ilke yöntemiyle hesaplamışlardır. Hesaplamaları Castep yazılım programı ile yapmışlardır. SrTiO_3 'in hesaplanan band yapısı, enerji band aralığını Brillouin bölgesindeki Γ noktasında 1,92 eV olarak bulmuşlardır. Optik özellikleri Scissor yaklaşımı altında araştırmışlardır. Kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik özellikleri, dielektrik fonksiyonun sanal ve reel kısmından türetmişlerdir.

Shein ve ark. (2007) tam potansiyel FLAPW metotlu temel ilke metoduyla (Wien2k kodu) kübik yapıdaki SrZrO_3 kristalinin yapısal, elastik, kohesif enerjisi ve elektronik özelliklerini araştırmışlardır. Optimize edilen bu özellikleri SrTiO_3 ve TiO_2 ile de kıyaslamışlardır.

Xie ve ark. (2007) kübik SrTiO_3 kristalinin potansiyel enerji eğrisi ve örgü dinamiği, örgü hacminin bir fonksiyonu olarak yoğunluk fonksiyonel teorisiyle araştırmışlardır.

Hesaplamalarını Castep paket programıyla yapmışlardır. Denge hacminde (60,33 Å) ferroelektrik kararsızlığın olduğunu gözlemişlerdir. Farklı hacimlerde araştırılan fononların, ferroelektrik ve antiferrodistortive kararsızlıklar arasında rekabetin çıktığını bulmuşlardır.

VALİ (2008) yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisini kullanarak kübik yapıdaki SrZrO₃ 'ün optik dielektrik sabiti, Born efektif yükünü ve fonon spektrumunu hesaplamıştır. Hesaplamalarını ABİNİT yazılım programıyla yapmıştır. Değiş-tokuş enerji fonksiyonu olarak LDA yaklaşımını kullanmıştır.

Teorik olarak ortorombik yapıdaki SrTiO₃ kristalinin band yapısı ve dielektrik özelliklerini, ab initio yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak araştırmıştır (Vali–2008). Ortorombik fazdaki SrZrO₃ kristalinin 3,764 eV dolaylı ve 3,799 eV direkt band aralığına sahip olduğunu bulmuştur. Statik dielektrik sabitinin değerini ise 21,49 olarak hesaplamıştır.

Xie ve ark. (2008) kübik yapıdaki SrTiO₃ kristalinin örgü dinamiğini, temel ilke yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak kristal hacminin bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Hesaplama sonuçları Ti-O ve Sr-O etkileşimlerinin ferroelektrik Γ_{15} ve antiferrodistortive R_{25} fononlarının kararsızlıktan sorumlu olduğunu işaret etmişlerdir. SrTiO₃ ve BaTiO₃ arasındaki kararsızlıkları karşılaştırmışlar ve bu hesaplamaları LDA yaklaşımını kullanarak yapmışlardır.

Feng ve ark. (2008) kübik yapıdaki SrZrO₃ kristalinin kor seviyelerinin optik özellikleri FLAPW + puls yerel orbital metodunu kullanarak araştırmışlardır. Kübik yapıdaki SrZrO₃'ün örgü parametresi, dielektrik fonksiyonu, yansıtıcılık, soğurma katsayısı ve optik iletkenliğin reel kısmını hesaplamışlardır. Elektronik band yapısını ve durum yoğunluğunu kullanarak, SrZrO₃'ün optik özellikleri için bantlar arası geçişleri analiz etmişlerdir.

Tang ve ark. (2009) ortorombik yapıdaki SrZrO₃ ince filmi, MOD (metal organic decomposition) metoduyla üretmişlerdir. Bu ince film üzerinde yaptıkları optik ölçümlerde yüksek oranda geçirgenlik özelliği gösterdiği, geniş band aralıklı, filmin dielektrik kararlılığının mükemmel olduğu ve uygulamada elektro-optik materyal olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

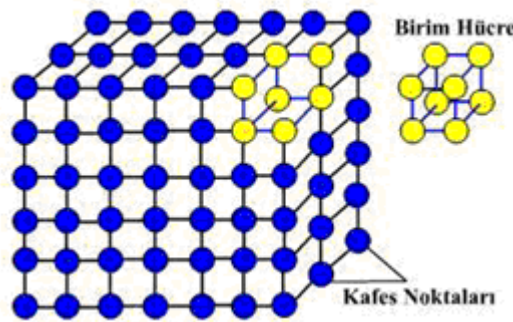
Teorik olarak temel ilke hesaplamasını kullanarak VASP simülasyon programı yardımıyla ortorombik yapıdaki SrZrO_3 'ün elektronik band yapısındaki değişimleri araştırmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Kristal, belirli bir yerleşim düzeni içerisinde bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta tekrarı ile oluşur. Kristal yapıda hemen dikkati çeken özellik simetridir. Bir kristali ele aldığımızda gerek dış görünüşünde, gerekse atomların iç yerleşiminde çok açık bir simetri özelliği vardır. Bu yüzden mesela, gazlarda kesinlikle kristal özellik bulunmaz. Çünkü bulunduğu dış kabın şekline göre şekil alan gazın içerisindeki atom ve moleküller gelişmiş güzel dağılım gösterirler. Benzer şekilde, sıvılar ve amorf yapılar da kristal özelliğe sahip olamazlar.

Üç boyutlu geometrik bir düzene göre atomların dizilimleriyle oluşan yapıya kristal örgü ya da kristal yapı denir. Kristal örgü içerisinde atomların dizilişi, kristal örgünün boyutu ve kristal örgünün şekli bir malzemenin kristal yapısını belirler. Kristal yapının tekrarlanan en küçük hacimsel birimine birim hücre adı verilir. Kristal örgü birim hücrelerin yan yana gelmeleriyle meydana gelir. Şekil 3.1. de bir kristal örgü ve birim hücresi gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Metal kristal örgüsü, birim hücresi ve örgü (kafes) noktaları

Kristal örgü içerisinde atomların bulunduğu yerlere örgü noktaları adı verilir. Atomlar birim hücrenin köşelerinde, merkezinde veya her bir yüzeyinde bulunabilir. Dolayısıyla atomların buldukları bu yerler örgü noktaları olarak adlandırılırlar.

Üç boyutlu bir kristalde bir örgü, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanabilir. Buna göre, atomların dizilişi bir \mathbf{r} konumlu yerde nasıl ise,

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1.)$$

olan \mathbf{r}' konumlu bir yerde de aynı olur. Buradaki n_1, n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Denklem 3.1. ile tanımlanan \mathbf{r}' noktaları kümesine örgü denir. Kristali iki ayrı parçadan meydana gelmiş gibi düşünebiliriz, örgü ve baz. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşur. Sembolik olarak

Kristal yapı= örgü+baz

şeklinde ifade edilebilir. Herhangi iki \mathbf{r} ve \mathbf{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vektörlerine *ilkel öteleme vektörleri* denir. Bu tanıma göre, kristalin yapıtaşı olabilecek en küçük hücre bu ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulur.

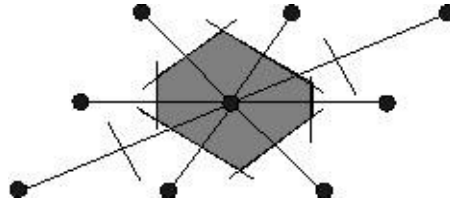
Öteleme, kristallerin önemli bir özelliğidir. Tüm öteleme seti uzayda bir örgü oluşturur ve bu uzaydaki bir örgü öteleme operasyonu

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.2.)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörle ötelenebilir. $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. İlkel hücre aynı zamanda en küçük hacimli hücredir. Eksenleri $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ olan bir paralelkenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği üzere

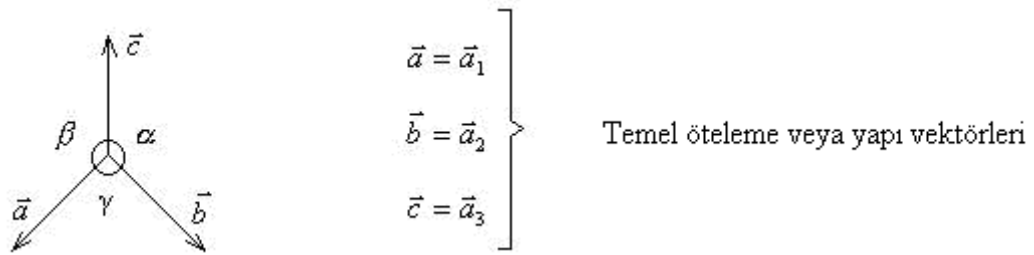
$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (3.3.)$$

şeklinde olur. İlkel hücre seçiminde başka bir hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. Bu hücre orijine göre simetriktir ve mümkün olan en küçük alanlı hücredir. Düzlemde böyle bir ilkel hücreyi kurmak için, merkez olarak bir örgü noktası seçilir ve bu noktadan öteki en yakın diğer örgü noktalarına bir doğru çizilir. Bu doğruların orta dikmeleri olan doğruları çizilir. Böylece oluşan en küçük hacimli bölge Wigner-Seitz ilkel hücresi olur (Kittel, 1996).



Şekil 3.2. Wigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996)

Hücresinin üç kenarının uzunluğu $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ve onların aralarındaki α, β, γ açılarının hepsine birim hücrenin örgü parametreleri denir. Şekil 1.1.'de bir birim hücrenin örgü parametreleri gösterilmektedir.



Şekil 3.3. x, y, z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücrenin, örgü parametrelerinin (kenar uzunlukları ve eksenler arası açılar) gösterilmektedir.

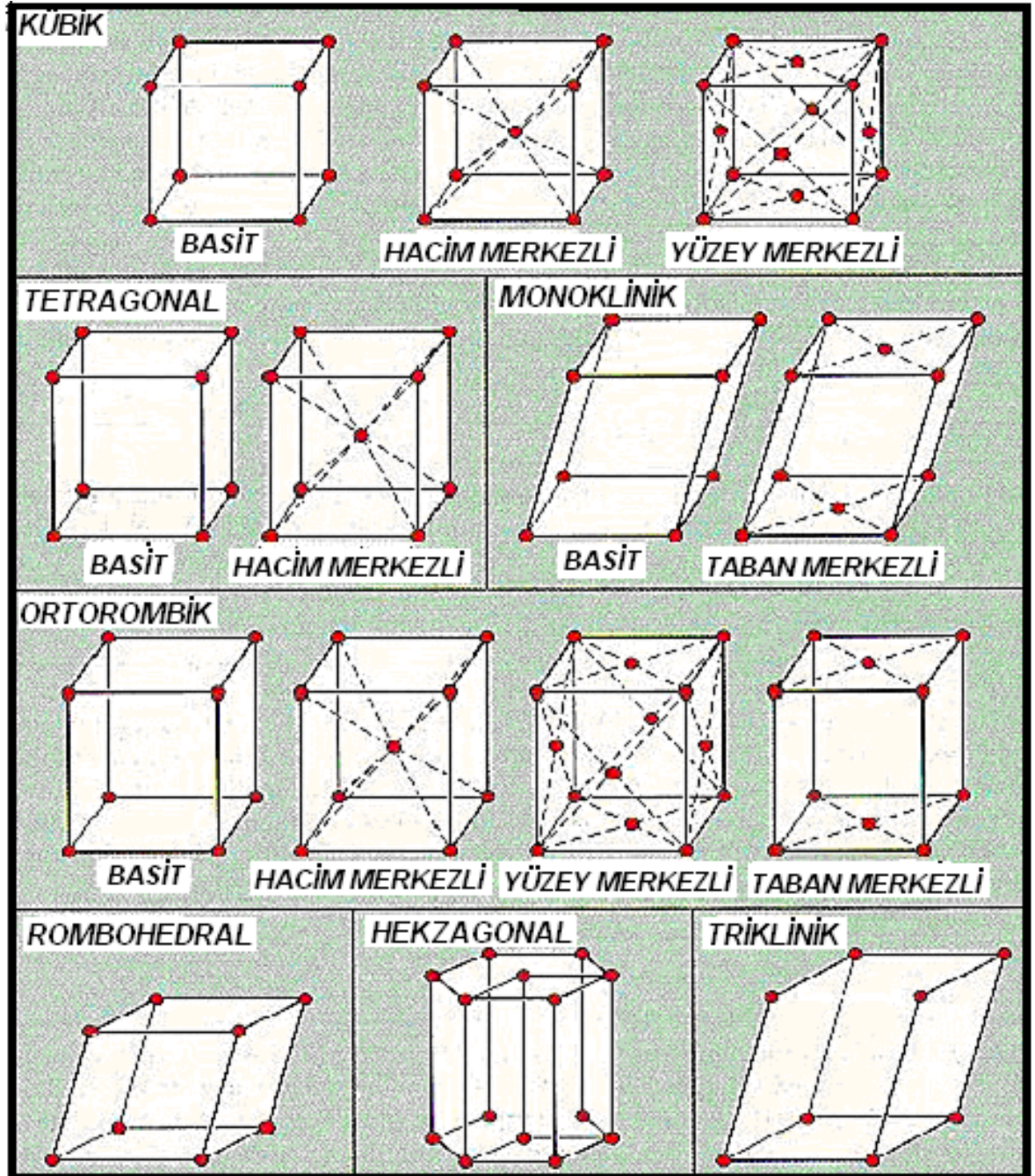
Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hegzagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi tespit edilmiştir. Bu yedi kristal sisteminde 14 çeşit Bravais örgü

tanımlanmaktadır ve geometrisi, şekil 3.3.'te gösterilmektedir. Çizelge 3.1.'de bu kristal sistemlerinin örgü parametreleri ve arasındaki ilişkiler gösterilmektedir (Kittel–1996).

Bu yedi kristal sisteminden bazılarının farklı kristal örgü tipleri olması nedeniyle, metallerde karşılaşılan toplam 14 adet kristal örgüsü vardır. Kübik kristal sistemin basit kübik, yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik olmak üzere üç farklı tipi vardır. Tetragonal kristal sistemin basit tetragonal ve hacim merkezli tetragonal olmak üzere iki farklı tipi vardır. Ortorombik kristal sistemin basit ortorombik, hacim merkezli ortorombik, taban merkezli ortorombik ve yüzey merkezli ortorombik olmak üzere dört farklı tipi vardır. Monoklinik kristal sistemin basit monoklinik ve taban merkezli monoklinik olmak üzere iki farklı tipi vardır.

Çizelge 3.1. Üç boyutta 14 örgü türü ve yedi farklı kristal sistemine ait kafes parametreleriyle aralarındaki ilişkiler

Kristal Sistemi	Kafes Parametreleri		
	Örgü Sayısı	Kafes kenarları arasındaki ilişki	Eksenler arası açı değerleri
Kübik	3	$ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 $	$a = b = g = 90^\circ$
Hegzagonal	1	$ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3 $	$a = b = 90^\circ, g = 120^\circ$
Tetragonal	2	$ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3 $	$a = b = g = 90^\circ$
Rombohedral	1	$ \mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_3 $	$a = b = g \neq 90^\circ$
Ortorombik	4	$ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3 $	$a = b = g = 90^\circ$
Monoklinik	2	$ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3 $	$a = b = 90^\circ \neq g$
Triklinik	1	$ \mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2 \neq \mathbf{a}_3 $	$a \neq b \neq g \neq 90^\circ$



Şekil 3.4. Yedi kristal sistemine ait toplam 14 farklı kristal örgü geometrisi

3.2. Ters Örgü Vektörleri

İlginç özelliklere sahip ve her birim hücredeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir $f(\mathbf{r})$ fonksiyonu periyodikliğe bağlıdır ve aynı öteleme vektörleri ile kendini tekrarlar. $f(\mathbf{r})$ fonksiyonu,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)) = f(\mathbf{r}) \quad (3.4.)$$

şeklinde yazılır. Burada \mathbf{T} bir öteleme vektörüdür. \mathbf{q} dalga vektörlü ters uzayda tanımlanmış Fourier bileşenleri yardımı ile böyle periyodik fonksiyonlar Fourier dönüşümüne açılabilirler. Fourier bileşenleri, periyodik $\Omega_{kristal}$ kristal hacmi $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller çok basitleşir. Bu nedenle her bir bileşen Born-Von Karmen periyodik sınır şartlarını sağlamalıdır.

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot N_1 \mathbf{a}_1) = \exp(i\mathbf{q} \cdot N_2 \mathbf{a}_2) \dots = 1 \quad (3.5.)$$

Böylece \mathbf{q} , her bir ilkel \mathbf{a}_i vektörü için $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{tam}{N_i}$ 'i ($tam = n_i, n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$) sağlayan vektörler setine sınırlanmış olur. Kristal hacmi ($\Omega_{kristal}$) çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur. Fourier dönüşümü,

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.6.)$$

olarak tanımlanır ve periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılır:

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots))} \\
&= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}
\end{aligned} \tag{3.7.}$$

Bütün $\mathbf{T}(n_1, n_2, \dots)$ ötelemeleri için, orta sıradaki tüm örgü noktaları üzerinden alınan toplam $\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \text{xtam}$ dışındaki tüm \mathbf{q} 'lar için sıfır olur. \mathbf{T}, \mathbf{a}_i ilkel ötelemenin tam katları olduğundan dolayı $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \text{xtam}$ olarak yazılabilir.

Ters örgüyü, \mathbf{q} 'nün bu şartını sağlayan Fourier bileşenleri seti oluşturur. İlkel öteleme vektörleri (\mathbf{a}_i) 'nin ters vektörleri \mathbf{b}_i olarak alındığından ($i = 1, \dots, d$)

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{3.8.}$$

şartını sağlar. Fakat $f(\mathbf{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni yani $\mathbf{q} = \mathbf{G}$ sağlar.

Burada \mathbf{G} , ters örgü uzayının örgü vektörüdür:

$$\mathbf{G}(m_1, m_2, \dots) = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + \dots \tag{3.9.}$$

Burada $m_i, i = 1, 2, \dots, d$ tamsayılardır. Periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü her bir \mathbf{G} için,

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tag{3.10.}$$

şeklinde yazılabilir. Aynen a_{ij} matrisinde olduğu gibi bir kare matris $b_{ij} = (b_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa ilkel vektörler birbirlerine aşağıdaki gibi bağlı olurlar.

$$b^T a = 2pl \rightarrow b = 2p(a^T)^{-1} \quad \text{veya} \quad a = 2p(b^T)^{-1} \quad (3.11.)$$

\mathbf{a}_i ve \mathbf{b}_i vektörleri arasında sık kullanılan bağıntılar da vardır. Bunlar $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ için

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (3.12.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_c ,

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \quad (3.13.)$$

olarak tanımlanan hacim ifadesidir. $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ bağıntıları ters örgünün yer değiştirme vektörleridir. Ters örgünün hacmi ise,

$$V_c' = |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| \quad (3.14.)$$

şeklinde verilir. Basit kübik örgünün ters örgüsü de, bir kenarı $2p/a$ olan bir örgüdür. Yüzey merkezli (*fcc*) ve hacim merkezli (*bcc*) kübik örgüler de birbirinin ters örgüsüdür.

Basit kübik, basit hekzagonal, yüzey merkezli kübik ve cisim merkezli kübik örgüler için ilkel vektörler, a birimlerinde,

<i>Basit Kübik</i>	<i>Basit Hex.</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	
$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$	$(1,0,0)$	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	
$\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	(3.15.)
$\mathbf{a}_3 = (0,0,1)$	$\left(0, 0, \frac{c}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$	

şeklinde verilir. Yukarıda verilen üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerin ilkel vektörleri, $2\pi/a$ birimi ile,

<i>Basit Kübik</i>	<i>Basit Hex.</i>	<i>fcc</i>	<i>bcc</i>	
$\mathbf{a}_1 = (1,0,0)$	$\left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,1,-1)$	$(0,1,1)$	
$\mathbf{a}_2 = (0,1,0)$	$\left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0\right)$	$(1,-1,1)$	$(1,0,1)$	(3.16.)
$\mathbf{a}_3 = (0,0,1)$	$\left(0, 0, \frac{a}{c}\right)$	$(-1,1,1)$	$(1,1,0)$	

şeklinde verilir.

3.3. Brillouin Bölgesi ve İndirgenmeyen Brillouin Bölgesi

Bir Brillouin bölgesi (BZ) ters örgüde Wigner-Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Başlangıç noktasından çıkan ters örgü vektörlerinin orta noktasına dik olacak şekilde geçirilen düzlemler tarafından tamamen kapatılan en küçük hacim

birinci Brillouin bölgesidir. BZ üzerinden alınan integraller, sadece indirgenmeyen Brillouin bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamlar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (3.17.)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \quad (3.18.)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_k} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n \mathbf{r} + t_n) \quad (3.19.)$$

şeklinde yazılabilir. Hesaplamaları simetri işlemleri kullanarak basitleştirmek mümkündür. Örneğin, kübik kristallerde 48 tane simetri işlemi vardır. Bu nedenle IBZ, BZ'nin $\frac{1}{48}$ 'i olur. $N_i = 2$ ile tanımlanan bir setin BZ içinde $2^3 = 8$ tane nokta vardır ve bu IBZ içinde 1 tek noktaya indirgenir. Benzer şekilde BZ içinde $N_i = 4$ ile tanımlanan bir sette $4^3 = 64$ tane nokta vardır ve bu IBZ içinde 2 noktaya indirgenir. $N_i = 6$ ile tanımlanan sette BZ içinde $6^3 = 216$ tane nokta vardır ve bu IBZ içinde 10 noktaya indirgenir.

Örneğin, *fcc* için 2 nokta seti $\left(\frac{2p}{a}\right)\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ ve $\left(\frac{2p}{a}\right)\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ olarak alındığında özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru verdiği görülmüştür. Pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında 10 nokta setinin yeterli olduğu görülmüştür (Martin, 2004).

3.4. Çok Parçacık Problemi

Atomlar, moleküller ve katılar gibi çok parçacıklı sistemlerin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi, geçen yüzyılda fiziğin ve kimyanın en önemli ve en zor problemlerinden biri olmuş ve bu yöndeki çabalar günümüzde de yoğun bir şekilde devam etmektedir. Adı geçen bu sistemlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini tam olarak tanımlamak, elektronik yapılarını belirlemeyi gerektirmektedir. Bu çok karmaşık bir iştir. Elektronların de Broglie dalga boyu ile aralarındaki mesafeler karşılaştırılabilir olduğunda kuantum etkiler ortaya çıktığından madde içindeki elektronları tanımlamak için kuantum mekaniğinin yasalarını kullanmak gerekir. Ayrıca elektronların sayısı arttıkça, birbirleriyle olan ilişkileri karmaşıklaşmaktadır. Sonuç olarak madde içindeki elektron sistemi bir kuantum sistemi olarak ele alınmak zorundadır. (Akkuş, 2007)

Genel olarak çok parçacık problemini çözmek için kullanılan üç yöntem bulunmaktadır:

1. Dalga fonksiyonları metodu. Bu yöntem çeşitli yaklaşımlar altında çok elektron dalga fonksiyonunu bulmaya dayanır.
2. Green fonksiyonları yöntemi.
3. Elektronik yoğunluk metodu. Bu yöntemde başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğu kullanılır.

Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından temelleri atılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) temel durumdaki herhangi bir elektronik sistem için çok elektron dalga fonksiyonunu kullanmaz bunun yerine başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğunu kullanır.

Sunulan bu tez çalışmasında üçüncü yöntem kullanılmıştır. Zamandan bağımsız bir kuantum sistemini çözmek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$\hat{H}y(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) = Ey(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) \quad (3.20.)$$

çözülmesi gerekir. Bu denklemde \hat{H} ; kuantum sisteminin Hamiltonyeni, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)$, çok parçacık dalga fonksiyonu, E sistemi toplam enerjisidir. Az sayıdaki basit sistem için bu denklemin analitik olarak çözümü mümkündür. Biraz daha karmaşık sistemler için de bazı nümerik çözümler yapılabilmektedir. Fakat elektron sayıları fazla olan atomlarda, büyük moleküllerde, katılarda nümerik ve analitik çözümler imkansızdır. Bunun sebebi problemin çok karmaşık olmasıdır. Bu karmaşık problemi kolaylaştırmak için ilk yaklaşımı Born-Oppenheimer yapmıştır. Bu yaklaşıma göre elektronlar iyonlara göre hafiftir ve elektronların hareketi iyonların hareketiyle karşılaştırıldığında çok hızlı parçacıklardır, bundan dolayı iyonlar elektronların anlık pozisyonlarından etkilenmezler. Fakat elektronların ortalama hareketlerinden etkilenebilirler. Böylece iyon pozisyonları elektronların tek tek hareketlerinden etkilenmez, elektronların oluşturduğu ortalama altında hareket edebilirler. Bu yaklaşım yaygın olarak kullanılmasına rağmen her durumda geçerli değildir. Çekirdek ile elektron hareketi birbirinden ayrılmadığında bu yaklaşım geçersizdir.

3.4.1. Hartree Yaklaşımı

Elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}_e \psi_e = E \psi_e \quad (3.21.)$$

şekindedir. Burada elektronik hamiltoniyen şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (3.22.)$$

Hartree (1928), çözülmesi mümkün olmayan elektronik Schrödinger denklemini basitleştirmek için bir metot ileri sürdü. Bu metot ile çok-elektron Schrödinger denklemi, tek-elektron Schrödinger denklemine dönüştürülerek daha

basit bir hale getirilmiştir. Bu yapılırken Schrödinger denkleminde ayrı ayrı elektron-elektron etkileşmelerinin toplamı eklenmezken, bir elektron üzerine diğer elektronların ortalama etkisi denkleme eklenir.

Hartree yaklaşımında (Hartree, 1928) çok elektronlu dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır bu durumda dalga fonksiyonu,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod \quad (3.23.)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.24.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i. elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (3.25.)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Denk. 3.23.'den yararlanarak iyon ve Hartree potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} \quad (3.26.)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' \frac{r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.27.)$$

şeklinde ifade edilir. i. elektrona etkiyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi

$$r(\mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (3.28.)$$

şeklinde verilir.

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \quad (3.29.)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyenin Denk. 3.24. ile alınan beklenen değerini (toplam enerjiyi) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}') = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}') \quad (3.30.)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.30. orbitaller için öz uyumlu çözüldüğü zaman Denk. 3.24. ile sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır. Bu yöntemde değiş-tokuş korelasyon etkileri hesaba katılmadığı için günümüzde oldukça az kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemin Pauli dışarlama ilkesini sağlamaması yöntemin diğer bir kusurudur.

3.4.2. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree-Fock yaklaşımı (Fock, 1930) etkileşmeyen elektron orbitallerine karşı gelen dalga fonksiyonlarını temsil eden bir yöntemdir. Sistemin antisimetri özelliğini de sağlayacak bir dalga fonksiyonu belirlenir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.31.)$$

şeklinde tanımlanır. Denk.3.31.'i sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı (Slater, 1930) ile verilir determinant,

$$D(r_1, r_2, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} y_1(r_1) & y_1(r_2) & \mathbf{L} & y_1(r_N) \\ y_2(r_1) & y_2(r_2) & \mathbf{L} & y_2(r_N) \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} \\ y_N(r_1) & y_N(r_2) & \mathbf{L} & y_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (3.32.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $y_i(r_j)$ tek elektron dalga fonksiyonudur. Bununla birlikte denklemler Hartree metodundan daha karmaşıktır ve yeni bir terim (Elektron değiş-tokuş) içermektedir. Denk. 3.30.'a benzer olan Hartree-Fock denklemi de enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Denk. 3.32.'deki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir ve

$$e_i y_i(\mathbf{r}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) \right] + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j d_{s_i s_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.33.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir ve s_i ile s_j spinleri aynı olduğundan sıfırdan farklıdır. Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması bu yöntemi avantajlıdır. Ancak Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki ilişkiyi göz önünde bulundurmaz. Bununla birlikte değiş-tokuş teriminin yerel olmaması Hartree-Fock denkleminin çözümünü çok zor bir hale getirmektedir ve hesaplanması yoğunluk fonksiyoneli teorisine göre oldukça uzundur.

3.4.3. Korelasyon Enerjisi

Hatree-Fock teoremi, elektronik dalga fonksiyonunu tek bir determinant ile verdiği için tam bir teori değildir. Çünkü tek bir determinant, elektronlar sistemi için mümkün izinli dalga fonksiyonlarının ancak bir alt setini oluşturabilir. Bunun olabilmesi ancak etkileşmeyen elektronlar sisteminde mümkündür.

Gerçek sistemlerde elektronların hareketleri, öz-uyumlu alanın tanımladığı ortalama alanındakinden daha uyumlu olduğundan dolayı Hartree-Fock teorisinin kaçırdığı etkileşim enerjisi korelasyon enerjisi olarak adlandırılır (Löwdin, 1959).

Korelasyon enerjisi

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (3.34.)$$

şeklinde verilir. Burada E_0 temel durum enerjisi ve E_{HF} Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi varyasyonel metotla hesaplandığından dolayı $E_{HF} \geq E_0$ eşitsizliği daima geçerlidir. Bu nedenle korelasyon enerjisi negatif olur.

3.4.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişimi Enerjisi

L. Thomas ve E. Fermi tarafından 1927'de öne sürülen yarı klasik bir yaklaşımdır (Thomas, 1927; Fermi, 1928). Thomas-Fermi teorisi olarak adlandırılan bu teoride başlangıç noktası çok-elektron dalga fonksiyonu değil de elektron yoğunluğuydu. Birkaç yıl sonra Dirac (1930) bu teoriye değişim terimini ekledi.

Thomas ve Fermi çok-elektron dalga fonksiyonu kullanarak elektronlar sistemi için Schrödinger denklemini çözmek yerine elektron yoğunluğunu kullanarak tüm terimleri elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılan sistemin enerjisi minimize edilir. Elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E^{TF} [n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + C_k \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.35.)$$

şeklinde verilir. Burada birinci terim sadece elektrostatik enerjiden kaynaklanan elektron-elektron etkileşim enerjisidir. İkinci terim homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli, son terim ise iyon-elektron arasındaki elektrostatik çekim enerjisidir.

Dirac (1930), Thomas-Fermi teorisine bir değişim terimi ekledi. Thomas-Fermi-Dirac teorisinde, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak enerji,

$$E^{TFD}[r(\mathbf{r})] = E[r(\mathbf{r})] - \frac{3}{4} C_e \int r^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.36.)$$

şeklinde yazılır (Lieb, 1981). Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimi olarak adlandırılan değiş-tokuş enerjisidir ve C_e pozitif bir sabittir. Thomas-Fermi teorisi önemli bir ilk adım olmasına rağmen, doğruluğu sınırlıdır. Çünkü Hartree-Fock teorisinde öngörülen bir atomun değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. Değiş-tokuş enerjisi 1928'de Dirac tarafından eklenmiş ama yinede teori pek çok uygulamada tam doğru sonuçlar vermemiştir.

3.4.5. Düzlem Dalga Formülasyonu

3.4.5.1. Bloch Teoremi

İyonlar ideal bir kristalde periyodik bir süzene sahip oldukları için bir elektronun bulunduğu iyonik $V(\mathbf{r})$ potansiyeli,

$$v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.37.)$$

özelliğine sahiptir. Burada \mathbf{R} herhangi bir örgü vektörüdür. Bloch teoremi şu şekilde ifade edilir: Periyodik bir potansiyelde tek elektron Hamiltonyeninin özfonksiyonları, bir düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı olarak yazılabilir (Ashcroft-Mermin, 1976):

$$\Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = u_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.38.)$$

Tüm \mathbf{R} örgü sabitleri için,

$$u_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = u_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.39.)$$

şartı sağlanır. Burada n band indisi, \mathbf{k} birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Denk. 3.39. şartı Denk. 3.38.'de yazıldığında,

$$\Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (3.40.)$$

elde edilir.

3.4.5.2.Brillouin Bölgesinde Özel k –Noktaları

Kristallerde birçok hesaplama (örneğin, toplam enerji) dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu oldukça zor bir iştir. Çünkü söz konusu fonksiyonun her bir noktasında değerini bilmek gereklidir. Bununla birlikte gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da \mathbf{k} noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın \mathbf{k} noktalarında hemen hemen aynı olduğundan çok sayıda \mathbf{k} noktasının yerine sadece bir tek \mathbf{k} noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Dolayısıyla tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda \mathbf{k} noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Chadi-Cohen, 1973; Monkhorst-Pack, 1976). Bu metotlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.4.5.3.Düzlem Dalga Baz Setleri

Düzlem dalgalar periyodik katıların hesabı için idealdir ve *ab-initio* kodlarında baz setleri olarak kullanılır. Düzlem dalgalar, elektronik durumların fiziksel bir portresini elde etmek için normal uzaya veya ters uzaya transfer edilmelidir. Bu işlem Fourier dönüşümleri ile oldukça verimli şekilde yapılabilir.

Pseudo-Potansiyel Yaklaşımında, periyodik sınır koşulları altında doğru bir hesaplama yapılabilmektedir. Periyodik bir sistem içinde elektronik dalga fonksiyonu her bir \mathbf{k} noktasında Bloch teoremine göre,

$$y_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = j_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.41.)$$

şeklinde açılabilir. Burada n bant indisi, \mathbf{k} birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörü ve $j_{nk}^{\mathbf{r}}$ ise kristal örgünün periyoduna sahip bir fonksiyondur.

Düzlem dalga gösterimi

$$j_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,k,\mathbf{G}}^{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.42.)$$

şeklinde verilebilir. Burada Ω ilkel birim hücrenin hacmidir. Denk. 3.42. dalga fonksiyonun farklı karmaşık Fourier setleridir.

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir \mathbf{k} noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Payne ve Ark, 1992):

$$\Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,k+\mathbf{G}}^{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.43.)$$

Bu ifadeden anlaşıldığı üzere elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga gerekmektedir.

Hesaplamlarda düzlem dalga setine sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilerek bir sınırlama getirilir:

$$\frac{h^2}{2m} \left| \mathbf{k} + \mathbf{G} \right|^2 \leq E_{cut} \quad (3.44.)$$

Hesapların doğruluğu E_{cut} (cut-off) enerjisi denilen terim ile yapılır. Bazı setlerinin boyutları E_{cut} enerjisi ile tanımlanır.

3.5.Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorininin (DFT) temelleri Hohenberg-Kohn (1964) ve Kohn-Sham (1965) tarafından geliştirildi. Hohenberg ve Kohn yapmış oldukları çalışmada, geleneksel yöntemlerle katı veya molekülün enerjisini hesaplamak için kullanılan çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını temel değişken olarak almanın, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, dalga fonksiyonunun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel değişken olarak almışlardır. DFT' nin kullandığı yaklaşımda temel değişken olarak, çok-parçacık dalga fonksiyonu yerine, tek parçacık yoğunluğu kullanılır. $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu sadece üç tane uzaysal koordinatın (dalga fonksiyonunun yada N tane koordinatın değil) fonksiyonu olduğundan, DFT çok büyük sistemleri bile hesaplama kolaylığı getirir.

Çok parçacıklı bir sistemde r noktasında $V_{du}(\mathbf{r})$ potansiyeline sahip olan N tane elektron olsun. Bu sistem için Hamiltonyen,

$$H = \sum_i \left(\frac{-h^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{du}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.45.)$$

ile verilir. Hamiltonyeni Denk. 3.45. ile verilen N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemi, N tane tek elektron Schrödinger denkleminde indirgenmiş

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.46.)$$

şeklinde verilir. Buradaki $\Psi_i(\mathbf{r})$ 'ler tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(\mathbf{r})$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren terimidir.

$$V(\mathbf{r}) = V_{du}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.47.)$$

Burada $V_{du}(\mathbf{r})$ iyonlarla olan etkileşimi, $V_H(\mathbf{r})$ diğer elektronlarla olan etkileşimi, $V_{XC}(\mathbf{r})$ ise değiş-tokuş korelasyon etkileşimini gösterir.

Hohenberg ve Kohn DFT' yi homojen olmayan elektron gazının taban durumunu belirlemek için geliştirmişlerdir (Hohenberg ve Kohn, 1964). Bu sistemde parçacık yoğunluğu,

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \mathbf{K} \mathbf{r}_N \quad (3.48.)$$

şeklinde verilir. Burada Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Kohn ve Sham (Fermi, 1928), Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) teoremini kullanarak, enerji fonksiyonelin minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen denklemleri

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{du}(\mathbf{r}) \quad (3.49.)$$

şeklinde ifade etmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n(\mathbf{r})] + V_{du}(\mathbf{r}) \quad (3.50.)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$r(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.51.)$$

şeklinde verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk} + \epsilon(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.52.)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem öz uyumlu çözümlenmelidir. Bunun için verilen başlangıç yoğunluğundan V_{etk} hesaplanır. V_{etk} Denk. 3.52.'de yazılarak Ψ_i 'ler elde edilir. Bulunan Ψ_i 'ler ile Denk. 3.51.'den yeni yoğunluk elde edilir. Hesaplamalar tamamlandığında elde edilen yoğunluk Denk. 3.49.'da yazılarak sistemin taban durum enerjisi elde edilmiş olacaktır.

Yöntemin kesinliğini bozan etken Denk. 3.49.'da verilen E_{XC} terimidir. Bu terimin formu bilinmediğinden, yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Bunun için iki yaklaşım kullanılmaktadır. Bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation, "LDA") diğeri ise genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımıdır (generalized gradient approximation, "GGA"). DFT için bazı özellikler;

1. Orijinal DFT bir taban durumu teorisidir.
2. DFT, uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir.
3. DFT, açık kabuklu sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir.
4. Hybrid DFT / Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
5. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT toplam elektron yoğunluğu tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu durumda tek elektron dalga fonksiyonları Hartree-Fock teorisindekilerle benzerlik gösterir. DFT, bizi Hartree-Fock yaklaşımındaki benzer moleküler orbital (MO) tasvire götürür. LDA veya Hartree-Fock yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuçlar verdiği çok da açık değildir.

LDA'ya göre elektronlar arasındaki çok cisim etkileşimleri atomlar arası mesafenin birkaç katı kadarsa o zaman Hartree-Fock yaklaşımı daha iyi sonuçlar verir.

Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlarda kullanılan matematik objeleri çok cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedirler. Fakat bu çok-cisim etkileri daha kısa-erişimli karakterde ise, o zaman LDA yaklaşımı daha uygun olmaktadır. Bu durumda, belki atomlar arası mesafeden daha küçük olan bu kısa erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır.

3.5.1.Hohenberg-Kohn Teoremleri

Bir fonksiyonu reel veya karmaşık sayılara dönüştürebilen bağıntılara fonksiyonel denir ve genellikle köşeli parantezle ifade edilir.

$$F[f] = \int g(f(r))dr \quad (3.53.)$$

Bu ifadede $g(x)$ iyi tanımlanmış bir fonksiyondur.

Hohenberg ve Kohn (1964), Thomas-Fermi modelini araştırırken $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu varyasyonel bir yöntem geliştirdiler ve iki önemli teoremin ispatını verdiler. Bu yöntemde, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli vardı ve esas iş bu fonksiyoneli tanımlayabilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek kolaylaşıyordu.

1. Teorem: Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelindeki elektronlar sistemi için bu dış potansiyel bir sabit ile $n(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenir.

1. Teoremin sonucu: Sistemin Hamiltoniyeni, enerjiyi sadece kaydıracak bir sabit dışında tamamen belirlenmiş olacağından, sistemin çok-elektron dalga fonksiyonu ve diğer özellikleri tamamen belirlenebilir.

2. Teorem: Tüm elektron sistemleri için, $n(\mathbf{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\mathbf{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $V(\mathbf{r})$ dış potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $n(\mathbf{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur.

2. Teoremin sonucu: $E[n(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları başka yollarla belirlenmelidir.

Büyük bir kapalı kutu içinde, bir $V(\mathbf{r})$ dış potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb itmelerinin etkisi altında hareket eden keyfi sayıdaki bir elektron topluluğu ele alınır ve temel durumun dejenere olmadığı varsayılırsa, sistemin hamiltoniyeni denklem 3.54.'deki gibi olacaktır:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (3.54.)$$

Burada, atomik birimlerde,

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{y}}^* (\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{y}} (\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.55.)$$

$$V = \int V_{du}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{y}}^* (\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{y}} (\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.56.)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \nabla_{\mathbf{y}}^* (\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{y}}^* (\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{y}} (\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{y}} (\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.57.)$$

şeklindedir. temel durumunda elektronik yoğunluk, Ψ

$$n(\mathbf{r}) = (\Psi, \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \mathbf{y}(\mathbf{r}) \Psi) \quad (3.58.)$$

ile verilir ve bu yoğunluğun $V_{du}(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olacağı açıktır. Ψ , $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşim enerjileri de $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyoneli dirler:

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + V_{ee}) \Psi) \quad (3.59.)$$

Burada $F[n(\mathbf{r})]$, keyfi sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan evrensel fonksiyoneldir. Bunun yardımıyla verilmiş bir $V_{du}(\mathbf{r})$ için enerji fonksiyoneli tanımlanabilir:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int V_{du}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.60.)$$

Buradan açıkça görüldüğü gibi doğru $n(\mathbf{r})$ için $E[n(\mathbf{r})]$ temel durum enerjisi E' 'ye eşittir. Eğer $F[n(\mathbf{r})]$ biliniyorsa ve n 'nin yeterince basit bir fonksiyonu ise verilmiş bir dış potansiyelde temel durum enerjisini ve yoğunluğu belirlemek oldukça kolay olacaktır. Çünkü bu durumda yapılacak tek şey 3-boyutlu yoğunluk fonksiyonunun bir fonksiyonelinin minimizasyonudur.

Dolayısıyla yoğunluk fonksiyoneli yöntemlerinde çok elektron problemlerinin karmaşıklığının büyük bir kısmı evrensel fonksiyonelin belirlenmesi ile ilişkilidir.

3.5.2.Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham (1965) çok-elektron sistemleri için, değişim ve korelasyon etkilerini de içeren, Hartree-Fock denklemlerine benzer öz-uyumlu denklemler için bir formülasyon verdiler. Bu formülasyonda reel ve etkileşen bir elektronlar sistemi, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde

hareket ettirilir. Bu potansiyel “Kohn-Sham tek-parçacık potansiyeli” dir. Birbirleriyle etkileşmeyen parçacıklar için Hamiltonyen ifadesi,

$$H_s = T + V_{du} \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{du}(\mathbf{r}_i) \right) \quad (3.61.)$$

şeklinde verilir. Burada Denk. 3.61.’de yer alan dalga fonksiyonu

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \mathbf{K} \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.62.)$$

şeklindedir. Tek parçacık için Schrödinger denklemi

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{du}(\mathbf{r}_i) \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.63.)$$

şeklindedir. Fermiyon dalga fonksiyonlarının simetri özelliklerini düşünecek olursak, sistem için kesin sonuçlar Slater determinantı ile belirlenir. Bu durumda elektron yoğunluğu,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.64.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada N en düşük enerji seviyesi üzerinden toplamdır. Kohn-Sham denklemlerini elde etmek için,

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (3.65.)$$

yazılabilir. Burada $T_s[n]$ etkileşen parçacıkların dikkate alınmadığı sistemin kinetik enerjisidir. $T_s[n]$ fonksiyonu bir sistemin toplam enerjisini belirtmek için kullanılabilir. Bu durumda enerji,

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{du}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.66.)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği Euler denklemini kullanarak tekrar yazdığımız zaman,

$$\frac{dT_s[n]}{dn(\mathbf{r})} + V_{du}(\mathbf{r}) = m \quad (3.67.)$$

eşitliği elde edilir. Burada m maddenin elektrokimyasal potansiyelini temsil eder. Taban durum yoğunluğunu elde etmek için bu denklem kullanıldığında, tüm taban durum özellikleri hesaplanabilir. Yukarıdaki sistemde Schrödinger denklemi,

$$H = T + U + V_{du} \quad (3.68.)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (3.69.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V[n]$ zamana bağlı bilinmeyen bir fonksiyon, $T_s(n)$ ise etkileşmeyen sistem için kinetik enerjidir. Notasyon kullanıldığı zaman,

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = \frac{dV[n]}{dn(\mathbf{r})} \quad (3.70.)$$

şeklinde yazılır. Yukarıdaki Euler denklemi

$$\frac{dT_s[n]}{dn(\mathbf{r})} + V_{etkin}(\mathbf{r}) = m \quad (3.71.)$$

şeklinde gösterilebilir. Denk. 3.69.'daki Schrödinger denklemi ile Denk. 3.71. karşılaştırılabilir ve Denk 3.71.'deki Euler denkleminin sonuçları

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.72.)$$

şeklindedir. Burada $\Psi_i(\mathbf{r})$ 'nin diferansiyel denklemi sağlaması gerekir. Bu durumda

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{etkin}(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.73.)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.70., 3.72. ve 3.73. eşitlikleri Kohn-Sham eşitlikleri olarak adlandırılır. Bu eşitlikler yardımıyla taban durumunda bulunan, etkileşen çok cisim sistemi için taban durum yoğunluğu bulunabilir. V_{etkin} etkin potansiyel Değiş-tokuş ve korelasyon enerji E_{XC} cinsinden

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = e f(\mathbf{r}) + \frac{dE_{xc}[n]}{dn(\mathbf{r})} \quad (3.74.)$$

şeklindedir. Burada E_{XC}

$$E_{XC}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{du}[n] - H[n] \quad (3.75.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada sadece $V_{du}[n]$ bilinmez.

3.5.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli

DFT 'nin başarısında değiş-tokuş korelasyon potansiyeli “ V_{XC} ” önemli yer tutar. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi bize değiş-tokuş potansiyelini verir ve

$$\frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (3.76.)$$

şeklinde ifade edilir. Homojen elektron gazında bu, elektron yoğunluğunun değerine bağlıdır.

Homojen olmayan bir sistemde ise \mathbf{r} noktasındaki potansiyelin değeri, hem yoğunluğun değerine hem de \mathbf{r} 'ye yakın olan değişime bağlıdır. Bundan dolayı yoğunluğun keyfi mertebeli gradyenti üzerinden açılımı olarak değiş-tokuş korelasyon potansiyeli

$$V_{XC}[n] = V_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla(\nabla n(\mathbf{r})), \mathbf{K}] \quad (3.77.)$$

şeklinde yazılabilir. Enerji fonksiyonelinin tam olarak doğru formunun bilinmemesi dışında, yoğunluk gradyentinin eklenmesi DFT denklemlerinin çözümünü zor hale getirmektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, \mathbf{r} de sadece yoğunluk değerine bağlı olduğunu kabul ederek, bu katkı basit şekilde elde edilir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisini,

$$E_{XC} = \int n(\mathbf{r}) e_{XC}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.78.)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada E_{XC} , $n(\mathbf{r})$ yoğunluklu homojen elektron gazının her bir parçacığının değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. LDA elektron yoğunluğunun çok hızlı olarak değişmediği sistemlerde çok iyi sonuç verir çünkü LDA, homojen elektron gazları için tam olarak doğrudur. Değiş-tokuş enerjisine değiş-tokuş etkileri,

$$e_{XC}[n] = C \times n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (3.79.)$$

şeklindeki ifade ile dahil edilir. Burada C bir sabit ve değeri, $C = -3/4 \left(\frac{3}{p} \right)^{1/3}$ dür.

LDA spin-polarize DFT haline farklı forma sahip olur Denk. 3.78.'deki değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{XC}[r_{\uparrow}, r_{\downarrow}] = C_1 \times \int [r_{\uparrow}^{4/3} + r_{\downarrow}^{4/3}] \quad (3.80.)$$

şeklinde ifade edilir. C_1 , Denk. 3.79.'daki sabit ile yaklaşık aynı ve $C = -3/2 \left(\frac{3}{4p} \right)$ dir. Bu ifade değiş-tokuş çiftlenmesini katmak üzere, sadece paralel spin çiftleri arasındaki etkileşimleri içerir. Bazı materyallerin yoğunluk gradyentleri büyük değerlere sahip olduğu için bu yerel yaklaşımların dışında, çok sayıda yerel olmayan yaklaşımlar da önerilmiştir. Fakat LDA çoğu zaman, gradyent küçük olmasa da iyi sonuçlar vermektedir. GGA yoğunluğun uzaysal değişimini hesaba katan yaklaşımlardır. GGA bazı sitemlerde LDA dan daha iyi sonuç verir, pek çok sistemde toplam enerjiyi ve bağ uzunluklarını daha iyi tahmin ettiği görülmüştür.

3.5.4.Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri

Değişim-korelasyon fonksiyoneli, homojen elektron gazı için Thomas-Fermi kinetik enerji ve Dirac değişim enerji fonksiyonelleri gibi kesin olarak türetilbilseydi DFT en kullanışlı teori olacaktı. Bu şimdilik ümit verici olarak görülmemektedir. Dalga fonksiyonu metotlarındaki gibi yaklaşımların sistematik gelişmeleri için formüllere sahip olunsaydı DFT hemen hemen mükemmel bir teori olacaktı. Prensip olarak Göring-Levy pertürbasyon teorisi (Göring ve Levy, 1993, 1994) ve ab-initio (Ivanov ve Bartlett, 2001; Grabowski ve ark, 2002; Ivanov ve ark, 2003) bu tür formüller önermişlerdir. Fakat bu yaklaşımlarda, evrensel yoğunluk fonksiyoneli fikrinden vazgeçilmiştir ve dalga fonksiyonu tekniklerinden hemen hemen farklıdır.

Genel olarak değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için çözmenin birçok yolu vardır. Genelleştirilmiş Gradyent (GGA) ve Yerel yoğunluk (LDA) yaklaşımı bunların en önemlileridir.

3.5.4.1.Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımları (GGA)

Bazı malzemelerde yoğunluk gradyentinin büyük olması nedeni ile yerel yaklaşımların yanında pek çok yerel olmayan yaklaşımlarda bulunulmuştur. Fakat LDA çoğu zaman iyi sonuçlar verir.

Uzaysal yoğunluk değişimini işlemlere dahil eden yaklaşımlara GGA denir. Bu yaklaşım bağ uzunlukları ve toplam enerjiyi iyi tahmin etse de birçok sistemde GGA, LDA'dan daha iyi sonuç vermez. GGA sayesinde yeni fonksiyonlar geliştirilmiştir.

GGA'da spin polarizasyonu olmayan sistemler için değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.81.)$$

şeklinde ifade edilir. GGA'yı kurarken tam fonksiyonelin bilinen bir çok özelliği, yaklaştırmanın sınırlı fonksiyoneline dahil edilmeye çalışıldığında f fonksiyonu tek değildir ve pek çok farklı biçimi önerilir. Fakat LDA'da bunun tam tersine e_{xc}^{unif} girdisi tektir.

Son zamanlarda GGA'dan daha gelişmiş ve yoğunluk, birinci mertebeden gradyent ve Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğuna da bağlı olan meta-GGA fonksiyonelleri önerilmiştir. Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğu:

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla j_i(r)|^2 \quad (3.82.)$$

şeklinde ifade edilir. Meta-GGA fonksiyoneli ile Kohn-Sham orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğu arasındaki bağıntı:

$$E_{XC}^{MGGA}[n] = \int d^3r g(n(r), t(r)) \quad (3.83.)$$

şeklinde olmaktadır. Bazı fiziksel özelliklerde GGA'nın doğruluğunu, diğer sonuçları kötüleştirmeden arttırmak için yeni bir değişken tanımlaması ve bu sayede kazanılan esneklik ve yaklaştırmaya daha fazla özelliğin kazandırılması sağlanmıştır.

LDA, GGA ve meta- GGA'lar yoğunluğun fonksiyoneli olmasına karşın meta-GGA'lar DFT bölgesi içinde Kohn-Sham orbitallerine de bağlıdır ve bu orbitaller Kohn- Sham potansiyelinin fonksiyonelleri ve Hohenberg-Kohn teoremi nedeni ile de ayrıca yoğunluğun fonksiyonelleridir.

Kohn-Sham ile Hartree Fock teorisi arasındaki benzerlik ve farklılıklardan bahsedecek olursak korelasyon ihmal edilip, değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılması durumunda oluşacak toplam enerji fonksiyoneli tam olarak Hartree Fock fonksiyoneli olur. Fakat tam değiş-tokuş daha çok Kohn-Sham denklemiyle hesaplanır. Ortonormalite haricinde minimizasyondan elde edilen Hartree Fock orbitalleri bizi yerel olmayan Hartree Fock potansiyeline götürür.

Yerel potansiyelden gelen tek parçacık orbitalleri ek sınırlamalara tabi tutulan tam değiş-tokuş Kohn-Sham orbitallerinin aynı fonksiyonelin minimize edilmesi ile elde edilir. Bu yüzden Hartree Fock enerjisi ile tam değiş-tokuş toplam enerjisini karşılaştıracak olursak Hartree Fock enerjisi daima daha azdır. Fakat iki yaklaşımda da orbitaller ve orbital öz değerleri gibi tek parçacık özellikleri oldukça farklıdır. Örneğin; Tam değiş-tokuş DFT ile Kohn-Sham tam enerji spektrumu arasında daha iyi bir ilişki vardır. Bunun nedeni ise Kohn-Sham tam enerji spektrumlarının deneye Hartree-Fock spektrumlarından daha yakın olmasından kaynaklanır.

3.5.4.2.Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımı, değiş tokuş korelasyon enerjisi sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır. Buna göre bir molekül ya da katıda her noktadaki elektron çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu ve bu molekül ve katının her bir noktasının belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir. Tüm moleküllerin ve katıların hacim elemanları üzerinden alınacak katkı integrali toplam değiş tokuş korelasyon enerjisini verir. LDA'da değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{XC}^{unif}(n(\mathbf{r})) \quad (3.84.)$$

şeklinde ifade edilir. Burada uzaysal olarak sabit bir n yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş tokuş enerjisi $e_{XC}^{unif}(n)$ ile ifade edilir. Bu enerjinin uzaysal olarak yavaşça değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaşıklık olması beklenir. Bu şart, pek çok sistemler için kayda değer derecede doğru sonuçlar verir fakat elektronik sistemlerle hiçbir zaman tıpatıp uyuşmaz. Yerel elektron yoğunluğundan dolayı her bir hacim elemanı aynı katkıyı sağlamaz. Yukarıdaki eşitlikte yer alan korelasyon enerjisini hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder (Ceperley ve ark. 1980) yaklaşımıdır. E_{XC} ;

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (3.85.)$$

şeklinde ikiye ayrılarak yazılabilir. Burada E_X ve E_C Hartree biriminde

$$E_X = -\frac{0,4582}{t_s} \quad (3.86.)$$

$$E_C = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln t_s, & (t_s \geq 1 \text{ için}) \\ -0,0116 t_s + 0,0020 t_s \ln t_s, & (t_s < 1 \text{ için}) \end{cases} \quad (3.87.)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte yer alan t_s ile yoğunluk arasındaki ilişki

$$r^{-1} = \frac{4p}{3} t_s^3 \quad (3.88.)$$

şeklindedir. Değiş-tokuş Korelasyon potansiyeli ise

$$V_{XC} = E_{XC} = -\frac{t_s}{3} \frac{dE_{XC}}{dt_s} \quad (3.89.)$$

şeklindedir.

3.5.4.3.Pseudo-potansiyel Metodu

Pseudo-potansiyel, verilen bir yarıçap, kor yarıçap (r_c) olarak alınarak gerçek potansiyel gibi üretilir. Benzer şekilde her bir pseudo-dalga fonksiyonu Şekil.3.5.'de gösterildiği gibi r_c kesme yarıçapının ötesinde uygun gerçek dalga fonksiyonuna uymalıdır. Ayrıca kor bölgesinin dışında elde edilen yük yoğunlukları gerçek yük yoğunluğuna özdeş olmalıdır. Bu yüzden kor bölgesi üzerinde gerçek ve pseudo-dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integrali özdeş olmalıdır. Bu şart norm-koruma olarak bilinir. Bu tür yerel ve yerel olmayan pseudopotansiyellerin çeşitli atomik ortamlardaki iyon korlarından dolayı saçılmayı tanımlayabildiği bilinir.

Pseudo-potansiyeller, bir ab-initio yöntem kullanarak üretilirler. Pseudo-dalga fonksiyonları, yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT) kullanarak izole edilmiş bir atom için hesaplanılır. Sonra valans dalga fonksiyonları, norm-koruma sınırlamasına uyarken titreşimleri kaldırmak için kor bölgesinde değiştirilir. Ondan sonra Schrödinger denklemi, pseudo-fonksiyonları üretecek olan pseudo-potansiyelleri bulmak için tersine çevrilir. Bu yöntem, geniş çapta değişken sistemler arasında transfer edilebilen bir pseudo-potansiyel üretir. Bu, belirli bir atomik ortamı tanımlamak için üretilen yarı-ampirik potansiyeller ile çelişir ve farklı ortamlara kolay bir şekilde transfer edilemezler (Mete, 2003).

Zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminde bulunan Ψ dalga fonksiyonu

$$\Psi = f + c \sum_c b_c f_c \quad (3.90.)$$

şeklinde yazılır.

Burada f_c iyon korlarının oluşturduğu dalga fonksiyonu, f ise değerlik elektronlarının oluşturduğu etkisi az olan dalga fonksiyonudur. Ayrıca b_c katsayısı Ψ ve f_c 'nin ortogonal olmasını sağlayan normalizasyon sabitidir ve

$$\langle \Psi | f_c \rangle = 0 \quad (3.91.)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.90. ve 3.91.'den yararlanarak Schrödinger denklemini yeniden yazarsak

$$Hf + \sum_c (e - E_c | f_c \rangle \langle f_c | f) = ef \quad (3.92.)$$

eşitliği elde edilir. Burada E_c kor bölgesindeki özdeğerlerden biridir. V_R itici potansiyel ile V_A etkin potansiyelinin etkileşmesiyle oluşan zayıf etkili potansiyel V_{ps} Philips ve Kleinman tarafından

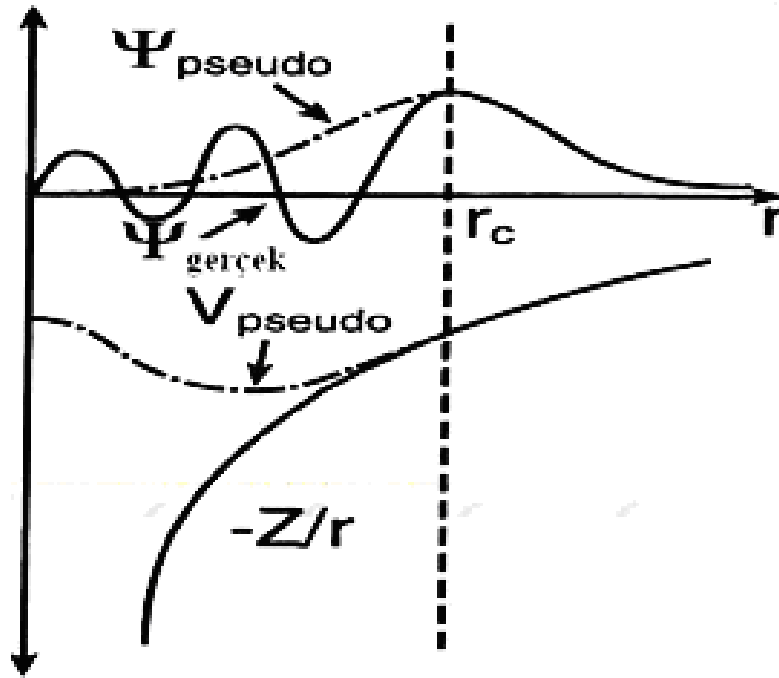
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.93.)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Denk. 3.92.'den yararlanarak

$$(H + V_R)f = ef \quad (3.94.)$$

$$(T + V_{ps})f = ef \quad (3.95.)$$

eşitlikleri yazılabilir. Burada V_{ps} pseudopotansiyel, f ise pseudo dalga fonksiyonudur.



Şekil 3.5. Pseudo potansiyel, Pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları

3.6.Bant Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Band yapısı bilindiği gibi kristal yapıları ve kristal bağları (metalik, iyonik, kovalent gibi) ile fiziksel özellikler arasında bir ilişki kurar. Bant yapısını hesaplamak için geliştirilen yöntemlerden bazıları şunlardır (Martin–2004, Kaxires-2003, Cohen ve ark.-1988):

- Düzlem dalga (Plane Wave) metodu
- Ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) metodu
- Lineer genişletilmiş düzlem dalga (Linear Augmented Plane Wave) metodu
- Atomik orbitallerin lineer bileşimi (LCAO) metodu
- Lineerleştirilmiş muffin tin orbital (LMTO) metodu
- Green fonksiyonuna dayalı metotlar
- Sıkı-bağ (Tight-Binding) metodu
- Hubbard modeli

3.6.1.Bant Yapısı

Orbitaller bir atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturur. Orbitalleri dolduran ise durgun bir serbest atomun elektronlarıdır. Moleküler orbitaller birçok atomun atomik orbitallerinin yarılarak atom sayısı ile orantılı bir şekilde bir araya gelmesi ile oluşurlar ve bu şekilde üst üste örtüşen dalga fonksiyonu meydana gelir. 10^{20} mertebesinde veya üstünde atom bir araya geldiğinde orbitallerin enerjileri arasındaki fark, sayıları çok çok büyük değerlere ulaştığı için çok küçülür. Fakat bazı enerji seviyeleri, bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden dolayı ayırt edilemeyecek kadar çok küçük olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki fark uzun zaman aralığında Heisenberg'in enerji belirsizliği ile kıyaslanabilir ve fononların enerjileri seviyesinde olan elektronların enerjileri mertebesindedir. Bir katının elektronik bant yapısı, bir atomun çok sayıda bantlara sahip olmasından dolayı 'yasak' ve 'izinli' bantlar içerir.

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmış iki banttan biri elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş, üstteki band ise tamamen boştur. Fermi enerjisi de (E_F) bu aralıkta bulunur. Dolayısıyla bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi olmadığından yalıtkanlarda elektrik iletkenliği gözlenmez. Metallerde ise pek çok izinli enerji düzeyi bulunduğundan elektrik iletkenliği gözlenir. Fermi enerjisi de izinli bant içindedir. Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların bant yapısı birbirlerine çok benzer. Fakat yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı, yalıtkanların yasak enerji aralığından daha küçük olmasından dolayı valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilir. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunduğundan elektrikçe iletkendir. Bir malzemenin band yapısı, o malzemenin;

- Optik özellikleri,
- Mekanik ve Manyetik özellikleri,
- Elektronik iletkenlik,
- Elektronik özelliğinden kaynaklanan yapısal bozulmalar

gibi bir çok özelliğinin belirlenmesinde yardımcı olur.

3.7.Durum Yoğunluğu (DOS)

Bir kristal yapıda, birinci Brillouin bölgesinde seçilen \mathbf{k} dalga vektörleri içinde frekans değerlerinden ne kadar bulunduğunu durum yoğunluğu eğrisi gösterir. Durum yoğunluğu,

$$D(\omega) = \frac{1}{n\Delta\omega} \sum_{kj} d_{\Delta\omega}(\omega - \omega(k, j)) \quad (3.96.)$$

eşitliğinden elde edilir. Burada,

$$d_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1, & -\frac{\Delta\omega}{2} < x \leq \frac{\Delta\omega}{2} \\ 0, & \text{diğer durumlarda} \end{cases} \quad (3.97.)$$

şeklindedir. $\omega(k, j)$, k dalga vektörleri için fonon frekansları, j fonon kipi, d dinamik matrisin boyutu, n ise dalga vektörlerinin sayısıdır. Toplama işlemi tüm k dalga vektörleri üzerinden yapılır. Hesaplamalar sonunda frekans farkının sabit kaldığı noktalarda pikler oluşur. Oluşan bu pikler hesaplanan bütün frekans değerlerinin birinci Brillouin bölgesindeki durum yoğunluklarını gösterir.

3.8.Optik Özellikler ve Sabitler

Bir maddenin elektronik uyarılma spektrumu genellikle frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonuna göre tanımlanır (Akkuş, 2007).

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.98.)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı $\epsilon_1(\omega)$ ve sanal kısmı $\epsilon_2(\omega)$ istenilen tüm tepki bilgisini içerirler.

Çünkü dielektrik fonksiyonun reel $e_1(w)$ ve sanal $e_2(w)$ bileşenleri

$$e_1(w) - 1 = \frac{2}{p} \wp \int_0^{\infty} \frac{w' e_2(w')}{w'^2 - w^2} dw' \quad (3.99.)$$

$$e_2(w) = -\frac{2w}{p} \wp \int_0^{\infty} \frac{e_1(w') - 1}{w'^2 - w^2} dw' \quad (3.100.)$$

şeklinde Kramers-Kronig bağıntılarıyla birbiriyle ilişkilidirler. 3.98. denklemi genelde tensör formundadır ve dielektrik tensörü

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.101.)$$

şeklinindedir.

Bir katının optik özellikleri, üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki olduğundan, bir katının optik özelliklerini hesaplamak, optik tepki fonksiyonu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak demektir. Eğer dielektrik tensörünün bileşenlerinin sanal kısımları

$$\text{Im} e_{ij} = \begin{pmatrix} \text{Im} e_{xx} & \text{Im} e_{xy} & \text{Im} e_{xz} \\ \text{Im} e_{yx} & \text{Im} e_{yy} & \text{Im} e_{yz} \\ \text{Im} e_{zx} & \text{Im} e_{zy} & \text{Im} e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.102.)$$

biliniyorsa Kramers-Kronig Denk. 3.99. ile Denk. 3.100. bağıntıları ile reel bileşenlerde hesaplanabilir.

Çeşitli kristal simetrijlerinden dolayı dielektrik tensörünün (Denk. 3.101.) maksimum bağımsız bileşen sayısı 6'dır (Nye, 1957). Ortorombik ve daha yüksek

simetrideki kristaller için dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır. Kübik (izotropik veya optik eksenli olmayan) kristaller için köşegen bileşenleri birbirlerine eşittir. Dolayısıyla kübik kristallerde dielektrik tensörünün tek bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e \quad (3.103.)$$

Tetragonal, altıgen ve trigonal gibi tek optik eksenli sistemlerde dielektrik tensörünün sadece köşegen elemanları vardır ve ikisi eşittir. Yani 2 bağımsız bileşen vardır:

$$e_{xx} = e_{yy}, e_{zz} \quad (3.104.)$$

Ortorombik kristaller (iki optik eksenli) için köşegen elemanları birbirlerinden farklıdır yani 3 bağımsız bileşen vardır:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} \quad (3.105.)$$

Monoklinik (iki optik eksenli) kristallerde köşegen olmayan bileşenler de vardır ve dört bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xz} = e_{zx} \quad (3.106.)$$

triklinik (iki optik eksenli) sistemlerde ise tüm bileşenler vardır ve altı bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xy} = e_{yx}, e_{xz} = e_{zx}, e_{yz} = e_{zy}, e_{xx}, e_{yy}, e_{zz} \quad (3.107.)$$

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı $e_1(w)$ ve sanal kısmı $e_2(w)$ yardımıyla kırılma indisi $n(w)$, soğurma katsayısı $a(w)$, sönüm katsayısı $k(w)$ yansıtma $R(w)$ ve enerji kayıp fonksiyonu $L(w)$ hesaplanabilir.

Kırılma indisi $n(w)$ ve sönüm katsayısı $k(w)$ dielektrik tensörünün bileşenleri yardımıyla

$$n(w) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[e_1(w) + \sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \right]^{1/2} \quad (3.108.)$$

$$k(w) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \right]^{1/2} \quad (3.109.)$$

şeklinde belirlenir. Soğurma katsayısı $a(w)$:

$$a(w) = \sqrt{2}w \left[\sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \right]^{1/2} \quad (3.110.)$$

Enerji kayıp fonksiyonu $L(w)$:

$$L(w) = \frac{e_2(w)}{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \quad (3.111.)$$

Yansıtma özelliği $R(w)$ dielektrik tensörü yardımıyla:

$$R(w) = \left(\frac{\sqrt{e(w)} - 1}{\sqrt{e(w)} + 1} \right)^2 \quad (3.112.)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Soğurma süreci hakkında bilgi veren iki toplam kuralı bulunur (Pines, 1963). Bunlardan e_{eff} etkin optik dielektrik sabitidir. Sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar

arası geçişlerin dielektrik sabiti $\epsilon(0)$ 'a katkısını belirler. Diğeri ise N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır.

$$\epsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{p} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (3.113.)$$

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\epsilon_0}{\hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} \epsilon_2(E) E dE \quad (3.114.)$$

Denk. 3.114.'deki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir. ϵ_0 ise boş uzayın dielektrik geçirgenliğidir.

3.8.1. Lineer ve İkinci Mertebeden Optik Tepki

Bir maddenin üzerine gelen ışığın $\vec{E}(w)$ elektrik alanı, valans elektronları üzerine bir kuvvet uygular. Genellikle bu kuvvet çok küçüktür ve bir lineer izotropik ortamda uygulanan elektrik alanıyla orantılı olup alana paralel bir elektrik polarizasyonu oluşturur. Bu polarizasyon,

$$P_i(w) = c_{ij}^{(1)} \bar{E}_j(w) + c_{ijk}^{(2)} E_j(w) E_k(w) + \mathbf{K} \quad (3.115.)$$

şeklinde verilir. Burada $c^{(1)}$ lineer optik duygunluk $c^{(2)}$ ise ikinci mertebeden optik duygunluktur. Denk. 3.115.'deki lineer duygunluk şu şekilde hesaplanır (Sharma ve Ambrosch-Draxl, 2004):

$$c_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{n,m,k} f_{nm}(k) \frac{\mathbf{r}_{nm}^i(k) \mathbf{r}_{nm}^j(k)}{w_{nm}(k) - w} \quad (3.116.)$$

Burada n, m enerji bantlarını gösterir, $f_{nm}(\vec{k}) = f_m(\vec{k}) - f_n(\vec{k})$ ise fermi doldurma faktörünü ve Ω hacmi gösterir. $w_{nm}(\vec{k}) = \left[w_m(\vec{k}) - w_n(\vec{k}) \right]$ ile m bandı arasındaki frekans farkını verir. $r_{nm}^{\mathbf{r}}$ pozisyon işlemci matrisinin elemanlarıdır ve

$$r_{nm}^i(\vec{k}) = \frac{p_{nm}^i(\vec{k})}{m(iw_{nm})} \quad ; \quad w_n \neq w_m \quad (3.117.)$$

$$r_{nm}^i(\vec{k}) = 0 \quad ; \quad w_n = w_m \quad (3.118.)$$

Burada m serbest elektron kütlesi ve $p_{nm}^i(\vec{k})$ momentum matrisinin elemanıdır.

Denk. 3.115.'deki ikinci dereceden duyguluk $c_{ijk}^{(2)}$ şu şekilde yazılır (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\begin{aligned} c_{abc}^{(2)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) &= c_{abc}^{(u)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) \\ &+ h_{abc}^{(u)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) \\ &+ \frac{iS_{abc}^{(u)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g)}{(w_b + w_g)} \end{aligned} \quad (3.119.)$$

Burada denklemin sağ tarafındaki ilk terim sadece bantlar arası geçişin katkısını belirtir. İkinci terim bant içi elektron hareketlerinin verdiği ayarlama katkısı ve üçüncü terim ise bantlar arası geçişle ilişkili polarizasyon enerjisi ile bant içi geçişlerin değişiminden kaynaklanan katkıdır.

3.8.2.Scissors Yaklaşımı

Kohn-Sham denklemleri sistemin temel durum özelliklerini belirlemek içindir ve hesaplamalara katılan işgal edilmemiş iletim bantlarının hiçbir fiziksel etkisi yoktur. Bu bantlar tek-parçacık durumları olarak optik özellik hesaplamalarında kullanıldığında bir bant aralığı problemi ortaya çıkar: optik soğurma çok düşük enerjilerde başlar (Hughes ve Sipe, 1996). Bu nedenle öz-uyumlu temel durum enerjilerinin uyarılmış spektruma uygulanması öz-enerji düzeltmesi gerektirir (Wang ve Klein, 1981)

Öz-enerji etkilerini hesaba katmak için geliştirilen yaklaşımlardan biri Scissors yaklaşımıdır. (Hughes ve Sipe, 1996).

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - e(\mathbf{r}).E \quad (3.120.)$$

Burada $V(\mathbf{r})$ etkin periyodik potansiyel, \mathbf{r} konum vektörü, $\mathbf{E} = -\mathbf{A}/c$ elektrik alanıdır. Bant aralığına Scissors yaklaşımıyla gelecek düzeltme 3.120. denkleminin ek ile

$$\tilde{H} = H + V_s \quad (3.121.)$$

$$V_s = \Delta \sum_{ck} \left| \langle ck^{\mathbf{r}} \rangle \langle ck^{\mathbf{r}} \right| \quad (3.122.)$$

şeklinde verilir. Burada $\left| \langle ck^{\mathbf{r}} \rangle \right|$ uyarılmış $H_0 = p^2/2m + V(\mathbf{r})$ Hamiltonyeninin tek parçacık öz-fonksiyonudur ve toplam, tüm $k^{\mathbf{r}}$ 'lar ve c iletim bantları üzerindedir. Δ ise bant aralığı düzeltmesiyle ilgili sabit enerji kaymasıdır.

3.120. denklemi ile elde edilen lineer tepki Scissors yaklaşımı olmadan, hız matris elemanları cinsinden

$$c_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(\mathbf{k}) \frac{v_{nm}^i(\mathbf{k}) v_{nm}^j(\mathbf{k})}{w_{nm}^2 (w_{nm}(\mathbf{k}) - w)} \quad (3.123.)$$

şeklinde yazılır. Burada v_{nm}

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\mathbf{h}} [\mathbf{r}, H] \quad (3.124.)$$

şeklinde tanımlanır. Scissors operatörü de hesaba katıldığında hız, Denk 3.121.'deki Hamiltonyen ile

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\mathbf{h}} [\mathbf{r}, \tilde{H}] = \frac{1}{i\mathbf{h}} \{[\mathbf{r}, H] + [r, V_s]\} \quad (3.125.)$$

şeklinde belirlenir. Dolayısıyla buradan elde edilecek yeni lineer tepki aşağıdaki gibi olacaktır (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\tilde{c}_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(\mathbf{k}) \frac{v_{nm}^i(\mathbf{k}) v_{nm}^j(\mathbf{k})}{w_{nm}^2 [w_{nm}(\mathbf{k}) + (\Delta/\mathbf{h})(d_{mc} - d_{nc}) - w]} \quad (3.126.)$$

Burada Kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Denk. 3.123. ve Denk. 3.126. karşılaştırıldığında Scissors yaklaşımı yapılırken gerek tek şeyin

$$w_{nm} \rightarrow w_{nm} + \frac{\Delta}{\mathbf{h}} (d_{mc} - d_{nc}) \quad (3.127.)$$

olduğu görülür.

3.9.Siesta Metot

Siesta [internet, 2007; Ordejon ve ark, 1996; Soler ve ark, 2002) (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) katı ve moleküllerin dinamik ve elektronik yapı hesabını yapan bir *ab initio* metottur. Program, yerel yoğunluk (LDA–LSD) veya genelleştirilmiş Gradient (GGA) yaklaşımındaki standart *Kohn-Sham* öz-uyumlu yoğunluk fonksiyoneli yöntemini, norm-koruyucu pseudopotansiyeller ve çok genel sayısal atomik orbitallerin lineer birleşimi ile kullanır.

Hartree ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri ve bunların matris elemanları gerçek uzayda yoğunluk ve elektron dalga fonksiyonlarından hesaplanır. Programda bir sistem için, toplam ve kısmi enerjiler, bant yapısı, durum yoğunluğu (PDOS ve DOS), atomik kuvvet, stress, yük yoğunluğu, elektrik dipol moment, Mullikan popülasyonu gibi hesaplamalar yapılabilir. Aynı zamanda basınca ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesaplamalarda yapılabilmektedir. Atomik konumlar, süper hücre, örgü sabitleri, atomik pozisyonlar ve *ab initio* simülasyonlarının diğer şartları .fdf (flexible data format) dosyasından okunur. Temel özellikleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Elektronik Hamiltonyen: Kohn-Sham denklemleri için,

$$H = T + \sum_I V_I^{yerel}(\mathbf{r}) + \sum_I V_I^{KB} + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.128.)$$

şeklinde ifade edilen Hamiltonyen ifadesi çözümlür. $V_I^{NA}(\mathbf{r})$ Kleinman Bylander formunda olan Pseudo-potansiyellerin yerel kısmı, V_I^{KB} ise yerel olmayan kısımdır. Denk. 3.128.'de yer alan Hamiltonyen ifadesi, pseudo-potansiyellerin yerel olmayan kısmı ayrıldıktan sonra

$$H = T + \sum_I V_I^{KB}(\mathbf{r}) + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + dV_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.129.)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $V_I^{NA}(\mathbf{r})$ nötr atom potansiyeli, $dV_H(\mathbf{r})$ ise toplam atomik yük yoğunluğu ve öz uyumlu yük yoğunluğu arasındaki farkın Hartree potansiyelidir.

Denk. 3.129.'da yer alan T ve V^{KB} terimleri ters uzayda hesaplanır. Son üç terim ise potansiyel içeren matris elementleridir. Bunlar gerçek uzay grid'inde sayısal olarak hesaplanır. Grid-cutoff, grid üzerinde temsil edilebilen düzlem dalgaların maksimum kinetik enerjileri tarafından ayarlanır. Kohn-Sham denklemleri diagonalization (standart metot) veya Order-N (liner saçılma metot) olmak üzere iki farklı yöntem ile çözülebilir.

Pseudopotansiyel: İyonlar ve elektronlar arasındaki etkileşme Kleinman Bylander formundaki norm-koruyucu pseudo-potansiyeller ile tanımlanır. Pseudopotansiyeller, Siesta paket içerisinde yer alan atom programı kullanılarak bileşiği oluşturan her element için oluşturulur. Program, farklı değiş-tokuş fonksiyonları, rölativistik ya da rölativistik olmayan durumlar için pseudo-potansiyel oluşturma imkanı verir. Atom programı Troullier-Martins (1991) tipi pseudo-potansiyel kullanılır. Oluşturulan bir pseudo-potansiyel test edildikten sonra kullanılmalıdır.

Basis Set: Basis setler düzlem dalgalardan farklı olarak ortogonal değildir. Her bir atomik durum için sayısal atomik orbitaller (NAO's) yerleştirilir. Sayısal atomik orbitaller, pseudo-atom için Schrödinger denkleminin radyal kısmı çözülerek bulunur. SZ ve DZ olmak üzere iki tip orbital vardır. Basis seti program otomatik olarak üretebileceği gibi kullanıcı tarafından da oluşturulabilir. Kullanılan basit setler ne kadar iyiyse elde edilecek sonuçlar da o kadar doğru olacaktır.

XC Fonksiyonu: LDA ve ya GGA yaklaşımları kullanılabilir.

XC authors: XC Fonksiyonunun parametizasyonu için LDA yaklaşımlarında CA (Ceperley-Alder) (1980) PW92 (Perdew-Wang-92) (1992) GGA yaklaşımlarında ise PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) (1996) kullanılır.

Kuvvetler: Hellman-Feynman teoreminden yararlanılarak hesaplanır.

Moleküler Dinamik (MD): Yapısal optimizasyonlar için farklı seçenekler kullanılabilir.

Bunlar:

- CG (Koordinat Optimizasyonu)
- Nose (Sıcaklık Kontrolü)
- ParrinelloRahman (Basınç Kontrolü)
- NoseParrinelloRahman (Sıcaklık ve Basınç Kontrolü)
- Anneal (İstenilen Sıcaklık ve Basınca Ulaşma)

şeklindedir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

Bu tez çalışmasında, SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin kübik fazda elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunlukları (the total density of states “DOS”), parçalı durum yoğunlukları (PDOS) ve lineer optik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki (DFT) *ab-initio* metodu ile incelenmiş ve hesaplanmıştır.

Hesaplamalarda *ab-initio* kod olarak SIESTA, yaklaşım olarakta Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation “GGA”) kullanılmıştır. Elektronik bant yapıları ve toplam durum yoğunlukları Troullier-Martins’in norm koruyucu pseudo-potansiyeli kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri “conjugate gradient minimization method” (Payne ve ark., 1992) kullanılarak SIESTA yazılımı ile yapılmıştır. Hem pseudo-potansiyellerin üretiminde hem de bant yapısı hesaplamalarında değişim-korelasyon etkileri, Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı altında Ceperley-Alder (Ceperley ve ark, 1980) fonksiyonelleri kullanılarak hesaba katılmıştır. Pseudo-potansiyel üretilirken elektron dağılımı Sr atomu için $Sr = 4s^2 4p^6 5s^2$, Ti atomu için $Ti = 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, Zr atomu için $Zr = 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$ ve O atomu için de $O = 2s^2 2p^4$ şeklinde alınmıştır. Bu durumlar gerçek valans elektronları olarak alınmıştır. SrTiO₃ ve SrZrO₃ ‘ün birim hücresinde, kübik yapıda 5 atom üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. SrTiO₃ ve SrZrO₃ için Sr atomu (0, 0, 0), Ti ve Zr atomları (1/2, 1/2, 1/2) ve O atomları (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) ve (0, 1/2, 1/2) konumlarındadır. Brillouin bölgesinde özel **k** noktalarının üretimi için Monkhorst-Pack (1976) yöntemi ve kübik yapı için 8x8x8 Monkhorst-Pack örgü ağı kullanılmıştır. Band yapısı hesaplamalarında iyi sonuçlar elde etmek için 63**k** noktasının yeterli olduğu görülmüştür. Durum yoğunluğu hesaplamalarında kübik yapı için 512**k** noktası örnek seçilmiştir.

Optik özelliklerin hesaplanmasında yine yoğunluk fonksiyonel teorisi ve genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında pseudo-potansiyel yöntemi kullanılmıştır.

Optik hesaplamalar Troullier-Martins (1991) formatında türetilen öz-uyumlu norm-koruyucu pseudo-potansiyeller kullanılarak yapılmıştır. Hem pseudo-potansiyellerin üretiminde hem de optik özelliklerin hesaplamalarında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında Ceperley-Alder (Ceperley ve ark, 1980) fonksiyonelleri kullanılmıştır. Sr atomu için $Sr = 5s^2$, Ti atomu için $Ti = 3d^2 4s^2$, Zr atomu için $Zr = 4d^2 5s^2$ ve O atomu için de $O = 2s^2 2p^4$ durumları valans elektronları olarak alınmıştır.

Optimizasyon sırasında SrTiO₃ için, mesh-cut-off değeri 250 Ry ve SrZrO₃ için ise 200 Ry yeterli görülmüştür ve bu değerler toplam enerjinin maksimum değerine bakılarak alınmıştır.

Optimizasyon işlemleri hesaplamalarımızın doğru sonuca ulaşması için yapılmıştır ve elektronik band yapısı ile optik özelliklerin hesaplanmasında optimize edilen örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar kullanılmıştır.

4.2. Örgü Sabitinin Hesaplanması

Tez çalışmamızdaki bütün bu hesaplamaları yaptığımızda elimizde olan yapısal parametreleri kullandık ama bu değerler her zaman doğru sonuç vermeyeceğinden dolayı yapının doğru yapı olup olmadığını tespit etmek için optimizasyon işlemi yaptık. Tez çalışmamıza ilk olarak, bu optimizasyon işleminde, kristallerin denge konumundaki örgü sabitlerini bulmak için, kristallerin farklı örgü sabitlerine karşılık gelen toplam enerjilerini hesaplayarak başladık. Daha sonra birimi ang^3 olan hacim değerlerini,

$$1 \text{ Bohr} = 0,529177249 \text{ A}^o$$

$$1 (\text{Bohr})^3 = (0,529177249)^3 (\text{A}^o)^3 = 0,148184743 (\text{A}^o)^3$$

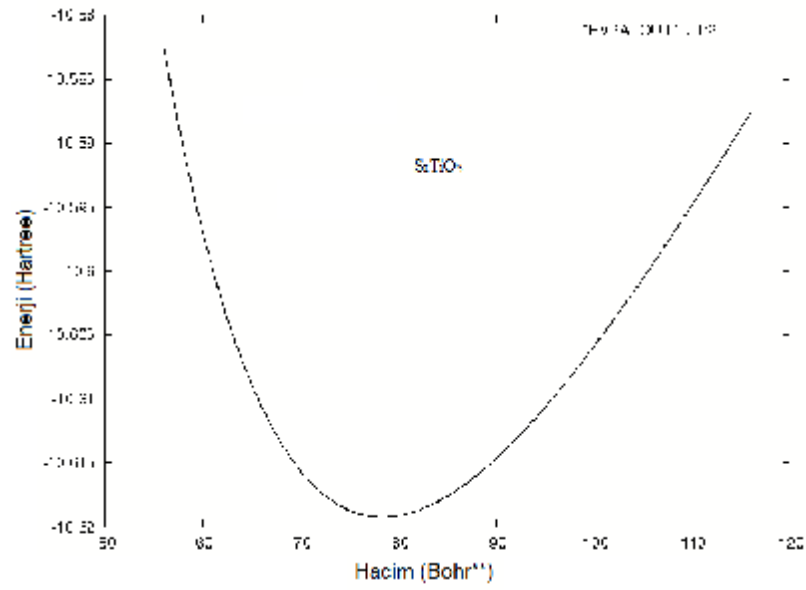
ifadesinden $(\text{Bohr})^3$ cinsine ve birimi eV olan toplam enerji değerlerini de

$$1 \text{ Hartree} = 27,2113 \text{ eV}$$

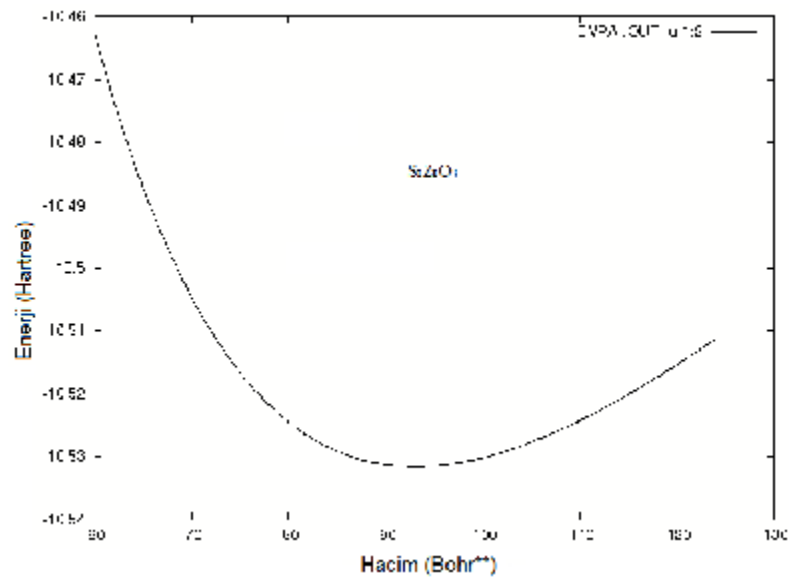
ifadesinden Hartree cinsine dönüştürdük. Toplam enerji değerleri ve hacim değerleri hesaplatıldıktan sonra çıktı dosyasının bize Bohr cinsinden vermiş olduğu hacim

değerlerini ang^3 cinsine çevirdik. Daha sonra bu değeri, kübik yapı için geçerli olan $V = a^3 \Rightarrow a = V^{1/3}$ formülünde yerine yazıp, deneysel a (örgü sabitleri) değerlerini bulduk.

SrTiO₃ için Şekil 4.1.'de ve SrZrO₃ için Şekil 4.2.'de hacimlere karşılık toplam enerji grafikleri verildi.



Şekil 4.1. SrTiO₃ bileşiğinin enerji-hacim eğrisi



Şekil 4.2. SrZrO₃ bileşiğinin enerji-hacim eğrisi

Hesapladığımız örgü sabitleri aşağıdaki çizelgede diğer çalışmalarda bulunan örgü sabitleri de olmak üzere, deneysel ve teorik sonuçlarla birlikte Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kübik yapıdaki SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerin örgü parametreleri

Madde	Referans	a=b=c (A°)
SrTiO ₃	Bu çalışma	3.874
	<i>Deney^a</i>	3.905
	<i>Deney^b</i>	3.900
	<i>Deney^c</i>	3.940
	<i>Deney^d</i>	3.809
	<i>Deney^e</i>	3.940
Madde	Referans	a=b=c (A°)
SrZrO ₃	Bu çalışma	4.101
	<i>Deney^a</i>	4.154
	<i>Deney^b</i>	4.096
	<i>Deney^c</i>	4.196
	<i>Deney^d</i>	4.095
	<i>Deney^e</i>	4.186
	<i>Deney^f</i>	4.152
	<i>Deney^g</i>	4.109

^a Siozaki-2002, ^b Abromov-1995, ^c Evarestov-2005, ^d Rabe-2007, ^e Evarestov-2006, ^a Tang-2009, ^b Terki-2005, ^c Evarestov-2005, ^d Mete-2003, ^e Zhenbao-2008, ^f Kennedy-1999, ^g Smith-1960

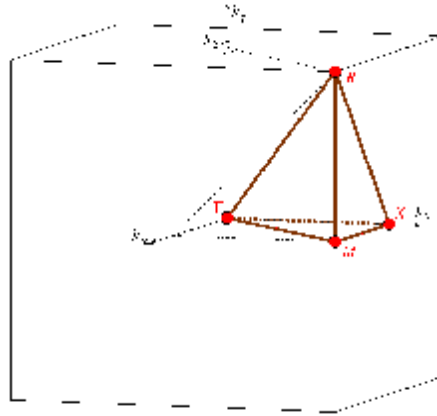
Aşağıdaki çizelgede atomik pozisyonlar verilmiştir. Çizelge 4.2.'den de görüldüğü gibi, SrTiO₃ için elde edilen örgü parametresi 3.874 A° şeklinde, SrZrO₃ için elde edilen örgü parametresi ise 4.101 A° şeklindedir. Kullandığımız yöntemlerle hesapladığımız örgü sabitleri, deneysel ve mevcut teorik örgü sabitleri ile kıyaslandı. Kübik yapılarda ki örgü parametrelerini deneysel örgü parametreleriyle kıyasladığımızda sonuçların uyum içinde olduğu görünmektedir ve hata oranı SrTiO₃ için % 0.79, SrZrO₃ için de % 0.15'dir.

Çizelge 4.2. SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin örgü parametreleri - atomik pozisyonları

Atomik Pozisyon	Sr (1a) (0.0,0.0,0.0) Ti, Zr (1b) (0.5,0.5,0.5) O (3c) (0.5,0.5,0.0) (0.5,0.0,0.5) (0.0,0.5,0.5)	
Kristaller	SrTiO ₃	SrZrO ₃
Bu çalışmada (A°)	3.874	4.101
Deneyisel değer (A°)	3.905	4.095
% Hata	% 0.79	% 0.15

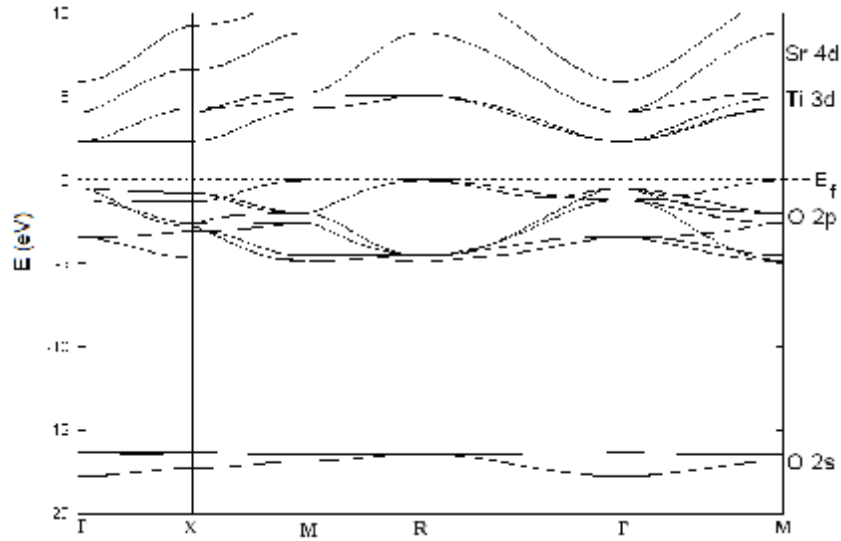
4.3. SrTiO₃ ve SrZrO₃ Kristallerinin Elektronik Bant Yapıları ve Durum Yoğunlukları

Kübik fazda bulunan SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları şekil 4.3.'de gösterilmiştir. SrTiO₃ ve SrZrO₃ kübik yapıda $Pm\bar{3}m$ (No:221) uzay grubuyla gösterilir. Kübik yapıda ki bu kristallerin birinci Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarının koordinatları k-uzayında Γ (0, 0, 0); X (0, 0,5, 0); M (0,5, 0,5, 0); R (0,5, 0,5, 0,5); Γ (0, 0, 0); M (0,5, 0,5, 0) şeklindedir.

Şekil 4.3. SrTiO₃ ve SrZrO₃ için birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları

SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin DOS, PDOS ve elektronik band yapıları Brillouin bölgesinin yukarıdaki yüksek simetri noktalarına göre (Γ , X, M, R, Γ , M) hesaplandı. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi ve şekillerde sürekli kesikli çizgilerle gösterildi.

SrTiO₃ için hesaplanmış elektronik band yapısı Brillouin bölgesinin yüksek simetri noktalarında şekil 4.4.'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalarda iletim, valans ve daha alt kabuk enerji seviyelerinin hangi atomlar ve bu atomların hangi orbitalleri tarafından oluşturulduğunu tespit etmek için SrTiO₃ kristalinin parçalı durum yoğunluğu (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS) hesaplanmış ve şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Kübik yapıda ki SrTiO₃ kristalinin elektronik bant yapısı

Hesaplamalarımızda enerji yapısının oluşumuna en fazla katkıda bulunan durumlar O atomunun 2s ve 2p seviyeleri ve Ti atomunun 3d seviyeleri olduğu gösterilmiştir.

SrTiO₃ kristalinin elektronik bant yapısında Şekil 4.4.'den görüldüğü gibi valans bandının altında en alt seviyede (-17.77) eV - (-16.35) eV enerji aralığında 3 tane enerji seviyesi bulunmaktadır. Bu seviyelerden oluşan bantlara O 2s seviyelerinin katkısı diğer seviyelerin katkısından oldukça fazladır. Bu enerji seviyeleri çekirdeğe daha yakın olduğu için daha keskin ve dar enerji bant aralığında yer almaktadır. Fermi enerjisinin altında (-4.52)-0 eV valans bant genişliği arasında 9 tane enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyeleri ise valans bandıdır ve valans bandı ağırlıklı olarak O 2p orbitallerinden oluşmaktadır, çok küçük bir katkıda Ti 3p ve Sr 4p seviyelerinden gelmektedir. (Bu ikisinin katkısı % 10'u geçmemektedir.)

DOS ve PDOS' lardan görüleceği gibi p-d hibritleşmesi vardır. *Ti 3d* katkısı valans bandının maksimumunda sıfır olup bağlanma enerjisinin artışıyla artmaktadır. Buna karşın *O 2p* katkısı, artan enerjiyle iletim bandının minimumundan yükselir. Bu durum bize *Ti 3d – O 2p* arasındaki bağın kovalent olduğunu gösterir.

İletim bandında ise toplam 8 tane enerji seviyesi alınmış olup, iletim bandı ağırlıklı olarak *Ti 3d* seviyelerinden oluşmakta ve *Ti 3d* seviyeleri kristallik alanda bölünmeye (yarılmaya) maruz bırakılmaktadır. İletim bandının yapısına *Ti 3d* orbitallerinin yanı sıra, daha yüksek enerjilerde *Sr 4d* seviyelerinin de katkısı bulunmaktadır. Bu durumlar ise 2,33 eV enerji değerinden başlayarak geniş bir enerji aralığında dağılırlar.

Diğer yandan *O 2p* durumu ile doldurulmamış *Ti 3d* durumları arasında bir enerji aralığı vardır. Kübik yapıda hesapladığımız SrTiO₃'ün DOS ve PDOS'ları teorik çalışmalarla uyum içindedir.

Bu kristal için hesaplanan bant aralık değerleri ve valans bandının genişliği (V.B.G.) ve bazı araştırmacıların kübik SrTiO₃ üzerine yaptıkları teorik ve deneysel çalışmalarının sonuçları çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. SrTiO₃ için enerji bant aralığı

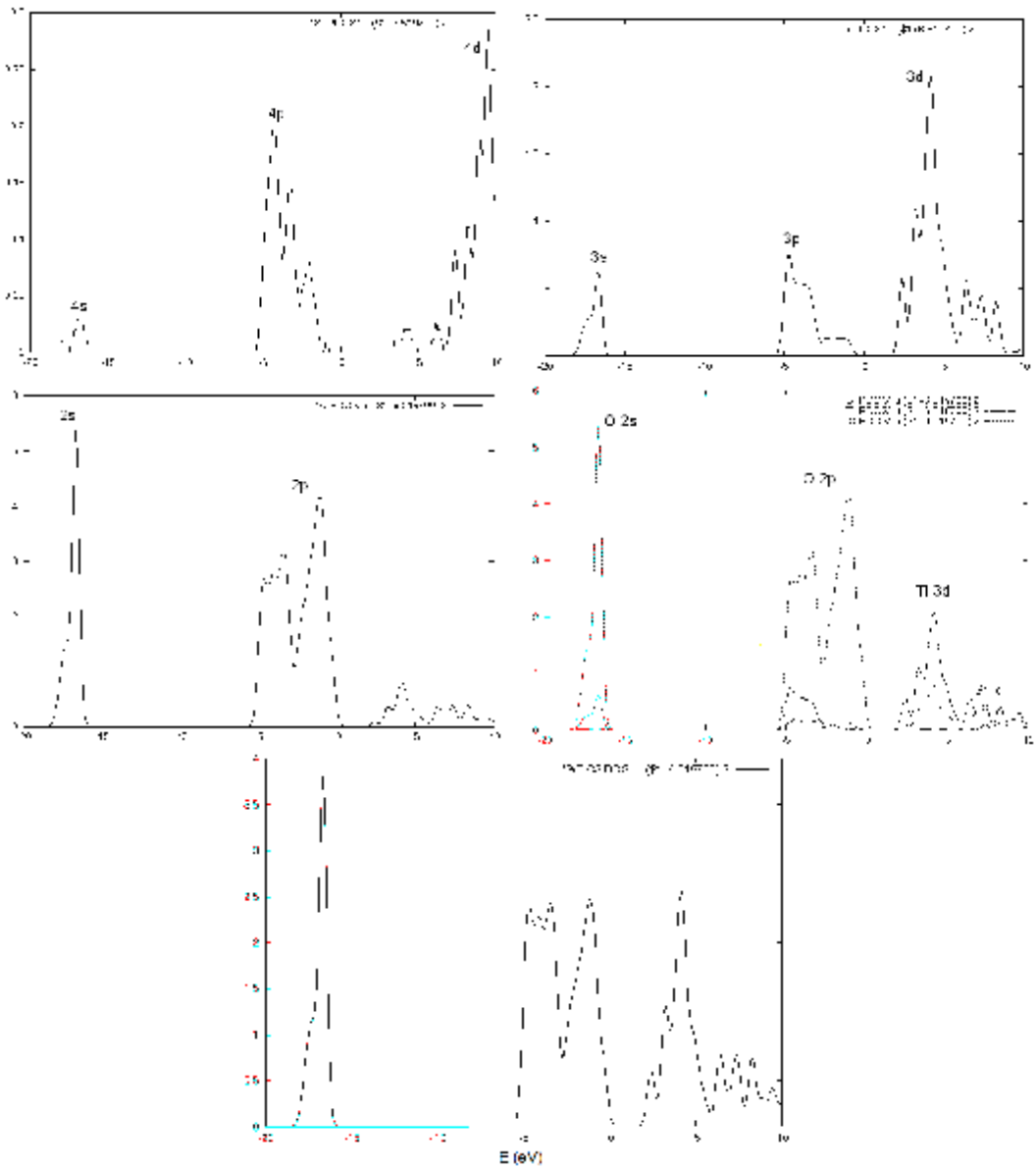
Madde		Γ - Γ	X-X	M-M	R-R	R- Γ	R-X	R-M	V.B.G
SrTiO ₃	Hesaplanan	2.988	3.786	4.751	4.357	3.224	4.417	4.554	4.516
	Deneysel	3.75 ^a				3.20 ^b 3.25 ^a			6.5 ^b
	Teorik	1.92 ^c 1.85 ^d 2.30 ^f				1.40 ^e			5.0 ^e 4.93 ^f

^a Benthem-2001, ^b Cardona-1965, ^c Samantary-2005, ^d Guo-2003, ^e Saha-2000, ^f Mete-2003.

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
SrTiO ₃	Bu çalışma	İndirek (R- Γ) – 2.3134 eV

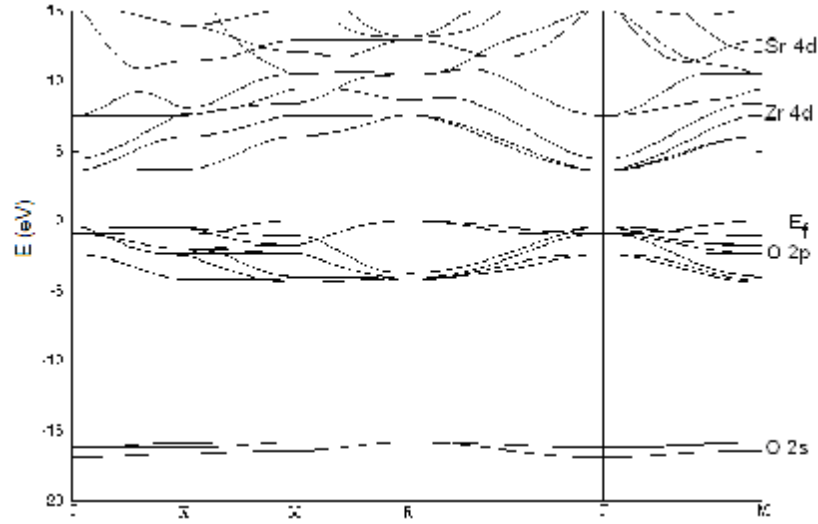
Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi SrTiO₃ kristali indirek yasak bant aralıklarına sahiptir. Bu band aralıkları teorik çalışmalarla uyumludur. SrTiO₃ için valans

bandının maksimumu -6.776500 eV 'luk değerle Brillouin bölgesinin R simetri noktasındadır. İletim bandının minimumu -4.463100 eV 'luk değerle Brillouin bölgesinin Γ noktasındadır. SrTiO_3 'ün yasak bant aralığı R- Γ noktaları arasında olup 2.3134 eV 'luk değerle indirektir. Hesaplanan enerji bant aralıkları SrZrO_3 ' de olduğu gibi yoğunluk fonksiyonelinden kaynaklanan nedenden dolayı deneysel değerlerden küçüktür. Bu sonuç GGA çalışmaları için beklenen bir sonuçtur yani bulunan bu sonuçlar deneysel değerle uyum içindedir.



Şekil 4.5. Kübik yapıdaki SrTiO_3 kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS).

Benzer şekilde kübik yapıdaki SrZrO_3 için hesaplanmış elektronik band yapısı şekil 4.6’de, parçalı durum yoğunluğu (PDOS) ve toplam durum yoğunluğu (DOS) da hesaplanmış ve şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.6. Kübik yapıda ki SrZrO_3 kristalinin elektronik band yapısı

Hesaplamalarımızda enerji yapısının oluşumuna en fazla katkıda bulunan durumlar O atomunun $2s$ ve $2p$ seviyeleri ve Zr atomunun $4d$ seviyeleri olduğu gösterilmiştir.

Şekil 4.7’den görüldüğü gibi valans bandının altında en alt seviyede (-16.95) eV - (-16.25) eV enerji aralığında 3 tane enerji seviyesi bulunmaktadır. Bu seviyelerden oluşan bantlara O $2s$ seviyelerinin katkısı diğer seviyelerin katkısından oldukça fazladır. Bu enerji seviyeleri çekirdeğe daha yakın olduğu için daha keskin ve dar enerji bant aralığında yer almaktadır. Fermi enerjisinin altında (-4.39)- 0 eV valans bant genişliği arasında 9 tane enerji seviyesi vardır. Bu enerji seviyeleri valans bandıdır ve valans bandı ağırlıklı olarak O $2p$ durumlarından oluşmaktadır, çok küçük bir katkıda Zr $4p$ ve Sr $4p$ seviyelerinden gelmektedir. (Bu ikisinin katkısı % 10’u geçmemektedir.)

İletim bandında ise toplam 8 tane enerji seviyesi alınmış olup, iletim bandı Sr $5s$ ile hibritleşen Zr $4d$ ve daha yüksek enerjilerde Sr $4d$ orbitallerinden oluşmaktadır. Bu durumlar ise $3,52$ eV enerji değerinden başlayarak geniş bir enerji aralığında dağılırlar.

Diğer taraftan $O 2p$ durumu ile doldurulmamış $Zr 4d$ durumları arasında bir enerji aralığı vardır. Kübik yapıda hesapladığımız $SrZrO_3$ 'ün DOS ve PDOS'ları teorik çalışmalarla gayet iyi uyumludur (TERKİ–2005, FENG–2008, METE–2003).

DOS' dan (şekil 4.7.) görüleceği gibi yüksek enerjilerde, $Sr 4d$ çoğunlukla Zr^{4+} oksitleşme durumları yüzünden formel bir d^0 sisteminden oluşan $SrZrO_3$ 'le uyumlu $O 2p$ durumlarına göre daha baskındır (Shein-2007). Bununla birlikte, bir kovalent bağ gösteren Zr-O hibritleşmesinden dolayı doldurulmuş enerji aralığında $Zr 4d$ durumlarında fark edilebilir katkılar vardır. Band yapısındaki bu özellikler teorik hesaplamalarla gayet uyumludur (Terki–2005, Mete–2003, Evarestov–2005). Bazı noktalarda yarılmalar oluşmuştur. Bu yarılmalar kristal alanı ve oksijenin $2p$ orbitleri arasındaki elektrostatik etkileşimden meydana gelmektedir.

Bu kristal için hesaplanan bant aralık değerleri ve valans bandının genişliği (V.B.G.) ve bazı araştırmacıların kübik $SrZrO_3$ üzerine yaptıkları teorik ve deneysel çalışmalarının sonuçları çizelge 4.5.'de verilmiştir. Bu çalışmalarda kübik $SrZrO_3$ kristalinin band aralığını (R- Γ) noktasında dolaylı band olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4.4. $SrZrO_3$ için enerji bant aralığı

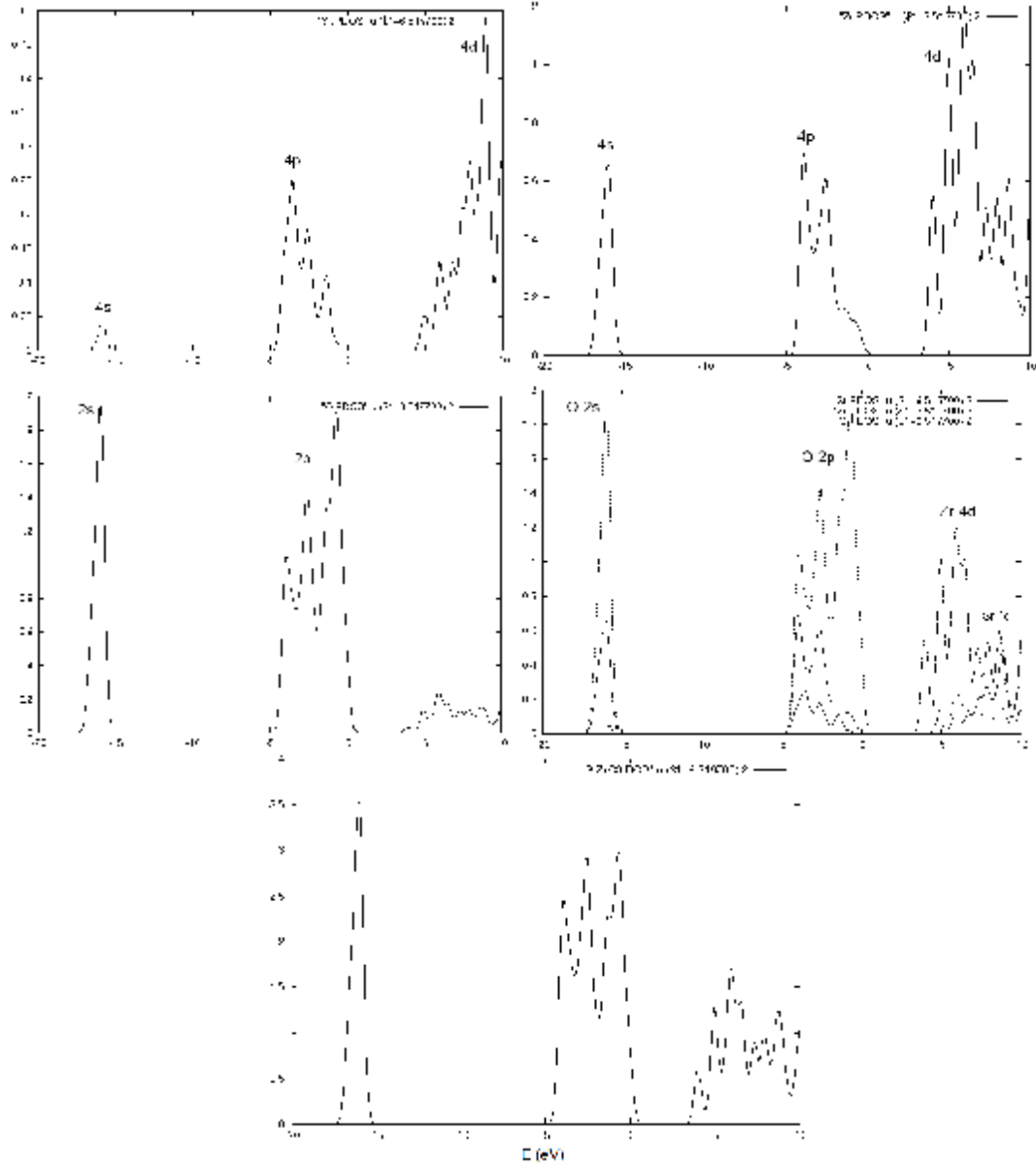
Madde		Γ - Γ	X-X	M-M	R-R	R- Γ	R-X	R-M	V.B.G	
SrZrO ₃	Hesaplanan	3.976	3.473	4.234	3.389	2.179	3.796	3.879	4.391	
	Deneysel					5.9 ^a				
	Teorik	3.75 ^b					3.20 ^b			3.45 ^b
		3.50 ^c					3.23 ^c			4.32 ^d
3.72 ^e						3.42 ^e			4.05 ^e	

^a Lee-2003, ^b Shein-2007, ^c Evarestov-2005, ^d Mete-2003, ^e Feng-2008.

Madde	Referans	Enerji Bant Aralığı (eV)
SrZrO ₃	Bu çalışma	İndirek (R- Γ) – 3.5702 eV

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi $SrZrO_3$ kristali indirek yasak bant aralıklarına sahiptir. $SrZrO_3$ için valans bandının maksimumu $-6.519700 eV$ 'luk değerle Brillouin bölgesinin R simetri noktasında, iletim bandının minimumu $-2.949500 eV$ 'luk değerle Brillouin bölgesinin Γ noktasında meydana geldi. Dolayısıyla $SrZrO_3$

yasak bant aralığı R- Γ noktaları arasında olup 3.5702 eV 'luk değerle indirektir. Bulunan bu sonuçlar deneysel değerle uyum içindedir.



Şekil 4.7. Kübik yapıdaki SrZrO₃ kristalinin parçalı (PDOS) ve toplam durum yoğunlukları (DOS).

Kübik yapıdaki SrTiO₃ ve SrZrO₃ yapısını birbirleriyle kıyasladığımızda aralarında küçük farklılıklar göstermektedirler. SrTiO₃ yapısında valans band genişliği SrZrO₃'e göre daha büyüktür. SrTiO₃ valans bandı SrZrO₃ den 0,125 eV daha geniştir.

Her iki kristalinde dolaylı band aralığı R- Γ noktasında indirek olup SrZrO₃ kristalinin band aralığı daha büyüktür. Bu durum bize Ti ve O arasındaki etkileşimin zayıf kovalent olduğunu gösterir. SrZrO₃ valans ve iletim bandı, SrTiO₃ göre daha dağıtıcıdır. Yani Zr ve O arasındaki etkileşim Ti ve O arasındaki etkileşimden daha kovalenttir. Daha dağıtıcı bantlar optik spektrumda düşük enerji bölgesinde daha fazla pikler vermesinden sorumludur. Daha büyük dolaylı band aralığına sahip SrZrO₃ 'ün optik spektrumundaki pikler, SrTiO₃ göre daha yüksek enerji aralıklarına kaymaktadırlar. Bu durumları optik özellikler kısmında anlatacağız.

Her iki kristalinde iletim bandında küçükte olsa yarılmalara görünmektedir. Bu yarılmaların sebebi Ti ve Zr atomlarının 6 tane O atomunun merkezine yerleştirilmiş olmasıdır. Teorik olarak bilinmektedir ki eğer d-geçit elementi (Ti, Zr, Na, Ta,...) oktahedrik veya tetrahedrik yapıların merkezine yerleştirilirse oktahedrik ve tetrahedrik kristallik alanlardan dolayı d-geçit elementinin enerji seviyelerinde yarılmalar gerçekleşir. Ayrıca SrTiO₃ kristalinin elektronik band yapısının en düşük enerjisini *Sr 4s*, *Ti 3s* ve daha sonra *Sr 4p* ve *Ti 3p* enerji seviyeleri oluşturmaktadır. Buna karşılık SrZrO₃ kristalinde ise en düşük enerji seviyeleri sırasıyla *Zr 4s*, *Sr 4s* ve daha sonra *Zr 4p* ve *Sr 4p*' dir. Bu kor seviyelerinin elektronik geçişlere ve optik özelliklere pek bir katkısı yoktur. Bundan dolayı bu kor seviyeleri şekil 4.5. ve 4.7.'deki band yapısında gösterilmedi.

4.4. SrTiO₃ ve SrZrO₃ Kristallerinin Optik Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde de yine yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri ve bu yöntemlerle üretilen Pseudo-potansiyeller kullanılarak hem SrTiO₃ kristalinin hem de SrZrO₃ kristalinin kübik yapıdaki optik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesinde de elektronik bant yapısı hesaplarında olduğu gibi Troullier-Martins tipinde üretilen Pseudo-potansiyeller kullanılarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında SIESTA yazılımı kullanılmıştır.

Yine SrTiO₃ için mesh-cut-off değeri 250 Ry ve SrZrO₃ için ise 200 Ry ve Brillouin bölgesinin özelliklerine göre SrTiO₃ ve SrZrO₃ için 63k uzay noktası yeterli görüldü. Kohn-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerini belirlediğinden

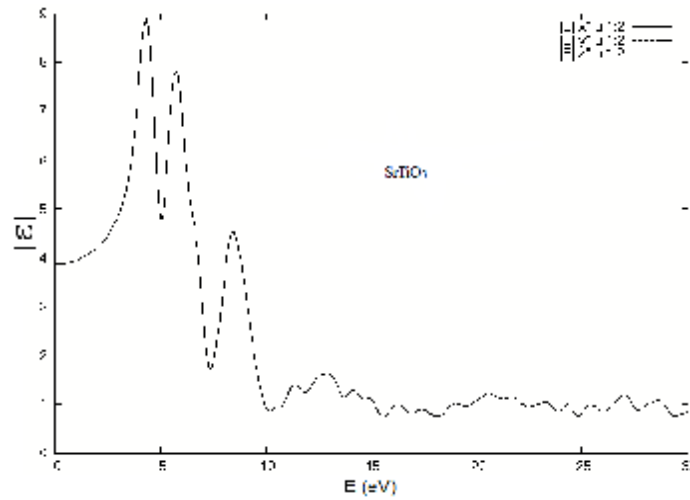
işgal edilmemiş iletim seviyelerinin hesaba katılmasının hiçbir fiziksel anlamı yoktur fakat optik özelliklerin hesaplanması için iletim bandlarının da hesaba katılması gereklidir. Bant aralığı problemini gidermek için *scissors* yaklaşımı kullanılmıştır.

Bu amaçla deneysel ve teorik bant aralıklarını aynı yapmak için *scissors* kayması $\Delta = E_g^{deney} - E_g^{GGA}$ eşitliğinden yararlanarak kübik fazda SrTiO₃ için 0.89 eV ve SrZrO₃ için 2.13 olarak alınmıştır. Bant aralığının deneysel değeri ise SrTiO₃ için 3.2 eV ve SrZrO₃ için 5.7 olarak alınmıştır.

SIESTA yazılımını kullanarak, enerjiye bağlı olarak lineer dielektrik fonksiyonlar (dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları) her iki yapı için hesaplandı. Hesaplanan bu fonksiyonlar yardımıyla bu yapılar için enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, kırılma indisi $n(\omega)$, yansımaya katsayısı $R(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, iletkenlik $\sigma(\omega)$, soğurma katsayısı $a(\omega)$, valans elektronların etkin sayısı (N_{eff}) ve etkin optik dielektrik sabiti (ϵ_{eff}) hesaplanmıştır.

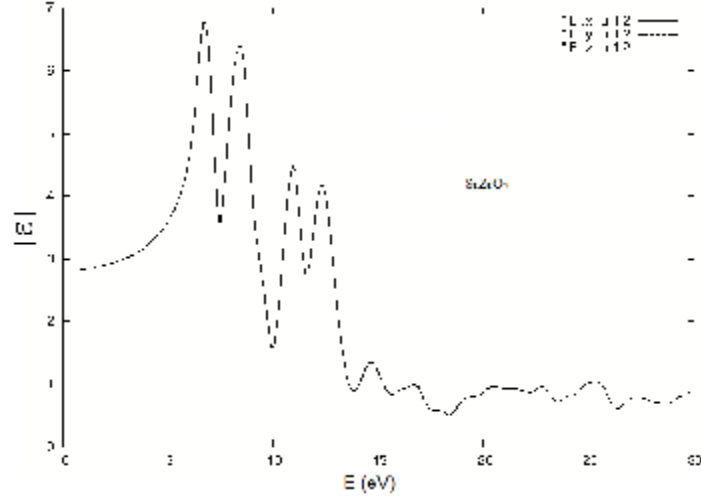
4.4.1.Dielektrik Fonksiyonu

$|\epsilon|$, aslında $\epsilon_2(\omega)$ spektrum değerini takip etmekte olup O 2p → Ti 3d seviyeleri arasındaki geçitleri net şekilde göstermektedir.



Şekil 4.8. SrTiO₃ kristalinin dielektrik fonksiyonu

$|e|$, aslında $e_2(\omega)$ spektrum değerini takip etmekte olup O 2p \rightarrow Zr 4d seviyeleri arasındaki geçitleri net şekilde göstermektedir.



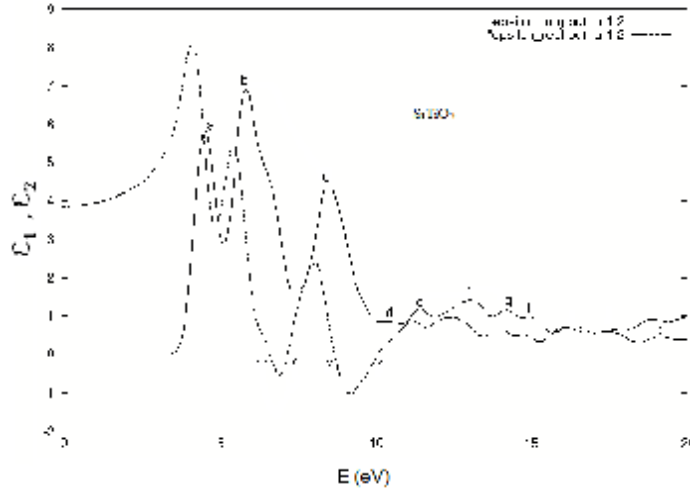
Şekil 4.9. SrZrO₃ kristalinin dielektrik fonksiyonu

4.4.2. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları

Lineer dielektrik fonksiyonu $e = e_1 + ie_2$ genellikle malzemenin temel özelliklerini gösterir. Burada reel kısım (e_1) malzemenin fiziksel özelliklerini yani gelen elektromanyetik dalganın sistemi nasıl polarize ettiğini, sanal kısım olan (e_2) ise bu malzemedeki enerji kayıplarını göstermektedir.

SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin foton enerjisine bağlı lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri şekil 4.10. ve şekil 4.11.'de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin dielektrik fonksiyonun reel kısmı olan (e_1)'in sıfır olduğu enerji değerleri şekiller üzerinde w, x, y,... gibi ifadelerle gösterilmiş olup değerler çizelge 4.4. ve çizelge 4.6.'da verilmiştir. e_1 'in sıfır olduğu bu noktalar yansımaların azaldığı noktalardır ve polarizenin yok olduğunu gösterir. Dielektrik fonksiyonu genelde değişik katkılar içerir. Ancak Şekil 4.10.–4.11., sadece elektron alt sisteminin dielektrik fonksiyonuna katkısını gösterir. Şekil 4.10.–4.11.'de gösterilen kristal eksenleri yönlerindeki foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyonun sanal kısmı olan (e_2)'nin maksimum pik değerleri şekil 4.10.

ve şekil 4.11.'de a, b, c,... gibi ifadelerle gösterilmiş olup, bu pik değerlerine karşılık gelen enerji değerleri çizelge 4.3.– 4.5.'de verilmiştir. Bu değerler elektromanyetik dalganın sistemi ne kadar polarize ettiğini gösterir ve valans bandından iletim bandına elektronik geçişlere karşılık gelmektedir. Dielektrik fonksiyonun ϵ_2 kısmı direkt olarak enerji band yapısıyla ilişkilidir. Çünkü DOS ϵ_2 ile orantılı bir fonksiyondur ve ϵ_2 'de gözlenen pikler, DOS'taki yoğunluk olasılığının yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.



Şekil 4.10. Kübik fazda SrTiO₃ kristalinin x-, y- ve z- eksenleri yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

Kübik yapıda SrTiO₃ kristalinde ϵ_2 'nın baskın piki $b = 5.878$ eV dir. Wang ve ark. Wein97 yazılım programı yardımıyla GGA yaklaşımı kullanarak baskın pikin değerini 4,4 eV, Saha ve ark. LDA yaklaşımı kullanarak yaptıkları teorik hesaplamada 4,3 eV ve deneysel olarak Cardona 4,8 eV olarak bulmuşlardır. Bizim bulduğumuz baskın pikin enerji değeri bu sonuçlara yakın sayılır. SrTiO₃ kristali için ϵ_2 iki bölgeye ayırabiliriz. Birinci bölge a-c arasındaki enerji aralığıdır. Bu aralıkta ϵ_2 'nin pikleri valans bandından (O 2p) boş durumdaki iletim bandına (Ti 3d + Sr 4d) olan optik geçişlere karşılık gelir. İkinci bölge ise d-k arasındaki enerji aralığıdır. Burada ise yarı-kor seviyelerinden (O 2s) iletim bandına (Ti 3d + Sr 4d) olan optik geçişleri ifade eder. Kübik yapıda (a-c) noktasındaki pikler ise valans bandının üst kısmından (O 2p) iletim bandının altındaki (Ti 3d) bantlarına geçişleri gösterir.

Şekil 4.10.'dan e_1 'nin sıfır olduğu enerji değerleri: kübik yapıda (6.612 eV, 7.225 eV, 8.735 eV ve 10.164 eV) dir. e_1 'nin sıfır olduğu bu değerler yansımaların azaldığı noktalardır.

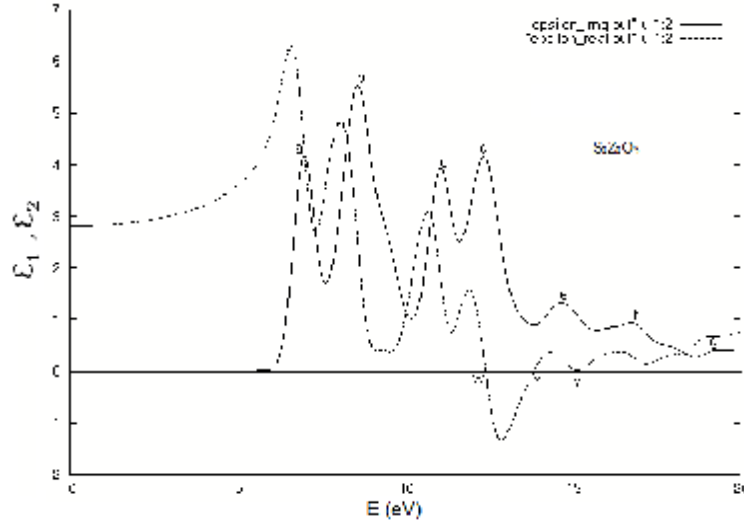
Dielektrik fonksiyonun reel kısmı SrTiO₃ kristali için kristal eksen yönüne bağlı olarak x-, y-, z- eksenleri yönünde yaklaşık olarak 4.13–6.95 eV ile 8.08–9.24 eV arasındaki bölge dışında foton enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir ki bu normal dispersiyon bölgesidir. e_1 , 4.13–6.95 eV ile 8.08–9.24 eV arasındaki bölgede ise foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Bu ise anormal dispersiyon karakteristiğidir (Şekil 4.10.).

Çizelge 4.5. SrTiO₃ kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.

e_2	Kübik (eV)
a	4.572
b	5.878
c	8.531
d	10.408
e	11.470
f	13.102
g	14.204
h	14.980
i	16.377
j	17.511
k	19.143

Çizelge 4.6. SrTiO₃ kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

$e_1 = 0$	Kübik (eV)
w	6.612
x	7.225
y	8.735
z	10.164



Şekil 4.11. Kübik fazda SrZrO₃ kristalinin x-, y- ve z- eksenleri yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları

Kübik yapıdaki SrZrO₃'nin ϵ_2 eğrisinin 5 – 20 eV enerji aralığında pikler gözlenmektedir. SrZrO₃'nin ϵ_2 'nin ana piki şekil 4.11'den görüleceği gibi b (8.612 eV) noktasındadır. Feng ve ark. temel ilke yönteminde GGA yaklaşımı kullanarak kübik SrZrO₃ üzerinde yaptıkları araştırmada ϵ_2 'nin baskın pik değerini 8,58 eV olarak bulmuşlardır. Kübik SrZrO₃'de ϵ_2 'nin fonksiyonunun deneysel değeri literatürde bulunmamaktadır. a ve b pikleri valans bandından iletim bandına olan bantlar arası optik geçişlerle ilgilidir. Seçim kuralına göre izinli optik geçişler sadece açıl momentumun $\Delta l = \pm 1$ olduğu durumlarda gerçekleşir. a – c' ye kadar olan pikler valans banttandır (O 2p) iletim bandına (Zr 4d + Sr 4d) durumlarına olan optik geçişlerle ilişkilidir. 10 – 15 eV arasındaki pikler O 2s bantlarından iletim bandına olan geçişleri temsil eder. ϵ_2 'deki pikler, bantlar arasında sadece tek bir optik geçiş karşılık gelmez. Aynı zamanda aynı piklere karşılık gelen enerjilerde band yapısında direkt ve dolaylı geçişlerde olabilmektedir (Xu–2007).

Şekil 4.11.'den görüleceği gibi ϵ_1 'nin sıfır olduğu enerji değerleri: kübik yapıda (13.878 eV, 14.980 eV ve 15.429 eV) dir. ϵ_1 'nin sıfır olduğu bu değerler yansımaların azaldığı noktalarlardır. ϵ_1 'nin sıfırdan büyük olduğu yerlerde malzeme dielektrik özellikler gösterir. ϵ_1 'nin sıfırdan küçük yerlerde malzeme bir metal gibi davranır.

Dielektrik fonksiyonun reel kısmı SrZrO_3 kristali için kristal eksen yönüne bağlı olarak x-, y-, z- eksenleri yönünde yaklaşık olarak 6.58–9.60 eV ile 10.69–12.93 eV arasındaki bölge dışında foton enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir ve bu bölge normal dispersiyon bölgesidir. e_1 , 6.58–9.60 eV ile 10.69–12.93 eV arasındaki bölgede ise foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Bu bölgede ise anormal dispersiyon sergilemektedir (Şekil 4.11.).

Çizelge 4.7. SrZrO_3 kristalinin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.

e_2	Kübik (eV)
a	7.061
b	8.612
c	11.102
d	12.368
e	14.694
f	16.776
g	19.470

Çizelge 4.8. SrZrO_3 kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

$e_1 = 0$	Kübik (eV)
w	13.878
x	14.980
y	15.429

Şekil 4.10.–4.11.'de görüldüğü gibi e_2 'in değeri her zaman pozitif olup bantlar arası geçişlerin yoğun olduğu enerji bölgesinde maksimum değere ulaşır. e_1 ise hem pozitif hem de negatif değerlere sahip oluyor ve bunun değeri bantlar arası geçiş bölgesinde işaret değiştiriyor.

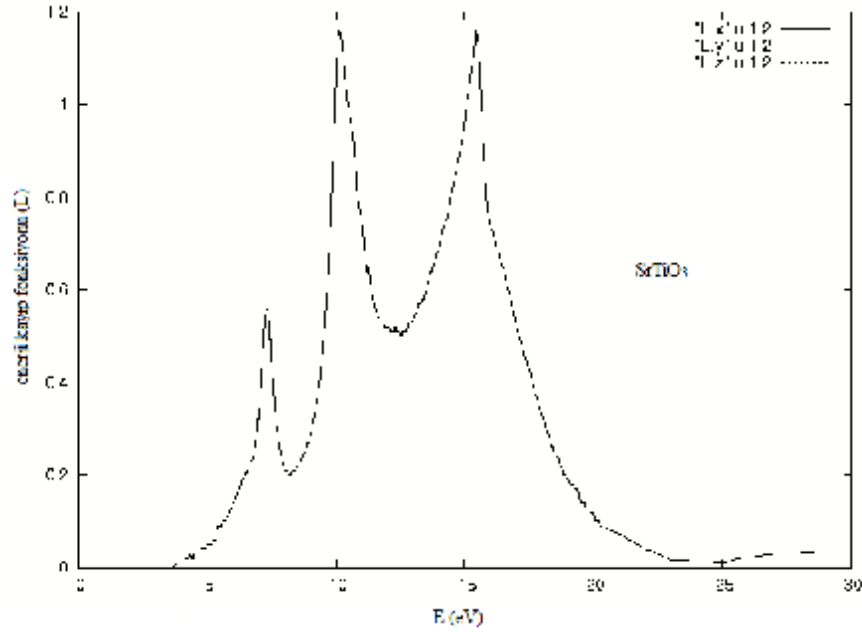
Enerji açısından eğrilerimizi incelediğimizde, SrTiO_3 malzemesi için yaklaşık olarak 0-4 eV enerji bölgesi SrZrO_3 malzemesi için ise 0-6 eV enerji bölgesi saydam ve dispersiyonun az olduğu bölgedir. Bu enerji aralığı bantlar arası geçişlerin başladığı bölgeye karşılık geliyor. SrTiO_3 için yaklaşık olarak 4-7 eV enerji aralığı

bantlar arası geçişlerin çok yoğun olarak gerçekleştiği bölgedir. 8-10 eV enerji aralığı bantlar arası geçişlerin azaldığı ve bantların kenarlarından gerçekleşen geçişleri temsil eder. 11-20 eV enerji aralığında ise valans elektronlarının birlikte hareket ederek titreşim yaptıkları ve plazmon adı verdiğimiz enerji bölgesine karşılık geliyor. SrZrO₃ için yaklaşık olarak 6–9 eV enerji aralığı geçişlerin çok yoğun olarak gerçekleştiği bölgedir. 11–15 eV enerji aralığı bantlar arası geçişlerin azaldığı ve bantların kenarlarından gerçekleşen geçişleri temsil eder. 15–20 eV enerji aralığı ise plazmon enerji bölgesine karşılık gelir. Çünkü aynı bölgede $\epsilon_1 \ll 0$ ve $\epsilon_2 \rightarrow 0$ gider ve $\frac{d\epsilon_1}{dE} > 0$ $\frac{d\epsilon_2}{dE} < 0$ olur.

4.4.3. Enerji Kayıp Fonksiyonu

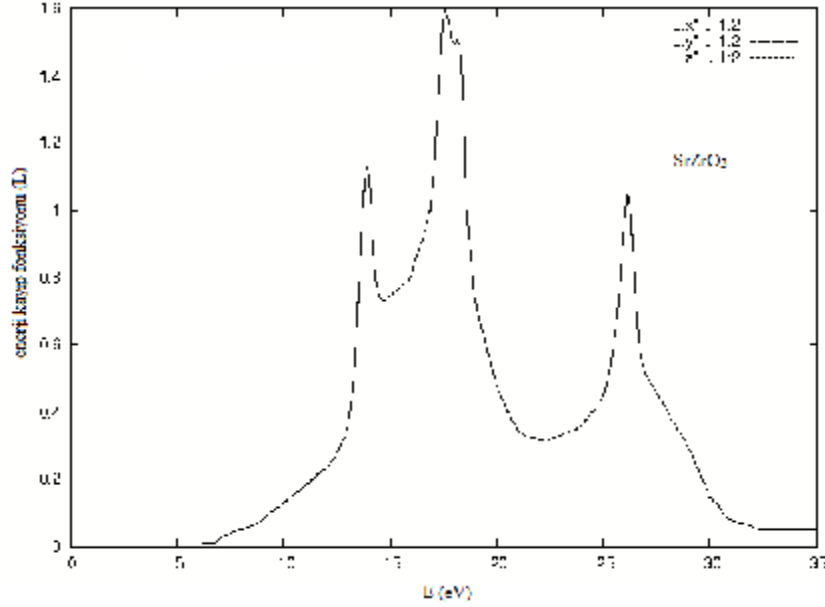
Enerji kayıp fonksiyonu, materyali geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp değerleri, $\epsilon_1=0$ ve ϵ_2 minimum değerlerde olduğu zaman maksimum olmaktadır. Enerji kayıp fonksiyonunda ki keskin maksimumlar valans elektronlarının kolektif titreşimleri ile ilişkilidirler. Enerji kayıp fonksiyonundaki $L(\omega)$ pik değerleri plazmon rezonansı ile ilişkili bir karakteristik gösterir ve kristaldeki valans elektronlarının toplu titreşimine karşılık gelen frekansa plazmon frekansı (ω_p) denir. Malzemeler, $\epsilon_1(\omega)>0$ durumunda dielektrik ve $\epsilon_1(\omega)<0$ ise metalik davranış gösterir. $\epsilon_1(\omega)=0$ olduğu yerlerde bir plazmon rezonansı olabilir. Fakat bu plazmonun gözlenmesi için yeterli değildir. Yani $\epsilon_1(\omega)=0$ olduğu yerlerde, $L(\omega)$ spektrumunda baskın pikler gözlenmeyebilir. Bunlara ek olarak, $L(\omega)$ yansıma spektrumunun hızlı bir şekilde azaldığı enerji bölgelerine karşılık gelir.

Denklem 3.111. kullanılarak SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanan enerji kayıp fonksiyonları $L(\omega)$ Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de verilmiştir. Bu şekillerde L_x , L_y ve L_z sırasıyla x-, y- ve z-kristal eksenleri yönlerindeki enerji-kayıp fonksiyonlarıdır ve hepsi birbirinin aynısıdır.



Şekil 4.12. SrTiO₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları

SrTiO₃'ün kristal eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonu (L_x , L_y , L_z) şekil 4.12.'de gösterilmekte olup baskın pik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 7.35 eV, 10.16 eV, 15.43 eV enerji değerleri civarındadır. Kübik yapıda $L(w)$ spektrumundaki 7.35 eV pik değeri $\epsilon_1(w)=0$ daki 7.23 eV enerji değeriyle uyumlu olup bu pik değeri yaklaşık 0.12 eV kaymıştır. Kübik yapıdaki diğer pik değeri 10.16 eV ise $\epsilon_1(w)=0$ daki 10.164 eV değeriyle birebir uyuşmaktadır. Bu değerler Şekil 4.10'daki x ve z noktalarına karşılık gelmektedir. Kübik yapıdaki diğer pik değeri 15.43 eV ise $\epsilon_1(w)=0$ olduğu yerdeki değeriyle uyuşmamaktadır. Kübik yapıdaki SrTiO₃'ün plazmon enerjisinin deneysel değeri 29,5 eV (Mamedov–1996) dir. Buna karşılık yapılan teorik çalışmalarda plazmon enerjisi 5 eV (Saha–2000), 28 eV (Kohiki–2000) olarak hesaplamışlardır.



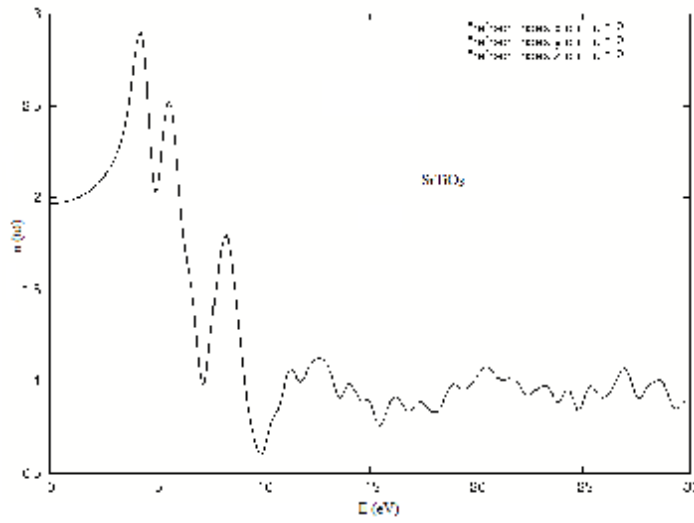
Şekil 4.13. SrZrO₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları

Şekil 4.13.'den görüleceği gibi kübik yapıdaki SrZrO₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_x , L_y , L_z) baskın pik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 9.88 eV, 13.88 eV, 15.55 eV enerji değerleri civarındadır. Kübik yapıda $L(w)$ spektrumundaki 13.88 eV pik değeri $e_1(w)=0$ daki 13.878 eV enerji değeriyle uyumludur. Kübik yapıdaki diğer pik değeri 15.55 eV ise $e_1(w)=0$ daki 15.429 eV değeriyle uyumlu olup bu pik değeri yaklaşık 0.121 eV kaymıştır. Bu değerler şekil 4.11.'deki w ve y noktalarına karşılık gelmektedir. Enerji kayıp fonksiyonunda keskin maksimumların olduğu bu enerji bölgesi plazmon titreşimlerinin gerçekleştiği enerji bölgesidir. Enerji kayıp fonksiyonunun kübik yapıdaki 9.88 eV değeri ise $e_1(w)=0$ daki değerleriyle uyummamaktadır. Bu değerleri kıyaslayacağımız teorik ve deneysel değerler literatürde bulunmamaktadır.

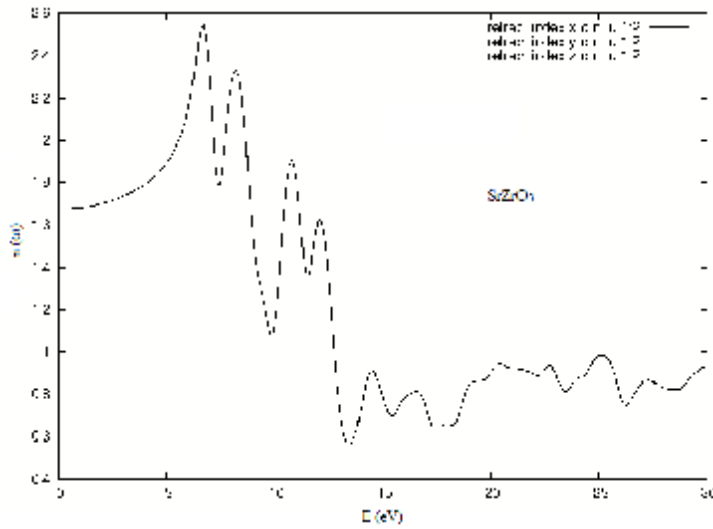
Şekil 4.12.'de yaklaşık olarak 7 eV ve Şekil 4.13.'de yaklaşık olarak 10 eV değerlerde de pikler oluşmuştur. Bu enerji değerlerinde kristal eksenleri yönlerinde e_1 ve e_2 minimum değerler almaktadır. Bu değerler c noktasının değerine yakın değerlerdir. Bu enerji aralığındaki pikler bantlar arası geçişlerin olduğu enerji bölgesinde olmaktadır.

4.4.4. Kırılma İndisi

Denklem 3.108. kullanılarak SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristalleri için kristal eksenleri yönlerinde foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisleri Şekil 4.14.–4.15.’de verilmiştir. Şekil 4.14.’de 0–4 eV ve Şekil 4.15.’de 0–6.5 eV foton enerji aralığı kırılma indisleri için normal dispersiyon bölgesidir. Bu durum hesaplanan dielektrik fonksiyonlarının sonuçları ile uyum içindedir.



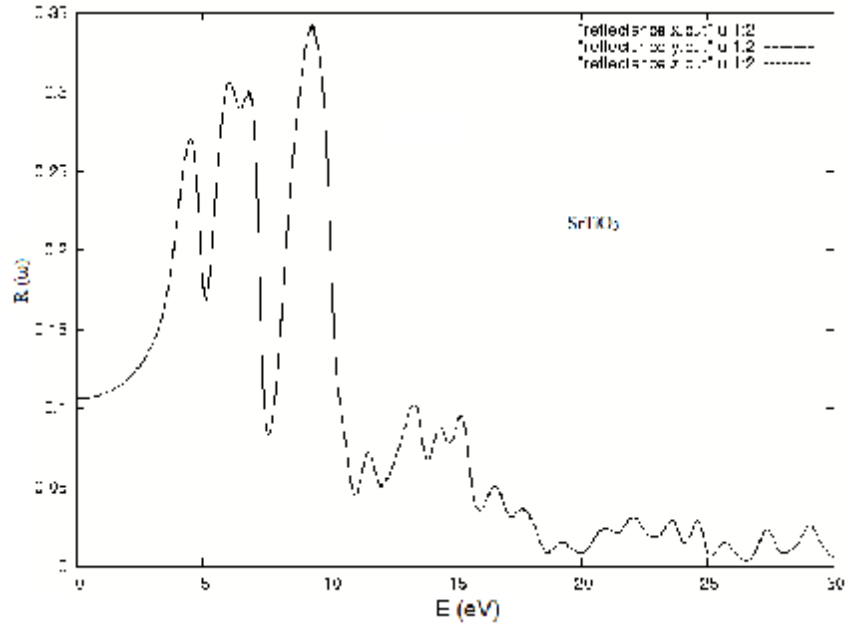
Şekil 4.14. SrTiO_3 kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri



Şekil 4.15. SrZrO_3 kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton-enerjisine bağlı kırılma indisleri

4.4.5. Yansıtıcılık

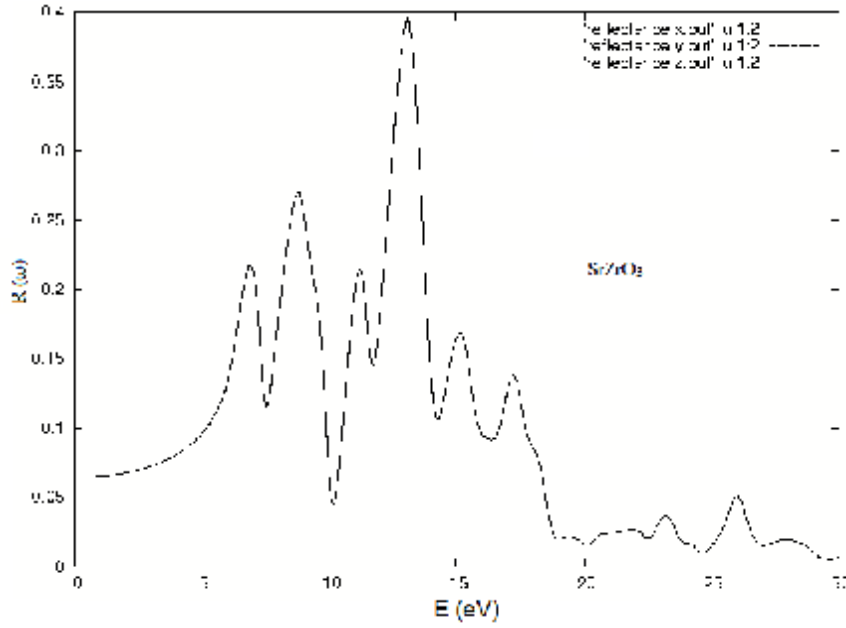
Denklem 3.112. kullanılarak SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristalleri için kristal eksenleri yönlerinde foton-enerjisine bağlı olarak hesaplanmış olan yansıtıcılıklar sırasıyla Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. SrTiO_3 kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları

Şekil 4.16.'dan görüldüğü gibi 0–4.534 eV arasında yansıtıcılık hızlı bir şekilde artmaktadır. 4.534–9.283 eV arasındaki bölge ile 10.973–15.243 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir. Yaklaşık olarak 16–25 eV arasındaki bölgede yansıtıcılık biraz daha zayıftır.

Kübik yapıdaki SrTiO_3 de 4 – 8 eV arasında yaklaşık % 8 ve 8 – 11 eV de ise % 10 yansıma olmaktadır. Kübik fazda yansıtıcılığın maksimum olduğu enerji değeri 7,98 eV dir. Deneysel çalışmalarda bu değer 4,9 eV (Benthem–2001), 4,98 eV (Mamedov–1981) ve 4,86 eV (Cardone–1965) dir. Teorik olarak bu değer 5,5 eV (Grupta–2004) ve 25 eV (Saha–2000) dir. Benthem ve ark.-2001 yaptığı deneysel çalışmada 4,9 eV deki pikin yansıtıcılığını yaklaşık olarak % 23 olarak hesaplamışlardır.



Şekil 4.17. SrZrO₃ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları

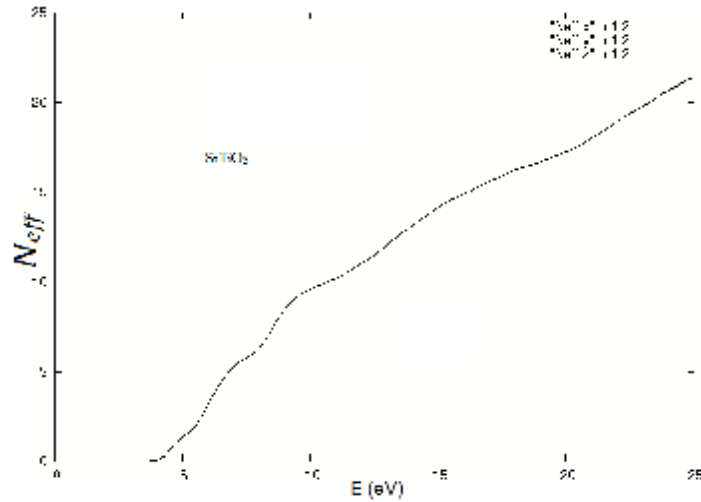
SrZrO₃ yansıtıcılığı SrTiO₃'e benzemektedir. SrZrO₃ kristalinde ise Şekil 4.17.'de görüldüğü gibi 0–6.908 eV arasında yansıtıcılık hızlı bir şekilde artmakla birlikte 6.908–13.034 eV ile 14.296–17.255 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir. Yaklaşık olarak 20–25 eV arasındaki bölgede yansıtıcılık biraz daha zayıftır. SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristalleri x-, y- ve z- eksenleri yönünde özellikleri aynı, grafikte üst üste çakışmışlardır.

Kübik fazda 5 – 10 eV arasında yaklaşık yansıtıcılık % 7 ve 15 – 20 eV arasında ise % 4 civarındadır. En şiddetli yansıma 12–14 eV arasında olup değeri yaklaşık %10 dur. Feng ve ark.-2008 de yaptıkları teorik çalışmada 5 – 13 eV arasında yansıtıcılığı % 30 ve 28 eV de ise yaklaşık % 53 olarak hesaplamışlardır. Bizim yansıtıcılık spektrumu Fren ve ark. Yansıtıcılık çalışmasına çok benzemekle birlikte yansıtıcılık değerleri bizim değerlerden büyüktür.

4.4.6. Valans Elektronların Etkin Sayısı

Denklem 3.114. ile verilen toplam kuralları kullanılarak valans elektronlarının etkin sayısı (N_{eff}) belirlenebilir. N_{eff} , birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır yani bir başka deyişle bantlar arası elektron geçitlerine katkısı olan elektronların sayısıdır ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler. Denk. 3.114.'deki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütlesidir. ϵ_0 ise boş uzayın dielektrik geçirgenliğidir.

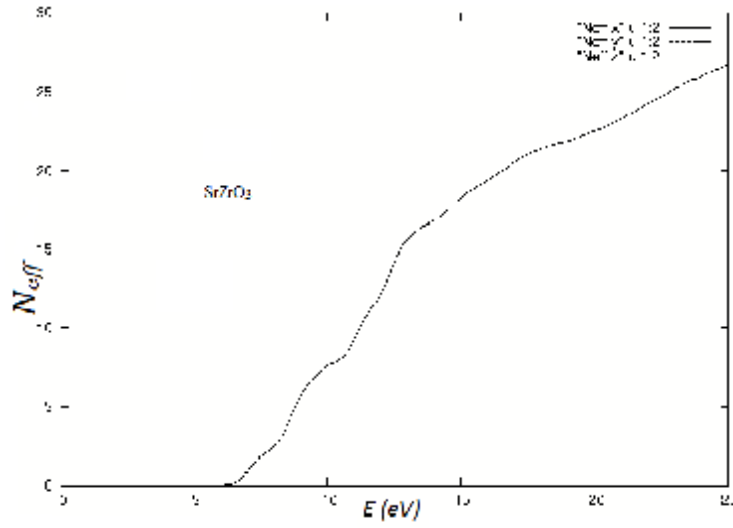
SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristalleri için x- y- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış olan N_{eff} Şekil 4.18. ve ekil 4.19.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18. SrTiO₃'ün kristalinin hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları

N_{eff}

Şekil 4.18.'den görüldüğü gibi birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} , SrTiO₃ kristalinde yaklaşık 3,80 eV 'de sıfırdan başlayıp hızla artmakta ve yaklaşık olarak 10,59 eV 'de doyuma ulaşır gibi olmaktadır. Ondan sonra ise keskin bir şekilde artarak 19,64 eV ve sonrasındaki enerji değerlerinde doyuma ulaşmaktadır. Saha ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kübik fazda N_{eff} 20 eV 'nin üzerinde doyuma ulaştığını bulmuşlardır.



Şekil 4.19. SrZrO₃ kristali için kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayıları N_{eff}

Şekil 4.19.'da görüldüğü gibi SrZrO₃ kristalinin birim hücre başına valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} , yaklaşık olarak 6,27 eV' un altında sıfırdır. Bu değer SrZrO₃ band aralığı altındaki değerdir. N_{eff} , daha sonra 6.27 eV'den hızla artmakta ve yaklaşık olarak 13.20 eV foton-enerji değerinde doyuma ulaşır gibi olmakta ondan sonra ise keskin bir şekilde artarak 18.50 eV ve sonrasındaki enerji değerlerinde doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı şudur: Her iki kristaldeki N_{eff} eğrilerinin doyuma ulaştıkları enerji değerleri ve sonrasında bantlar arası geçişlerin bittiğini ve sonraki aşamada yüksek enerji aralığında gerçekleşecek olan kabuktaki enerji seviyelerinden iletim bandına geçişlerin olacağını göstermektedir.

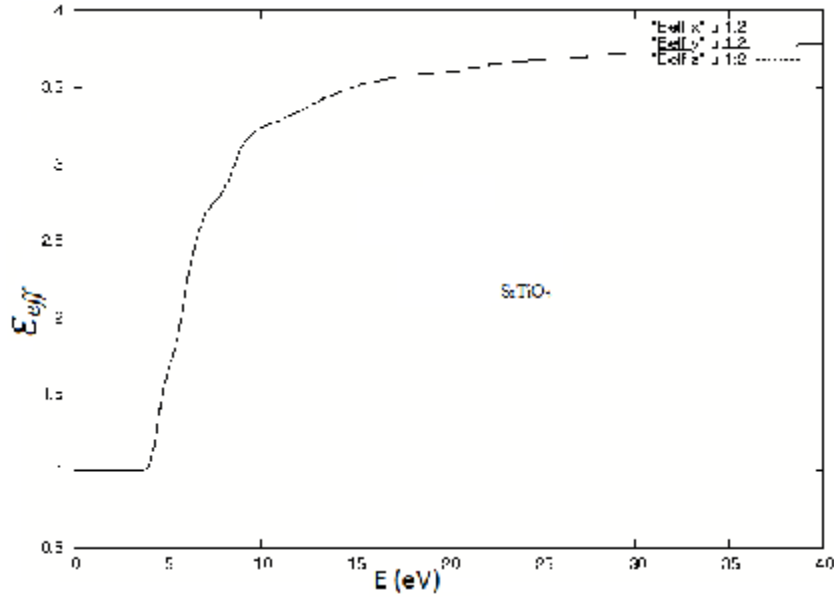
SrTiO₃ ve SrZrO₃ yapılarında optik geçişlere O 2p bandının katkısı oldukça fazladır. O 2p bandının altındaki bantların (Sr 4p ve O 2s) ise optik geçişlere katkısı oldukça azdır. O 2p bandının enerjisi oldukça düşük olduğundan yüksek enerjili bantlara yapacağı optik geçişler (O 2s → Zr 4d ve Ti 3d) seçim kuralıyla yasaklanmıştır.

SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristalleri için x- eksenini ve y- eksenini ve z- eksenini yönlerinde özellikler aynıdır, bundan dolayı da grafikte üst üste çakışmışlardır.

4.4.7. Etkin Optik Dielektrik Sabiti

Denklem 3.113. ile verilen toplam kuralları kullanılarak e_{eff} belirlenebilir. e_{eff} ise etkin optik dielektrik sabitidir yani bir başka deyişle valans elektronlarının hangi enerji bandında, ne kadar polarlaşabileceğini ve polarlaşma katsayısına katkısını gösterir ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler.

SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristalleri için x-, y- ve z- kristal eksenleri yönünde hesaplanmış e_{eff} şekil 4.20 ve şekil 4.21’da gösterilmiştir.

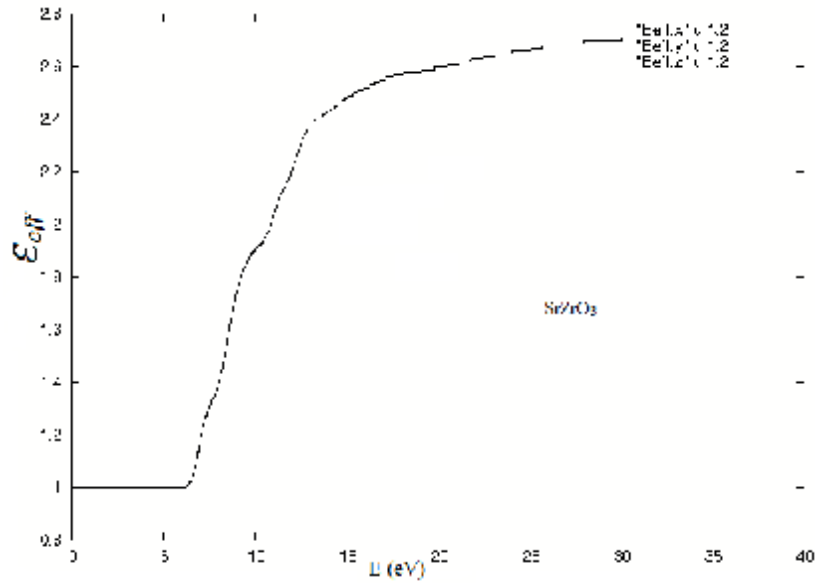


Şekil 4.20. SrTiO₃'ün kristalinin hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti e_{eff}

Şekil 4.20.'de görüldüğü gibi SrTiO₃ kristali için foton enerjisine bağlı olarak elde edilen e_{eff} eğrileri iki bölgeye ayrılabilir. İlk bölge 3.75-13.00 eV foton enerji aralığına kadar hızlı bir yükselişle karakterize edilebilir. İkinci bölge ise 13.00-28.63 eV foton enerji aralığıdır ve bu bölgede e_{eff} daha yavaş ve düzgün değişmekte ve doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı şudur: e_{eff} 'ye en büyük katkıyı yaklaşık olarak 13.00-28.63 eV enerji aralığında bantlara karşılık gelen geçişler yapmaktadır.

$E > E_0$ foton-enerji değerlerinde optik geçişlerin statik dielektrik fonksiyonuna yaptığı katkı, e_{eff} 'in maksimum değeri ile şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesinin farkı ile belirlenir. SrTiO₃ için $n_{deneysel} = 2.409$ dir.

Δe 'nin büyük olması, e_{eff} hesaplama enerji aralığında ki elektronik enerji seviyelerinin kristalin polarlaşmasına olan katkısını gösterir. Eğer 0'dan sonsuza kadar olan tüm enerji seviyelerini göz önünde bulundursaydık o zaman $n^2 = e_{eff}$ olurdu. $\Delta e = n^2 - e_{eff}$ 'in sıfırdan farklı olması (SrTiO₃ için 2.00 eV) şunu gösterir: valans bandındaki elektronların kutuplanabilirliklerinin statik dielektrik sabitine katkısından başka, valans elektronlarının altında yer alan, enerjileri $E > E_0$ olan kor seviyelerinin kristalin polarizasyonuna olan katkısı göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 4.21. SrZrO₃'ün kristalinin hesaplanmış etkin optik dielektrik sabiti e_{eff}

Şekil 4.21'den görüldüğü gibi ise SrZrO₃ kristali için foton enerjisine bağlı olarak elde edilen e_{eff} eğrileri iki bölgeye ayrılabilir. İlk bölge 6.30-17.79 eV foton enerji aralığına kadar hızlı bir yükselişle karakterize edilebilir. İkinci bölge ise 17.79-30.54 eV foton enerji aralığıdır ve bu bölgede e_{eff} daha yavaş ve düzgün değişmekte

ve doyuma ulaşmaktadır. Bunun anlamı şudur: e_{eff} 'ye en büyük katkıyı yaklaşık olarak 17.79-30.54 eV enerji aralığında bantlara karşılık gelen geçişler yapmaktadır.

$E > E_0$ foton-enerji değerlerinde optik geçişlerin statik dielektrik fonksiyonuna yaptığı katkı, e_{eff} 'in maksimum değeri ile şeffaf bölgede ölçülen kırılma indisinin karesinin farkı ile belirlenir. SrZrO₃ için $n_{deneysel} = 2.20$ dir.

Δe 'nin büyük olması, e_{eff} hesaplama enerji aralığında ki elektronik enerji seviyelerinin kristalin polarlaşmasına olan katkısını gösterir. Eğer 0'dan sonsuza kadar olan tüm enerji seviyelerini göz önünde bulundursaydık o zaman $n^2 = e_{eff}$ olurdu. $\Delta e = n^2 - e_{eff}$ 'in sıfırdan farklı olması (SrZrO₃ için 2.09 eV) şunu gösterir: valans bandındaki elektronların kutuplanabilirliklerinin statik dielektrik sabitine katkısından başka, valans elektronlarının altında yer alan, enerjileri $E > E_0$ olan kor seviyelerinin kristalin polarizasyonuna olan katkısı göz önünde bulundurulmalıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda malzemelerin birçok özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı temel ilke (first-principle) metoduyla araştırılmaktadır. Temel ilke metoduyla elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçları desteklemekte, hem de deneyleri yapılamayan veya henüz yapılmamış olan birçok malzemenin fiziksel özelliklerin belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerinin kübik ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) fazda yapısal, elektronik ve optik özellikleri, ilk kez temel prensiplere dayanan, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanan SIESTA paket programı ile hesaplanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerin hacimsel optimizasyonları yapıldı ve örgü parametreleri ile atomik pozisyonları hesaplandı. Her iki kristalinde örgü parametrelerinin literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü.

2. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerin toplam (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) hesaplandı ve çizildi. DOS ve PDOS'un enerjiyle değişimi incelendi. Her iki kristalinde DOS ve PDOS'ları birbirine oldukça benzemektedir. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristallerinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerindeki elektronik band yapısı hesaplandı ve optik geçişler belirlendi. SrTiO_3 kristalinde valans bandı O atomunun $2p$ durumu ve iletim bandı ise Ti atomunun $3d$ ve Sr atomunun $4d$ durumları tarafından oluştuğu gözlemlendi. SrZrO_3 kristalinde ise valans bandı O atomlarının $2p$ durumu ve iletim bandının ise Zr atomunun $4d$ ve Sr atomunun $4d$ durumları tarafından oluştuğu gözlemlendi. DOS analizinden, SrTiO_3 'de Sr ve TiO_3 arasında iyonik, Ti ve O arasında kovalent bağ oluştuğu görüldü. Benzer şekilde SrZrO_3 'de $Zr - O$ arasında kovalent, $Sr - \text{ZrO}_3$ arasında ise iyonik bağ oluştuğu görüldü.

3. SrTiO_3 ve SrZrO_3 kristalleri için dolaylı bant aralığı gözlemlendi. Kübik yapıdaki SrTiO_3 kristali için yasak bant aralığı 0,7278 eV değerinde olup Brillouin bölgesindeki ($R-\Gamma$) noktasında olduğu ve SrZrO_3 kristali için 1,7141 eV değerinde olup Brillouin bölgesindeki ($R-\Gamma$) noktasında olarak tespit edildi.

Hesaplanan enerji bant aralıkları deneysel değerlerden daha küçük bulundu. Bu sonuç, GGA çalışmalarında beklenen bir durumdur.

4. SrZrO₃ dolaylı band aralığı SrTiO₃ den daha büyüktür. Bu durum Zr ve O arasındaki etkileşimin zayıf kovalent olduğunu buna karşın Ti ve O arasındaki etkileşimin daha güçlü kovalent olduğunu gösterir. Bu durum SrTiO₃ 'ün optik spektrumunun düşük enerji bölgesinde daha fazla pikler vermesinden sorumludur. Daha büyük dolaylı band aralığına sahip SrZrO₃ 'ün optik spektrumundaki pikler, SrTiO₃ göre daha yüksek enerji aralıklarına kayarlar.

5. SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin tüm optik fonksiyonları yani; kristal eksenleri yönünde, foton enerjisine bağlı olarak lineer dielektrik fonksiyonu ($|e|$), lineer dielektrik tensörünün reel (e_1) ve sanal (e_2) bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, kırılma indisi $n(\omega)$, yansımaya katsayısı $R(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı (N_{eff}) ve etkin optik dielektrik sabiti (e_{eff}) hesaplandı ve yorumlandı.

6. SrTiO₃ ve SrZrO₃ kristallerinin kübik fazlardaki yapısal, elektronik ve optik özellikleri mevcut deneysel ve teorik çalışmalarla kıyaslandı. Bizim hesapladığımız elektronik ve optik sabitler bundan sonra ki yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara referans teşkil edecektir.

KAYNAKLAR

- AKKUŞ, H., 2007. SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması, ADANA, 113s.
- ANDERSON, P. W., 1960. In Fizika Dielektrikov. (G. I. Skanavi editör). Akad. Nauk SSSR Fizicheskii Inst. Im. P. N. Lebedeva, Moscow, SSSR.
- ARAI, M, KOHİKİ, S., WASEDA, Y., OKU, M., 2002. Photoelectron energy-loss functions of SrTiO₃, BaTiO₃ and TiO₂: Theory and experiment.65: 085101
- AULBUR, WG, JONHSON, L., AND WILKINS, JW., 2000. Quasiparticle Calculations İn Solids. Solid State Physics. 54: 1–231.
- BENTHEM, K. Van AND ELSASSER C., 2001. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. J. Of Appl. Phys., 90: 6156–6164.
- BAUERLE, D., BRAUN W., SAİLE, V., SPRUSSAL, G. And KOCH, E. E., 1978. Z. Phys. B. 29: 179 – 185.
- BENTHEM, K. Van, ELSASSER, C., FRENCH, R.H., 2001. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory, J. Appl. Phys. 90:6156-6160.
- BERSUKER, I.B., GRİNCHOİ, N.N., FEDORCO, T.A., 1994. Ferroelectrics, 153 1
- BUSSMANN, A. H., BILZ, H., and BENEDEK, G., 1989. Applications of The Polarizability Model to Various Displacive-Type Ferroelectric Systems. Phys.Rev.B, 39: 9214-9223.
- BUSSMANN, A. H., BISHOP, A. R., and BENEDEK, G., 1996. Quasiharmonic Periodic Traveling-Wave Solutions in Anharmonic Potentials. Phys.Rev. B, 53: 11521-11530.
- BUSSMANN, A. H., BUTTNER, H., and BISHOP, A. R., 2000. Stabilization of Ferroelectricity in Quantum Paraelectrics by Isotopic Substitution. J.Phys.Con.Mat., 12: L115-L120.
- BUSSMANN, A. H., HELMUT, B., and NARESH, D., 2001. Isotope Induced Ferroelectricity. Journal of Superconductivity, 14: 269-272.
- CEPERLEY, D. M, AND ALDER, B. J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett., 45: 566 – 569.

- CARDONA, M., 1965. Optical properties and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃ Phys. Rev., 140: A651.
- COCHRAN, W., 1960. Crystal Stability and The Theory of Ferroelectricity: Piezoelectric Crystals. Adv. Phys., 9: 387-423.
- ERDİNÇ, B., 2006, Perovskit Yapıdaki Bazı Kristallerde İzotop Yerleştirmenin Faz Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Adana.
- EVARESTOV R. A., BANDURA, A.V., ALEXANDROV, V. E., KOTOMİN, E.A.,2005. DFT LCAO and plane wave calculations of SrZrO₃. Phys. Stat. Sol.(b),242, No.2 :R11-R13.
- _____, 2006. Ab initio calculations and analysis of chemical bonding in SrTiO₃ and SrZrO₃ cubic crystals. International J. Of Quantum Chemistry. 16: 2191-2200.
- FENG, Z., HU, H., CUI, S.,BAI, C., 2008. First-principles study of optical properties of SrZrO₃ in cubic phase. Solid State Communications, 148:472-475.
- FUCHS, M., SCHEFFLER, M., 1999. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. Comput. Phys. Commun., 119: 67-98.
- GUO, X. G., CHEN, X. S., LU, W., 2003. Optical properties of Nb doped SrTiO₃ from first principles study. Solid State Communication, 126: 441–446.
- GUPTA, G., NAUTIYAL, T. AND AULUCK, S., 2004. Optical properties of the compounds BaTiO₃ and SrTiO₃, Phys. Rev. B. 69: 52101-4.
- HAMANN, D. R.,1989. Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, Phys. Rev. B 40, 2980 – 2987.
- HOHENBERG, P., ve KOHN, W., 1964. Self Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev,136:B864-870.
- HUGHES, J. L. P., AND SIPE, J. E., 1996 Calculation Of Second-Order Optical Response İn Semiconductors. Phys. Rev. B. 53: 10751–10763.

- ITOH, M., WANG, R., INAGUMA, Y., YAMAGUCHI, T., SHAN, Y. J., and NAKAMURA, T., 1999. Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite. *Phys. Rev. Let.*, 82: 3540-3543.
- KAHN, A.H., AND LEYENDECKER, A.J., 1964. *Phys. Rev.* Vol. 135, A1321.
- KENNEDY, B. J., HOWARD, C. J., 1999. High-temperature phase transitions in SrZrO₃, *Rev. Rev. B.* 59: 4023 – 4026.
- KAXIRAS, E., 2003. *Atomic and Electronic Structure of Solids.* Cambridge University Pres, 676s.
- KING-SMITH, R.D., VANDERBILT, D.A., 1994. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 49:5828-5844
- KITTEL, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics.* John Wiley and Sons, New York, 434s.
- KOHÍKÍ, S., OKU, M., WASEDA, Y., 2000. Energy-loss structure in core level photoemission satellites of SrTiO₃, SrTiO₃:La and SrTiO₃:Nb, *Rev. Rev. B.* 62: 7964 – 7968.
- KOHN, S, AND SHAM, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140: A1133 - A1138.
- LEE, Y. S., ve ark., 2003. Systematic trends in the electronics structures of the 4d transition metaloxides SrMO₃ (M=Zr, Mo, Ru and..). *Phys. Rev. B*, 67:113101–113104.
- LEHMANN, G., TAUT, M., 1972. On the numerical calculation of the density of states and related properties. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 54: 469-477.
- LINES, M. E., GLASS, A. M., 1977. *Principles and Applications of Ferroelctrics and Related Materials.* Clarendon Pres, Oxford, 680s.
- MAMEDOV, A., GÜNGÖR, S. AND ÇABUK, S., 1996. The energy loss spectroscopy of ABO₃ ferroelectrics, *J. Of Electron Spect. and Related Phenomena.* 79: 75-78.
- _____, 1982. Optical properties (VUV region) and band structure of ferroelectric and related materials, *Ferroelectrics.* 45: 55-61.

- MARTIENSSEN, W.,(Editor), 2002. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Ferroelectrics and Related Substances, Subvolume A2:Oxides. Springer-Verlag Berlin, 540s.
- MATTHEISS, L. F., 1972. Energy bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 . *Phys. Rev. B*, 6: 4718-4740.
- MATTHIAS, B. T., 1949. New Ferroelectric Crystals. *Phys. Rev.*, 75: 1771.
- MATTHIAS, B. T., and REMEIK, J. P., 1949. *Phys. Rev.*, 76: 1886.
- METE, E., SHALTAF, R, and ELLIALTIOĞLU, Ş., 2003. Electronic and structural properties of a 4d perovskite: cubic phase of SrZrO_3 . *Phys. Rev. B*, 68:35119-4.
- MIGONI, R., ve ark., 1976. Origin of Raman Scattering and Ferroelectricity in Oxidic Perovskites. *Phys.Rev.Lett.*, 37: 1155-1158.
- MONKHORTST, H. J., AND PACK, J. D., 1976. Special Points For Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 13: 5188–5192.
- NYE, J. F., 1957. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Pres, Oxford, 315s.
- ORDEJON, P., ARTACHO, E., and SOLER, J. M., 1996. Self-Consistent Order-N Density Functional Calculations for Very Large Systems. *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, 223: 411-415.
- PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., and JOANNOPOULOS, J. D., 1992. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Enerji Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045-1097.
- PERDEW, J. P., and WANG, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation enerji. *Phys. Rev. B*, 45: 13244–13249.
- PERDEW, J. P., BURKE, K., and ERNZERHOF, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3865-3868.
- PINES, D., 1963. *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin Inc., NY-Amsterdam, 299s.
- PISKUNOV, S., HEIFETS, E., EGLITIS, R.I., BORSTEL, G., 2004. *Compt. Mater. Sci.* 29 165.

- MARTÍN, R. M., 2004. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods* Cambridge Pres, 624s.
- SAI, N, 2002, *First-Principles Modeling of Structural and Electronic Properties in Ferroelectric Compounds*, New Brunswick, New Jersey, 112s.
- SAHA, S., SĪNHA, T. P., and MOOKERJEE A., 2000. Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃. *J. Phys.: Condens. Matter.*,12: 3325–3329.
- SAMANTARAY, B., Sim, H., HWANG, H., 2005. The electronic structure and optical properties of BaTiO₃ and SrTiO₃ using first-principles calculation. *Microelectronics Journal*, 36: 725–728.
- SHEĪN, I. R., SHEĪN, K. I., IVANOVSKIĪ, A.L., 2007. Elastic and electronic properties and stability of SrThO₃, SrZrO₃ and ThO₂ from first principles. *J.Nuclear materials*. 361: 69–77.
- SHIRANE, G., HOSHINO, S., and SUZUKI, K., 1950. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Phys. Rev.*, 80: 1105-1106.
- SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCIA, A., JUNQUERA, J., ORDEJON, P., and PORTAL D. S., 2002. The SIESTA Method for *ab initio* Order-N Materials Simulation. *J. Phys. Condens. Matter*, 14: 2745-2779.
- TANG, C., LU, X., HUANG, F., CAĪ, M., WU, X., PEN, R., ZHU, J., 2009. Joint experiment and theory to study the band structure of SrZrO₃ in orthorhombic phase. *Solid State Communications*, 149: 2250–2253.
- TERKĪ, R., FERAOUN, H., BERTRAND, G. ve AOURAG, H., 2005. Full potential calculation of structural, elastic and electronic properties of BaZrO₃ and SrZrO₃. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 242: 1054–1062.
- TROULLIER, N., AND MARTINS, J. L., 1991. Efficient Pseudo Potentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev B*, 43: 1993–2006.
- _____, 1990. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Commun.*, 74: 613-616.
- VALASEK, J., 1920. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, 15: 537-538.

- VALÍ, R., 2008. Lattice dynamics of cubic SrZrO₃. J. Of Phys. And Chemistry of Solids, 69: 876–879.
- _____, 2008. Band structure and dielectric properties of orthorhombic SrZrO₃. Solid State Communications, 145:497-501.
- WANG, Y.X., ZHONG, W.L., WANG, C.L., ZHANG P.L., 2001. First-principle study on the optical properties of SrHfO₃ and SrTiO₃. Solid State Communications, 120: 1332–1336.
- WANG, Y.X., ZHONG, W.L., WANG, C.L., ZANG, P.L., 2001. Solid State Commun. 117 461
- XIE, Y., FU, H.-G., YU, H.-T., ZHANG G.-X., SUN, J.-Z., 2007. A first principles investigation into the ferroelectric and antiferrodistortive instabilities of cubic SrTiO₃. J. Phys.: Condens. Matter., 19: 506213 –1-9.
- XIE, Y., YU, H.-T., ZHANG G.-X., FU, H.-G., 2008. Lattice dynamics investigation of different transition behaviors of cubic BaTiO₃ and SrTiO₃ by firstprinciples calculations. J. Phys.: Condens. Matter., 20: 215215 –1-8.
- XU, B., YI, L. 2007. First-principle study of the ferroelectricity and optical properties of the BaBi₂Ta₂O₉. J.of Alloys and Compounds, 438:25-29.
- ZHENBAO, F., HAIQUAN, H. CHENGLIN, B. 2008. First-principles study of optical properties of SrZrO₃ in cubic phase. Solid State Communications, 148: 472–475.
- ZHONG, W., ve VANDERBILT, D., 1996. Effect of Quantum Fluctuations on Structural Phase Transitions in SrTiO₃ and BaTiO₃. Phys. Rev. B, 53: 5047– 5050.

ÖZGEÇMİŞ

08/04/1986 yılında Adana'da doğdu. İlkokul öğrenimini 1997 yılında Emine Sapmaz İlkokulunda, ortaokul öğrenimini 2000'de Vakıfbank İlköğretim okulunda ve lise öğrenimini 2004 yılında Adana Erkek Lisesi Süper Bölümü'nde tamamladı. Aynı yıl kazanıp başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 2008 yılında mezun oldu ve bölümünü birincilikle bitirdi. Aynı yılın eylül ayında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans programına başladı.