

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI RAsO₄ (R: Dy, Gd, Nd, Tb) KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE
HESAPLANMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Rana Eda BİÇER
DANIŞMAN : Prof. Dr. Harun AKKUŞ

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAZI RAsO₄ (R: Dy, Gd, Nd, Tb) KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE
HESAPLANMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Rana Eda BİÇER

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Harun AKKUŞ danışmanlığında, Rana Eda BIÇER tarafından sunulan "BAZI RA_3O_4 (R: Dy, Gd, Nd, Tb) KRISTALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE HESAPLANMASI" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 17 / 07 / 2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ ~~oy çokluğu~~ ile başarılı bulunmuş ve Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof. Dr. Heybetkulu MUSTAFAYEV

İmza:

Üye :Prof. Dr. Rıdvan KARAPINAR

İmza:

Üye :Prof.Dr. Harun AKKUŞ

İmza:

Üye :Doç Dr.Emel KILIT DOĞAN

İmza:

Üye :Dr. Öğr.Üyesi Hanife Can ŞEN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..01.../..08.../2019 tarih ve ..2019./41.-I..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Rana Eda BİÇER



ÖZET

BAZI RAsO₄ (R: Dy, Gd, Nd, Tb) KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE HESAPLANMASI

BİÇER, Rana Eda
Doktora Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Ağustos 2019, 75 sayfa

Bu tez çalışmasında, RAsO₄ (R = Dy, Gd, Nd, Tb) türü kristallerin fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan WIEN2k bilgisayar yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalar için LAPW (Lineer Çoğaltılmış Düzlem Dalga) metodu ve değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini eklemek için de PBEsol-GGA yaklaşımı kullanılmıştır. Bu çalışmada söz konusu kristaller için, öncelikle yapısal optimizasyon yapılmıştır. Daha sonra her kristal için enerji bant yapısı, elektron yoğunluğu, elektronların kısmi ve toplam durum yoğunlukları, lineer optik özellikleri ve buna bağlı olarak sönüm katsayısı, soğurma katsayısı, yansıtıcılık katsayısı ve kırılma indisi gibi bazı optik özellikler de temel durumda incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Durum yoğunluğu, DyAsO₄, Enerji bant yapısı, GdAsO₄, NdAsO₄, Optik özellikler, TbAsO₄, WIEN2k, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF SOME RAsO₄ (R = Dy, Gd, Nd, Tb) CRYSTALS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

BİÇER, Rana Eda
Ph. D. Thesis, Department of Physics
Supervisor: Prof. Dr. Harun AKKUŞ
August 2019, 75 pages

In this thesis, physical properties of RAsO₄ (R = Dy, Gd, Nd, Tb) crystals were investigated using WIEN2k computer software based on the density functional theory. The LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) method and the PBEsol-GGA approximation were used to add the exchange and correlation energies. In this study, first of all structural optimization has been performed for the crystals. Then for each crystal the energy band structure, the electron density, the partial and total density of states for electrons, linear optical properties, and some optical functions such as extinction coefficient, absorption coefficient, reflection coefficient and refractive index were also investigated.

Keywords: Density of states, DyAsO₄, Energy band structure, GdAsO₄, NdAsO₄, Optical properties, TbAsO₄, WIEN2k, Density functional theory.



ÖN SÖZ

Tez çalışmasında bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Harun AKKUŞ'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmada bana yardımcı olan arkadaşım Mehmet ERZEN'e, sabırla yılmamam için her zorlukta yanımda olan sevgili anneme ve aileme teşekkür ederim.

2019

Rana Eda BİÇER



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	5
3.1. Kristal Yapılar	5
3.2. Temel Örgü Türleri	7
3.2.1. İki boyutlu örgü türleri	7
3.2.2. Üç boyutlu örgü türleri	7
3.3. Kristallerde Kırınım	10
3.4. Ters Örgü	11
3.5. Çok Parçacık Problemi.....	12
3.5.1. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan	13
3.5.2. Hartree-Fock yöntemi, Slater determinantı ve değişim enerjisi	15
3.5.3. Korelasyon enerjisi	16
3.5.4. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi	17
3.5.5 Düzlem dalga formülasyonu	18
3.5.5.1. Bloch teoremi	18
3.5.5.2. Brillouin bölgesinde özel \vec{k} noktaları	19
3.5.5.3. Düzlem dalga baz setleri	20
3.5.5.4. Pseudo-potansiyel yaklaşım	20
3.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	22
3.6.1. Hohenberg-Kohn teoremleri	22
3.6.2. Kohn-Sham denklemleri.....	24

3.6.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	25
3.6.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA).....	25
3.6.5. Lineer-Muffin-Tin-orbital metodu (LMTO).....	26
3.6.6. Atomik küre yaklaşımı (Atomic-sphere approximation).....	26
3.7. Kristallerin Optik Özellikleri.....	27
3.7.1. Optik sabitler.....	27
3.7.2. Scissors yaklaşımı.....	29
4. BULGULAR	33
4.1. Hacim Optimizasyonu.....	38
4.2. Elektron Yoğunluğu.....	40
4.3. Durum Yoğunluğu.....	41
4.4. Elektronik Bant Yapısı.....	44
4.5. Kristallerin Optik Özellikleri.....	50
4.5.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu.....	51
4.5.2. Etkin optik dielektrik sabit ve valans elektronlarının etkin sayısı.....	57
4.5.3. Enerji kayıp fonksiyonu.....	60
4.5.4. Kırılma indisi.....	64
4.5.5 Sönüm katsayısı.....	66
4.5.6 Yansıma katsayısı.....	67
4.5.7. Soğurma katsayısı.....	69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR.....	73
ÖZ GEÇMİŞ.....	75

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. İki boyutlu örgü türleri	7
Çizelge 3.2. Üç Boyutta 7 Kristal Sistemi.....	8
Çizelge 4.1. RAsO ₄ grubu bileşiklerin Wycoff konumları.....	34
Çizelge 4.2. DyAsO ₄ için deneysel ve PBESol-GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri.....	34
Çizelge 4.3. GdAsO ₄ için deneysel ve PBESol-GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri.....	35
Çizelge 4.4. NdAsO ₄ için deneysel ve PBESol-GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri.....	35
Çizelge 4.5. TbAsO ₄ için deneysel ve PBESol-GGA yaklaşımı altında hesaplanan örgü parametreleri.....	35
Çizelge 4.6. DyAsO ₄ için atomik pozisyonlar.....	36
Çizelge 4.7. GdAsO ₄ için atomik pozisyonlar.....	36
Çizelge 4.8. NdAsO ₄ için atomik pozisyonlar.....	37
Çizelge 4.9. TbAsO ₄ için atomik pozisyonlar.....	37
Çizelge 4.1.1. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristalleri için minimum enerjiye karşılık gelen birim hücre hacimleri.....	38
Çizelge 4.1.2. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristalleri için minimum enerji değerleri.....	39
Çizelge 4.5.1. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristalleri için hesaplanan statik dielektrik sabit değerleri.....	57
Çizelge 4.5.2. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristalleri için hesaplanan kırılma indisleri.....	65



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Ferroelektrik kristalde zıt yönde kutuplanmış komşu domenler arasındaki sınırın iki yanında atomik yer değiştirmelerin şeması(Kittel, 1996).....	1
Şekil 3.1. Kristal tanımı.....	6
Şekil 3.2. Wigner-Seitz hücresi.....	7
Şekil 3.3. Üç boyutta 7 kristal sistemi ve Bravais örgüleri.....	9
Şekil 3.4. Bragg kırınımının şematik gösterimi	10
Şekil 3.5. Pseudo potansiyel ve gerçek potansiyel, pseudo ve gerçek dalga fonksiyonları.....	21
Şekil 4.1. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristallerinin birim hücreleri.....	38
Şekil 4.1.1. DyAsO ₄ , GdAsO ₄ , NdAsO ₄ ve TbAsO ₄ kristallerinin PBEsol-GGA potansiyeli altında hacim enerji grafikleri.....	37
Şekil 4.2.1. DyAsO ₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafiği.....	40
Şekil 4.2.2. GdAsO ₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafiği.....	38
Şekil 4.2.3. NdAsO ₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafiği.....	41
Şekil 4.2.4. TbAsO ₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafiği.....	41
Şekil 4.3.1. DyAsO ₄ kristalinin durum yoğunluğu grafiği.....	42
Şekil 4.3.2. GdAsO ₄ kristalinin durum yoğunluğu grafiği.....	42
Şekil 4.3.3. NdAsO ₄ kristalinin durum yoğunluğu grafiği.....	43
Şekil 4.3.4. TbAsO ₄ kristalinin durum yoğunluğu grafiği.....	43
Şekil 4.4.1. DyAsO ₄ kristali için elektronik bant yapısı grafiği.....	44
Şekil 4.4.2. DyAsO ₄ kristali için -2 eV ile 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı grafiği.....	45
Şekil 4.4.3. DyAsO ₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği.....	45

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4.4. GdAsO ₄ kristali için elektronik bant yapısı grafiği.....	46
Şekil 4.4.5. GdAsO ₄ kristali için -2 eV ile 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı grafiği.....	46
Şekil 4.4.6. GdAsO ₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği.....	47
Şekil 4.4.7. NdAsO ₄ kristali için elektronik bant yapısı grafiği.....	47
Şekil 4.4.8. NdAsO ₄ kristali için -2 eV ile 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı grafiği.....	48
Şekil 4.4.9. NdAsO ₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği.....	48
Şekil 4.4.10. TbAsO ₄ kristali için elektronik bant yapısı grafiği.....	49
Şekil 4.4.11. TbAsO ₄ kristali için -2 eV ile 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı grafiği	49
Şekil 4.4.12. TbAsO ₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu grafiği.....	50
Şekil 4.5.1.1. DyAsO ₄ kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.....	52
Şekil 4.5.1.2. DyAsO ₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi grafiği.....	52
Şekil 4.5.1.3. GdAsO ₄ kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.....	53
Şekil 4.5.1.4. GdAsO ₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi grafiği.....	54
Şekil 4.5.1.5. NdAsO ₄ kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.....	54
Şekil 4.5.1.6. NdAsO ₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi grafiği.....	55
Şekil 4.5.1.7. TbAsO ₄ kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5.1.8. TbAsO ₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi grafiği.....	56
Şekil 4.5.2.1. DyAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabit grafiği.....	57
Şekil 4.5.2.2. GdAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabit grafiği.....	58
Şekil 4.5.2.3. NdAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabit grafiği.....	58
Şekil 4.5.2.4. TbAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabit grafiği.....	58
Şekil 4.5.2.5. DyAsO ₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.....	59
Şekil 4.5.2.6. GdAsO ₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.....	59
Şekil 4.5.2.7. NdAsO ₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.....	60
Şekil 4.5.2.8. TbAsO ₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.....	60
Şekil 4.5.3.1. DyAsO ₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.....	61
Şekil 4.5.3.2. GdAsO ₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.....	61
Şekil 4.5.3.3. NdAsO ₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.....	61
Şekil 4.5.3.4. TbAsO ₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.....	62
Şekil 4.5.3.5. DyAsO ₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.....	62
Şekil 4.5.3.6. GdAsO ₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.....	63
Şekil 4.5.3.7. NdAsO ₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.....	63
Şekil 4.5.3.8. DyAsO ₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.....	63
Şekil 4.5.4.1. DyAsO ₄ için kırılma indisi grafikleri.....	64

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5.4.2. GdAsO ₄ için kırılma indisi grafikleri.....	64
Şekil 4.5.4.3. NdAsO ₄ için kırılma indisi grafikleri.....	65
Şekil 4.5.4.4. TbAsO ₄ için kırılma indisi grafikleri.....	65
Şekil 4.5.5.1. DyAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	66
Şekil 4.5.5.2. GdAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	66
Şekil 4.5.5.3. NdAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	67
Şekil 4.5.5.4. TbAsO ₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.....	67
Şekil 4.5.6.1. DyAsO ₄ , kristali için yansıtıcılık katsayısı grafiği.....	68
Şekil 4.5.6.2. GdAsO ₄ , kristali için yansıtıcılık katsayısı grafiği.....	68
Şekil 4.5.6.3. NdAsO ₄ , kristali için yansıtıcılık katsayısı grafiği.....	68
Şekil 4.5.6.4. TbAsO ₄ , kristali için yansıtıcılık katsayısı grafiği.....	69
Şekil 4.5.7.1. DyAsO ₄ kristali için soğurma katsayısı grafikleri.....	69
Şekil 4.5.7.2. GdAsO ₄ kristali için soğurma katsayısı grafikleri.....	70
Şekil 4.5.7.3. NdAsO ₄ kristali için soğurma katsayısı grafikleri.....	70
Şekil 4.5.7.4. TbAsO ₄ kristali için soğurma katsayısı grafikleri.....	70

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
Dy	Disprozyum
Gd	Gadolinyum
Nd	Neodimyum
Tb	Terbiyum
As	Arsenik
O	Oksijen
E_{cut}	Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
E_g	Yasak bant aralığı
E_{HF}	Hartree-Fock enerjisi
ϵ_0	Statik dielektrik sabiti
RA_sO₄	Nadir toprak arsenatı

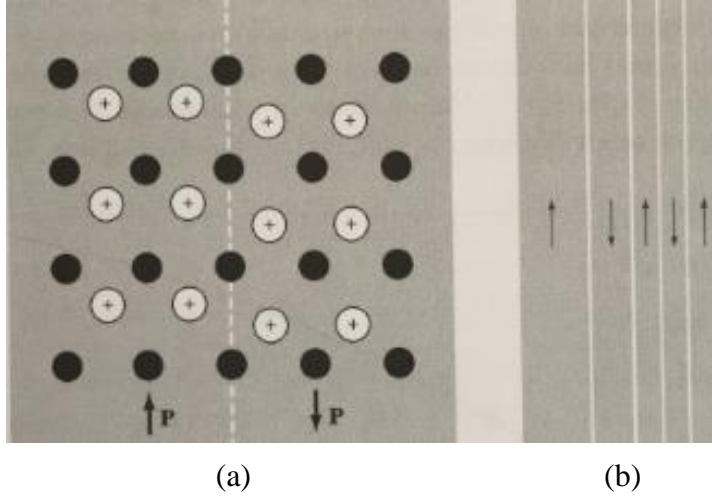
Kısaltmalar	Açıklama
WIEN2k	Yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı olarak Pseudo-Potansiyel yöntem kullanan ab-initio yazılım
DOS	Durum yoğunluğu
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi
Ab-initio	Temel ilkelere dayanan



1. GİRİŞ

Ferroelektrikliğin keşfinden (Valasek, 1920) itibaren bu malzemeler fizik ve mühendislik alanlarının ilgilendiği araştırma konularından biri haline gelmiştir. Bu kristaller lineer olmayan özellikleri ve faz geçişi sergilemeleri nedeniyle teknolojik uygulamalar için cazip malzemelerdir. İlk keşfedilen ferroelektrik kristaller yalıtkan ve hidrojen bağlı yapıda olmakla beraber daha sonra hidrojen bağı içermeyen yalıtkan ve yarıiletken özellikte kristallerde de ferroelektrik özellik keşfedilmiştir.

Ferroelektrik kristallerde elektron sisteminin serbest enerjisinin kristalin toplam enerjisine katkısı; faz geçişi, kendiliğinden polarizasyon gibi özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur (Akkuş, 2007). Bir ferroelektrik kristal, kendiliğinden polarizasyona sahip ve bu polarizasyonun yönü elektrik alan etkisiyle değiştirilebilir özelliktedir. Bu yapılar genel olarak domen de (bölgecik) denilen ve her birinin içinde kutuplanmanın aynı yönde, ancak komşu domenlerde kutuplanmanın farklı yönde olduğu malzemelerdir. Tüm kristale ait net polarizasyon (kutuplanma) zıt yöndeki domenlerin hacmine bağlıdır.



Şekil 1.1. (a) Ferroelektrik kristalde zıt yönde kutuplanmış komşu domenler arasındaki bir sınırın iki yanında atomik yer değiştirmelerin şeması, (b) domen yapısının görünümü, zıt yönde kutuplanmış domenler arasındaki sınırlar (Kittel,1996).

Bu tez çalışmasına konu olan RAsO_4 kristalleri ferroelektrik oksit grubu ve ayrıca nadir toprak bileşikleri sınıfına ait malzemelerdir. Nadir toprak elementleri güneş enerjisi panelleri, elektrikli taşıt, rüzgâr türbinleri gibi birçok temiz enerji teknolojisi ürünün yapımında ayrıca ilaç ve tıbbi cihaz endüstrisi, savunma sistemleri ve telekomünikasyonu da kapsayan geniş bir teknolojik alanda kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin birim performansa etkisi büyük olduğundan az miktar kullanımı, ürünün kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır (Şahiner ve ark., 2017). Atom numarası 57-64 arasında değişenler hafif nadir toprak elementleri, 64-71 arasında değişenler ağır nadir toprak elementi olarak adlandırılmaktadır. Ağır nadir toprak elementleri 4f kabuğunda çift elektrona sahipken, hafif nadir toprak elementleri çift olmayan 4f elektron kabuğuna sahiptir. Bu çalışmada fiziksel özellikleri incelenen bileşiklerdeki nadir toprak elementlerinden Dy, Gd ve Tb ağır nadir toprak elementleri sınıfına, Nd ise hafif nadir toprak elementleri sınıfına aittir.

Teknolojik alanda malzemelerden faydalanabilmek için ilgili malzemenin fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu özelliklerin teorik hesabı ise malzemeyi oluşturan kuantum sistemleri (atomlar, elektronlar, iyonlar gibi) için Schrödinger dalga denkleminin çözümünü gerektirir. Sadece iki parçalıklı sistemler için Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülebildiği düşünülürse, çok fazla sayıda parçalık içeren katılar için denklemin analitik çözümünün mümkün olmadığı hemen anlaşılacak bir durumdur. Çok parçalıklı sistemler için parçalıkların etkileşmesinin analitik doğası bilinemediğinden Schrödinger denkleminin analitik çözümü mümkün olmamaktadır. Bu sorunun çözümü için bazı yaklaşık yöntemler geliştirilmiştir. Bu metodlardan biri olan yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (YFT) sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonu olan elektron yoğunluğu temel parametre olarak alınarak Schrödinger denklemini çözülebilmektedir. Bir katının birim hücresi için yazılan Schrödinger denkleminin çözülmesi ve katının fiziksel özelliklerinin hesaplanması için, yoğunluk fonksiyoneli teorisinde yazılmış WIEN2k, ABINIT, SIESTA, VASP gibi paket programlar geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında tüm hesaplamalar WIEN2k paket programı kullanılarak yapılmıştır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

$RAsO_4$ bileşiklerine ilişkin yapılan deneysel çalışmalarda bu kristallerin çeşitli yöntemlerle elde edilen toz numunelerinin incelenmesiyle yapısal özellikleri, elektriksel ve manyetik faz geçişlerine dair bulgular elde edilmiştir. R^IAsO_4 ($R = Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb$) türü bileşiklerden tetragonal simetride kristalize olmuş $I4_1/amd$ uzay grubuna ait ve $R^{II}AsO_4$ ($R=Nd, Pr$) türü bileşiklerden monoklinik fazda $P21/m$ uzay grubunda olan örnekler incelenerek birim hücre boyutları bulunmuştur. Ayrıca bu bileşiklerin tümünde $15-22\text{ }^\circ\text{C}$ 'de piezoelektrik etki gözlemlenmiştir (Ismailzade ve ark., 1980). Kristallerin polikristal numunelerinin dielektrik ölçümleri yapılarak dielektrik histeresis eğrisine sahip olan ve piezoelektrik özellik gösteren bu yapıların $25-55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Curie sıcaklığı altında ferroelektrik faz geçişi gözlemlenmiş ve bu bileşiklerin ferroelektrik oksitlerin yeni bir grubu olduğu keşfedilmiştir (Ismailzade ve ark., 1980). $DyAsO_4$ 'ün toz numunesi nötron kırınımı yoluyla incelenmiştir. Bu bileşik ile ilgili kristalografik parametreler belirlenerek $I41/amd$ uzay grubunda olduğu bulunmuş ve olası faz geçişleri araştırılarak Neel sıcaklığı değerinin 2.44 K ve Curie sıcaklığı değerinin 11.2 K olduğu bulunmuştur (Kahle ve ark., 1971). Yine $DyAsO_4$ için düşük sıcaklıkta x ışını kırınımı incelemesiyle tetragonaldan ortorombik simetriye yapısal faz geçiş sıcaklık değeri 11.2 K olarak bulunmuştur (Göbel ve ark., 1972). $TbAsO_4$ ve $DyAsO_4$ 'ün kristal yapıları tek kristal kırınım yoluyla belirlenmiş ve bu yapılar kooperatif Jahn-Teller faz geçiş sıcaklığının altında ve üstünde incelenmiştir (Long ve ark., 1977). Bu bileşiklerin optik özelliklerinin incelenmesine yönelik deneysel çalışmalarla X-ışını kırınımı anormal geçişlerinin topoğrafyası çıkartılmıştır (Smith ve ark., 1978). Terbiyum arsenat kristali nötron kırınımı yoluyla incelenerek 27.7 K sıcaklığında tetragonal fazdan ortorombik faza geçtiği görülmüş ve her iki durum için örgü parametreleri bulunmuştur (Schäfer ve ark., 1979). $DyAsO_4$ ve $GdAsO_4$ toz numunesi X-ışını kırınımı ile incelenerek yapısal ve dielektrik özellikleri araştırılmış, simetri merkezli yapıda olduğu ve ferroelektrik faz geçişleri rapor edilmiştir (Choudhary ve ark., 1990-1992).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

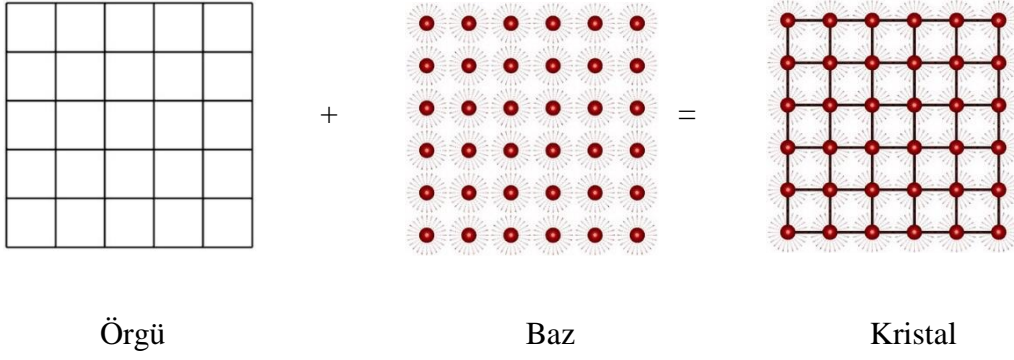
3.1. Kristal Yapılar

Katıhal fiziği alanındaki çalışmalar, X-ışını demetlerinin kristaller tarafından kırınımının keşfi ve kristaller içindeki elektronların özelliklerinin bir dizi basit hesaplamalarının yapılması ile başladı. Katıların önemli elektronik özellikleri en iyi biçimde kristallerde ifade edilebilir. Bu durum kristal yapıdaki düzenli atomik dizilimden kaynaklanmaktadır. Yani bir kristal yapı üç boyutta atomların periyodik diziliminden oluşur. Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Örgü, uzayda periyodik olarak sınırlandırılmış noktalar dizisidir. Örgüdeki düğüm noktalarında bulunan atom veya atom gruplarına baz denir (Kittel,1996).

Bir kristalin örgüsü üç boyutta $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel örgü vektörü ile tanımlanır. Bu nedenle \vec{r} konumuna sahip bir yerde atomların dizilişi nasıl ise;

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

konumuna sahip yerde de aynı olacaktır. Bu denklemden n_1, n_2, n_3 herhangi üç tam sayıdır. Yani herhangi iki \vec{r} ve \vec{r}' konumlarından bakıldığında atomların dizilişini aynı kılacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tam sayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denir. Dolayısıyla kristalin yapı taşı olabilecek en küçük yapı, bu ilkel örgü vektörleri ile temsil edilir. Kristalin genel bir tanımlaması Şekil 3.1'deki gibi gösterilebilir (Erzen, 2017).



Şekil 3.1. Kristal tanımı.

Kristalin öteleme özelliği uzayda bir örgü oluşturur. Bu nedenle uzayda her ötelenme, temel vektörlerin tam katları olacak şekilde denklem (3.2)'deki gibi tanımlanır.

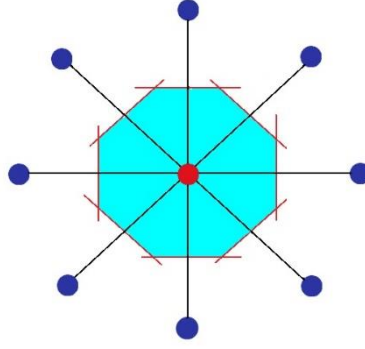
$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.2)$$

Bu durum kristalde ötelemenin başlangıç noktası ile ötelemenin son bulunduğu noktada kristalin bütün özelliklerini değişmez bırakır.

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ temel vektörlerinin oluşturduğu prizma ilkel hücre olarak tanımlanır. Bu hücrenin hacmi,

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

şeklinde tanımlıdır. Diğer bir ilkel hücre türü de Wigner-Seitz hücresidir. En küçük hacimli ve tüm simetri özelliklerini taşıyan hücredir. Enerji ya da momentum uzayında birinci Brillouin bölgesine denk gelmektedir. Wigner-Seitz hücresinin çizimi için merkez olarak bir örgü noktası seçilir. Daha sonra en yakın komşu atomlara bir doğru çizilir ve bu doğruların orta noktalarına bir dikme indirilir. Bu dikmelerin oluşturduğu alana Wigner-Seitz hücresi denir (Kittel, 1996). Bu hücre ile simetri operasyonları (öteleme, dönme, yansıma, dönme+yansıma, inversiyon) kullanılarak tüm uzay doldurulabilir.



Şekil 3.2. Wigner-Seitz hücresi.

3.2. Temel Örgü Türleri

3.2.1. İki boyutlu örgü türleri

Bu örgü türünde kare örgü, altıgen örgü, dikdörtgen örgü, merkezli dikdörtgen örgü ve eğik örgü olmak üzere 5 yapı mevcuttur. Bu örgülerin ilkel eksenleri ve ilkel eksenleri arasındaki ilişkiler Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İki boyutlu örgü türleri

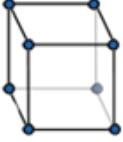
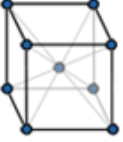
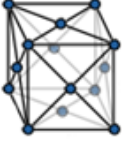
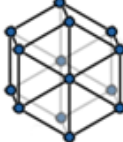
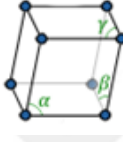
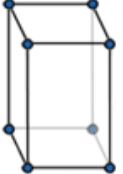
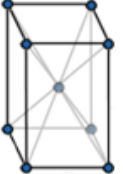




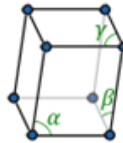
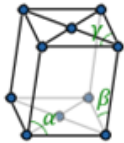
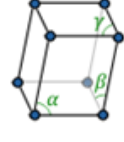
	Kare	Altıgen	Dikdörtgen	M. Dikdörtgen	Eğik
İlkel eksenler	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $	$ \vec{a}_1 = \vec{a}_2 $	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $	$ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $
Eksenler arasındaki açı	$\phi = 90^\circ$	$\phi = 120^\circ$	$\phi = 90^\circ$	$\phi = 90^\circ$	$\phi \neq 90^\circ$

3.2.2. Üç boyutlu örgü türleri

Üç boyutlu uzayda 7 tane kristal sistemi vardır. Bu kristal sistemlerinin kendi sınıfı içinde, atomların farklı konumlarda bulunmaları durumuna göre 14 tane farklı örgü veya Bravais örgüsü vardır. Bravais örgüleri 7 grupta ve 14 türde, Bravais olmayanlar ise 230 türdedir. (Akat, 2012). Bu örgüler Çizelge 3.2. ve Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Üç boyutta 7 kristal sistemi ve Bravais örgüleri (P= Basit örgü, I= Hacim merkezli, C= Taban merkezli, F= Yüzey merkezli)

Sistem	Eksen uzunlukları Açılar	Bravais Örgüsü (14)
Kübik	$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \bar{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P – I – F
Tetragonal	$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 \neq \bar{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P – I
Ortorombik	$\bar{a}_1 \neq \bar{a}_2 \neq \bar{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P – I – F – C
Rombohedral (Trigonal)	$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \bar{a}_3$ $\alpha = \beta = \gamma (120^\circ, \neq 90^\circ)$	P
Hegzagonal	$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 \neq \bar{a}_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinik	$\bar{a}_1 \neq \bar{a}_2 \neq \bar{a}_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P – C
Triklirik	$\bar{a}_1 \neq \bar{a}_2 \neq \bar{a}_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

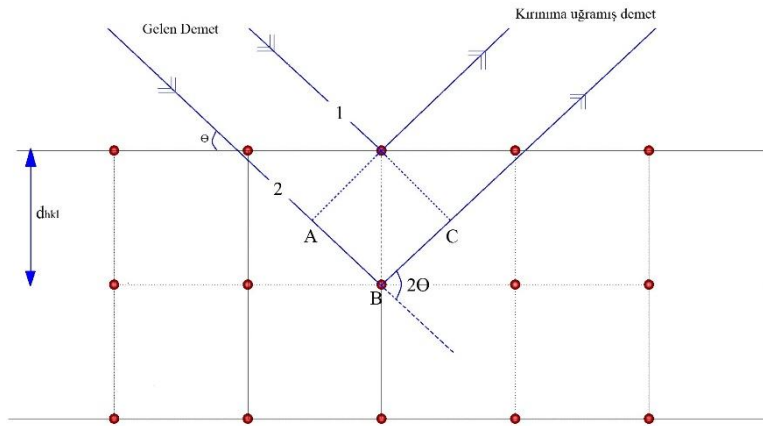
Kristal Sistem	Örgü Türleri			
	Temel yapılar	Hacim merkezli yapılar	Yüzey merkezli yapılar	Taban merkezli yapılar
Kübik				
Hegzagonal (altıgen)				
Rombohedral				
Tetragonal				
Ortorombik				
Monoklinik				
Triklirik				

Şekil 3.3. Üç boyutta 7 kristal sistemi ve örgü türleri.

3.3. Kristallerde Kırınım

Kristaller düzenli atom dizileridir ve X-ışınları elektromanyetik radyasyon dalgaları olarak düşünülebilir. Atomlar elektronları vasıtasıyla X-ışını dalgalarının primer olarak saçılmasına neden olur. Deniz fenerine çarpan bir okyanus dalgasının fenerden uzaklaşan sekonder dairesel dalgalar oluşturması gibi bir elektrona çarpan X-ışını dalgası da elektrondan uzaklaşan sekonder küresel dalgalar oluşturur. Bu olay esnek saçılma olarak bilinir ve elektron (veya deniz feneri) saçıcı olarak bilinir. Düzenli olarak yerleştirilmiş saçıcılar düzenli küresel dalgalar oluşturur. Bu dalgalar yıkıcı girişimden dolayı çoğu yönlere birbirini yok etseler de belli birkaç yönde birbirinin üstüne binerek yapıcı girişim oluştururlar ki, bu da Bragg saçılma kanunuyla bulunur.

Bu yöntem günümüzde de kristal yapıların analizinde önemli bir yer tutmaktadır. Bir kristalde kırınımın olabilmesi için gerekli geometrik şartlar ilk kez İngiliz fizikçileri William Lawrence Bragg ve babası W. H. Bragg tarafından geliştirildi. Bragg kırınımını anlamak için bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünebiliriz. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi kristal yüzeyine tek dalga boylu X-ışını düştüğünü düşünelim. Yüzeye düşen X-ışını her tabakada belli miktarda yansımaya uğrayacaktır. Bu yansımada X-ışını elastik saçılma yapar. Atomlarla X-ışının çarpışması sonucu herhangi enerji değişiminin olmadığı varsayılır (Erzen, 2017).



Şekil 3.4. Bragg kırınımının geometrik gösterimi (Erzen, 2017).

Kübik sistemlerde bu düzlemler arası mesafe (d_{hkl}) örgü sabiti (a) ile orantılıdır ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Saçılan X-ışınlarının yapıcı girişimi için ardışık düzlemlerden yansıyan demetlerin kristal yüzeyini terk ettikten sonra, aynı fazda olmaları gerekir. Bu şartlar altında Şekil 3.3.1. de 1 ve 2 ile gösterilen demetler için, AB+BC toplamının gelen ışığın dalga boyu olan λ nın tam katlarına eşit olması gerekir. Böylece;

$$AB + BC = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Burada n değerleri yansıma mertebesi olarak bilinir.

$AB = BC$ olduğunda,

$$\sin \theta = \frac{AB}{d_{hkl}} \rightarrow AB = d_{hkl} \cdot \sin \theta \text{ olur. Dolayısıyla;}$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.3.1)$$

olur. Denklem (3.3.1) Bragg Yasası olarak bilinir ve λ ile d_{hkl} için kırınıma uğrayan demetin açısız pozisyonunu tanımlar (Aydoğan, 2014).

3.4. Ters Örgü

Yoğun madde fiziğinde ters uzayın (ters örgü, enerji uzayı, k uzayı) önemli bir yer tutmasının sebebi, bazı niceliklerin düz uzayda ifade edilememeleridir. Kristallerdeki elektronların hem gerçek hem de ters uzayda hareketlerini tanımlamak

mümkündür. Örgü vektörlerinin uzunlukları gerçek uzayda “uzunluk” biriminde iken ters uzayda “1/uzunluk” birimindedir.

Düz uzayda ilkel vektörleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ve temel öteleme vektörü ise $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ ’dir. Enerji uzayında ilkel eksen vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.4.1)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.4.2)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.4.3)$$

Ters örgü noktaları için genel öteleme vektörü ise,

$$\vec{G} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \quad (3.4.4)$$

şeklinde olacaktır. Burada g_1, g_2, g_3 birer tamsayıdır ve \vec{G} vektörüne ise ters örgü vektörü denir.

3.5. Çok Parçacık Problemi

Kristal yapı gibi çok parçacıktan oluşan sistemlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini net olarak anlayabilmek için elektronik yapılarının bilinmesi gerekir. Bunun için de çok elektron problemini çözmek gerekmektedir. Çok sayı da parçacığın çok küçük mesafelerde etkileşimi söz konusu olduğundan bir kuantum sistemi olarak ele alınan bu tarz yapılara ait problemi çözmek için üç yöntem mevcuttur:

1. Dalga Fonksiyonları Metodu,

2. Green Fonksiyonları Metodu,
3. Elektron Yoğunluğu Metodu.

Zamandan bağımsız bir kuantum sisteminin fiziksel özelliklerini belirlemek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.5.1)$$

çözülmelidir. Burada \hat{H} sistemin hamiltoniyeni, E toplam enerji, Ψ dalga fonksiyonudur. Dış alandaki bir kristalin hamiltoniyeni aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext} \quad (3.5.2)$$

Burada elektronların kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.5.3)$$

iyonların kinetik enerjisi,

$$\hat{T}_i = \sum_{j=1}^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 \quad (3.5.4)$$

iyon-iyon etkileşim enerjisi

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.5.5)$$

elektron-elektron etkileşim enerjisi,

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5.6)$$

elektron-iyon etkileşim enerjisi,

$$\hat{V}_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.5.7)$$

sistemi oluşturan parçacıkların dış alan enerjisi,

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) \quad (3.5.8)$$

olarak yazılır. Çok elektronlu bir sistem için bu denklemin çözümü mümkün olmadığından bu problemin çözümü için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan ilki Born–Openheimer (1927) yaklaşımıdır. Adyabatik yaklaşım olarak da isimlendirilen bu yaklaşımda, elektronlar iyonlara nazaran çok küçük parçacıklar olduğundan ve çok daha hızlı hareket ettiklerinden, iyonlar elektronların anlık hareketlerinden değil ortalama hareketlerinden etkilenirler ve iyonların pozisyonları sabit düşünülür ($\hat{T}_i = 0$). İyon-iyon etkileşim enerjisi de sabit olduğundan referans noktasının uygun seçimiyle iyonlar arası etkileşim enerjisi (\hat{V}_{ii}) sıfır alınabilir. Kristalin bulunduğu dış alan da (\hat{V}_{ext}) sıfır alındığında, (3.5.2) ile verilen hamiltonyen elektronik hamiltonyene dönüşür (Akkuş, 2007) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (3.5.9)$$

Hamiltonyenin bu haliyle bile Schrödinger denkleminin çözülmesi mümkün olmadığından başka yaklaşımlar kullanmak gereklidir.

3.5.1. Hartree yöntemi ve öz-uyumlu alan

Elektronik dalga denkleminin dönüştürülmesine rağmen çözümü mümkün olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için Hartree (1928) tarafından bir metod geliştirildi. Bu yöntemde elektronların etkileşmediği, sistemde her bir elektron için o elektronun bulunduğu alanda diğer tüm elektronların oluşturduğu potansiyele eşit bir dış

alan olduğu kabul edilir. Elektronun hareketi diğer elektronların hareketini de etkileyeceğinden bu alana öz-uyumlu alan denir ve toplam potansiyel her bir elektron için hesaplanan dış alanların toplamı olarak kabul edilir. Böylece seçilen her bir i . elektronun potansiyel enerjisi Φ_i olmak üzere elektron-elektron etkileşim enerjisi potansiyelleri Φ_i potansiyelleri cinsinden oluşturulabilir:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_i \Phi_i(\vec{r}_i) \quad (3.5.10)$$

Böylece (3.5.9) denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \Phi_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} U_{i\alpha} = \sum_i \hat{H}_i \quad (3.5.11)$$

Hartree yönteminde elektronik dalga fonksiyonu tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.5.12)$$

Bu nedenle Hartree yöntemi Pauli ilkesini sağlamaz. Çünkü elektronik dalga fonksiyonunun tek tek elektronların dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılması sonucu herhangi iki elektron yer değiştirirse dahi dalga fonksiyonu simetrik kalır. Oysa Pauli ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Bu Hartree yönteminin kusurudur.

3.5.2. Hartree-Fock yöntemi, Slater determinanı ve değişim enerjisi

Hartree metodu Pauli ilkesini sağlamadığından Hartree- Fock (1930) yöntemi geliştirildi. Bu yaklaşımda elektronik dalga fonksiyonu elektronik orbitallerin anti simetrik çarpımı olarak yazıldı (Akkuş, 2007):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (3.5.13)$$

Daha sonra bu antisimetrik çarpım Slater (1951) tarafından bir $N \times N$ determinant ile verilmiştir:

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) \psi_N(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (3.5.14)$$

Sonuçta Hartree-Fock denklemi aşağıdaki gibi yazılır:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\vec{r}_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_j \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (3.5.15)$$

Bu denklemin sol tarafında bulunan negatif işaretli terim Hartree denkleminde bulunmayan değişim terimidir.

3.5.3. Korelasyon enerjisi

Hartree-Fock teorisinde, elektronik dalga fonksiyonu tek bir determinant ile verilmiştir, ancak tek bir determinant elektronlar sistemi için mümkün izinli dalga fonksiyonlarının sadece bir alt setini oluşturabilir ve bu alt setin gerçek dalga fonksiyonunu içermesi kuşkuludur. Bunun olabilmesi ancak etkileşmeyen elektronlar sisteminde mümkündür. Gerçek sistemlerde ise elektronların hareketleri, öz-uyumlu alanın tanımladığı ortalama alandakinden daha koreledir (Akkuş, 2007). Hartree-Fock

teorisinin kaçırdığı etkileşim enerjisi korelasyon enerjisi olarak adlandırılır (Löwdin, 1959):

$$E_c = E_0 - E_{HF} \quad (3.5.16)$$

Burada E_0 temel durum enerjisi ve E_{HF} Hartree-Fock enerjisidir. Hartree-Fock enerjisi her zaman temel durum enerjisine eşit veya büyüktür, bu yüzden korelasyon enerjisi negatif olur.

3.5.4. Thomas-Fermi teorisi ve Dirac değişim enerjisi

Çok elektron probleminin çözümü için bir başka yöntemde Thomas (1927) ve Fermi (1928) tarafından geliştirildi. Thomas-Fermi teorisi olarak adlandırılan bu teoride Schrödinger denklemini çözmek için değişken olarak çok elektron dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu kullanılır. Thomas-Fermi teorisinde $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğu kullanılıp, hamiltonyeni oluşturan tüm terimler elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılır ve sistemin toplam enerjisi minimize edilir. Bu yaklaşımda elektronlar birbirinden bağımsız parçacıklar olarak ele alındığından değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ihmal edilmiştir. Bu teoriye sonradan Dirac (1930) tarafından değişim terimi ilave edilmiştir. Bu teoride elektronlar bağımsız parçacıklardır ve toplam enerjiyi oluşturan terimlerden biri elektronlar arasındaki elektrostatik enerjiden kaynaklanan elektron-elektron etkileşim enerjisidir:

$$E_{ee}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3.5.17)$$

Kinetik enerji terimi:

$$T[n(\vec{r})] = \int t[n(\vec{r})]d\vec{r} \quad (3.5.18)$$

olarak yazılır, burada $t[n(\vec{r})]$, $n(\vec{r})$ yoğunluklu etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Eğer $n(\vec{r})$ uzayda yeterince yavaş değişirse yani \vec{r} konumundaki bir elektron gerçekte $n(\vec{r})$ yoğunluklu homojen bir ortam hissederse bu yaklaşım oldukça iyi bir yaklaşımdır (Akkuş, 2007). Böylece homojen elektron gazı için kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli;

$$t[n(\vec{r})] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_f} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d\vec{k} \quad (3.5.19)$$

olur. Sonuç olarak Thomas-Fermi teorisinde yoğunluğun fonksiyoneli olarak enerji,

$$E^{TF}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + C_k \int n^{5/3}(\vec{r}) + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5.20)$$

şeklinde yazılır. Dirac (1930), Thomas-Fermi teorisine bir değişim terimi ekledi. Thomas-Fermi-Dirac teorisinde, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak enerji aşağıdaki gibi yazılır (Lieb, 1981):

$$E^{TFD}[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] - \frac{3}{4} C_e \int n^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5.21)$$

Bu denklemin sağ tarafındaki ikinci terim Dirac değişim terimidir ve C_e pozitif bir sayıdır. Sonraki yıllarda Thomas-Fermi-Dirac modeline elektron korelasyonlarını da içerecek şekilde birçok düzeltme ve katkı geldi (Lewis, 1958; DuBois ve Kivelson, 1962).

3.5.5. Düzlem dalga formülasyonu

3.5.5.1. Bloch teoremi

İdeal bir kristalde iyonlar periyodik bir düzene sahiptir ve bir elektronun maruz kaldığı iyonik potansiyel şu şekilde yazılır:

$$v(\vec{r}) = v(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.5.22)$$

Bloch teoremiyle ifade edilen; periyodik bir potansiyelde tek-elektron Hamiltoniyenin öz fonksiyonlarının, bir düzlem dalga ile örgünün periyodikliğine sahip bir fonksiyonun çarpımı olarak yazılabildiğidir (Ashcroft-Mermin, 1976):

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (3.5.23)$$

Bu yapıda tüm \vec{R} örgü sabitleri için;

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.5.24)$$

şartı sağlanır. \vec{n} bant indisi ve \vec{k} birinci Brillouin bölgesiyle sınırlanan dalga vektörü olmak üzere;

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3.5.25)$$

elde edilir.

3.5.5.2. Brillouin bölgesinde özel \vec{k} noktaları

Kristalde toplam enerji hesabı gibi hesaplamalar dalga vektörünün periyodik fonksiyonunun Brillouin Bölgesi üzerinden integralini almayı gerektirir. Bu durumda fonksiyonun her bir \vec{k} noktası için değerinin bilinmesi gerekir. Kristalde sonsuz sayıda elektron olduğundan sonsuz sayıda \vec{k} noktası vardır ve böyle bir hesaplamanın yapılması ancak \vec{k} noktalarının sayısının sınırlandırılmasıyla mümkündür. Elektronik dalga fonksiyonunun değeri de birbirine yakın noktalarda aynı olduğundan tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine belirli sayıda \vec{k} noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bu özel \vec{k} noktalarını oluşturmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Chadi-Cohen, 1973; Monkhorst-Pack, 1976).

3.5.5.3 Düzlem dalga baz setleri

Bloch teoremiyle belirtildiği haliyle elektronik dalga fonksiyonu her bir \vec{k} noktası için bir düzlem dalga setine göre açılır. Hesaplamalarda bu sonsuz dalga setine bir sınırlama getirilebilir, bunun için bu sete kinetik enerjisi belli bir kesme enerjisi değerinden küçük dalgalar dahil edilir:

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.5.26)$$

Bu yaklaşım toplam enerji hesabında hataya yol açacaktır. Kesme enerjisi değerinin artırılmasıyla bu hatanın büyüklüğü azaltılabilir. Bu artışı da sınırlandırmak için toplam enerji değerine yakınsadığı noktada kesme enerjisinin artışı durdurulabilir.

3.5.5.4. Pseudo-potansiyel yaklaşımı

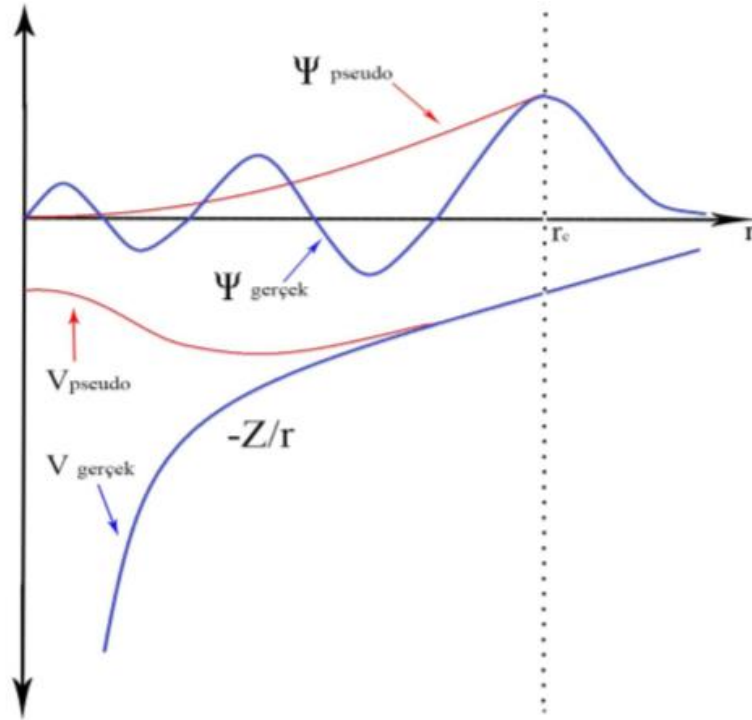
Bir katının enerji seviyeleri iki kısım olarak düşünülebilir; sıkı bağlı elektronların oluşturduğu dipteki kabuk seviyeleri ve bunlardan daha yukarıda olan valans bant seviyeleri. Katının elektronik özelliklerini belirleyen çoğunlukla valans bantlarıdır. Kabuk dalga fonksiyonları sadece iyonun çok yakınlarındaki bölge içinde değerlendirilirler ve burada atomik dalga fonksiyonlarının salınım formundadırlar. Bu salınımlar, kabuk içinde yüksek elektronik kinetik enerjinin bir sonucudur. Bu elektronik kinetik enerji, yüksek negatif potansiyel enerjiyle birleşerek kabuk seviyelerinin toplam enerjisini oluştururlar.

Kabuk bölgesinde valans seviyeleri, kabuk seviyelerinden daha yüksek toplam enerjilere sahip olduğundan ve kabuk elektronlarındaki aynı büyük ve negatif potansiyele maruz kaldıklarından, valans elektronları daha yüksek kinetik enerjide olmalıdırlar. Dolayısıyla kabuk bölgesinde valans dalga fonksiyonları, kabuk dalga fonksiyonlarından daha fazla salınım yapmalıdırlar. Bu durumda valans dalga fonksiyonlarının Fourier açılımı, çok sayıda kısa dalga boylu düzlem dalgalar içermelidir. Sıkı bağlı kabuk durumlarının varlığı ve kabuk bölgesi içinde valans dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları, bant yapısı hesaplamalarında iki önemli sorundur. Katıların kimyasal ve

fiziksel özellikleri baskın olarak valans elektronlarına bağlı olduğundan, kimyasal bağlanma olayları kabuk seviyeleri ile ilgili değildir. Bundan dolayı katı içindeki kabuk konfigürasyonu izole atomların konfigürasyonuna eşdeğerdir. İzole atomların enerji spektrumları da zaten belli olduğundan elektronik yoğunluğu iki terim olarak ayırmak iyi bir yaklaşımdır:

$$n(\vec{r}) = n_c(\vec{r}) + n_v(\vec{r}) \quad (3.5.27)$$

Kabuk bölgesi içinde valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı salınımları sorununu çözmek için bugüne kadar çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri pseudo-potansiyel metodudur. Bu yöntemde valans elektronlarının hissettiği ve kabuk elektronları tarafından kısmen perdelenen iyonik potansiyel yerine bir pseudo-potansiyel (Antoncik, 1959; Phillips ve Kleinman, 1959a,b) alınır. Bu potansiyel öyle seçilir ki belirli bir kesme mesafesinden sonra valans dalga fonksiyonları değişmez kalır ama kabuk bölgesinin içinde daha düzgün ve yumuşak pseudo-fonksiyonlarla yer değiştirir (Akkuş, 2007).



Şekil 3.5. Pseudo-potansiyel (V_{pseudo}) ve gerçek potansiyel ($V_{\text{gerçek}}$), pseudo (Ψ_{pseudo}) ve gerçek dalga ($\Psi_{\text{gerçek}}$) fonksiyonları (Erzen, 2017).

3.6. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çok elektronlu sistemlerin temel durum özelliklerini açıklamak için elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olarak alındığı bir metot olarak geliştirilmiştir. Bu teori 1927'de Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) denklemlerine dayanmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi belli yaklaşımlar üzerine kurulduğundan elde edilen sonuçlar kesin değil yaklaşık sonuçlar olmakla beraber atom, molekül ve katıların taban durum elektronik yapılarını belirlemek için bu teori son derece başarılı bir yöntemdir.

3.6.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn (1964), Thomas-Fermi modelini araştırırken $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun değişken fonksiyon olduğu varyasyonel bir metotla elektronik sistemlerin temel durumlarının saptanmasına imkân sağlayacak iki teorem geliştirdiler. Bu yöntemde, dış potansiyel ne olursa olsun temel durumdaki tüm elektronik sistemlere uygulanan bir $F[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyoneli vardı ve esas iş bu fonksiyoneli tanımlayabilmektir. Bu fonksiyonel bilindiğinde verilen bir dış potansiyelde temel durum enerjisini belirlemek kolaylaşıyordu (Akkuş, 2007).

1. Teorem:

Schrödinger denkleminde elde edilen taban durum enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabilir.

2. Teorem:

Toplam fonksiyonelin enerjisini minimum yapan elektron yoğunluğu, Schrödinger denkleminin çözümüne karşılık gelen doğru elektron yoğunluğudur (Scholl ve Steckel, 2009).

Büyük bir kapalı kutu içinde, $v(\vec{r})$ dış potansiyelinin ve karşılıklı Coulomb itmelerinin etkisi altında hareket eden keyfi sayıdaki bir elektron topluluğu ele alınır ve temel durumun dejenere olmadığı varsayılırsa, sistemin hamiltoniyeni denklem (3.5.9.)'daki gibi olacaktır:

$$H = T + V + V_{ee} \quad (3.5.28)$$

Burada atomik birimlerde;

$$T = \frac{1}{2} \int \bar{\nabla} \psi^*(\vec{r}) \bar{\nabla} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.5.29)$$

$$V = \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.5.30)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}') \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.5.31)$$

şeklindedir. Ψ temel durumunda yoğunluk;

$$n(\vec{r}) = (\Psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi) \quad (3.5.32)$$

olarak verilir ve bu şekilde yoğunluk $v(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli.

Ψ yoğunluğun fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşim enerjileri de yoğunluğun fonksiyoneli:

$$F[n(\vec{r})] = (\Psi, (T + V_{ee}) \Psi) \quad (3.5.33)$$

$F[n(\vec{r})]$ keyfi sayıdaki parçacık ve herhangi bir dış potansiyel için geçerli evrensel fonksiyoneldir. Böylece verilmiş bir dış potansiyel için enerji fonksiyoneli yazılabilir:

$$E[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (3.5.34)$$

3.6.2 Kohn-Sham denklemleri

Kohn ve Sham çok-elektron sistemleri için değişim ve korelasyon etkilerini de içeren bir formülasyon verdiler (1965) (Akkuş, 2007). Burada etkileşmeyen bir sistem göz önüne alınmıştır. Bu sistemin temel değişkeni olan elektron yoğunluğu,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.5.35)$$

etkin potansiyeli,

$$V_{\text{etk}}[n(\vec{r})] = V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.5.36)$$

ve tek elektron denklemleri,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{etk}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.5.37)$$

olarak ifade edilir. Burada (3.5.35), (3.5.36), (3.5.37) denklemleri Kohn-Sham denklemleri olarak alınır. Buradaki tüm terimler elektron yoğunluğunun cinsinden ifade edilir. Burada değişim-korelasyon potansiyelini yani $V_{xc}(\vec{r})$ 'i biliyorsak, yoğunluk ve taban durum enerjisi hesaplanabilir. Fakat $V_{xc}(\vec{r})$ 'i bilmiyoruz. Kohn-Sham denklemlerindeki yöntem şöyledir: Başlangıç olarak tahmini bir elektron yoğunluğu seçilir. Bu tahmini elektron yoğunluğu ve (3.5.36) denkleminin aracılığı ile etkin potansiyel hesaplanır. Daha sonra yukarıdaki son denklem ile toplam enerji ve dalga fonksiyonları seti elde edilir. Elde edilen bu dalga fonksiyonları seti yardımı ile yeni elektron yoğunluğu elde edilir. Bu yinelemeli işlem, elektron yoğunluğu için kendi kendine tutarlılık sağlanıncaya kadar tekrarlanır.

3.6.3. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımı, Kohn-Sham denklemlerindeki belli olmayan $V_{xc}(\vec{r})$ teriminin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, elektron yoğunluğunun değişmez kaldığı durumlarda ele alınır. Değişim-korelasyon potansiyeli yerel yoğunluğun bir fonksiyonudur. Dolayısı ile tüm LDA fonksiyonelleri,

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n) d\vec{r} \quad (3.5.38)$$

olarak ifade edilir. Burada $\varepsilon_{XC}(n)$ terimi elektron başına düşen değişim-korelasyon enerjisidir.

$$\varepsilon_{XC}(n) = \varepsilon_X(n) + \varepsilon_C(n) \quad (3.5.39)$$

3.6.4. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Kohn-Sham denklemlerinde $V_{xc}(\vec{r})$ teriminin belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)'dır. Bu yaklaşım, birim hacim başına düşen elektron yoğunluğunun aynı olmadığı durumlarda ele alınır. Bu nedenle bu yönteme göre değiş-tokuş enerjisi,

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (3.5.40)$$

$$\varepsilon_{XC}(n) \neq \varepsilon_X(n) + \varepsilon_C(n) \quad (3.5.41)$$

olarak alınır.

3.6.5. Lineer-Muffin-Tin orbital metodu (LMTO)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin yerel yoğunluk yaklaşımına dayanan LMTO metodunda atomik küre yaklaşımı kullanılır ve Wigner-Seitz hücresi hacmi, yarıçapı S_{ws} olan küre ile doldurulur (Mutlugeldi, 2009). Küre yarıçapı,

$$\sum_r S^3 r = NS_{ws}^3 \quad (3.5.42)$$

şeklinde gösterilir.

Atomik küre yaklaşımında küreler uzayı tamamen doldurur. Atomik potansiyelin $V(r)$ küresel simetrik olduğu ve ara bölgede sabit olduğu kabul edilir. Atomik küre içinde bütün komşu dalga fonksiyonlarının birbirlerine etkilerini yok etmeleri gerektiğinden Bloch şartı sisteme eklenir.

LMTO metodu düzenli sistemlerin bant yapısını hesaplamak için çok kullanılan metotlardan biridir. Aynı zamanda hesaplama hızını 100 kat artırmaktadır. Ancak bu metodun dezavantajı ASA (Atomik küre yaklaşımı)'nın gerektirdiği yüksek simetrik kristal yapılara ihtiyaç duyulmasıdır (Ece, 2017).

3.6.6. Atomik küre yaklaşımı (Atomic-sphere approximation)

Atomik küre yaklaşımının kullanılmasının nedeni yapı sabitlerinin enerjiye bağımlı olmasıdır. Bu yaklaşım iki temel yaklaşımın birleştirilmesi ile oluşmaktadır. Öncelikle dalga fonksiyonun bir uzantısı olan kinetik enerji (k^2) enerjiden bağımsız olarak sabit bir değerde tutulur. İkinci yaklaşımda ise, Wigner-Seitz atomik küresi yarıçapı, S_{ws} olarak alınır. Bu kürenin hacmi atomik çok yüzünün hacmine eşit olur (Ece, 2017).

Atomik küre yaklaşımında (ASA) ara bölgede kinetik enerji $k^2=0$ olarak alınır. Schrödinger denklemi S_{ws} yarıçaplı Muffin-Tin potansiyeli kullanılarak atomik yarıçapa kadar integre edilir. Böylece hücre üzerinde alınan tüm integral atomik küre üzerinden alınan integrallerle dönüşmüş olur. $k^2=0$ olarak alındığında yapı sabitleri enerjiden bağımsız olur. Bu nedenle yapı sabitleri örgünün düzgün ölçeklenmesi sonucunda değişmez kalır. Bundan dolayı da belirli bir kristal için bir kez hesaplanmaları yeterli olacaktır (Andersen, 1980).

3.6.7. Kristallerin optik özellikleri

Bir malzemenin üzerine gelen ışık demetinin bir kısmı yansıtılır, bir kısmı soğrulur bir kısmı da geçirilir. Malzeme üzerine gelen ışık demetinin şiddeti yansıtılan, soğrulan ve geçirilen ışık demetlerinin şiddetlerinin toplamından oluşur. Malzemenin ışığa vermiş olduğu bu tepkilerle kristalin kompleks dielektrik fonksiyonu bulunur. Malzemenin kompleks dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımlardan oluşur.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.5.43)$$

Burada $\varepsilon_1(\omega)$ reel yani kristalin gerçek dielektrik sabitini temsil etmektedir. Aynı zamanda $\varepsilon_2(\omega)$ ise kristalin dielektrik fonksiyonunun sanal kısmını temsil etmektedir ki bu sanal kısım gelen ışığın kayıplarını gösterir. Dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları Kramers-Kronig bağıntıları ile bağlantılıdır.

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.5.44)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \wp \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3.5.45)$$

Kompleks dielektrik fonksiyonu ile bir materyalin yansıma, soğurma, kırılma indisi, gibi birçok özelliği elde edilebilir.

3.6.7.1. Optik sabitler

Yöne bağlı olmayan (izotropik) kristallerde optik özellikler bütün kristal eksenleri yönlerinde aynıdır. Fakat yöne bağlı kristallerde optik özellikler yönelime bağlı olarak değişim gösterirler. Bazı optik sabitlerin tanımları aşağıda verilmiştir:

Enerji kayıp fonksiyonu: Bu fonksiyon yüzeyde $(L_y(\omega))$ ve hacimde $(L_n(\omega))$ gerçekleşen enerji kaybını gösterir.

$$L_y(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_1 + 1} \quad (3.5.46)$$

$$L_n(\omega) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3.5.47)$$

Kırılma indisi $n(\omega)$: Kristal yapı içinde hareket eden elektromanyetik dalganın hız değerinin boşluktaki hızına göre ne kadar azaldığını gösteren bir katsayıdır.

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (3.5.48)$$

Sönüm katsayısı $k(\omega)$: Kristal yapı içine elektromanyetik dalganın soğurulması ile ilgili bir katsayıdır.

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{(\varepsilon_1(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (3.5.49)$$

Yansıtıcılık katsayısı $R(\omega)$: Kristal yüzeye gelen elektromanyetik dalganın geldiği ortama geri dönme oranını gösteren katsayıdır.

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.5.50)$$

Soğurma katsayısı $\alpha(\omega)$: Kristal yüzeyine gelen elektromanyetik dalganın kristal elektronlarınca ne kadar soğurulduğunu yani elektron enerjilerindeki artışı gösteren bir katsayıdır.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) \quad (3.5.51)$$

Elektronların etkin sayısı N_{eff} : Birim hücre başına düşen elektronların etkin sayısı hakkında bilgi verir.

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi e^2 N_a \hbar^2} \int_0^{E_0} \varepsilon_2(E) E dE \quad (3.5.52)$$

Burada N_a kristaldeki atomların yoğunluğunu, e elektronun yükü, m elektronun kütlesini gösterir.

Etkin optik dielektrik sabiti ε_{eff} : 0 ile E_0 enerji aralığındaki bantlar arasındaki geçişlerin dielektrik sabitine katkısını belirler ve

$$\varepsilon_{eff}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_{\pi}^{E_0} \varepsilon_2(E) E^{-1} dE \quad (3.5.53)$$

şeklinde tanımlanır.

3.6.7.2. Scissors yaklaşımı

Kohn-Sham denklemleri sistemin temel durum özelliklerini belirlemek için kullanılır. Burada yasak bant aralığını görmek için vermiş olduğumuz boş iletim bantlarının fiziksel hiçbir anlamı 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). Tek-parçacık problemi için Scissors yaklaşımı olmadan hamiltoniyen aşağıdaki gibi yazılır.

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(\vec{r}) - e\vec{r} \cdot \vec{E} \quad (3.5.54)$$

Burada $V(\vec{r})$ etkin periyodik potansiyel, \vec{r} konum operatörü ve $\vec{E} = -\vec{A}/c$ elektrik alanıdır. Scissors yaklaşımıyla bant aralığına gelecek düzeltme Denk. (3.5.54)'deki hamiltoniyene bir ek ile gösterilebilir (Hughes ve Sipe, 1996).

$$\tilde{H} = H + V_s \quad (3.5.55)$$

$$V_s = \Delta \sum_{\vec{c}\vec{k}} |c\vec{k}\rangle \langle c\vec{k}| \quad (3.5.56)$$

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

Scissors yaklaşımı olmadan (3.5.54) hamiltoniyeni ile elde edilen lineer tepki, hız matris elemanları cinsinden aşağıdaki gibi yazılır:

$$\chi_{ij}^{(1)}(-\omega, \omega) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(\vec{k}) \frac{v_{nm}^i(\vec{k})v_{mn}^j(\vec{k})}{\omega_{mn}^2(\omega_{mn}(\vec{k}) - \omega)} \quad (3.5.57)$$

Burada V_{nm} şu şekilde tanımlıdır:

$$V_{nm} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H] \quad (3.5.58)$$

Scissors operatörü de hesaba alındığında hız, denklem (3.5.55)'deki hamiltoniyenle belirlenecektir:

$$\tilde{v} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, \tilde{H}] = \frac{1}{i\hbar} \{[\vec{r}, H] + [\vec{r}, V_s]\} \quad (3.5.59)$$

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

$$\tilde{\chi}_{ij}^{(1)}(-\omega, \omega) = \frac{e^2}{\hbar\Omega} \sum_{nmk} f_{nm}(\vec{k}) \frac{v_{nm}^i(\vec{k})v_{mn}^j(\vec{k})}{\omega_{mn}^2 [\omega_{mn}(\vec{k}) + (\Delta/\hbar)(\delta_{mc} - \delta_{nc}) - \omega]} \quad (3.5.60)$$

Burada kronecker deltalar iletim durumlarını gösterir. Denklem (3.5.57)ve Denklem (3.5.60) karşılaştırıldığında scissors yaklaşımı yapılırken yapılması gereken tek şeyin şu dönüşümü gerçekleştirmek olduğu görülür:

$$\omega_{nm} \rightarrow \omega_{nm} + \frac{\Delta}{\hbar}(\delta_{mc} - \delta_{nc}) \quad (3.5.61)$$

Aynı yöntemle scissors yaklaşımı daha yüksek mertebeden tepkilere da rahatlıkla uygulanabilir (Akkuş, 2007).



4. BULGULAR

Bu tez çalışmasında $RAsO_4$ yapısında olan nadir toprak arsenatlarından $DyAsO_4$, $GdAsO_4$, $NdAsO_4$ ve $TbAsO_4$ kristallerinin yapısal özellikleri, elektron yoğunluğu, durum yoğunluğu, elektronik bant yapısı ve lineer optik özellikleri incelenmiştir. Bu kristallerle ilgili deneysel örgü parametrelerinden faydalanarak hacim optimizasyonu yapılmış ve hacim optimizasyonu sonucunda elde edilen örgü parametreleri kullanılarak söz konusu kristallerin fiziksel özellikleri hesaplanmıştır. $RAsO_4$ grubu bileşikler 22-25°C sıcaklık aralığında ferroelektrik fazda bulunmaktadırlar (Ismailzade ve ark., 1978). Yapılan deneysel çalışmalarda ferroelektrik oksit grubu bileşiklerden $DyAsO_4$, $GdAsO_4$ ve $TbAsO_4$ 'ün $I41/amd$ uzay grubunda, tetragonal fazda, $NdAsO_4$ 'ün $P2_1/m$ uzay grubunda ve monoklinik fazdaki özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında ise bu kristal yapıların tümünün tetragonal ($I41/amd$) fazdaki özellikleri incelenmiştir. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel teorisine (YFT-DFT) dayalı WIEN2k bilgisayar programı kullanılmıştır. Hesaplamalar için LAPW (Lineer Çoğaltılmış Düzlem Dalga) metodu, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini eklemek için de PBEsol-GGA yaklaşımları kullanılmıştır.

Çalışmada ilk olarak söz konusu kristallerin teorik örgü parametreleri, deneysel veriler (Ismailzade ve ark., 1979) ve bunlara uygun potansiyel olarak PBEsol-GGA yaklaşımı kullanılarak bulunmuştur (Çizelge 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5). Bu kristal yapılarına ait atomik pozisyonlar Çizelge 4.6., Çizelge 4.7., Çizelge 4.8. ve Çizelge 4.9.'da verilmiştir. Bu verilere dayanarak kristallere ait ilkel birim hücreleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Her dört kristal yapının ilkel birim hücresinde 12 atom bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. RAsO₄ grubu bileşiklerin Wycoff konumları**Grup I41/amd için Wycoff Pozisyonları**

Atom	Wycoff Türü	Wycoff Koordinatları
2R (Dy, Gd, Nd, Tb)	4(a)	(0,0,0), (0, 1/2,1/4)
2As	4(b)	(0,0,1/2), (0,1/2,3/4)
8O	16(h)	(0,y,z), (1/2, -y+1/2,z+1/2), (-y,1/2,z+1/4) (y+1/2,0,z+3/4),(1/2,y,-z+3/4), (0,-y+1/2,z+1/4), (y+1/2,1/2,-z+1/2), (-y,0,-z)

Çizelge 4.2. DyAsO₄ kristali için deneysel (Ismailzade ve ark., 1979) ve PBE-sol GGA potansiyel yaklaşımı altında bu çalışmada elde edilen örgü parametreleri

Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel
a	7.49	7.07
b	7.49	7.07
c	6.66	6.31

Çizelge 4.3. GdAsO₄ kristali için deneysel (Ismailzade ve ark., 1979) ve PBE-sol GGA potansiyel yaklaşımı altında bu çalışmada elde edilen örgü parametreleri

Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel
a	7.58	7.13
b	7.58	7.13
c	6.74	6.36

Çizelge 4.4. NdAsO₄ kristali için deneysel (Ismailzade ve ark., 1979) ve PBE-sol GGA potansiyel yaklaşımı altında bu çalışmada elde edilen örgü parametreleri

Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel
a	7.71	6.89
b	7.71	7.09
c	6.85	6.69

Çizelge 4.5. TbAsO₄ kristali için deneysel (Ismailzade ve ark., 1979) ve PBE-sol GGA potansiyel yaklaşımı altında bu çalışmada elde edilen örgü parametreleri

Örgü Sabiti (Å)	Bu çalışma	Deneysel
a	7.53	7.10
b	7.53	7.10
c	6.68	6.62

Çizelge 4.6. DyAsO₄ kristalinin atomik pozisyonları

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			
Atom	x	y	z
Dy1	0.00000	0.25000	0.87500
Dy2	0.00000	0.75000	0.12500
As1	0.00000	0.25000	0.37500
As2	0.00000	0.75000	0.62500
O1	0.50000	0.43142	0.30239
O2	0.00000	0.56858	0.80239
O3	0.81858	0.25000	0.55239
O4	0.68142	0.75000	0.05239
O5	0.00000	0.43142	0.19761
O6	0.50000	0.56858	0.69761
O7	0.68142	0.25000	0.94761
O8	0.81858	0.75000	0.44761

Çizelge 4.7. GdAsO₄ kristalinin atomik pozisyonları

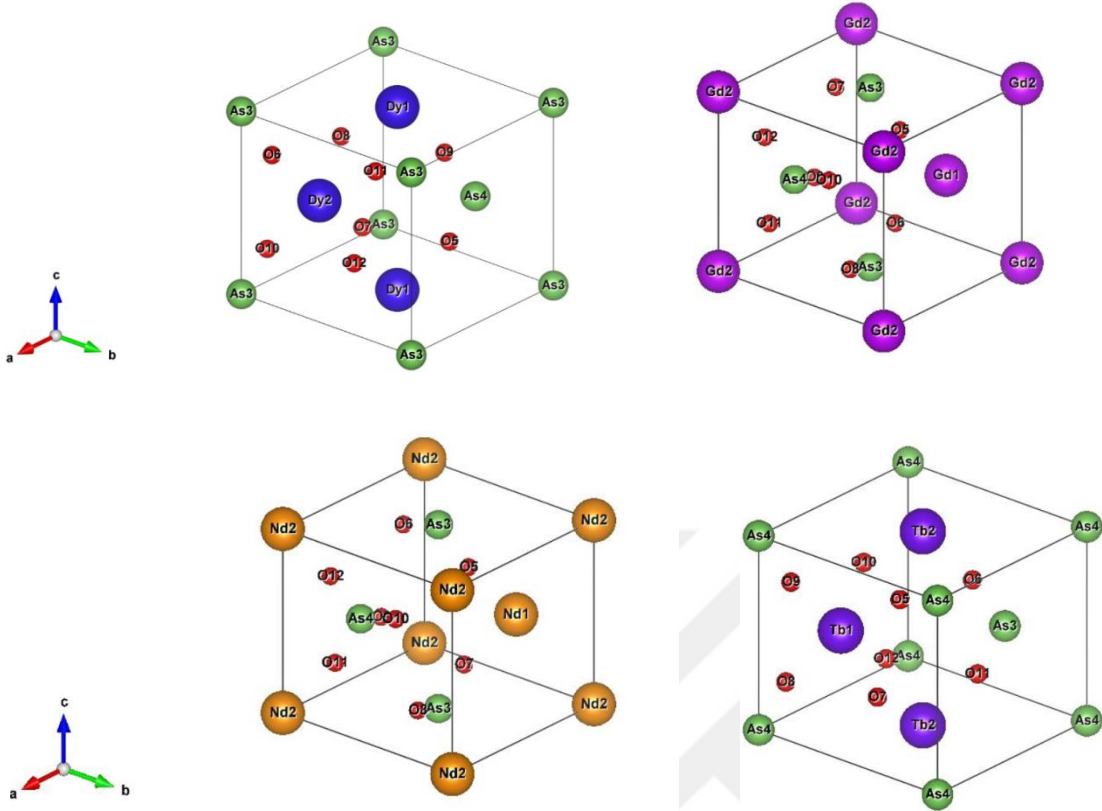
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			
Atom	x	y	z
Gd1	0.50000	0.25000	0.12500
Gd2	0.00000	0.25000	0.37500
As1	0.50000	0.75000	0.37500
As2	0.50000	0.25000	0.62500
O1	0.81956	0.25000	0.04926
O2	0.68044	0.75000	0.54926
O3	0.00000	0.56956	0.29926
O4	0.50000	0.43044	0.79926
O5	0.68044	0.25000	0.45074
O6	0.81956	0.75000	0.95074
O7	0.50000	0.56956	0.20074
O8	0.00000	0.43044	0.70074

Çizelge 4.8. NdAsO₄ kristalinin atomik pozisyonları

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			
Atom	x	y	z
Nd1	0.50000	0.25000	0.12500
Nd2	0.50000	0.75000	0.87500
As1	0.50000	0.75000	0.37500
As2	0.50000	0.25000	0.62500
O1	0.82118	0.25000	0.04435
O2	0.17882	0.75000	0.95565
O3	0.00000	0.57118	0.29435
O4	0.50000	0.92882	0.20565
O5	0.17882	0.25000	0.04435
O6	0.82118	0.75000	0.95565
O7	0.00000	0.92882	0.29435
O8	0.50000	0.57118	0.20565

Çizelge 4.9. TbAsO₄ kristalinin atomik pozisyonları

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			
Atom	x	y	z
Tb1	0.50000	0.25000	0.12500
Tb2	0.00000	0.25000	0.37500
As1	0.00000	0.75000	0.12500
As2	0.50000	0.75000	0.37500
O1	0.50000	0.93102	0.19855
O2	0.00000	0.06898	0.69855
O3	0.31898	0.25000	0.44855
O4	0.18102	0.75000	0.94855
O5	0.00000	0.93102	0.30145
O6	0.50000	0.06898	0.80145
O7	0.18102	0.25000	0.05145
O8	0.31898	0.75000	0.55145



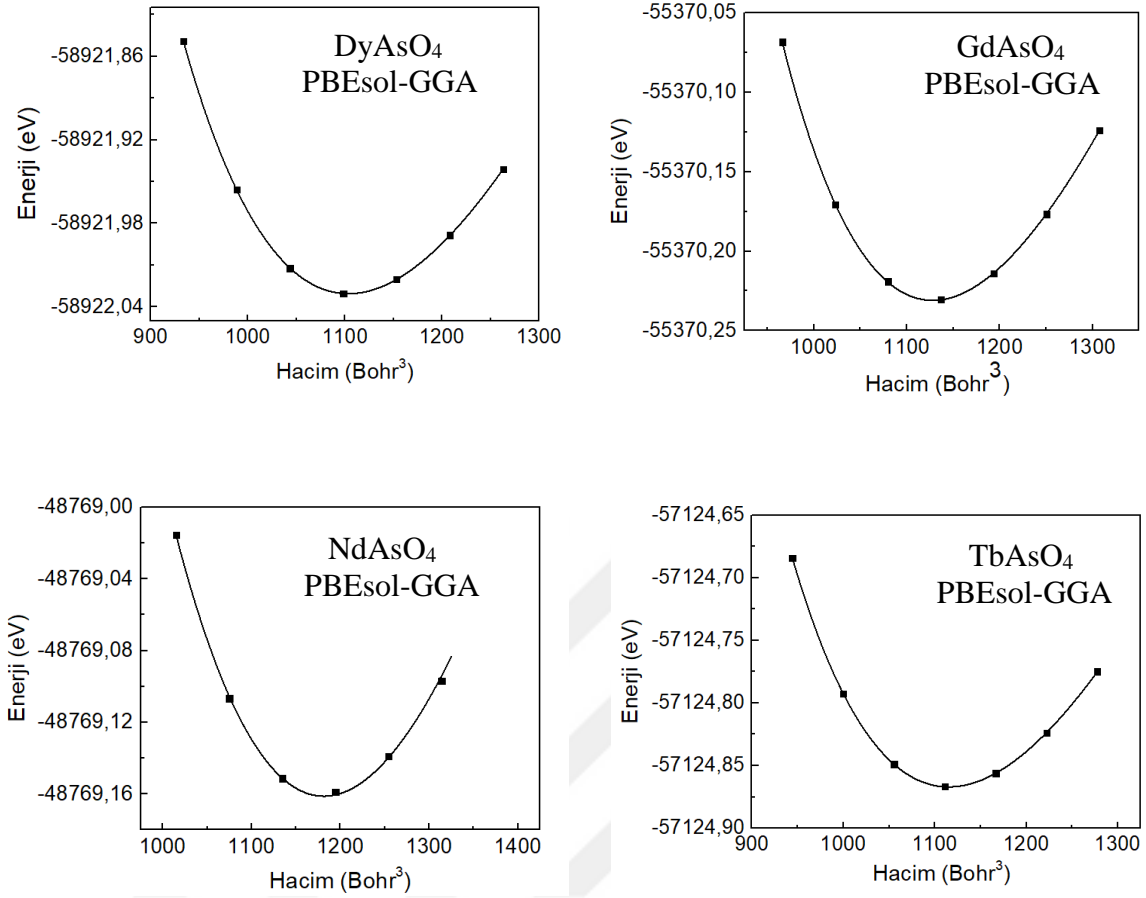
Şekil 4.1. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin birim hücreleri.

4.1 Hacim Optimizasyonu

DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için PBEsol-GGA yaklaşımı kullanılarak hacim optimizasyonu yapılmıştır. Yapılan hesaplamalar için minimum enerjiye karşılık gelen, yani malzemenin en kararlı olduğu durumdaki birim hücre hacimleri Çizelge 4.1.1’de verilmiştir. Söz konusu malzemeler için enerji hacim eğrileri Şekil 4.2.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1.1. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için minimum enerjiye karşılık gelen birim hücre hacimleri

	DyAsO ₄	GdAsO ₄	NdAsO ₄	TbAsO ₄
Birim hücre hacimleri (Bohr ³)	1101.82	1130.01	1182.06	1110.52



Şekil 4.1.1. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin PBEsol-GGA potansiyeli altında hacim enerji grafikleri.

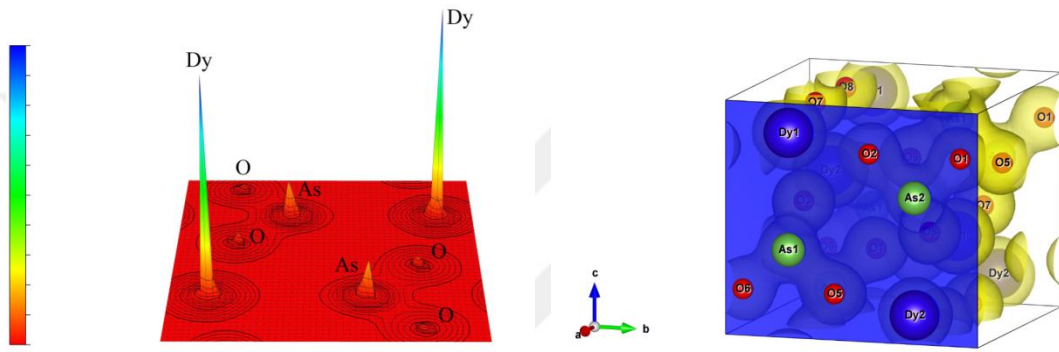
PBEsol-GGA yaklaşımı altında enerji hacim grafikleri (Şekil 4.1.1) verilerinden yararlanarak enerjinin minimum olduğu yani bu kristal yapıların en kararlı oldukları durumlara ait enerji değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.2).

Çizelge 4.1.2. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için minimum enerji (kararlı durum) değerleri

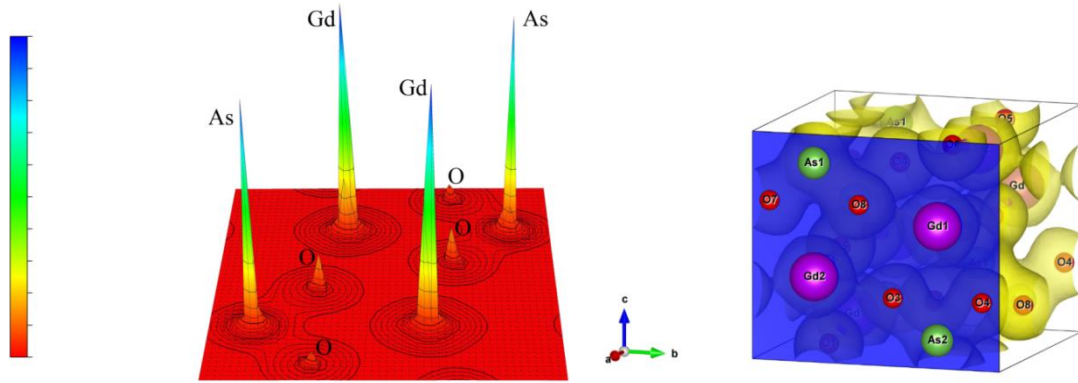
	DyAsO ₄	GdAsO ₄	NdAsO ₄	TbAsO ₄
Minimum enerji değerleri (eV)	-58922.03	-55370.23	-48769.16	-57124.87

4.2. Elektron Yoğunluğu

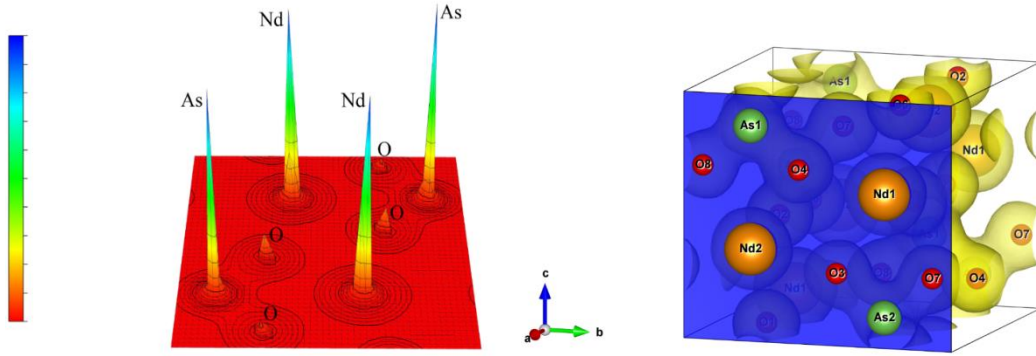
Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde Kohn-Sham denklemleriyle elde edilen taban durum elektron yoğunluğu kullanılarak, dalga fonksiyonu ile de tanımlanan bütün fiziksel özellikler elde edilebilir (Ece, 2017). Şekil 4.2.1, Şekil 4.2.2, Şekil 4.2.3, ve Şekil 4.2.4'te sırasıyla DyAsO_4 , GdAsO_4 , NdAsO_4 ve TbAsO_4 kristallerinin (100) düzlemine göre elektron yoğunlukları üç boyutlu olarak ve birim hücre için verilmiştir.



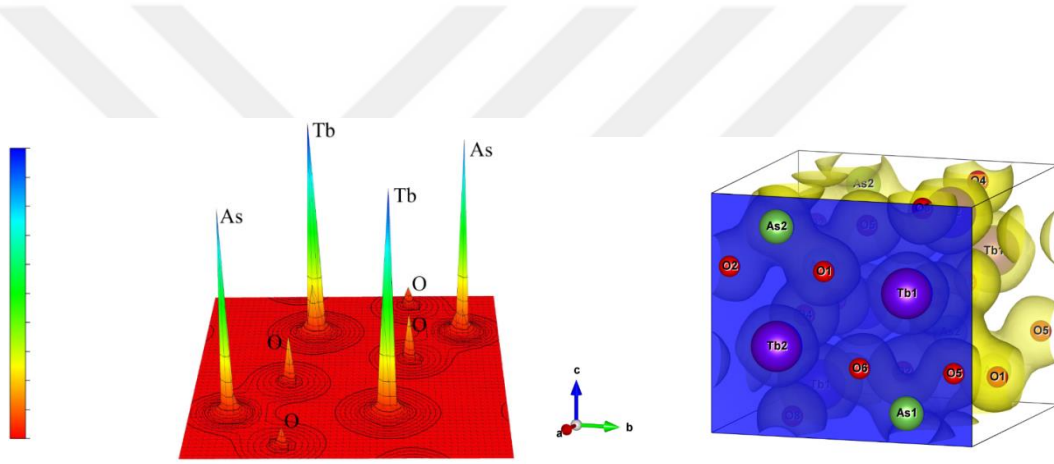
Şekil 4.2.1. DyAsO_4 kristalinin elektron yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.2.2. GdAsO_4 kristalinin elektron yoğunluğu grafikleri.



Şekil 4.2.3. NdAsO₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafikleri.

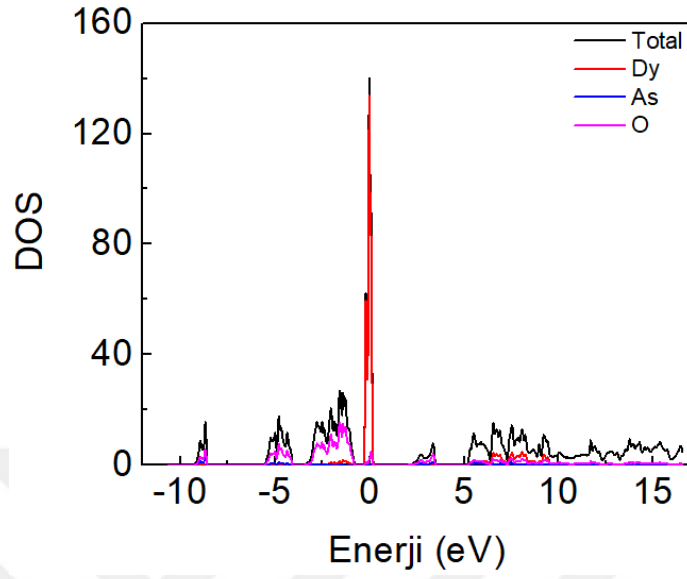


Şekil 4.2.4. TbAsO₄ kristalinin elektron yoğunluğu grafikleri.

4.3. Durum Yoğunluğu

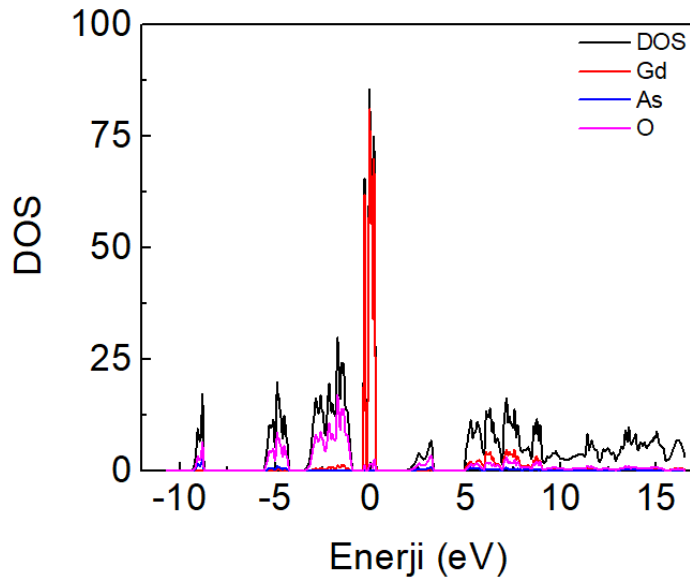
PBEsol-GGA potansiyeli altında DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin toplam durum yoğunlukları ve her bir atomun toplam durum yoğunluğuna katkıları hesaplanmıştır. Durum yoğunluğu hesaplamasında malzemelerin yasak bant aralıkları görülebilir. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için toplam durum yoğunlukları ve her atomun enerji seviyelerine yaptıkları katkı Şekil 4.3.1-4.3.4’de verilmiştir.

DyAsO₄ için yasak bant aralığı değeri 1.68 eV'dir.



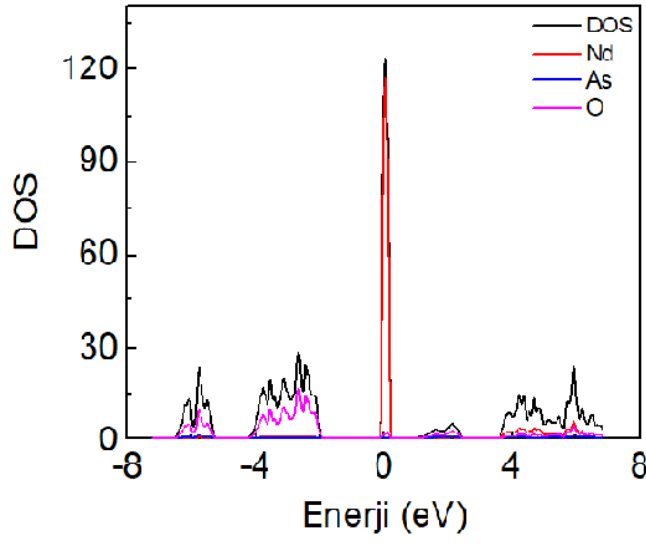
Şekil 4.3.1. DyAsO₄ kristalinin durum yoğunlukları grafiği.

GdAsO₄ için yasak bant aralığı değeri 1.40 eV'dir.



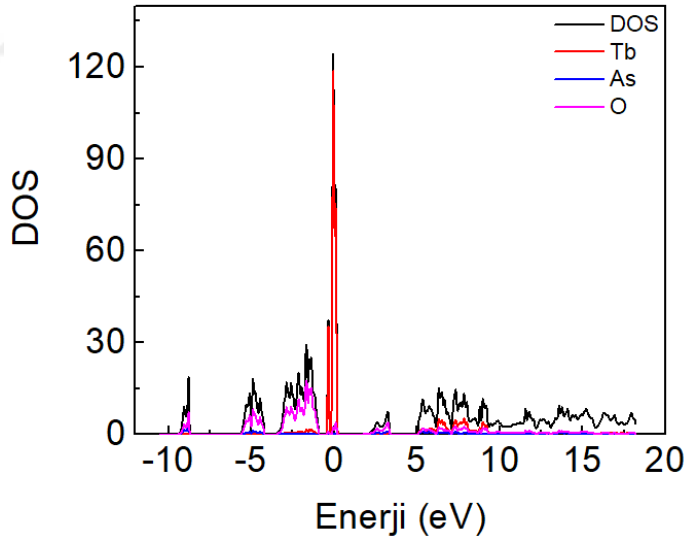
Şekil 4.3.2. GdAsO₄ kristalinin durum yoğunlukları grafiği.

NdAsO₄ için yasak bant aralığı değeri 0.65 eV'dir.



Şekil 4.3.3. NdAsO₄ kristalinin durum yoğunlukları grafiği.

TbAsO₄ için yasak bant aralığı değeri 1.55 eV'dir.



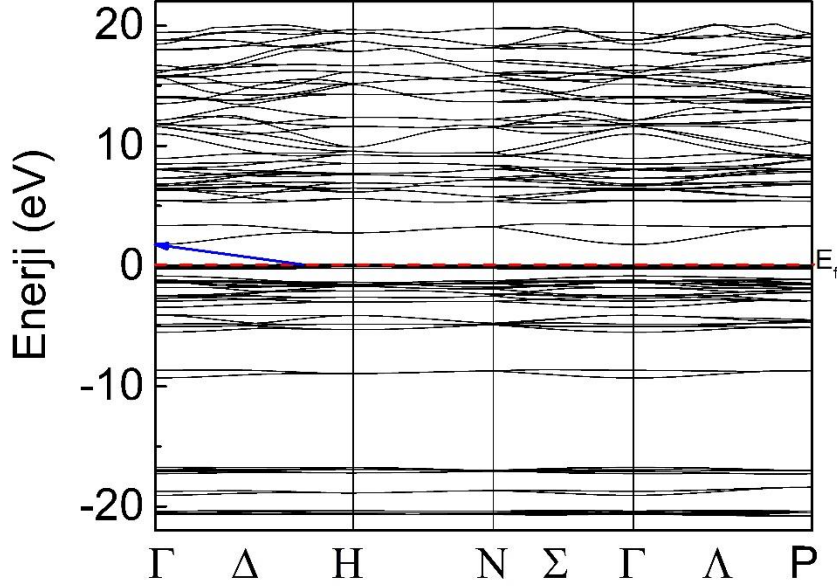
Şekil 4.3.4. TbAsO₄ kristalinin durum yoğunlukları grafiği.

Elde edilen verilerde her dört kristal yapı içinde yasak bant aralığı değerleri 0-3 eV aralığında olduğundan bileşikler yarıiletken malzeme sınıfına aittirler.

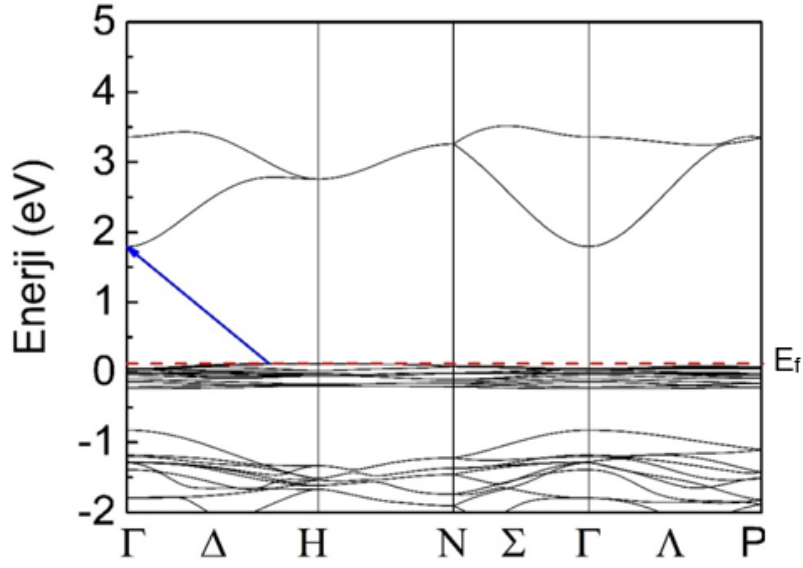
4.4. Elektronik Bant Yapısı

Bir malzemenin karakteristiğini ve teknolojik alandaki yerini belirlemede elektronik bant yapısının bilinmesi önemlidir. Burada DyAsO_4 , GdAsO_4 , NdAsO_4 ve TbAsO_4 bileşiklerinin PBEsol-GGA potansiyeli altında elektronik bant yapısı hesaplanmıştır.

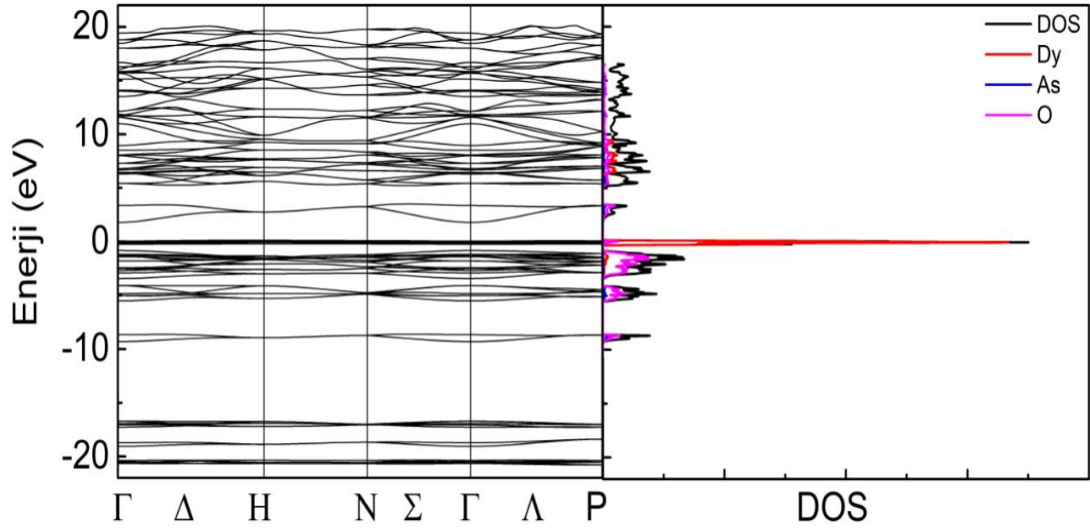
DyAsO_4 için iletim bandının en dip noktası Γ simetri noktasında, valans bandın en üst noktası Δ ve H simetri noktaları arasında bulunmaktadır (Şekil 4.4.1). Yasak bant aralığı değeri 1.68 eV'dir.



Şekil 4.4.1. DyAsO_4 kristali için elektronik bant yapısı.

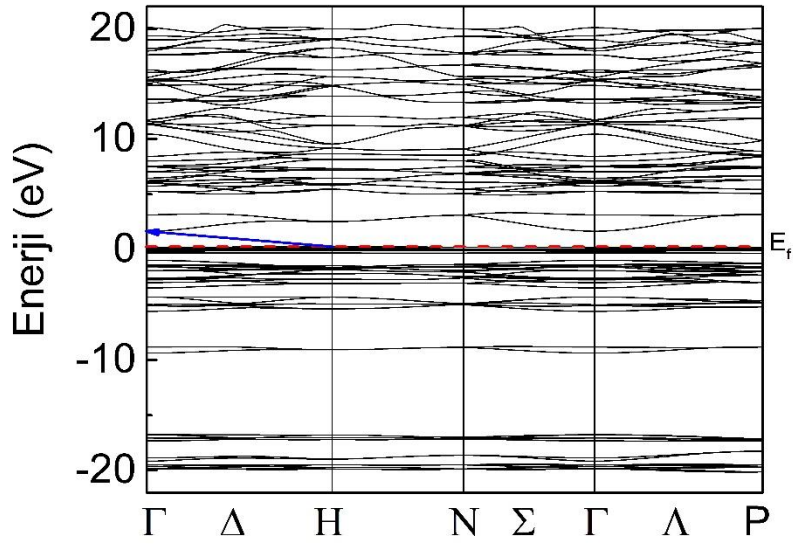


Şekil 4.4.2. DyAsO₄ kristali için -2eV ile 5eV aralığındaki elektronik bant yapısı.

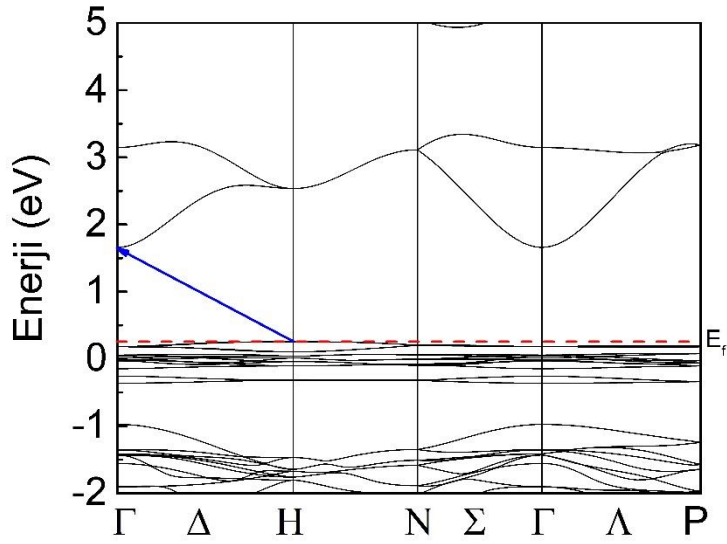


Şekil 4.4.3. DyAsO₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu.

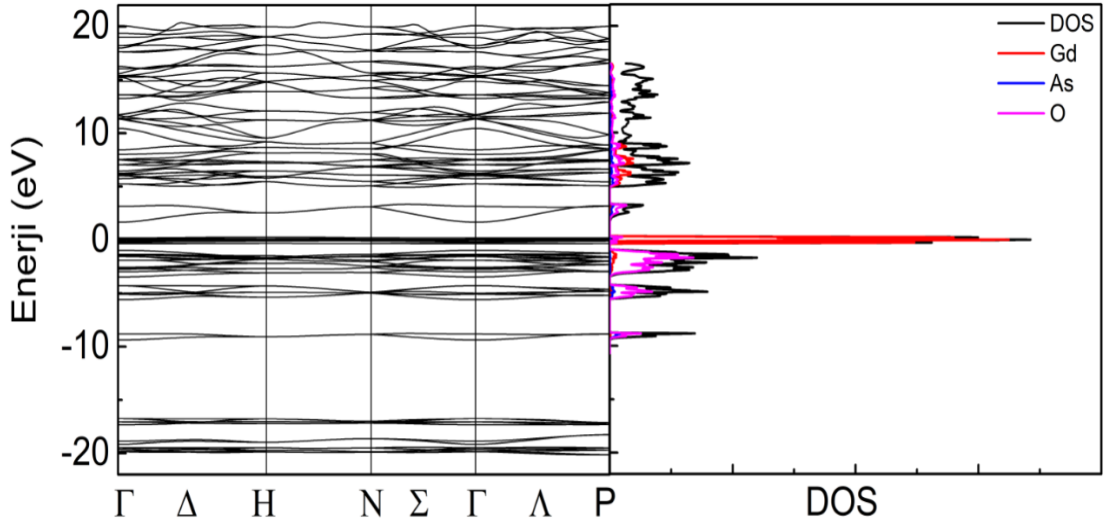
GdAsO₄ için iletim bandının en düşük değeri Γ simetri noktasında, valans bandın en yüksek değeri H simetri noktasında bulunmaktadır (Şekil 4.4.4). Yasak bant aralığı değeri 1.40 eV'dir.



Şekil 4.4.4. GdAsO₄ kristali için elektronik bant yapısı.

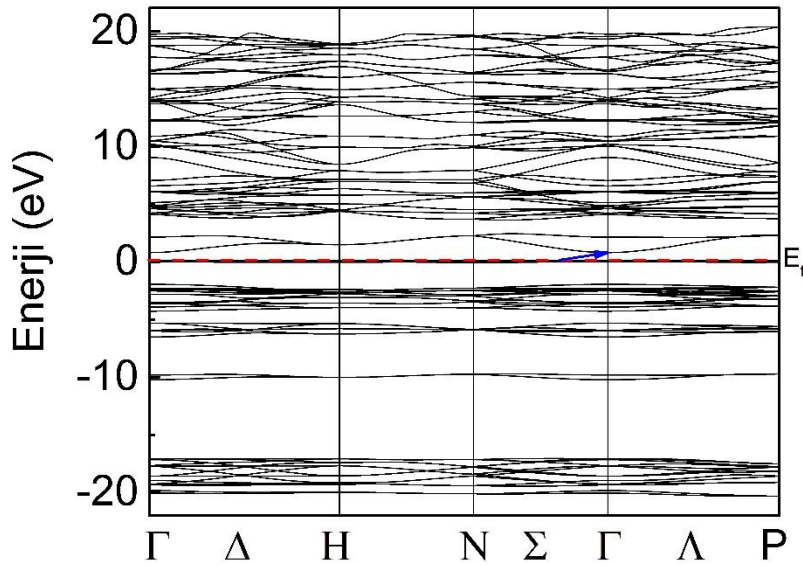


Şekil 4.4.5. GdAsO₄ kristali için -2eV ile 5eV aralığındaki elektronik bant yapısı.

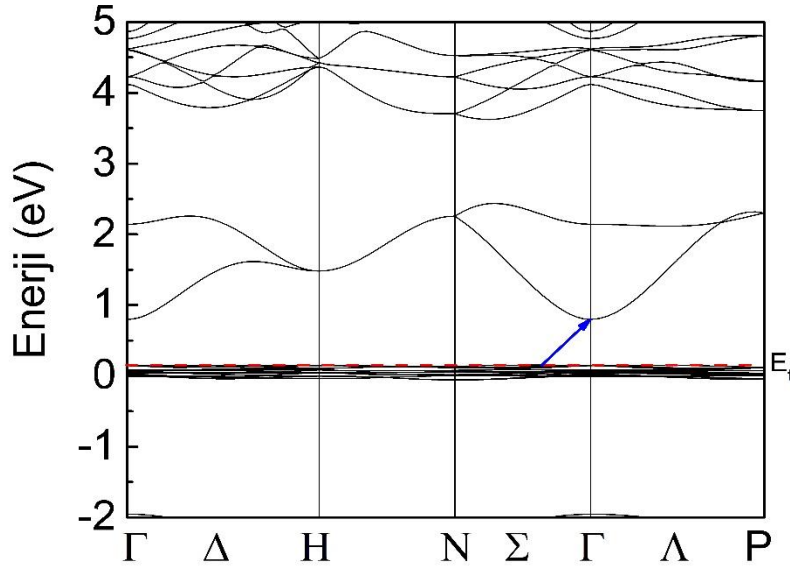


Şekil 4.4.6. GdAsO₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu.

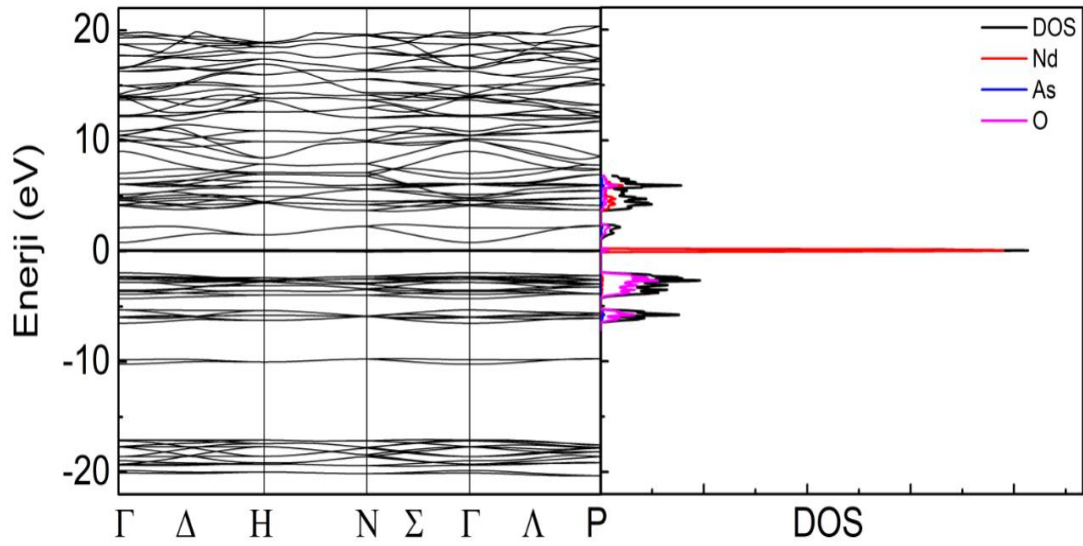
NdAsO₄ için iletim bandının en düşük değeri Γ simetri noktasında, valans bandın en yüksek değeri Σ ve Γ simetri noktaları arasında bulunmaktadır (Şekil 4.4.7). Yasak bant aralığı değeri 0.65 eV'dir.



Şekil 4.4.7. NdAsO₄ kristali için elektronik bant yapısı.

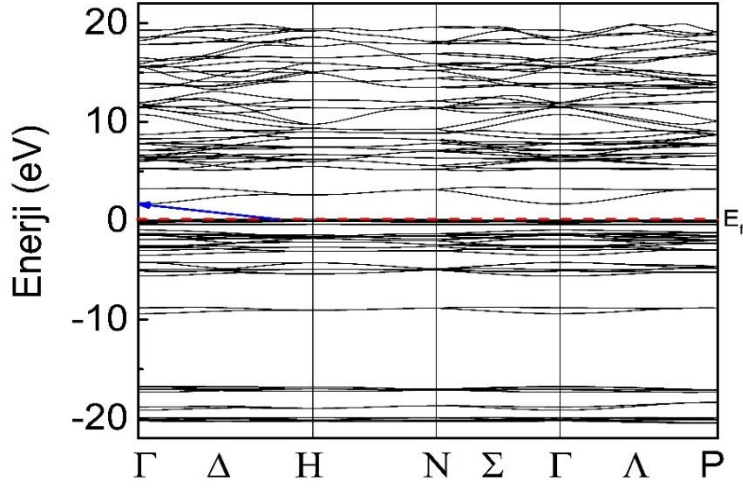


Şekil 4.4.8. NdAsO₄ kristali için -2eV ile 5eV aralığındaki elektronik bant yapısı.

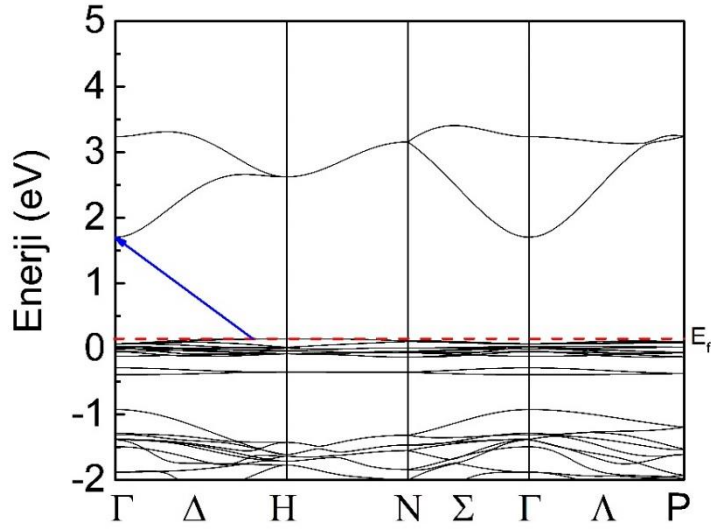


Şekil 4.4.9. NdAsO₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu.

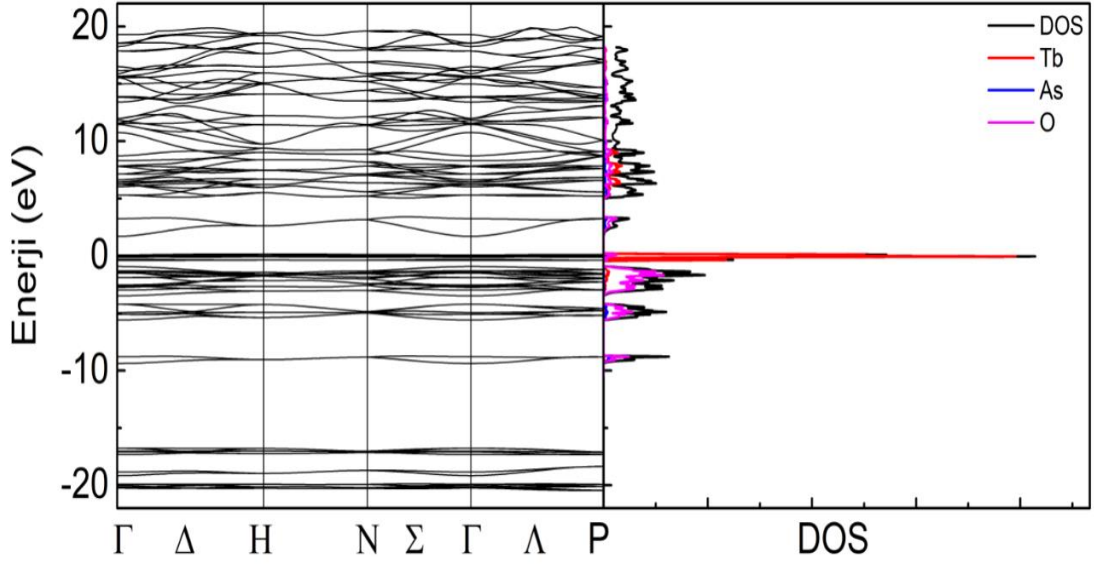
TbAsO₄ için iletim bandının en düşük değeri Γ simetri noktasında, valans bandının en yüksek değeri Δ ve H simetri noktaları arasında bulunmaktadır (Şekil 4.4.10). Yasak bant aralığı değeri de 1.55 eV'dir.



Şekil 4.4.10. TbAsO₄ kristali için elektronik bant yapısı.



Şekil 4.4.11. TbAsO₄ kristali için -2 ile 5 eV aralığındaki elektronik bant yapısı.



Şekil 4.4.12. TbAsO₄ kristalinin bant yapısı ve durum yoğunluğu.

Her dört bileşik için de iletim bandının en düşük değeri ile valans bandın en yüksek değeri farklı k noktaları olduğundan bu kristal yapılar indirekt (dolaylı) bant aralığına sahiptir. Direkt ve indirekt bant yapıları malzemelerin optik özellikleri hakkında bilgi verir. İndirekt bant yapısına sahip kristallerde elektronlar geçiş sonrasında farklı k değerine sahip olacaklarından ve optik geçişler için enerji ve momentumun aynı anda korunması gerektiğinden bu malzemeler optik geçişler için uygun değildir ve ışık üretiminde kullanılamazlar.

4.5. Optik Özellikler

Bu bölümde DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristal yapılarının optik özellikleri dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları kullanılarak incelenmiş, kompleks dielektrik fonksiyon, yüzey ve hacim için enerji kayıp fonksiyonu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, yansıtıcılık katsayısı, soğurma katsayısı ve etkin optik dielektrik sabitinin foton enerjisine karşı değişimleri incelenmiştir.

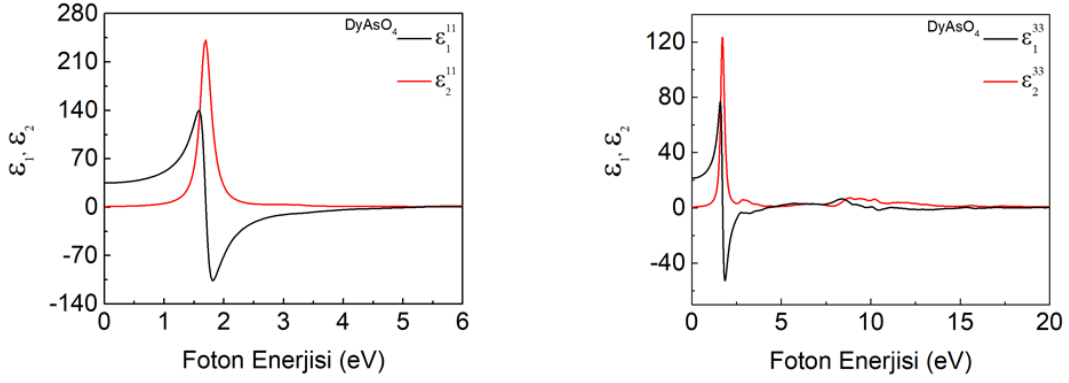
4.5.1. Kompleks dielektrik fonksiyonu

Komleks dielektrik fonksiyonu iki kısımdan oluşmaktadır. Reel kısım kristalin gerçek dielektrik sabitine karşılık gelir yani malzemenin enerji depolama potansiyelini göstermektedir. Sanal (imajiner) kısım ise enerji kaybına (elektron geçişleri sonucu ısı yayınlanması şeklinde) dair bilgiler içermektedir.

Bu tezde çalışılan bileşiklerin tetragonal yapısal fazdaki optik özellikleri incelenmiştir. Tetragonal yapıdaki kristal yapılar uniaxial olduklarından yani tek optik üstün eksene (c-kristal ekseni) sahip olduklarından, bu kristaller için üç kristal ekseninin ikisi (a- ve b-kristal eksenleri) yönündeki optik özellikler aynı, diğer yön (c-kristal ekseni) için farklıdır. Ayrıca tetragonal kristallerin kristal eksenleri, Kartezyen koordinat eksenleri ile çakışık olduğundan, a-, b-, c-kristal eksenleri yerine x-, y-, z-eksenlerini alabiliriz. Bu nedenle dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları için de kristal eksenlerinin durumuna bağlı olarak x- ve y- kristal eksenleri yönünde aynı z- kristal ekseni yönünde farklı değerler olmaktadır.

Şekil 4.5.1.1-4.5.1.4'de DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin dielektrik fonksiyonunun kristal eksenleri yönündeki reel ve sanal kısımlarının foton enerjisine göre değişimi verilmiştir. Burada görüldüğü üzere, söz konusu kristallerin reel kısımları negatif bölgeye uğramaktadır. Bu bölgede malzeme optik olarak metalik özellik göstermektedir. Foton enerjisinin artmasına karşılık reel kısmında artış gösterdiği bölgeler normal dispersiyon karakteri, artan foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonun reel kısmının azaldığı bölgeler anormal dispersiyon karakteri sergiler.

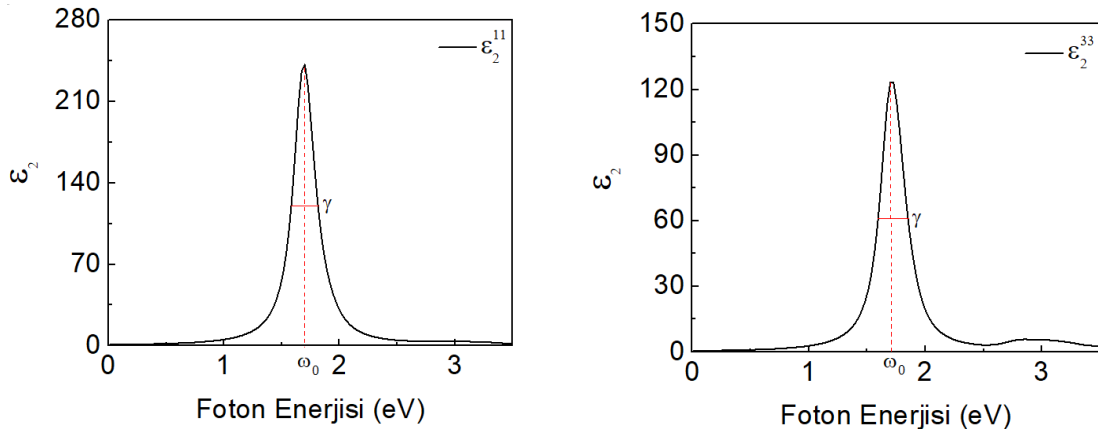
Şekil 4.5.1.1'de DyAsO₄ kristali için foton enerjisine karşılık x-kristal ekseni yönündeki dielektrik fonksiyonun reel kısmının (ϵ_1^{11}) değişimi incelendiğinde 0-1.58 eV ve 1.81-5.96 eV aralıklarının normal dispersiyon bölgeleri, 1.58- 1.81 eV bölgesinin ise anormal dispersiyon bölgesi olduğu görülmektedir. z-kristal ekseni içinse ϵ_1^{33} değeri 0-1.58 eV ve 1.86-8.39 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısımda artış göstermekte, 1.58-1.86 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısım azalmaktadır.



Şekil 4.5.1.1. DyAsO4 kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.

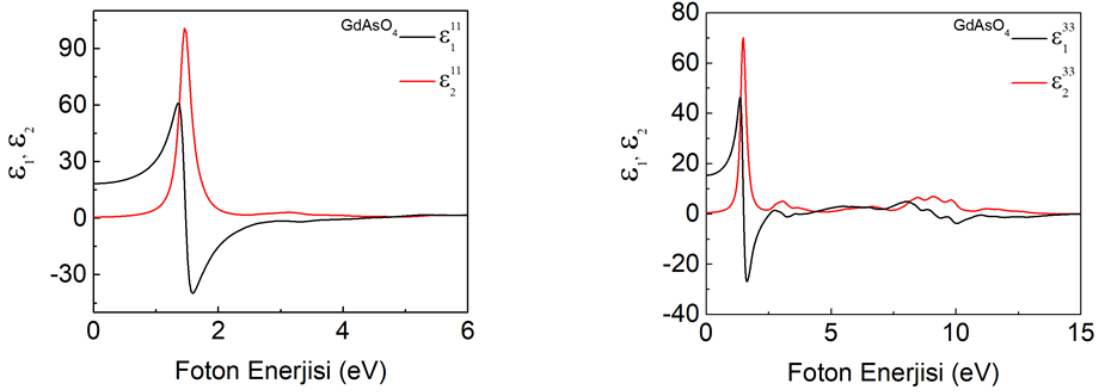
Dielektrik fonksiyonun reel kısmının sıfır ve sıfırın altında olduğu bölgelerde kristal optik açıdan metalik özellik gösterir. Yani bu bölgede malzeme ışığa karşı yansıtıcılık özelliği göstermektedir. Şekil 4.5.1.1 incelendiğinde x kristal eksenini için dielektrik fonksiyonun reel kısmının 1.70-5.12 eV aralığında, z eksenini için 1.74-4.24 eV ile 9.68-10.92eV enerji aralığında sıfırın altında değerler aldığı görülmektedir.

DyAsO₄ kristalinde x-kristal eksenini yönünde elektronik osilatör için sönüm katsayısı değeri (Fox, 2001); $\gamma = 5.769 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve rezonans frekansının değeri $\omega_0 = 4.098 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, z-kristal eksenini yönünde ise $\gamma = 6.020 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve $\omega_0 = 4.133 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5.1.2).



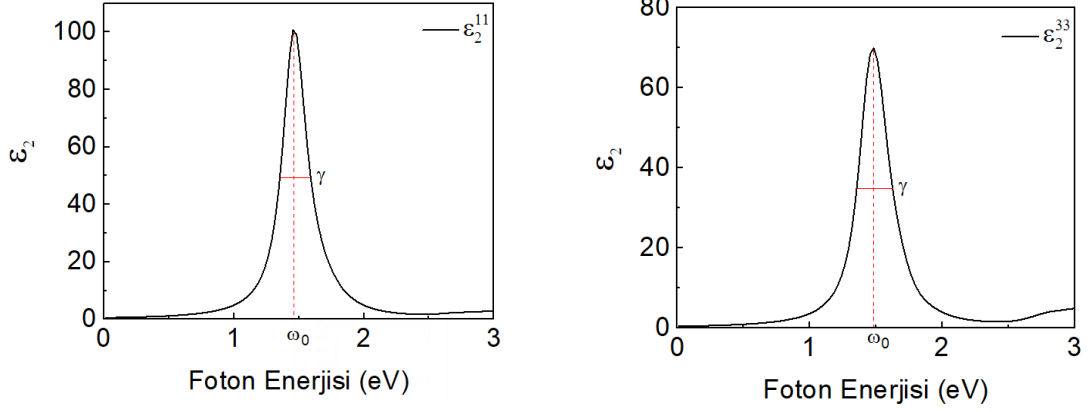
Şekil 4.5.1.2 DyAsO₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin ve sönüm oranı.

GdAsO₄ kristali için foton enerjisine karşılık x-kristal eksenini (11) yönünde dielektrik fonksiyonun reel kısmının değişimi incelendiğinde yaklaşık olarak, 0-1.344 eV ve 1.56-5.12 eV aralığında foton enerjisinin artışına karşılık reel kısımda artış gösterdiği, 1.34- 1.56 eV aralığında ise artan foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonun reel kısmında azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.5.1.3). z-kristal eksenini (33) içinse yaklaşık 0-1.34 eV ve 1.63-2.73 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısımda artış göstermekte, 1.34-1.63 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısım azalmaktadır (Şekil 4.5.1.3). GdAsO₄ için dielektrik fonksiyonun reel kısmının 0 ve altında olduğu bölgeler ise x eksenini için; 1.46-4.10 eV, z eksenini için 1.45-2.62 eV'dir.



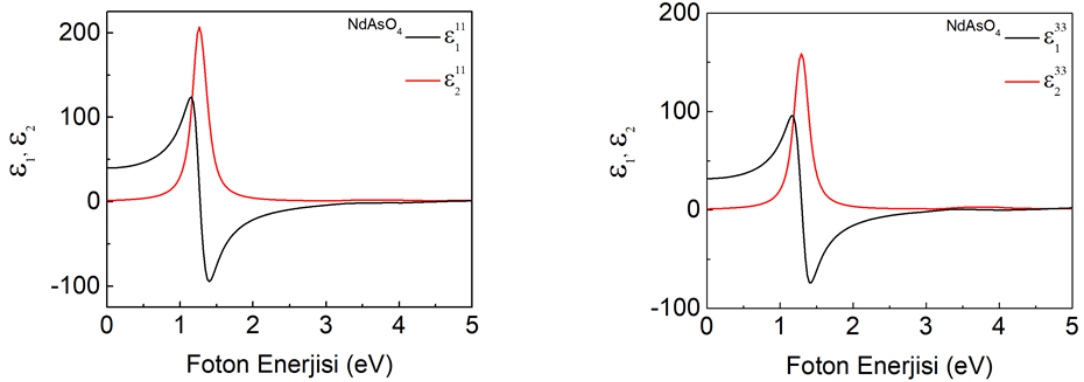
Şekil 4.5.1.3. GdAsO₄ kristalinin x ve z kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.

GdAsO₄ kristalinde x-kristal eksenini yönünde elektronik osilatör için sönüm katsayısı değeri ; $\gamma = 5.774 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve rezonans frekansının değeri $\omega_0 = 3.534 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, z-kristal eksenini yönünde ise $\gamma = 6.765 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve $\omega_0 = 3.577 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5.1.4).



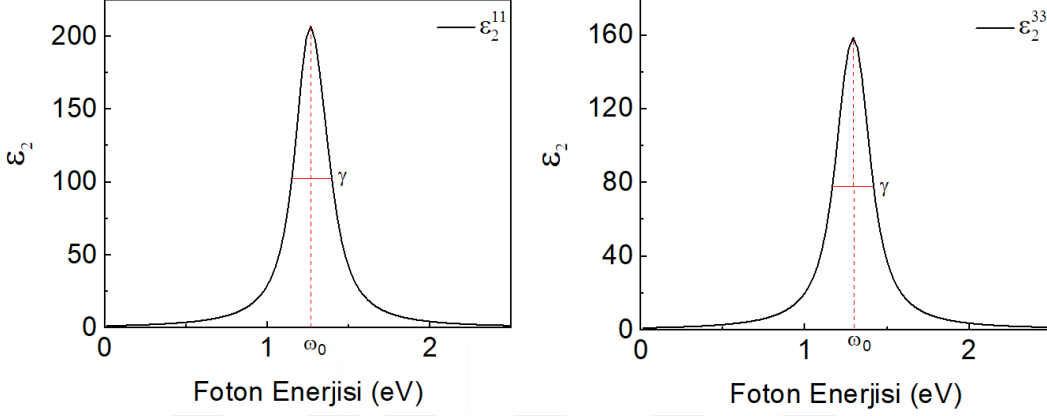
Şekil 4.5.1.4. GdAsO₄ kristali için x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi ve sönüm oranı.

NdAsO₄ kristali için foton enerjisine karşılık x-kristal eksenini (11) yönünde dielektrik fonksiyonun reel kısmının değişimi incelendiğinde yaklaşık olarak, 0-1.17 eV ve 1.42-3.69 eV aralığında foton enerjisinin artışına karşılık reel kısımda artış gösterdiği, 1.17- 1.42 eV aralığında ise artan foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonun reel kısmında azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.5.1.5). z-kristal eksenini (33) içinse 0-1.34 eV ve 1.63-2.73 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısımda artış göstermekte, 1.34-1.63 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısım azalmaktadır (Şekil 4.5.1.5). NdAsO₄ için dielektrik fonksiyonun reel kısmının 0 ve altında olduğu bölgeler ise x- eksenini için; 1.28-4.45 eV, z- eksenini için 1.29-3.27 eV'dir.



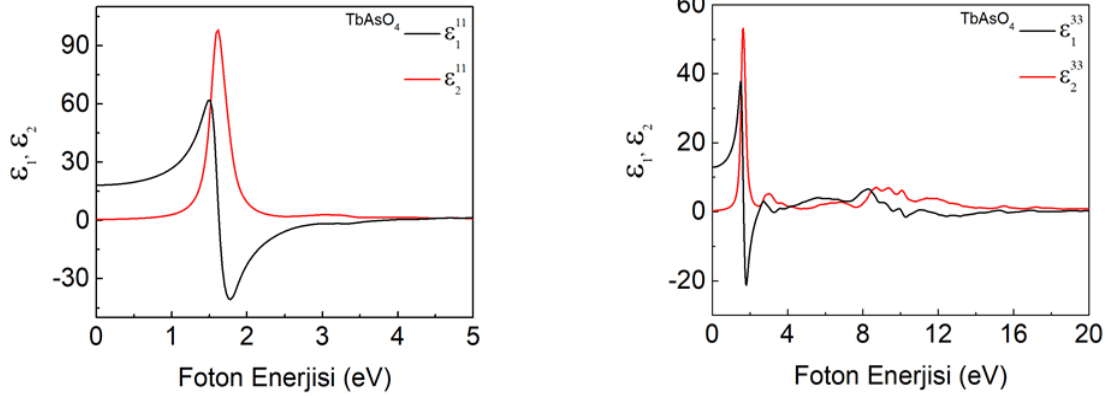
Şekil 4.5.1.5. NdAsO₄ kristalinin x- ve z-kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.

NdAsO₄ kristalinde x-kristal eksenine yönünde elektronik osilatör için sönüm katsayısının değeri $\gamma = 5.856 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve rezonans frekansının değeri $\omega_0 = 3.062 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, z-kristal eksenine yönünde ise $\gamma = 6.105 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve $\omega_0 = 3.132 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5.1.6).



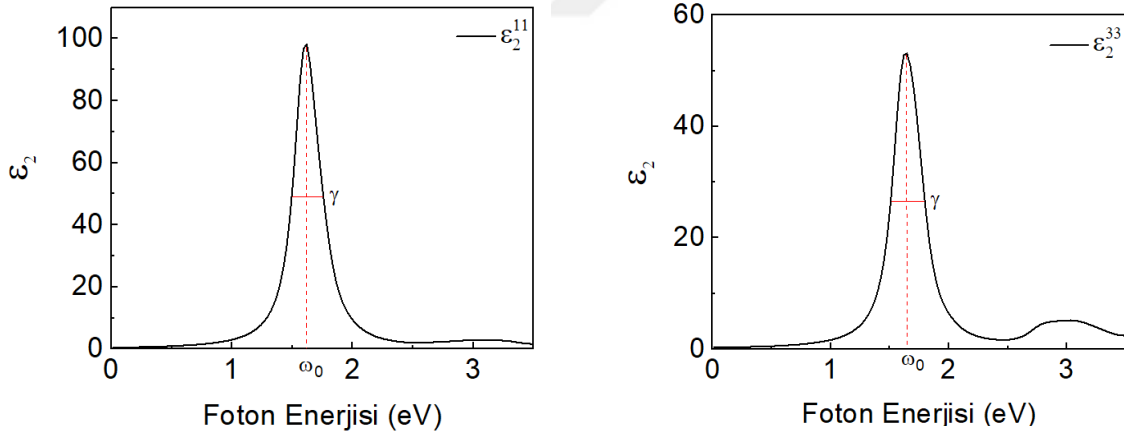
Şekil 4.5.1.6. NdAsO₄ kristali için x ve z eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değışimi ve sönüm oranı.

TbAsO₄ kristali için foton enerjisine karşılık x-kristal eksenine yönünde dielektrik fonksiyonun reel kısmının değışimi incelendiğinde yaklaşık olarak, 0-1.49 eV ve 1.78-4.43 eV aralığında foton enerjisinin artışına karşılık reel kısmında artış gösterdiği, 1.49-1.78 eV aralığında ise artan foton enerjisine karşılık dielektrik fonksiyonun reel kısmında azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.5.1.7). z-kristal eksenine içinse 0-1.47 eV ve 1.86-2.79 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısmında artış göstermekte, 1.47-1.86 eV aralığında artan enerjiye karşılık reel kısım azalmaktadır (Şekil 4.5.1.7). TbAsO₄ için dielektrik fonksiyonun reel kısmının 0 ve altında olduğu bölgeler ise x eksenine için; 1.59-3.924 eV, z eksenine için 1.63-3.56 eV'dir.



Şekil 4.5.1.7. TbAsO₄ kristalinin x ve z kristal eksenleri yönünde foton enerjisine bağlı dielektrik fonksiyon grafikleri.

TbAsO₄ kristalinde x-kristal eksen yönünde elektronik osilatör için sönüm katsayısının değeri $\gamma = 6.405 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve rezonans frekansının değeri $\omega_0 = 3.901 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, z-kristal eksen yönünde ise $\gamma = 7.118 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ve $\omega_0 = 3.976 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5.1.8).



Şekil 4.5.1.8. TbAsO₄ kristali için x ve z eksenleri yönünde foton enerjisine karşı dielektrik fonksiyonun sanal bileşeninin değişimi ve sönüm oranı.

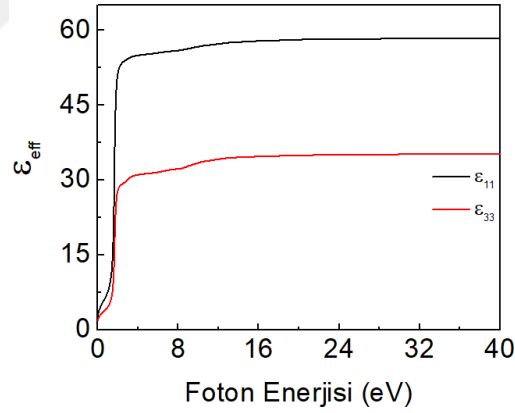
Çizelge 4.5.1'de ise DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için hesaplanan statik dielektrik sabitleri verilmiştir.

Çizelge 4.5.1. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için hesaplanan statik dielektrik sabitleri

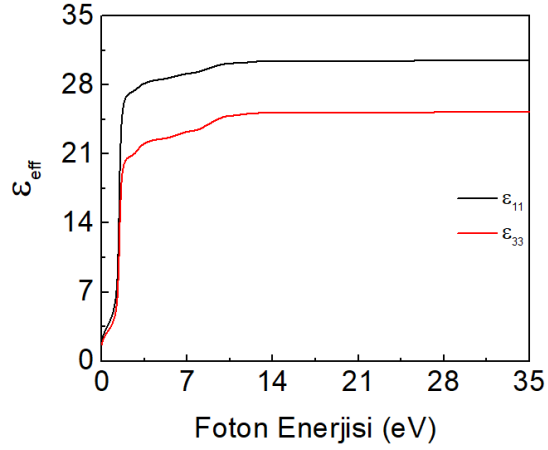
	DyAsO ₄	GdAsO ₄	NdAsO ₄	TbAsO ₄
ϵ_0^{11}	35.09	18.43	39.89	18.23
ϵ_0^{33}	21.42	15.38	31.89	12.92

4.5.2. Etkin optik dielektrik sabit (ϵ_{ff}) ve valans elektronlarının etkin sayısı (N_{eff})

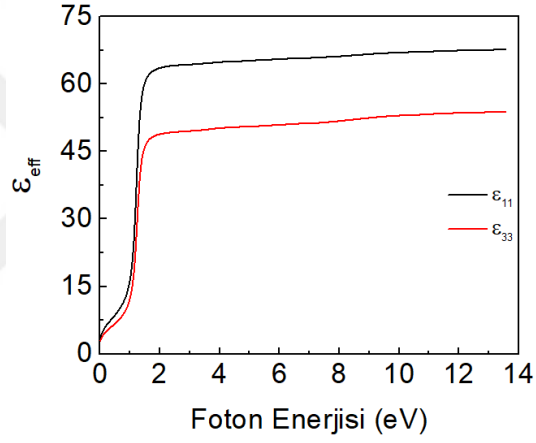
Etkin optik dielektrik sabit (ϵ_{ff}), 0 ile E_0 enerji aralığında bantlar arası elektron geçişlerinin optik fonksiyonlara yaptıkları katkıyı belirler, N_{eff} ise birim hücre başına düşen valans elektronlarının sayısı ile ilgili bilgi verir (Akkuş, 2007). Etkin optik dielektrik sabit değeri DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinde x- ve z-kristal eksenleri için 20 eV civarında doyuma ulaşır.



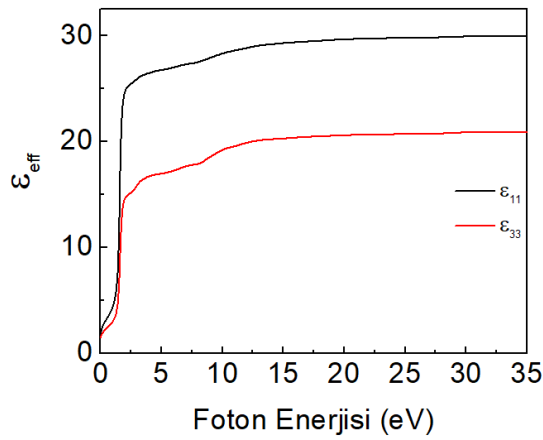
Şekil 4.5.2.1. DyAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti grafiği.



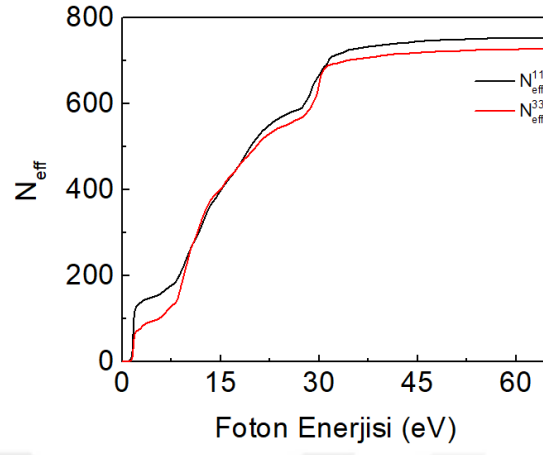
Şekil 4.5.2.2. GdAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti grafiği.



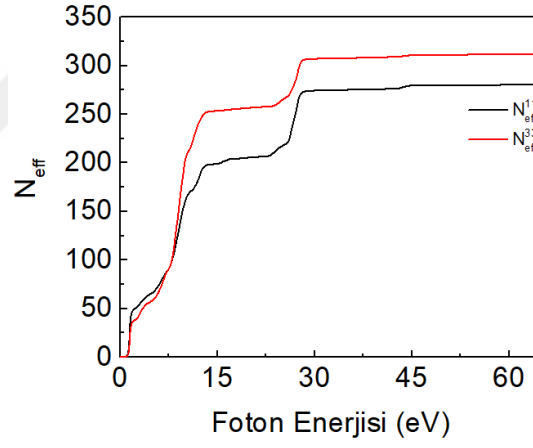
Şekil 4.5.2.3. NdAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti grafiği.



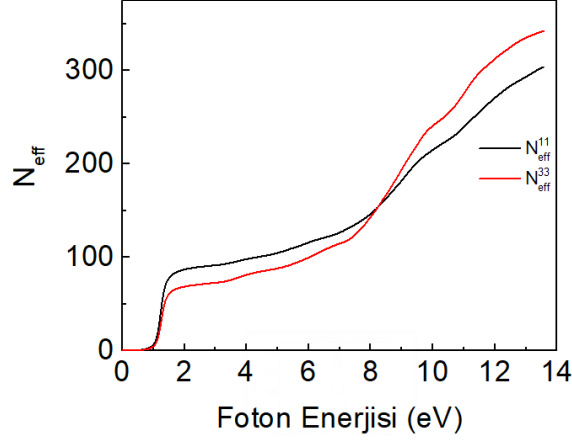
Şekil 4.5.2.4. TbAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı etkin optik dielektrik sabiti grafiği.



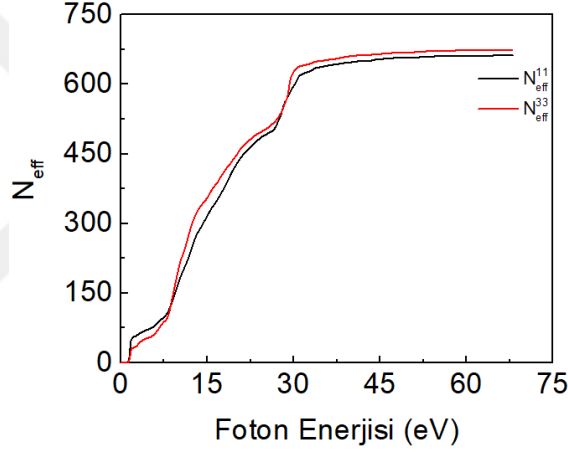
Şekil 4.5.2.5. DyAsO₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.



Şekil 4.5.2.6. GdAsO₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.



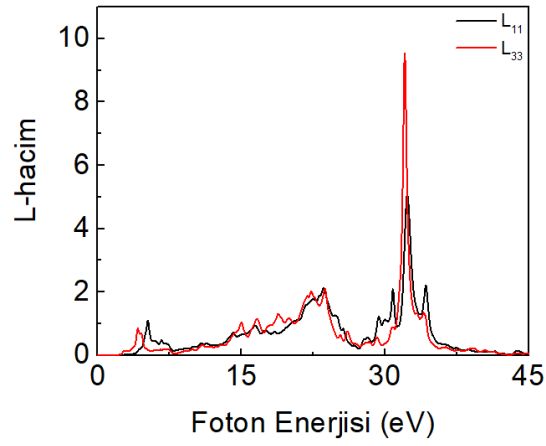
Şekil 4.5.2.7. NdAsO₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.



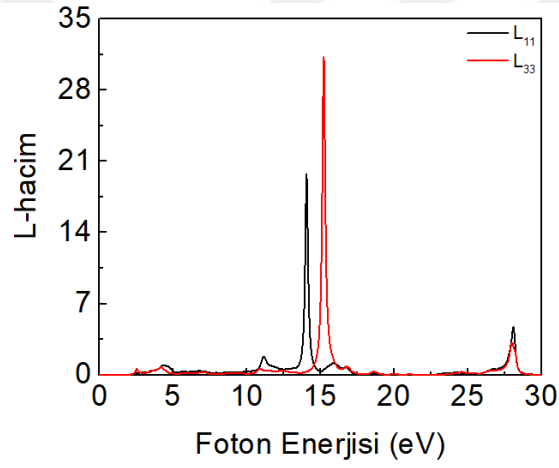
Şekil 4.5.2.8. TbAsO₄ kristali için foton enerjisine karşı valans elektronlarının etkin sayısı grafiği.

4.5.3. Enerji kayıp fonksiyonları

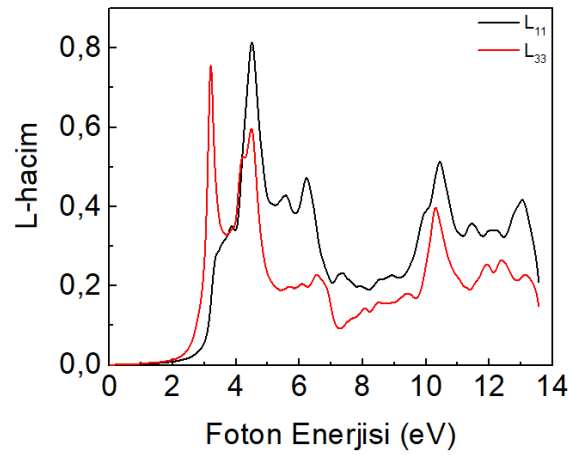
Enerji kayıp fonksiyonundaki maksimum pikler valans elektronlarının titreşim hareketleri ile ilgilidir. DyAsO₄ için hacimdeki enerji kayıp fonksiyonunun maksimum pik noktaları için x eksenı yönündeki foton enerji değeri 32.36 eV, z ekseninde foton enerji değeri 32.05 eV'dir. GdAsO₄ için x ekseninde 14.01 eV, z ekseninde 15.17 eV, NdAsO₄ için x ekseninde 4.50 eV, z ekseninde 3.22 eV, TbAsO₄ için x ekseninde 31.39, z ekseninde 31.31 eV'dir (Şekil 4.5.3.1).



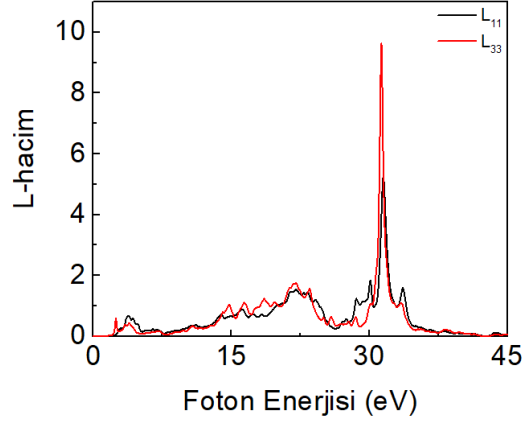
Şekil 4.5.3.1. DyAsO₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.



Şekil 4.5.3.2. GdAsO₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.

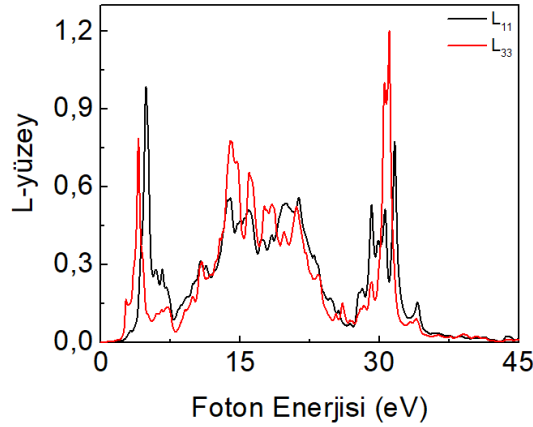


Şekil 4.5.3.3. NdAsO₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.

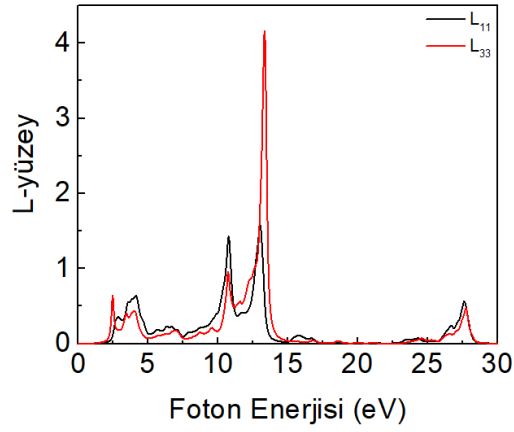


Şekil 4.5.3.4. TbAsO₄ kristali için hacimdeki kayıp enerji fonksiyonu grafiği.

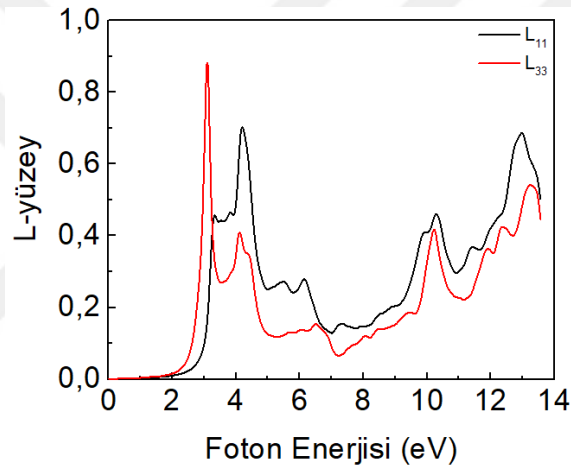
DyAsO₄ kristalinde yüzeydeki enerji kayıp fonksiyonunun maksimum pik noktaları için x eksenindeki foton enerji değeri 4.83 eV, z eksenindeki foton enerji değeri 31.07 eV'dir. GdAsO₄ için bu değerler x ekseninde 13.02 eV, z ekseninde 13.36 eV, NdAsO₄ için x ekseninde 4.20 eV, z ekseninde 3.11 eV, TbAsO₄ için x ekseninde 30.87 eV ve z ekseninde 29.74 eV'dir (Şekil 4.5.3.5-4.5.3.8).



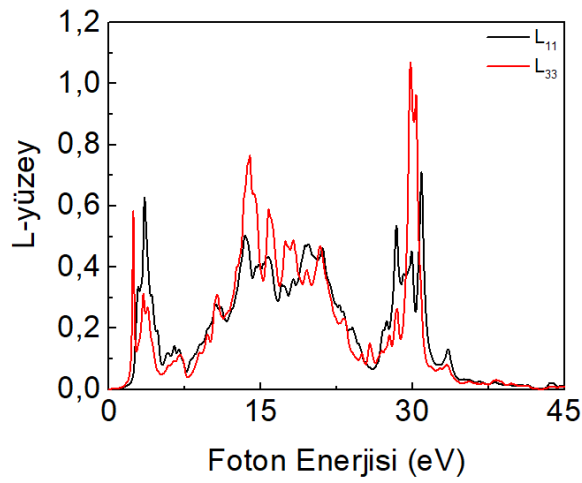
Şekil 4.5.3.5. DyAsO₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.



Şekil 4.5.3.6. GdAsO₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.



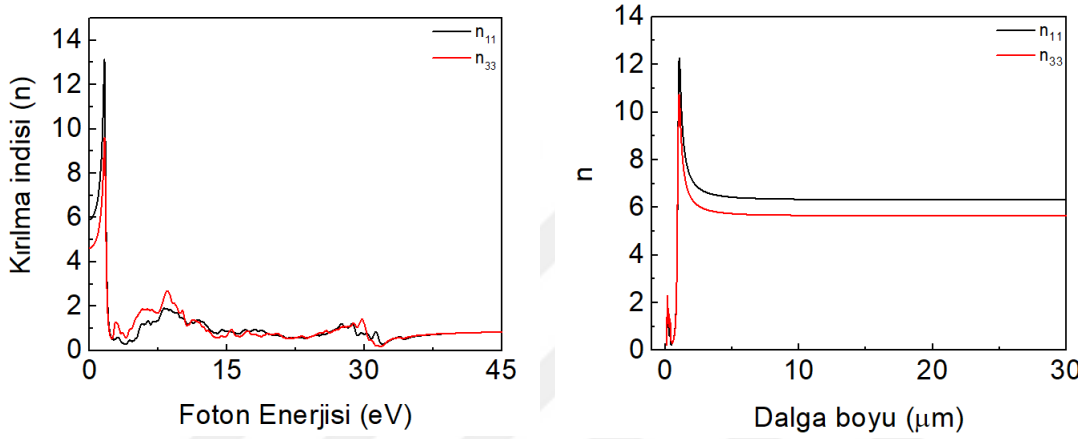
Şekil 4.5.3.7. NdAsO₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.



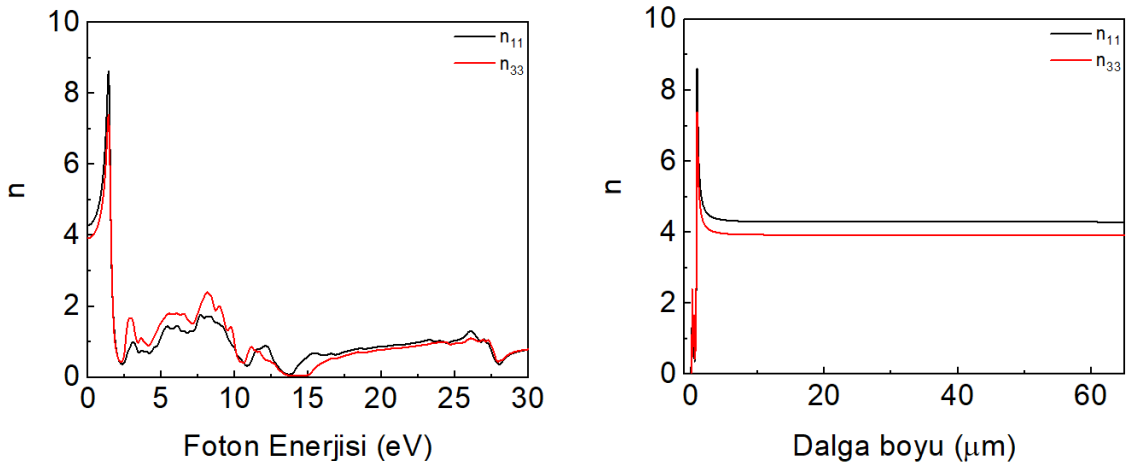
Şekil 4.5.3.8. TbAsO₄ kristali için yüzeydeki kayıp enerji fonksiyonları grafiği.

4.5.4. Kırılma indisi

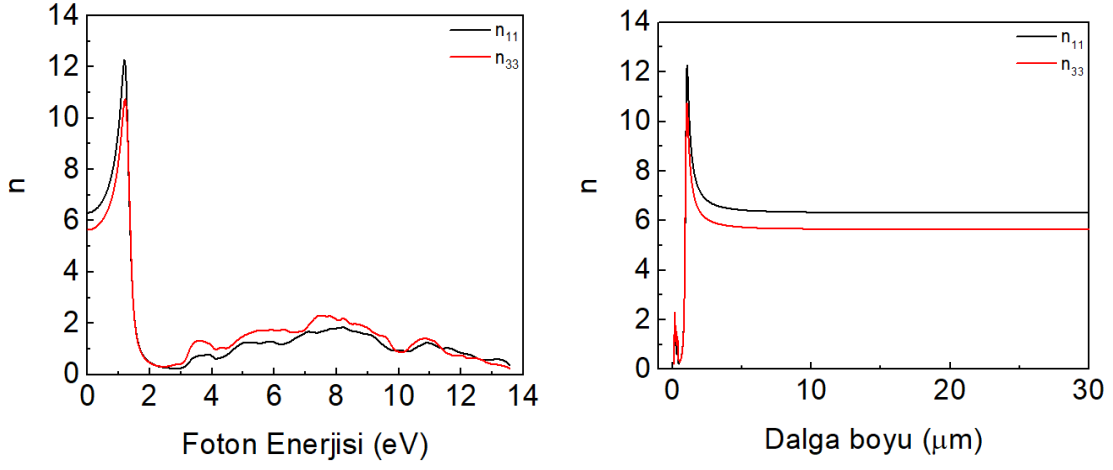
Kırılma indisi malzeme içinde yol alan ışığın hızının boşluktaki hızına göre ne kadar yavaşladığının bir ölçüsüdür. Şekil 4.5.4.1- 4.5.4.4'de DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için foton enerjisine bağlı kırılma indisi grafikleri görülmektedir. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ için kırılma indisi değerleri Çizelge 4.5.2'de verilmiştir.



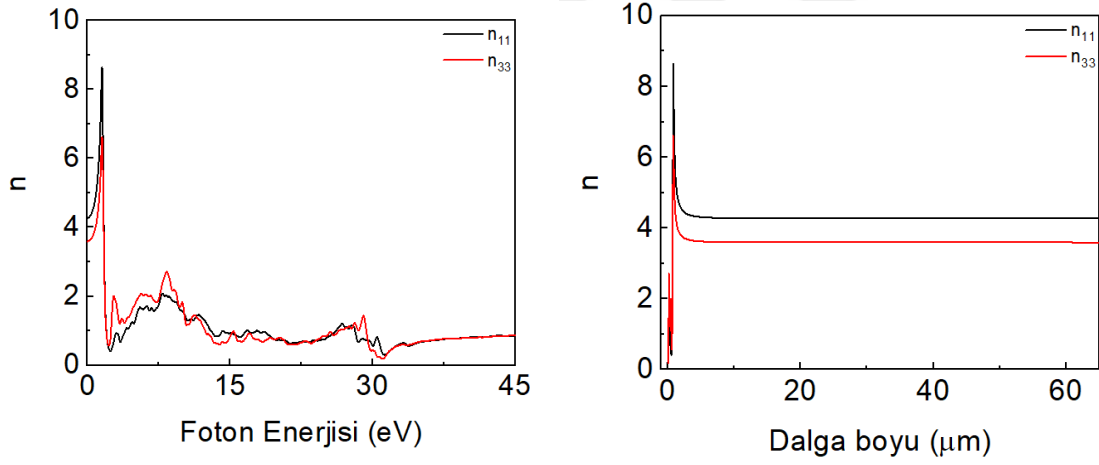
Şekil 4.5.4.1 DyAsO₄ için foton enerjisi ve dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafikleri.



Şekil 4.5.4.2. GdAsO₄ için foton enerjisi ve dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafikleri.



Şekil 4.5.4.3. NdAsO₄ için foton enerjisi ve dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafikleri.



Şekil 4.5.4.4. TbAsO₄ için foton enerjisi ve dalga boyuna bağlı kırılma indisi grafikleri.

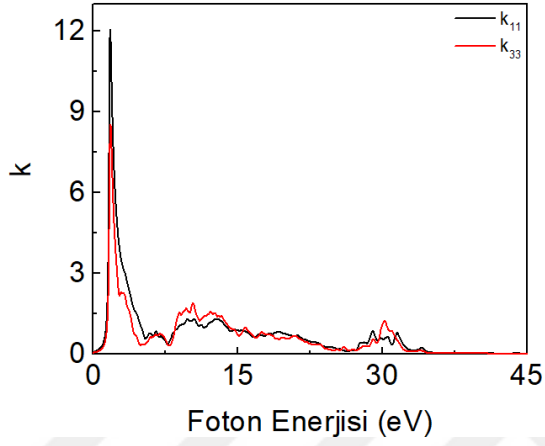
Çizelge 4.5.2. DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için hesaplanan

kırılma indisleri

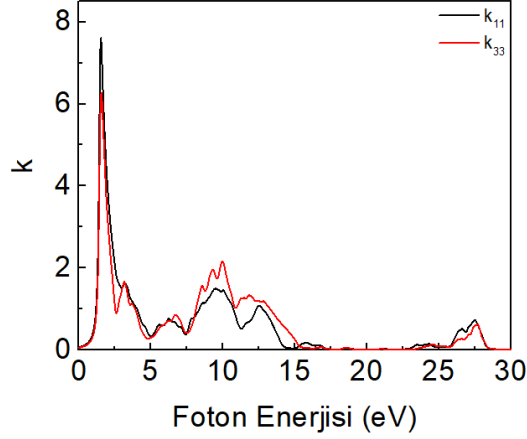
	DyAsO ₄	GdAsO ₄	NdAsO ₄	TbAsO ₄
n_0^{11}	5.93	4.20	6.32	4.27
n_0^{33}	4.64	3.90	5.64	3.62

4.5.5. Sönüm katsayısı

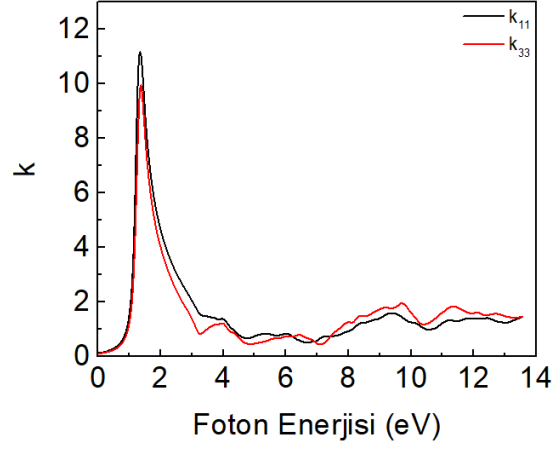
DyAsO₄ için maksimum sönüm katsayısına karşılık foton enerjisi değeri x ekseninde 1.72 eV, z yönünde 1.80 eV'dir. GdAsO₄ için x ekseninde 1.55 eV, z yönünde 1.49 eV, NdAsO₄ için x yönünde 1.35 eV, z yönünde 1.37 eV, TbAsO₄ için x yönünde 1.72 eV ve z yönünde 1.63 eV'dir (Şekil 4.5.5.1-4.5.5.4).



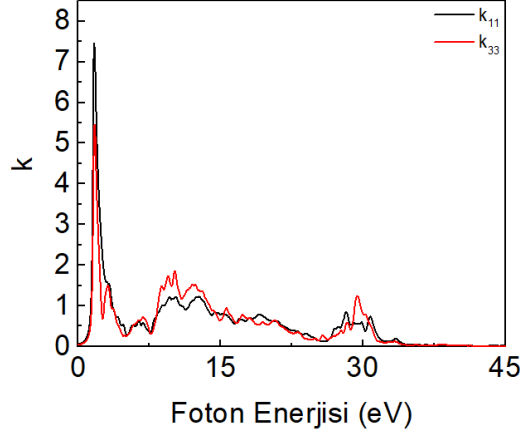
Şekil 4.5.5.1. DyAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.



Şekil 4.5.5.2. GdAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.



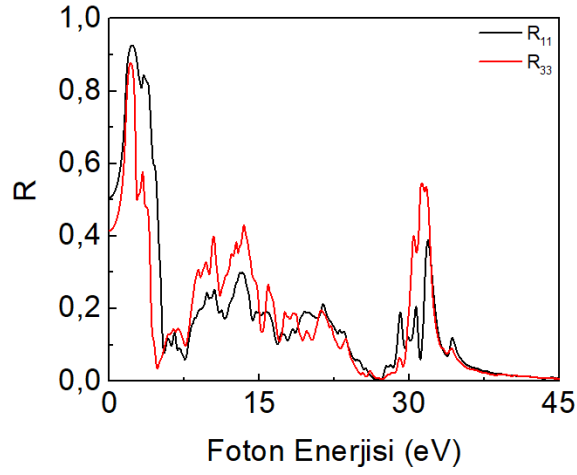
Şekil 4.5.5.3. NdAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.



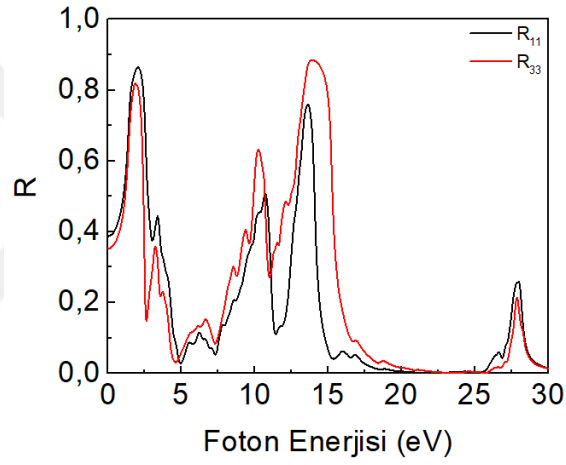
Şekil 4.5.5.4. TbAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı sönüm katsayısı grafiği.

4.5.6. Yansıtıcılık katsayısı

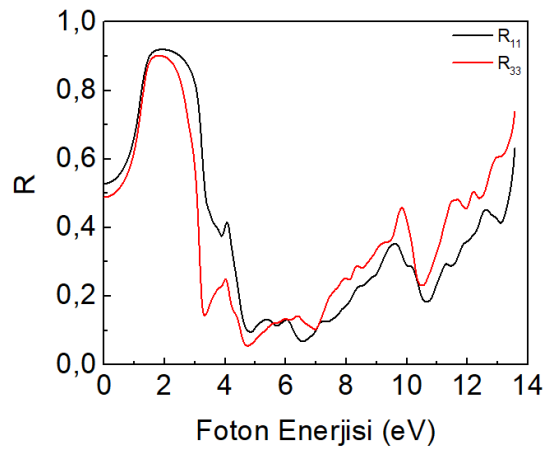
Foton enerjisine karşılık yansıtıcılık katsayısı grafikleri Şekil 4.5.6.1-4.5.6.4'de verilmiştir. Burada DyAsO₄ için yansıtıcılık katsayısının maksimum pik noktası değeri x-ekseni için 2.19 eV, z-ekseni için 1.80 eV, GdAsO₄ için; x-ekseninde 2.03 eV, z-ekseninde 13.86 eV, NdAsO₄ için; x-ekseninde 1.94 eV, z-ekseninde 1.78 eV, TbAsO₄ için; x-ekseninde 2.22 eV, z-ekseninde 1.67 eV'dir.



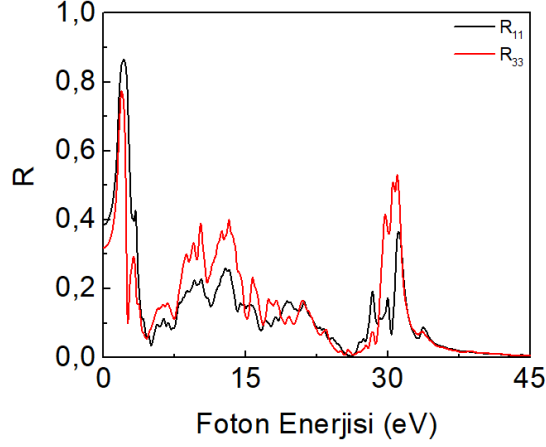
Şekil 4.5.6.1. DyAsO₄, kristali için foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.



Şekil 4.5.6.2. GdAsO₄, kristali için foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.



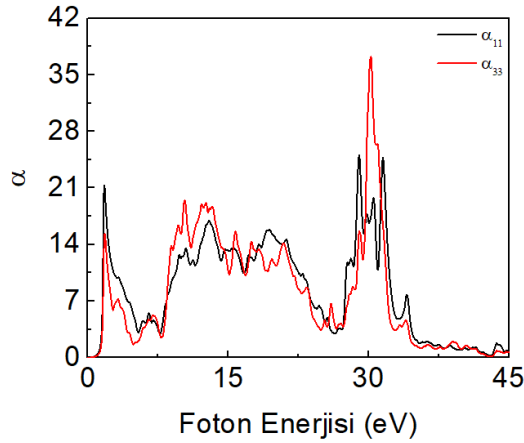
Şekil 4.5.6.3. NdAsO₄, kristali için foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.



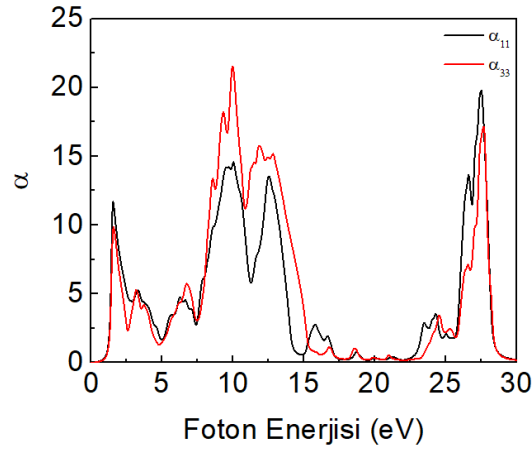
Şekil 4.5.6.4. TbAsO₄, kristali için foton enerjisine bağlı yansıtıcılık katsayısı grafiği.

4.5.7. Soğurma katsayısı

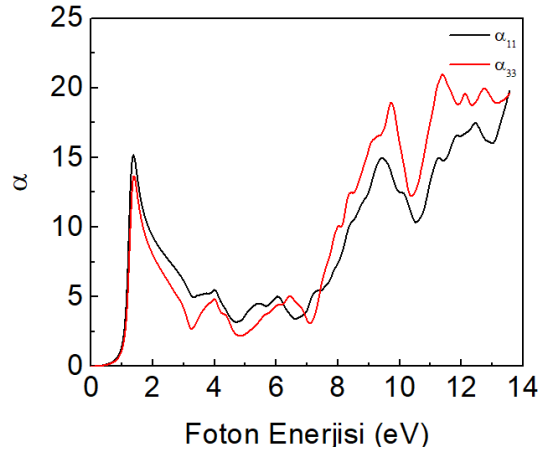
Soğurma katsayısının foton enerjisine karşı değerleri Şekil 4.5.7.1-4.5.7.4’de verilmiştir. DyAsO₄ için maksimum soğurma katsayısı değerleri; x-ekseni için 29.02 eV, z-ekseni için 30.19 eV, GdAsO₄ için; x- ekseninde 27.51 eV, z- ekseninde 9.93eV, NdAsO₄’de x- eksenini için 13.57 eV, z-ekseni için 11.39 eV, TbAsO₄’de x-ekseni için 28.17 ev, z- eksenini için 29.39 eV civarındadır.



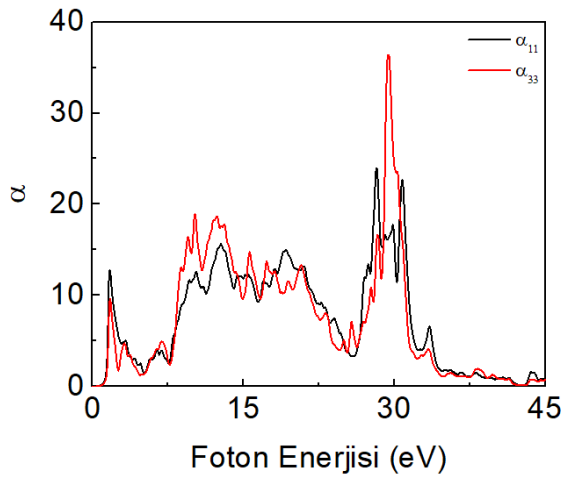
Şekil 4.5.7.1. DyAsO₄ kristali için foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafikleri.



Şekil 4.5.7.2. GdAsO₄ kristalleri için foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği.



Şekil 4.5.7.3. NdAsO₄ kristalleri için foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği.



Şekil 4.5.7.4. TbAsO₄ kristalleri için foton enerjisine bağlı soğurma katsayısı grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında WIEN2k bilgisayar yazılımı kullanılarak PBEsol-GGA potansiyel yaklaşımıyla DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin fiziksel özellikleri incelendi. İlk olarak söz konusu kristaller için hacim optimizasyonu yapıldı. Burada minimum enerjiye karşılık gelen hacim değerleri elde edildi. Hesaplanan teorik örgü parametreleri deneysel çalışmalara ait örgü parametreleriyle kıyaslandı. Bu çalışmaya ait teorik örgü parametresi hesaplama sonuçlarının, deneysel çalışma (Ismailzade ve ark., 1980) sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Kristallerin bu en kararlı durumlarına ait örgü parametreleri yardımıyla elektron yoğunluğu, toplam durum yoğunluğu, her atomun ayrı ayrı toplam durum yoğunluğuna katkıları incelendi. Her dört kristal yapı içinde bulunan yasak bant aralığı değerleri 0-3 eV arasında olduğundan bu yapıların yarıiletken özellikte olduğu görüldü. Yine yapılan elektronik bant hesabı sonucuna göre DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristallerinin indirekt yasak bant aralığına sahip olduğu görüldü.

Bu malzemeler için optik olarak kompleks dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal bileşenleri incelendi. Bu bileşenler yardımı ile sönüm katsayısı, soğurma katsayısı, yansıtıcılık katsayısı, kırılma indisi, yüzey-hacim enerji kayıp fonksiyonu, elektronların etkin sayısı, etkin optik dielektrik sabitlerinin foton enerjisine bağlı değişimleri incelendi.

DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristalleri için kompleks dielektrik fonksiyonun bileşenleri kullanılarak statik dielektrik sabit, kırılma indisi, sönüm oranı ve rezonans frekans değerleri hesaplandı.

Yapılan deneysel çalışmalarda (Kahle ve ark., 1971; Schäfer ve ark., 1979; Ismailzade ve ark., 1980; Choudhary ve ark., 1990-1992) bu bileşiklerin polikristal numunelerinin sıcaklığa bağlı yapısal faz geçişleri ve dielektrik sabit değişimleri ile ilgili veriler elde edilmiş olup, bu çalışmada elde edilen hassasiyette elektronik ve optik özelliklere ait veriler bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının sonuçlarının hem ferroelektrik özellik göstermeleri hem de nadir toprak bileşiği olmaları nedeniyle teknolojik açıdan önem taşıyan DyAsO₄, GdAsO₄, NdAsO₄ ve TbAsO₄ kristal yapılarıyla ilgili sınırlı olan çalışmalara güvenilir bir katkı sağlayacağı umut edilmektedir.



KAYNAKLAR

- Akat, E., 2012. *Katıhal Fiziği Temelleri*. 2. Baskı, İstanbul. 572.
- Akkuş, H., 2007. *SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (Doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Andersen, O.K., Skriver, H.L., Nohl, H., Johansson, B., 1980. Electronic structure of transition metal compounds; ground-state Properties of the 3d-monoxides in the atomic sphere Approximation. *Pure and Applied Chemistry*, **52**(1):93-118.
- Antoncik, E., 1959. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *J. Phys. Chem. Solids*, **10**: 314-320.
- Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., 1976. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, ABD.
- Aydoğan, Ş., 2011. *Katıhal Fiziği*. Ankara, Yay. No: 69, Ankara. 616.
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. and Luitz, J. 2001. **WIEN2k: An Augmented Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, Vienna University of Technology, Austria
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physics*, **84**: 457-484.
- Chadi, D. J., and Cohen, M. L., 1973. Special Points in the Brillouin Zone. *Phys. Rev. B*, **8**: 5747-5753.
- Chodhary, R.N.P, Choudhary, B.K., 1990. Structural and Dielectric Studies of GdAsO₄. *Journal of Material Science Letters*. **9**:394-396
- Chodhary, R.N.P, Yadav, K.L. 1992. Structural and Dielectric Properties of DyAsO₄. *Journal of Material Science Letters*. **11**:619-621
- Dirac, P. A. M., 1930. Note on Exchange Phenomena in The Thomas-Fermi Atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**: 376-385.
- Du Bois, D. F., and Kivelson, M. G., 1962. Quasi-Classical Theory of Electron Correlations in Atoms. *Phys. Rev.*, **127**: 1182-1192
- Ece, N., 2017. *BiRhO₃ Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Dft ile İncelenmesi* (Y.L tezi). YYU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van
- Erzen, M., 2017. *Farklı Fazlarda Perovskit RbNbO₃ Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi* (Y.L tezi). YYU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Fermi, E., 1928. A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements. *Z. Phys.*, **48**: 7379.
- Fox, M., 2001., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Yay. No: 1051, New York. 304.
- Göbel, H., Will, G. 1972. *Phys. Lett. A* **39**:7
- Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Theory and methods. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** (89): 426.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, **136**: B864 – B871.
- Hughes, J.L. P., and Sipe, J. E., 1996. Calculation of second-order optical response in semiconductors. *Phys. Rev. B*, **53**: 10751-10763
- Ismailzade, I. H., Alekberov, A. I., Ismailov, R. M., Asadova, R. K., Gabisoniya, Ts. D., Nanobashvili, Ye. M.: *Ferroelectrics* **23** (1980) 35.

- Kahle, H. G., Klein, L., Mueller-VOGT, G., and Schopper, H. C., 1971, *Phys. Stat. Solidi*, **44**: 619- 26.
- Kittel, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. New York. 434.
- Kohn, W., and Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**: A1133- A1138.
- Lewis, H. W., 1958. Fermi-Thomas Model with Correlations. *Phys. Rev.*, **111**: 1554-1557.
- Lieb, E. H., 1981. Thomas-Fermi and Related Theories of Atoms and Molecules. *Rev. Mod. Phys.*, **53**: 603-641.
- Long, F. G., Stager, C.V., 1977. *Can. J. Phys.* 55 1633.
- Löwdin, P. O., 1959. Correlation Problem in Many-Electronic Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Adv. Chem. Phys.*, **2**: 207-322.
- Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188-5192.
- Mutlugeldi, C., 2009. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi* (Y.L. Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Phillips, J. C., and Kleinman, L., 1959a. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.*, **116**: 287-294
- Schäfer, W., Will, G., Müller-Vogt, G., 1979. Refinement of The Crystal Structure of Terbium Arsenate TbAsO₄ at 77 K and 5 K by Profile Analysis from Neutron Diffraction Powder Data. *Acta Crystallogr., Sect. B* **35** 588.
- Scholl, D., Steckel, J.A., 2012. *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi*. Nobel yayınları, Ankara. 238.
- Schrödinger, E., 1926. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. Physik*, **79**: 361-376
- Slater, J. C., 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, **81**: 385-390.
- Smith, S., Garton, G., Tanner, B.K., Midgley, D., 1978. Flux Growth and Characterization by X-ray Topography of Rare Earth Arsenates. *Journal of Material Science*. **13**:620-626.
- Slater, C. J., 1951. A Simplification of the Hartree- Fock Method. *Phys .Rev.*, **81**: 385390.
- Şahiner, M.,Akgök, Y.Z., Arslan, Ergin, M.H.,2017. *Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri*. MTA-Fizibilite Daire Başkanlığı, Yayın no:5, Ankara.
- Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**: 542-548
- Valasek, J., 1920. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt. *Phys. Rev.* **15**: 537.
- Wang, C. S., and 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.

ÖZ GEÇMİŞ

1981 yılında Batman'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Diyarbakır'da tamamladı. 2006 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 2009 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tamamladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 26/07/2019

Tez Başlığı / Konusu: BAZI $RAsO_4$ (R: Dy, Gd, Nd, Tb) KRİSTALLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE HESAPLANMASI

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 95 sayfalık kısmına ilişkin, 26/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmamın tarafından TURNITIN intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 4 (dört) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Abonülar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Rana Eda BİÇER
26/07/2019
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Rana Eda BİÇER

Öğrenci No:10911420005

Anabilim Dalı: Fizik

Program: Doktora

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

H. Akkuş

Prof. Dr. Harun AKKUŞ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜSÜNAYI
UYGUNDUR

[İmza]
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)