

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

**AB İNİTİO YÖNTEMLE AsPdSe KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Sümeyra EREN
DANIŞMAN : Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN

VAN-2019

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

**AB İNİTİO YÖNTEMLE AsPdSe KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK,
ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Sümeyra EREN
DANIŞMAN: Doç.Dr. Emel KİLİT DOĞAN

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN danışmanlığında, Sümeyra EREN tarafından sunulan "Ab initio Yöntemle AsPdSe Kristalinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /oy-çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Harun AKKUŞ

İmza: 

Üye : Dr. Öğr. Ü. Hanife Can ŞEN

İmza: 

Üye :Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN

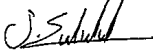
İmza: 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.07.2019 tarih ve 2019/40-1 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.


Sümeyra EREN

ÖZET

AB İNİTİO YÖNTEMLERİLE AsPdSe KRİSTALİNİN YAPISAL, ELEKTRONİK, ELASTİK, DİNAMİK VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EREN, Sümeyra
Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN
Temmuz 2019, 73 Sayfa

Basit kübik yapıda bulunan AsPdSe kristalinin yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan ABINIT bilgisayar programı kullanılarak incelenmiştir. AsPdSe kristalinin tüm bu fiziksel özellikleri hem genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ve hem de yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) altında araştırılmıştır. İlk olarak AsPdSe kristali için kesme enerji değeri ve k noktaları sayıları elde edilmiştir. Ardından elde edilen bu değerler kullanılarak hacim optimizasyonu yapılmış ve örgü parametrelerinin teorik değerleri bulunmuştur. Hesaplanan örgü parametreleri kullanılarak AsPdSe kristalinin elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri elde edilmiştir. Buradan kristalin yasak bant aralığına sahip olmayıp, metalik özellik gösterdiği görülmüştür. Ardından Bulk modülü, Young modülü, Shear modülü, Debye sıcaklığı, esneklik katsayısı gibi özellikler hesaplanarak elastik özellikleri incelenmiştir. Son olarak, dinamik ve termodinamik özellikleri incelenip hesaplamaları yapılmış ve elde edilen tüm sonuçlar çizelge ve grafiklerle verilmiştir. Literatürde bu kristal ile ilgili yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayalı çalışma olmadığından dolayı elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılamamıştır.

Anahtar kelimeler: ABINIT, AsPdSe, Dinamik özellikler, Durum yoğunluğu, Elastik özellikler, Elektronik özellikler, Termodinamik özellikler, Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL, ELECTRONIC, ELASTIC, DYNAMIC AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AsPdSe CRYSTAL BY AB INITIO METHOD

EREN, Sümeyra

M. Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel KİLİT DOĞAN

July 2019, 73 Pages

Structural, electronic, elastic, dynamic and thermodynamic properties of AsPdSe crystal, which is found in simple cubic structure, were examined by using ABINIT computer program based on density functional theory. All these physical properties of the AsPdSe crystal were investigated under both the generalized gradient approach (GGA) and the local density approach (LDA). Firstly, the cut-off energy value and the number of k-points were obtained for the AsPdSe crystal. Then, volume optimization was performed by using these values and theoretical values of lattice parameters were found. Using the calculated lattice parameters electronic band and density of state graphs of AsPdSe crystal were obtained. From this, it was seen that this crystal had no forbidden band gap and it shows metallic property. Then, by calculating the properties such as bulk module, young module, shear module, Debye temperature, elasticity coefficient, elastic properties have been investigated. Finally, dynamic and thermodynamic properties were examined and calculated and all obtained results were given in tables and graphs. Since there are no studies on this crystal based on the density functional theory, in the literature, the results could not be compared with the literature.

Keywords: ABINIT, AsPdSe, Dynamic properties, Density of state, Elastic properties, Electronic properties, Thermodynamic properties, Density functional theory.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, bana her konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen hem bilimsel hem de insani vasıflarından dolayı kendisini rehber edindiğim, beni yönlendiren ve engin bilgilerinden yararlandığım değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Emel KİLİT DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans ders dönemi boyunca engin bilgilerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Harun AKKUŞ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez döneminde programların çalışmasını öğreten, yardımcı olan Ferhat ARSLANBAŞ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her daim maddi ve manevi desteklerini hissettiğim her zaman yanımda olan babam Bünyamin Eren ve annem Behice Eren'e ayrıca ailemin her bir ferdine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasına verdikleri destekten dolayı TÜBİTAK/ULAKBİM yöneticilerine teşekkür ederim.

2019

Sümevra EREN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	5
3.1. Katıların Sınıflandırılması ve Kristal Yapısı	5
3.1.1. Kristal yapı	6
3.1.2. Wigner-Seitz hücresi	7
3.1.3. Temel örgü türleri.....	8
3.1.4. Kristallerde Bragg yasası ve ters örgü.....	13
3.1.5. Brillouin bölgesi ve Brillouin bölgesindeki özel k noktaları	16
3.1.6. Yüksek simetri noktaları	16
3.1.8. Miller indisleri.....	18
3.1.9. Katıların bant yapısı	19
4. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ	21
4.1. Born- Oppenheimer Yaklaşımı	22
4.2. Hartree Yaklaşımı ve Öz-Uyumlu Alan.....	23

	Sayfa
4.3. Hartree-Fock Yöntemi, Slater Determinantı ve Değişim Enerjisi	24
4.4. Thomas-Fermi Teorisi Dirac Değişim Enerjisi	25
5. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT).....	27
5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri	27
5.2. Kohn-Sham Denklemleri.....	29
5.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri	30
5.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	30
5.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA).....	30
5.4. Pseudo -Potansiyel Yaklaşımı	31
5.5. Durum Yoğunluğu.....	33
5.6. Elastik Özellikler	33
5.6.1. Elastik sabitler	35
5.7. Abinit.....	37
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. AsPdSe Kristalini Oluşturan Elementlerin Özellikleri.....	39
6.2. Yapısal Optimizasyon	40
6.2.1. Kesme enerjisi	41
6.2.2. k- noktaları sayısı	43
6.2.3. Hacim Optimizasyonu	44
6.3. AsPdSe Kristalinin Elektronik Bant Yapısı	48
6.4. Durum Yoğunluğu.....	51
6.5. Elastik Özellikler.....	56
6.6. Dinamik Özellikler	60

	Sayfa
6.7. Termodinamik Özellikler	61
7. SONUÇLAR.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZ GEÇMİŞ.....	73



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Üç boyutta kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Aydoğan,2014).....	12
Çizelge 6.1. As-Pd-Se elementlerinin özellikleri	39
Çizelge 6.2. AsPdSe kristalinin atom ve molekül sayısı	40
Çizelge 6.3. AsPdSe kristalinin kesme enerjileri	43
Çizelge 6.4. AsPdSe kristalinin k noktaları sayısı.....	44
Çizelge 6.5. AsPdSe kristalinin örgü sabitinin değeri	48
Çizelge 6.6. AsPdSe (P 2 ₁ 3) kristalinin uzay grubu için yüksek simetri noktalar	49
Çizelge 6.7. AsPdSe kristalinin temel durumda GGA yaklaşımı altında elastik sertlik sabitleri Cij(GPa) katsayıları.....	57
Çizelge 6.8. AsPdSe kristalinin temel durumda LDA yaklaşımı altında elastik sertlik sabitleri Cij(GPa) katsayıları.....	57
Çizelge 6.9. AsPdSe kristalinin temel durumda GGA yaklaşımı altında elastik uyum sabitleri Sij(1/GPa) katsayıları.....	58
Çizelge 6.10. AsPdSe kristalinin temel durumda LDA yaklaşımı altında elastik uyum sabitleri Sij(1/GPa) katsayıları.....	58
Çizelge 6.11. AsPdSe kristali için temel durumda Bulk modülü değerleri.....	58
Çizelge 6.12. AsPdSe kristali için temel durumda Shear modülü.....	59
Çizelge 6.13. AsPdSe kristali için temel durumda Young modülü	59
Çizelge 6.14. AsPdSe kristalinin temel durumda Elastik Sabitleri	59
Çizelge 6.15. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Esneklik Katsayısı	59
Çizelge 6.16. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Poisson Oranı	59
Çizelge 6.17. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Debye sıcaklığı.....	60



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. AsPdSe kübik kristalinin birim hücresi (GaussView 5 ile elde edildi).....	2
Şekil 3.1. Atomik dizilişine göre katılar.....	6
Şekil 3.2. Kristalin tanımı.....	7
Şekil 3.3. İki boyutta Wigner-Seitz ilkel hücresi a) merkezi noktanın belirlenmesi b) merkez atomun en yakın diğer atomlara doğru çizme c) çizilen doğruların orta dikmelerin çizimi ve orta noktaların oluşturduğu en küçük alan.	7
Şekil 3.4. Bir boyutlu örgü.	8
Şekil 3.5. İki boyutlu örgü tipi.....	9
Şekil 3.6. İki boyutlu uzaydaki örgü türleri (Dede, 2015).....	10
Şekil 3.7. Basit örgü, hacim merkezli örgü, yüzey merkezli örgü.	11
Şekil 3.8. Yedi kristal sistem ve Bravais örgü (Ece, 2017).	13
Şekil 3.9. Elektromanyetik dalgaların kristal yapıda kırınımı (Dede, 2015).....	14
Şekil 3.10. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.	16
Şekil 3.11. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.	17
Şekil 3.12. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.	17
Şekil 3.13. Metal, yarı iletken ve yalıtkanlarda band yapısı.....	20
Şekil 5.1. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlardan oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.....	31
Şekil 5.2. Pseudo-potansiyel gerçek ve pseudo dalga fonksiyonlarının gösterimi.	32
Şekil 5.3. (Sij) ve (Cij) matrislerinin bileşenleri arasındaki ilişkiler (Nye, J. F., 1985).	35

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. AsPdSe kristalinin birim hücresinin gösterimi (Vesta programı ile elde edilmiştir).	40
Şekil 6.2. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımına göre AsPdSe kristalinin Etop-Ekes grafiği.	42
Şekil 6.3. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımına göre AsPdSe kristalinin Etop-Ekes grafiği.	42
Şekil 6.4. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Basınç grafiği.....	44
Şekil 6.5. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Basınç grafiği.....	45
Şekil 6.6. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.....	45
Şekil 6.7. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.....	46
Şekil 6.8. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.	46
Şekil 6.9. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.....	47
Şekil 6.10. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.....	47
Şekil 6.11. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.....	48
Şekil 6.12. Kübik yapı için Birinci Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları (Doru, 2017).	49
Şekil 6.13. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.	50
Şekil 6.14. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.	50
Şekil 6.15. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.....	51
Şekil 6.16. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.....	52

Şekil	Sayfa
Şekil 6.17. AsPdSe kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının GGA yaklaşımı altındaki grafiği.	52
Şekil 6.18. GGA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	53
Şekil 6.19. GGA yaklaşımına göre Pd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	53
Şekil 6.20. GGA yaklaşımına göre Se elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	54
Şekil 6.21. AsPdSe kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının LDA yaklaşımı altındaki grafiği.	54
Şekil 6.22. LDA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	55
Şekil 6.23. LDA yaklaşımına göre Pd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	55
Şekil 6.24. LDA yaklaşımına göre Se elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.	56
Şekil 6.25. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.	61
Şekil 6.26. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve durum yoğunluğu.	61
Şekil 6.27. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında Helmholtz serbest enerji-sıcaklık grafiği.	63
Şekil 6.28. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında Helmholtz serbest enerji-sıcaklık grafiği.	63
Şekil 6.29. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	64
Şekil 6.30. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	64
Şekil 6.31. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.	65

Şekil	Sayfa
Şekil 6.32. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil 6.33. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil 6.34. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.....	67



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
As	Arsenik
Pd	Paladyum
Se	Selenyum
E₀	Temel durum enerjisi
E_c	Korelasyon enerjisi
E_{kes}	Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
AsPdSe	ArsenikPaladyumSelenyum
E_f	Fermi enerjisi
E_k	Kinetik enerji
E_{HF}	Hartree-Fock enerjisi
E_{HF}	Hartree-Fock enerjisi
C_{ij}	Elastik sertlik sabiti
S_{ij}	Elastik uyum sabiti
K	Kelvin

Kısaltmalar	Açıklama
Ab-initio	Temel İlkelere Dayanan Metot
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DOS	Durum Yoğunluğu
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
V	Potansiyel enerji



1. GİRİŞ

İnsanoğlu var oluşundan beri sürekli bir arayış içindedir. Bu arayışın sebebi ise doğada ve evrende gerçekleşen, insanlığı etkileyen olayları anlamak, çözümlmek ve açıklamaktır. Bundan dolayıdır ki bu arayış tarih boyunca devam etmiş ve devam edecektir. Bu arayışla beraber bilim insanların bulduğu teknik ve yöntemler günümüzdeki bilim dediğimiz alanın oluşmasına zemin hazırlamışlardır. Hayatın her alanında etkili olan bilim, başta deney ve gözlemlerle çeşitli yöntemler kullanılarak zamanla geliştirilmiş ve bu gelişme ile farklı dalların oluşmasına sebep olmuştur. Bir doğa bilimi olan fizik de bu dallardan birisidir.

Fizik, deneysel gözlemler ve nicel ölçümlere dayanan temel bir bilim dalıdır. Doğayı anlamaya, doğa olaylarının neden ve sonuçlarını öğrenmeye ve bunları matematiksel yöntemlerle ifade etmeye çalışarak, bilim insanları, insanlığın yararına olacak şekilde çalışmalar yapmaktadırlar. Tüm doğa bilimlerinin kaynağı fiziktir. Fizik maddenin temel özelliklerini inceler. Bundan dolayı maddenin temel yapıtaşlarını arar ve bunların etkileşimlerini ve mikro ve makro evreni yöneten, şekillendiren yasaları araştırır. Zamanla fizik bilimi de kendi içinde dallara ayrılmıştır. Atom ve moleköl fiziği, yüksek enerji fiziği, katıhal fiziği, nükleer fiziği bu dallardan bazılarıdır.

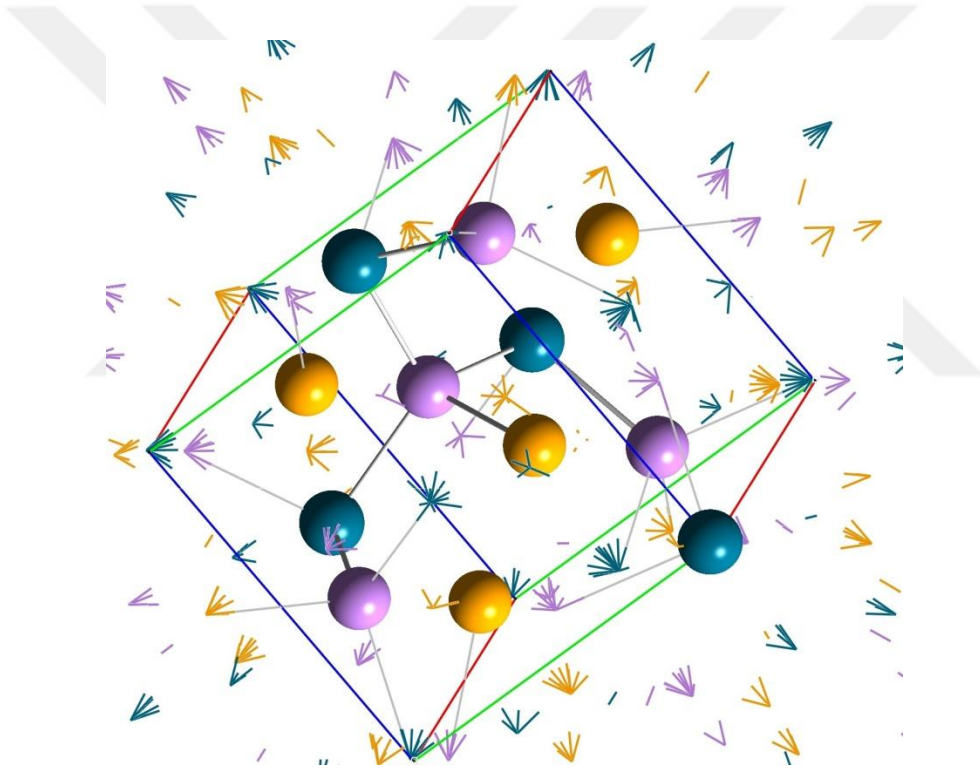
Katıhal fiziğinin temel ilgi alanı katılar olup, malzemeyi oluşturan katılar arasındaki etkileşimi, malzemenin fiziksel özelliklerini, yoğun maddelerin magnetik, elektriksel, dinamik, esneklik ve optik özelliklerini inceler. Katıhal fiziği, öncelikli olarak kristal katılarla ilgilenir. Bunun nedeni ise kristal katılarda var olan periyodik düzendir (Anonim, 2017).

Bir kristalin içerisinde milyonlarca elektron ve atom vardır. Bu yüzden kristalleri incelemek oldukça zordur. Bunun için çeşitli yöntem ve yaklaşımlara başvurulur. Kristalin fiziksel ve yapısal özelliklerini teorik olarak inceleyip hesaplamak için kullanılan bu yöntemlerden birisi de Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'dir [YFT, Density Functional Theory (DFT)].

YFT; elektron yoğunluğunu temel alarak malzemelerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan bir teoridir. Moleküllere, atomlara, kristallere,

yüzeyle, nano sistemlere, katalizörlere ve çok yüksek basınç ve sıcaklık altındaki sistemlere uygulanabilir. Temel durumda elektron yoğunluğu ve toplam enerji, çekirdek üzerindeki kuvvetler, manyetik özellikler, optik özellikler, titreşim frekansları, ferroelektrik özellikler, fonon ve elektronik band yapıları, termodinamik özellikler, elastik özellikler, durum yoğunlukları, uyarılmış durum özellikleri gibi pek çok değerleri hesaplayan bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında AsPdSe kristalinin bazı fiziksel özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi tabanlı Abinit yazılımı ile incelenmiştir ve temel durumda, kristalin en kararlı olduğu durumda yapısal, elektronik, elastik, dinamik ve termodinamik özellikleri hesaplanmıştır.



Şekil 1.1. AsPdSe kübik kristalinin birim hücresi [GaussView 5 ile elde edildi (Hratchian, 1997)].

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Bu tez çalışmasında AsPdSe kristali üzerinde teorik olarak çalışılmış ve bu kristalin bir takım fiziksel özelliklerinin araştırılması için ABINIT programı kullanılarak simülasyon ve hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplama ve simülasyonlar için başlangıçta gerekli olan örgü parametreleri değerleri literatürde, Materials Project (Kocher ve ark., 2013) adlı web sitesinden elde edilmiştir. Bunun haricinde, yaptığımız literatür taramasında AsPdSe kristali ile ilgili sınırlı sayıda çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Bu çalışmalardan bir tanesi AsPdSe kristalinin de içinde yer aldığı geniş bir kristal grubunun incelenmesi şeklinde olup, eşit atomik üçlü bileşikler TP_nCh 'de ($T = Ni, Pd; P_n = P, As, Sb; Ch = S, Se, Te$) piktogram ve kalkojen atomlarının atom sırası araştırmasına dayalı bir çalışmadır (Foecker, 2001).

Bu kristal ile ilgili gerçekleştirilmiş diğer çalışmalar ise, daha çok jeolojik olarak ele alınabilecek çalışmalardır. Bu çalışmaların ilkinde bir altın madenindeki bu kristal cevherinin keşfi ile ilgili, yeni bir platin-grubu minerali üzerine yapılmış olan (Menez, 2017) çalışmadır. Diğeri ise AsPdSe kristalinin cevher karakterizasyonu ve altın ile olan yapısal benzerliklerinin incelendiği (Botelho, 2006) çalışmadır. Bu iki çalışmadan, AsPdSe kristalinin son yıllarda Brezilya'da bir altın madeninde bulunmuş yeni bir maden cevheri olduğu anlaşılmaktadır. Yeni ve farklı olan bu malzemenin yapısı henüz tam anlamıyla araştırılmış olmadığından, DFT ile bu malzemenin bazı fiziksel özelliklerini çalışarak literatüre kazandırmayı hedefliyoruz.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Katıların Sınıflandırılması ve Kristal Yapısı

Elementlerden oluşan katı, sıvı ve gaz bileşikler atomlar, moleküller ve iyonlardan meydana gelir. Madde süreksizdir. Ancak atomların, moleküllerin ve iyonların boyutları yaklaşık 1Å mertebesinde olduğundan madde sürekliliği gibi görünür. Maddeler atomların dizilişlerine göre yani fazlarına göre katı, sıvı, gaz ve plazma halinde bulunabilirler.

Katılar maddenin en düzenli halidir. Belirli sıcaklık, basınç ve hacimde atomlar arasında kuvvetli bağlar vardır. Atomlar, iyonlar ve moleküllerle bir arada tutulur. Belirli basınç ve sıcaklıkta hacim ve şekli sabittir. Sıvılarda katılara göre atomlar arası düzen daha azdır. Atomlar ve moleküller arası bağlar zayıftır ve daha düşük bir enerji ile koparılabilir. Belirli basınç ve sıcaklıkta hacimleri sabittir ancak belirli bir şekle sahip değildir ve buldukları kabın şeklini alabilirler. Gazlar yeterince soğutulursa veya katılar yeteri oranda ısıtılırsa madde sıvı hale gelir. Gazlar maddenin en düzensiz halidir. Moleküller arası bağlar oldukça zayıftır. Hem hacim olarak hem de şekil olarak buldukları kaba ayak uydururlar. Plazma hali ise, bir gaza enerji verilerek iyonlaştırılmasıdır. İyonlar ve serbest elektronlar birbirinden bağımsız hareket eder. Nötr atomlar da dahil olmak üzere hacim ve şekil olarak tutarsızdırlar. Evrende maddenin en yaygın görülen halidir.

Bir katı elektriksel kuvvetlerle birbirine bağlanmış atomların düzenli sıralanmasıyla oluşur. Katıyı oluşturan parçacıkların sayısı oldukça büyüktür. Yaklaşık olarak bir katıda cm^3 başına 10^{23} tane atom düşmektedir. Bu kadar çok etkileşen parçacıkları teorik olarak çalışmak imkansız olarak görülse de bu sorun katının simetri özelliği ile basite indirgenebilir.

Katılardaki moleküller sürekli olarak birbirine bağlanır ve sistemli katı yapısı oluşur. Katı yapılar; atomik düzene, bağlanma enerjisine, fiziksel ve kimyasal özelliklere, kristal yapının geometrik özelliklerine göre de sınıflandırılırlar (Aydoğan, 2014).

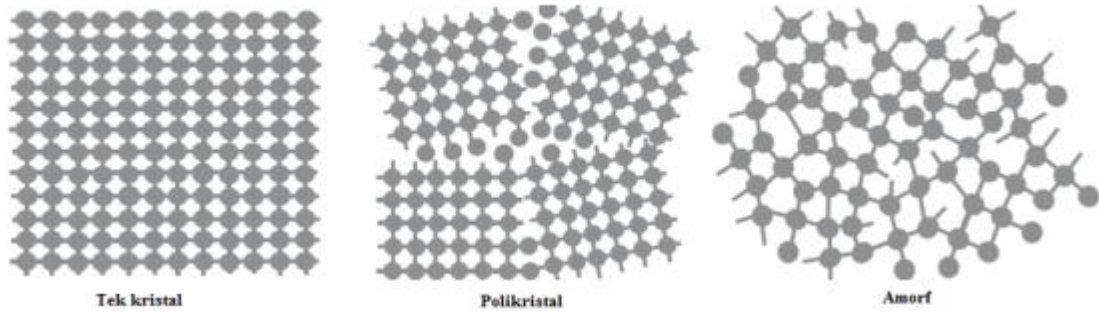
3.1.1. Kristal yapı

Katılar, atomların uzaydaki dizilişlerine göre kristal katılar ve amorf katılar (kristal olmayan) olarak iki gruba ayrılırlar.

Kristal katılar: Atom veya atom gruplarının düzenli olarak tekrar etmesine kristal katı denir. Yani kristal katılar, üç boyutlu uzayda atomların periyodik dizilişi ile oluşurlar. Elmas, sofr tuzu (NaCl) ve pırlanta kristal katılara örnek olarak verebilir. Kristal katılar da kendi aralarında tek kristal ve polikristal olarak iki ayrı kategoriye ayrılır.

Tek kristal, yapıdaki düzenli atomik dizilişin kristal boyunca sonsuza kadar devam etmesiyle oluşur. Polikristal yapılarda ise, bu düzenli diziliş birkaç Å(angstrom) veya birkaç cm'ye kadar olan bölgelerden oluşmaktadır.

Amorf katılar: Bazı katıları oluşturan atomlar, kısa ya da uzun mesafede bir atomik düzene sahip değildirler. Yani düzensiz (şekilsiz) katılara amorf katılar denir. Cam, teflon, polietilen ve seramik amorf katılara örnek olarak verilebilir. Amorf katılar homojen ve izotropiktirler. Kristal, amorf katı ve polikristal yapıların atomlarının dizilişi Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Atomik dizilişine göre katılar.

Kristalleri oluşturan geometrik desen ya da geometrik ağ yapısı örgü kavramı ile tanımlanır. Bir örgüde bulunan en yakın iki eş atom arasındaki mesafeye örgü sabiti veya örgü sabitleri denir. Örgü sabitleri "a (a_1), b (a_2), c (a_3)" ile gösterilir. Örgünün düğüm noktalarında bulunan atom veya atom gruplarına baz denir. Bazın kendini tekrarlamasıyla kristal oluşur (Kittel, 1996).



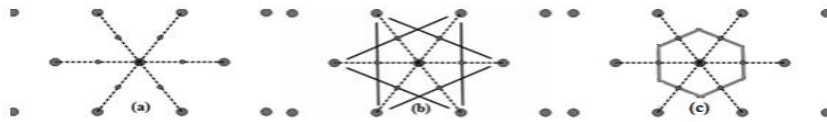
Şekil 3.2. Kristalin tanımı.

Kristal bir yapının tüm özelliklerine sahip en küçük yapıya birim hücre denir. Tüm kristali incelemek yerine birim hücreyi incelemek yeterlidir. Birim hücredeki atom sayısı örgü türünü belirler. Birim hücrede bir atom var ise basit örgü, birden fazla ise bileşik örgü olarak adlandırılır. Birim hücrede bulunan atomların sayısını bulmak için; birim hücrenin içinde bulunan atomun 1/1 i, yüzeyindeki atomun 1/2 si, kenardaki atomun 1/4 ü ve köşelerdeki atomun 1/8 i toplanarak elde edilir (Dede 2015).

3.1.2. Wigner-Seitz hücresi

Düz uzayda en küçük alana veya hacime sahip ve bütün simetri özelliğini gösteren ilkel hücreye Wigner-Seitz hücresi denir. Ters uzayda Brillouin bölgesine karşılık gelmektedir. Wigner-Seitz hücresini çizmek için;

- Bir örgü noktası seçilir ve bu örgü noktasına en yakın tüm örgü noktalarına doğrular çizilir
- Bu çizilen doğruların orta noktalarından her birine dik olan doğrular/ düzlemler çizilir
 - Orta noktalarından kesilen doğruların oluşturduğu geometrik yapı Wigner-Seitz hücresini verir. Bu yapı iki ve üç boyutlu olarak çizilebilir. Wigner-Seitz hücresi örgünün tümünü kaplar ve hiç boşluk kalmayacak şekilde uzayı doldurur.



Şekil 3.3. İki boyutta Wigner-Seitz ilkel hücresi a) merkezi noktanın belirlenmesi b) merkez atomun en yakın diğer atomlara doğru çizme c) çizilen doğruların orta noktalarının çizimi ve orta noktaların oluşturduğu en küçük alan.

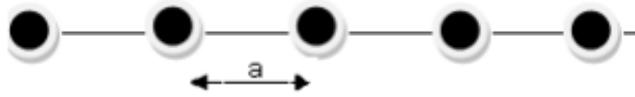
Bahsettiğimiz ilkel hücreye açıklık getirelim. İlkel hücre kristal öteleme işleminin tekrarlanması ile tüm uzayı doldurur. İlkel hücre, tekrarıyla kristali dolduran ve en küçük birim yapıdır. İlkel hücrenin sadece köşelerinde örgü noktası bulunur. İlkel olmayan hücreyi birim hücre olarak seçebiliriz. Her ilkel hücre bir birim hücredir ama her birim hücre bir ilkel hücre olmak zorunda değildir (Dikici, 1993).

3.1.3. Temel örgü türleri

3.1.3.1. Bir boyutlu örgü

Fizikte karmaşık, zor konuları ve problemleri anlayabilmek ve çözümlmek için bazen bir takım basitleştirici yöntem ve yaklaşımlara başvurulabilir. Fiziğin en önemli alanlarından olan Katıhal Fiziğinde de benzer basitleştirmeler uygulanabilir. 3 boyutlu gerçek kristalleri anlayabilmek için önce daha basit olan tek boyutlu örgüyü incelenebilir. Daha sonra iki boyutlu örgü ve ardından üç boyutlu örgünün incelenmesi konunun daha açık olarak anlaşılabilmesi için uygundur.

Bir boyutlu örgü, atomların aynı doğrultu boyunca belli aralıklarla dizilmesi ile oluşan örgü tipidir (Şekil 3.4.). İki atom arasındaki uzaklık örgü sabiti (a) olarak adlandırılır.



Şekil 3.4. Bir boyutlu örgü.

Örgü birimini, parçayı kendisine paralel olarak a'nın tam katlarında ötelesek bu parça kendisine özdeş bir parça ile üst üste gelir. Bu işleme öteleme işlemi denir. Bir boyutlu örgüde öteleme vektörü;

$$\vec{T} = n\vec{a} \quad (3.1)$$

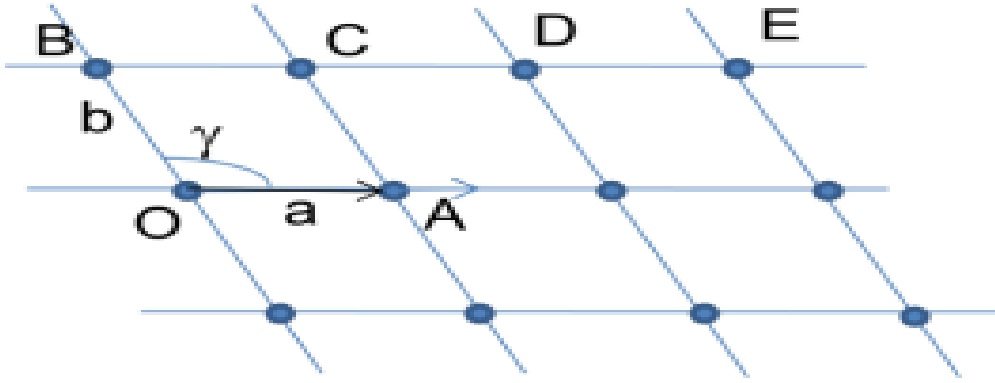
olarak ifade edilir. Burada n tam sayı, \vec{a} örgü vektörüdür.

3.1.3.2. İki boyutlu örgü

İki farklı doğrultu boyunca atomların yerleşmesi ile oluşan örgü tipidir. Burada öteleme vektörü;

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

olarak ifade edilir. n_1 ve n_2 tamsayı, \vec{a}_1 ve \vec{a}_2 örgü vektörleridir.



Şekil 3.5. İki boyutlu örgü tipi.

İki boyutlu örgü tipinde 4 tane kristal yapı ve bunlara ait olan 5 tane Bravais örgü türü vardır. Bunlar kare örgü, dikdörtgen örgü, eğik örgü, merkezi dikdörtgen örgü ve hegzagonal (altıgen) örgüdür.

Kare örgü: Eksen uzunlukları eşit ve eksenler arasındaki açı 90° dir.

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \quad \phi = 90^\circ$$

Dikdörtgen örgü: Eksen uzunlukları farklı ancak eksenleri arasındaki açı 90° dir.

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \quad \phi = 90^\circ$$

Eğik örgü: Eksen uzunlukları farklı ve eksenleri arasındaki açı 90° den farklıdır.

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \quad \phi \neq 90^\circ$$

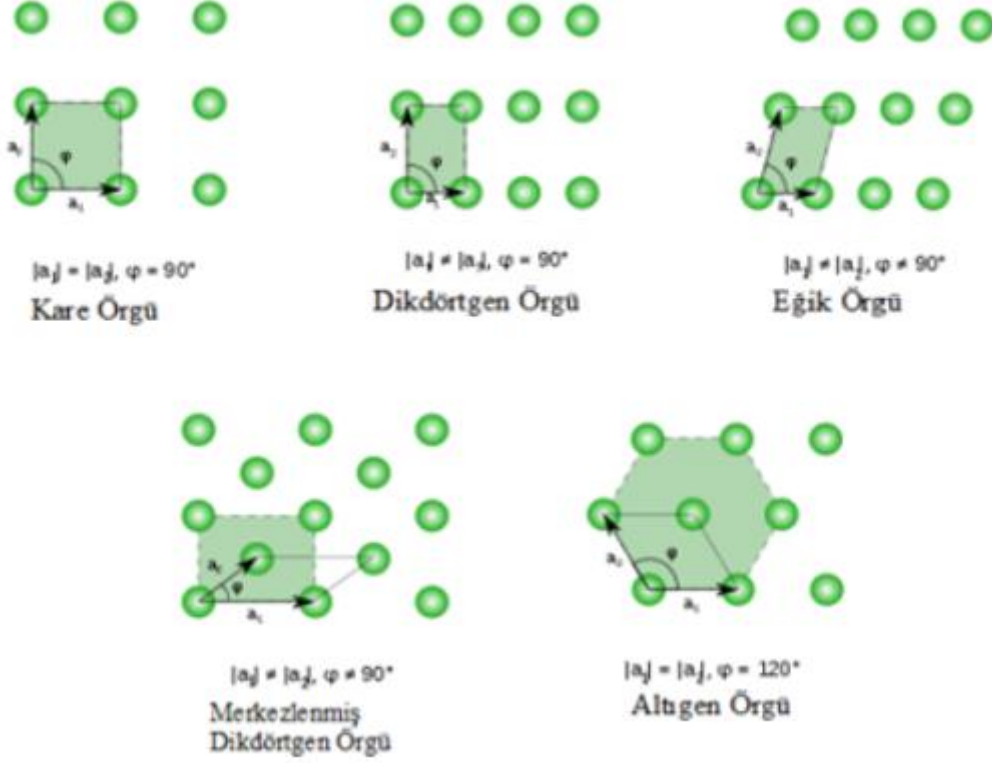
Merkezi dikdörtgen örgü: Merkezinde bir atom olan dikdörtgen örgüdür.

$$|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2| \quad \phi = 90^\circ$$

Hegzagonal (altıgen) örgü: Eksen uzunlukları eşit, eksenleri arasındaki açı 120° dir.

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \quad \phi = 120^\circ$$

Yukarıda açıklanan iki boyutlu örgü türlerinin görselleri (Şekil 3.6.) aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6. İki boyutlu uzaydaki örgü türleri (Dede, 2015).

3.1.3.3. Üç boyutlu örgü

Üç boyutlu uzayda öteleme vektörü;

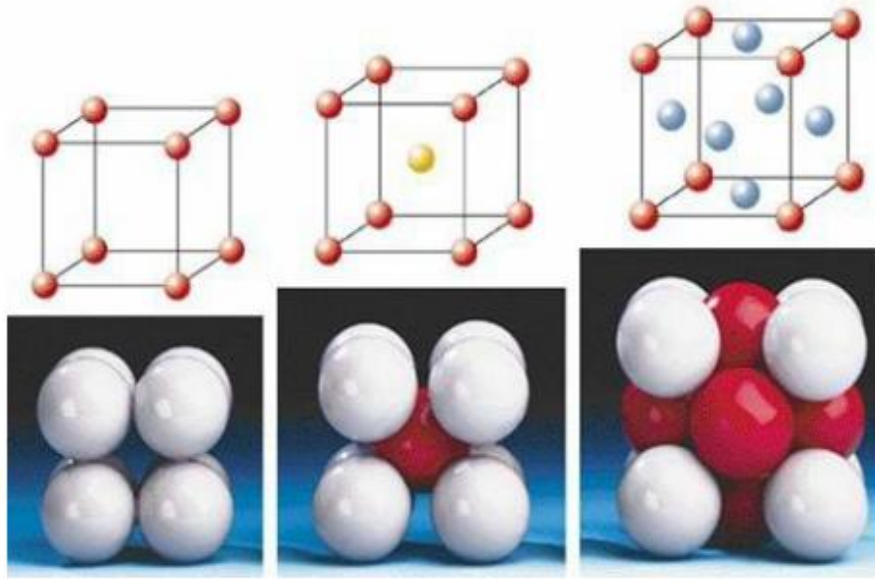
$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir. Burada n_1, n_2, n_3 tam sayı, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ üç boyutta örgü vektörlerini temsil eder.

Birim hücre parametrelerinin alabileceği farklı değerlere bağlı olarak, doğada bulunan bütün kristalleri temsil edebilmesi için birim hücrenin yedi (7) farklı şekil ve

büyükte olduğu görülür ve bu sisteme yedi (7) kristal sistemi denir. Fransız bilim adamı Bravais, atomların birim hücrenin sadece köşelerinde değil değişik konumlarında (yüzeylerinde, hacim merkezlerinde) da bulunmasıyla en fazla on dört (14) çeşit nokta örgü olduğunu ispatlamıştır. Bu on dört (14) çeşit nokta örgüye veya uzay örgüsüne Bravais örgüsü denir. Bunların her biri farklı birim hücre simetrisine sahiptir ve tamamında 32 nokta grubu ve 230 tane uzay grubu vardır (Aydoğan,2014).

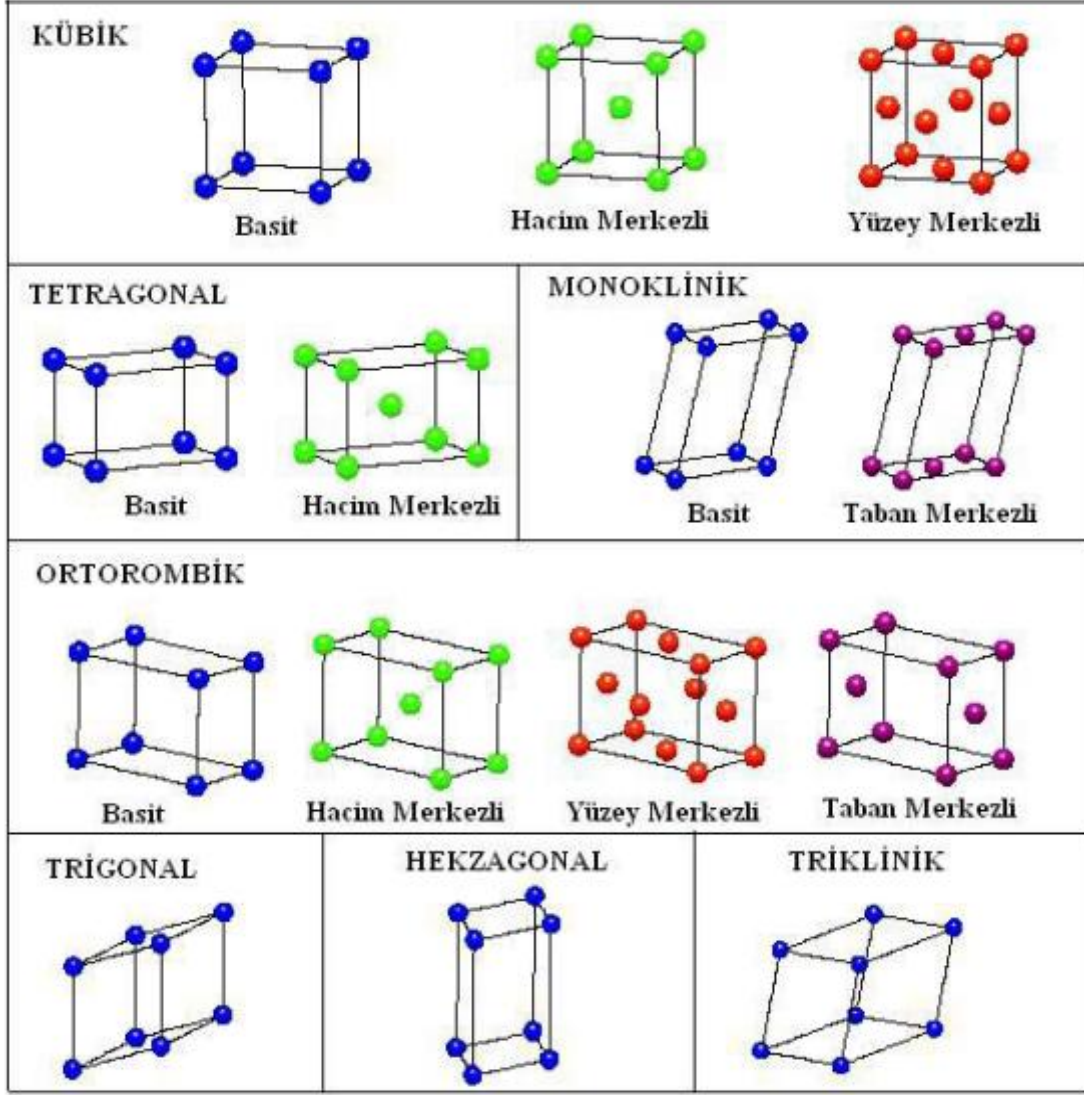
Bravais örgüleri kristal içindeki atomların farklı konumlarda yerleşmesiyle oluşur. Kristal içinde atomlar sadece köşelerde bulunursa basit örgü, hem köşelerde ve hem de yüzeylerde bulunursa yüzey merkezli örgü, köşelerde ve merkezde bulunursa hacim merkezli örgü ve sadece kristalin tavan ve tabanında ve köşelerinde bulunursa taban merkezli örgü adını alır. Aşağıdaki Şekil 3.7’de basit, yüzey merkezli ve hacim merkezli kübik örgüler verilmiştir. Şekil 3.8’de ve Çizelge 3.1’de kristal sistem ve bu kristal sistemdeki atomların farklı konumlarından dolayı oluşan 14 adet Bravais örgüsü verilmiştir.



Şekil 3.7. Basit örgü, hacim merkezli örgü, yüzey merkezli örgü.

Çizelge 3.1. Üç boyutta kristal sistemi ve Bravais örgüleri (Aydoğan, 2014)

Sistem	Eksen uzunlukları ve açılar	Bravais örgüsü
		1)basit
Kübik	Birbirine dik üç eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2)cisim merkezli 3)yüzey merkezli
Tetragonal	İkisi eşit olan birbirine dik üç eksen, $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4)basit 5)taban merkezli
Ortorombik	Birbirine dik eşit olmayan üç eksen, $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	6)basit 7)taban merkezli 8)cisim merkezli 9)yüzey merkezli
Rombohedral (Trigonal)	Aralarındaki açılar birbirine eşit, üç eşit eksen $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	10) basit
Hegzagonal (Altgen)	Aralarındaki açı 120° olan iki eşit eksen ve üçüncü eksen ilk ikisinin düzlemine dik, $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	11)basit
Monoklinik	Birbirine eşit olmayan üç eksen, eksenlerden ikisi birbirine dik değil, $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	12)basit 13)taban merkezli
Triklirik	Birbirine eşit olmayan üç eksen $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	14) basit



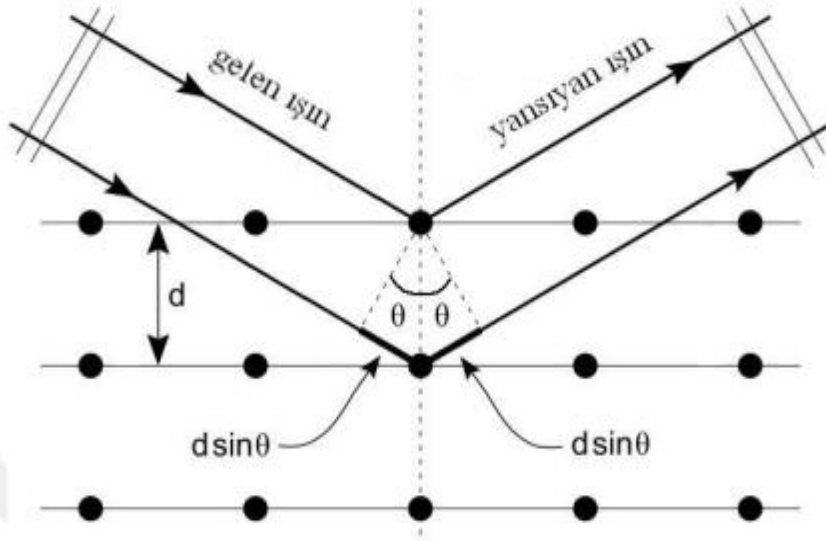
Şekil 3.8. Yedi kristal sistem ve Bravais örgü (Ece, 2017).

3.1.4. Kristallerde Bragg yasası ve ters örgü

3.1.4.1. Bragg yasası

Kristal yapıları, elektron, nötron ve fotonların kırınımları ile incelenir. Kırınım kristal yapısına ve dalga boyuna bağlıdır. Kristal yapının incelenmesinde havası boşaltılmış bir tüp içinde ısıtılan katottan çıkan elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılarak yüksek atom numaralı bir anot metaline çarptırılması sonucu oluşan X-ışınları da kullanılabilir. Bunun sebebi X-ışınlarının dalga boyu kristal yapıdaki atomlar

arasındaki mesafe ile aynı mertebede olmasıdır. X-ışınlarını mercekle büyütmek ve odaklamak mümkün değildir, bu yüzden atomlara direk olarak bakılmaz. Bundan dolayı kristal örgüyü oluşturan atomlardan yansıyan X-ışınlarının girişim etkileri dikkate alınır. Kristallerdeki kırınımına uğrayan demetler için W.L.Bragg tarafından açıklama yapılmıştır. Birbirine paralel olan örgü düzlemlerinin aralarındaki mesafe d kadar olsun. Komşu düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı $2d \sin \theta$ olur (Kittel, 1996).



Şekil 3.9. Elektromanyetik dalgaların kristal yapıda kırınımı

Komşu düzlemler arasındaki yol farkının tam katları, yapıcı girişim oluşturur. Yani yol farkı, λ dalga boylarının bir n tamsayısı katına eşit olduğunda yapıcı girişim gerçekleşir.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4 deki ifadeye Bragg Yasası denir. n bir tam sayıdır ve yansıyan ışının şiddetini belirler. $\lambda \leq 2d$ dalga boyları için sağlanabilen bir yasadır. Bragg Yasası örgünün periyodik oluşunun bir sonucudur.

3.1.4.2. Ters örgü

Bravais örgüsü gerçek uzayda öteleme simetrisine sahip bir uzay örgüsüdür. Bir kristalde elektronların hareketi hem gerçek uzayda hem de momentum uzayında (ya da

k uzayında) tanımlanır. Bu yüzden ters örgü ve ters uzay kavramları önemlidir. Ters örgü periyodik yapıların analitik olarak incelenmesinde kolaylık sağlar. Gerçek örgü ile ters örgü arasındaki ilişki, periyot ve frekans arasındaki ilişkiye benzer. Gerçek örgü vektörlerinin tersi olduğu için, ters örgü vektörleri olarak adlandırılır. Gerçek örgü vektörlerinin birimi "uzunluk" boyutunda iken ters örgü vektörlerinin birimi "1/uzunluk" boyutundadır. Gerçek örgüde olduğu gibi ters örgüde de birim hücre vardır. Ters örgüdeki birim hücreler Brillouin bölgesi olarak adlandırılır.

Gerçek uzayda örgü vektörleri \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 iken ters uzayda örgü vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ şeklinde ifade edilir. Ters uzayda öteleme vektörü aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\vec{G} = t_1 \vec{b}_1 + t_2 \vec{b}_2 + t_3 \vec{b}_3 \quad (3.5)$$

Burada t_1, t_2 ve t_3 tamsayıları ifade etmektedir. \vec{G} vektörüne ise ters örgü vektörü denir. Ters örgüde her bir nokta kristal içindeki bir düzlem takımına karşılık gelir ve karşılık geldiği düzlem takımının yönelimi hakkında bilgi verir. Yani her gerçek örgünün bir ters örgüsü vardır (Aydoğan,2014).

Bütün kristallere ait gerçek örgü vektörleri ile ters örgü vektörleri birbirine dönüştürülebilir. Gerçek uzaydaki kristal örgünün eksen vektörleri \vec{a}_1, \vec{a}_2 ve \vec{a}_3 yerine ters uzayda kristal örgünün eksen vektörleri $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ ise;

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.6)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_2 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.7)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_3 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Tanımlanan her bir ters vektör, kristal örgünün diğer iki eksenine dik olur. Bunu formülize edecek olursak;

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.9)$$

Burada $i = j$ ise $\delta_{ij} = 1$ ve $i \neq j$ ise $\delta_{ij} = 0$ dir.

3.1.5. Brillouin bölgesi ve Brillouin bölgesindeki özel k noktaları

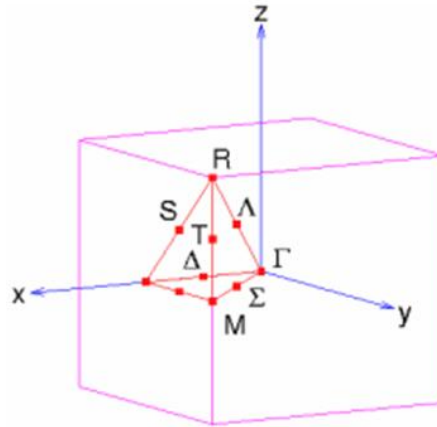
Brillouin bölgesi ters örgünün bir Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Yani gerçek örgüde Wigner-Seitz hücresi ters örgüde Brillouin bölgesidir. Ters örgünün orjininden çizilen ve ters örgü vektörlerini ortadan kesen düzlemlerin oluşturduğu en küçük hacime birinci Brillouin bölgesi denir.

Kristal yapılarıdaki hesaplamalar için dalga vektörünün periyodik fonksiyonunun Brillouin bölgesinde integralinin alınması gerekmektedir. Bu integralin alınabilmesi için fonksiyonun her bir noktadaki değerinin bilinmesi gerekir. Kristal yapılarda sonsuz sayıda elektron olduğundan sonsuz sayıda da k noktası bulunur. Bu durum hesaplamaları imkânsız hale getirmektedir. Fakat elektronik dalga fonksiyonunun değeri kristalin simetri özelliklerinden dolayı birçok k noktalarında aynı olacağından birçok k noktasının integralini almaktansa bir tek k noktasının integralini almak daha kolay ve yeterli olacaktır (Ece, 2017).

3.1.6. Yüksek simetri noktaları

Şekil 3.10'daki basit küp için yüksek simetri noktaları gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde;

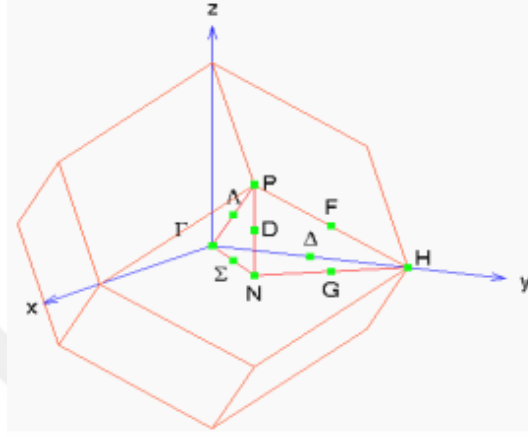
Γ (0,0,0) X (1/2,0,0) M (1/2,1/2,0) R (1/2,1/2,1/2) Δ (1/4,0,0) Σ (1/4,1/4,0) şeklindedir.



Şekil 3.10. Basit kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

Cisim merkezli kübik yapıdaki örgü için birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları Şekil 3.11'deki gibi gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatlarının ters örgüdeki gösterimi;

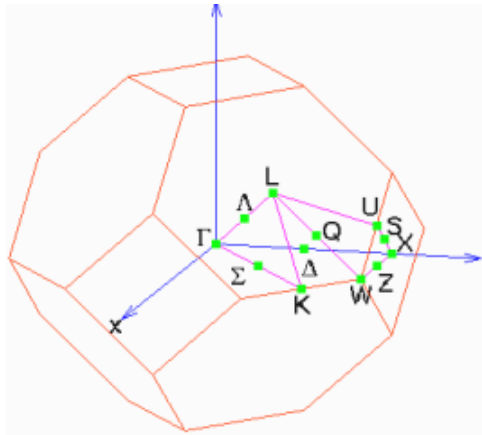
Γ (0,0,0), H (1/2,-1/2,1/2), P (1/4,1/4,1/4) N (0,0,1/2) Δ (1/4,-1/4,1/4) şeklindedir.



Şekil 3.11. Cisim merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

Yüzey merkezli kübik yapıdaki örgü için birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktaları Şekil 3.12'de gösterilmiştir. Bu noktaların koordinatları ters örgüde gösterimi (Deligöz, 2007);

Γ (0,0,0), X (1/2,1/2,0), L (1/2,1/2,1/2) W (3/4,1/2,1/4) Δ (1/4,1/4,0) Σ (1/4,1/4,1/4) şeklindedir.



Şekil 3.12. Yüzey merkezli kübik yapı için birinci Brillouin bölgesinde yüksek simetri noktalarının gösterilmesi.

3.1.7. Kristallerde simetri ve nokta grupları

Simetri; şayet bir örgü bir operatöre uygun bir işlemde sonra değişmez kalıyorsa, örgü bu işleme göre simetriktir denir. Katıların fiziksel, elastik, elektriksel, manyetik ve termal özelliklerinin çoğu kristal örgünün simetri özelliklerine bağlıdır. Bu yüzden simetri kristal katılarda oldukça önemlidir. Kristaller için beş tane simetri işlemi vardır. Bunlar:

- a) Öteleme simetri işlemi
- b) Yansıma simetri işlemi
- c) Dönme simetri işlemi
- d) İnversiyon (tersinme) simetri işlemi
- e) Dönme + yansıma simetrisi işlemidir. Tüm bu işlemler sonucu örgü değişmeden kalır.

Daha önce bahsettiğimiz yedi kristal sistemi ve on dört Bravais örgüsü; bu beş simetri işlemleri ile beraber 32 kristal sınıfı oluşturmaktadır. Bu 32 kristal sınıfına nokta grubu (kristal simetri grubu) denir. Başka bir tanım yapacak olursak; bir noktayı (atom ve molekül) kendisi ile çakıştıran simetri öğelerinin oluşturduğu gruba nokta grubu denir. Öteleme dışındaki simetri öğeleri nokta grubunu oluşturur. Nokta grupları da uzay gruplarına ayrılır. Bir atom veya molekülü eşlenik noktalara taşıyan simetri öğelerinin oluşturduğu gruba uzay grubu denir. Nokta grubu ile öteleme simetri işleminin birleşimi uzay grubunu oluşturur. Toplam 230 çeşit uzay grubu vardır. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler mutlaka bu 230 uzay grubunun birinde kristalleşirler.

3.1.8. Miller indisleri

Uzayda bir kristal düzlem aynı doğrultu üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Bir örgünün cebirsel ifadesini yapabilmek için, bir örgüde düzlem ve doğrultuların tanımlanması gerekir. Bu tanımlanma kristalde miller indislerinin (hkl) kullanılmasıyla yapılır.

Düzleme ait miller indisleri (hkl) şeklinde parantez ile ve doğrultulara ait miller indisleri ise [hkl] şeklinde köşeli parantez ile gösterilir. Miller indislerini belirlerken iki kurala uyulur. Bunlar;

a) Düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar eksenler cinsinden yazılır. Yani bir x,y,z düzlemini kesen örgü eksenleri $a(a_1)$, $b(a_2)$, $c(a_3)$ cinsinden yazılır. Bu eksenler ilkel hücrenin veya ilkel olmayan hücrenin eksenleri olabilir.

b) Bu sayıların tersleri alınır ve bölümlerinin sonucu tam sayı değilse, her bir terim en küçük tamsayıyı elde edilene kadar bir sayıyla çarpılır ve uygun payda eşitlemesi yapılarak en küçük tamsayı elde edilecek biçimde indirgeme yapılır.

Örneğin; eksenlerin kestiği noktalar sırası ile 2, 3, 2 olsun. Bu sayıların tersleri alınır. $1/2$, $1/3$, $1/2$ olur. Tamsayı olması için hepsini 6 ile çarparsak; (323) düzlemini elde ederiz.

Miller indisleri aslında düzlemin bir eksenini kestiği noktaların orijine olan uzaklıkların tersidir. Eğer bir düzlemi eksen noktaları negatif bölgede kesiyorsa sayının üzerine çizgi (-) işareti konulur.

3.1.9. Katıların bant yapısı

Bant yapısı, kristal yapıları ve kristal bağlanmaları (metalik, kovalent, iyonik vs.) ile fiziksel özellikleri arasında bir ilişki kurar. Bir kristalin metal, yalıtkan ve yarıiletken olduğu bant yapısına bakarak belirlenebilir.

İki özdeş atom ele alındığında ve bu atomlar birbirlerinden çok uzaktalarsa etkileşmeleri imkânsızdır ve elektronik enerji seviyeleri yalıtılmış atomlarınkı gibi düşünülebilir. Ancak bu iki özdeş atom birbirlerine yaklaştırıldığında atomların dış orbitalleri üst üste gelmeye başlar. Bunların arasındaki etkileşme oldukça kuvvetli olduğundan enerji seviyelerinde yarılmalar görülür. Buradan anlaşıldığı üzere atomlar arasındaki etkileşim, uzaklığın karesi ile ters orantılıdır. İki atom için görülen bu durum çok sayıda atomlar katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde de oluşur. Oluşan bu izinli seviyeler arasındaki fark o kadar küçük olur ki artık sürekli bir bant yapısı gibi düşünülür.

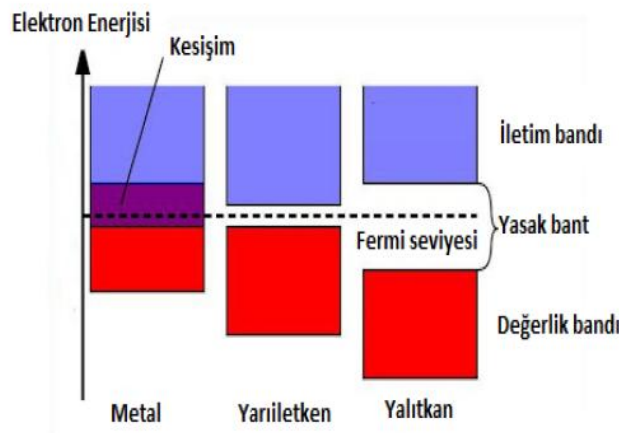
Elektronlar enerji seviyelerine göre sıralanırken düşük enerji seviyelerinden yüksek enerji seviyelerine doğru sıralanırlar. Tam dolu olan enerji seviyeleri kor bölgede bulduklarından atoma çok sıkı bağlıdırlar. Tam dolu olmayan enerji seviyeleri ise katının birçok özelliğinin belirlenmesinde rol oynar.

Elektronlarla doldurulan banda değerlik (valans) bandı, elektronların geçebileceği izinli boş banda ise iletkenlik bandı denilir. İletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki elektronların bulunma ihtimalinin olmadığı aralığa ise yasak band (E_g) aralığı denir.

Yarı iletken ve yalıtkanlarda değerlik bandı ile iletim bandı metallerde olduğu gibi kesişmezler. Metallerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı üst üste çakışık haldedir, yani bu iki bant arasında yasak bant aralığı bulunmaz.

Yarı iletken malzemelerde bu aralık 0-4 eV arasında değişmektedir. Yalıtkanlarda ise yasak bant aralığı 4 eV' den büyüktür. Şekil 3.13'te metal, yarı iletken ve yalıtkanlara ait bant yapısı gösterilmektedir.

Metaller, izinli durumları fazla olduğundan çok iyi iletkenlerdir. Şekil 3.13'te görüldüğü gibi Fermi enerjisi seviyesi (E_f) izinli bant aralığında bulunur. Fermi enerji seviyesi yasak bant aralığında bulunmaktadır. Yarı iletkenlerde yasak bant aralığı yalıtkanlara göre daha az olduğundan elektronlar iletim bandına geçebilirler. Ancak yalıtkanlarda yasak bant aralığı çok büyük olduğu için elektronlar iletim bandına geçemezler ve iletkenlik özelliği göstermezler.



Şekil 3.13. Metal, yarı iletken ve yalıtkanlarda band yapısı.

4. ÇOK PARÇACIK PROBLEMİ

Bir katı kristalin yapısında çok fazla parçacık vardır. Bu parçacıklar da elektron ve pozitif iyonlardan oluşur ve sürekli etkileşim içindedirler. Bir kristal katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için elektronik yapılarının belirlenmesi gerekir. Kristalde çok fazla elektron ve iyon olduğundan elektronik yapının belirlenmesi oldukça zordur hatta imkansızdır. Çünkü hesaba katılması gereken oldukça çok sayıda elektronun olmasının yanında, bir de elektron-elektron etkileşiminin etkisinin de hesaba katılması gerekmektedir. Elektronların de Broglie dalga boyu ile aralarındaki ortalama mesafe karşılaştırılabilir olduğunda kuantum etkiler ortaya çıktığından, madde içindeki elektronları tanımlamak için kuantum mekaniğinin yasalarını kullanmak gerekmektedir. Ayrıca elektronların sayısı arttıkça, birbirleriyle olan etkileşimleri hızla karmaşıklaşmaktadır. Sonuç olarak madde içindeki elektron sistemi bir kuantum sistemi olarak ele alınmak zorundadır (Akkuş, 2007). Temel durum enerjisi zamandan bağımsızdır. Böyle bir sistemin özellikleri, zamandan bağımsız Schrödinger (1926) dalga denklemi;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.1)$$

ile ifade edilir. Burada \hat{H} çok parçacık sisteminin hamiltoniyeni, ψ çok parçacık dalga fonksiyonu ve E sistemin toplam enerjisidir. Elektron ve iyonlardan oluşan çok parçacıklı bir sistemin Hamiltoniyeni açık olarak yazıldığında,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_i + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ii} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ext} \quad (4.2)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte birinci ve ikinci terim sırası ile elektron ve iyonların kinetik enerjilerini verir. Geri kalan dört terim ise sırasıyla elektron-elektron, iyon-iyon, elektron-iyon etkileşmeyi ve dışarıdan sisteme uygulanan potansiyeli ifade eder. Bu terimleri açık olarak ifade edelim. Burada atomik birimlerde , $m_i = m_e = e = h = 1$ olmak üzere;

Elektronların kinetik enerjisi

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4.3)$$

İyonların kinetik enerjisi;

$$\hat{T}_i = \sum_j^M -\frac{1}{2} \nabla_j^2 \quad (4.4)$$

Elektron – elektron etkileşim enerjisi;

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.5)$$

iyon – iyon etkileşim enerjisi;

$$\hat{V}_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_\alpha - R_\beta} \quad (4.6)$$

elektron iyon etkileşimi;

$$\hat{V}_{ei} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1} \sum_{\alpha=1} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (4.7)$$

Ve sistemi oluşturan tüm parçacıkların dış alandaki enerjisi;

$$\hat{V}_{ext} = (r_1, r_2, r_3 \dots r_N; R_1, R_2, R_3 \dots R_M) \quad (4.8)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadeler Schrödinger denkleminde yerine yazıldığında, tek elektronlu sistem için Schrödinger denkleminin çözümü mümkündür. Fakat daha çok elektron içeren sistemler için bu denklemin çözümü çok zordur hatta imkansızdır. Bunun için bazı yaklaşımlar oluşturulmuştur. Bu yaklaşımların bazılarını açıklayalım.

4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Çok cisim problemini daha basit hale getirmek için ilk kolaylaştırıcı katkı Born-Oppenheimer (1927) tarafından yapılmıştır. Aynı zamanda bu yaklaşım adiyabatik yaklaşım olarak da bilinir. Elektronlar iyonlara göre çok hafiftirler ($\frac{m_p}{m_e} = 1836.152$). Elektronların hızı ile iyonların hızı karşılaştırıldığında, elektronlar iyonlara göre daha hızlı hareket ederler. Elektronlar iyonlardan hafif ve hızlı olduğundan, bu yaklaşıma göre, iyonlar elektronların anlık pozisyonlarından değil, olsa olsa elektronların ortalama

hareketlerinden etkilenirler. Başka bir ifade ile söyleyecek olursak; iyonlar ancak kendilerini çevreleyen bütün elektronların oluşturduğu ortalama alan etkisinde olurlar.

Bu yaklaşım, iyonları, kararlı parçacıklar olarak ele aldığından iyonları hareketsiz olarak kabul eder ve kinetik enerjileri sıfır alınabilir. İyonların kararlı (düzenli) olması iyon-iyon etkileşiminin sabit olacağı anlamına geldiği için bu etkileşim uygun bir referansla sıfır olarak seçilebilir. Ayrıca kristalin dış alan içindeki enerjisini sıfır kabul edersek "Eş. 4.2" ile verilen hamiltoniyen, elektron hamiltoniyenine dönüşür ve üç terime indirgenmiş olur. Sonuç olarak;

$$\hat{T}_i = \hat{V}_{ii} = \hat{V}_{\text{ext}} = 0$$

Olduğundan hamiltoniyen sadece elektronlara bağlı olarak, elektronik hamiltoniyen şeklinde aşağıda gösterildiği gibi yazılır.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (4.9)$$

Bu ifade "Eş. 4.2" deki denkleme göre daha sadedir. Fakat hala çözülemeyecek kadar karmaşık bir denklemdir. Bu denklem çok elektronlu sistemler için çok fazla değişken içerdiği için, bu denklemin çözümü için başka yaklaşımlardan faydalanılır.

4.2. Hartree Yaklaşımı ve Öz-Uyumlu Alan

"Eş. 4.9" daki elektronik hamiltoniyen kullanılarak elektronlar sistemi için Schrödinger dalga denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (4.10)$$

Born ve Oppenheimer tarafından elektronik dalga denklemine dönüştürülen Schrödinger dalga denkleminin çözümüne bir katkı da Hartree (1928) tarafından yapıldı. Hartree yönteminde öz-uyumlu alan olarak adlandırılan ortalama bir alan kullanılarak çok-elektron Schrödinger dalga denklemi, tek-elektron Schrödinger dalga denklemine dönüştürüldü. Hartree yönteminde etkileşen elektronlar yerine etkileşmeyen elektronlar dikkate alınır. Elektronların birbiriyle etkileşmediği kabul edildiğinden, elektron elektron etkileşim terimi olan $\hat{V}_{ee} = 0$ olarak kabul edilir. Göz ardı edilmiş olan elektron etkileşimleri ise hesaba öz-uyumlu alan terimiyle katılır. Bir elektronlar sisteminde, herhangi bir elektron ele alınmış olsun. Bu elektron diğer tüm

elektronlar ve iyonlar tarafından etkilenecektir. Bu elektronun o andaki konumunda, diğer tüm elektronların oluşturacağı alan, bu elektronun potansiyel enerjisi olan ϕ_i terimiyle gösterilebilir. Bu ϕ_i potansiyeli sadece diğer elektronlara bağlı olmayıp, söz konusu olan elektronun da hareketine bağlı olduğundan, bu değer öz-uyumlu alan olarak adlandırılır. Burada çok elektron dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonun çarpımı olarak yazılır, sistemin toplam enerjisi ise tek tek elektronların enerjilerinin toplamı olarak yazılır. Dalga fonksiyonu ve toplam enerji:

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_i^N \psi(\vec{r}_i) \quad (4.11)$$

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (4.12)$$

Öz uyumlu alan kullanılarak çok elektron dalga fonksiyonuna tek elektron dalga fonksiyonuna indirgeyen Hartree denklemi;

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{d\vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i)\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i) \quad (4.13)$$

şeklinde yazılır. Öz-uyumlu alan kullanılarak çok-elektron problemini tek-elektron problemine indirgemeyi başaran Hartree yönteminin bazı eksikleri vardır. Bunlardan ilki, Hartree denkleminde iki elektronun yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan değiş-tokuş enerjisinin ihmal edilmesi, diğeri de elektronların birer fermiyon olduğunun göz ardı edilmesidir. Hartree'nin yazdığı dalga fonksiyonu denkleminde herhangi iki değişken yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmez, yani simetrik kalır ve bu durum Pauli dışarlama ilkesine uymaz. Çünkü Pauli dışarlama ilkesine göre bu durumda elektronik dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Çünkü fermiyonlar aynı kuantum sayılarına sahip olamazlar.

4.3. Hartree-Fock Yöntemi, Slater Determinantı ve Değişim Enerjisi

Hartree yönteminin Pauli dışarlama ilkesini sağlamaması üzerine, Hartree-Fock yöntemi ile yeni bir yaklaşım yapılmıştır. Çünkü gerçek elektronik dalga denkleminin anti-simetrik olması gerekir. Bu yaklaşıma göre, elektronik dalga fonksiyonu, elektronik orbitallerin anti-simetrik çarpımı olarak yazılır (Akkuş, 2007). Hartree yöntemine ek olarak Pauli dışarlama ilkesini hesaba katar.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\vec{r}_1 s_1) \psi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) - \psi_1(\vec{r}_2 s_2) \psi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\vec{r}_N s_N) + \dots] \quad (4.14)$$

"Eş. 4.14" teki dalga denkleminde iki elektron yer değiştirdiği zaman işaret değişimi olur ve Pauli dışarlama ilkesi sağlanmış olur. Dalga fonksiyonunun anti-simetrik hali Slater (1951) tarafından $N \times N$ boyutunda determinant olarak verilmiştir.

$$\Psi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2 \dots \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \psi_N(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (4.15)$$

Bu ifade Slater determinatı olarak bilinir. Bu durumda Hartree denkleminin eksik terimi olan değiş-tokuş enerjisini de içine alacak şekilde tekrar yazılırsa Hartree-Fock denklemi elde edilir:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \psi_i(\vec{r}_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2 d\vec{r}_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_i) - \sum_j \int \frac{e^2 d\vec{r}_j d\vec{r}_j'}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_j^*(\vec{r}_j') \psi_i(\vec{r}_j') \psi_j(\vec{r}_j) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (4.16)$$

Bu denklemin Hartree denkleminden farkı eşitliğin sol tarafındaki negatif işaretli bir değişim terimidir.

Hartree-Fock yaklaşımı etkileşmeyen elektronlar sistemleri için geçerlidir ancak gerçekte elektronlar birbirleriyle etkileşim içindedir. Bu nedenle Hartree-Fock yaklaşımında göz ardı edilen bu etkileşim enerjisine korelasyon enerjisi denir. Korelasyon enerjisi sistemin enerjisi ile Hartree-Fock yaklaşımının yardımıyla elde edilen sistemin enerji arasındaki farka eşittir. Formülize edecek olursak;

$$E_C = E_0 - E_{HF} \quad (4.17)$$

Burada E_C = Korelasyon enerjisi , E_0 = Sistemin taban durum enerjisi , E_{HF} = Hartree-Fock enerjisi dir. $E_{HF} \geq E_0$ olduğundan korelasyon enerjisi $E_C \leq 0$ dir.

4.4. Thomas-Fermi Teorisi Dirac Değişim Enerjisi

Çok elektronlu sistemlerin çözümüne yeni bir katkıda L.Thomas (1927) ve E.Fermi (1928) tarafından verilmiştir. Thomas-Fermi teorisinde çok-elektron dalga

fonksiyonu yerine temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılır. Bu teori ile birlikte Yoęunluk Fonksiyoneli Teorisinin temelleri atılmıştır. Thomas-Fermi teorisinde diğer tüm terimler elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli şeklinde ifade edilmiş ve toplam enerji bu yolla hesaplanmıştır. Bu yaklaşımda elektronlar bağımsız parçacıklar olarak dūřünölmüřtür. Thomas-Fermi denkleminde değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi dikkate alınmadığından sınırlandırılmıştır. Ancak daha sonra bu teoriye değiş-tokuş değişim terimi Dirac (1930) tarafından eklenmiştir ama birçok uygulamada doğru sonuç vermemiştir (Akkuř, 2007).



5. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin temeli 1927’de Thomas-Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) denklemlerine dayanmaktadır. Çok parçacık problemini çözmek için kullanılan bir yöntemdir. Aynı zamanda katıların, molekül ve atomların elektronik yapılarını hesaplayabilen başarılı bir teoridir.

Born-Oppenheimer, Hartree, Hartree-Fock ve diğer yaklaşım metotlarda temel değişken olarak dalga fonksiyonunu kullanırken Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi temel değişken olarak elektron yoğunluğunu esas alır. Elektron yoğunluğunun temel değişken olarak kullanılması, işlemleri daha da kolaylaştırır. Çünkü dalga fonksiyonunun serbestlik derecesi birden fazla olduğu için çözüm zordur ama elektron yoğunluğunun serbestlik derecesi bir olduğu için çözüm daha da kolaydır.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT); metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durum özelliklerini tanımlamak için kullanılan başarılı bir yaklaşımdır. Malzemenin özelliklerini kuantum mekanik yasalardan yararlanarak keşfetmeyi amaçlar. Temel değişken olarak kullanılan elektron yoğunluğu sadece konuma bağlı olduğundan DFT çok büyük sistemleri bile hesaplar. DFT çok-elektron sistemini hesaplarken tek-elektron sistemini değil sistemin bütün elektronlarını ele alır. Schrödinger Denklemleri yerine Kohn-Sham Denklemleri çözülür. Bu teoremin sonuçları kesin değil, yaklaşıktır.

5.1. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn iki önemli teorem öne sürüp bunların ispatını yapmışlardır.

Bu teoremlerin birincisi; *“Bir $v(\vec{r})$ dış potansiyelindeki elektronlar sistemi için bu dış potansiyel bir sabit ile, $n(\vec{r})$ temel durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenir.”*

Bilindiği üzere bir fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üreten bir kuraldır. Fonksiyonlar, bir skalere eşit olan sabit fonksiyonlar hariç, x , y , z vb. gibi bir değişkene bağlıdırlar. Fakat fonksiyoneller başka bir fonksiyona bağlıdırlar. Birinci teorem bize taban-durum dalga fonksiyonu ile taban-durum elektron yoğunluğu arasındaki bir eşleşmenin olduğunu söyler. Yani $n(\vec{r})$ fonksiyonu elektron yoğunluğu olarak alınırsa taban-durum enerjisi $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli şeklinde ifade edilir. Birinci teoremin diğer bir sonucu ise; üç uzaysal değişkene bağlı bir dalga fonksiyonu yerine yalnızca üç uzaysal değişkene bağlı tek bir fonksiyon olan elektron yoğunluğu ile Schrödinger denkleminin çözülmesinin mümkün olmasıdır (Scholl ve Steckel, 2012).

İkinci teorem ise; *“Tüm elektron sistemler için, $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olan bir $E[n(\vec{r})]$ evrensel fonksiyonel tanımlanabilir. Temel durum enerjisi, verilen bir $v(\vec{r})$ dış potansiyeli için global minimumdur ve enerji fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ yoğunluğu temel durum yoğunluğudur.”*

İkinci teoreme göre $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına temel durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları başka yollarla belirlenebilir. (Akkuş, 2007).

Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyelin etkisi ile hareket eden keyfi bir sayıdaki elektron grubu için elektronik hamiltoniyenin ifadesi:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \quad (5.1)$$

şeklindedir. Buradaki terimlerin açık halini yazalım:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \vec{\nabla}\psi^*(\vec{r})\vec{\nabla}\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (5.2)$$

$$\hat{V} = \int v(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad (5.3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}')\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r})d\vec{r}d\vec{r}' \quad (5.4)$$

Buradaki elektron yoğunluğu ise,

$$n(\vec{r}) = (\psi, \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\psi) \quad (5.5)$$

şeklinde ifade edilir. ψ , $n(\vec{r})$ 'nin fonksiyoneli olduğundan kinetik ve etkileşim enerjileri de elektron yoğunluğunun fonksiyoneli dirler.

$$F[n(\vec{r})] = (\psi, (T + V_{ee})\psi) \quad (5.6)$$

Buradaki $F[n(\vec{r})]$, herhangi bir sayıda parçacık ve dış potansiyel için geçerli olan evrensel bir fonksiyondur. Bu fonksiyoneli kullanarak elektron yoğunluğunun temel durum enerjisini ve durum yoğunluğunu hesaplayabiliriz.

5.2. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn ve Sham (1965) çok-elektron sistemleri için, değişim ve korelasyon etkilerini de içeren, Hatree Fock denklemlerine benzer öz uyumlu denklemler için bir formülasyon verdiler. Bu formülasyonlarda reel ve etkileşen bir elektronlar sistemi, etkileşmeyen hayali bir sisteme dönüştürülerek elektronlar etkin bir potansiyelde hareket ettirilir. Bu potansiyel Kohn-Sham tek parçacık potansiyelidir.

Kohn-Sham etkileşmeyen sistemi göz önüne almıştır. Bu sistemin temel değişkeni olan elektron yoğunluğu;

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (5.7)$$

bu denklemin etkin potansiyeli;

$$V_{\text{etk}}[n(\vec{r})] = V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (5.8)$$

ve

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V_{\text{etk}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (5.9)$$

olarak ifade edilir. Yazılan bu denklemler (5.7), (5.8), (5.9) denklemleri Kohn-Sham denklemleridir. Tüm denklemler elektron yoğunluğu cinsinden yazılmıştır.

Kohn-Sham denklemlerinde tahmini olarak bir elektron yoğunluğu öncelikle belirlenir. Daha sonra bu elektron yoğunluğuna bağlı olarak dalga fonksiyonu elde edilir. Elde edilen dalga fonksiyonu “Eş. 5.7” de yerine yazılarak yeni elektron yoğunluğu hesaplanır. Elde edilen elektron yoğunluğu ile denklemden kullanılan elektron yoğunluğu arasındaki fark ihmal edilecek düzeye gelinceye kadar bu işlem devam eder. Bulunan elektron yoğunluğu ile toplam enerji hesaplanır (Soyalp, 2006).

5.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Oluşturma Yöntemleri

Kohn-Sham denklemlerinde değiş-tokuş ve korelasyon terimi bilinmemektedir. Değişim ve korelasyon terimlerini bulmak için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Sıklıkla kullanılan yoğunluk oluşturma yaklaşımları, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) ve Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)'dır. Bu tez çalışmasında basit kübik AsPdSe kristalinin fiziksel ve yapısal özelliklerini incelerken iki yaklaşım da kullanılmıştır.

5.3.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation (LDA)) değiş-tokuş korelasyon enerjisi (E_{xc}) sabit yoğunluklu elektron sistemindeki çok-elektron etkileşmelerine ait bilinen sonuçları kullanır. LDA yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilir ve her noktadaki elektronun, çevresindeki aynı yoğunluklu diğer elektronlarla aynı çok cisim etkileşmeye maruz kaldığı varsayılır. Bu yöntem, elektron yoğunluğunun yani birim hacimdeki elektron sayısının uzay boyunca değişmez kaldığı şartlarda da ele alınır. O zaman tüm sistemin değiş-tokuş korelasyon enerjisi, bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali olarak verilir. LDA'daki değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n) \quad (5.10)$$

şeklinde ifade edilir. Bu denklemdeki $\epsilon_{xc}(n)$ ifadesi her bir elektronun değişim korelasyon enerjisidir.

$$\epsilon_{xc}(n) = \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n) \quad (5.11)$$

Burada $\epsilon_x(n)$ değiş-tokuş enerjisi, $\epsilon_c(n)$ korelasyon enerjisini temsil eden ifadelerdir.

5.3.2. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA)

Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation (GGA)), değiş-tokuş korelasyon enerjisinin belirsizliğinde kullanılan diğer bir

yaklaşımıdır. GGA yaklaşımında, elektron yoğunluğunun yani birim hacimdeki elektron yoğunluğunun uzay boyunca sabit olmadığı şartlarda ele alınır. Yani uzaysal değişim ve homojen olmayan hidrojen gazı baz alınarak hesaplamalar yapılır. GGA'daki değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (5.12)$$

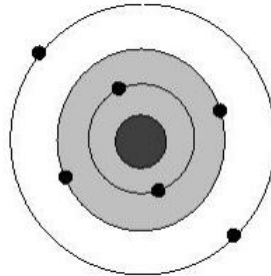
$$\varepsilon_{XC}(n) \neq \varepsilon_X(n) + \varepsilon_C(n) \quad (5.13)$$

şeklinde ifade edilir. “Eş. 5.13” te $\varepsilon_{XC}(n)$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi elektron yoğunluğu her yerde aynı olmadığından değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin toplamına eşit değildir.

LDA'nın ve GGA'nın genel olarak değişen tarafı elektron yoğunluğunun değişmesidir. Kristaller için hesaplanacak fiziksel ve yapısal özelliklerin belirlenmesinde LDA ve GGA yaklaşımlarından hangisinin daha iyi sonuç vereceği değişebilir.

5.4. Pseudo -Potansiyel Yaklaşımı

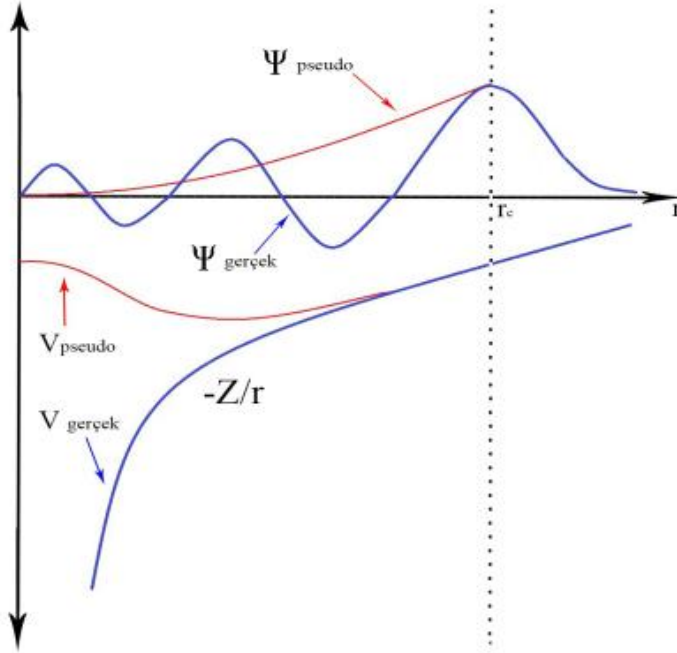
Pseudo-potansiyel yöntemi, ortogonalize düzlem dalga metoduna dayanan çok az sayıda düzlem dalga setlerini kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının yazılmasına imkan verir. Bir atom çekirdek, kor elektronu ve valans (değerlik) elektronların bir araya gelmesi ile oluşur. Bir kristalin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde yapısal elektronik önemlidir. Atomların çekirdeğe en yakın, en iç yörüngesinde bulunan elektronlara kor elektronları, atomun en dış yörüngesinde bulunan elektronlara ise valans (değerlik) elektronları denilir.



Şekil 5.1. Çekirdek, kor elektronları ve değerlik elektronlardan oluşmuş bir atom. Taralı bölge kor bölgesini göstermektedir.

Pseudo-potansiyel yaklaşımına göre, bir kristalin elektronik hususiyetlerin belirlenmesinde valans (değerlik) elektronları etkilidir. Çünkü değerlik (valans) elektronu çekirdeğe uzak olduğundan tüm orbitalleri dolduramazlar. Bundan dolayı değerlik elektronlar bağ yapısına katılarak hesaplamalara dahil edilir ama kor elektronları hesaplamalara dahil edilmez. Pseudo-potansiyeller ab-initio yöntemi kullanılarak elde edilir.

Pseudo-potansiyellere ne için ihtiyaç duyulur. Atomun son yörüngesindeki değerlik elektronları çok yüksek kinetik enerjiye (E_k) sahiptirler. Bundan dolayı yüksek hızlarla hareket ederler. Titreşim yaparken bazı elektronlar kor bölgesine girerler ve bu bölgede bulunan elektronlarla etkileşirler. Kor bölgesine giren değerlik elektronlarını temsil eden dalga fonksiyonları çok fazla sayıda düğüm noktalarına sahip olurlar. Tüm düğüm noktaları etrafında potansiyeli temsil eden dalga fonksiyonunu Fourier serisine açarak hesaplamak gerekir ama bu işlemleri daha karmakarışık hale getirir. Ancak üretilen pseudo-potansiyele karşılık gelen pseudo dalga fonksiyonu kor yarıçap bölgesinin içerisinde hiç düğüm noktası içermez bu durum işlemlerde kolaylık sağlar. Kor yarıçapı içerisindeki pseudo-potansiyel kor elektronları neredeyse hiç denilecek kadar az düğüm yapmalıdırlar ve kor bölgesinin dışında gerçek potansiyellerle örtüşmelidir.



Şekil 5.2. Pseudo-potansiyel gerçekte ve pseudo dalga fonksiyonlarının gösterimi.

5.5. Durum Yoğunluğu

Bir materyalin elektronik durumunu ifade etmek için kullanılan terimdir. Birim enerji aralığı başına düşen durumların sayısına durum yoğunluğu denir. Kristal bir yapı incelenirken malzemenin iletken, metal, yarıiletken ve yalıtkan olduğunun bilgisini DOS verir. Durum yoğunluğu;

$$D(\omega) = \frac{dN}{dE} \quad (5.14)$$

şeklindedir. Denklemden N elektron sayısı, E enerjidir.

5.6. Elastik Özellikler

Dış kuvvetlerin etkisi ile katı bir cisme uygulanan kuvvet cisimde hacimsel ve biçimsel değişimlere sebep olur. Eğer uygulanan kuvvet kaldırıldığı zaman cisim hacimsel ve biçimsel olarak eski haline dönüyorsa böyle değişimler elastik değişimler olarak tanımlanır. Katı bir cisim üzerine bir kuvvet etki ettiğinde öncelikle cisim uygulanan dış kuvvetlere karşı iç kuvvetler oluşturur. Bu iç kuvvet tepkisi gerilim olarak adlandırılır. Bu iç kuvvetler cismin şekil ve boyutunda değişimlere neden olur yani cisim deformasyona uğrar. Yani esneklik, uygulanan bir dış zorlanmaya karşı kristalin gösterdiği tepkidir. Esneklik sınırı aşılmadıkça, bir katının sıkışması katının yüzeyine uygulanan kuvvetle doğru orantılıdır (Erdinç, 2017).

Katı bir cismin birim yüzeyine (alanına) etki eden kuvvete gerilim (stres, zor) tensörü denir. Uygulanan gerilime karşı cismin verdiği tepkiye veya şekil değişikliğine gerinim (strain, zorlanma) tensörü denir. Bu iki tensör matrisi birbiri ile orantılıdır. Bu orantı katsayısına elastik sabiti denir. Katının esneklik özellikleri gibi mekanik özellikleri de bu sabitlere bağlıdır (Deligöz, 2007).

Gerilim tensörü rankı iki olan bir tensördür ve σ_{ij} ile ifade edilir. Deformasyon (şekil değişikliği) gerinim tensörü de gerilim gibi rankı iki olan bir tensördür ve ϵ_{ij} ile gösterilir. Bu her iki tensörün de 9'ar tane bileşenleri vardır. Hooke Yasası, yeterince küçük gerilmeler için gerilme miktarının, uygulanan stresin büyüklüğü ile orantılı olduğunu söyler. Fiziksel özellikleri ifade eden iki ranklı tensörlerin simetri özelliklerinden dolayı gerilim ve gerinim tensörlerinin bileşen sayısı 9'dan 6'ya düşer. Hooke yasasına göre;

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (5.15)$$

Burada ε gerinimi, σ gerilimi ve s , gerilme ile gerinim yönlerinin bu özel düzeni için elastik uyum sabitini (compliance) ifade eder. Bu uyum sabitine uyumluluk da denir. Ayrıca “Eş. 5.15” in farklı bir ifadesi de mümkündür;

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad , \quad C = \frac{1}{S} \quad (5.16)$$

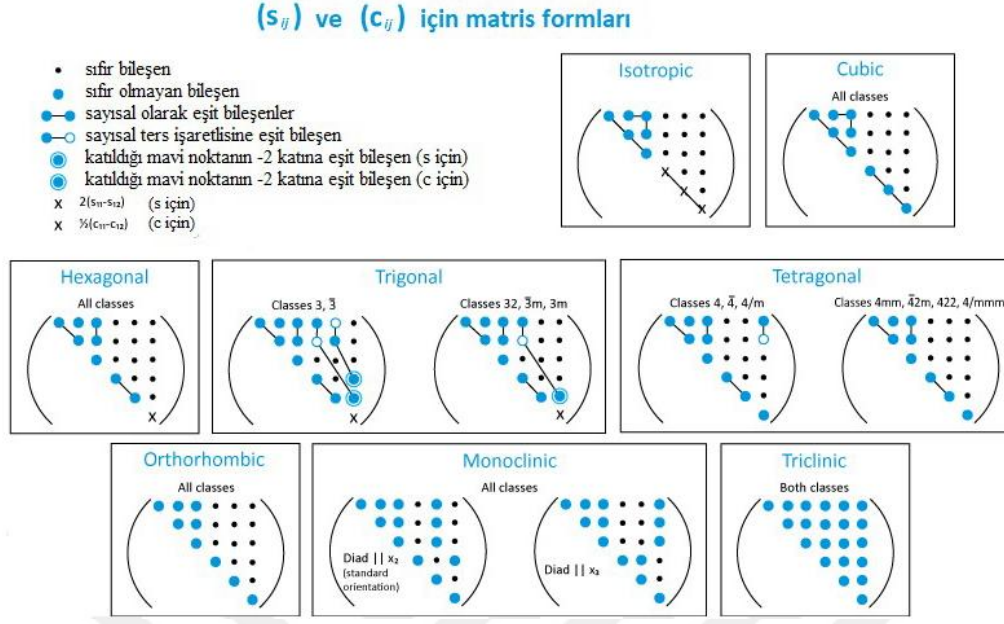
olarak da ifade edilir. Denklemdaki C elastik sertlik (stiffness) sabitidir. C ve S rankı 4 olan tensörlerdir ve herbiri 81 tane bileşene sahiptir. Ancak daha kolay işlem yapabilmek için özel bir notasyon kullanılarak bu bileşen sayısı 36 ya indirilir. İndirgenmiş olan bu gösterimleri artık tensör değildir ve indirgenmiş olarak 6×6 'lık simetrik bir matris oluşturur. Bu tensör notasyonu ile matris notasyonu arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir (Nye, 1985).

Tensör notasyonu	11	22	33	23,32	13,31	12,21
Matris notasyonu	1	2	3	4	5	6

C_{ij} ve S_{ij} katsayılarının matris formunda yazılışı aşağıdaki gibidir:

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{ve} \quad \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{bmatrix}$$

şeklindedir. Bu matrisler arasında bazı ilişkiler vardır bunlar şekil 5.3'te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. (S_{ij}) ve (C_{ij}) matrislerinin bileşenleri arasındaki ilişkiler (Nye, J. F., 1985).

Bu sabitler sayesinde kristale ait Bulk modülü, Shear (kayma) modülü, Young modülü, Poisson oranı, Debye sıcaklığı, esneklik katsayısı gibi elastik sabitler elde edilebilir.

5.6.1. Elastik sabitler

Bulk modülü(B): Bir kristalin düzgün bir basınç altında sıkıştırılması sırasında hacimde oluşacak değişime karşı göstermiş olduğu direncin bir ölçüsüdür. Bulk modülü, Voigt ve Reuss teorileri ile elastik sabitler (S ve C) türünden bulunabilir. Bu teorilerde Voigt yöntemi ile elde edilen veriler Reuss yöntemiyle elde edilen verilerden büyük veya eşittir. Böylece gerçek değer bu iki değer arasında olması gerekir. Bu da Hill Bulk modülü olarak bilinir. Buradaki amaç Shear (kayma) modülü (G) içinde geçerlidir.

Shear (kayma) modülü (G): Kayma gerilimin kayma gerinime bölünmesi olarak tanımlanabilir. Kristallerin sertlik derecelerini belirleyen önemli etkenlerden biridir. Bulk modülü ve Kayma modülü kullanılan yöntemlerle aşağıdaki gibi elde edilir.

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \quad (5.17)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \quad (5.18)$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5.19)$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (5.20)$$

$$B_{VRH} = \frac{B_R + B_V}{2}, \quad G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2}$$

Kübik yapıdaki kristaller için $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$ ve $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ eşitliği vardır. Bu eşitlik S_{ij} içinde aynıdır. Bu nedenden dolayı Bulk ve kayma modeli aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5.21)$$

$$5G_V = (c_{11} - c_{12}) + 3c_{44}, \quad \frac{5}{G_R} = 4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44} \quad (5.22)$$

Young modülü (E): Katı bir cisim üzerine etki eden gerilmeler o cisim üzerinde deformasyona sebep olur. Bu deformasyon boyca, hacimce ve şekilce olur. Etki eden gerilme kuvvetinin uygulanması ile zor/zorlanma (stres/strain) oranı olarak tanımlanır.

$$E = \frac{9G_{VRH}B_{VRH}}{G_{VRH} + 3B_{VRH}} \quad (5.23)$$

Poisson oranı (ν): Normal gerilmeler altında, enine genişlemenin boyuna kısalmasına oranıdır ve bu oran 0 - 0.5 arasında değişir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - E}{6B_{VRH}} \quad (5.24)$$

Esneklik katsayısı (K): Hook yasasına göre zorun (stresin) zorlanmaya (strainin) oranına yani Bulk modülünün, Kayma modülüne oranı olarak tanımlanır. Bu sabit oran cismin esnekliğidir. Aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$K = \frac{B_{VRH}}{G_{VRH}} \quad (5.25)$$

Debye sıcaklığı (θ_D): Elastik sabitler, erime sıcaklığı ve öz ısı ile ilişkili olan temel fiziksel özelliktir. Kristallerin en yüksek titreşim modunun sıcaklığıdır. Katıların düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerini ayırmada kullanılır. Katının sıcaklığı T olmak üzere Debye sıcaklığı, $T > \theta_D$ ise bütün modların $k_B T$ enerjisine sahip olduğunu, eğer $T < \theta_D$ ise yüksek frekans modlarının donmuş olduğunu ifade eder. Yani Debye sıcaklığının altında fononların dalga boyları büyük, üzerinde ise küçüktür. Titreşimsel uyarılmalar nedeniyle düşük sıcaklıklarda akustik titreşimler olur ve bu nedenle düşük sıcaklıklarda Debye sıcaklığı elastik sabitlerden elde edilebilir. Yani düşük sıcaklıklarda

fonon eğrisinde akustik titreşimlerin eğimi ses hızını verir bunları kullanarak da elastik sabitler elde edilir ve böylece Debye sıcaklığı hesaplanır (Arslanbaş, 2019).

Debye sıcaklığı;

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k_B} \left[\frac{6\pi^2 n \rho}{M} \right]^{1/3} v_m \quad (5.26)$$

ile ifade edilir. Denklemdaki h Planck sabiti, n birim hücredeki molekül sayısı k_B Boltzman sabiti, M moleküler ağırlık, ρ yoğunluk ve v_m ortalama ses hızıdır. Ortalama ses hızı aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.27)$$

Denklemdaki v_l boyuna ses dalgası, v_t enine ses dalgası hızını ifade eder. Bu ifadelerin açık şekli aşağıdaki gibidir;

$$v_l = \left[\left(B_{VRH} + \frac{4G_{VRH}}{3} \right) / \rho \right]^{1/2}, \quad v_t = \left(\frac{G_{VRH}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5.28)$$

5.7. Abinit

Abinit yazılım projesi 1997 yılında başlamıştır. Projenin ilk amacı materyallerin özelliklerinin temel ilke (veya ab-initio) yöntemi kullanarak hesaplayan bilgisayar programını oluşturmak ve bu programı serbest yazılım lisansı altında dağıtımını sağlamaktır. Abinit'in ilk kullanımı sürümü ve geliştirilmesi 2000 yılı ve sonrasında. Abinit programı malzemelerin özellikleri ile ilgili geniş hesaplama imkanı sağlar. Abinit; metal, yalıtkan ve yarıiletkenlerin malzemelerin örgü parametresi, elastik özellikleri, atomların konumları, dielektrik, piezoelektrik ve fonon özellikler, lineer ve lineer olmayan optik özellikler, termodinamik özellikler, manyetik özellikler gibi özelliklerini hesaplayan bir yazılım programıdır.

Abinit programı DFT'ye dayanmaktadır. GGA ve LDA yaklaşımlar kullanılarak değiş-tokuş etkisini, enerji fonksiyonunun hesaplamalarında kullanılır. Abinit sadece Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi değil, ayrıca Çok Cisim Pertürbasyon Teorisi ve Yoğunluk Fonksiyoneli Pertürbasyon Teorisi tabanlı olarak da çalışabilir.

Abinit, periyodik sınır şartları altında bir kutudaki sistemin periyodik gösterimi ile elektronik dalga fonksiyonlarının bir düzlem dalga genişletilmiş baz seti alınarak oluşturulmuştur. Bu gösterim kristallerin çalışmaları için uygundur. Kutu ilkel birim

hücre olarak alınır. Eğer ilkel olmayan hücre alınırsa öteleme simetrisi azaltılarak programın çalışması sağlanır. Abinit periyodik tablodaki elementler için norm korunumlu pseudo-potansiyellerin geniş bir kütüphanesine sahiptir. Pseudo-potansiyeller Abinit paket programı içerisinde ve www.abinit.org web sayfasında mevcuttur. Oluşturulan pseudo-potansiyelleri test edildikten sonra kullanılır.

Bu tez çalışmasında çalıştığımız basit kübik yapıda olan AsPdSe kristalinin bir çok fiziksel ve yapısal özellikleri GGA ve LDA yaklaşımları altında incelendi. AsPdSe kristali için oluşturulan pseudo-potansiyelleri GGA için Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo potansiyeli, LDA için Troullier-Martins pseudo potansiyel kullanarak malzeme incelendi ve sonuçlar yorumlandı (Gonze ve ark., 2002).



6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. AsPdSe Kristalini Oluşturan Elementlerin Özellikleri

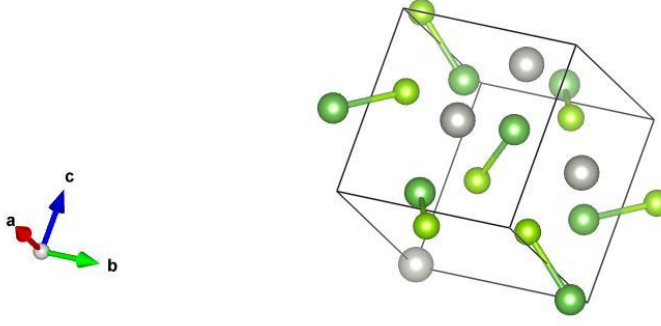
Kimyasal sembolü “As” olan Arsenik, periyodik tabloda 4. periyodun 5-A grubunda, atom numarası 33 gr/cm^3 ’tür, atom ağırlığı 74.92 gr/cm^3 ’tür, kaynama noktası 615°, erime noktası 814°, metaloid element serisinde olan bir elementtir. Metal ve ametal arasında özellik gösteren yarımetaldir. Trigonal kristal sisteme sahiptir. Metalik gri rengindedir. Isıtıldığında havada soluk mavimtrak bir alev ile yanarak arsenik oksit meydana getirir. Azot grubu elementler arasında yer alır. Kimyasal özellikleri bakımından periyodik tablodaki komşusu fosfor ile benzeşim gösterir.

Kimyasal sembolü “Pd” olan Paladyum, periyodik tabloda 8-B grubunda, atom numarası 46 gr/cm^3 ’tür, atom ağırlığı 106.42 gr/cm^3 ’tür, kaynama noktası 2963°, erime noktası 1555°, geçiş metalleri arasında olan bir elementtir. Gümüş beyaz renge, parlak bir metaldir. Yüzey merkezli kübik kristal sistemine sahiptir. Gruptaki rutenyum ve rodyum ile beraber en hafif elementlerdendir. Gruptaki en düşük erime noktası ve yoğunluğa sahip elementtir. Sünger gibi olan element iyi bir gaz emicidir. Normal sıcaklıklarda kararmaz.

Kimyasal sembolü “Se” olan Selenyum, periyodik tabloda 4. periyodun, 6-A grubunda, atom numarası 34 gr/cm^3 ’tür, atom ağırlığı 78.96 gr/cm^3 ’tür, kaynama noktası 685°, erime noktası 221°, ametal olan bir elementtir. Oksijen, kükürt ile aynı gruptadır. Siyah ve kırmızı renkli bir ametaldir. Hekzagonal kristal sistemine sahiptir (Eskier, 2002).

Çizelge 6.1. As-Pd-Se elementlerinin özellikleri

Elementler	Semboller	Atom Numarası	Element Serisi	Görünüm
Arsenik	As	33	Yarımetal	Metalik gri
Paladyum	Pd	46	Geçiş metali	Gümüş beyaz
Selenyum	Se	34	Ametal	Siyah/kırmızı



Şekil 6.1. AsPdSe kristalinin birim hücresinin gösterimi [Vesta programı ile elde edilmiştir (Ruben, 2004)].

AsPdSe kristalin Materials Project isimli internet sitesinden alınan deneysel olarak elde edilmiş örgü sabitleri aşağıdaki gibidir.

$$\begin{array}{ll}
 a = 6.189\text{Å} & \alpha = 90.00^\circ \\
 b = 6.189\text{Å} & \beta = 90.00^\circ \\
 c = 6.189\text{Å} & \gamma = 90.00^\circ
 \end{array}$$

Çizelge 6.2. AsPdSe kristalinin atom ve molekül sayısı

AsPdSe ($P 2_1 3$) Kristali	
Birim Hücredeki Atom Sayısı	12
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4

6.2. Yapısal Optimizasyon

AsPdSe kübik kristalinin yapısal optimizasyonunda toplam enerji-kesme enerjisi, toplam enerji- k noktalarının sayıları, toplam enerji-basınç değişimi, toplam enerji-hacim değişimi, basınç-hacim değişimleri incelendi. Bu hesaplamalarda Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi tabanlı Abinit bilgisayar programı kullanılarak, GGA ve LDA yaklaşımları altında çalışıldı. Pseudo-potansiyelleri için GGA da Fritz-Haber-Institute (FHI) pseudo potansiyeli, LDA da Troullier-Martins pseudo potansiyel kullanarak malzeme incelendi ve sonuçlar yorumlandı.

6.2.1. Kesme enerjisi

Bloch teoremine göre elektronik dalga fonksiyonu her bir \vec{k} noktasında bir kesikli düzlem dalga setine göre açılabilir (Payne ve ark., 1992).

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (6.1)$$

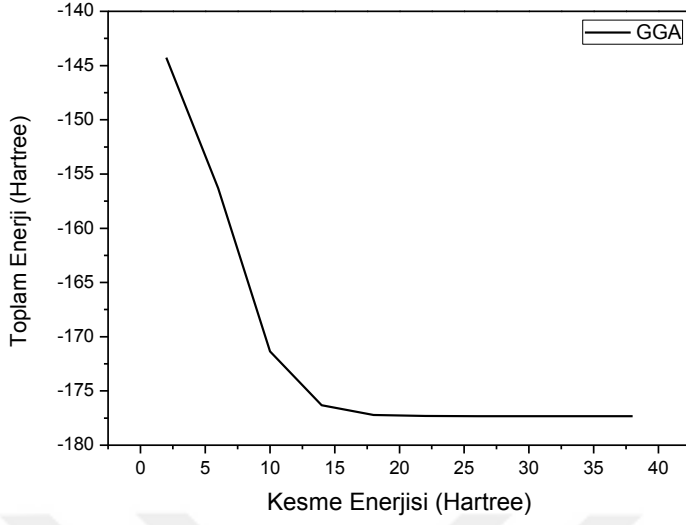
“Eş.6.1” ile ifade edilen elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sonsuz bir düzlem dalga seti gereklidir. Fakat hesaplamalarda bu dalga seti için bazı sınırlamalar getirilir. Bu sete sadece kinetik enerjileri belirli bir kesme enerjisinden küçük düzlem dalgalar dahil edilir (Akkuş, 2007).

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{k} + \vec{G}| \leq E_{kes} \quad (6.2)$$

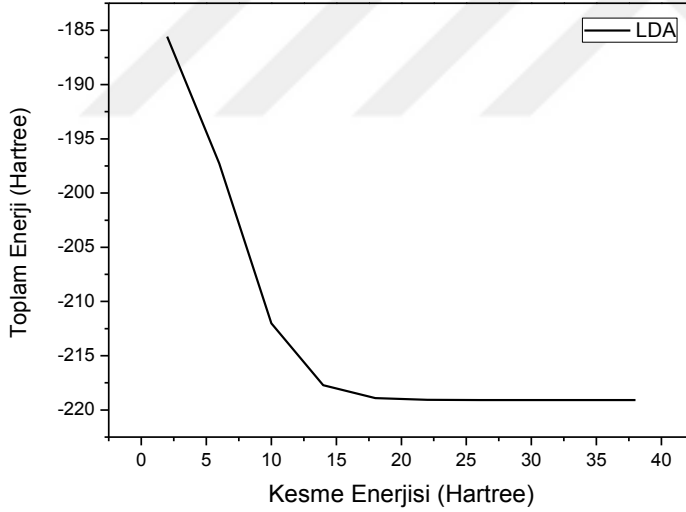
“Eş.6.2” sistemin kesme enerjisini verir. Düzlem dalgaların denklemdaki gibi kesilmesi, toplam enerji hesaplamasında hatalara sebep olur. Bundan dolayı kesme enerjisinin büyüklüğü artırılarak bu hata değeri en aza indirilir.

Bu çalışmada GGA ve LDA yaklaşımları altında düzlem dalgaları için kesme enerjilerini hesaplandı. Hesaplamalar öncelikli olarak GGA yaklaşımı altında kinetik enerji kesme (E_{kes}) değerini 2 Hartree’den başlatarak 4’er Hartree lik artışlarla 10 adım devam ettirilerek gerçekleştirildi ve toplam enerjinin kesme enerjisine göre grafiği Şekil 6.2.’de verilmiştir.

Grafikte de görüldüğü gibi toplam enerjinin -177.31936 Hartree’lik değerine karşılık kesme enerjisi değeri yaklaşık 20 Hartree’de sabitlenmektedir. Kesme enerjisinin bu değerinden sonra toplam enerjiye etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Bu nedenle E_{kes} değeri 20 seçilebilir ancak bu çalışmada hata oranının daha aza indirilmesi için E_{kes} değeri biraz daha büyük bir değer seçilerek daha detaylı bir inceleme amaçlandı ve bundan sonraki hesaplamalar için $E_{kes} = 25$ Hartree alındı.



Şekil 6.2. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımına göre AsPdSe kristalinin $E_{\text{top}} - E_{\text{kes}}$ grafiği.



Şekil 6.3. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımına göre AsPdSe kristalinin $E_{\text{top}} - E_{\text{kes}}$ grafiği.

Şekil 6.3'deki LDA yaklaşımı içinde aynı işlemler yapıldı. Bu yaklaşımda toplam enerji değişmiş ancak kesme enerjisi değeri GGA daki gibi yaklaşık 20 Hartree değerinde sabitlenmiştir. Hata oranını en aza indirmek ve daha hassas hesaplamalar yapabilmek için sonraki hesaplamalara 25 Hartree değerinde devam edildi.

Çizelge 6.3. AsPdSe kristalinin kesme enerjileri

<i>AsPdSe (P 2₁ 3)</i>		
E _{cut} (Hartree)	GGA	25
	LDA	25

6.2.2. k- noktaları sayısı

Kristalde bir çok hesaplamada, dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun hesaplanması için Brillouin bölgesi üzerinden integralinin alınabilmesi gerekir. Yapılan bu işlemin çözümü analitik olarak imkansızdır. Çünkü her \vec{k} noktasındaki değerleri bilmek gerekir ve gerçek kristallerde neredeyse sonsuz sayıda elektron ve sonsuz sayıda \vec{k} noktası vardır. Bu karmaşıklığı ortadan kaldırmak için, Monkhorst ve Pack tarafından geliştirilen yöntem ile bu karmaşık halde bulunan durum ortadan kaldırılmıştır. (Monkhorst-Pack, 1976). Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, \vec{k} noktalarının sayısının hesaplamasını bu yöntemle yapar. Ayrıca ters uzayda elektronik dalga fonksiyonları bu yöntemle göre, birbirlerine yakın k noktalarındaki değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Bundan dolayı bütün \vec{k} noktaları üzerinden birer integral almak yerine belli başlı bazı \vec{k} noktaları üzerinden integral almak çözüm için daha mantıklı olacaktır. Bütün Brillouin bölgesi (ters uzay) üzerinden integral almak yerine belirli sayıda \vec{k} noktaları üzerinden integral almak simetri sayesinde gerçekleşir. Hesaplamalarda N tane \vec{k} -noktası kullanmak demek hesaplamalarda “ $N \times N \times N$ ” tane \vec{k} noktası kullanmak demektir. Örneğin; 4 tane \vec{k} noktası varsa hesaplamalarda “ $4 \times 4 \times 4$ ” tane \vec{k} noktası kullanılıyor şeklinde ifade edilir.

Yaptığımız çalışmada AsPdSe kristalinin \vec{k} noktaları optimizasyonu ve bu noktaların değerlerine karşılık gelen toplam enerji değerleri LDA ve GGA yaklaşımları altında hesaplandı ve grafikleri gösterildi. Burada \vec{k} noktaları optimizasyonu yapılırken daha önceki adımda elde ettiğimiz toplam kesme enerjisi (25 Hartree) kullanıldı. \vec{k} noktalarının sayısını $2 \times 2 \times 2$ ‘değerinden $20 \times 20 \times 20$ değerine kadar ikişer ikişer artırarak bu hesaplama tamamlandı. Bu hesaplama sonunda hem GGA hem de LDA

yaklaşımları altında 14x14x14 lük Monkhorst-Pack bölümlenmesi altında \vec{k} noktalarının sayısı 119 olarak bulundu.

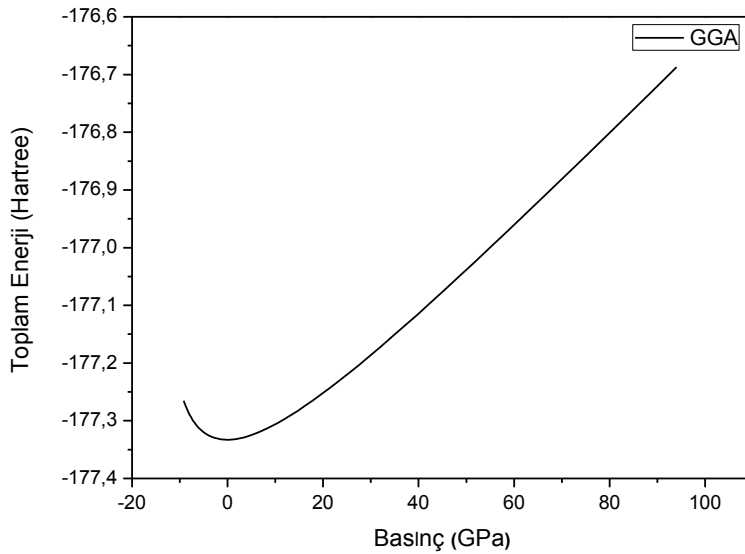
Çizelge 6.4. AsPdSe kristalinin k noktaları sayısı

		<i>AsPdSe</i> ($P 2_1 3$)		k-noktalarının sayısı
Monkhorst- Pack	GGA	$14 \times 14 \times 14$		119
	LDA	$14 \times 14 \times 14$		119

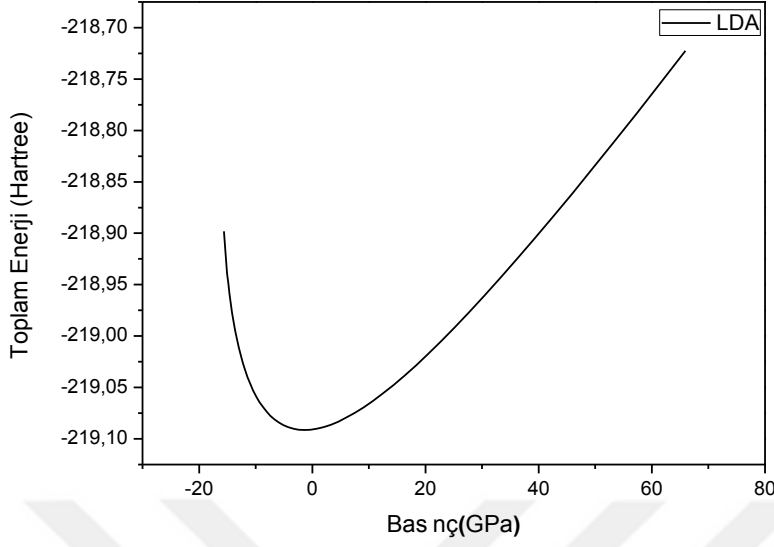
6.2.3. Hacim Optimizasyonu

Çalışmamızın bu aşamasında, önceden elde ettiğimiz kesme enerjisi ve k noktalarının sayısı LDA ve GGA yaklaşımları altında kullanılarak hacim optimizasyonu yapıldı. Burada AsPdSe kristalinin örgü parametrelerini kullanarak bu kristal için toplam enerji – basınç, toplam enerji – hacim, basınç – hacim ve örgü sabiti basınç değerleri arasındaki ilişki incelendi ve teorik olarak örgü parametreleri elde edildi.

Kristallerde kararlı (düzenli) durum, toplam enerjinin en küçük değerine karşılık gelir. Fiziksel özelliklerin yorumlanabilmesi için toplam enerjinin elde edilmesi gerekir. Bu durum toplam enerji ile bir takım fiziksel özellikler arasındaki ilişkiyi ifade eder.

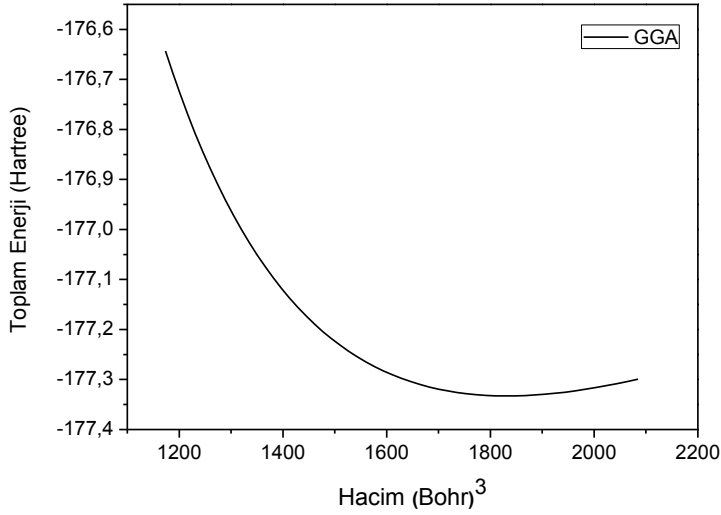


Şekil 6.4. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Basınç grafiği.

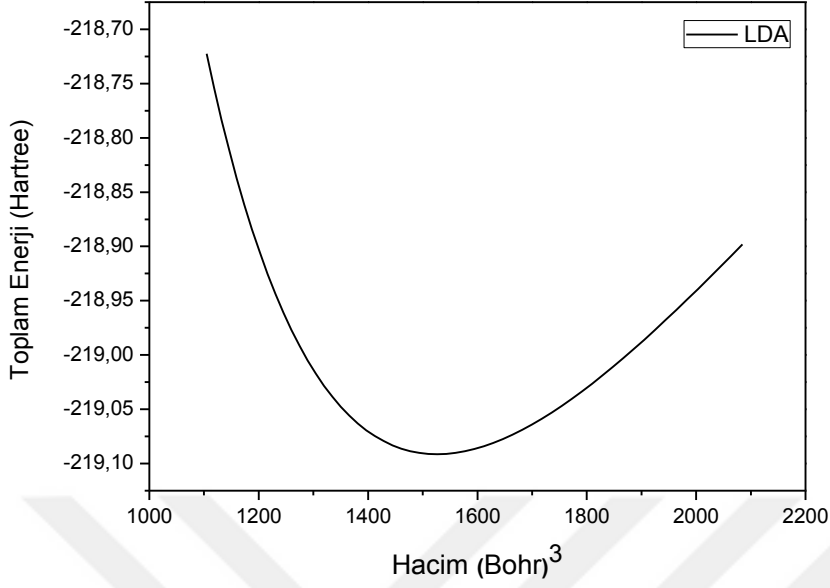


Şekil 6.5. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Basınç grafiği.

Yukarıdaki Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’de AsPdSe kristali için GGA ve LDA yaklaşımları altında toplam enerji-basınç grafikleri görülmektedir. Bu kristal için GGA ve LDA yaklaşımları altında basıncın sıfır (0) olduğu değere karşılık gelen toplam enerji değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler GGA yaklaşımı altında -177.332 Hartree, LDA yaklaşımı altında ise -219.091 Hartree olarak hesaplandı.

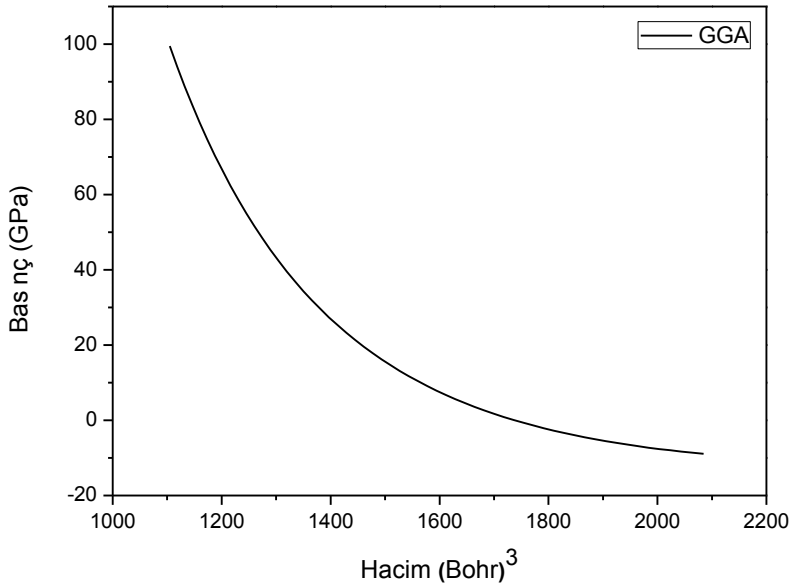


Şekil 6.6. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.

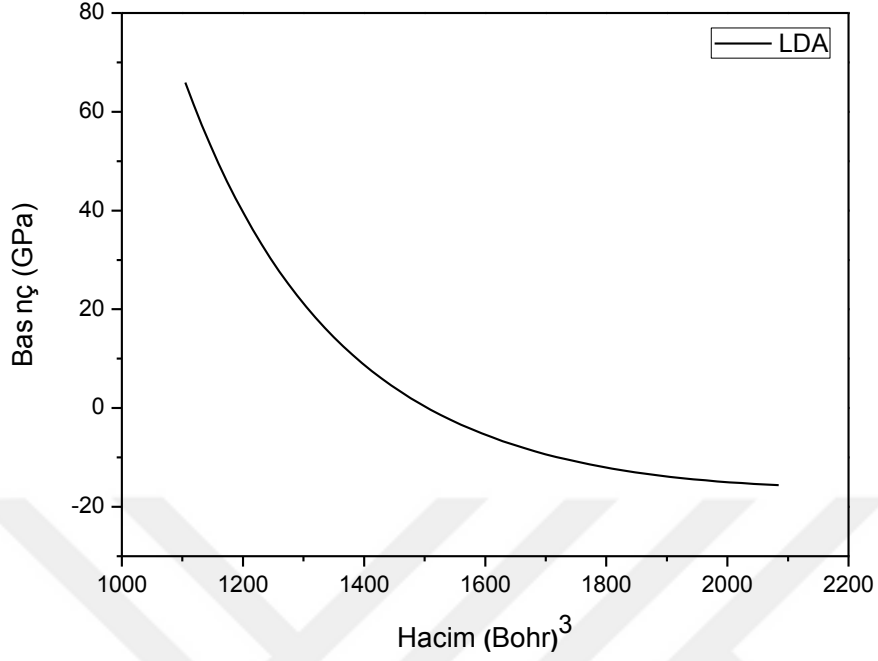


Şekil 6.7. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Toplam Enerji-Hacim grafiği.

Yukarıdaki Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de GGA ve LDA yaklaşımları altında AsPdSe kristalinin toplam enerji-hacim grafikleri görülmektedir. Bu hesaplamalardan kübik AsPdSe kristalinin toplam enerjisinin en kararlı olduğu yada minimum olduğu değer her iki yaklaşımda da hacim değerinin minimum noktasına karşılık gelen değerdir.

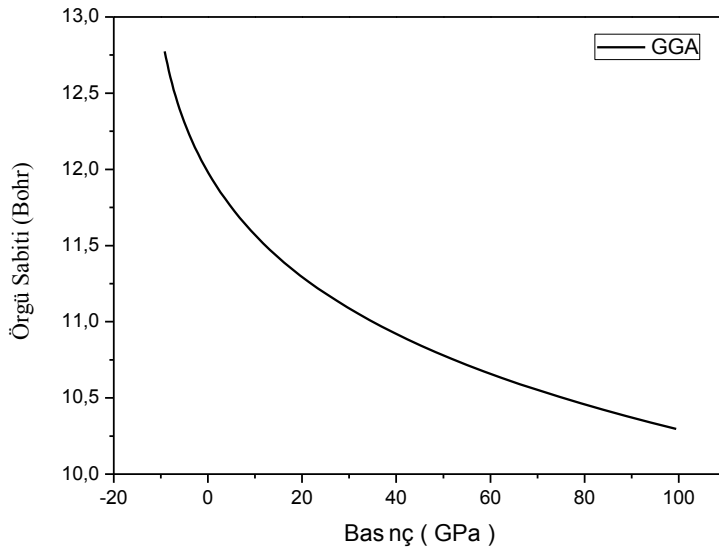


Şekil 6.8. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.

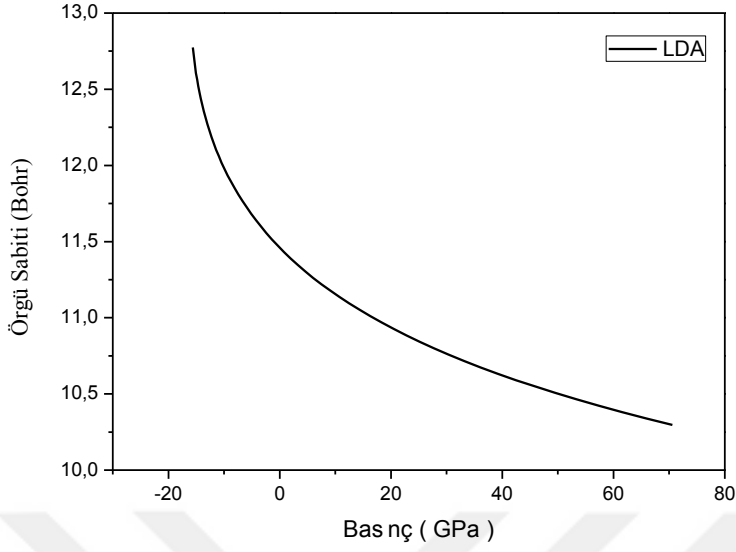


Şekil 6.9. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Basınç-Hacim grafiği.

AsPdSe kristali için GGA ve LDA yaklaşımları altında basınç-hacim grafikleri elde edilmiş ve Şekil 6.8 ve 6.9'da verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi hacim değerleri artarken basınç değerleri azalmaktadır. Yani hacim ile basınç ters orantılı olarak değişmektedir.



Şekil 6.10. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.



Şekil 6.11. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı için Örgü Sabiti - Basınç grafiği.

AsPdSe kristali için basınç değerlerine karşılık örgü sabiti grafikleri GGA ve LDA yaklaşımları altında elde edildi. Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de görüldüğü üzere basınç değerleri arttıkça örgü sabiti değerleri azalmaktadır. Aralarında ters orantı ilişkisi vardır.

Çizelge 6.5. AsPdSe kristalinin örgü sabitinin değeri

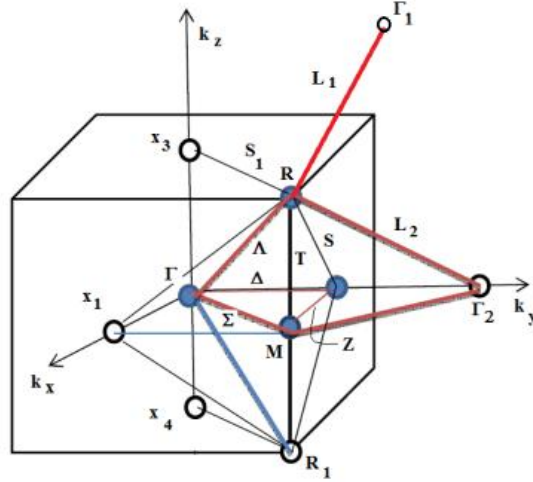
AsPdSe ($P 2_1 3$)		GGA	LDA
Örgü Sabiti (Bohr)	Bu Çalışmada	11.9730	11.4582
	Teorik değer (Kocher ve ark., 2013)	11.6963	11.6963
	Teorik Değerden Sapma miktarı (%)	% 2.36	%2.03

6.3. AsPdSe Kristalinin Elektronik Bant Yapısı

GGA ve LDA yaklaşımları altında AsPdSe kristalinin elektronik bant yapısı temel durumda hesaplandı. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi temel durumda iletim bandının en alt seviyesi ile valans bandının en üst seviyesi çakıştığından AsPdSe

kristalinin temel durumda yasak bant aralığına sahip olmadığı ve bundan dolayı AsPdSe kübik kristalin metalik özellik gösterdiği bulunmuştur.

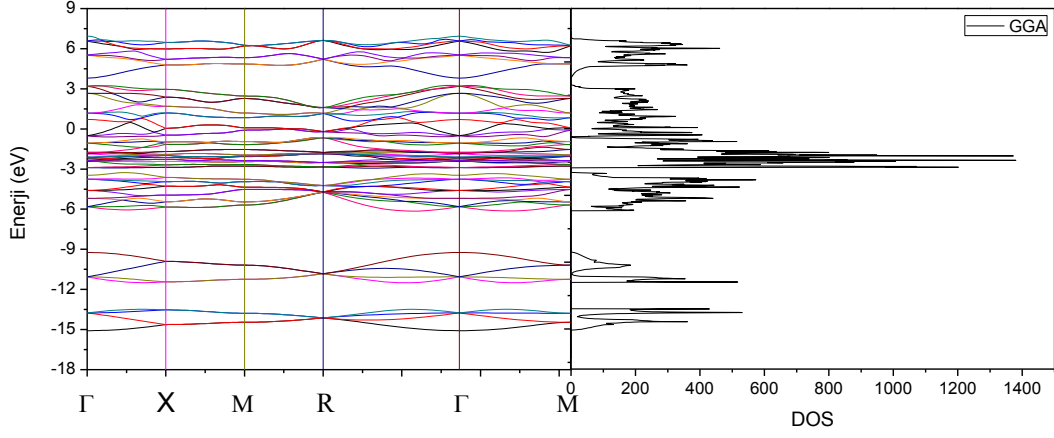
Aşağıda Şekil 6.12.'de kübik yapıdaki AsPdSe kristali için yüksek simetri noktaları verilmiştir (Deligöz, 2007). Çizelge 6.5'de kübik yapıdaki AsPdSe kristali için yüksek simetri noktaları koordinatları gösterilmiştir. Burada gidilen yol için kullanılan yüksek simetri noktalarının koordinat değerleri: $\Gamma(0,0,0)$, $X(1/2,0,0)$, $M(1/2,1/2,0)$, $R(1/2,1/2,1/2)$, $\Gamma(0,0,0)$, $M(1/2,1/2,0)$ şeklindedir.



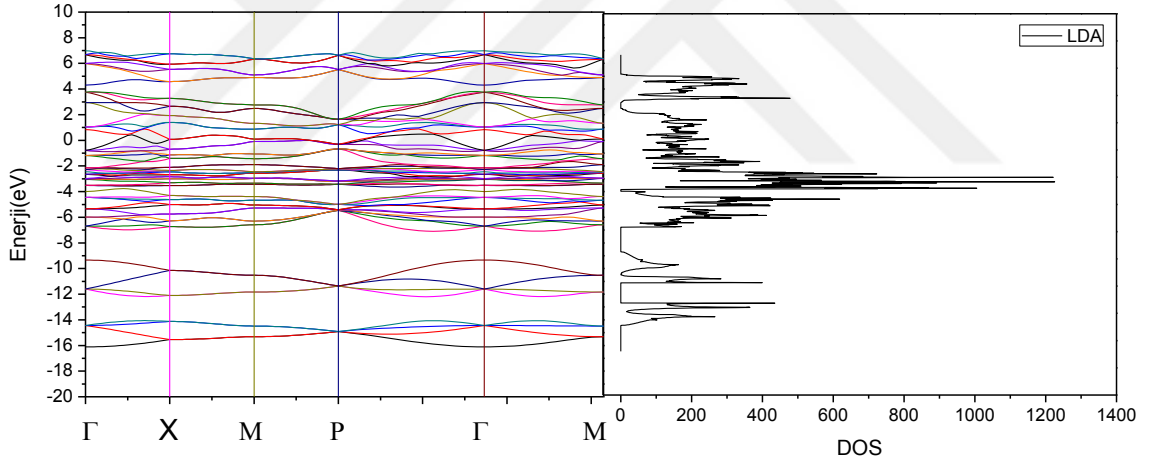
Şekil 6.12. Kübik yapı için Birinci Brillouin bölgesi yüksek simetri noktaları (Doru, 2017).

Çizelge 6.6. AsPdSe ($P 2_1 3$) kristalinin uzay grubu için yüksek simetri noktalar

AsPdSe ($P 2_1 3$)			
	k_x	k_y	k_z
Γ	0	0	0
X	0	0.5	0
M	0.5	0.5	0
R	0.5	0.5	0.5
Γ	0	0	0
M	0.5	0.5	0



Şekil 6.13. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.



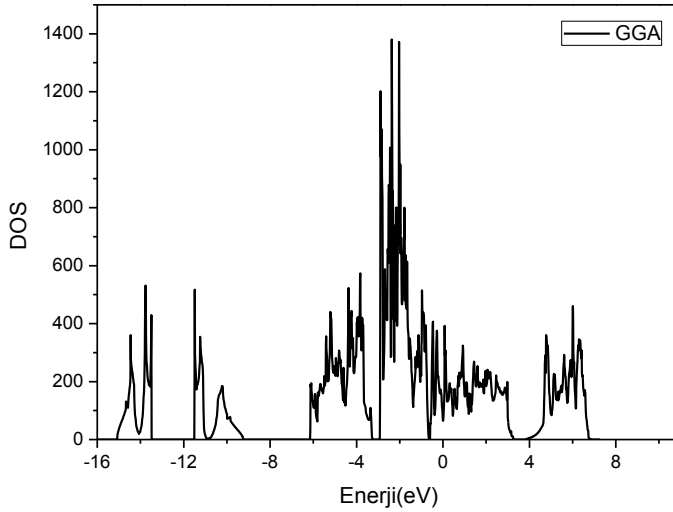
Şekil 6.14. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı.

AsPdSe kübik kristali için temel durumdaki elektronik bant yapısı GGA ve LDA yaklaşımları altında elde edildi. AsPdSe kristalinin temel durumda elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu grafikleri Şekil 6.13'te GGA yaklaşımı için ve Şekil 6.14'te LDA yaklaşımı için gösterilmektedir. Temel durumdaki bu elektronik bant yapısı grafikleri elde edilirken Fermi seviyesi 0 eV seviyesine eşitlenmiştir. Elde edilen bu grafikler incelendiğinde M yüksek simetri noktasında valans bandının tepe noktasıyla iletkenlik bandının minimum noktasının çakıştığı görülmektedir ve bundan dolayı yasak

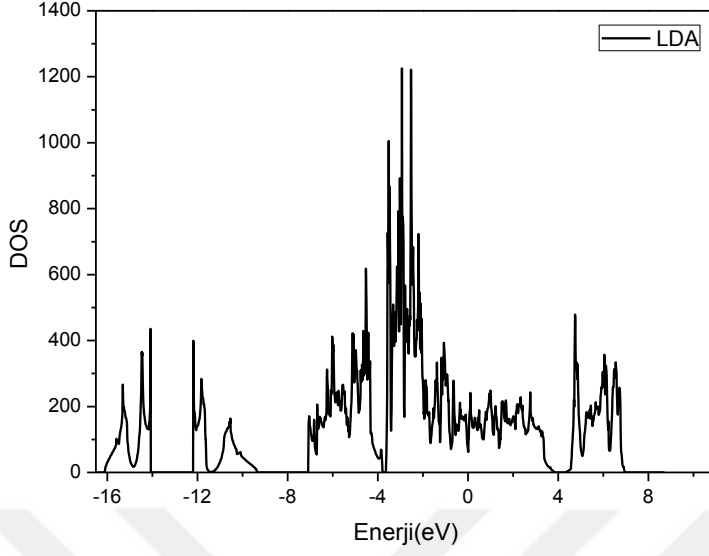
band aralığı değeri bulunmamaktadır. Yasak bant aralığı olmadığı için AsPdSe kristalinin metal olduğu söylenir.

6.4. Durum Yoğunluğu

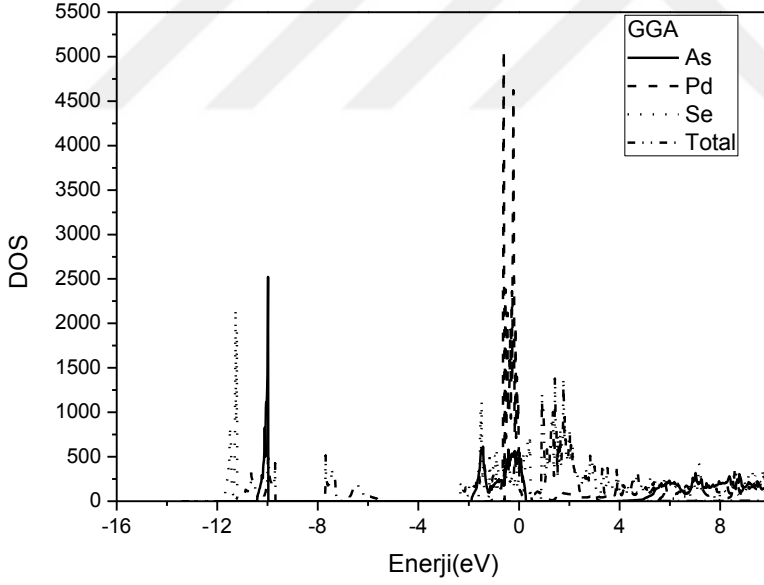
Birim enerji aralığı başına düşen durumların sayısına durum yoğunluğu denir. Durum yoğunluğu kullanılarak malzemenin yalıtkan, iletken (metal) ya da yarı iletken olup olmadıkları söylenir. Bu çalışmamızda GGA ve LDA yaklaşımları altında AsPdSe kristalinin toplam durum yoğunluğunu incelendi ve LDA ve GGA yaklaşımları altında temel durumda durum yoğunluğu hesaplanarak grafikleri çizildi. Tüm durum yoğunluğu değerlerinin birimleri keyfi birimlerde verilmiştir. Şekil 6.15 ve 6.16'da AsPdSe kristalinin toplam durum yoğunluğu sırasıyla GGA ve LDA yaklaşımları altında elde edilmiş ve gösterilmiştir. Burada kristalin durum yoğunluğu -15.8 eV ile 6.8 eV arasındadır ve bu aralıklara bakıldığında Fermi seviyesi ile eşitlenmiş olan 0 eV'luk enerji değerine bakıldığında yasak bant aralığı görülmediği için malzememizin metal olduğu söylenebilir. Grafikte de görüldüğü üzere iletim elektronları sıfırın üstünde, valans elektronları ise sıfırın altındadır.



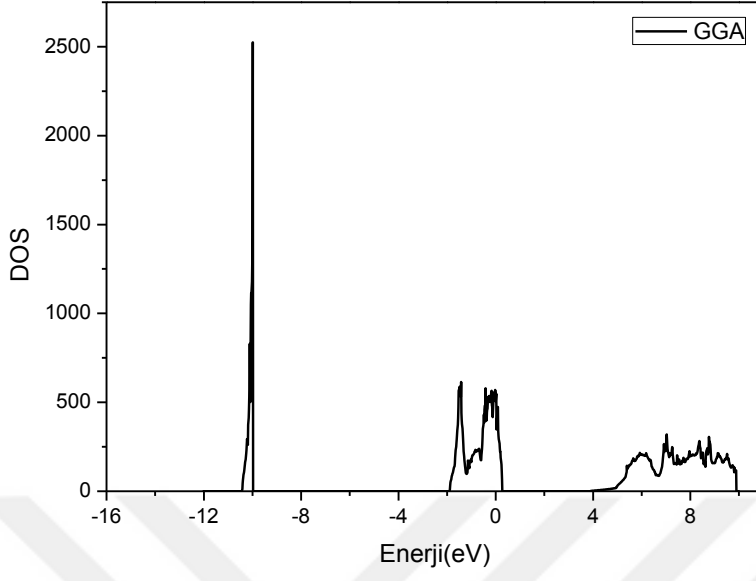
Şekil 6.15. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.



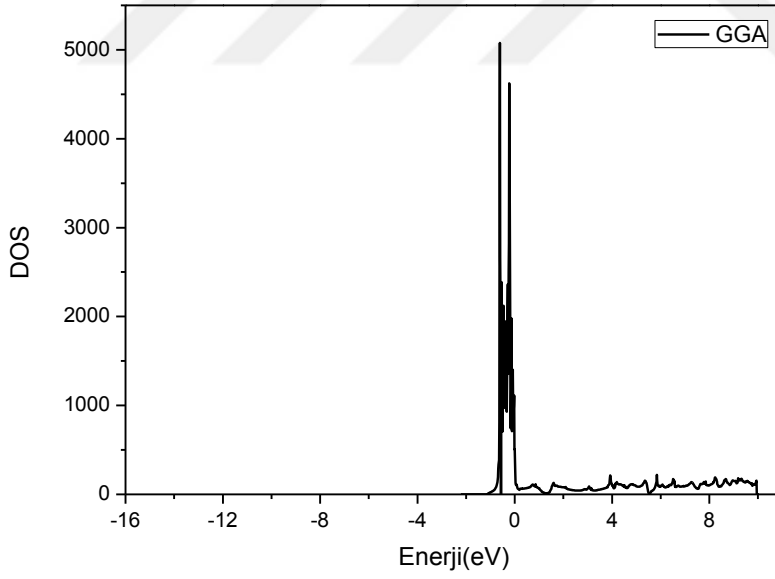
Şekil 6.16. As₂Se₃ kristalinin LDA yaklaşımı altında temel durumdaki toplam durum yoğunluğu.



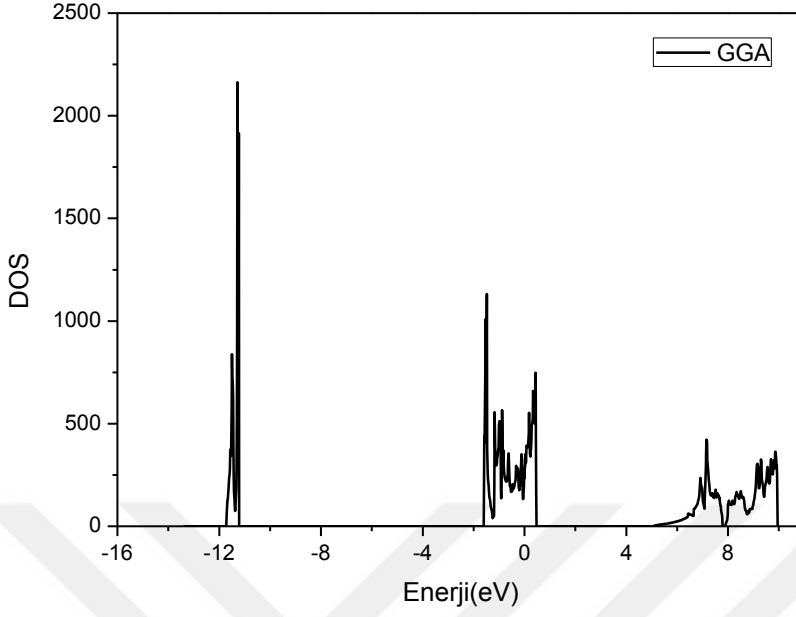
Şekil 6.17. As₂PdSe₃ kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının GGA yaklaşımı altındaki grafiği.



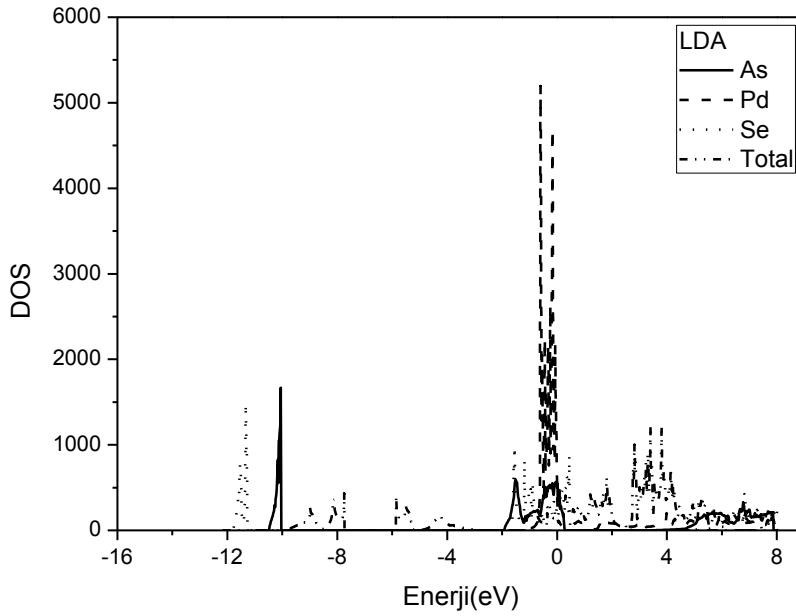
Şekil 6.18. GGA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



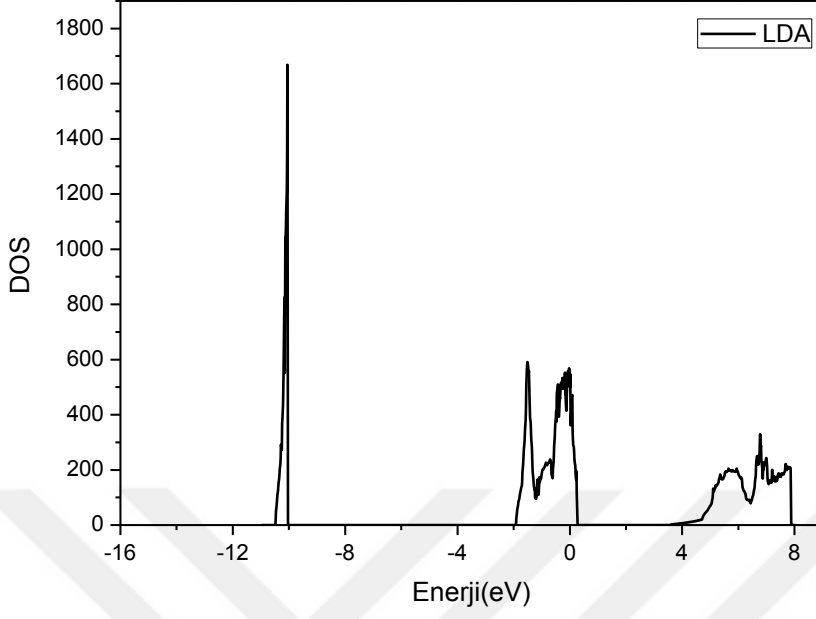
Şekil 6.19. GGA yaklaşımına göre Pd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



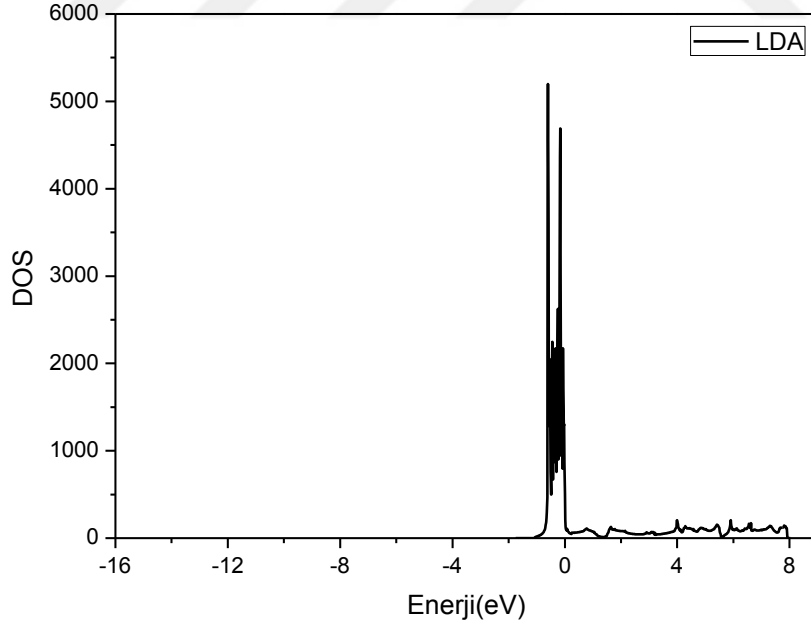
Şekil 6.20. GGA yaklaşımına göre Se elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



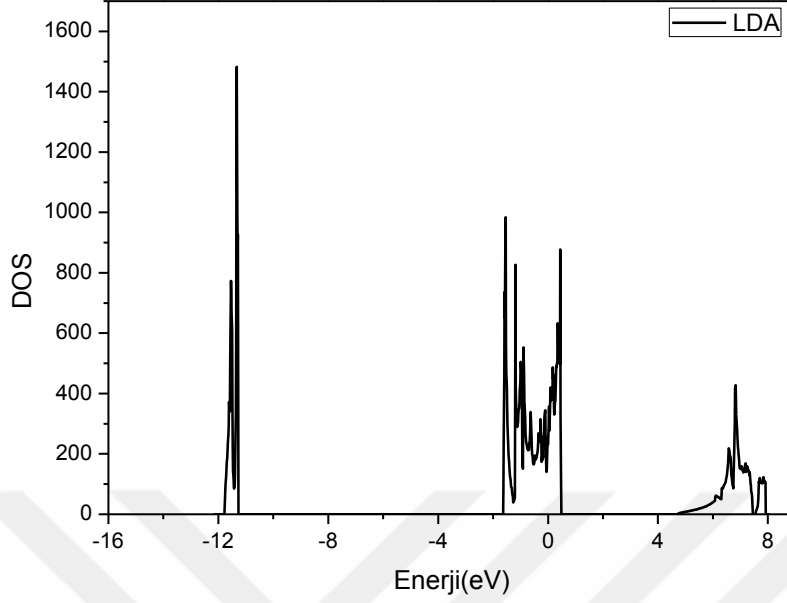
Şekil 6.21. AsPdSe kristalini oluşturan elementlerinin durum yoğunluğuna katkılarının LDA yaklaşımı altındaki grafiği.



Şekil 6.22. LDA yaklaşımına göre As elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil 6.23. LDA yaklaşımına göre Pd elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.



Şekil 6.24. LDA yaklaşımına göre Se elementinin toplam durum yoğunluğu (DOS) grafiği.

DOS genel grafikleri elde edildikten sonra, kübik AsPdSe kristalini oluşturan elementlerin durum yoğunluğuna katkıları GGA yaklaşımı için Şekil 6.17’de ve LDA yaklaşımı için ise Şekil 6.21’de incelendi. Son olarak AsPdSe kristalinin her bir elementinin ayrı ayrı toplam durum yoğunlukları grafikleri GGA ve LDA’da hesaplandı. GGA için As elementi için Şekil 6.18, Pd elementi için ise Şekil 6.19, Se elementi için Şekil 6.20 ve LDA için As elementi için Şekil 6.22, Pd elementi için ise Şekil 6.23, Se elementi için Şekil 6.24’te çizildi.

6.5. Elastik Özellikler

Bir katının elastik özelliklerini Abinit programı kullanarak farklı yöntemlerle çeşitli basınç ve sıcaklıklarda hesaplamak mümkündür. Bir malzemenin, kristal yapılarından yola çıkarak ab-inito yöntemi kullanılarak, elastik sabitlerini hesaplamak amacı ile yaygın olarak kullanılan metodlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri, kristalin birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve küçük deformasyon uygulamak, diğeri ise elastik sabitlerini, zor-zorlanma (Hooke yasası) ilişkisinin orantı katsayısı olarak almaktır.

Yaptığımız bu çalışmada AsPdSe kristalinin elastik özelliklerini hesaplanmasında LDA ve GGA yaklaşımları altında taban durum için birim hücrenin hacmini koruyacak şekilde belirli ve ufak deformasyonlar uygulanarak ve enerji değişimden yararlanarak elastik sabitler elde edildi. AsPdSe kristali için elastik rijitlik sabitleri, elastik uyum sabitleri, Bulk modülü, Young modülü, Shear Modülü, Debye sıcaklığı, Poisson oranı esneklik katsayısı elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar çizelgelerle ifade edilmiştir.

Temel durumdaki AsPdSe kristali için C_{ij} ve S_{ij} bileşenleri aşağıda çizelgelerde gösterilmiştir;

Çizelge 6.7. AsPdSe kristalinin temel durumda GGA yaklaşımı altında elastik sertlik sabitleri C_{ij} (GPa) katsayıları

C_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	97.5466	60.5119	60.5119	0	0	0
2	60.5119	97.5466	60.5119	0	0	0
3	60.5119	60.5119	97.5466	0	0	0
4	0	0	0	10.3894	0	0
5	0	0	0	0	10.3894	0
6	0	0	0	0	0	10.3894

Çizelge 6.8. AsPdSe kristalinin temel durumda LDA yaklaşımı altında elastik sertlik sabitleri C_{ij} (GPa) katsayıları

C_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	76.4355	52.1921	52.1921	0	0	0
2	52.1921	76.4355	52.1921	0	0	0
3	52.1921	52.1921	76.4355	0	0	0
4	0	0	0	9.7741	0	0
5	0	0	0	0	9.7741	0
6	0	0	0	0	0	9.7741

Çizelge 6.9. AsPdSe kristalinin temel durumda GGA yaklaşımı altında elastik uyum sabitleri S_{ij} (1/GPa) katsayıları

S_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	0.0102	0.0165	0.0165	0	0	0
2	0.0165	0.0102	0.0165	0	0	0
3	0.0165	0.0165	0.0102	0	0	0
4	0	0	0	0.0962	0	0
5	0	0	0	0	0.0962	0
6	0	0	0	0	0	0.0962

Çizelge 6.10. AsPdSe kristalinin temel durumda LDA yaklaşımı altında elastik uyum sabitleri S_{ij} (1/GPa) katsayıları

S_{ij}	1	2	3	4	5	6
1	0.0130	0.0191	0.0191	0	0	0
2	0.0191	0.0130	0.0191	0	0	0
3	0.0191	0.0191	0.0130	0	0	0
4	0	0	0	0.1023	0	0
5	0	0	0	0	0.1023	0
6	0	0	0	0	0	0.1023

Çizelgelerden görülen değerleri kullanarak AsPdSe kristali için elastik sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm değerler aşağıda çizelgeler ile gösterilmiştir. Eğer normal deformasyon pozitif ise, malzeme o yönde uzuyor (çekiliyor), negatif ise malzeme o yönde kısalıyordur.

Çizelge 6.11. AsPdSe kristali için temel durumda Bulk modülü değerleri

B_{VRH} (GPa)	
GGA	LDA
72.857	60.273

Çizelge 6.12. AsPdSe kristali için temel durumda Shear modülü

G_{VRH} (GPa)	
GGA	LDA
13.121	10.654

Çizelge 6.13. AsPdSe kristali için temel durumda Young modülü

E (GPa)	
GGA	LDA
37.135	30.184

Çizelge 6.14. AsPdSe kristalinin temel durumda Elastik Sabitleri

GGA			LDA		
C_{11}	C_{44}	C_{12}	C_{11}	C_{44}	C_{12}
97.547	10.389	60.512	76.436	9.774	52.192

Çizelge 6.15. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Esneklik Katsayısı

$K(B_{VRH}/G_{VRH})$ (-)	
GGA	LDA
5.553	5.657

Çizelge 6.16. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Poisson Oranı

Poisson Oranı(ν (-))	
GGA	LDA
0.415	0.417

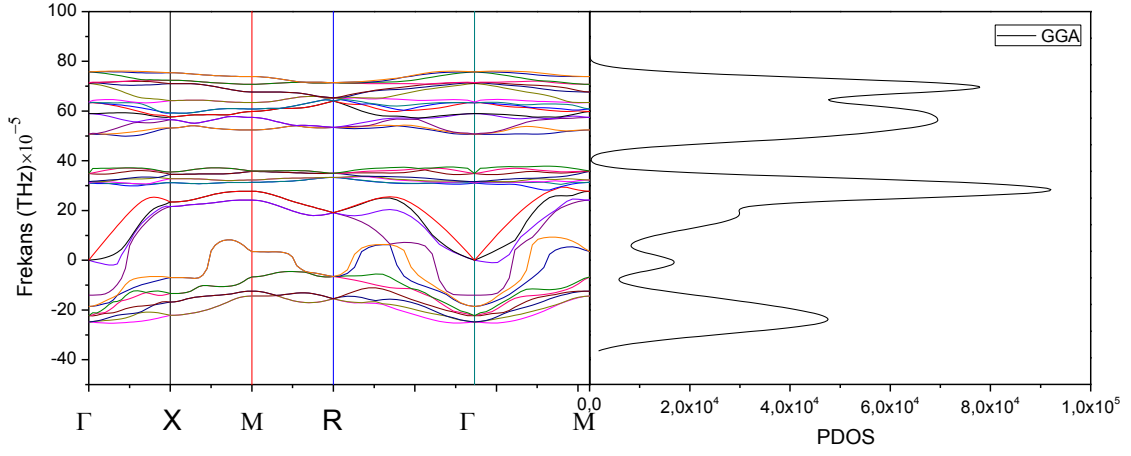
Çizelge 6.17. AsPdSe kristalinin temel durumdaki Debye sıcaklığı

Debye Sıcaklığı ($K(\Theta_D)$)	
GGA	LDA
0.221	0.199

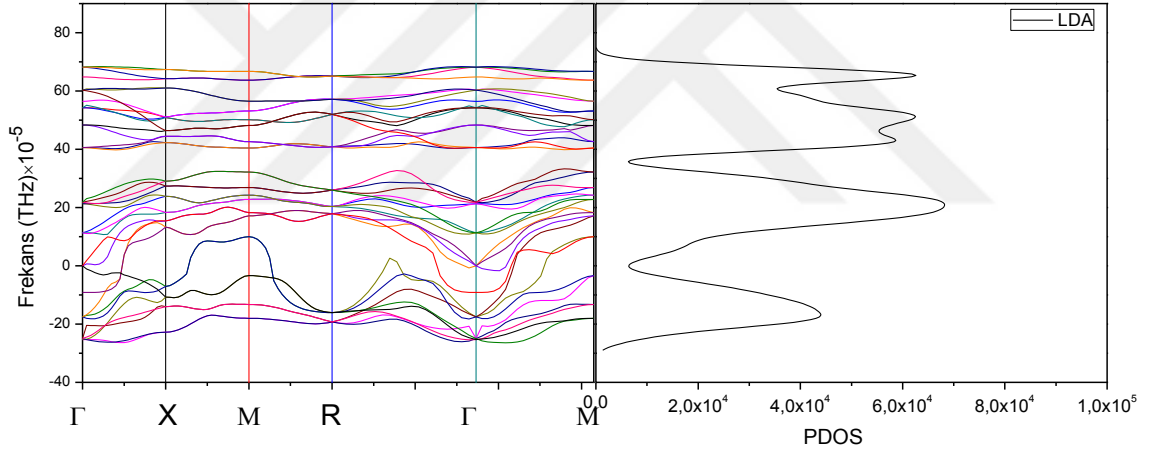
6.6. Dinamik Özellikler

Fonon, bir kristal örgüsünde bulunan atomların ortak titreşimleridir. Optik ve akustik mod olmak üzere iki çeşit titreşim modu vardır. Optik fononların enerjileri daha yüksektir ve fotonla çiftleşmeleri daha kolay olur. Bir örgüde tetiklenebilecek fonon sayısını hesaplamak için birim hücredeki atom sayısı her bir atomun serbestlik derecesiyle çarpılır.

AsPdSe kristalinin dinamik özelliklerinin anlaşılması için $14 \times 14 \times 14$ Monkhorst-Pack modellemesi kullanılarak, 25 Hartree kesme enerjisi altında fonon hesabı yapılmıştır. Bu bağlamda kristalin fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları grafikleri elde edilmiş ve GGA yaklaşımı için Şekil 6.25 ve LDA yaklaşımı için Şekil 6.26'da gösterilmiştir. AsPdSe kristalinin birim hücresinde 4 molekül vardır ve her molekülünde 3 atom olmak üzere bulunmaktadır. Bu toplam 12 atomun her biri için üç serbestlik derecesi olduğundan toplam 36 fonon dalı görülmektedir. Bunlardan 33 tanesi optik dallar, diğer 3 tanesi ise akustik dallara aittir. Şekil 6.25 ve 6.26 dikkatle incelenirse, 0 THz frekans değerinde görülmekte olan akustik modlardan 1 tanesinin negatif bölgeye indiği ve 0 THz'lik frekans değerinin altında (negatif bölgede) bazı optik modların yer aldığı görülmektedir. Bu şekilde negatif bölgede modların yer alması, bu kristalin fonon modları bakımından kararsız olduğunu gösterir. Bu bileşiği oluşturan atomların kütlelerinin oldukça farklı olması sebebiyle optik-optik dallar arasında belirgin bir bant aralığı görülmektedir.



Şekil 6.25. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve fonon durum yoğunluğu.



Şekil 6.26. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımındaki fonon dispersiyonu ve fonon durum yoğunluğu.

6.7. Termodinamik Özellikler

AsPdSe kristalinin termodinamik özellikleri, fonon bant yapısı hesaplamaları kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmamızın bu kısmında, AsPdSe kristalinin serbest enerji, entropi, iç enerji ve ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir ve ilgili grafikler çizdirilmiştir. Serbest (Helmholtz) enerjiye (ΔF), iç enerjiye (ΔE), sabit hacim altındaki ısı sığasına (C_V) ve entropiye (S), fonon katkılarının harmonik yaklaşım altındaki matematiksel ifadeleri aşağıda verilmektedir.

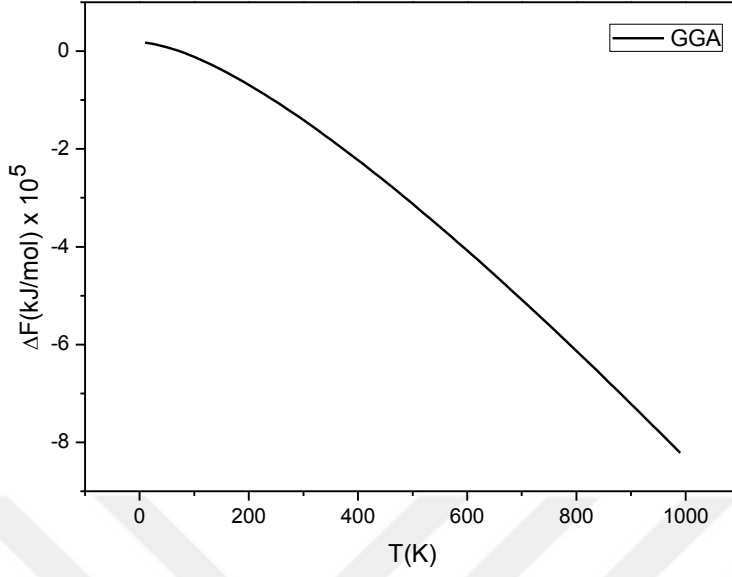
$$\Delta F = 3nNk_B T \int_0^{\omega_L} \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (6.3)$$

$$\Delta E = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \cot \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (6.4)$$

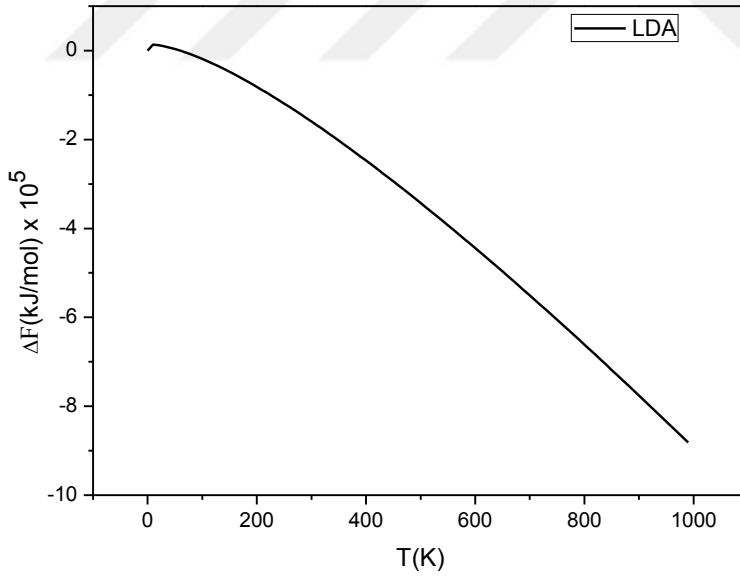
$$Cv = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 sc^2 h^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (6.5)$$

$$S = 3nNk_B \int_{\times}^{\omega_L} g(\omega) d\omega \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cot \frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (6.6)$$

Serbest enerji, bir sistemden çıkarılabilecek maksimum işin belirlenmesindeki en önemli termodinamik ifadedir. Termodinamik hesaplamalar için sistemin serbest enerjisi için bir ifade elde edilmelidir. Bu ifadeler basınç (P), sıcaklık (T), hacim (V), entropi (S) ve iç enerji (E) cinsinden yapılır ve bulunan bu serbest enerji ifadelerine termodinamik potansiyel denilir. Bu termodinamik potansiyellerden bir tanesi, $F=E-TS$ denklemiyle hesaplanabilen Helmholtz serbest enerjisidir. Diğer bir deyişle, termodinamik potansiyeller serbest enerjinin farklı sistemler için farklı ifadelerinden başka birşey değildir. Tamamen yalıtılmış sistemin termodinamik olarak incelenmesi kolaydır, çünkü enerjisi sabit kalır ve entropi maksimum değerine doğru değişir. Ancak sistem bir ısı banyosuna bağlandığında ve ısının geçmesine izin verilerek sıcaklığın sabit kalması sağlandığında kullanılabilir serbest enerji Helmholtz serbest enerjisidir. Buna ek olarak bir de sistemdeki parçacık sayısında değişim olursa, kullanılabilir serbest enerji Gibbs Serbest enerjisidir (Köksal ve ark., 2013). Ancak bu tez çalışmasında, Helmholtz serbest enerjisi incelenmiş ve sıcaklığa bağlı değişim grafikleri GGA yaklaşımı altında Şekil 6.27’de, LDA yaklaşımı altında ise Şekil. 6.28’de çizdirilmiştir.



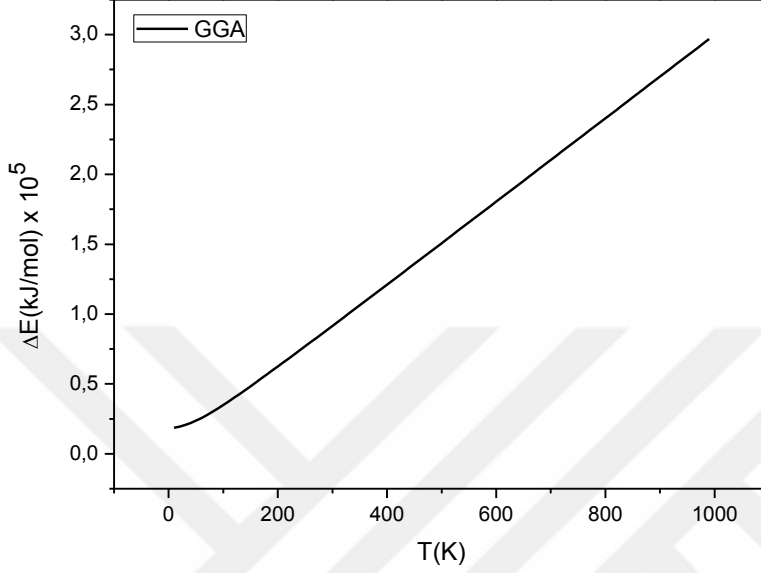
Şekil 6.27. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında Helmholtz serbest enerji- sıcaklık grafiği.



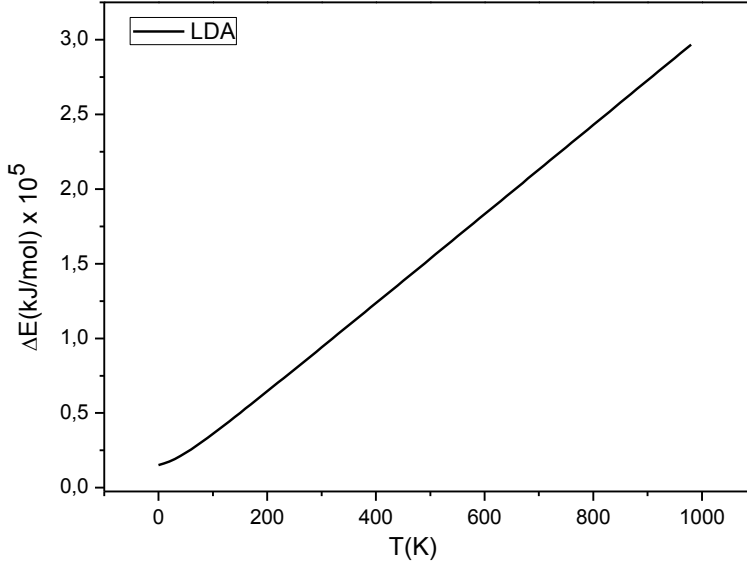
Şekil 6.28. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında Helmholtz serbest enerji- sıcaklık grafiği.

Bir sistemin sahip olduğu ya da diğer bir deyişle içerdiği enerjiye iç enerjisi (E) denir. İç enerji, tüm (1) kinetik (ötelenme, dönme ve titreşim) enerji, (2) potansiyel (moleküller arası kuvvetlerin neden olduğu ve moleküller arası uzaklığa bağlı olan)

enerji ve (3) elektron ve çekirdeklerin enerjilerinin toplamına eşittir. Sistemin toplam iç enerjisini ölçebilmek mümkün olmadığından, iç enerji değişiminden bahsedilir (ΔE) (Köksal ve ark., 2013).



Şekil 6.29. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

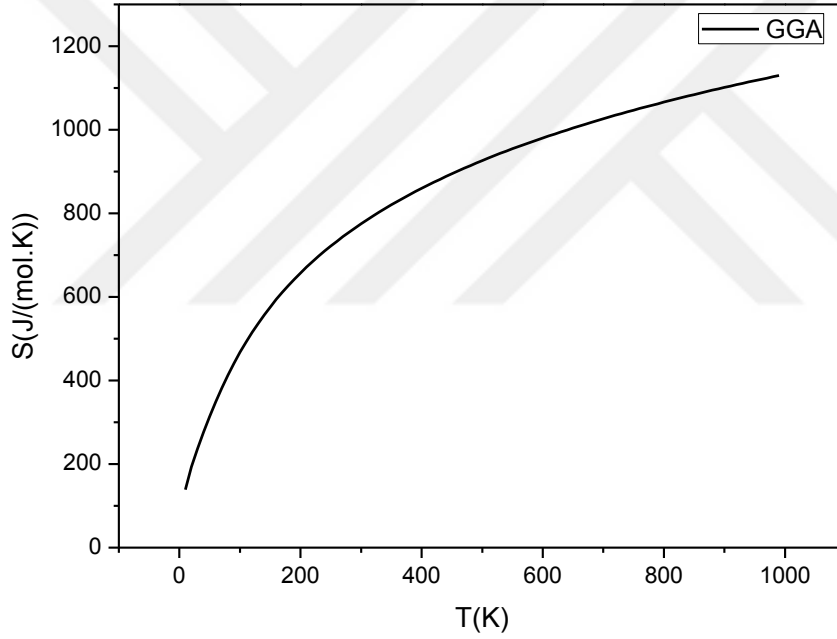


Şekil 6.30. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında iç enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

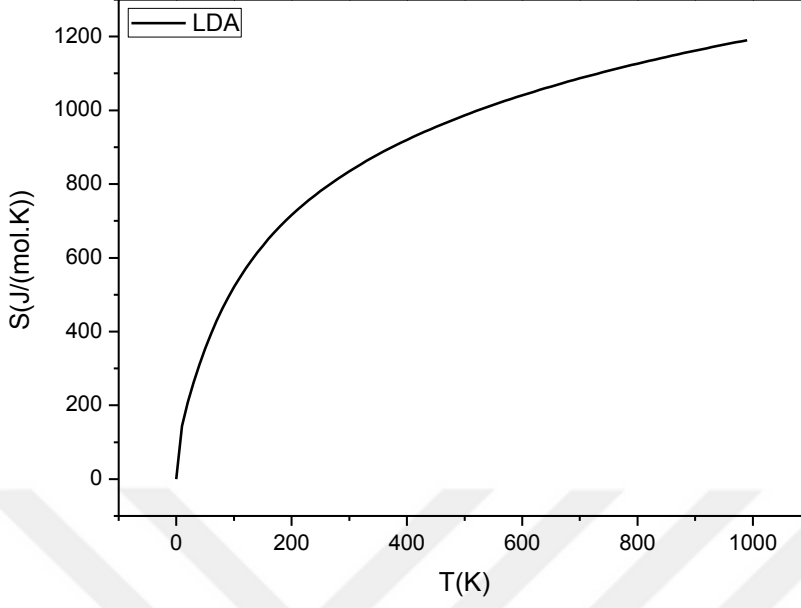
Yukarıdaki grafiklerden, 0 K lik sıcaklık değerinde, ΔF ve ΔE değerlerinin sıfırdan farklı olduğu görülmektedir. Bu durum sıfır noktasında titreşim olduğunu

göstermektedir. Fononların iç enerjiye katkısı olan ΔE_0 değeri ve serbest enerjiye katkısı olan ΔF_0 değerinin sıfır noktasındaki değerleri GGA ($\Delta F_0=17295,29$ kJ/mol, $\Delta E_0=18685,21$ kJ/mol) ve LDA ($\Delta F_0=13795,86$ kJ/mol, $\Delta E_0=15229,36$ kJ/mol) yaklaşımları altında birbirlerine oldukça yakın bulunmuştur.

Entropi (S), en basit ifadesiyle bir sistemdeki düzensizliğin bir ölçüsüdür. Herhangi bir andaki entropi değeri ölçülemediğinden, entropinin de değişiminden söz edilir. Isı değişiminin sıcaklığa bölünmesi, kabaca, entropideki değişimi verir. Entropi sürekli artma eğilimindedir ve yalıtılmış bir sistemde maksimum entropi denge durumuna karşılık gelir. Entropinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim grafikleri Şekil 6.31’de GGA için Şekil 6.32’de ise LDA için görülmektedir.

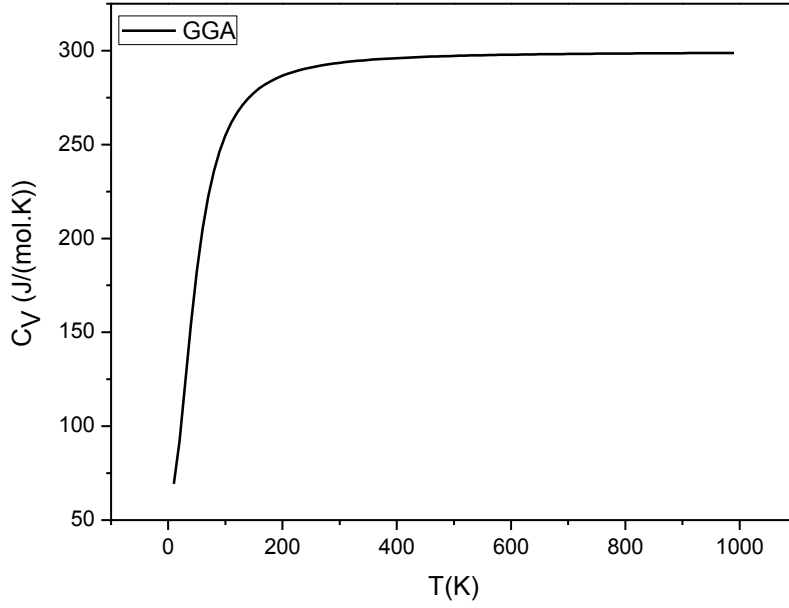


Şekil 6.31. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.

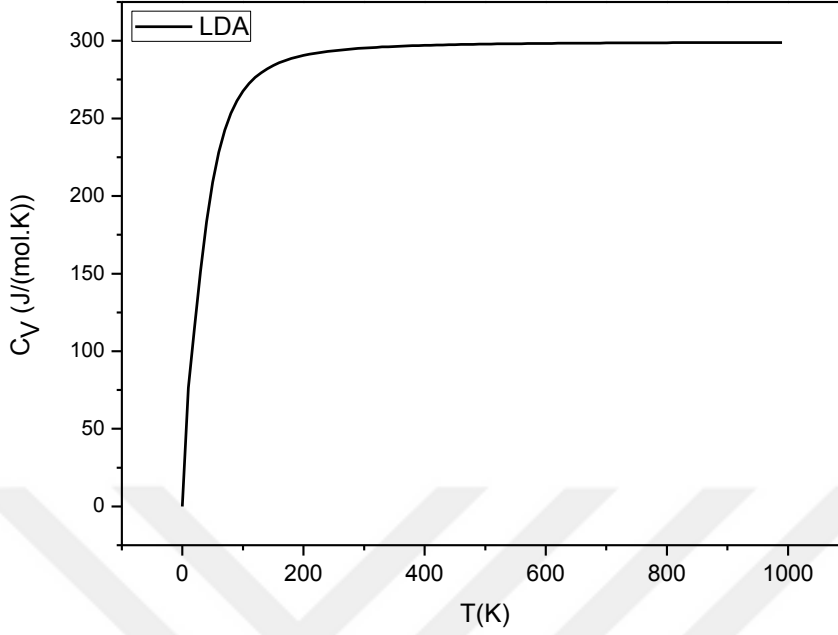


Şekil 6.32. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında entropisinin sıcaklıkla değişimi.

Isı sığası veya ısı kapasitesi, bir maddenin sıcaklığını 1 °C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarıdır.



Şekil 6.33. AsPdSe kristalinin GGA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.34. AsPdSe kristalinin LDA yaklaşımında ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

Isı sığası maddenin bulunduğu fiziksel hal, basınç ve sıcaklığa göre değişebilir. AsPdSe sabit hacimdeki ısı sığası, Şekil 6.33’de GGA için ve Şekil 6.34’de LDA için çizdirilmiştir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi ısı sığası eğrilerinin yatayda sabit hale geldiği değer bu malzemenin ısı sığası değerini verir. AsPdSe kristalinin ısı sığası GGA yaklaşımı için 989.4 K’de 298.7 J/mol.K değerine, LDA yaklaşımı için ise 990.1 K’de 299 J/mol.K değerine ulaşmıştır.

Ayrıca ısı sığası eğrilerinin karakteristik özellikleri beklenildiği şekilde elde edilmiş, diğer bir deyişle, hesaplanan AsPdSe kristalinin ısı sığasının Dulong-Petit yasasına oldukça uyumlu olduğu görülmüştür (Gulebaglan, 2015).



7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında AsPdSe kristalinin yapısal özellikleri, elektronik band yapısı ve durum yoğunlukları, elastik, dinamik ve son olarak da termodinamik özellikleri incelendi. Tüm bu fiziksel özellikler DFT metodu kullanılarak GGA ve LDA yaklaşımları altında incelendi. Çalışmada ilk olarak AsPdSe kristalinin yapısal optimizasyonu yapıldı. Sonra enerji bant dağılımı, toplam ve kısmi durum yoğunlukları incelendi. AsPdSe kristalinin elastik özellikleri araştırılarak elde edilen tüm sonuçlar çizelgelerle verildi. Elektronik özellikleri çalışılırken, AsPdSe kristalin bant yapısı elde edildi. Yaptığımız hesaplamalar sonucunda AsPdSe kristalinin metal olduğu ve bant aralığının olmadığı tespit edildi. Ardından, AsPdSe kristalinin, kristali oluşturan her bir atomun toplam durum yoğunluğuna katkıları ve kristalin toplam durum yoğunluğu incelendi. Bu adımlardan sonra AsPdSe kristali için Bulk modülü, elastik sertlik sabiti, Young modülü, esneklik katsayısı, Shear modülü, debye sıcaklığı, poisson oranı, ve dinamik ve termodinamik özellikleri de incelendi. Son olarak bu kristalin fonon ve termodinamik özellikleri elde edildi. AsPdSe kristaline ait incelediğimiz bu özelliklerin sonuçları kullanılarak gelecekte yapılacak araştırmalar için güvenilir bir kaynak olacağın umut ediyorum.



KAYNAKLAR

- Akkuş, H., 2007. *SbSl Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulanması* (doktora tezi). ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Anonim, 2017. Fiziğin tarihsel gelişimi. <http://webders.net/446/fizigin-tarihsel-gelisimi-gecmisten-gunumuze-fizik.html>. Erişim tarihi: 03.06.2018.
- Arslanbaş, F., 2019. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle BaGePt Kristalinin Yapısal, Elektronik Ve Elastik özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Aydoğan, Ş., 2011. *Katıhal Fiziği*. Ankara, Yay. No: 69, Ankara. 616.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Physik*, **84**: 457-484.
- Botelho, NF, Moura, MA, Peterson, RC, Stanley, CJ ve Silva, DVG (2006). Kalungaite, PdAsSe, Buraco'nun yeni bir platin grubu minerali olan Ouro altın madeni, Cavalcante, Goiás State, Brezilya. *Mineraloji Dergisi*, **70** (1): 123-130.
- Dede, M., 2015. *Perovskite RbCdBr₃ Kristalinin Fiziksel özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Deligöz, E., 2007. *Bazı İkili (CdS, CdSe, CdTe, CdF₂, AIBi, BBi) Bileşiklerin Yapısal, Elektronik, Elastik Termodinamik ve Titreşimsel Özelliklerinin ab-initio Yöntemiile İncelenmesi* (doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dikici, M., 1993. *Katıhal Fiziği*. Seçkin, Yay. No: 5, Ankara, 456.
- Dirac, P. A. M., 1930. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **26**: 376-385.
- Ece, N., 2017. *BiRhO₃ Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin DFT İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Erdinç, F., 2017. *RbGeCl₃ Kristalinin Elektronik, Optik ve Elastik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi İle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Eskier U., 2002. Kimya. <https://www.makaleler.com/>. Erişim Tarihi: 10.06. 2018.
- Ferit D., 2017. *TaCu₃Se₄ Kristalinin Fiziksel Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 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**: 73-79.
- Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, *Z.Phys.*, **61**: 126-148.
- Foecker, AJ ve Jeitschko, W. (2001). Equiatomic üçlü bileşiklerde pnitrojen ve kalkojen atomlarının atomik sırası TPnCh (T = Ni, Pd; Pn = P, As, Sb; Ch = S, Se, Te). *Katı Hal Kimyası Dergisi*, **162** (1): 69-78
- Gulebaglan, S. E., Dogan, E. K., Secuk, M. N., Aycibin, M., Erdinc, B., Akkus, H. 2015. First-principles study on electronic, optic, elastic, dynamic and

- thermodynamic properties of RbH compound. *International Journal for Simulation and Multidisciplinary Design Optimization*, **6**: 1-6.
- Gonze, X., Beuken, J. M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G. M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J. Y., Allan, D. C., 2002. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, **25** (3): 478-492.
- Hartree, D. R., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb Central Field . Theory and Methods. *Proc. Camb. Phil. Soc*, **24**: 89-110.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1924. Inhomogeneous electron gas. *Phys.Rev.*, **136**: B864 – B871
- Hratchian,H.P., Millam, J., Frisch, A., 1997. Moleküler sistemleri modellemek için tasarlanmış 3D görselleştirme programı. <http://gaussian.com/>. Erişim Tarihi: 29.06.2018.
- Kittel,C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. 6. Güven, Yay. New York. 434.
- Kocher, M., Anubhav Jain Shyue Ping Ong Geoffroy Hautier, 2013. Malzeme bilgisi. <https://materialsproject.org/materials/mp-22151/>. Erişim Tarihi: 01.11.2017.
- Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self- consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**: A1133 – 1138.
- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2013. *Isı, Termodinamik ve İstatistik Fizik*. Nobel, Yay. No: 633, Ankara. 408.
- Menez, J., Botelho, NF (2017). Graniterelenmiş Buraco do Ouro goldmine, Cavalcante, Central Brazil'de altın, selenitler, platin-grup mineraller ve uraninit arasındaki cevher karakterizasyonu ve dokusal ilişkiler. *Mineraloji Dergisi*, **81** (3): 463-476.
- Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188-5192.
- Nye, J. F., 1985. *Physical Properties Of Crystals: Their Representation By Tensors And Matrices*. Oxford university pres, New York. 329.
- Payne, M. C., Teter, M.P., Allan, D. C., Arias, T. A., Joannopoulos, J. P., 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64**: 1045-1097.
- Ruben,A., Fujio, I., 2004. Yapısal modeller, hacimsel veriler ve kristal morfolojileri için bir 3D görselleştirme programı. <http://jp-minerals.org/vesta/en/>. Erişim Tarihi: 19.05.2018.
- Schrödinger, E., 1926. Quantisierung als eigenwertproblem. *Ann Physik*, **79**: 361-376.
- Slater, C. J., 1951. A Simplification of the Hartree- Fock method. *Phys .Rev.*, **81**: 385390.
- Soyalp, F., 2006. *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi ile Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi* (doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- S. Sholl, D., Steckel, J., 2012. *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi*. Nobel Yayınları, Ankara. 238.
- Thomas, L. H., 1927. The Calculation of Atomic Fields. *Cambridge Philos Soc.*, **23**: 542-548.

ÖZ GEÇMİŞ

1987 yılında Van'da doğdu. İlköğretim, orta öğretim ve liseyi Ankara'nın Keçiören ilçesinde tamamladı. 2008 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümüne kayıt oldu. 2012 yılında bu bölümden bölüm üçüncülüğü ile mezun oldu. 2015 yılının güz döneminde Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.



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

Tarih: 24/07/2019

Tez Başlığı / Konusu: Ab initio Yöntemle AsPdSe Kristalinin Yapısal, Elektronik, Elastik, Dinamik ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

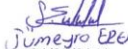
Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 69 sayfalık kısmına ilişkin, 24/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 (On) dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden 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.


Sümeyra EREN
24/07/2019

Adı Soyadı: Sümeyra EREN
Öğrenci No: 159102024
Anabilim Dalı: Fizik Anabilim Dalı
Programı: Yoğun Madde Fiziği
Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Doç. Dr. Emel Kilit Doğan

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. İsmail Şenocak

