

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erkan YAPIÖRER

**TeO₂ KRİSTALİNİN LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEO₂ KRİSTALİNİN LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Erkan YAPIÖRER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 25/08/2010 tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV Doç.Dr. Faruk KARADAĞ Y.Doç. Dr. Mutlu AVCI
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü**

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF.2009YL54

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TeO₂ KRİSTALİNİN LİNEER VE LİNEER OLMAYAN OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Erkan YAPIÖRER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Yıl: 2010, Sayfa: 71

Jüri :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

:Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

:Yrd Doç. Dr. Mutlu AVCI

Bu tezde, yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında yoğunluk fonsiyoneli teorisi (DFT) ve ab-initio pseudo-potansiyel yöntem kullanılarak TeO₂ kristalinin elektronik band yapısı, durum yoğunluğu (DOS), lineer ve lineer olmayan optik özellikleri incelendi. TeO₂ kristalinin ikinci mertebeden lineer olmayan optik özellikleri teorik olarak ilk defa araştırıldı. Elde edilen elektronik band yapısı TeO₂ kristalinin dolaylı yasak band aralığına sahip olduğunu, Brillouin bölgesinin (Γ -M) noktasında 3,306 eV olduğunu göstermektedir. TeO₂ kristali için foton-enerjisine bağlı olarak dielektrik fonsiyonları ve soğurma katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi, enerji kayıp fonsiyonu, yansıtıcılık ve valans elektronların etkin sayısı gibi lineer optik özellikler hesaplandı. Ayrıca TeO₂ kristalinin foton enerjisine bağlı ikinci mertebeden yoğunluk tensörlerinin bileşenleri hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: TeO₂, ab-initio, elektronik band yapısı, optik özellikler,
Yoğunluk fonsiyoneli teorisi.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE INVESTIGATION OF LINEAR AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF TeO₂ CRYSTAL

Erkan YAPIÖRER

DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
ÇUKUROVA UNIVERSITY

Supervisor :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

Year: 2010, Pages: 71

Jury :Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV

:Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ

:Assist. Prof. Dr. Mutlu AVCI

In this dissertation, the electronic band structures, density of states (DOS), linear and nonlinear optical properties of TeO₂ crystal, are investigated by using the density functional theory (DFT) and ab-initio pseudopotential method within the local density approximation (LDA). The second-order nonlinear optical properties of TeO₂ crystal was investigated by theoretical for first time. The obtained electronic band structure show that TeO₂ crystal has an indirect forbidden band gap 3,306 eV at (Γ -M) point in the Brillouin zone. The linear photon-energy dependent dielectric functions and some linear optical properties such as the absorption coefficient, extinction coefficient, refractive index, energy-loss function and reflectivity and effective number of valance electrons are calculated for TeO₂ crystal. Moreover, components of second-order photon energy dependent susceptibility tensor are calculated of TeO₂ crystal.

Key Words: TeO₂, ab-initio, electronic band structure, optical properties, density Functional theory.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisansa başladığım günden itibaren hem ders hem de tez aşamasında karşılaştığım tüm zorlukların çözümünde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen ve çalışmam boyunca değerli katkılarıyla beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım programı öğrenmeme yardımcı olan, zamanını, bilgisini ve yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Harun AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımını ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Süleyman ÇABUK'a ve karşılaştığım zorlukları çözmemde yardımını esirgemeyen Dr. Hüsnü KOÇ'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve bana her zaman destek olan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	5
3. MATERYAL VE METOD.....	7
3.1. Kristal Yapılar.....	7
3.1.2 Ters Örgü vektörleri.....	9
3.2. Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi.....	12
3.3. Çok Parçacık Problemi.....	13
3.3.1. Hartree Yaklaşımı.....	14
3.3.2. Hartree-Fock Yaklaşımı.....	16
3.3.3. Korelasyon Enerjisi.....	18
3.3.4. Thomas-Fermi Teorisi ve Dirac Değişimi Enerjisi.....	18
3.3.5. Düzlem Dalga Formülasyonu.....	19
3.3.5.1. Bloch Teoremi.....	19
3.3.5.2. Brillouin Bölgesinde Özel k-Noktaları.....	20
3.3.5.3. Düzlem Dalga Baz Setleri.....	21
3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	21
3.4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri.....	25
3.4.2. Kohn-Sham Eşitlikleri.....	27
3.4.3. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyoneli.....	30
3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	31
3.4.5. Pseudopotansiyel Metodu.....	33
3.5. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri.....	35

3.5.1. Band Yapısı	36
3.6. Optik Özellikler ve Sabitler	37
3.6.1. Lineer ve İkinci Mertebeden Optik Tepki.....	41
3.7. Scissors Yaklaşımı	42
3.8. Abinit	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Hesaplama Metodu.....	47
4.2. Kesilim Kineti Enerjisi (ecut)	47
4.3. Örgü Parametreleri ve Atomik Pozisyonlar.....	48
4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu.....	49
4.5. TeO ₂ Kristalinin Optik Özellikleri	52
4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları	52
4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu	56
4.5.3. Soğurma Katsayısı	57
4.5.4. Kırılma İndisi.....	57
4.5.5. Yansıtıcılık	58
4.5.6. Sönüm Katsayısı	59
4.5.7. Valans Elektronların Etkin Sayısı.....	60
4.5.8. İkinci Mertebeden Optik Duygunluk Tensörünün Bileşenleri	61
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. TeO ₂ kristalinin birim hücreesindeki atomik pozisyonları	3
Çizelge 3.1. İki boyutta 5 örgü türü.....	8
Çizelge 3.2. Üç boyutta 14 örgü türü.....	9
Çizelge 4.1. TeO ₂ kristalinin örgü parametreleri	49
Çizelge 4.2. TeO ₂ için enerji band aralığı.....	50
Çizelge 4.3. TeO ₂ kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri	53
Çizelge 4.4. TeO ₂ kristalinin x, y, z kristal eksenleri yönlerindeki lineer optik dielektrik fonksiyonun sanal kısmının pik değerleri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. TeO ₂ kristalinin tetragonal yapıdaki yapısı	3
Şekil 3.1. Wigner-Seitz ilkel hücresi	8
Şekil 3.2. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu	35
Şekil 4.1. TeO ₂ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi	48
Şekil 4.2. Birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları	49
Şekil 4.3. TeO ₂ kristalinin enerji band yapısı	51
Şekil 4.4. TeO ₂ kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunlukları	51
Şekil 4.5. TeO ₂ kristalinin x- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları	54
Şekil 4.6. TeO ₂ kristalinin y- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları	54
Şekil 4.7. TeO ₂ kristalinin z- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları	55
Şekil 4.8. TeO ₂ kristalinin kristal eksenler yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları	56
Şekil 4.9. TeO ₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı soğurma katsayıları	57
Şekil 4.10. TeO ₂ kristalinin kristal eksenler yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı kırılma indisleri	58
Şekil 4.11. TeO ₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları	59
Şekil 4.12. TeO ₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı sönüm katsayıları	60
Şekil 4.13. TeO ₂ kristali için kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff}	61
Şekil 4.14. TeO ₂ kristali için ikinci mertebeden duyunluk tensörünün 123 bileşeninin sanal kısmı ($Im c_{123}^{(2)}$) ve bu bileşene bağlı olan bandlar arası ve bandiçi katkılar	62
Şekil 4.15. TeO ₂ kristali için ikinci mertebeden duyunluk tensörünün 123 bileşeninin reel kısmı ($Re c_{123}^{(2)}$) ve bu bileşene bağlı olan bandlar arası ve bandiçi katkılar	62

Şekil 4.16. TeO ₂ kristali için ikinci mertebeden duyguluk tensörünün 132 bileşeninin sanal kısmı ($\text{Im } c_{132}^{(2)}$) ve bu bileşene bağlı olan bandlar arası ve bandıçi katkıları	63
Şekil 4.17. TeO ₂ kristali için ikinci mertebeden duyguluk tensörünün 132 bileşeninin reel kısmı ($\text{Re } c_{132}^{(2)}$) ve bu bileşene bağlı olan bandlar arası ve bandıçi katkıları	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ab-initio	: Temel ilkelere dayanan
ABINIT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanılan ab-initio yazılımı
BZ	: Brillouin Bölgesi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DFPT	: Yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi
DOS	: Durum Yoğunluğu
e_{cut}	: Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
FHI98PP	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel üreten yazılım
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
IBZ	: İndirgenmeyen Brillouin Bölgesi
LCOA	: Atomik Orbitalerin Lineer bileşimi
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LMTO	: Lineer Muffin-tin Orbital metodu
OPW	: Ortogonalize Düzlem Dalgalar
PDOS	: Parçalı Durum Yoğunluğu

1. GİRİŞ

Deney ve teori arasındaki ilişki semboliktir, her biri diğesindeki gelişmeyi besler. Katıhal fiziği içerisinde yer alan teoriler, deneyin açığa çıkardığı bu karmaşık mekanizmayı anlamak ve bu anlayış temelinde ölçülebilir nicelikler hakkında öngörmeler yapabilmektir. Bundan dolayı opto ve mikroelettronik uygulamalar için kullanılan malzemelerin temel özelliklerini ve bu temel özelliklerin uygulama açısından nasıl değerlendirilmesi gerektiğini bilmemiz gerekmektedir. Bundan dolayı malzemenin elektronik ve diğere fiziksel özelliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Teorik ve deneysel olarak malzemeyi meydana getiren atomlar veya moleküllerin fiziksel ve kuantum kimyasal özellikleri hesaplanabilir. Yapılacak yeni çalışmalar materyalin fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayacak aynı zamanda bu materyal ile yapılacak yeni çalışmalara yardımcı olacaktır.

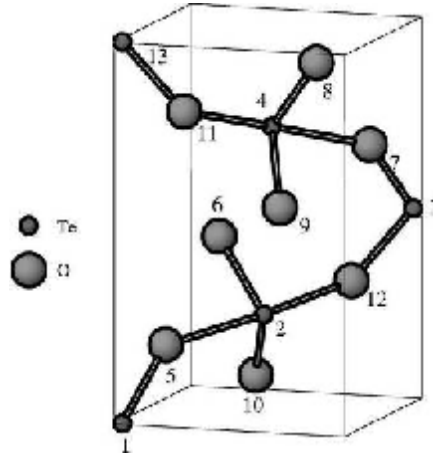
Atom ve moleköl yapıların anlaşılması dolayısıyla bir sistemin moleköl özelliklerinin tayin edilebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Fakat çok az sayıda sistem (Harmonik ösilatör, Hidrojen atomu, Kutudaki parçacık) için Schrödinger denkleminin analitik bir çözümü mümkün olmaktadır. Çok parçacıklı sistemlerde analitik çözümün mümkün olmamasının en büyük nedeni, elektron-elettron ve elektron-çekirdek etkileşmelerinin formülasyonunun tam olarak yapılamamasıdır. Bir sistemin kimyasal ve fiziksel özellikleri bu etkileşmelerle ilişkilidir. Bundan dolayı bu etkileşmelerin modellenmesi için yaklaşık yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. 1950'li yıllarda bu yaklaşık yöntemlerin gelişmesinde hızlı bir ilerleme olmuştur. Born-Oppenheimer (1927) çok parçacıklı sistemlerde toplam dalga fonksiyonunu elektronik dalga fonksiyonu biçiminde yazılabilir olduğunu öngörmesiyle yaklaşık çözüm yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Hartree-Fock (1957) teorisiyle çok parçacıklı sistemlerde toplam enerjinin ve enerjiye bağlı olan pek çok kimyasal ve fiziksel niceliğin, Schrödinger denkleminin yaklaşık çözümüyle elde edilmesini mümkün kılmıştır. Hohenberg ve Kohn (1964) yoğunluk fonksiyoneli teorisi "DFT" ile sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanmak yerine yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu kullanarak hesap yapma yöntemini geliştirmişlerdir. Bu teoriler ab initio (temel prensip) yöntemler

olarak adlandırılır. Malzemelerin elektronik yapılarını hesaplama metotlarının gelişimi, Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) veya genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) içinde elektron sistemlerinin kuantum mekaniksel temel durumlarının tam çözümlerine temel olan ab initio metodu kullanılmaktadır. Günümüzde kristal yapıların özelliklerinin araştırılmasında ab initio yöntemlere dayanan ABINIT, SIESTA, VASP ve Wien2k bilgisayar yazılım programları kullanılmaktadır. Gelişmekte olan teknoloji ile birlikte gelişen bu tür programlar ile karmaşık malzemelerin fiziksel ve elektronik yapı hesaplarını yapmayı kolaylaştırmış aynı zamanda hesaplama zamanını da oldukça kısaltmıştır. Sürekli olarak bu programların yazılımları geliştirilmekte ve güncellenmektedir. Bu tür programların çoğu yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) üzerine kurulmuştur.

Akusto-optik ve lineer olmayan kristaller günümüzde katıhal fiziğinin önemli bir alanı olmuştur. Akusto-optik malzemelerin özellikle lineer olmayan özellikleri araştırmacılar tarafından oldukça ilgi görmüş ve birçok uygulama alanı bulunmuştur. Özellikle 1970 li yıllarda akusto-optik özellik gösteren materyaller üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Genel olarak akusto-optik etkileri bir ortamda ses dalgalarının varlığı nedeniyle ortamdaki optik özelliklerin değişimine dayanmaktadır. Ses dalgaları malzemede kırılma indis kafesi oluşturur ve ışık dalgası tarafından bu kafesin görülmesini sağlar kırılma indisindeki bu değişim basınç dalgalanmalarından dolayı optik kırılma, kırınım ve girişim etkileri olarak algılanabilir ayrıca yansımada kullanılabilir.

TeO₂ tetragonal yapıda P4₁2₁2 (No.92) uzay grubuna dahildir, nokta grubu D₄ (422) dir, bu yapı Leciejewicz tarafından bulunmuştur (1961) . Yapı birim hücrede 4 tane Te, 8 tane O atomu olmak üzere 12 atom içerir. Yapının örgü sabitleri ise $a = b = 4.8082 \text{Å}$, $c = 7.6120 \text{Å}$ (Yakolev ve ark.-2001) TeO₂ materyalinin sahip olduğu yüksek kırılma indisi, yüksek dielektrik sabiti, yüksek piezoelektrik özellikleri ve doğrusal olmayan optik özellikleri ayrıca görünür ve yakın kızılötesi bölgede saydam olmasından dolayı akusto-optik cihazlar için ideal bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Materyal üzerine yapılan teorik çalışmaların özellikle elektronik ve optik özellikleri üzerine yapılan teorik çalışmaların az olması materyal üzerinde çok kapsamlı çalışmalar yapılamamasına neden olmuştur. Bundan dolayı bu

özelliklerin belirlenmesi teknolojik ve bilimsel olarak çok önemli olmasının yanı sıra materyalin elektronik ve optik özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını sağlayacak hem de bu materyal ile daha sonra yapılacak olan çalışmalara yardımcı olacaktır.



Şekil 1.1. TeO₂ kristalinin tetragonal yapıdaki yapısı.

Çizelge 1.1. TeO₂ kristalinin birim hücresindeki atomik pozisyonları (Yakolev ve ark.-2001)

Atom	x'	y'	z'
Te ₁	0.0268	0.0268	0
Te ₂	0.4732	0.5268	0.2500
Te ₃	0.9732	0.9732	0.5000
Te ₄	0.5268	0.4732	0.7500
O ₁	0.1386	0.2576	0.1862
O ₂	0.2424	0.6386	0.4362
O ₃	0.8614	0.7424	0.6862
O ₄	0.7576	0.3614	0.9362
O ₅	0.6386	0.2424	0.5638
O ₆	0.3614	0.7576	0.0638
O ₇	0.2576	0.1386	0.8138
O ₈	0.7424	0.8614	0.3138

Bu çalışmadaki amacımız, ABINIT yazılım programı ile yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve ab initio pseudo-potansiyel yöntem kullanarak TeO₂ materyalinin elektronik band yapısını, durum yoğunluğunu, lineer ve lineer olmayan optik özelliklerini incelemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1931'de, Goldschmidt TeO_2 ile ilgili ilk çalışmayı yapmış ve uzay grubu $P4/mmm$ olan rutile yapının iyonik yapısını belirtmiştir ancak 1961 senesine kadar TeO_2 'nin gerçek simetri yapısı bulunamadı. 1961' de Leciejewicz nötron tozu kırınımıyla materyalin uzay grubunun $P4_12_12 (D_4^4)$ olduğunu belirtmiştir (Thomas-1988).

Uchida, nokta grubu $D4 (422)$ olan TeO_2 kristalinin optik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada $0.4047 \mu\text{m}$ ile $1 \mu\text{m}$ arasında değişen ışığın dalga boyları arasında malzemenin kırılma indisinin değişimini incelemiştir (Uchida-1971).

TeO_2 kristalinin X-ray kırınımından yararlanarak değişik sıcaklıktaki örgü parametreleri incelenmiş ve oda sıcaklığındaki örgü parametreleri hesaplanmıştır. (Krishna ve ark.-1972). Bulunan değerler daha önce bulunmuş olan değerlerle karşılaştırılmıştır.

TeO_2 ince filmi 6 Gy/dak lık ^{60}Co γ -radyasyonuna maruz bırakılarak oda sıcaklığında TeO_2 'nin soğurma spektrumu incelenmiş ve optik band aralığı hesaplanmıştır. 50 nm lik amorf ince filme uygulanan radyasyonun şiddeti arttırıldıkça optik band aralığının azaldığı gözlemlenmiştir. Optik band aralığının 3.75 eV değerinden başlayarak düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir (Arshak ve ark.-2003).

TeO_2 kristalinin örgü parametreleri, band yapısı, direk ve indirek optik band aralıkları ve durum yoğunluğu DFT kullanılarak LDA ve GGA metodu ile hesaplanmıştır. LDA'da $a= 8.959 \text{ \AA}$, $c= 13.901 \text{ \AA}$, GGA'da $a= 9.389 \text{ \AA}$, $c= 14.471 \text{ \AA}$ bulunmuş. LDA'da $E_g^d=3.11 \text{ eV}$, GGA'da $E_g^d= 3.01 \text{ eV}$ ve LDA'da $E_g^i= 3.01$, GGA'da $E_g^i=3.00 \text{ eV}$ olarak hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmış (Sahu ve ark.-2004).

$P4_12_12$ uzay grubundaki TeO_2 kristalinin ikinci mertebeden nonlinear optik özellik gösterdiği belirlenmiştir (Vrillet ve ark.-2005)

Ab initio moleküller orbital teorisi kullanılarak TeO_2 kristalinin üçüncü mertebeden nonlinear optik özellikleri incelenmiş ve hesaplanmış aynı şekilde TeO_2 kristalinin kırılma indisi hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmış. Yapılan

hesaplamalar sonucunda TeO_2 kristalinin üçüncü mertebeden nonlinear optik duyarlılığının $c^{(3)} = 1.31 \times 10^{-13}$ esu olduğu gözlemlenirken. Kırılma indisi 1.96 olarak hesaplanmıştır (Suehara ve ark.-2006)

Ab initio pertürbasyon teorisi merkezli olarak TeO_2 kristalinin LDA fonksiyonu ve PBE fonksiyonu yardımıyla örgü parametreleri hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Yapılan hesaplamalarda LDA'da $a=4.819 \text{ \AA}$, $c=7.338 \text{ \AA}$ ve PBE'de $a=4.990 \text{ \AA}$, $c=7.546 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır (Ceriotti ve ark.-2006)

Oda sıcaklığından $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar değişen sıcaklıklarda TeO_2 kristalinin yapısal özellikleri incelenmiş ve yapılan deney sonucunda $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de TeO_2 kristalinin optik band aralığı 3.41 eV olarak hesaplanmıştır (Dewan ve ark.-2007).

Gama radyasyonu altında TeO_2 kristalinin elektronik ve optik özelliklerinin değişimi incelenmiş. 100 nm kalınlığındaki TeO_2 ince filmi ^{60}Co γ radyasyonuna maruz bırakılmış. Radyasyon şiddeti arttıkça optik band aralığının 3.75 eV den 3.45 eV ye doğru azaldığı gözlemlenmiş (Maity ve ark.-2008)

Uzay grubu $P4_12_12$ olan TeO_2 kristalinin ab initio ve LDA kullanılarak örgü parametreleri, band yapısı, lineer kırılma indisi ve üçüncü mertebeden nonlinear optik duyarlılığı hesaplanmış. Hesaplamalar sonucunda örgü parametreleri; $a=4.8989 \text{ \AA}$, $c=7.7922 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmış. Lineer kırılma indisi x-, y-, ve z eksenleri yönlerinde sırasıyla 2.06, 2.06, 2.25 olarak hesaplanmış. Üçüncü mertebeden nonlinear optik duyarlılığı $c^{(3)} (10^{-13} \text{ esu})$ x-, y-, z- eksenleri yönünde sırasıyla 18.36, 18.36, 32.07 olarak hesaplanmış. Enerji band aralığı 4.16 eV olarak hesaplanmış ve Γ -M noktaları arasında indirek geçiş olduğu gözlemlenmiş (Yahia ve ark.-2008).

Amorf TeO_2 'nin $500 \text{ }^\circ\text{C}$ de X-ray kırınımı, geçirgenliği, yansıtıcılığı ve optik band aralığı incelenmiş. Yapılan çalışmada $500 \text{ }^\circ\text{C}$ de optik band aralığının 3.81 eV ve direk olduğu gözlemlenmiş (Siciliano ve ark.-2009).

Czocharlski yöntemiyle üretilen TeO_2 kristali direk odaklanma metoduyla 775 nm dalga boyuna sahip lazer ışığına maruz bırakılarak optik band aralığı 4.05 eV olarak hesaplanmıştır (Beke ve ark.-2009)

3. MATERYAL METOD

3.1 Kristal Yapılar

Üç boyutlu geometrik düzene göre atomların dizilimleriyle oluşan yapıya kristal örgü yada kristal yapı denir. Üç boyutlu bir kristalde bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanabilir. Buna göre atomların dizilişi bir \vec{r} konumlu yerde nasıl ise,

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

olan \vec{r}' konumlu bir yerde de aynı olur. Buradaki n_1, n_2 ve n_3 her değeri alabilen üç tamsayıdır. Denk. 1.1 ile tanımlanan \vec{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

$$\text{Kristal yapı} = \text{örgü} + \text{baz}$$

Şeklinde ifade edilebilir. Herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' noktalarından bakıldığında, atomların dizilişi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 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 örgü öteleme operasyonu

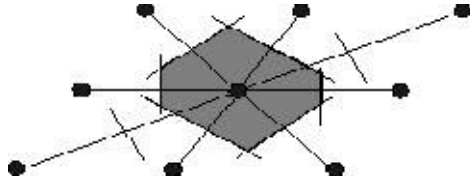
$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (3.2)$$

ile gösterilen bir kristal öteleme vektörü ile tanımlanır. Örgü üzerindeki herhangi iki nokta bu tür vektörle ötelenebilir. $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ilkel eksenleri ile tanımlanan paralelkenar prizmaya ilkel hücre adı verilir. İlkel hücre kristal öteleme işlemini tekrarlamak suretiyle tüm uzayı doldurur. İlkel hücre ayrıca en küçük hacimli

hücredir. Eksenleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olan bir paralelkenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği üzere

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

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 3.1 Wigner-Seitz ilkel hücresi (Kittel, 1996).

Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve arasındaki ϕ açısının değerinde kısıtlama olmadığı takdirde olabilecek örgü türü sayısı sınırsızdır. Genel olarak, belli kısıtlamalar sonucu elde edilen örgü türlerine Bravis örgüleri denir. İki boyutta 5 adet Bravis örgüsü bulunur. Bunlar çizelge 3.1 de görülmektedir.

Çizelge 3.1 İki boyutta 5 örgü türü (Kittel, 1996).

	Örgü sayısı	Birim hücre eksen ve açıların özellikleri
Kare örgü	1	$a_1 = a_2; \phi = 90^\circ$
Altıgen örgü	1	$a_1 = a_2; \phi = 120^\circ$
Dikdörtgen örgü	1	$a_1 \neq a_2; \phi = 90^\circ$
Merkezli dikdörtgen örgü	2	$a_1 \neq a_2; \phi = 90^\circ$

Hücrenin üç kenar uzunluğu $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ve onların aralarındaki α, β, γ açılarının hepsine birim hücrenin örgü parametreleri denir. Örgü parametrelerinin farklı kombinasyonları sonucu ortaya çıkan farklı geometrik şekillere sahip kristal sistemleri mevcuttur. Kübik, hezagonal, tetragonal, rombohedral, ortorombik, monoklinik ve triklinik olmak üzere yedi adet kristal sistemi vardır. Bu yeni kristal sisteminde de 14 çeşit Bravis örgüsü tanımlanmaktadır. Çizelge 3.2 de yedi kristal sisteminde bulunan bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açılarının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Üç boyutta 14 örgü türü (Kittel, 1996).

Sistem	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

3.1.2. Ters Örgü Vektörleri

Her birim hücresindeki elektron yoğunluğu aynı olan bir kristali tanımlayan herhangi bir $f(r)$ fonksiyonu,

$$f(r + T(n_1, n_2, \dots)) = f(r) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılır. Burada T bir ötelemeyi tanımlar. Böyle bir periyodik fonksiyon, ters uzayda tanımlanan q dalga vektörlü Fourier bileşenleri, periyodik Ω_{kristal} kristali $N_{\text{hücre}} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerden oluşacak şekilde sınırlanırsa formüller basitleşir. O zaman her bir bileşen Born-Von Karmen sınır şartını sağlamalıdır.

$$\exp(iqN_1a_1) = \exp(iqN_2a_2) \dots = 1 \quad (3.5)$$

Böylece q, her bir ilkel a_i vektörü için q, $q \cdot a_i = 2\pi \frac{\text{tam}}{N_i}$ 'i sağlayan vektörler setine sınırlandırılmış olur. Kristal hacmi (V_{kristal}) çok büyük olması durumunda son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur.

Fourier dönüşümü,

$$f(q) = \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \int_{\Omega_{\text{kristal}}} dr f(r) \exp(iq \cdot r) \quad (3.6)$$

Şekline ifade edilirse periyodik bir fonksiyon için şu şekilde yazılır.

$$\begin{aligned} f(q) &= \frac{1}{\Omega_{\text{kristal}}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{\text{kristal}}} dr f(r) e^{iq \cdot (r + T(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{\text{hücre}}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{iq \cdot T(n_1, n_2, \dots)} \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \times \int_{\Omega_{\text{hücre}}} dr f(r) e^{iq \cdot r} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Orta sıradaki tüm örgü noktalarından alınan toplam, bütün T ötelemeleri için $q \cdot T(n_1, n_2, \dots) = 2\pi \times \text{tam}$ dışındaki tüm q'lar için sıfır olur. $T(n_1, n_2, \dots)$, a_i ilkel ötelemelerinin tam katları olduğu için $q \cdot a_i = 2\pi \times \text{tam}$ yazılabilir. "Ters örgü"yü q'nun bu şartı sağlayan Fourier bileşenleri seti oluşturur. İlkel öteleme vektörleri (a_i) nin ters vektörleri b_i olarak alındığından ($i = 1, \dots, d$)

$$b_i \cdot a_j = 2pd_{ij} \quad (3.7)$$

şartını sağlar. Fakat $f(r)$ 'nin sıfırdan farklı Fourier bileşeni yani $q = G$ sağlar. Burada G , ters örgü uzayının “örgü vektörüdür”:

$$G(m_1, m_2, \dots) = m_1 b_1 + m_2 b_2 + \dots \quad (3.8)$$

Burada m_i , $i = 1, 2, \dots, d$ tamsayılarıdır. Her bir G için, periyodik fonksiyonun Fourier dönüşümü

$$f(G) = \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{hücre}}} df(r) \exp(iG \cdot r) \quad (3.9)$$

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

$$b^T a = 2pl \rightarrow b = 2p(a^T)^{-1} \quad \text{veya} \quad a = 2p(b^T)^{-1} \quad (3.10)$$

a_i ve b_i vektörleri arasında daha sık olarak kullanılan bağıntılar da vardır. Bunlar $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ için

$$\mathbf{r} b_1 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{r} \times \mathbf{r}_3), \quad \mathbf{r} b_2 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{r} \times \mathbf{r}_1), \quad \mathbf{r} b_3 = \frac{2p}{V_c} (\mathbf{r} \times \mathbf{r}_2) \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_c ,

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3.12)$$

şeklinde hacim ifadesidir. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ters örgünün temel yer değiştirme vektörleridir. Ters örgünün hacmi,

$$V_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| \quad (3.13)$$

şeklinde verilir. Basit kübik bir örgünün ters örgüsü de bir kenarı $2\pi / a$ olan basit kübik bir örgüdür. Yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik örgüler de birbirinin ters örgüsüdür.

3.2 Brillouin Bölgesi ve İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi

Birinci Brillouin Bölgesi (BZ) ters örgünün Wigner-Seitz hücresi olarak tanımlanır. Merkezden karşılıklı örgü noktalarına vektörlerin dikey ikili vektörleri olan düzlemler tarafından tanımlanır. Brillouin Bölgesi (BZ) üzerinden alınan integraller, sadece İndirgenemeyen Brillouin Bölgesi (IBZ) üzerinden alınan integrallerle yer değiştirebilir. Örneğin, toplam enerjide gerekli olan toplamlar;

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_k f_i(k) \quad (3.12)$$

$$\bar{f}_i = \sum_k^{IBZ} w_k f_i(k) \quad (3.13)$$

formuna sahiptir. Yoğunluk ise;

$$n(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k n_k(r) = \frac{1}{N_{grup}} \sum_{R_k} \sum_k^{IBZ} w_k n_k(R_n r + t_n) \quad (3.14)$$

biçiminde yazılabilir. Simetri işlemleri ile hesaplar birleştirilebilir. Örnek olarak, kübik kristallere uygulanan Monkhorst-Pack “mesh” leridir. Kübik kristallerde 48 işlemi bulunmaktadır. IBZ, toplam BZ'nin $1 / 48$ olur. $N_i = 2$ ile tanımlı olan bir sette BZ içinde $2^3 = 8$ tane nokta bulunur ve IBZ içinde bir noktaya indirgenir. Benzer şekilde $N_i = 4$ ile tanımlı olan bir sette BZ içinde $4^3 = 64$ tane nokta bulunur ve IBZ içinde 2 noktaya indirgenir. $N_i = 6$ ile tanımlı olan bir sette BZ içinde $6^3 = 216$ tane

nokta vardır ve IBZ içinde 10 noktaya indirgenir. Fcc için 2-nokta seti $(2\pi/a)(1/4,1/4, 1/4, 1/4)$ ve $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4, 3/4)$ olarak alındığı zaman özellikle yarıiletkenlerin enerjilerini doğru olarak verdiği görülmüştür. 10-nokta setinin pek çok malzeme özelliğinin hesaplanmasında yeterli olduğu görülmüştür (Martin, 2004).

3.3 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,

$$\hat{H}y(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) = Ey(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N) \quad (3.15)$$

çözülmesi gerekir. Bu denklemde \hat{H} ; kuantum sisteminin Hamiltonyeni, $y(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)$, 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.

3.3.1. Hartree Yaklaşımı

Elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.16)$$

şeklinindedir. Burada elektronik Hamiltonyen şu şekilde yazılır:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (3.17)$$

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

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.18)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. Burada i . elektrona etki eden potansiyel

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

eşitliği ile verilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamıdır. Denk. 3.18 den yararlanarak iyon ve Hartree potansiyelleri,

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} \quad (3.21)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' \frac{r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.22)$$

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

$$r(\mathbf{r}') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (3.23)$$

şeklinde verilir.

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

Şeklinde ifade edilen Hamiltonyenin Denk. 3.13 ile alınan beklenen değerini (toplam enerjii) en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi ile verilir. Bu denklem,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}') = e_i \Psi_i(\mathbf{r}') \quad (3.25)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.25 orbitaller için öz uyumlu çözüldüğü zaman Denk. 3.19 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.

3.3.2 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,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanır. Denk.3.26' yı sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinantı (Slater, 1930) ile verilir determinant,

$$D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} y_1(\mathbf{r}_1) & y_1(\mathbf{r}_2) & \mathbf{K} & y_1(\mathbf{r}_N) \\ y_2(\mathbf{r}_1) & y_2(\mathbf{r}_2) & \mathbf{K} & y_2(\mathbf{r}_N) \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{M} \\ y_N(\mathbf{r}_1) & y_N(\mathbf{r}_2) & \mathbf{K} & y_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.27)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.25'e benzer olan Hartree-Fock denkleminde enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Denk.3.27'deki tek elektron dalga fonksiyonunu verir ve

$$e_i y_i(\mathbf{r}) = \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(r) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) \right] + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j d_{si,sj} \int d\mathbf{r}' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir. Burada son terim değiş-tokuş terimidir ve σ_i ile σ_j spinleri aynı olduğundan sıfırdan farklıdır. Tek elektron dalga fonksiyonunu kullanan Slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjii minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanması bu yöntemi avantajlarıdır. 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.

3.3.3. Korelasyon Enerjisi

Hartree-Fock yaklaşımı, elektronik dalga fonksiyonunu bir tek determinant ile verdiği için tam olarak 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 olduğu için Hartree-Fock yaklaşımında bulunmayan etkileşim enerji korelasyon enerjisi olarak adlandırılır (Löwdin, 1959). Korelasyon enerjisi

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (3.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{HF} Hartree-Fock enerjisi, E_0 temel durum enerjisidir. Hartree-Fock varyasyonel metotla hesaplandığından her zaman $E_{HF} \geq E_0$ eşitsizliği geçerlidir. Bundan dolayı korelasyon enerjisi negatif alınır.

3.3.4. 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). Bu teoride başlangıç noktası olarak elektron yoğunluğuuydu.

Thoms 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,

$$E^{TF} [r(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{r(\mathbf{r})r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + C_k \int r^{5/3}(\mathbf{r}) + \int r(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

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. Fermi-Dirac teorisinde, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak sistemin toplam enerjisi,

$$E^{TFD}[r(\mathbf{r})] = E[r(\mathbf{r})] - \frac{3}{4} C_e \int r^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.31)$$

şeklinde verilir. Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir ve C_e pozitif bir sabittir.

Thomas-Fermi teorisi bir atomun değiş-tokuş enerjisini dikkate almadığından doğruluğu sınırlı bir teoridir. Değiş-tokuş enerjisi daha sonra Dirac tarafından eklenmişse de birçok uygulamada doğru sonuç vermemiştir.

3.3.5. Düzlem Dalga Formülasyonu

3.3.5.1. Bloch Teoremi

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

$$v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.32)$$

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):

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.33)$$

Tüm \mathbf{R} örgü sabitleri için,

$$u_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = u_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.34)$$

şartı sağlanır. Burada n band indisi, \mathbf{k} birinci Brillouin bölgesi ile sınırlanan sürekli dalga vektörüdür. Denk. 3.34 şartı Denk. 3.33'de yazıldığında,

$$\Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \Psi_{nk}^{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad (3.35)$$

elde edilir.

3.3.5.2. Brillouin Bölgesinde Özel \mathbf{k} -Noktaları

Kristallerde birçok hesaplama (örneğin, toplam enerji) dalga vektörünün Brillouin bölgesi üzerinden periyodik bir fonksiyonun integralini almayı gerektirmektedir. Söz konusu fonksiyonun her bir \mathbf{k} noktasında değerinin bilinmesi gerekir ayrıca gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da \mathbf{k} noktası olduğundan bu oldukça zor bir iştir. Fakat elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirine yakın \mathbf{k} noktalarında hemen hemen aynı olduğu için çok sayıdaki \mathbf{k} noktasının yerine sadece bir tek \mathbf{k} noktasında integralleri almak doğru olacaktır. Böylece tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda \mathbf{k} noktaları üzerinden integral almak yeteli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel \mathbf{k} noktaları seti oluşturmak gerekir. Bu özel noktaların üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. (Chadi-Cohen, 1973; Monkhorst-Pack, 1976). Bu methodla yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.3.5.3 Düzlem Dalga Baz Setleri

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

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.36)$$

Bu ifadeden anlaşıldığı üzere elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga gerekmektedir. Hesaplamalarda düzlem dalga setine sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilerek bir sınırlama getirilir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.37)$$

Düzlem dalgaları bu şekilde kesmek toplam enerjinin hesaplanmasında hatalara neden olacaktır. Kesme enerjisinin değerinin arttırılmasıyla bu hataların büyüklüğü azaltılabilir. Toplam enerji değerinin yakınsadığı değerdeki kesme enerjisi uygun değerdir.

Düzlem dalga baz setlerinin diğer bir sorunu kesme enerjisine göre baz durumları sayısının süresiz olmasıdır. Farklı \mathbf{k} noktaları için bu süreksizlikler farklı kesme enerjilerine sahip olacaktır. Bu sorun daha yoğun \mathbf{k} nokta setleri kullanılarak zayıflatılabilir.

3.4. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorininin (DFT) temelleri Hohenberh ve Kohn (1964) tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn katı veya moleküllerin enerjisini hesaplarken temel değişken olarak çok parçacıklı dalga fonksiyonlarını almanın, problemi çözmeyi zorlaştırdığını öne sürerek, yer ve zamanın fonksiyonu olan

elektron yoğunluğunu çok parçacık dalga fonksiyonunun yerine temel değişken olarak almışlardır. DFT’de temel değişken olarak çok parçacık dalga fonksiyonu kullanılmaz, bunun yerine tek parçacık yoğunluğu kullanılır. $r(\mathbf{r})$ sadece üç tane uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğu için, 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,

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{du}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.38)$$

ile verilir. N elektronlu sistem için Denk. 3.38 ile verilen Schrödinger denklemi, N tane tek elektronlu Schrödinger denkleminde indirgenildiğinde,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.39)$$

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

$$V(\mathbf{r}) = V_{du}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

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,

$$r(\mathbf{r}) = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.41)$$

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

$$E[r(\mathbf{r})] = T[r(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{r(\mathbf{r}')r(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[r(\mathbf{r})] + \int r(\mathbf{r})V_{du}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.42)$$

Şeklinde ifade etmişlerdir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int d\mathbf{r}' \frac{r(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[r(\mathbf{r})] + V_{du}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$r(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.44)$$

şeklinde verilen yoğunluğa göre minimize edilmesiyle

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{etk}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem öz uyumlu çözümlenmelidir. Bunun için başlangıç yoğunluğundan V_{etk} hesaplanır. Denk. 3.45'de V_{etk} yerine yazılır ve Ψ_i ler bulunur. Denk. 3.44'den Ψ_i 'lerden yararlanarak yoğunluk elde edilir. Yoğunluk elde edildikten sonra Denk. 3.42 de yerine yazılarak sistemin taban enerji durumu bulunur. E_{xc} teriminin formu bilinmediğinden yoğunluğun fonksiyoneli olarak yazmak zordur bu da yöntemin kesinliğini bozar. Bu olumsuzluktan kurtulmak için

iki yaklaşım kullanılır. Bir tanesi yerel yoğunluk yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) diğer bir yaklaşım ise genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (Generalized Gradient Approximation, GGA). DFT'nin önemli özellikleri

1. Orijinal DFT, bir taban durum teorisidir.
2. DFT, açık durumlu sistemlere ve manyetik özellikli katılara da uygulanabilmektedir.
3. DFT, uyarlanmış durumlara ve zamana bağlı potansiyellere de uygulanabilmektedir.
4. Hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
5. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonların her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT ile Hartree-Fock metodu arasında bir benzerlik bulunur. DFT de, toplam elektron yoğunluğu, her biri bir elektron yoğunluğuna sahip olan tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu tek elektron dalga fonksiyonları, Hartree-Fock teorisindekilere benzer. DFT moleküler sistemler için, bizi Hartree-Fock yaklaşımındaki benzer moleküler orbital tasvire götürür. Hartree-Fock yada LDA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuç verdiği açık değildir. Hartree-Fock yaklaşımının LDA'ya uygulanabilirliği, elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmelerinin etkin mesafesine bağlıdır. Elektronlar arasındaki çok-cisim etkileşmeleri atomlar arası mesafenin birkaç katı kadar olursa, Hartree-Fock metodu daha iyi sonuçlar vermektedir. Hartree-Fock metodunda kullanılan matematik objeler moleküler orbitallerdir. Bunlar çok-cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için kullanılır. Bu orbitaller, oldukça büyük ve atomlar arası uzaklıkların birkaç katı olabilmektedirler. Eğer bu çok-cisim etkileri daha kısa erişimli karakterde olursa, LDA yaklaşımı daha iyi sonuçlar vermektedir. Bu durumda kısa erişimli olayların tasvirinde yakınsama süreci çok yavaş olmaktadır. Metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve inorganik bileşikler için özellikle yapısal özelliklerinin incelenmesinde LDA yönteminin çok uygun olduğu gözlenmiştir.

3.4.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Fonksiyonel değişkeni bir fonksiyon olan fonksiyondur ve köşeli parantez ile ifade edilir.

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

Burada $g(x)$ fonksiyonu tanımlanmıştır.

Hohenberg ve Kohnn (1964), Thomas-Fermi modelini araştırırken değişken fonksiyon olarak $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun olduğu bir varyasyonel yöntem geliştirdiler. Bu yöntemde bir $F[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli bulunuyordu ve bu fonksiyonel, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki bütün elektronik sistemlere uygulanabiliyordu. Bu fonksiyonel bilindiği zaman verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek kolaylaşıyordu.

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

Bu teoremin sonucunda sistemin Hamiltonyeni, enerjiyi kaydıracak bir sabit dışında belirlenmiş olacağından sistemin çok elektron dalga fonksiyonu ve diğer özellikleri tamamen belirlenebilir.

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

Bu teoremin sonucunda uyarılmış elektron durumları dışındaki temel durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli yeterlidir.

Bir $V_{du}(\vec{r})$ potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb itmelerinin etkisi altında temel durumun dejenere olmadığı büyük bir kutu içinde keyfi sayıdaki elektron topluluğu için Hamiltonyen denklemi,

$$H = T + V + V_{ee} \quad (3.46)$$

şeklinde olur. Burada,

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{y}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.47)$$

$$V = \int V_{du}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \mathbf{y}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.48)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \mathbf{y}^*(\mathbf{r}') \mathbf{y}(\mathbf{r}') \mathbf{y}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.49)$$

şeklindedir. Ψ temel durumunda elektronik yoğunluk,

$$n(\mathbf{r}) = (\Psi, \mathbf{y}^*(\mathbf{r}) \mathbf{y}(\mathbf{r}) \Psi) \quad (3.50)$$

şeklinde verilir. Bu yoğunluğun $V_{du}(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olacağı açıktır. Ψ , $n(\mathbf{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olduğundan dolayı kinetik ve etkileşim enerjileri de aynı şekilde $n(\mathbf{r})$ 'nin fonksiyonelleridir:

$$F[n(\mathbf{r})] = (\Psi, (T + V_{ee}) \Psi) \quad (3.51)$$

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

$$E[n(\mathbf{r})] = \int V_{du}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.52)$$

$E[n(\mathbf{r})]$ doğru $n(\mathbf{r})$ değerinde temel durum enerjisi olan E 'ye eşittir. $F[n(\mathbf{r})]$ biliniyorsa ve n 'nin yeterince basit bir fonksiyonu ise verilmiş bir dış potansiyelde temel durum enerjisini ve yoğunluğunu bulmak kolay olacaktır. Çünkü bu durumda yapılacak tek şey üç boyutlu yoğunluk fonksiyonunun bir fonksiyonelinin minimizasyonudur.

3.4.2 Kohn-Sham Eşitlikleri

Kohn-Sham (1965), değişim ve korelasyon etkilerini de içeren çok elektron sistemleri için, 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,

$$H_s = T + V_{du} = \sum_i \left(\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{du}(\mathbf{r}_i) \right) \quad (3.53)$$

şeklinde verilir. Burada Denk. 3.53' te yer alan dalga fonksiyonu

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.54)$$

şeklindedir. Tek parçacık için Schrödinger denklemi

$$\frac{\mathbf{h}^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{du}(\mathbf{r}_i) \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.55)$$

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

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.56)$$

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

$$T_s[n] = \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle \quad (3.57)$$

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,

$$E[n] = T_s[n] + \int V_{du}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.58)$$

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

$$\frac{dT_s[n]}{dn(\mathbf{r})} + V_{du}(\mathbf{r}) = m \quad (3.59)$$

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

$$H = T + U + V_{du} \quad (3.60)$$

$$E = E[n] = T_s[n] + V[n] \quad (3.61)$$

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

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = \frac{dV[n]}{dn(\mathbf{r})} \quad (3.62)$$

şeklinde yazılır. Yukarıdaki Euler denklemi

$$\frac{dT_s[n]}{dn(\mathbf{r})} + V_{etkin}(\mathbf{r}) = m \quad (3.63)$$

şeklinde gösterilebilir. Denk. 3.61 deki Schrödinger denklemi ile Denk. 3.63 karşılaştırılabilir ve Denk 3.63 deki Euler denkleminin sonuçları

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) + V_{etkin}(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.62, 3.64 ve 3.65 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

$$V_{etkin}(\mathbf{r}) = e f(\mathbf{r}) + \frac{dE_{XC}[n]}{dn[r]} \quad (3.66)$$

şeklindedir. Burada E_{XC}

$$E_{xc}[n] = E[n] - T_s[n] - V_{du}[n] - H[n] \quad (3.67)$$

şeklinde ifade edilir. Burada sadece $V_{du}[n]$ bilinmez. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini çözmek için birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bunların başında LDA ve GGA gelmektedir.

3.4.3. 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

$$\frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (3.68)$$

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

$$V_{xc}[n] = V_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \nabla(\nabla n(\mathbf{r})), \dots] \quad (3.67)$$

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,

$$E_{XC} = \int n(\mathbf{r}) e_{XC}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.68)$$

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,

$$e_{XC}[n] = C \times n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (3.69)$$

şeklindeki ifade ile dahil edilir. Burada C bir sabit ve değeri, $C = -3/4(3/p)^{1/3}$ dür. LDA spin-polarize DFT haline farklı forma sahip olur Denk. 3.68 deki değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{XC}[r_{\uparrow}, r_{\downarrow}] = C_1 \times \int [r_{\uparrow}^{4/3} + r_{\downarrow}^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (3.70)$$

şeklinde ifade edilir. C_1 , Denk. 3.69'daki sabit ile yaklaşık aynı ve $C_1 = -3/2(3/4p)$ 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 sistemlerde LDA dan daha iyi sonuç verir, pek çok sistemde toplam enerjiyi ve bağ uzunluklarını daha iyi tahmin ettiği görülmüştür.

3.4.4. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

LDA yaklaşımı, değiş-tokuş korelasyon enerjisi sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron

yoğunluğuna sahip olduğu ve çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu kabul edilir. Bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali, tüm moleküllerin yada bir katı maddenin değişim korelasyon enerjisini verir. LDA'da değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) e_{XC}^{unif}(n(\mathbf{r})) \quad (3.71)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $e_{XC}^{unif}(n)$, uzaysal olarak bir n yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerjinin yavaşça değişen yoğunluklar için LDA'nın iyi bir yaklaşım olması beklenir. Bu şart, hiçbir elektronik sitemle tamamen uyuşmaz, fakat LDA'nın pek çok sistemde kayda değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür. Yerel elektron yoğunluğundan dolayı her bir hacim elemanından gelen katkı farklı olabilir. Yukarıdaki eşitlikte yer alan korelasyon enerjisi E_{XC} 'yi hesaplamak için en çok kullanılan yaklaşım Ceperley-Alder (Ceperley ve ark. 1980) yaklaşımıdır. Korelasyon enerjisi E_{XC} ,

$$E_{XC} = E_x + E_c \quad (3.72)$$

Şeklinde ikiye ayrılarak yazılabilir. Burada E_x ve E_c Hartree biriminde

$$E_x = -\frac{0,4582}{t_s} \quad (3.73)$$

$$E_c = \begin{cases} -0,0480 + 0,0311 \ln t_s, & (t_s \geq 1 \text{ için}) \\ -0,0116 t_s + 0,0020 t_s \ln t_s, & (t_s < 1 \text{ için}) \end{cases} \quad (3.74)$$

Şeklinde ifade edilir. Burada t_s ile yoğunluk arasındaki ilişki $r^{-1} = \frac{4p}{3} t_s^3$,

şeklinindedir. Değiş-tokuş korelasyon potansiyeli,

$$V_{XC} = E_{XC} = -\frac{t_s}{3} \frac{dE_{XC}}{dt_s} \quad (3.75)$$

şeklinde ifade edilir.

3.4.5 Pseudopotansiyel Metodu

Bir materyalin özellikleri atomun başına katılan elektronlar tarafından belirlenir. Örneğin; atom numarası 14 olan silisyum atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ dir. Bu dağılımda $1s^2 2s^2 2p^6$ yörüngelerinde bulunan elektronlar kor elektronları, $3s^2 3p^2$ yörüngesinde bulunan elektronlar da değerlik(valans) elektronlarıdır. Kor elektronları çekirdeğin çevresine yerleşir ve atomun içine lokalize olurlar, değerlik elektronları ise başa katılırlar. bu nedenle materyalin özellikleri değerlik elektronları tarafından belirlenir. Hesaplara kor elektronlarının dahil edilmesi düşünülmez. Materyalin özelliklerinin belirlenmesinde iyonik potansiyel ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coulomb iyonik potansiyelinin yerine geçen pseudopotansiyel kullanılır. Pseudopotansiyel yaklaşımına göre, bir kristalin elektronik özelliklerinin belirlenmesinde iyon korlarının bir etkisi yokken bu özelliklerin belirlenmesinde tamamen değerlik elektronları etkilidir (Cohen ve ark. 1988).

Zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminde bulunan Ψ dalga fonksiyonu

$$\Psi = f + c \sum_c b_c f_c \quad (3.76)$$

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

$$\langle \Psi | f_c \rangle = 0 \quad (3.77)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.76 ve 3.77 den yararlanarak Schrödinger denklemini yeniden yazarsak

$$Hf + \sum_c (e - E_c | f_c \rangle \langle f_c |) f = ef \quad (3.78)$$

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

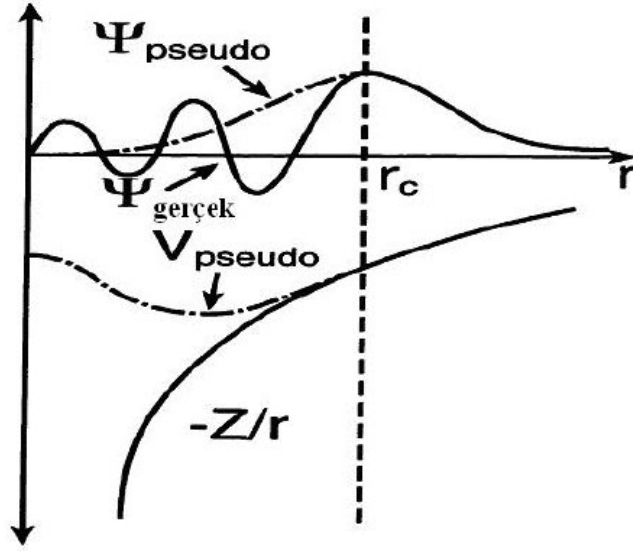
$$V_{ps} = V_A + V_R \quad (3.79)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Denk. 3.78 den yararlanarak

$$(H + V_R)f = ef \quad (3.80)$$

$$(T + V_{ps})f = ef \quad (3.81)$$

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



Şekil 3.2. Pseudopotansiyel ve dalga fonksiyonu.

3.5. Band Yapısı Hesaplama Yöntemleri

Band yapısı hesaplamalarının hemen hemen hepsi “tek-elektron sistemi” üzerine kuruludur. Yani malzemelerin pek çok özelliği bir periyodik potansiyel seçilerek, bu periyodik potansiyel içinde hareket eden tek bir elektronun davranışını inceleyerek anlaşılabilceği varsayımına dayanır. Tek bir elektron için problemi daima potansiyel ve potansiyel içindeki elektron seviyelerine “öz-uyumlu” olarak alınarak çözülür. Hesaplamaların boyutu ise parçacık sayısının üssü şeklindedir. Bu durumda N tane parçacığa sahip olan M tane örgü konumuna sahip olursak, Schrödinger denklemi tek-parçacık problemi olarak ele alındığında M^N değişkenli olmayacak, $M \times N$ tane değişkenli olacaktır. Periyodik tek-elektron problemine indirgendiğinde bile Schrödinger denkleminin çözümü yine de kolay olmaz. Örnek olarak atom numarası 79 olan altın, atom başına bir elektron düşecek şekilde bir kutuya konulduğu düşünüldüğünde, bir bakıma çekirdeğin çevresindeki diğer 78 elektron tarafından perdelenecektir. Bu etki “pseudopotansiyel” kavramı ile hesaplamalara dahil edilmektedir. Pseudopotansiyeller, aynı anda iki ayrı amaca hizmet ederler. Bir taraftan katıların hemen hemen serbest elektron modelinin

doğrulanmasını sağlayıp iyonik Coulomb potansiyelinin dalga fonksiyonlarının bulunma sorununa açıklık getirir böylece daha zayıf potansiyelli benzer problemlerin çözümünü mümkün kılar. Diğer bir yandan, bir katıhal probleminin boyut ve çeşitliliğini önemli ölçüde arttıran bir araç görevi yapar. Band yapısını hesaplamak için geliştirilen bazı yöntemler şunlardır (Martin-2004, Cohen ve ark.-1988):

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

3.5.1. Band Yapısı

Orbitalleri durgun bir atomun serbest elektronları doldurur. Orbitaller ise atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturur. Birçok atom bir araya geldiği zaman, bu atomların orbitalleri atomların sayısı ile orantılı olacak şekilde yarılarak moleküler orbitalleri oluştururlar. Böylece üst üste gelen dalga fonksiyonları oluşur. Bir katı oluşturmak için çok sayıda atom bir araya gelirse (10^{20} mertebesinde yada daha fazla) orbitallerin enerjileri arasındaki fark çok küçülür çünkü orbitallerin sayısı çok yüksek değerlere ulaşır. Fakat bazı enerji aralıkları ayırt edilemeyecek kadar küçük olur. Bu durum bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden kaynaklanır. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki aralık atomik titreşimlerin enerji düzeyinde olan elektronların enerjileri mertebesinde ve bu aralık, uzun bir zaman sürecinde, Heisenberg ilkesi nedeniyle enerjideki belirsizlikle de kıyaslanabilir değerdedir. Bir katı çok sayıda bandlara sahiptir ve bir katının elektronik band yapısı birtakım “yasak” ve “izinli” enerji bandlarına sahiptir.

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığıyla ayrılan bantlardan biri elektronlarla tamamen doludur, üstteki band ise tamamen boştur. Fermi enerjisi “ E_f ” yasak enerji aralığında bulunur. Bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi bulunmadığı için yalıtkanlarda elektrik iletkenliği olmaz. Metallerde pek çok izinli enerji düzeyi bulunur bundan dolayı metallerde elektrik iletkenliği olur, aynı zamanda fermi enerjisi de izinli band içinde bulunur. Yarıiletken ile yalıtkanın band yapısı aynıdır fakat yalıtkanların yasak enerji aralığı daha küçük olduğu için valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilirler. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunur bundan dolayı elektrikçe iletkendir.

Bir malzemenin band yapısı o malzemenin,

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

gibi özelliklerin belirlenmesinde yardımcı olur.

3.6. Optik Özellikler ve Sabitler

Bir kristalin elektronik uyarılma spektrumu frekansa bağlı olarak kompleks dielektrik fonksiyonu ile belirlenebilir (Akkuş, 2007).

$$e(w) = e_1(w) + ie_2(w) \quad (3.82)$$

Dielektrik fonksiyonun reel $e_1(w)$ ve sanal $e_2(w)$ kısımları Kramers-Kronig bağıntısıyla birbiriyle bağlantılı olduğundan, fonksiyonun reel $e_1(w)$ ve sanal $e_2(w)$ kısımları istenilen tüm tepki bilgisini içerirler. Kramers-Kronig bağıntısı,

$$e_1(w) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{w' e_2(w')}{w'^2 - w^2} dw'$$

$$e_2(w) = -\frac{2w}{p} \oint_0^\infty \frac{e_1(w') - 1}{w'^2 - w^2} dw' \quad (3.83)$$

şeklinde ifade edilir. Genelde Denk. 3.82 eşitliği tensör formunda olup dielektrik tensörü 2-ranklı ve 9 bileşenli bir tensördür ve

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.84)$$

şeklinde gösterilir.

Bir katı üzerine gelen ışıktan kaynaklanan zamana bağlı elektromanyetik pertürbasyona elektronların verdiği tepki o katının optik özellikleridir. Bundan dolayı optik tepki fonksiyonunu yani kompleks dielektrik fonksiyonunu hesaplamak, katının optik özelliklerini hesaplamak demektir. Dielektrik tensörünün bileşenlerinin sanal kısımları

$$\text{Im} e_{ij} = \begin{pmatrix} \text{Im} e_{xx} & \text{Im} e_{xy} & \text{Im} e_{xz} \\ \text{Im} e_{yx} & \text{Im} e_{yy} & \text{Im} e_{yz} \\ \text{Im} e_{zx} & \text{Im} e_{zy} & \text{Im} e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

biliniyorsa, Kramers-Kronig bağıntısı ile (Denk. 3.83) reel bileşenler de hesaplanabilir.

Dielektrik tensörünün (Denk. 3.84) çeşitli kristal simetrilerinden dolayı maksimum 6 bağımsız bileşeni vardır (Nye, 1957). Dielektrik tensörünün ortorombik ve daha yüksek simetrideki kristallerde sadece köşegen elemanı bulunur. Kübik (izotropik veya optik eksenli olmayan) kristallerde köşegen bileşenleri birbirine eşittir. Bundan dolayı dielektrik tensörünün kübik kristallerde tek bağımsız bileşeni bulunur:

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = e$$

Dielektrik tensörünün tetragonal, altıgen ve trigonal gibi tek optik ekseni bulunan sistemlerde sadece köşegen elemanları bulunur. Bunlardan ikisi birbirine eşittir yani iki bağımsız bileşeni bulunur:

$$e_{xx} = e_{yy}, e_{zz}$$

Ortorombik kristaller (iki optik ekseni) için köşegen elemanları birbirinden farklıdır yani üç bağımsız bileşeni bulunur:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$$

Monoklinik (iki optik ekseni) kristallerde köşegen olmayan bileşenlerde bulunur. Dört bağımsız bileşeni bulunur:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xz} = e_{zx}$$

Triklinik (iki optik ekseni) sistemlerde ise tüm bileşenler bulunur ve altı bağımsız bileşeni vardır:

$$e_{xy} = e_{yx}, e_{xz} = e_{zx}, e_{yz} = e_{zy}, e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}$$

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

Dielektrik tensörünün bileşenleri yardımıyla kırılma indisi $n(w)$ ve sönüm katsayısı $k(w)$:

$$n(w) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[e_1(w) + \sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \right]^{1/2} \quad (3.86)$$

$$k(w) = \left(1/\sqrt{2}\right) \left[\sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \right]^{1/2} \quad (3.87)$$

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

$$a(w) = \sqrt{2}w \left[\sqrt{e_1^2(w) + e_2^2(w)} - e_1(w) \right]^{1/2} \quad (3.88)$$

Enerji kayıp fonksiyonu $L(w)$:

$$L(w) = \frac{e_2(w)}{e_1^2(w) + e_2^2(w)} \quad (3.89)$$

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

$$\left(\frac{\sqrt{e(w)} - 1}{\sqrt{e(w)} + 1} \right)^2 \quad (3.90)$$

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 $e(0)$ 'a katkısını belirler. Diğeri ise N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır.

$$e_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{P} \int_0^{E_0} e_2(E) E^{-1} dE \quad (3.91)$$

$$N_{eff}(E) = \frac{2me_0}{\rho \hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} e_2(E) E dE \quad (3.92)$$

Denk. 3.92 deki N_a kristaldeki atomların yoğunluğu, e ve m sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir. e_0 ise boş uzayın dielektrik geçirgenliğidir.

3.6.1. Lineer ve İkinci Mertebeden Optik Tepki

Bir maddenin üzerine gelen ışığın $\dot{E}(w)$ 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,

$$P_i(w) = c_{ij}^{(1)} \dot{E}_j(w) + c_{ijk}^{(2)} \dot{E}_j(w) \dot{E}_k(w) + \dots \quad (3.93)$$

Şeklinde verilir. Burada $c^{(1)}$ lineer optik duygunluk $c^{(2)}$ ise ikinci mertebeden optik duygunluktur. Denk. (3.93) 'deki lineer duygunluk şu şekilde hesaplanır (Sharma ve Ambrosch-Draxl, 2004):

$$c_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\hbar \Omega} \sum_{n,m,k} f_{nm}(\mathbf{k}) \frac{r_{nm}^i(\mathbf{k}) r_{nm}^j(\mathbf{k})}{w_{nm}(\mathbf{k}) - w} \quad (3.94)$$

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

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

$$r_{nm}^i(\mathbf{k}) = 0 \quad ; \quad w_n = w_m \quad (3.95)$$

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

Denk. (3.93)' deki ikinci dereceden duygunluk $c_{ijk}^{(2)}$ şu şekilde yazılır (Hughes ve Sipe, 1996):

$$\begin{aligned} c_{abc}^{(2)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) &= c_{abc}^{(II)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) \\ &+ h_{abc}^{(II)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g) \\ &+ \frac{iS_{abc}^{(II)}(-w_b, -w_g; w_b, w_g)}{(w_b + w_g)} \end{aligned} \quad (3.96)$$

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 bantlararası geçişle ilişkili polarizasyon enerjisi ile bantiçi geçişlerin değişiminden kaynaklanan katkıdır.

3.7. 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).

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} \quad (3.97)$$

Burada $V(\mathbf{r})$ etkin periyodik potansiyel, \mathbf{r} konum vektörü, $\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}}/c$ elektrik alanıdır. Bant aralığına Scissors yaklaşımıyla gelecek düzeltme (3.97) denkleminin bir ek ile

$$\tilde{H} = H + V_s \quad (3.98)$$

$$V_s = \Delta \sum_{ck} |ck\rangle \langle ck| \quad (3.99)$$

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

3.97 denkleminin ile elde edilen lineer tepki Scissors yaklaşımı olmadan, hız matris elemanları cinsinden

$$C_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(\mathbf{k}) \frac{v_{nm}^i(\mathbf{k}) v_{nm}^j(\mathbf{k})}{w_{nm}^2(w_{nm}(\mathbf{k}) - w)} \quad (3.100)$$

şeklinde yazılır. Burada v_{nm}

$$\mathbf{v} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H] \quad (3.101)$$

şeklinde tanımlanır. Scissors operatörü de hesaba katıldığında hız, Denk 3.98'deki Hamiltonyen ile

$$\mathbf{r} = \frac{1}{i\mathbf{h}} [\mathbf{r}, \tilde{H}] = \frac{1}{i\mathbf{h}} \{ [\mathbf{r}, H] + [\mathbf{r}, V_s] \} \quad (3.102)$$

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

$$\tilde{C}_{ij}^{(1)}(-w, w) = \frac{e^2}{\mathbf{h}\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(k) \frac{\mathbf{r} \cdot v_{nm}^i(k) v_{nm}^j}{w_{nm}^2 [w_{nm}(k) + (\Delta/\mathbf{h})(d_{mc} - d_{nc}) - w]} \quad (3.103)$$

Burada Kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Denk. 3.100 ve Denk. 3.103 karşılaştırıldığında Scissors yaklaşımı yapılırken gerek tek şeyin

$$w_{nm} \rightarrow w_{nm} + \frac{\Delta}{\mathbf{h}} (d_{mc} - d_{nc}) \quad (3.104)$$

olduğu görülür.

3.8. Abinit

Malzemelerin özellikleriyle ilgili geniş bir hesaplama olanağı sunan ABINIT yazılım projesi 1997 yılında başlamıştır. Aralık 2000 yılında ilk halka açık kullanılabilir versiyonunu yayımladı. Böylece programı kullananların ve geliştiren kişilerin sayısı hızlı bir şekilde arttı. Abinit metal, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin örgü parametresi, atomların konumları, fonon, elastik özellikler, dielektrik özellikler, piezoelektrik özellikler, manyetik özellikler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler, termodinamik özellikler, elektronik özellikler vb. özellikleri hesaplayan bir yazılım programıdır.

Abinit'in ana programı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisine dayanmaktadır. Titreşim, piezoelektrik ve dielektrik özellikler gibi tepki fonksiyonlarını hesaplamak için DFT'nin gelişmiş versiyonu Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi (DFPT) kullanılır. Abinit, değiş-tokuş etkisini, enerji fonksiyonunun

hesaplamalarında değişik yaklaşımları kullanarak hesaplayabilir. Bu yaklaşıklar GGA, LDA ve bunların farklı çeşitleri olabilir. Bağ uzunlukları ve açıları bu yaklaşıklar ile daha az hatalı tahmin edilebilir. Abinit, periyodik sınır şartları altında bir kutudaki sistemin periyodik gösterimi ile elektronik dalga fonksiyonlarının bir düzlem dalga genişletilmiş baz seti alınarak oluşturulmuştur. Bu gösterim kristal çalışmaları için uygundur. Kutu ilkel birim hücre olarak alınır. Eğer ilkel olmayan hücre (ya da süper hücre) alınırsa öteleme simetrisini azaltarak program sistemin çalışmasına izin verir. Abinit periyodik tablodaki elementler için norm-korunumlu pseudopotansiyellerin bir kütüphanesine sahiptir. Pseudopotansiyeller, Abinit paket programında ve www.abinit.org web sayfasında mevcuttur.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Hesaplama Metodu

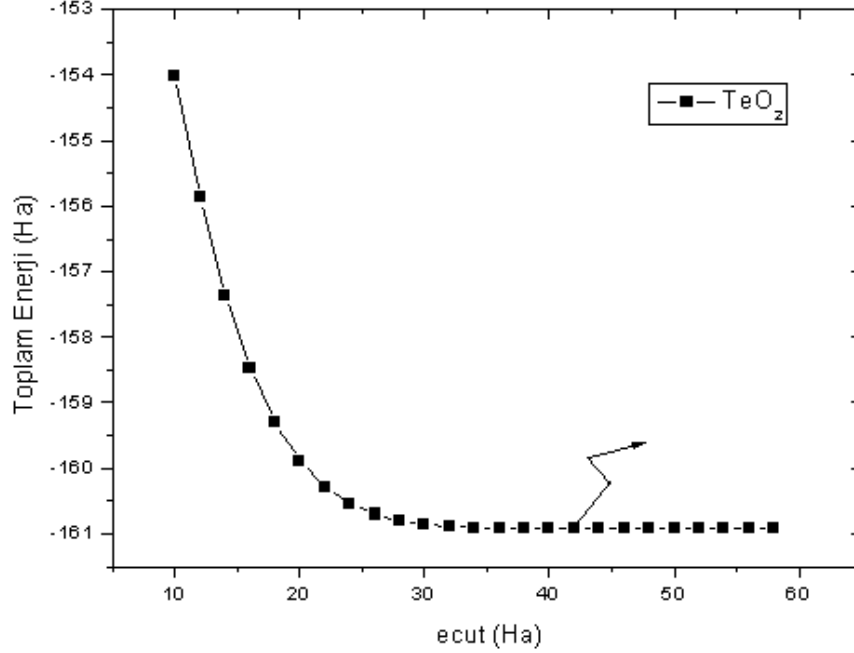
Bu tez çalışmasında, yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak TeO_2 materyalinin elektronik bant yapısı, toplam durum yoğunlukları (DOS), parçalı durum yoğunluğu (PDOS), lineer ve lineer olmayan optik özellikleri yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında pseudopotansiyel yöntemiyle hesaplanmıştır. Tüm bu hesaplamalarda FHIPP98 (Fuchs ve Scheffler) ile Troulier-Martiens (1991) formatında türetilen öz uyumlu norm-koruyucu pseudopotansiyeller kullanılarak yapılmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalgabaz setleri kullanılmıştır. Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri “conjugate gradient minimization method” (Payne ve ark., 1992) kullanılarak ABINIT yazılımı (Gonze ve ark., 2002) ile yapılmıştır. Hem pseudopotansiyellerin üretiminde hem de band yapısı hesaplamalarında değiş-tokuş ve korelasyon etkileri, yerel yoğunluk yaklaşımı altında Perdew-Wang (PW92) (Perdew ve Wang, 1992) fonksiyonelleri kullanılmıştır. Te atomunun $5s^2 5p^4$ ve O atomunun $2s^2 2p^4$ durumları gerçek valans elektronları olarak alınmıştır. TeO_2 atomunun birim hücresinde 12 atom üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Brillouin bölgesinde özel k noktaları üretimi için Monkhorst-Pack (1976) yöntemi ile $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack örgü ağı kullanılmıştır.

Elektronik band yapısı ve optik özelliklerin hesaplanmasında optimize edilen örgü parametreleri ve atomik pozisyonlar kullanılmıştır.

4.2. Kesilim Kinetik Enerjisi (ecut)

Tez çalışmasına en başta düzlem dalgaların kesilim kinetik enerjilerinin (ecut) belirlenmesiyle başlandı. Bunun için farklı ecut değerlerinde kristalin toplam enerjisi hesaplandı. Elektronik band yapısı için toplam enerjini ecut'a göre değişimi şekil 4.1 de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ecut değerinin 42 Hartree (Ha) olduğu

toplam enerjinin minimum değerine bakılarak gözlemlenmiş ve kinetik enerji kesme enerjisi olarak hesaplamalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.1. TeO₂ kristalinin toplam enerjisinin ecut değerine göre değişimi.

4.3. Örgü Parametreleri ve Atomik Pozisyonlar

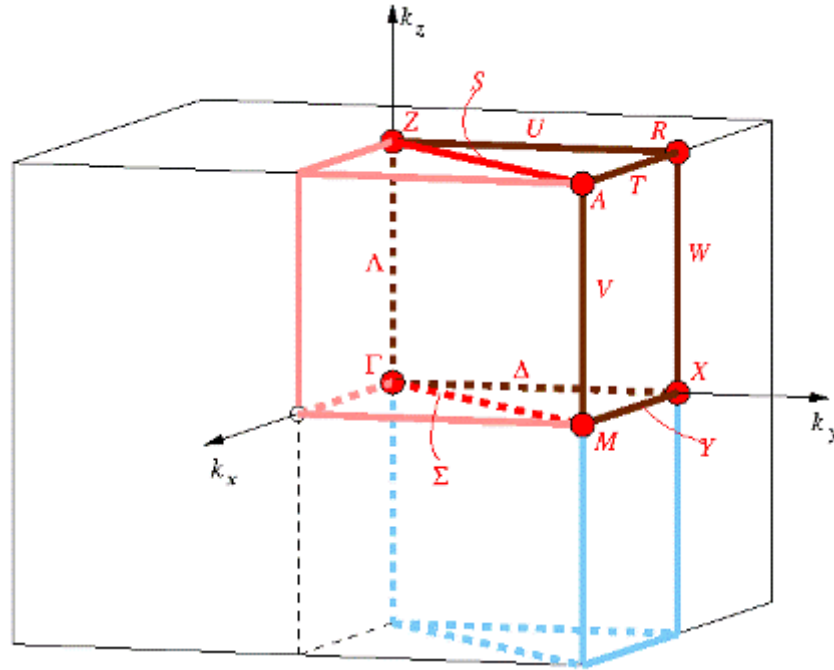
Hesaplamalarda ikinci adım olarak kristalin denge konumundaki örgü parametresi ve atomik pozisyonlarını farklı hacimlerde toplam enerji minimize edilerek hesaplandı. Yapılan optimizasyonda, atomlar üzerindeki kuvvetler en az 10^{-6} Ha/Bohr ve birim hücredeki zor stres 10^{-6} Ha/Bohr³'den daha küçüktür. Hesaplanan örgü parametreleri aşağıdaki çizelgede deneysel verilerle birlikte verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kullandığımız yöntemle bulduğumuz örgü parametrelerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. TeO₂ kristalinin örgü parametreleri.

Kristal	TeO ₂	
Deneysel değerler(A°)	a=b=4.8082,	c=7.6120
Bu çalışmada (A°)	a=b=4.7013,	c=7.5051
% Hata	2.2	1.4

4.4. Elektronik Band Yapısı ve Durum Yoğunluğu

Tetragonal yapıdaki TeO₂ kristalinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları şekil 4.2 de gösterilmiştir. TeO₂ tetragonal yapıda P4₁2₁2 (No.92) uzay grubuyla gösterilir. Bu uzay grubunun ters örgüdeki yüksek simetri noktalarının koordinatları: Γ (0, 0, 0); Z (0, 0, 0,5); M (0,5, 0,5, 0); A (0,5, 0,5, 0,5); X (0, 0,5, 0); R (0, 0,5, 0,5) şeklindedir.



Şekil 4.2. Birinci Brillouin bölgesi ve yüksek simetri noktaları.

TeO₂'nin yüksek simetri noktalarına göre hesaplanmış elektronik band yapısı Şekil 4.3'de verilmiştir. Fermi seviyesi sıfır enerji seviyesi olarak seçildi ve şekillerde sıralı olarak gösterildi. Bu kristal için hesaplanan band aralık değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

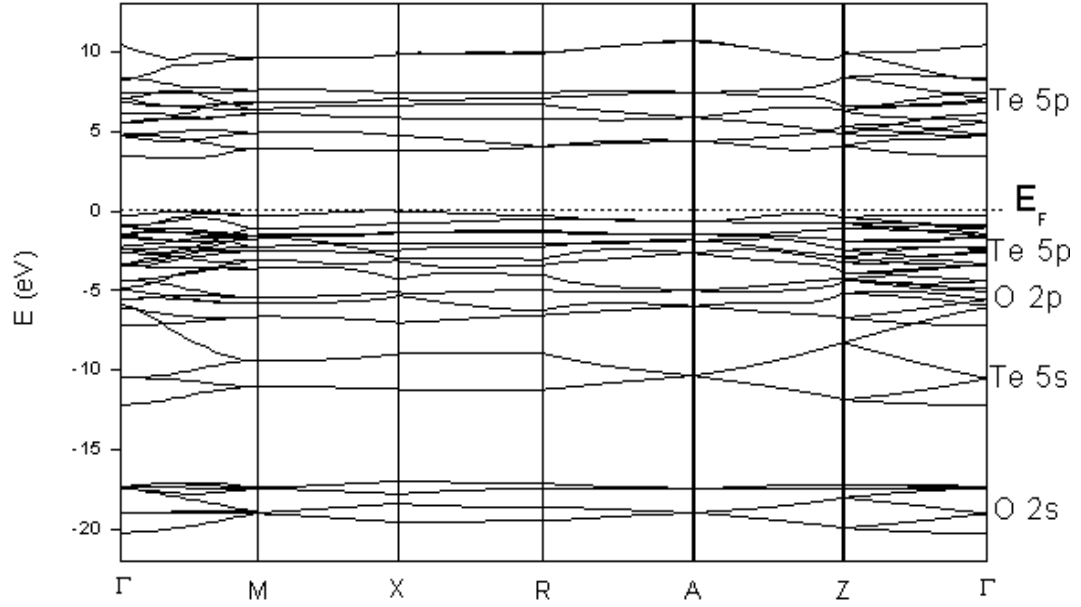
Çizelge 4.2. TeO₂ için enerji band aralığı

Madde	Referans	Enerji Band Aralığı (eV)
TeO ₂	Bu çalışma	3.306 indirek
	Deney ^a	3.81 direk
	Deney ^b	3.41 direk (400 °C)
	Deney ^c	3.75 indirek

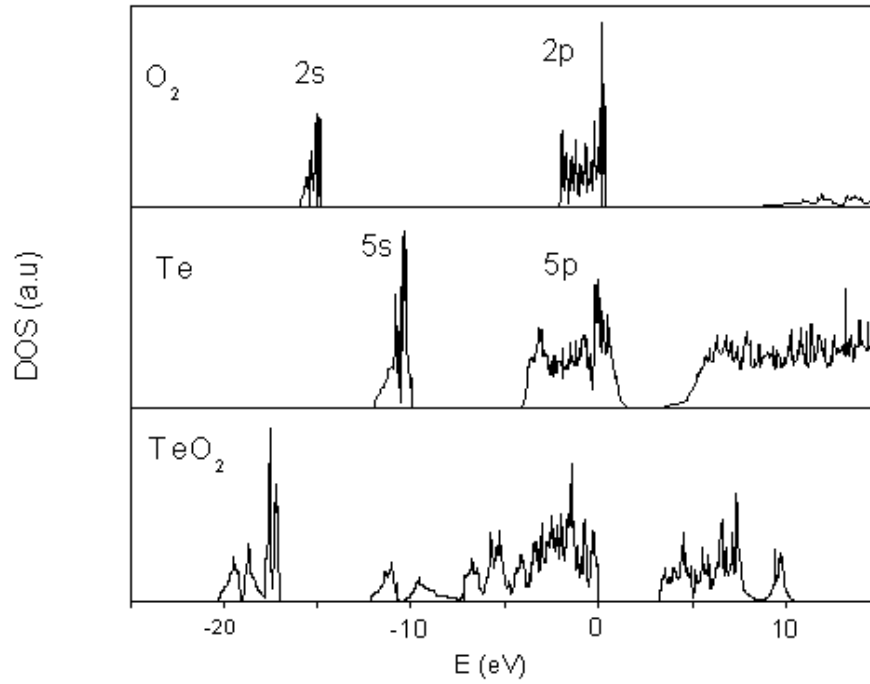
^aScilliano-2009, ^bDewan-2007, ^cMaity-2008

Yapılan hesaplamalarda iletim, valans ve daha alt kabuk enerji seviyelerinin hangi atomlar ve bu atomların hangi orbitalleri tarafından oluşturulduğunu tespit etmek için TeO₂ kristalinin toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunluğu (PDOS) hesaplanmış ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

TeO₂ kristalinin elektronik band yapısında Şekil 4.3'de görüldüğü gibi en alt seviyede -20.2311 eV ile -16.9577 eV enerji aralığında 8 tane band bulunmaktadır. Bu bandları O 2s durumu oluşturmaktadır. Bu bandların üzerinde valans bandını oluşturan 28 tane band bulunmaktadır. Bu bandları Te 5s, O 2p ve Te 5p durumları oluşturur. Şekilde Fermi seviyesi kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Valans bandı Fermi seviyesinin altında 12.1631 eV genişliğindedir. İletim bandını Te 5p orbitalleri oluşturmaktadır. Valans bandının maksimumu (Γ -M) noktaları arasında , iletim bandının minimumu ise yine (Γ -M) noktaları arasında bulunmaktadır. TeO₂'nin yasak band aralığı (Γ -M) noktaları arasında olup değeri 3.306 eV dur ve indirektir. Hesaplanan enerji band aralığı deneysel değerden küçüktür. Bu sonuç LDA çalışmalarında beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.3. TeO₂ kristalinin enerji band yapısı.



Şekil 4.4. TeO₂ kristalinin parçalı ve toplam durum yoğunlukları.

4.5. TeO₂ Kristalinin Optik Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde yine yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri ve bu yöntemlerle üretilen pseudo-potansiyeller kullanılarak TeO₂ kristalinin optik özellikleri incelenmiştir. Optik özelliklerin incelenmesinde Troullier-Martins tipinde üretilen pseudo-potansiyeller kullanılarak yerel yoğunluk yaklaşımı altında ABINIT yazılımı kullanılmıştır. Khon-Sham denklemleri sadece temel durum özelliklerini belirlediğinden işgal edilmemiş seviyelerin hesaba katılmasının hiçbir anlamı yoktur. Fakat optik özelliklerin hesaplanması için iletim bandının göz önünde bulundurulması gereklidir. Band aralığı problemini gidermek için *scissors* yaklaşımı kullanılmıştır. Band aralığı problemini gidermek amacıyla teorik ve deneysel band aralıklarını aynı yapmak için *scissors* kayması $\Delta = E_g^{doney} - E_g^{LDA}$ eşitliğinden yararlanarak 0.444 eV alınmıştır. Band aralığının deneysel değeri 3.75 eV alınmıştır. ABINIT yazılımı kullanılarak, enerjiye bağlı olarak lineer dielektrik fonksiyonlar (dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları) hesaplandı. Hesaplanan bu fonksiyonlar yardımıyla yansıma katsayısı $R(w)$, enerji kayıp fonksiyonu $L(w)$, kırılma indisi $n(w)$, sönüm katsayısı $k(w)$, soğurma $a(w)$, valans elektronları etkin sayısı N_{eff} ve etkin optik dielektrik sabiti e_{eff} hesaplanmıştır. Ayrıca TeO₂ kristalinin ikinci mertebeden optik duygunluk tensörünün bileşenleri incelenmiş ve hesaplanmıştır.

4.5.1. Dielektrik Fonksiyonun Reel ve Sanal Kısımları

Lineer dielektrik fonksiyonu $e = e_1 + ie_2$ genel olarak malzemenin temel özelliklerini gösterir. Reel kısım olan e_1 malzemenin fiziksel özelliklerini gösterir, sanal kısım olan e_2 ise malzemedeki enerji kayıplarını gösterir.

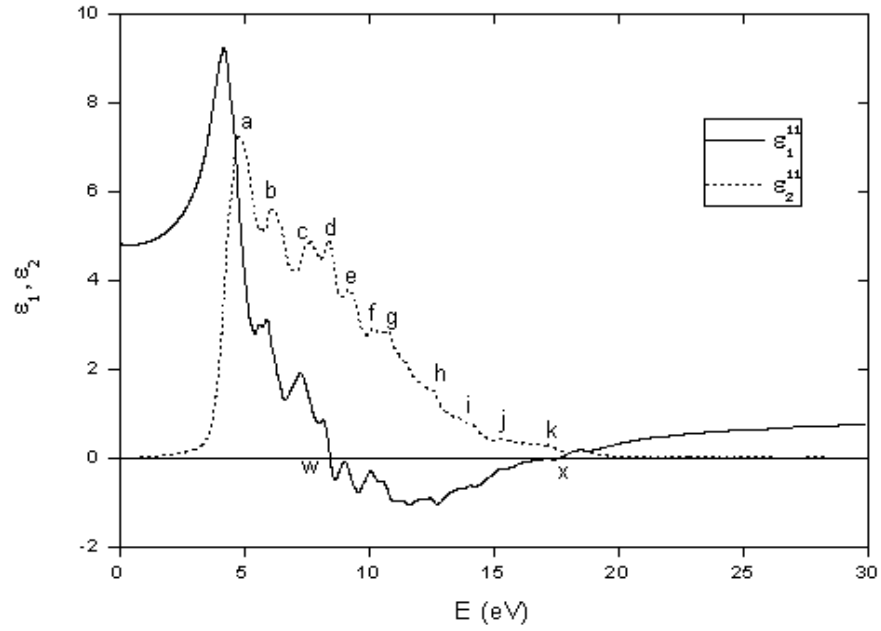
TeO₂ kristalinin foton enerjisine bağlı lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal bileşenleri Şekil 4.5 – 4.7’de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi TeO₂ kristalinin dielektrik fonksiyonunun reel kısmı (e_1) sıfır olduğu enerji değerleri

şekiller üzerinde w , x , y ... ifadeleriyle gösterilmiş olup değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir. e_1 'in sıfır olduğu bu noktalar yansımaların azaldığı noktalardır. Dielektrik fonksiyonu değişik katkılar içerir. Şekil 4.5-4.7, sadece elektron alt sisteminin dielektrik fonksiyonuna katkısını gösterir. TeO_2 kristali için kristal eksen yönüne bağlı olarak x - eksen yönüyle y - eksen yönündeki özellikler aynıdır, z - eksen yönü ise farklı özellik göstermektedir. TeO_2 kristali için kristal eksen yönüne bağlı olarak x - ve y - eksenleri yönünde yaklaşık olarak 4.0-17.0 eV arasındaki bölge dışında foton enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir, bu normal dispersiyondur. 4.0-17.0 eV arasındaki bölgede ise foton enerjisini artmasıyla azalmaktadır, bu ise anormal dispersiyon karakteristiğidir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). z - eksen yönünde ise dielektrik fonksiyonun reel kısmı yaklaşık olarak 4.0-18.0 eV arasında anormal dispersiyon, bu aralığın dışındaki bölgede ise normal dispersiyon sergilemektedir (Şekil 4.7).

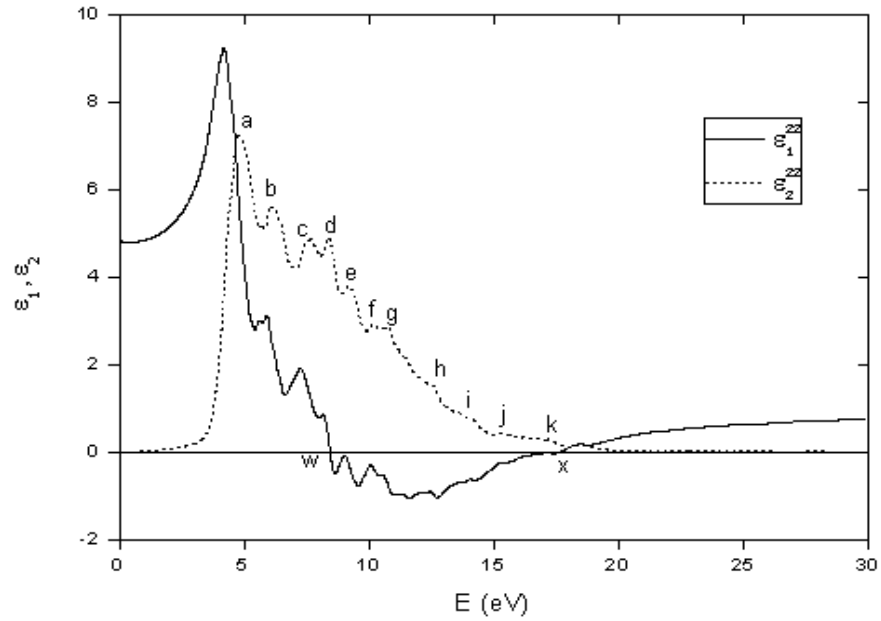
Çizelge 4.3. TeO_2 kristali için dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

e_1 (eV)	w	x	y	z
e_1^{11}	8.44	17.64	-	-
e_1^{22}	8.44	17.64	-	-
e_1^{33}	7.43	16.51	16.79	18.63

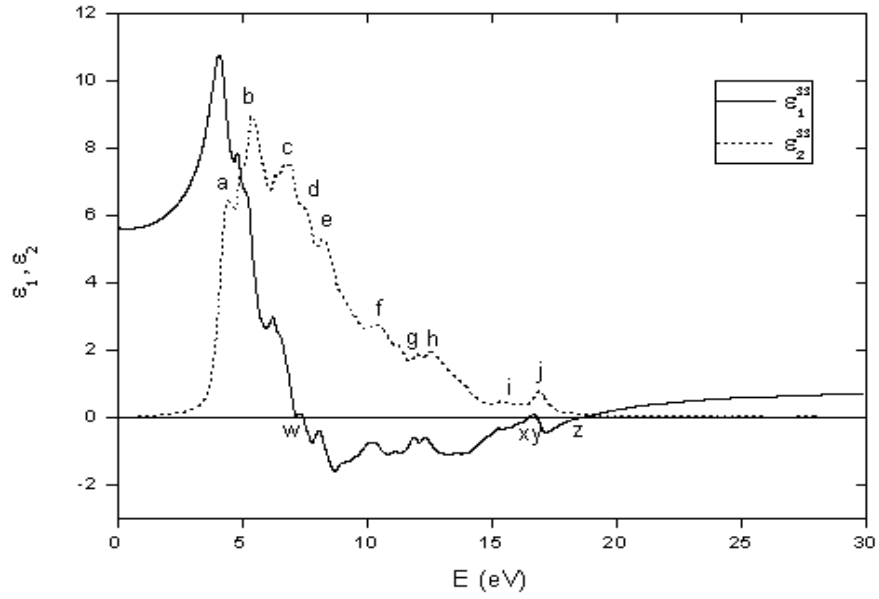
Dielektrik fonksiyonun sanal kısımları Şekil 4.5-4.7 de gösterilen kristal eksenleri yönünde a , b , c ,... gibi noktalardaki enerjinin pik değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu pikler valans bandından iletim bandına elektronik geçişlere karşılık gelmektedir. Çünkü DOS e_2 ile orantılı bir fonksiyondur ve e_2 'de gözlenen pikler, DOS'daki yoğunluk olasılığının yüksek olduğu noktalara karşılık gelir.



Şekil 4.5. TeO₂ kristalinin x- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.



Şekil 4.6. TeO₂ kristalinin y- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.



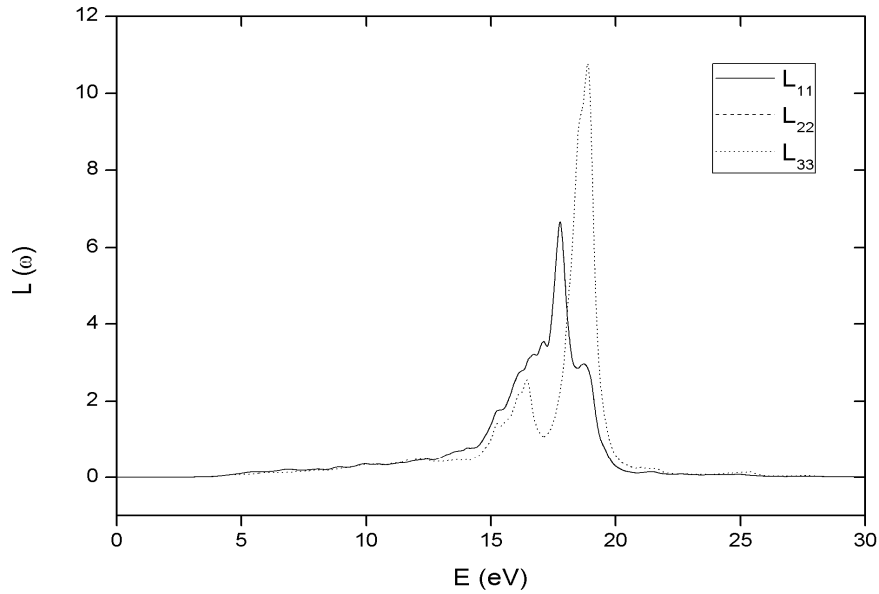
Şekil 4.7. TeO₂ kristalinin z- eksenı yönündeki dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları.

Çizelge 4.4. TeO₂ kristalinin x, y, z kristal eksenı yönlerindeki lineer optik dielektrik fonksiyonunun sanal kısmının pik değerleri.

e_2 (eV)	$e_2^{11} - e_2^{22}$	e_2^{33}
a	4.81	4.43
b	6.05	5.38
c	7.67	6.72
d	8.37	7.43
e	9.20	8.23
f	10.23	10.49
g	10.73	12.02
h	12.45	12.52
i	14.06	15.37
j	15.36	16.93
k	16.24	-
l	18.55	-

4.5.2. Enerji Kayıp Fonksiyonu

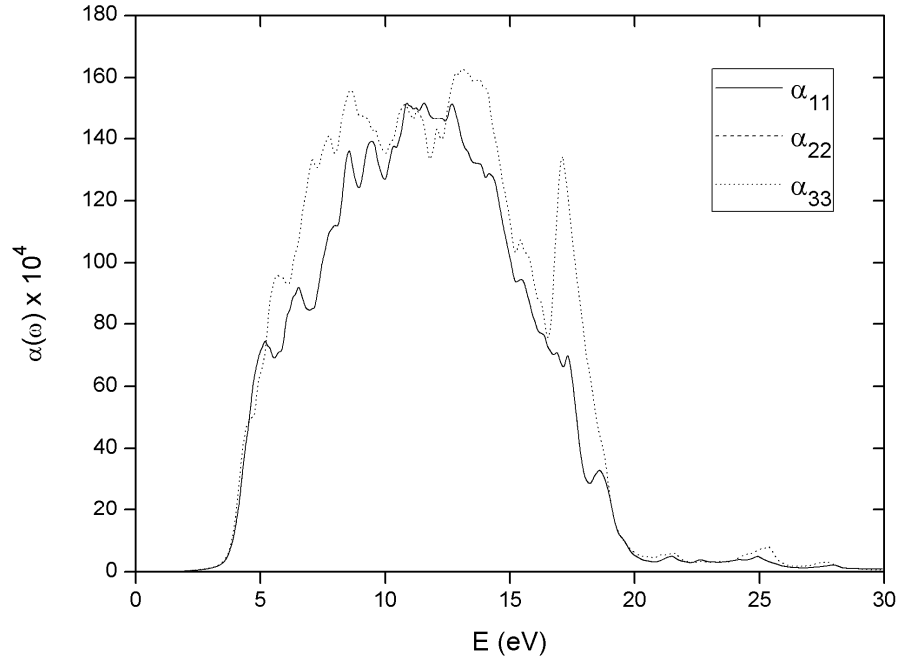
Enerji kayıp fonksiyonu materyali geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlar. Enerji kayıp değerleri, $e_1=0$ ve e_2 minimum değerlerde olduğu zaman maksimum olmaktadır. Enerji kayıp fonksiyonunda keskin maksimumlar valans elektronlarının kolektif titreşimleri ile ilişkilidirler. Denk 3.89 kullanılarak TeO_2 kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanan enerji kayıp fonksiyonları Şekil 4.8'de verilmiştir. x-, y-, ve z- eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonları L_{11} , L_{22} ve L_{33} şeklinde gösterilmiştir. TeO_2 kristali x- ve y-eksenleri yönünde aynı özellikleri göstermektedir, grafikte üst üste çakışmışlardır. Şekil 4.8'de TeO_2 'nin kristal eksenleri yönlerindeki enerji kayıp fonksiyonunun (L_{11} , L_{22} ve L_{33}) maksimumu yaklaşık olarak sırasıyla 17.77, 17.77 ve 18.88 eV enerji değerleri civarındadır. Bu değerler Şekil 4.5, Şekil 4.6'daki x noktasının Şekil 4.7'deki z noktasının enerji değerine yakın değerlerdir. Enerji kayıp fonksiyonunda keskin maksimumların olduğu bu enerji bölgesi plazmon titreşimlerinin gerçekleştiği enerji bölgesidir.



Şekil 4.8. TeO_2 kristalinin kristal eksenler yönlerinde hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.

4.5.3. Soğurma Katsayısı

TeO₂kristali için Denk. (3.88) kullanılarak kristal eksenleri yönlerinde hesaplanan soğurma katsayıları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. TeO₂ kristali x- ve y- eksenleri yönünde aynı özellikleri göstermektedir, grafikte üst üste çakışmışlardır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi TeO₂ kristalinin soğurma katsayıları 1.33 eV'den başlamaktadır. 1.33-12.72 eV foton enerji aralığı tüm yönler için soğurma bölgesine karşılık gelmektedir.

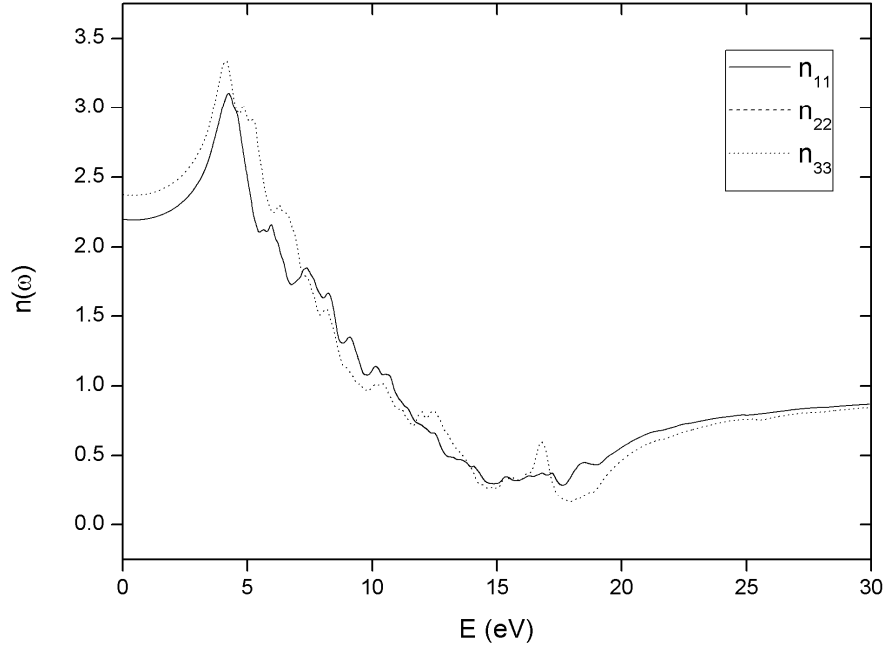


Şekil 4.9. TeO₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı soğurma katsayıları.

4.5.4. Kırılma İndisi

Denk. 3.86 yardımıyla TeO₂ kristali için kristal eksenleri yönlerinde foton enerjisine bağlı olarak kırılma indisi Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi 0-4 eV foton enerjisi aralığı kırılma indisi için normal dispersiyon

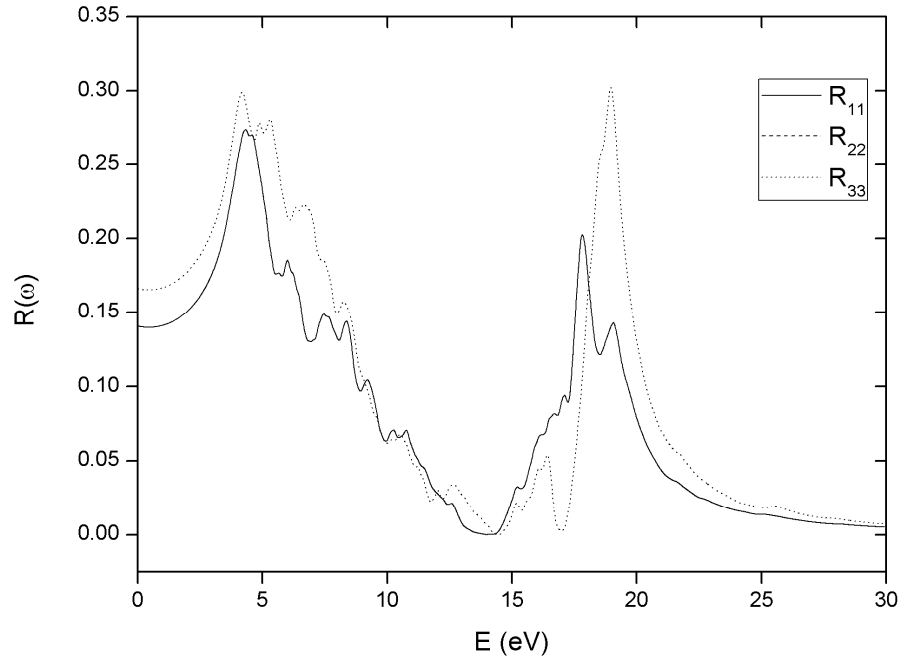
bölgesidir. Bu durum hesaplanan dielektrik fonksiyonların sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 4.10. TeO₂ kristalinin kristal eksenler yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine Bağlı kırılma indisleri.

4.5.5. Yansıtıcılık

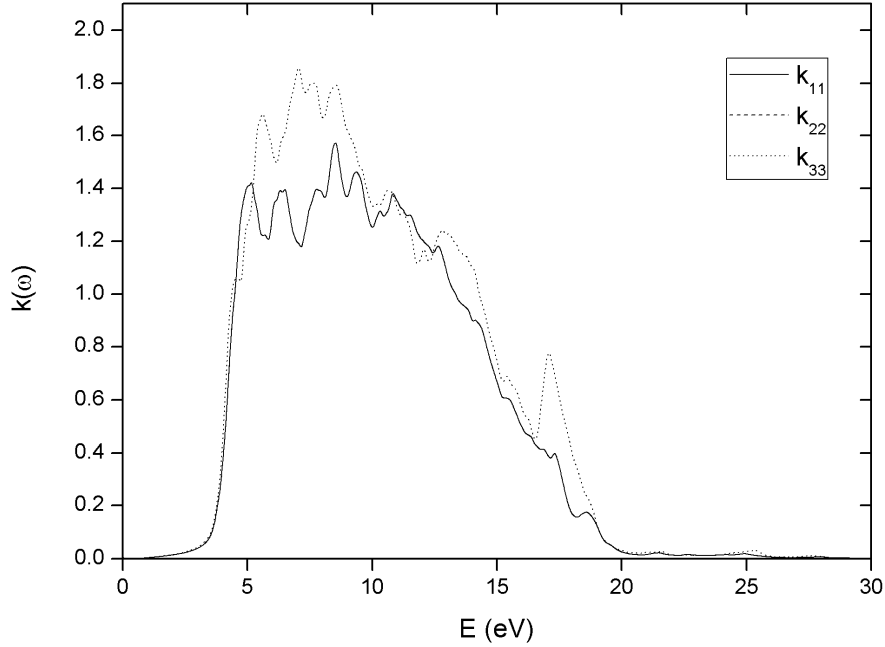
Denk. 3.90 kullanılarak TeO₂ kristali için kristal eksenleri yönlerinde foton enerjisine bağlı olarak hesaplanmış olan yansıtıcılıklar Şekil 4.11’de verilmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi 0-4.32 eV arasında yansıtıcılık hızla artmaktadır. 0-4.32 eV arasındaki bölge ile 16.97-18.96 eV arasındaki bölgeler yansıtıcılık bölgeleridir. x- ekseni ile y- ekseni yönünde özellikler aynıdır, grafikte üst üste çakışmışlardır. Yaklaşık olarak 4.0-14.5 eV arasındaki bölgede x-, y- ve z- ekseni yönündeki yansıtıcılıklar birbirine çok yakın olmakla birlikte, 4-8.35 eV lik bölgede x- ve y- ekseni yönlerindeki yansıtıcılık biraz daha zayıftır.



Şekil 4.11. TeO₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayıları.

4.5.6. Sönüm Katsayısı

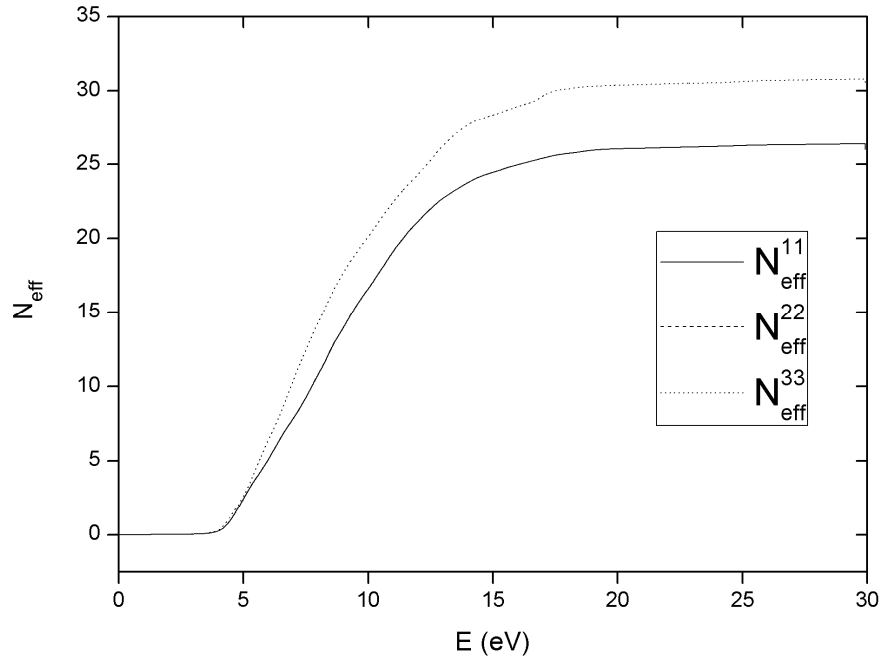
Denk. 3.87 kullanılarak TeO₂ kristali için kristal eksenleri yönlerinde foton enerjisine bağlı olarak hesaplanmış olan sönüm katsayıları şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi TeO₂ kristali için 1.59-8.53 eV foton enerji aralığı tüm yönler için sönüm bölgesine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.12. TeO₂ kristalinin kristal eksenleri yönlerinde hesaplanmış foton enerjisine bağlı sönüm katsayıları.

4.5.7. Valans Elektronların Etkin Sayısı

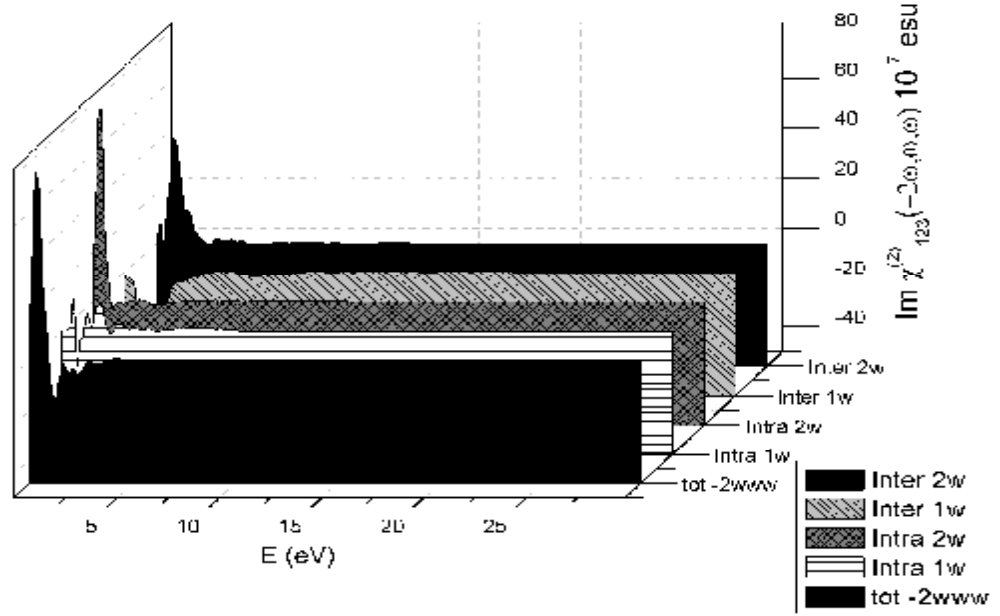
Denklem 3.92 ile verilen toplam kuralı kullanılarak N_{eff} belirlenebilir. N_{eff} birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısıdır ve sıfır ile E_0 enerji aralığındaki bandlar arası geçişlerin optik fonksiyonlara yaptığı katkıyı belirler. TeO₂ kristali için kristal eksenleri yönünde hesaplanmış olan N_{eff} Şekil 4.13’de verilmiştir. x- eksen ve y- eksen yönlerinde özellikler aynıdır, bundan dolayı grafikte üst üste çakışmışlardır. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi birim hücre başına düşen valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} , TeO₂ kristalinde 17.45 eV civarında x-, y- ve z- eksenleri yönünde doyuma ulaşmıştır. Bunun anlamı şudur: N_{eff} eğrilerinin doyuma ulaştıkları enerji değerleri ve sonrasında bantlar arası geçişler bitmiştir ve sonraki aşamada yüksek enerji aralığında gerçekleşecek olan kabuktaki enerji seviyelerinden iletim bandına geçişlerin olacağını gösterir.



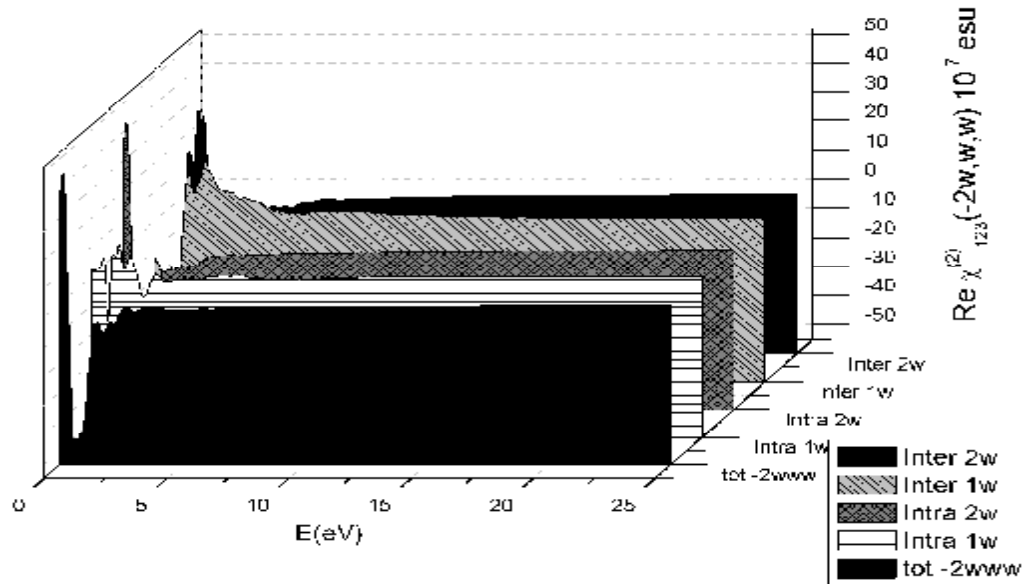
Şekil 4.13. TeO₂ kristali için kristal eksenleri yönünde hesaplanmış valans elektronlarının etkin sayısı N_{eff} .

4.5.8. İkinci Mertebeden Optik Duygunluk Tensörünün Bileşenleri

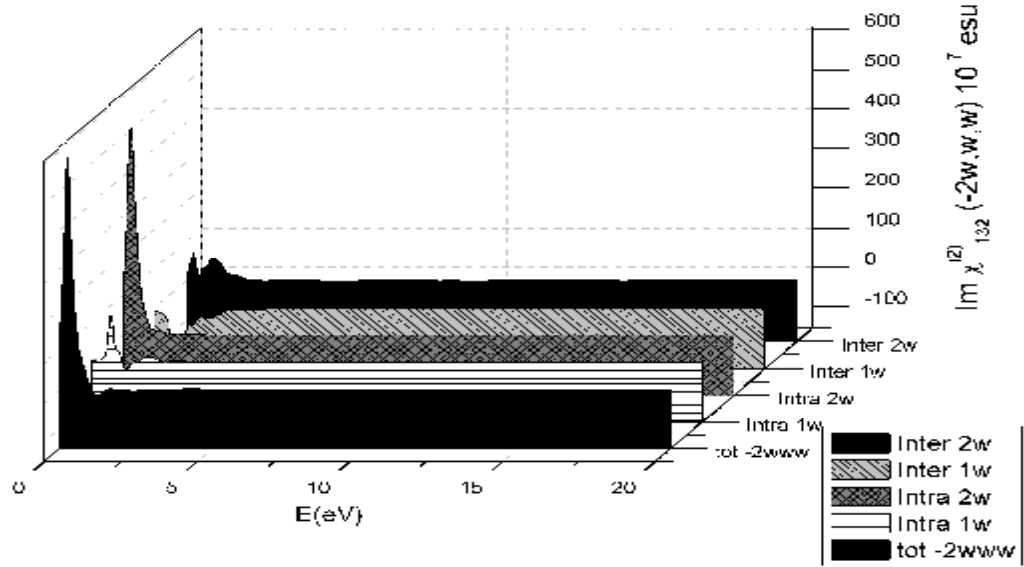
Tetragonal yapıdaki TeO₂ kristali 422 nokta grubundadır ve optik duygunluk tensörünün 27 bileşeninden iki tanesi sıfırdan ve birbirinden farklıdır. Bu çalışmada ikinci mertebeden optik duygunluk tensörünün 123 ve 132 bileşenleri incelenmiş ve hesaplanmıştır. TeO₂ kristali için Denk. 3.96 kullanılarak, ikinci mertebeden optik duygunluk tensörünün 123 ve 132 bileşenlerinin sanal ve reel kısımları hesaplanmış ve Şekil 14-17'de gösterilmiştir.



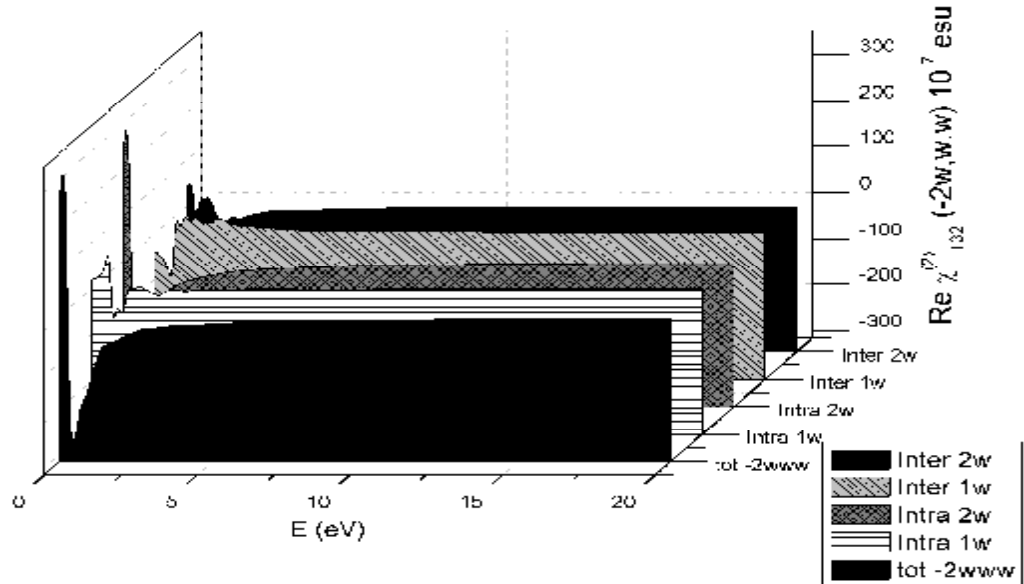
Şekil 4.14. TeO_2 kristali için ikinci mertebeden duyunluk tensörünün 123 bileşeninin sanal kısmı ($\text{Im } \chi_{123}^{(2)}$) ve bu bileşene olan bandlar arası ve bandiçi katkıları.



Şekil 4.15. TeO_2 kristali için ikinci mertebeden duyunluk tensörünün 123 bileşeninin reel kısmı ($\text{Re } \chi_{123}^{(2)}$) ve bu bileşene olan bandlar arası ve bandiçi katkıları.



Şekil 4.16. TeO₂ kristali için ikinci mertebeden duygunluk tensörünün 132 bileşeninin sanal kısmı ($\text{Im } c_{132}^{(2)}$) ve bu bileşene olan bandlar arası ve bandiçi katkıları.



Şekil 4.17. TeO₂ kristali için ikinci mertebeden duygunluk tensörünün 132 bileşeninin reel kısmı ($\text{Re } c_{132}^{(2)}$) ve bu bileşene olan bandlar arası ve bandiçi katkıları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Katıların birçok özelliği son yıllarda yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı temel ilke (first-principle) metoduyla araştırılmaktadır. Bu metodla elde edilen sonuçlar, hem deneysel sonuçları desteklemekte, hem de deneyleri henüz yapılmamış olan malzemelerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

Bu tez çalışmasında yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak TeO_2 kristalinin tetragonal ($P4_12_12$) fazda yapısal elektronik ve optik özelliklerini temel prensiplere dayanan ABINIT yazılım programı kullanılarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. TeO_2 kristalinin örgü parametreleri ve atomik pozisyonları hesaplanmıştır. Kristal örgü parametrelerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.
2. TeO_2 kristalinin toplam durum yoğunluğu (DOS) ve parçalı durum yoğunlukları (PDOS) hesaplanmış olup, DOS ve PDOS'un enerjiyle değişimi incelenmiştir.
3. TeO_2 kristalinin Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönlerinde elektronik band yapısı hesaplanmış ve optik geçişler belirlenmiştir. TeO_2 kristalinin valans bandını Te 5s, O 2p ve Te 5p orbitalleri oluşturmuştur. İletim bandını ise Te 5p orbitalleri oluşturmuştur.
4. TeO_2 kristali dolaylı band aralığına sahiptir. Yasak band aralığı Brillouin bölgesindeki (Γ -M) noktasında 3.306 eV olarak bulunmuştur. Hesaplanan yasak band aralığı LDA'nın yasak enerji aralığını küçük hesaplamasından dolayı deneysel değerlerden yaklaşık % 13 - % 22 arasında daha küçüktür.
5. TeO_2 kristalinin lineer optik özellikleri araştırıldı. Kristal eksenleri yönünde, foton enerjisine bağlı olarak lineer dielektrik tensörünün reel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) bileşenleri, enerji kayıp fonksiyonu $L(\omega)$, soğurma katsayısı $a(\omega)$, kırılma indisi $n(\omega)$, yansıtıcılık $R(\omega)$, sönüm katsayısı $k(\omega)$, valans elektronlarının etkin sayısı hesaplandı ve yorumlandı.

6. TeO_2 kristali için lineer olmayan ikinci mertebe optik duyunluk tensörleri hesaplanmış ve çizilmiştir.
7. TeO_2 kristalinin ikinci mertebeden lineer olmayan optik özellikler literatürde olmadığından dolayı karşılaştırma yapılmadı. Bizim hesapladığımız ikinci mertebeden nonlinear optik özellikler bundan sonraki yapılacak deneysel ve teorik çalışmalara referans teşkil edecektir.

TeO_2 kristalinin bozuk yapısı rutile fazda bulunmaktadır. Temel ilke yöntemi kullanılarak rutile yapıdaki TeO_2 kristalinin ikinci mertebeden lineer olmayan optik özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- AKKUŞ, H., 2007. SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinin Uygulanması, ADANA, 113s.
- ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., 1976. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, ABD, 826s.
- ARSHAK, K., MEMBER, IEEE, KOROSTYNSKA, O., 2003. Gamma-Radiation Induced Changes in The Electrical and Optical Properties of TeO₂ Thin Films. IEEE Sensor Journal , Vol. 3, No.6.
- AULBUR, WG, JOHNSON, L., and WILKINS, JW., 2000. Quasiparticle Calculations In Solids. Solid State Physics. 54: 1-231.
- BEKE, S., SUGIOKA, K., MIDORIKAWA, K., PETER, A., NANAI, L., BONSE, J., 2009. Characterization of the ablation of TeO₂ crystals in air with femtosecond laser pulses. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 025401.
- BORN, M., and OPPENHEIMER, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Physik, 84: 457-484.
- CERIOTTI, M., PIETRUCCI, F., BERNASCONI M., 2006. Ab initio Study of The Vibrational Properties of Crystalline TeO₂: The α , β and γ phases. Phys. Rev B 73, 104304.
- CEPERLEY, D. M, AND ALDER, B. J.,1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Phys. Rev. Lett. 45: 566-569.
- CHADI, D. J., and COHEN, M. L., 1973. Special Points in the Brillouin Zone. Phys. Rev. B., 8: 5747-5753.
- COHEN, M. L., and CHELIKOWSKY J. R., 1988. Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Springer-Verlag. 264s.
- DELİGÖZ, E., 2007. Bazı İkili Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik, Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab initio Yöntemle İncelenmesi, ANKARA, 155s.
- DEWAN, N., SREENIVAS, K., GUPTA, V., 2007. Properties of Crystalline γ -TeO₂ Thin Film. Journal of Crystal Growth 305, 237-241.

- ERNZERHOF, M., and SCUSERAIA, G.E., 1999. Kinetic Energy Density Dependent Approximation to The Exchange Energy. *J. Chem. Phys.*, 111: 911-915
- FOCK, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.*, 61: 126-148.
- FUCHS, M., and SCHEFFLER, M., 1999. Ab initio Pseudopotentials For Electronic Structure Calculations of Poly-Atomic System Using Density-Functional Theory. *Comput. Phys. Commun.*, 119: 67-98
- GONZE, X. Ve ark, 2002. First-Principles Computation of Material Properties: The ABINIT Software Project. *Computational Materials Science*, 25: 478-492. URL <http://www.abinit.org>
- HAMANN, D.R., 1989. Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 40, 2980-2987.
- HATREE, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I. Theory and Methods. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24: 89-110
- HOHENBERG, P., and KOHN, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136: A1133-A1138.
- HUGHES, J. L. P., and SIPE. J. E., 1996 Calculation Of Second-Order Optical Response In Semiconductors. *Phys. Rev. B*. 53: 10751-10763.
- KAXIRAS, E., 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Pres, 676s.
- KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Yayın, İstanbul, 434s.
- KOHN, W., and SHAM, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 140: A1133-A1138.
- KRISHNA RAO, K. V., IYENGAR, L., 1972. X-Ray Studies on The Thermal Expansion of TeO₂. *Journal of Materials Science* 7 (1972) 295-297.
- LEDBETTER, H. Ve ark., 2004. Low-Temperature Elastic and Piezoelectric Constants of Paratellurite. *Journal of Applied Physics*, Vol.96, No. 11.

- MAITY, T. K., SHARMA, S. L., 2008. Effect of Gamma Radiation on Optical and Electrical Properties of TeO₂ Thin Films. Bull. Mater. Sci., Vol. 31, No. 6, pp. 841-846.
- MARTIN, R. M., 2004. Electronic Structure. Cambridge University Pres, Cambridge, 73-85.
- MIRGORODSKY, A. P. Ve ark., 2006. Ab initio Study of The Nonlinear Optical Susceptibility of TeO₂ based glasses. Phys. Rev B 73, 134206.
- MONKHORST, 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.
- OGI, H., FUKUNAGA, M., HIRAO, M., 2004. Elastic Constants, Internal Friction, and Piezoelectric Coefficient of α -TeO₂. Phys, Rev B 69, 0244104.
- PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., and JOANNOPOULOS, J. D., 1992. Iterative Minimization Techniques for ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. Rev. Mod. Phys., 64: 1045-1097.
- PERDEW, J. P., WANG, Y., 1992. Accurate and Simple analytic representation of The Electron-Gas Correlation Energy. Phys. Rev. B, 45: 13244-13249.
- PINES, D., 1963. Elementary Excitations in Solids, Benjamin Inc. NY-Amsterdam, 299s.
- SAHU, B. R., KLEINMAN, L., 2004. Effect of Atomic Displacements On The Ground State of α -TeO₂. Phys. Rev B 69, 193101.
- SICILIANO, T. ve ark., 2009. Room Temperature NO₂ Sensing Properties of Reactively Sputtered TeO₂ Thin Films. Sensors and Actuators B 137, 647-648
- SHAM, L.J., SCHLÜTER, M., 1983. Density-Functional Theoery of The Energy Gap. Phys. Rev. Lett., 51: 1888-1891.
- SHARMA, S., and AMBROSCH-DRAXL, C., 2004. Second-Order Optical Response From First Principles. Physica Scripta, T109: 128-135.

- SUEHARA, S., KONISHI, T., INOUE, S., 2006. Ab initio Calculation of The Refractive Index and Third Order Nonlinear Optical Susceptibility of Typical Glass Formers Using The Bond Additivity Model. *Phys. Rev B*, 73: 092203
- THOMAS, P. A., 1988. The Crystal Structure and Absolute Optical Chirality of Paratellurite, α -TeO₂. *Phys.* 21 (1988) 4611-4627.
- TROULLIER, N., and MARTINS, J. L., 1991. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys, Rev B*, 43: 1993-2006.
- VRILLET, G., LASBRUGNAS, C., THOMAS, P., MASSON, O., 2005. Efficient Second Harmonic Generation. Springer Science, Business Media, Inc. DOI: 10.1007/s10853-005-4400-7.
- WANG, C. S., KLEIN, B. M., 1981. First-Principles Electronic Structure of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS, and ZnSe. II. Optical Properties. *Phys. Rev. B*, 24: 3417-3429.
- UCHIDA, N., 1971. Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite (TeO₂). *Phys. Rev B*, Vol.4, Num.10.
- YAHIA, M. B., ORHAN, E., BELTRAN, A., MASSON, O., MERLE-MEJAN, T., MIRGORODSKI, A., THOMAS, P., 2008. Theoretical Third-Order Hyperpolarizability of Paratellurite from the Finite Field Perturbation Method. *The Journal Of Physical Chemistry* 112, 10777-10781.
- YAKOLEV, D. S., MIRGORODSKII, A. P., TULUB, A. V., SHCHEGOLEV, B. F., 2001. Nonempirical Calculation of Linear and Nonlinear Polarizability of TeO₂-based Molecular Clusters and Piezoelectric Properties of Crystalline Tellurium Oxide. *Optics and Spectroscopy*, Vol. 92, No. 3, 2002, pp. 449–454.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Adana'da doğdu. Ertuğrul Gazi ilköğretim okulunu bitirdikten sonra Recep Birsin Özen ilköğretim okulunda ortaokulunu ve Mehmet Kemal Tuncel Lisesini 2003 yılında tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yüksek lisans programına başladı.